



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS
Instituto de Química – INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**BIOCARVÕES FUNCIONAIS DE CARÇAÇA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)
PARA REMOÇÃO DE OXITETRACICLINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Murilo Teodoro Martinez

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n, Caixa Postal 549 Fone/Fax: (67) 3345-7009 Fone (67) 3345-7010
79070-900 Campo Grande/MS

Campo Grande, 2024



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS
Instituto de Química – INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



**BIOCARVÕES FUNCIONAIS DE CARÇA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)
PARA REMOÇÃO DE OXITETRACICLINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Murilo Teodoro Martinez

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para o Exame de Defesa, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química (área de concentração: Química).

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n, Caixa Postal 549 Fone/Fax: (67) 3345-7009 Fone (67) 3345-7010
79070-900 Campo Grande/MS

Campo Grande, 2024

Dedico este trabalho para todos que de perto conhecem e torcem pela minha jornada, em especial à família: minha esposa Geissianny, meu filho Théo, minha filha Maithê (in memorian), minha mãe Sandra, meu pai Wladimir, minha avó Alvira (in memorian) e meus irmãos Diego, Gustavo e Alehandro.

AGRADECIMENTOS

Iniciei meu doutorado em 2020, em meio das incertezas do Covid-19. Desde então, elaborei várias idéias de pesquisa e de parcerias até que em 2023, alinhei este projeto num caminho viável de desenvolvimento e execução. Tenho certeza de que a contribuição intelectual deste estudo é uma síntese da minha caminhada (um pouco diferente) pelo fantástico universo da Química. Que ela seja de grande utilidade sustentável para meu querido estado, Mato Grosso do Sul.

Agradeço à todas as pessoas que fizeram parte - direta ou indiretamente - desta pesquisa, principalmente:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior, que sempre acreditou e incentivou as ações deste doutoramento, sempre com muita sensatez, profissionalismo e carisma. Muito obrigado, Professor Amilcar!

Ao meu irmão Prof. Dr. Diego Stéfani Teodoro Martinez, pelo exemplo de continuar sempre, nunca olhando para trás, exemplificando que persistir em um sonho é o único caminho factível. Muito obrigado irmão!

Ao Prof. Dr. Odair Ferreira Pastor, pela parceria, sugestões, generosidade e por seu profundo conhecimento em Química, que elevou o patamar das discussões. Obrigado, meu chapa!

Ao Theodoro da Rosa Salles, do LNNano/CNPEM, por ser meu parceiro de discussões, e procedimentos adsorptivos: você foi fundamental para o desenvolvimento deste projeto. Obrigado, mano! Dale!

Á Laís Fregolente, do LNNano/CNPEM, por estar presente desde o início e acompanhar, com disponibilidade e generosidade, o crescimento desta tese.

Ao Prof. Dr. Fabrício Delite, do LNNano/CNPEM, pela amizade (de décadas) e por ser meu primeiro professor de Química no ensino médio. Sua influência foi muito importante. Valeu Fafy, Gratiluz!

Aos demais pesquisadores e estudantes de mestrado e doutorado do LNNano/CNPEM, (Cecília, Aline, Milena, Manoel, Joice, Priscila, Gabriela) que sempre foram muito solícitos e gentis. Em especial, agradeço ao Daniel pela disponibilidade e grande ajuda nos ensaios de toxicidade e estabilidade dos biocarvões.

Agradeço também ao Instituto Senai de Inovação em Biomassa (ISI Biomassa). A experiência e conhecimentos que obtive na instituição foram essenciais para a fundamentação deste projeto. Em especial agradeço aos amigos: Prof. Dr. Fernando Santos Silva (Nandão),

Prof. Dr. Paulo Renato dos Santos, Prof. Dr. Willian Pereira Gomes e ao Prof. Me Helio Merá de Assis, pelo exemplo de gentileza e educação.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa 6 (LP6): Kaique, Isabel, Ana, Emerson, Priscila e Diego. Em especial agradeço à Dra. Thalita, que contribui (com muita generosidade) nas análises cromatográficas e na fotocatalise. Muito obrigado, pessoal!

Ao Instituto de Química da UFMS (INQUI), pela infraestrutura disponibilizada para a realização do meu doutorado. Aos servidores e técnicos da UFMS, em especial a Ianny Marques, pela disponibilidade e atenção.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Domingues Nazário (INQUI/UFMS), pela oportunidade de utilização do CLAE e ao Prod. Dr. Samuel Leite de Oliveira, do Instituto de Física da UFMS (INFI), pela realização do espectro de emissão da lâmpada utilizada na fotocatalise.

Ao amigo de longa data, Prof. Dr. Leandro Moreira de Campos Pinto (INQUI/UFMS), por estar sempre presente e solícito com minhas dúvidas. Muito obrigado, Lê!

