

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS

JULIANA SCHULTZ

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS PARA ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICO – AMOXICILINA

PONTA GROSSA
2012

JULIANA SCHULTZ

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS PARA ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICO - AMOXICILINA

Dissertação apresentada para obtenção do
título de mestre na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Co-orientador: Prof. Dr. Gino Capobianco

Agência financiadora: CNPq

PONTA GROSSA

2012

- S387 Schultz, Juliana
Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para adsorção de antibiótico – amoxicilina. / Juliana Schultz. Ponta Grossa, 2012.
49 f.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro.
Co-orientador: Prof. Dr. Gino Capobianco.
- 1.Carvão ativado. 2. Resíduo agroindustrial. 3. Antibiótico. I. Pianaro, Sidnei Antonio. II Capobiano, Gino. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD:628.44

JULIANA SCHULTZ

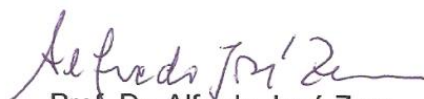
OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS PARA ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICO – AMOXICILINA

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciências de Materiais.

Ponta Grossa, 6 de julho de 2012.



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro – Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Itajara Minérios Ltda/Ponta Grossa-PR

Dedico esta dissertação aos meus pais
Carlos e Luciene e a minha querida avó
Zeli, por todo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Há tantos a agradecer, por tanto se dedicarem a mim, não somente por terem ensinado, mas por terem-me feito aprender!

Queria agradecer ao meu orientador Dr. Sidnei Antonio Pianaro e ao meu Co-orientador Dr. Gino Capobiando por esses dois anos no mestrado. A minha professora e amiga Dr^a. Célia Regina Carubelli pela ajuda, pelas conversas, por sempre estar ao meu lado; minha madrinha, Ms^a Conceição Aparecida Kindermann, pela ajuda com a gramática.

Queria também, agradecer a Sálua Paulo Assis pela companhia e pela grande ajuda com os itens dos testes de adsorção, sem você teria sido complicado conseguir.

A Samara Schmidt pelas várias tardes/manhãs de análises no UV-Vis.

À Minha Família, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente!

Aos meus amigos Maria Eduarda Serra, João Paulo Winiarski e Yara Calabrez Fracaro pelos divertidos almoços diários no R.U.

As minhas melhores amigas, amigas, colegas... jamais as esquecerei.

Por final, a aquele, que me permitiu tudo isso, ao longo de toda a minha vida, a você meu DEUS, obrigada.

RESUMO

Há uma grande preocupação por parte da sociedade como um todo com a geração de resíduos sem um tratamento adequado, por saber dos transtornos que podem ocasionar. O Brasil é um grande produtor agroindustrial, com isso a geração de resíduos é muito grande e, muitas vezes, esse material não tem destino adequado. Este trabalho utiliza um resíduo agroindustrial muito comum no Brasil, para a produção de carvão ativado, material que tem muita utilização como adsorvente na indústria. Como precursor, utilizou-se o bagaço de cana e para a ativação, o reagente químico ZnCl_2 (proporção 1:2). O tempo médio de impregnação foi de 14 horas e para carbonização, utilizou-se uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 250°C , com patamar de 30 minutos nessa temperatura, logo, a temperatura foi aumentada até 600°C a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 1 hora nessa temperatura. As amostras foram caracterizadas por MEV e BET. Apresentaram uma área superficial específica média de $1501,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de poros de 2,6 nm. Os testes de adsorção do antibiótico amoxicilina foram realizados por dois métodos diferentes, a saber: com agitador magnético e em coluna. Os dois métodos apresentaram resultados muito satisfatórios, reduzindo a concentração do antibiótico de 10% ($1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) para em torno de $9,95 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ no teste com agitador magnético e $3,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ no teste em coluna, ou seja a concentração do antibiótico em água, após a adsorção, foi reduzida em cinco ordens de magnitude, comprovado a eficiência do material nanoestruturado de carbono desenvolvido neste trabalho na remoção de antibiótico residual do meio ambiente.

Palavras-chave: carvão ativado, resíduo agroindustrial, antibiótico.

ABSTRACT

There is great concern for society as a whole with the waste generation without proper treatment, knowing that can cause disorders. The Brazil is a major producer of agro-industrial, and this waste generation is very large and often and this material doesn't have an appropriate destination. This work uses an agro-industrial residue very common in the Brazil, for the production of activated carbon, a material that is widely used as adsorbent in the industry. As a precursor, was used the sugar cane bagasse and activation, the chemical reagent ZnCl_2 (proportion 1:2). The mean time was 14 hours impregnation and carbonization, was used a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ until the temperature of 250°C , with a level of 30 minutes at this temperature, then the temperature was increased to 600°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ level this heating for 1 hour at that temperature. The samples were characterized by MEV and BET. They had an average specific surface area mean of $1.501,3 \text{ m}^2/\text{g}$ and an average pore size of 2.6 nm. Tests for adsorption of the antibiotic amoxicillin were performed by two different methods, namely, with magnetic stirrer and column. The two methods showed very satisfactory results, reducing the concentration of antibiotic 10% ($1.37,10^{-3} \text{ mol/L}$) to about $9.95,10^{-8} \text{ mol/L}$ test with magnetic stirrer and $3.53,10^{-8} \text{ mol/L}$ column test, i.e. the concentration of antibiotic in water, after adsorption was reduced by five orders of magnitude, confirmed the efficiency of the nanostructured material of carbon developed here for the removal of residual antibiotic environment.

Keywords: activated carbon, agro waste, antibiotics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Diferenças estruturais entre: (a) Material grafitico e (b) Material não grafitico .	17
Figura 3.2 - Diferentes tipos de poros com relação à forma: (A) poro aberto, (T) poro aberto de transporte, (F) poro fechado.	18
Figura 3.3 - Fluxograma do processo de ativação física.	20
Figura 3.4 - Fluxograma do processo de ativação química.	21
Figura 3.5 - Microestruturas obtidas por MEV mostrando o exterior de dois discos de carvão ativado (a,b) e o interior (c,d) de dois discos de carvão compactados a 150 °C (a,c) e 300 °C (b,d).	24
Figura 3.6 - Estrutura da molécula de Amoxicilina.	26
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de ativação química realizado..	27
Figura 4.2 - Representação esquemática do reator utilizado para as carbonizações confeccionado em terracota.	28
Figura 4.3 - Curva padrão – Amoxicilina..	29
Figura 4.4 - Materiais para o teste de adsorção com agitador magnético.	30
Figura 4.5 - Filtração das alíquotas.	31
Figura 4.6 - Materiais para se montar um sistema de soro fisiológico utilizado no experimento da adsorção em coluna.	31
Figura 4.7 - Coluna de adsorção.	32
Figura 4.8 - Sistema completo para o teste de adsorção em coluna.	32
Figura 5.1 - Bagaço-de-cana + ZnCl ₂ : Amostra 5.	33
Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras 1 - 6.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Materiais utilizados na produção de CA e sua respectiva produção anual	17
Tabela 3.2 - Classificação de poros de acordo com a IUPAC.....	19
Tabela 3.3 - ASE de alguns autores.....	22
Tabela 4.1 - Materiais utilizados.....	27
Tabela 5.1 - Massas da composição BDC + ZnCl ₂ antes e após tratamento térmico em estufa para diferentes tempos de impregnação.....	33
Tabela 5.2 - Massas antes e após lavagem com HCl e seus respectivos valores da %.	35
Tabela 5.3 - Resultados de densidade, área superficial específica e diâmetro médio de poros.....	35
Tabela 5.4 - Resultados dos testes de adsorção com agitador magnético.	37
Tabela 5.5 - Resultados dos testes de adsorção com coluna.	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aneel	Agência Nacional de Energia Elétrica
CA	Carvão ativado
t/ano	Tonelada ao ano
ASE	Área superficial específica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC	High-performance liquid chromatography
CG	Cromatografia gasosa
GC	Gas chromatography
EM	Espectroscopia de massa
MS	Mass spectrometry
UV-Vis	Ultravioleta – visível
BDC	Bagaço-de-cana
CAC	Carvão ativado comercial

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
SUMÁRIO	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 CARVÃO ATIVADO	16
3.2 POROSIDADE	18
3.3 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	19
3.3.1 Carbonização	19
3.3.2 Ativação	20
3.3.2.1 Ativação física	20
3.3.2.2 Ativação química	21
3.4 CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	22
3.4.1 Área superficial específica e distribuição de poros	22
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	23
3.5 FÁRMACOS - ANTIBIÓTICOS	24
3.6 DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS	25
3.7 AMOXICILINA	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 MATERIAL	27
4.2 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	27
4.3 TESTES DE ADSORÇÃO	29
4.3.1 Adsorção com agitador magnético	30
4.3.2 Adsorção com coluna	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

5.1	CARVÃO ATIVADO	33
5.2	TESTES DE ADSORÇÃO	37
5.2.1	Adsorção com agitador magnético	37
5.2.2	Adsorção com coluna	38
6	CONCLUSÕES.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40
	APÊNDICE A - FOTOS TESTE DE ADSORÇÃO/ AGITADOR MAGNÉTICO.....	44
	APÊNDICE B - FOTOS TESTE DE ADSORÇÃO/ COLUNA	47

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de biomassa, estando entre os maiores produtores mundiais (245.300.000 toneladas).¹ Essa biomassa é proveniente da indústria sucroalcooleira (bagaço de cana), indústria de arroz (casca de arroz), indústria madeireira (cascas, rejeitos), indústria alimentícia (casca de coco, castanha de caju, casca de laranja) dentre outros. Esse material, na maioria das vezes não tem uma aplicação para a indústria que o gera, e acaba se tornando um resíduo.

No Brasil, uma parte desse resíduo é utilizado na produção de energia, segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), o Brasil possui 302 termoelétricas movidas à biomassa, o que representa uma produção de 5,7 mil megawatts (MW).² Mesmo sendo utilizados na energia, sobram muitas toneladas de resíduos que, por sua vez, poderiam ter outras aplicações.

Esse material quando devidamente processado, pode gerar carvão ativado (CA) de elevada área superficial específica (ASE), superior a 1000 m²/g, e com estrutura porosa altamente desenvolvida, fazendo com que o mesmo tenha uma capacidade adsorptiva muito eficiente tanto para líquidos como para gases. Segundo Capobianco³ materiais carbonosos com essas características podem ser utilizados em várias áreas como: estações de tratamento de água, controle e purificação de ar atmosférico, usinas de açúcar e álcool, fábrica de bebidas, purificação e separação de produtos químicos, tratamento de resíduos, etc.³

Uma aplicação ainda não muito estudada para CA é a sua utilização para o tratamento de resíduos de fármacos por adsorção, tema desta pesquisa, ou seja, a utilização de um material obtido a partir de rejeitos, o CA, para o tratamento de outro resíduo, nesse caso antibióticos.

Antibióticos são muito utilizados na medicina humana, para tratar infecções microbianas, por isso o nome também de Antimicrobiais, em medicamentos veterinários e em promotores de crescimento (aquicultura, pecuária, produção avícola e suína).⁴⁻⁷ Estes fármacos quando aplicados, possuem uma dosagem muito pequena de absorção pelo organismo, ou seja, grande parte é excretada inalterada para o meio ambiente. A porcentagem que é excretada não é exata, trabalhos indicam de 50 a 90%^{5,8}, 30 a 90%⁹, 25 a 75%¹⁰, mas todos fornecem valores altos. Sendo assim, a maior parte destes medicamentos são eliminados no meio ambiente

com a mesma composição, contaminado águas superficiais, principalmente.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo geral obter CA quimicamente, utilizando resíduo agroindustrial e estudar sua eficiência para adsorção de antibiótico em meio aquoso.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter CA utilizando como precursor bagaço de cana;
- Utilizar como reagente químico o ZnCl_2 .
- Caracterizar as amostras obtidas pelo método BET e MEV;
- Testar a adsorção do antibiótico Amoxicilina nos carvões obtidos via agitação magnética e por coluna de adsorção com gotejamento controlado;
- Comparar a atuação do CA com relação ao método de adsorção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CARVÃO ATIVADO

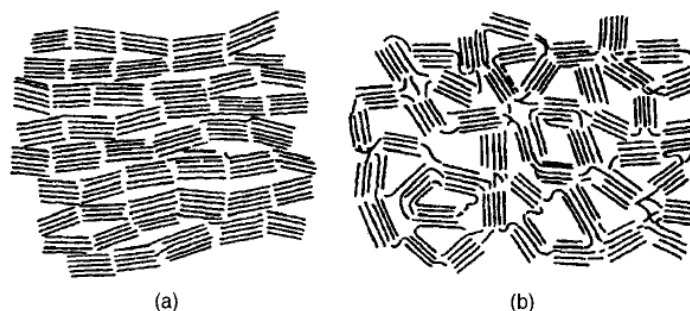
Materiais carbonosos ativados – carvões ativados – têm sido utilizados desde antes de Cristo (2000 a.C.) por egípcios para a purificação de água, por exemplo.¹¹ Iniciou-se sua utilização em grande quantidade no final do século XIX e no início do século XX, em medicamentos (problemas de estômago), em desodorantes e, em larga escala, na Primeira Guerra Mundial (1914 – 1918), na utilização de máscaras para gases, evento do qual iniciou-se a utilização de gases químicos (gás mostarda, gás lacrimogêneo).¹²

A partir do salto que o carvão ativado deu na Primeira Guerra Mundial, sua utilização só veio crescendo. Nos dias de hoje, tem grande utilização em diversas áreas: tratamento de água¹³⁻¹⁵, capacitores elétricos de dupla camada¹⁴, armazenamento de gás natural¹⁶, purificação de gasolina¹⁷, suporte catalítico¹⁸, dessulfuração¹⁸, adsorção de diversas moléculas (gasosas e líquidas)¹⁸, processamento de alimentos, purificação do ar, indústrias farmacêuticas.¹⁵

A grande utilização do carvão ocorre devido às suas características, tais como: elevada porosidade, grande ASE e alto grau de atividade na superfície. A presença de poros de diversos tamanhos faz com que o carvão possa adsorver micro e macromoléculas e sua capacidade adsortiva é determinada principalmente pela sua estrutura microporosa.^{15,19}

Os carvões ativados apresentam uma estrutura microcristalina, altamente porosa (resultante de um processo para aumentar a porosidade) e não gráfica (as ligações cruzadas são rígidas, não permitindo a organização, ao contrário de materiais carbonosos gráficos nos quais as ligações cruzadas se rompem ocasionando a união, tornando-se mais compactos), tal como esquematizado na figura 3.1.^{11,12, 20}

Figura 3.1 – Diferenças estruturais entre: (a) Material grafítico e (b) Material não grafítico.



Fonte: MARSH, H. & REINOSO, F.R. **Activated Carbon**, Elsevier Science & Technology Books, 2006. p. 19 – 26.

Vários precursores podem ser utilizados para a preparação de CA, podendo ser provenientes da biomassa ou carvões minerais. O material escolhido deve ter um alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (materiais provenientes de vegetais e fósseis < 3%, biomassa < 2% e turfa < 1%). Na tabela 3.1, pode-se observar alguns materiais precursores do carvão ativado.^{11,20,21}

Tabela 3.1 - Materiais utilizados na produção de CA e sua respectiva produção anual.

Materiais	Produção Anual de Carvão Ativado (t/ano)
Madeira	130.000
Carvão mineral	100.000
Linhito*	50.000
Casca de coco	35.000
Turfa**	35.000
Outros	10.000

* carvão estritamente biológico e fóssil, formado por matéria orgânica vegetal.

** material de origem vegetal o qual se transforma em carvão em condições geológicas adequadas.

Fonte: SCHETTINO, M.A.J. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH** Espírito Santo, 2004. 79f Dissertação – (Mestrado em Física) Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.

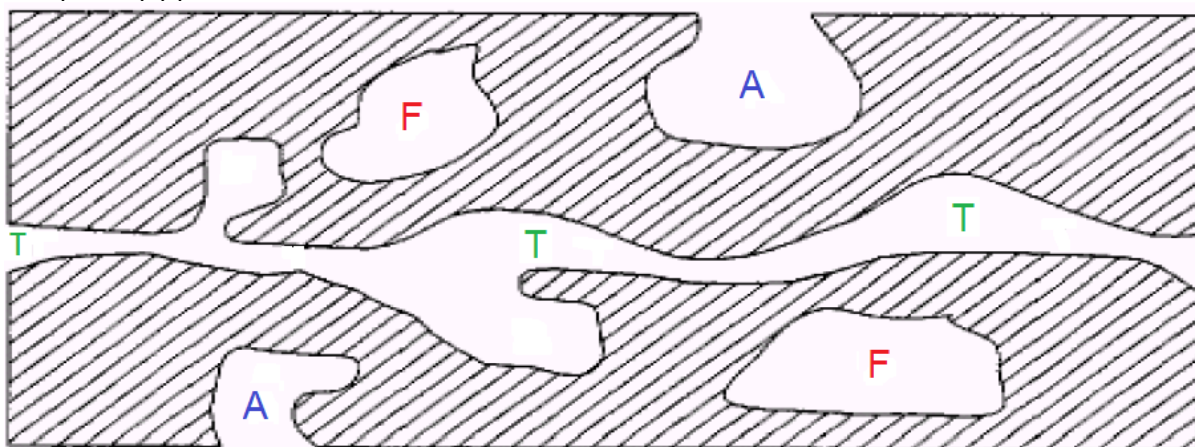
Outros materiais também estão sendo estudados para a obtenção de CA com elevada área superficial. Capobianco et al.²² obteve CA a partir de casca de macadâmia, com ASE de 1400 m²/g, Ahmadpour e Do²³ também utilizaram casca de macadâmia e obtiveram CA com ASE superior a 1400 m²/g. Hui Hi et al.²⁴ utilizou caroços de azeitona e obteve CA com ASE superior a 1200 m²/g.

3.2 POROSIDADE

A grande característica do CA é a sua porosidade, ou seja, este material possui uma estrutura adsorvente a qual pode ser ocupada por moléculas (sólidas ou gasosas) de uma outra substância que é chamada de adsorvato. A porosidade do CA, vai avaliar o seu desempenho, sendo assim, é através dela que podemos classificar o material. De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) os materiais porosos podem ser classificados quanto à forma dos poros e os seus tamanhos.^{11,15,20}

- Quanto à forma (figura 3.2): há poros abertos e fechados. Os poros abertos têm contato com a superfície externa (A) mas com fim, ou então, podem atravessar todo o material (caminho T do poro), possibilitando o transporte de compostos. Os poros fechados constituem um poro isolado (F).

Figura 3.2 – Diferentes tipos de poros com relação à forma: (A) poro aberto, (T) poro aberto de transporte, (F) poro fechado.



Fonte: Adaptado de CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis, 2003. 101f Dissertação – (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

- Quanto ao tamanho: são classificados em macroporos, mesoporos, microporos (tabela 3.2). Também pode-se fazer uma subdivisão dos microporos em ultra-microporos ($D < 0,5 \text{ nm}$) e super microporos ($0,5 \text{ nm} < D < 0,2 \text{ nm}$).

Tabela 3.2 – Classificação de poros de acordo com a IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro (D)	Função principal
Macroporos	$D > 50 \text{ nm}$	Não tem grande importância para a adsorção pelo seu grande tamanho, funciona como transportador de moléculas.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$	Tem grande importância para a adsorção de moléculas grandes, como corantes por exemplo.
Microporos	$D < 2 \text{ nm}$	Tem grande importância para a adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como gases.

Fonte: LU,X.; JARONIEC,M.; MADEY, R. Use of Adsorption Isotherms of Light Normal Alkanes for Characterizing Microporous Activated Carbons. **Langmuir**, v. 7, p. 173 – 177, 1991.

3.3. OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Para a obtenção de carvão ativado, há duas etapas, a primeira consiste na carbonização e a segunda na ativação que pode ser que química ou física.

3.3.1. Carbonização

A carbonização consiste na pirólise do precursor (matéria-prima), ou seja, no tratamento térmico. Nesta etapa, prepara-se o carvão para a ativação, obtém-se uma estrutura porosa primária, ou seja, um material carbonoso, mas com seus poros obstruídos. Durante o tratamento térmico, muitos componentes são removidos pela decomposição pirolítica do material (CO , H_2 , CO_2 , CH_4), produzindo uma matriz carbonosa, que, por sua vez, acaba tendo seus interstícios livres ocupados por resíduos como substâncias betuminosas, alcatrões entre outros, por isso se diz que os poros do material são obstruídos. Nesta etapa, produz-se predominantemente macroporos, fazendo o material ter menor porosidade e área superficial.^{11,20}

Os parâmetros que irão determinar a qualidade do produto assim como o rendimento são: taxa de aquecimento, temperatura final, tempo dos patamares, fluxo de gás inerte e natureza de matéria prima (dependendo da matéria prima, tem-se maior predominância de microporos ou mesoporos).²⁰

3.3.2. Ativação

Para a remoção dos resíduos que obstruem o interior dos poros e a obtenção de microporos, faz-se a ativação. Esta ativação pode ser feita através de fluxo de gás pelo material (ativação física) ou por reações químicas (ativação química), ou ainda utilizando-se os dois métodos. Assim, obtém-se um material com maior porosidade e grande área superficial.

3.3.2.1. Ativação Física

Neste processo o precursor aumenta sua área superficial e sua porosidade pela ação de um fluxo de um gás oxidante, que pode ser vapor de água, CO_2 ou ar atmosférico, realizado após a carbonização em uma temperatura que pode variar de $700^\circ - 1000^\circ \text{C}$ (figura 3.3).

Figura 3.3 – Fluxograma do processo de ativação física.



Fonte: A autora

Molina-Sabio et al.²⁵, preparou CA, carbonizando o precursor em fluxo de gás nitrogênio a 850°C durante 2 horas (taxa de aquecimento 5°C/min) e, em seguida, fez ativação física. Em algumas amostras utilizou fluxo de CO a 825°C , em outras, vapor de água a 800°C e, por último, vapor de água pura a 700°C . Com dióxido de carbono obteve-se maior microporosidade já, com vapor, ocorreu ampliação da microporosidade, resultando num volume menor de microporos.

Rios et al.²⁶ também preparou CA fisicamente com fluxo de gás nitrogênio, mas a temperatura de carbonização foi menor, 500°C , e em todos os fluxos de gases a temperatura foi a mesma da carbonização. Todavia, além de utilizar vapor de água, utilizou CO_2 junto com água, solução de cloreto de sódio (NaCl) e ar.