À agência de fomento CAPES, pela bolsa de doutorado concedida e apoio financeiro para realização da pesquisa.

Em especial, agradeço à minha esposa Geissianny, pelo amor, pela amizade e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

Finalizo agradecendo à todas as pessoas que ajudaram e contribuíram para meu crescimento pessoal, profissional, intelectual e humano nesta jornada.

Gratidão!

“O TODO É MENTE; O universo é mental”
O Princípio do Mentalismo – O Caibalion

RESUMO

A atividade antropogênica gera uma enorme quantidade de poluição atmosférica, deterioração dos solos e contaminação aquática. Os contaminantes emergentes, tais como os antibióticos, são compostos presentes em corpos d'água que apresentam efeitos persistentes e dificuldades de remoção do meio. Estas substâncias são extremamente prejudiciais à saúde humana, levando ao desenvolvimento de microorganismos resistentes e causando potenciais desequilíbrios ambientais. A demanda atual de remediação ambiental tem recebido um notável interesse da humanidade, principalmente por tecnologias sustentáveis. Recentemente, diversos sistemas de remediação utilizando materiais heterogêneos para adsorção e degradações fotocatalíticas têm sido estudados e aplicados em diferentes campos. Devido seu baixo custo, alta disponibilidade ecológica, elevada área superficial, estrutura porosa e grupos funcionais de superfície, biocarvões têm sido extensivamente utilizado como adsorvente em meio aquático e edáfico. A presente Tese visa o desenvolvimento de biocarvões (BC) a partir da carcaça de tilápia (*Oreochromis niloticus*) visando a utilização destes materiais como agente remediador do antibiótico oxitetraciclina (OTC) em meio aquoso. Os biocarvões foram sintetizados em atmosfera inerte de nitrogênio em três diferentes temperaturas de pirólise (400, 600 e 800°C), gerando as amostras BC400, BC600 e BC800, respectivamente. Após este processo, foram submetidos a um processo de redução de granulometria em um moinho de bolas de alta energia. Os biocarvões foram magnetizados em solução alcalina de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pelo método de coprecipitação, formando o semiconductor magnetita (Fe_3O_4) sob a superfície da biomassa pirolisada. A caracterização dos biocarvões foi realizada pelas técnicas de TG/DTG, Raman, FTIR, DRX, XPS, MEV, BET e pH_{PCZ} e estudo do pH. As micrografias de MEV mostraram a presença de micropartículas de dimensão entre 11 e 180 μm . A área superficial BET do BCNM600 ($24,3970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi 1,75 vezes maior que a área do BCT600 ($13,9158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Na espectroscopia FTIR, encontrou-se bandas de absorção associadas à hidroxiapatita (1450 cm^{-1} e 1030 cm^{-1}) e ao colágeno (2930 cm^{-1} e 1620 cm^{-1}) presentes nos biocarvões. A banda em 584 cm^{-1} presentes em BCNM600 e BCNM600 + OTC pode ser atribuído à ligação $\text{Fe}=\text{O}$ das amostras. Os orbitais Fe 2p destas últimas amostras, contendo os picos localizados em 725,0 e 711,3 eV, são relacionados aos cátions Fe^{2+} ($2p_{1/2}$) e Fe^{3+} ($2p_{3/2}$). Os orbitais XPS C 1s do BCT600 apresentam picos de energia de ligação em 285,3 eV, 284,4 eV, 287,1 eV e 289,1 eV que correspondem aos grupos C-C/C-H, C-N, C-O e C=O, respectivamente. Estes três orbitais (N 1s, O 1s e C 1s) certamente estão envolvidos na ligação existente entre os grupos funcionais