Sun e Hong¹⁸ preparou seu CA, utilizando atmosfera de ar, na mesma temperatura que Rios et al.²⁶ procedendo a ativação com CO_2 durante 2 horas na

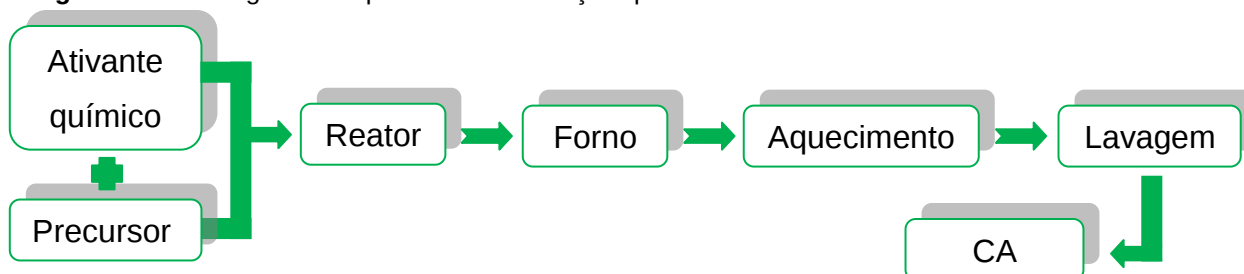
temperatura de 600°, 700° ou 800° C. Obteve maior ASE na temperatura de ativação de 700° C e valores acima de 1000 m²/g (1297 e 1032m²/g).

3.3.2.2. Ativação Química

No processo de ativação química, faz-se a carbonização junto com a ativação, ao contrário da ativação física, em que se faz primeiro a carbonização e, posteriormente, a ativação. Nesse tipo de ativação utiliza-se um agente químico desidratante que influencia na decomposição por pirólise, minimizando a obstrução dos poros.¹¹ Esse agente, chamado de agente ativante, pode ser cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Os mecanismos desse processo diferem de acordo com os agentes utilizados e não foram completamente elucidados.²⁷ Segundo Marsh e Reinoso¹² com ZnCl₂ tem-se a extração de moléculas de água da estrutura, o H₃PO₄ combina-se quimicamente dentro da estrutura e, com hidróxidos, tem-se a desintegração da estrutura.

A temperatura utilizada nesse tipo de ativação, normalmente, é inferior à utilizada no processo de ativação física, 500° – 600° C. Com isso, pode-se ter um melhor desenvolvimento dos poros na estrutura de carbono além dos efeitos dos agentes químicos.²⁸ Após a carbonização/ativação nas temperaturas acima, faz-se a remoção do agente químico através de sucessivas lavagens (figura 3.4).

Figura 3.4 - Fluxograma do processo de ativação química.



Fonte: A autora

Molina-Sabio e Reinoso-Rodríguez obtiveram CA quimicamente com H₃PO₄^{16,17,19,29}, ZnCl₂^{16,17,29,30}, KOH¹⁷. Ahmadpour e Do prepararam CA utilizando ZnCl₂^{23,28} e KOH^{23,28}. Díaz-Díez et al. utilizando H₃PO₄³¹, Otawa et al. usaram KOH¹⁴

e Schettino NaOH¹¹. Abaixo na tabela 3.3 é possível verificar alguns resultados da ASE obtida por esses autores.

Tabela 3.3 – ASE de alguns autores.

Autor	Reagente	ASE (m²/g)
Reinoso-Rodríguez et al. ¹⁶	ZnCl ₂	2100
	H ₃ PO ₄	2000
Molina-Sabio et al. ¹⁷	KOH	1600
Molina-Sabio e Reinoso-Rodríguez ¹⁹	H ₃ PO ₄	1300
Nakagawa et al. ²⁹	ZnCl ₂	1750
	H ₃ PO ₄	1800
Ahmadpour e Do ²³	ZnCl ₂	1060
	KOH	770
Ahmadpour e Do ²⁸	ZnCl ₂	1720
	KOH	1170
Díaz-Díez et al. ³¹	H ₃ PO ₄	810
Otawa et al. ¹⁴	KOH	< 2000
Schettino ¹¹	NaOH	1800

Fonte: A autora

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

3.4.1. Área superficial específica e distribuição de poros

Durante a preparação de materiais porosos para adsorção, deve-se ter um alto controle na distribuição do tamanho dos poros, para se obter carvões com elevado volume de microporos. Como a distribuição de poros é muito importante em CA, deve-se caracterizar a estrutura porosa do material obtido.²⁰

Para a determinação da ASE e distribuição de tamanho de poros, de diferentes materiais sólidos (adsorventes, catalisadores, pigmentos, cerâmicas) utiliza-se medidas de adsorção de gás. O método mais utilizado é o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Nesse método existe a cobertura de uma

monocamada de gás à mesma temperatura de liquefação do gás. O gás normalmente utilizado é o nitrogênio (N_2) a temperatura de 77 K.^{11,32}

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

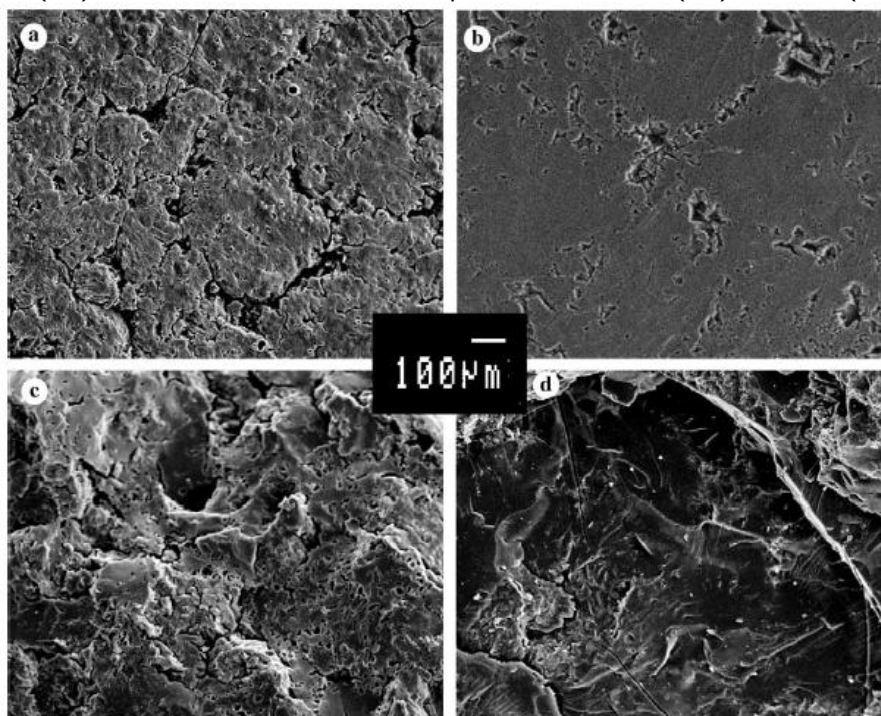
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para a análise microestrutural de materiais sólidos. Há um aumento elevado de seu uso com relação ao microscópio ótico e, também, possui a vantagem de atingir uma alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm.³³

O MEV com relação ao microscópio eletrônico de transmissão, a preparação das amostras é muito mais fácil. Para amostras metálicas, deve-se somente dimensioná-la para caber no porta amostras. Para outras amostras, deve-se cobri-las com material condutivo como ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc.³³

Outra vantagem do MEV, além da elevada profundidade de foco, fácil preparação das amostras, é poder combinar esta técnica com a micro-análise química (análise onde se descobre os elementos químicos presentes na amostra e sua proporção).³³

Almansa et al.³⁰ utilizaram MEV, para verificar a diferença de poros de acordo com a temperatura (figura 3.5). Com a análise conseguiram perceber que nas amostras ocorreu a diminuição da visibilidade de vazios e macroporos, quando a amostra foi compactado (130 Mpa) em 300°C. Também percebeu-se nesta temperatura, quando a degradação do precursor é elevada, ocorreu uma ligeira diminuição no volume de micro e mesoporos.

Figura 3.5 – Microestruturas obtidas por MEV mostrando o exterior de dois discos de carvão ativado (a,b) e o interior (c,d) de dois discos de carvão compactados a 150 °C (a,c) e 300 °C (b,d).



Fonte: ALMANSA, C.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, p. 185 – 191, 2004.

3.5. FÁRMACOS - ANTIBIÓTICOS

Muitos fármacos como: antibióticos, analgésicos, antiinflamatórios, anticonvulsivante, hormônios, antilpêmicos e drogas psiquiátricas são encontrados em diversas partes do mundo.^{5,34,35} Desde em águas superficiais (rios, lagos, córregos e canais, sistemas marinhos) como em águas subterrâneas.^{36,37}

As concentrações desses fármacos no meio ambiente são traços (ng/L ou µg/L), mas, a cada ano que passa, a sua concentração vem aumentando e já está acarretando riscos para a saúde humana, assim como para organismos aquáticos. Por mais que em muitos lugares as concentrações sejam pequenas, regiões com grande densidade demográfica e/ou com criação de animais vão ter maior concentração de fármacos. Sendo assim, desde o início dos anos noventa existe uma preocupação com relação a fármacos no meio ambiente, assim como avaliação de seus riscos.^{8,36}

Os antibióticos são utilizados para o tratamento de infecções humanas, na medicina veterinária para o mesmo fim e, também, como promotores de crescimento (são adicionados em rações). Quando os mesmos são ingeridos por

humanos/animais, muitos não são degradados no organismo e são excretados de forma inalterada para o meio ambiente. Sendo assim, uma grande gama de antibióticos são lançados na rede de esgotos sanitários, pela excreção humana/animal e, também, pela incorreta eliminação de antibióticos não utilizados. Por sua vez, não são degradados quando chegam a Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), pois os processos que atuam sobre esses compostos durante o tratamento não são completamente compreendidos quanto a sua biodegradabilidade.^{7,8,36,37}

Muitos compostos farmacêuticos podem ser bioacumuláveis, afetando organismos aquáticos (alterações de processos fisiológicos, sistema reprodutivo). Antibióticos, especificamente, acarretam o aumento da resistência em certas bactérias, sendo assim, muitas infecções têm que ser tratadas com antibióticos mais fortes ou, às vezes, quando estes não resolvem, há a necessidade de se desenvolver novos medicamentos.^{7,36}

3.6. DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS

Para a determinação de fármacos é necessário técnicas muito sensíveis e seletivas. Ultimamente, as técnicas mais utilizadas são: Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC – “high-performance liquid chromatography”) e Cromatografia gasosa (CG ou GC – “gas chromatography”). Junto com esses equipamentos é comum adicionarem acoplado, um detector de espectroscopia de massa (EM ou MS – “mass spectrometry”), pois ele ajuda a detecção de substâncias ativas de compostos farmacêuticos mesmo em concentrações muito baixas.^{4,5,7-9,34,36,38-40}

Esses equipamentos têm um custo muito elevado e são de difícil operação. Isso restringe a utilização, sendo assim, é comum a utilização de equipamentos mais baratos e simples, como espectroscopia na região do Ultravioleta – visível (UV-Vis), mesmo tendo uma sensibilidade mais limitada.³⁸

Tambosi⁴¹ fez adsorção de três fármacos: acetaminofeno, cetoprofeno e naproxeno (antiflamatórios) em carvão ativado comercial, e utilizou espectrofotômetro UV-Vis para determinar a concentração dos fármacos. Para quantificar a quantidade de cada composto adsorvida, utilizou-se a seguinte equação (1):

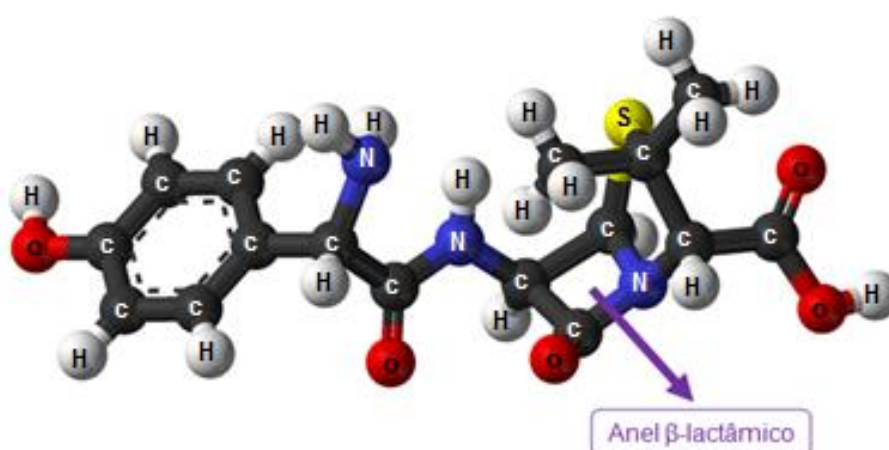
$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

Sendo que: C_o é a concentração inicial do fármaco em miligrama por litro (mg/L), C_e é a concentração do fármaco no equilíbrio, V o volume da solução em litros (L) e W é a massa de adsorvente utilizado em gramas (g).

3.7. AMOXICILINA

A Amoxicilina é um antibiótico β -lactâmico (apresenta o núcleo β -lactâmico em sua estrutura molecular), conforme figura 3.6. Utilizada no tratamento de infecções bacterianas não complicadas em humanos e animais, dessa forma, tem um grande consumo. Assim como tantos outros antibióticos, grande concentração da amoxicilina ingerida é excretada inalterada. Segundo Hirsch et al.⁷ cerca de 80 – 90% é excretada com a mesma estrutura que foi ingerida. Esse fármaco também gera o aumento da resistência de bactérias, fazendo com que seja preciso uma dosagem mais alta ou tornando-se incapaz de curar. Segundo Putra et al.⁴² (apud Pan et al.⁴³), este antibiótico gerou efeitos tóxicos em algas, inibindo o processo de fotossíntese nas mesmas.⁴²

Figura 3.6 – Estrutura da molécula de Amoxicilina.



Fonte: Adaptado de PUTRA, E.K. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, p. 2419 – 2430, 2009.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

Na tabela 4.1 é apresentado o precurso dos CA obtidos nesse trabalho, juntamente com os reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores.

Tabela 4.1 – Materias utilizados.

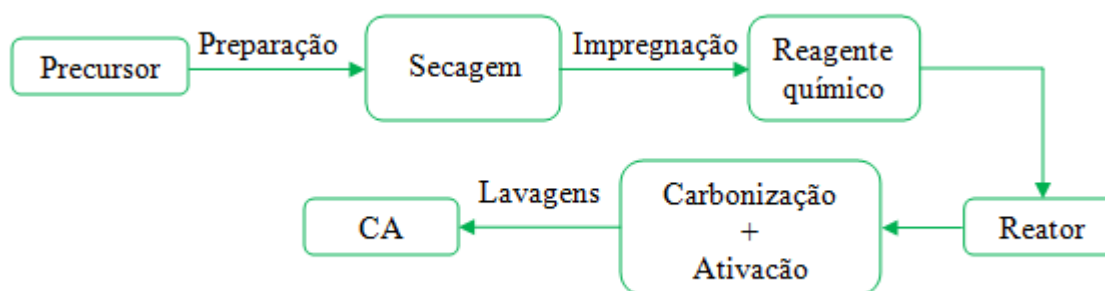
Material	Procedencia
ZnCl ₂	CRQ, pureza P.A.
HCl	Dinâmica, pureza P.A.
Carvão ativado em pó	Dinâmica, pureza P.A.
Amoxicilina comercial	Biosintética, Ache e Sinot

Fonte: A autora

4.2 OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Na figura 4.1 pode-se observar um fluxograma do procedimento experimental, o qual é detalhado abaixo.

Figura 4.1 – Fluxograma do processo de ativação química realizado.



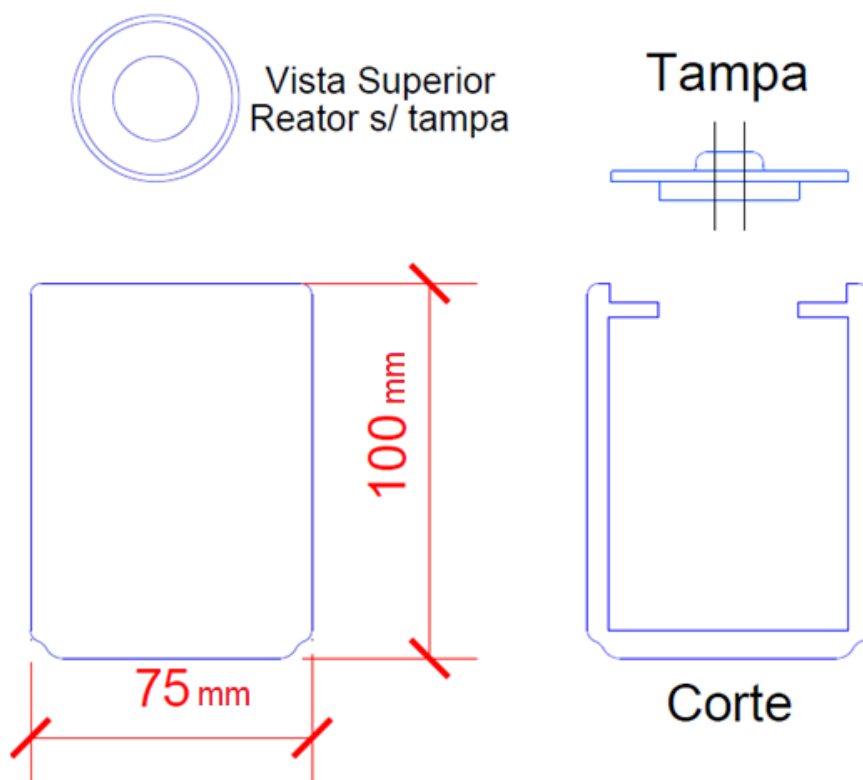
Fonte: A autora

O precursor, bagaço de cana, foi seco em estufa a 105 - 110° C até eliminação total de água em placa de petri ou vidro de relógio. A mistura do precursor com o ZnCl₂ na proporção de 1:2 em massa, foi realizada juntamente com 200 mL de água destilada sob agitação manual em um béquer de vidro durante 15 minutos com intervalos periódicos de descanso. Em seguida a mistura foi deixada em estufa a 105 – 110° C por 13 – 14h para impregnação do reagente. Após a esse

período, a amostra foi carbonizada em mufla (Jung com resistências de carvão de silício), utilizando-se um reator de cerâmica terracota (figura 4.2).

Para carbonização, utilizou-se uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 250°C , com patamar de 30 minutos nessa temperatura, logo, a temperatura foi aumentada até 600°C a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com patamar de 1 hora nessa temperatura. O resfriamento até a temperatura ambiente se deu a taxa natural do forno. Em seguida, realizou-se lavagens com HCl (10% em volume) e água destilada à quente com temperatura média de 80°C , utilizando-se papel de filtro pregueado para filtragem. O sólido filtrado (CA) foi seco em estufa a $105^{\circ} - 110^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. A caracterização do material foi realizada pela determinação da área superficial específica, e diâmetro médio de poros pelo método BET (Quantachrome, Modelo Nova 1200), para qual foi necessário se obter a densidade do material, sendo utilizado para isso Picnometria a Hélio (Quantachrome, Modelo Ultrapycnometer 1000) e a caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu, Modelo SSX – 550).

Figura 4.2 – Representação esquemática do reator utilizado para as carbonizações confeccionado em terracota.



Fonte: A autora

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Para os testes de adsorção, foi feita uma curva padrão (figura 4.3) com o antibiótico amoxicilina, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Modelo: Cary 50) no comprimento de onda de 230 nm. Para se obter a concentração do antibiótico após o contato com o CA utilizando-se da Lei de Lambert – Beer, que propõe uma dependência linear entre a absorbância e a concentração das espécies presentes em uma solução. A relação entre a absorbância de uma solução e a sua concentração em um dado comprimento de onda é dada pela equação 2.^{42,44}

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

em que:

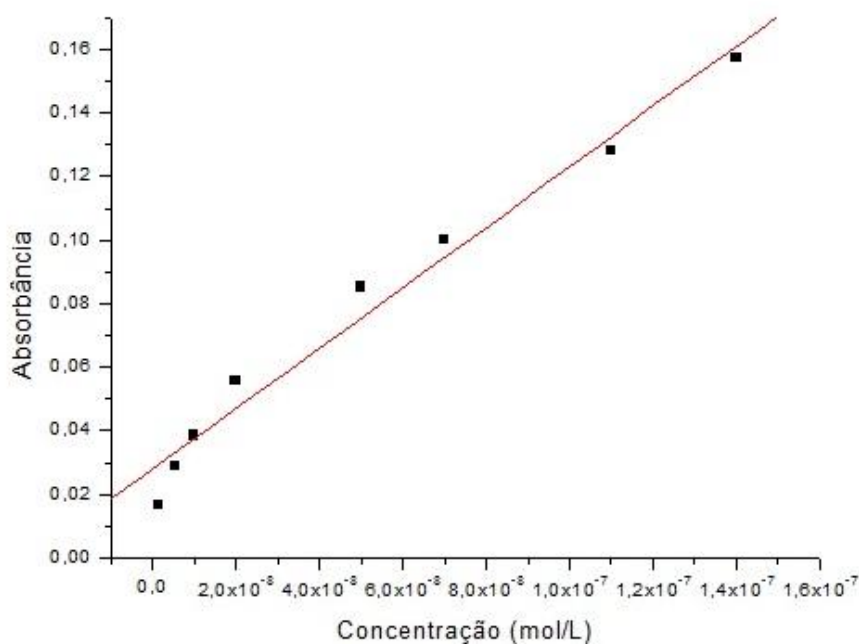
A = absorbância

ϵ = coeficiente de absorvidade molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = coeficiente angular (B)

b = caminho óptico (tamanho da cubeta em cm)

c = concentração da espécie absorvente ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)

Figura 4.3 – Curva padrão – Amoxicilina.