do colágeno presente nos biocarvões com o grupo cetona (receptor de elétrons) da estrutura superficial deste. Os picos de difração característicos da hidroxiapatita presente nos biocarvões são encontrados em 25,9°, 31,9° e 49,6° e a fase cristalina da magnetita em 29,2°, 35,7° e 43,4°. A isoterma de adsorção apresentou uma curva tipo III, com histerese H3 (sólido macroporoso). Na espectroscopia Raman, as razões de intensidade relativa (I_D/I_G) para BCT600 e BCNM600 foram de 1,139 e 1,059, respectivamente, sugerindo um menor defeito estrutural e maior grau de grafitação para o BCNM600. No estudo de influência do pH, o valor de 7,50 foi escolhido como ideal. O pH_{PCZ} para BCT600 e BCNM600 foi de 8,58 e 4,35, respectivamente. Uma concentração de 50 mg L⁻¹ de OTC foi otimizada no estudo da dosagem do adsorvato. No estudo de dosagem dos biocarvões, 100 mg de biocarvão foi a quantidade escolhida. Para ambos bioadsorventes, o modelo cinético que o que apresentou o melhor ajuste para dados experimentais foi o de Elovich. Considerando os resultados obtidos pelo ajuste não linear dos dados experimentais, a isoterma de adsorção que apresentou melhor ajuste para os biocarvões foi o modelo Sips. No estudo de reutilização, os biocarvões BCT600 e BCNM600 apresentaram uma %R semelhante, de 52,2% e 54,4%, respectivamente. A termodinâmica de adsorção da OTC para os biocarvões foi avaliada. Devido aos valores negativos de ΔG° , assumiu-se que o processo adsorptivo foi favorável e espontâneo. Os valores negativos de ΔH° entre 20 – 30 kJ mol⁻¹ classificaram a adsorção OTC, para ambos os materiais, como um processo físico e exotérmico. Os valores negativos de ΔS° para BCT600 e positivos para BCNM600 revelaram uma diminuição e um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução, respectivamente. No estudo de fotocatalise heterogênea, o BCT600 apresentou uma %R e q_e de 72,47% e 52,47 mg g⁻¹, respectivamente, e o BCNM600 uma %R e q_e de 70,1% e 66,50 mg g⁻¹. Os biocarvões escolhidos do projeto não apresentaram influência significativa no teste de toxicidade de embriões zebrafish, e as frações coloidais do BCT600 e BCNM600 em suspensão apresentaram (em meio EPA, 96 horas) um potencial zeta e tamanho hidrodinâmico de -22,35 mV e -14,91 mV e de 528,34 nm e 856,60 nm, respectivamente. Estes resultados obtidos evidenciam a viabilidade destes biocarvões frente à remoção adsorptiva e fotocatalítica da oxitetraciclina em soluções aquosas.

Palavras-chave: biomassa, adsorção, antibiótico, piscicultura.

ABSTRACT

Anthropogenic activity generates a huge amount of air pollution, soil protection and water pollution. Emerging contaminants, such as antibiotics, are compounds present in bodies of water that have persistent effects and are difficult to remove from the environment. These substances are extremely harmful to human health, leading to the development of resistant microorganisms and causing possible environmental imbalances. The current demand for environmental remediation brings a notable interest among humanity, mainly in sustainable technologies. Recently, various remediation systems using heterogeneous materials for adsorption and photocatalytic degradations have been extensively trained and applied in different fields. Due to their low cost, high ecological availability, high surface area, porous structure and surface functional groups, biochars have been extensively used as adsorbents in water and soils. The present research project aims to develop functional biochars (BC) from tilapia carcass (*Oreochromis niloticus*) through the use of materials as a remedial agent for the antibiotic oxytetracycline (OTC) in the aquatic environment. The biochars were synthesized in an inert nitrogen atmosphere at three different pyrolysis temperatures (400, 600 and 800°C), generating samples BC400, BC600 and BC800, respectively. After this process, they were subjected to a particle size reduction process in a high-energy ball mill. The biochars were magnetized in an alkaline solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by the co-precipitation method, forming the semiconductor magnetite (Fe_3O_4) under the surface of the pyrolyzed biomass. The morphological, structural and thermal stability characterization of biochars was carried out using TG/DTG, Raman, FTIR, XRD, XPS, SEM, BET and pH_{PCZ} techniques and pH study. SEM micrographs showed the presence of microparticles measuring between 11 and 180 μm . The BET surface area of BCNM600 (24.3970 m^2/g) was 1.75 times greater than the area of BCT600 (13.9158 m^2/g). In FTIR spectroscopy, absorption bands associated with hydroxyapatite (1450 cm^{-1} and 1030 cm^{-1}) and collagen (2930 cm^{-1} and 1620 cm^{-1}) present in biochars were found. The band at 584 cm^{-1} present in BCNM600 and BCNM600 + OTC can be attributed to the Fe=O bond of the samples. The Fe 2p orbitals of these last samples, containing peaks located at 725.0 and 711.3 eV, are related to the Fe^{2+} ($2p_{1/2}$) and Fe^{3+} ($2p_{3/2}$) cations. The XPS C 1s orbitals of BCT600 present binding energy peaks at 285.3 eV, 284.4 eV, 287.1 eV and 289.1 eV that correspond to the C-C/C-H, C-N, C-O and C=O groups, respectively. These three orbitals (N 1s, O 1s and C 1s) are certainly involved in the connection between the functional groups of collagen present in biochars with the ketone group (electron acceptor) of its surface structure. The characteristic diffraction peaks of hydroxyapatite present