Coeficiente angular = 952168,81212

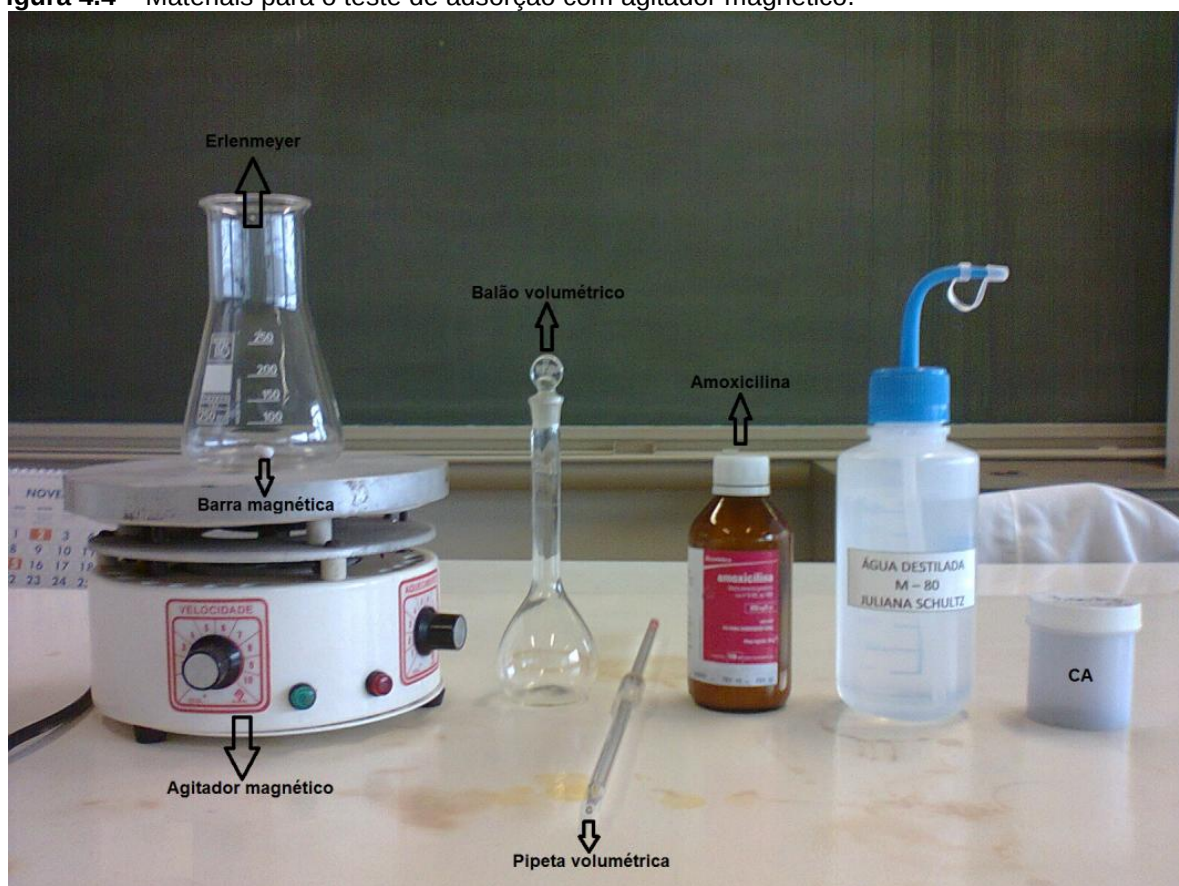
R = 0,98814

Fonte: A autora

4.3.1. Adsorção com agitador magnético

Para este teste (figura 4.4), foram preparadas soluções de 100 mL na concentração de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L do antibiótico com água destilada. As soluções foram colocadas em erlenmeyers com 2,5 g do CA obtido, e vide comparação também se fez teste de adsorção com carvão ativado comercial (CAC); esses foram colocados sob agitação (Quimis, Modelo Q261), à temperatura ambiente. Retiraram-se alíquotas nos tempos de 10, 30, 60, 120, 180, 240 minutos, verificando-se, posteriormente, a eficiência da adsorção.

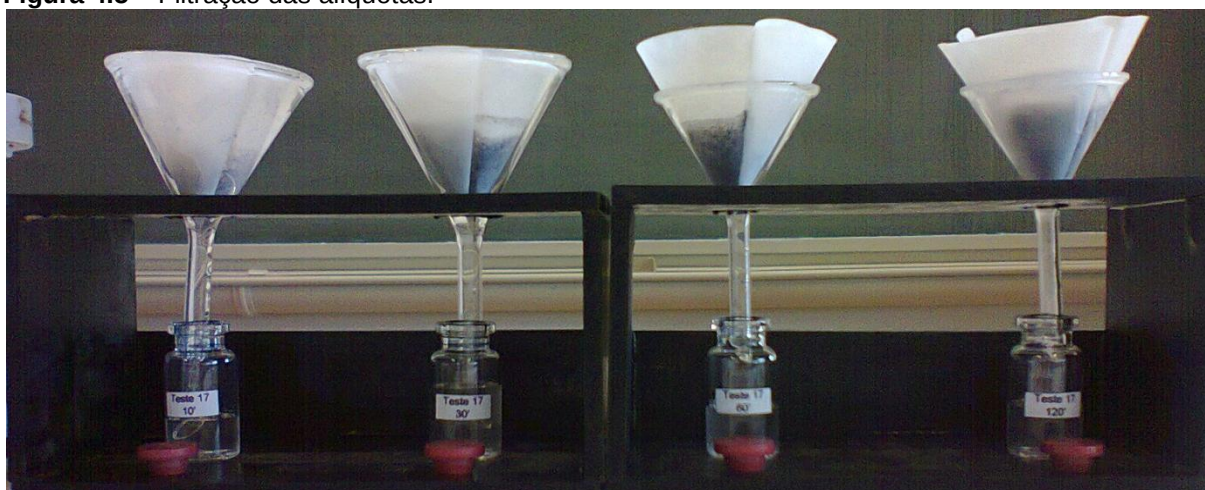
Figura 4.4 – Materiais para o teste de adsorção com agitador magnético.



Fonte: A autora

As alíquotas foram retiradas com seringa, todavia, nessa etapa além de se retirar a solução, retirou-se também o CA. Sendo assim, foi preciso fazer filtração simples de cada alíquota (figura 4.5).

Figura 4.5 – Filtração das alíquotas.



Fonte: A autora

4.3.2. Adsorção com coluna

No teste de adsorção com coluna, utilizou-se um sistema de soro fisiológico (figura 4.6). Foi preparada uma solução de 100 mL na concentração de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L do antibiótico amoxicilina, e colocada no pacote de soro com o auxílio de agulha e seringa. Por sua vez, esse pacote foi conectado ao equipo (mangueira controladora do gotejamento).

Figura 4.6 – Materiais para se montar um sistema de soro fisiológico utilizado no experimento da adsorção em coluna.



Fonte: A autora

Para a coluna de adsorção, utilizou-se uma coluna de cromatografia (figura 4.7), em seu extremo foi colocado algodão para o carvão não ser perdido. Na coluna, adicionou-se 2,5 g de CA obtido, e também CAC (vide comparação) na a qual foi acoplada na parte inferior do sistema de gotejamento (figura 4.8).

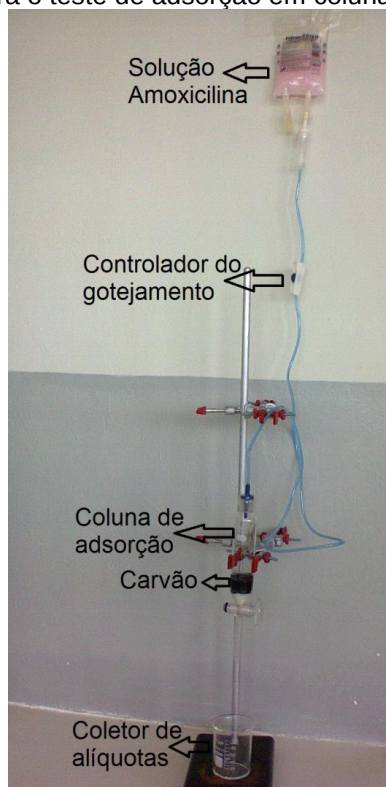
Figura 4.7 – Coluna de adsorção.



Fonte: A autora

O gotejamento controlado foi iniciado utilizando-se a mangueira controladora. Nos tempos de 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos foram retiradas alíquotas do eluído, e verificando-se, posteriormente, as suas concentrações e a eficiência da adsorção.

Figura 4.8 – Sistema completo para o teste de adsorção em coluna.



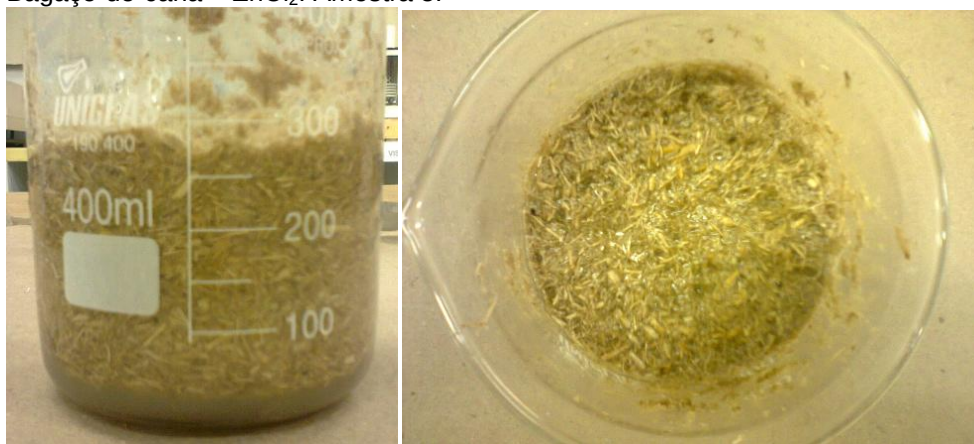
Fonte: A autora

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 CARVÃO ATIVADO

Como mencionado na metodologia, obteve-se carvão ativado utilizando-se como precursor bagaço de cana e como reagente químico ativante, Cloreto de Zinco. A proporção utilizada foi fixa em todas as ativações 1:2 em massa (Bagaço de cana: ZnCl_2) e 200 mL de água destilada (figura 5.1).

Figura 5.1 – Bagaço-de-cana + ZnCl_2 : Amostra 5.



Fonte: A autora

Na tabela 5.1 são apresentados os valores das massas utilizadas (precursor e reagente químico) bem como o tempo de impregnação em estufa e, também, as respectivas massas correspondentes ao BDC + ZnCl_2 após a retirada das amostras da estufa.

Tabela 5.1 – Massas da composição BDC + ZnCl_2 antes e após tratamento térmico em estufa para diferentes tempos de impregnação.

Amostra	Massa BDC (g)	Massa ZnCl_2 (g)	Tempo impregnação	BDC + ZnCl_2 (g)
1	10,00	20,00	13h50min	26,62
2	20,00	40,01	13h00min	50,67
3	20,00	40,00	13h00min	59,53
4	20,01	40,00	14h20min	54,52
5	20,00	40,00	13h00min	78,96
6	20,01	40,01	13h00min	90,54

Fonte: A autora

O tempo de impregnação deve ser elevado²⁹, pois facilita o inchaço dos canais interiores da estrutura do bagaço de cana, permitindo um melhor acesso do ZnCl_2 que evapora-se completa ou parcialmente com a temperatura, forçando sua incorporação no interior da estrutura do precursor.¹⁷

A menor massa corresponde a amostra 1 foi utilizada propositalmente para testar a capacidade reacional do reator de terracota desenvolvido neste trabalho, apresentado figura 4.1. Em seguida, realizou-se a carbonização em mufla, empregando-se na primeira etapa uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até 250° C, para promover uma desgaseificação lenta do precursor, minimizando a abertura prematura de macro e mesoporos na matriz carbonosa. Logo após, a taxa de aquecimento foi aumentada para 5 °C/min até 600° C para completa carbonização. Concomitante a essa etapa, o reagente químico atua como um agente desidratante, favorecendo a eliminação de hidrogênio e oxigênio, ajudando a diminuir a perda de materiais voláteis e alcatrão, contribuindo para o aumento da quantidade de carbono fixo, ou seja, promovendo um maior rendimento da reação.³¹

Durante a ativação/carbonização, o ZnCl_2 utilizado ficou impregnado na amostra, tanto na forma de ZnCl_2 como Zn metálico, fazendo com que fosse necessário sua remoção. Para isso, foram feitas lavagens com HCl, para remoção do Zn metálico, obtendo-se novamente o ZnCl_2 . A remoção completa do ZnCl_2 foi realizada numa etapa posterior via sucessivas lavagens com água quente, até a obtenção do pH 7 (neutro). A escolha da água quente se deu devido à solubilidade do sal ser maior com o aumento da temperatura.

Na tabela 5.2 pode-se observar os dados das lavagens e das massas das amostras, juntamente com a porcentagem (%) de reagente ativante retirado, que foi calculado pela equação 3 abaixo:

$$\% = \frac{(\text{massa antes da lavagem} - \text{massa após a lavagem}) \times 100}{\text{massa agente ativante}} \quad (3)$$

Tabela 5.2 - Massas antes e após lavagem com HCl e seus respectivos valores da %.

Amostra	Massa após carbonização (g)	Lavagem HCl	Volume total H₂O	Massa após lavagem (g)	%
1	14,56	4 de 50mL	0700mL	3,21	56,74
2	33,09	4 de 50mL	1300mL	6,83	65,65
3	36,33	4 de 50mL	1100mL	7,91	71,06
4	34,87	4 de 50mL	1050mL	6,96	69,76
5	36,14	4 de 50mL	1200mL	7,11	72,57
6	33,58	4 de 50mL	1300mL	6,62	67,37

Fonte: A autora

Observou-se que tanto nas massas, nos volumes de lavagens como na % não houve variações bruscas comparando-se as diferentes amostras.

Na tabela 5.3 são apresentados os valores de densidade, BET e diâmetro médio de poros.

Tabela 5.3 - Resultados de densidade, área superficial específica e diâmetro médio de poros.

Amostra	Densidade g/cc	BET (m²/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
1	2,00	1500	2,29
2	2,09	1687	2,47
3	1,88	1589	2,88
4	1,96	1423	2,73
5	1,84	1286	2,86
6	1,89	1521	2,85
Média	1,95	1501	2,68

Fonte: A autora

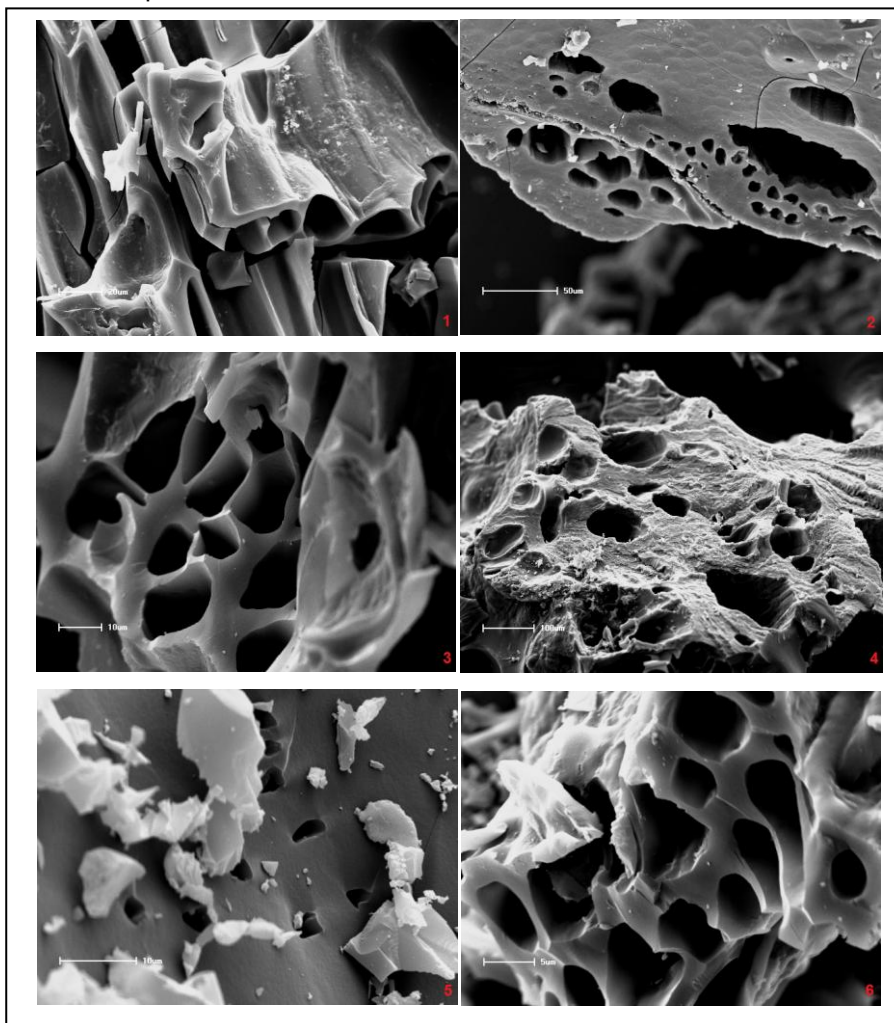
Comparando-se os valores da ASE, observa-se que não houve grandes variações, sendo a área média de 1501 m²/g, valor elevado para carvões ativados, resultado muito satisfatório. Com o mesmo reagente Rodríguez-Reinoso et al.¹⁶ conseguiram carvões ativados com ASE entre 800 – 1800 m²/g, Capobianco et al.²² com áreas entre 700 – 1300 m²/g e Ahmadpour e Do²³ áreas entre 1500 - 1800 m²/g, todavia todos os experimentos desses autores foram realizados em atmosfera inerte com gás nitrogênio. Por exemplo, nos trabalhos de Rodríguez-Reinoso et al.¹⁶ e Ahmadpour e Do²³ foram obtidas ASE maiores que as resultantes nesse trabalho, sendo assim, a utilização de atmosfera inerte pode ter influenciado, dado que essa

condição ajuda na retirada de matérias voláteis na amostra, dando origem a um aumento no teor de carbono presente no resíduo sólido.¹¹

Com relação ao diâmetro médio de poros, obteve-se uma média de 2,68 nm. Ao analisar os resultados constantes na tabela 3.2, observa-se que microporos são menores que 2 nm, ou seja, as amostras obtidas estão com a porosidade muito próxima da ordem de microporos.

As microestruturas das amostras 1 a 6, obtidas por MEV, são apresentadas na figura 5.2. Destaca-se a presença de macroporos, a microporosidade não pode ser observada por estar fora do limite de detecção do MEV, contudo, esta foi caracterizada indiretamente por BET. Alguns precipitados esbranquiçados caracterizados sobre a matriz carbonosa em algumas amostras podem ser resquícios do cloreto de zinco residual não eliminado totalmente durante o processo de lavagem (figura 5.2, 5).

Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras 1 - 6.



Fonte: A autora

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO

5.2.1. Adsorção com agitador magnético

Foram feitos seis testes de adsorção com agitador magnético, cinco com amostras obtidas experimentalmente (2 a 6) e um com carvão ativado comercial (CAC) para comparação. Na tabela 5.4 pode-se verificar as concentrações obtidas em cada alíquota retirada de cada teste. No apêndice A, é possível observar fotos das alíquotas dos testes de adsorção e compará-las visualmente com a solução de amoxicilina inicial.

Tabela 5.4 – Resultados dos testes de adsorção com agitador magnético.

Tempo/ Concentração mol/L	CA 2	CA 3	CA 4	CA 5	CA 6	CAC
10 min	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$10,7 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
30 min	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$19,9 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$
60 min	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$10,2 \cdot 10^{-8}$	$21,8 \cdot 10^{-8}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
120min	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$20,9 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
180 min	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$13,0 \cdot 10^{-8}$	$32,5 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$
240 min	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$18,1 \cdot 10^{-8}$	$31,0 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Média	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$10,35 \cdot 10^{-8}$	$22,8 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$

Fonte: A autora

Conforme descrito no capítulo da metodologia, utilizou-se uma solução com concentração de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Observou-se uma grande redução na concentração em todas as amostras da ordem de 10^{-3} que passaram para 10^{-8} após o teste de adsorção, ou seja, uma redução de 5 ordens de grandeza na concentração inicial do antibiótico, indicando que o antibiótico amoxicilina foi adsorvido com eficiência nas amostras de CA obtidas. Os testes com os carvões 2, 3 e 4 tiveram valores de concentração abaixo do que o com CAC, contudo, as amostras 5 e 6 tiveram valores acima, a amostra 5 foi a com menor ASE, o que pode explicar esse resultado, já a amostra 6, que foi caracterizada por apresentar a menor eficiência na adsorção provavelmente está relacionado a alguma variável de processamento não controlada durante a obtenção da amostra.

5.2.2. Adsorção com coluna

Foram feitos seis testes de adsorção com coluna, cinco com amostras obtidas experimentalmente (1 a 5) e um com carvão ativado comercial para comparação. Na tabela 5.5 pode-se verificar as concentrações obtidas em cada alíquota retirada de cada teste. No apêndice B, é possível observar fotos das alíquotas dos testes de adsorção e compará-las visualmente com a solução de amoxicilina inicial.

Tabela 5.5 – Resultados dos testes de adsorção com coluna.

Tempo/ Concentração mol/L	CA 1	CA 2	CA 3	CA 4	CA 5	CAC
10 min	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
30 min	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
60 min	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
120min	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
180 min	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
240 min	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Média	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Fonte: A autora

Nesse teste, também, fica comprovada a adsorção eficiente do antibiótico no CA, pois a concentração caiu da ordem de 10^{-3} para 10^{-8} , porém as concentrações são menores que no teste de adsorção com agitador magnético. Sendo assim, pode se afirmar que a adsorção em coluna é mais eficiente, sendo este um fator altamente positivo, considerando que o experimento em coluna corresponde a uma situação mais realista quando da aplicação do carvão ativado para remoção de antibióticos em estações de tratamento de água, por exemplo.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo desse trabalho foi atingido, ou seja, a utilização de um resíduo para eliminação de outro resíduo do meio ambiente.

Verificou-se que o bagaço de cana utilizado para a produção de carvão ativado e seu tratamento com reagente químico ZnCl_2 como agente ativante, produziu propriedades similares e até superiores as obtidas com carvão ativado comercial.

Os resultados da área superficial específica e tamanho médio de poros mostraram que o processo de ativação foi bem sucedido, tendo sido uma boa escolha, o reagente químico e a matéria prima. Sendo assim, comprovou-se que é possível o aproveitamento de um grande resíduo agroindustrial brasileiro, gerando tanto interesses econômicos como ambientais.

Além das amostras terem mostrados resultados satisfatórios com as caracterizações, tiveram grande eficiência como material adsorvente, nos testes de adsorção com o antibiótico Amoxicilina. Em ambos os testes o carvão ativado obtido, adsorveu uma grande concentração do antibiótico, sendo assim, esse material pode ser usado como agente filtrante em estações de tratamento de efluentes, para a eliminação deste antibiótico.

Sugestão para trabalhos futuros

- Utilizar outros resíduos agroindustriais para a obtenção de CA, tais como cascas de ortifrutigranjeiros, noz macadâmia, etc.
- Realizar testes do carvão obtido a partir de bagaço de cana na adsorção de outros antibióticos, procurando assim, um material que seja bom adsorvente para uma variedade de antibióticos.
- Produzir carvão ativado a partir de bagaço de cana via tratamentos físicos.

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, C. M. **Brasil biomassa e energia renovável S.A.** Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/8270379/Brasil-Biomassa-e-Energia-Renovavel> Acesso em: 12 abr. 2011.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA **Atlas de energia elétrica do Brasil**, 3º Edição. Brasília: Aneel, 2008. p. 65–74.
- [3] CAPOBIANCO, G. **Desenvolvimento de peneiras moleculares de carbono a partir de recursos de biomassa renováveis**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Planejamento de sistemas energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [4] GULKOWSKA, A. et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong King and Shenzhen, China. **Water Research**, v. 42, p. 395–403, 2008.
- [5] BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
- [6] KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 54, p. 311–320, 2004.
- [7] HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 109–118, 1999.
- [8] ALMEIDA, G.A.; WEBER, R.R. Fármacos na Represa de Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, p. 7-13, 2005.
- [9] COSTANZO, S.D.; MURBY, J.; BATES, J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p. 218–223, 2005.
- [10] CHEE-SANFORD, J.C. et al. Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 4, p. 1494–1502, 2001.
- [11] SCHETTINO, M.A.J. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004, 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2004.

[12] MARSH, H.; REINOSO, F.R. **Activated Carbon**, Elsevier Science & Technology Books, 2006. p. 19–26.

[13] MARCHETTO, M.; FERREIRA, S.S.F. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total, gosto e odor. **Nova Técnica**, v. 11, n. 1, p. 7–15, 2006.

[14] OTOWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1315–1319, 1997.

[15] LU, X.; JARONIEC, M.; MADEY, R. Use of Adsorption Isotherms of Light Normal Alkanes for Characterizing Microporous Activated Carbons. **Langmuir**, v. 7, p. 173–177, 1991.

[16] RODRÍGUEZ-REINOSO, F.R. et al. Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 603–608, 2008.

[17] MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.R. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 241, p. 18–25, 2004.

[18] SUN, M.; HONG, L. Impacts of the pendant functional groups of cellulose precursor on the generation of pore structures of activated carbons. **Carbon**, v. 49, p. 2173–2180, 2001.

[19] MOLINA-SABIO, M. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon**, v. 33, n. 8, p. 1101–1113, 1995.

[20] CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003, 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

[21] SCHULTZ, J.; CAPOBIANCO, G.; PIANARO, S.A. Materiais nanoestruturados de carbono obtidos a partir de biomassa. In: I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS GRADUAÇÃO – SUL BRASIL, 1., 2010, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis: I CICPG, 2010. Disponível em: <http://www.cicpg2010.udesc.br/index.php?option=com_content&view=article&id=89:i_cicpg&catid=36> Acesso em: 10 mai. 2011.

[22] CAPOBIANCO, G.; COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A. Preparação de carvões ativados com poros de dimensões nanométricas a partir de precursores de biomassa. In: 5º ENCONTRO DE ENERGIA E MEIO RURAL E GERAÇÃO

DISTRIBUÍDA, 5., 2004, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas: AGRENER GD, 2004. Disponível: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC000000022004000200034&script=sci_arttext> Acesso em: 10 mai. 2011.

[23] AHMADPOUR, A.; DO, D.D. The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.

[24] HU, H. et al. Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method. **Carbon**, v. 49, p. 2197–2205, 2011.

[25] MOLINA-SABIO, M. et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 505–509, 1996.

[26] RIOS, R.V.R.A. et al. Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam. **Carbon**, v. 44, p. 1448–1454, 2006.

[27] DÍAZ-TERÁN, J. et al. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, p. 173–181, 2003.

[28] AHMADPOUR, A.; DO, D.D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1723–1732, 1997.

[29] NAKAGAWA, Y.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p. 29–34, 2007.

[30] ALMANSA, C.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Adsorption of methane into $ZnCl_2$ -activated carbon derived discs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, p. 185–191, 2004.

[31] DÍAZ-DÍEZ, M.A. et al. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of Woods. **Applied Surface Science**, v. 238, p. 309–313, 2004.

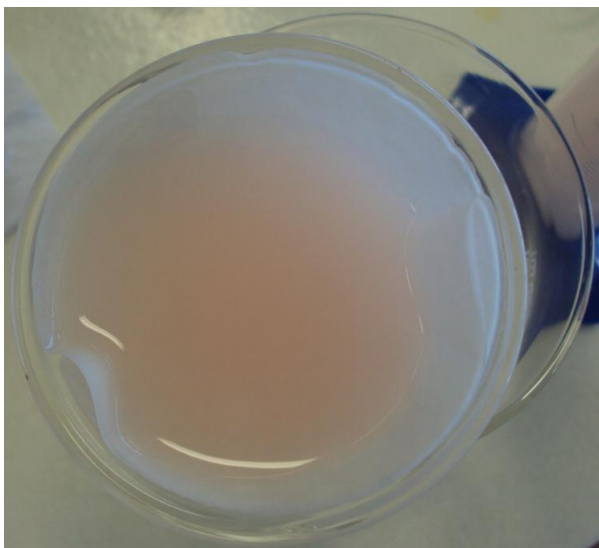
[32] SING, K.S.W. et al. Reportin physisorption data for gás/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem**, v. 57, n. 4, p. 603–618, 1985.

[33] MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálises** Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf> Acesso em: 10 jun. 2011.

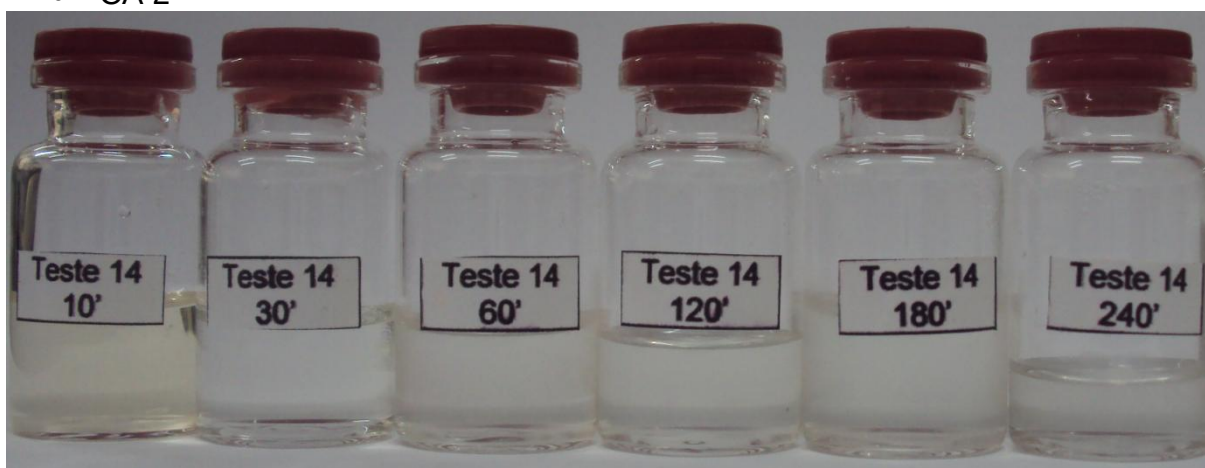
- [34] TERNES, T.A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **Trends in analytical chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419–434, 2001.
- [35] HERNANDO, M.D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334–342, 2006.
- [36] ROQUE, A.L.R.R. **Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas efeitos no ambiente e na saúde humana**. 2009, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.
- [37] JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J.N. Aquatic Environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. **Water Research**, v. 36, p. 5013–5022, 2002.
- [38] GODINHO, B.M.C.; PEDRO, J.M.; GRAÇA, A. Desenvolvimento de novas metodologias para determinação de antibióticos em águas de consumo. **Saúde e Tecnologia**, v. 2, p. 30–37, 2008.
- [39] WATKINSON, A.J.; MURBY, E.J.; COSTANZO, S.D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, v. 41, p. 4164–4176, 2007.
- [40] KOSJEK, T. et al. Mass spectrometry for identifying pharmaceutical biotransformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1076–1085, 2007.
- [41] TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008, 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [42] PUTRA, E.K. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, p. 2419–2430, 2009.
- [43] PAN, X. et al. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. **Aquatic Toxicology**, v. 89, p. 207–213, 2008.
- [44] COUTO, A.B.; RAMOS, L.A.; CAVALHEIRO, E.T.G. Aplicação de pigmentos de flores no ensino de química. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 221–227, 1998.

APÊNDICE A – Fotos teste de adsorção/ agitador magnético

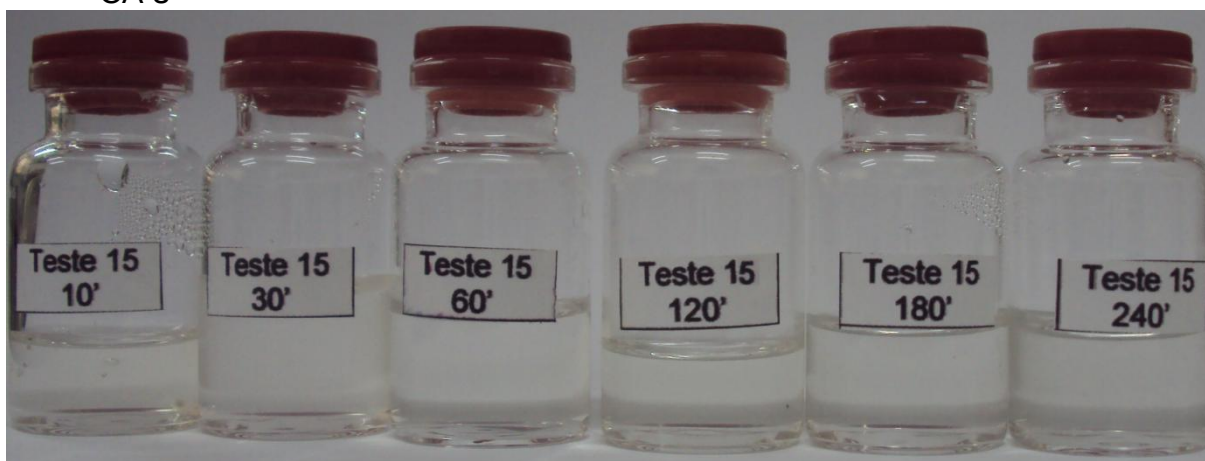
- Solução de amoxicilina 10%:



- CA 2



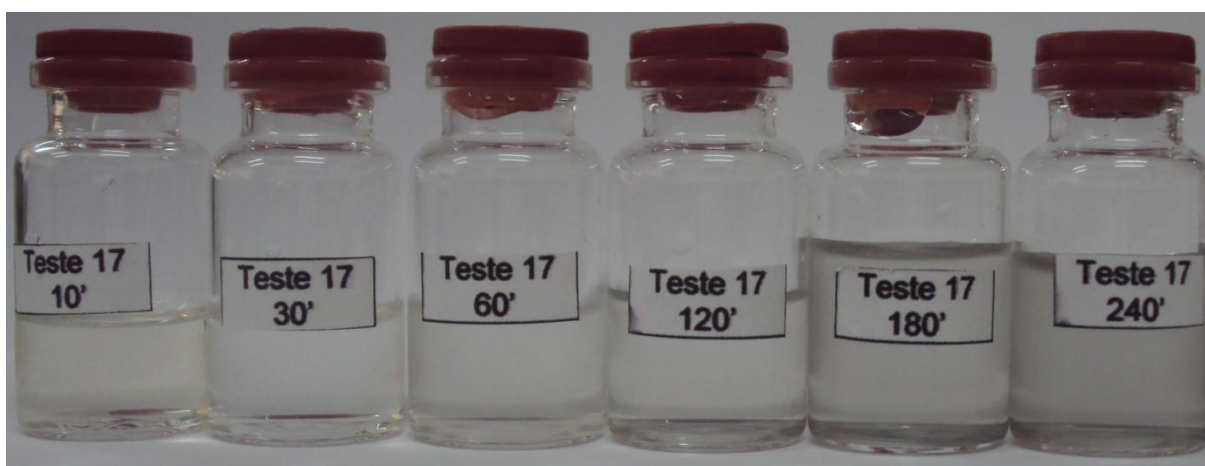
- CA 3



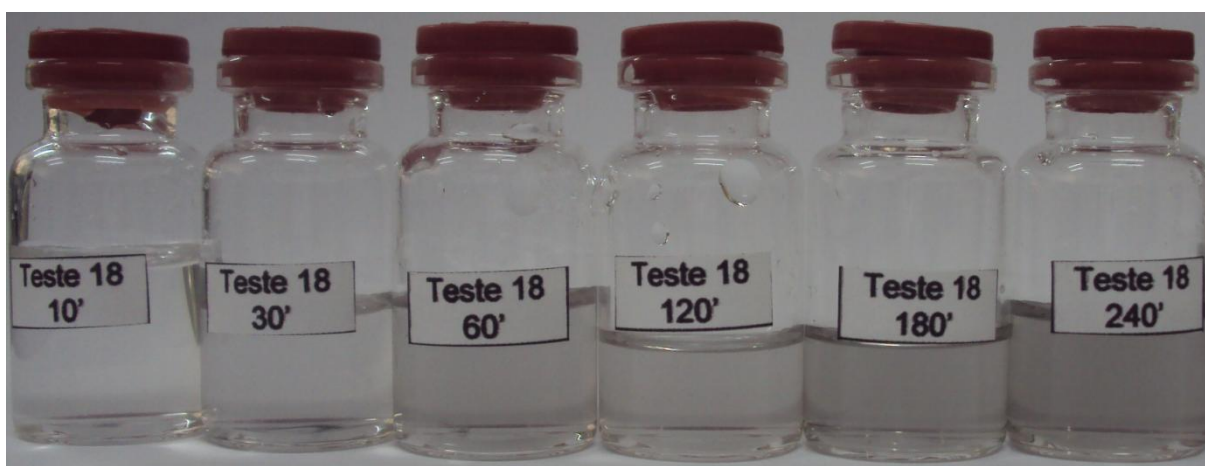
- CA 4



- CA 5



- CA 6

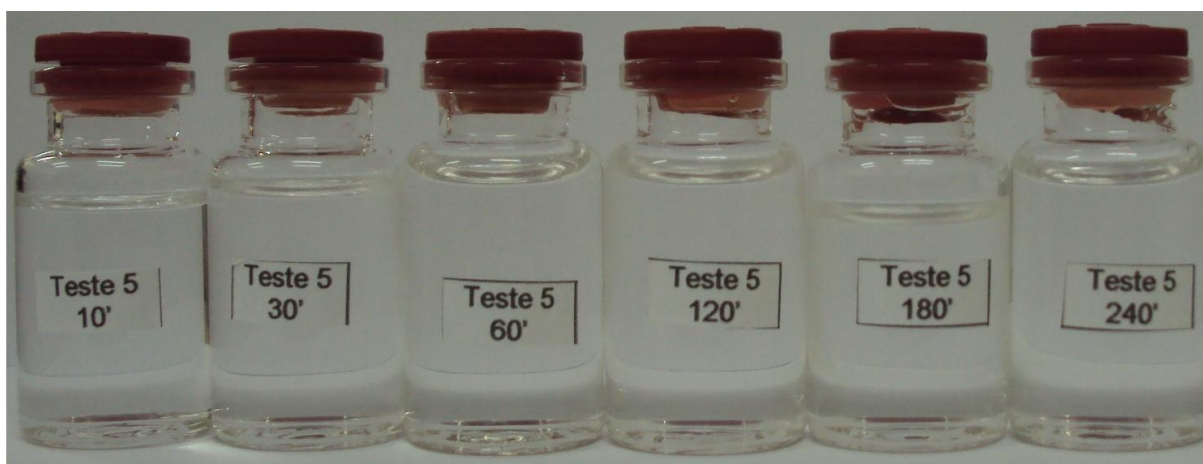


APÊNDICE B – Fotos teste de adsorção/ coluna

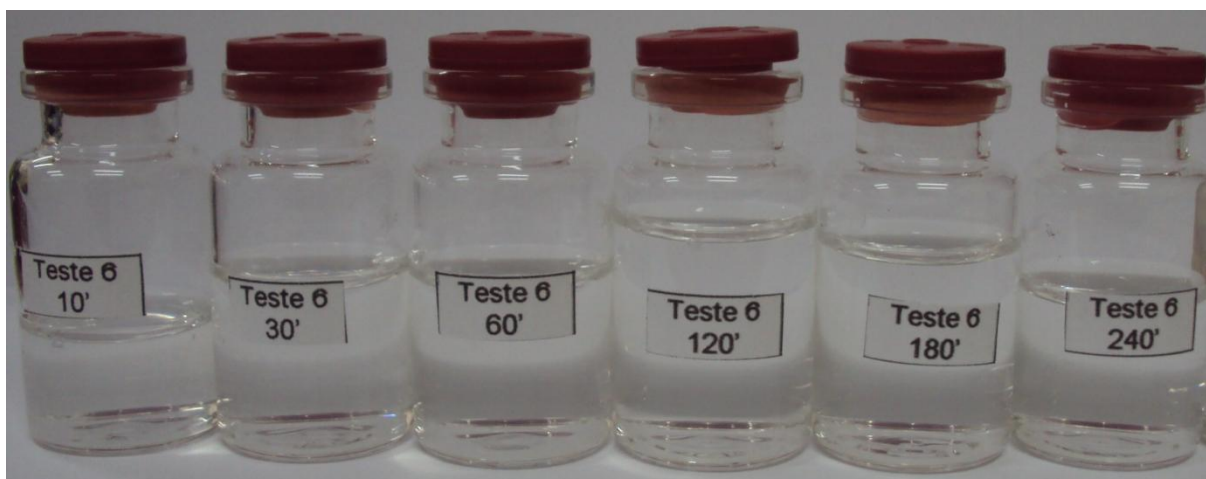
- Solução de amoxicilina 10%:



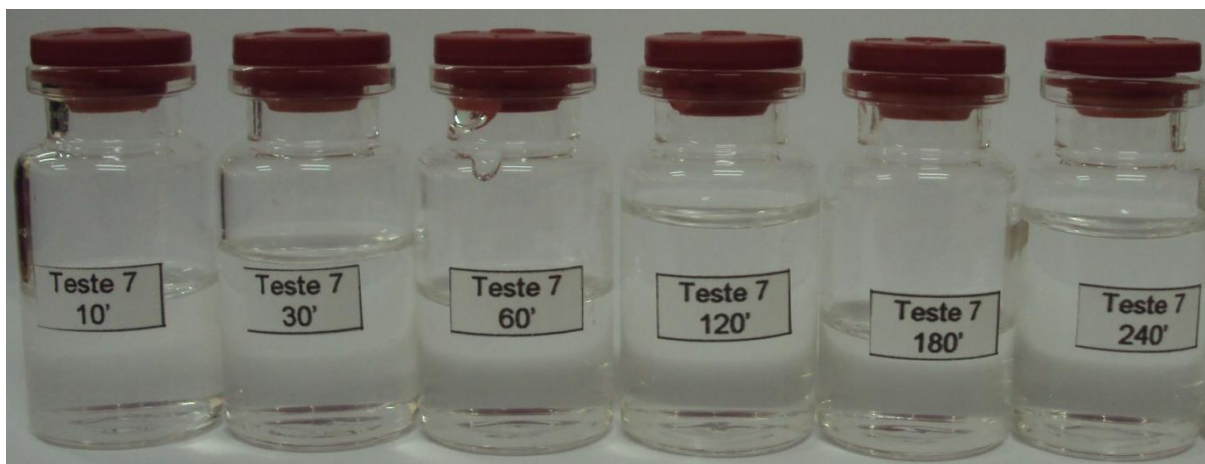
- CA 1



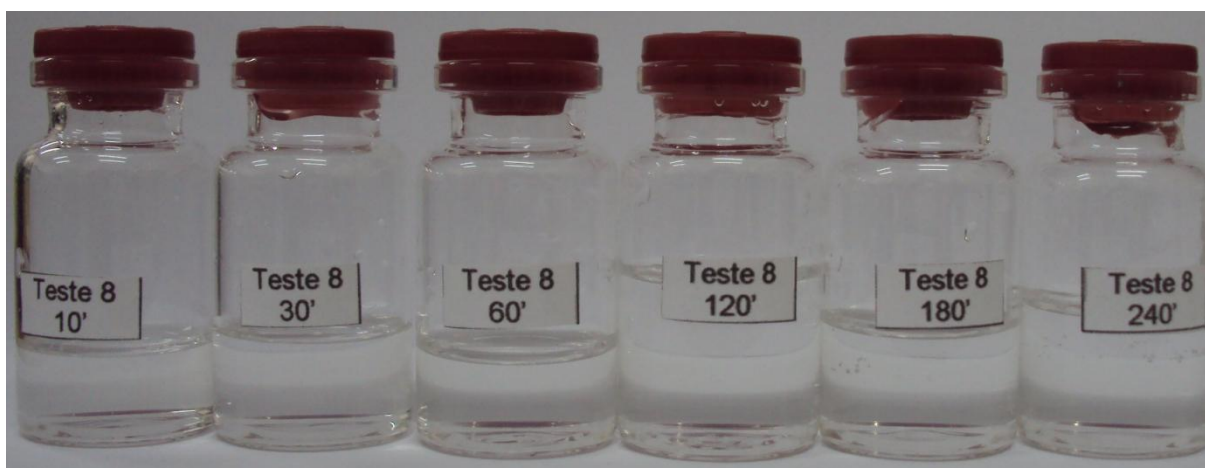
- CA 2



- CA 3



- CA 4



- CA 5