in biochars are found at 25.9°, 31.9° and 49.6° and the crystalline phase of magnetite at 29.2°, 35.7° and 43.4°. The adsorption isotherm presented a type III curve, with H3 hysteresis (macroporous solid). In Raman spectroscopy, the relative intensity ratios (I_D/I_G) for BCT600 and BCNM600 were 1.139 and 1.059, respectively, suggesting a smaller structural defect and a higher degree of graphitization for BCNM600. In the pH influence study, the value of 7.50 was chosen as ideal. The pH_{ZPC} for BCT600 and BCNM600 was 8.58 and 4.35, respectively. A concentration of 50 mg L⁻¹ of OTC was optimized in the adsorbate dosage study. In the biochar dosage study, 100 mg of biochar was the quantity chosen. For both bioadsorbents, the kinetic model that presented the best fit to experimental data was Elovich. Considering the results obtained by the nonlinear adjustment of experimental data, the adsorption isotherm that presented the best fit for biochars was the Sips model. In the reuse study, BCT600 and BCNM600 biochars showed a similar %R, of 52.2% and 54.4%, respectively. The adsorption thermodynamics of OTC to biochars were evaluated. Due to the negative values of ΔG° , it was assumed that the adsorptive process was favorable and spontaneous. Negative values of ΔH° between 20 – 30 kJ mol⁻¹ classified OTC adsorption, for both materials, as a physical and exothermic process. The negative values of ΔS° for BCT600 and positive values for BCNM600 revealed a decrease and an increase in randomness at the solid-solution interface, respectively. In the heterogeneous photocatalysis study, BCT600 showed a %R and q_e of 72.47% and 52.47 mg g⁻¹, respectively, and BCNM600 had a %R and q_e of 70.1% and 66.50 mg g⁻¹. The biochars chosen from the project didn't show a significant influence on the toxicity test of zebrafish embryos, and the colloidal fractions of BCT600 and BCNM600 in suspension provided (in EPA medium, 96 hours) a zeta potential and hydrodynamic size of -22.35 mV and -14.91 mV and 528,34 nm e 856,60 nm, respectively. These results suggest the viability of these biochars to adsorptive and photocatalytic removal of oxytetracycline in aqueous solutions.

Keywords: biomass, adsorption, antibiotic, psychoculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura base do antibiótico tetraciclina e suas especiações de acordo com os diferentes substituintes presentes nos grupos R ₁ e R ₂ . Adaptado de Figueroa et al., (2004). ..21	21
Figura 2. Ilustração esquemática da estrutura, estados de ionização da molécula de oxitetraciclina. Adaptado de Shaojun et al., (2008).22	22
Figura 3. Foto do peixe Tilápia do nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>). Disponível em http://www.aquarismopaulista.com/tilapia-oreochromis-niloticus Acesso em 22 de maio de 2023.26	26
Figura 4. Foto do sistema de aquicultura em tanques redes da empresa Tilabrás, em Selvíria/MS. Disponível em: https://tilabras.com.br/pt/fazenda Acesso em 18 de abril de 2024.27	27
Figura 5. Processos de conversão bioquímica da biomassa e seus respectivos produtos. Adaptado de (HAKEEM et al., 2023).29	29
Figura 6. Ilustração das etapas do processo de conversão físico-química da biomassa. Adaptado de DIN et al., 2024.30	30
Figura 7. Número de publicações sobre biocarvão, desde 1993. Fonte: https://www-periodicos-capes-gov-br.ez51.periodicos.capes.gov.br/index.php/buscaador-primo.html39	39
Figura 8. Ilustração das técnicas termoquímicas de conversão da biomassa evidenciando o biocarvão e suas diversas aplicações. Adaptado de Jatou et al., 2023.40	40
Figura 9. Mecanismo de adsorção de uma molécula adsorvente na superfície interna de um adsorvente poroso. Etapa 1: difusão no filme. Etapa 2: difusão nos poros. Etapa 3: fixação nos poros. Adaptado de Tan e Hameed, 2017.43	43
Figura 10. Exemplos de curvas isotérmicas de adsorção. Adaptado de McCabe et al., (1993).46	46
Figura 11. Modelos de isotermas de adsorção adotados atualmente pela IUPAC. Fonte: THOMMES et al., 2015).47	47
Figura 12. Classificação das histereses segundo Thommes et al., 2015.49	49
Figura 13. Ilustração esquemática da partícula de um semicondutor e as reações fotocatalíticas de oxidação/redução que ocorrem na banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Adaptado de Li et al., 2019. Fonte: o autor.56	56
Figura 14. Co-exposição de nanomateriais com produtos químicos orgânicos ou metais presentes no ambiente. O resultado pode ser visto como sinergismo, antagonismo, adição ou outras respostas. O sinergismo e o antagonismo diferenciam-se da adição de concentração (AC) ou das respostas de ação independente (AI) pelo efeito de toxicidade maior (sinergismo) ou menor (antagonismo) do que o esperado, considerando a soma dos efeitos dos componentes individuais da mistura. Fonte: Martinez et al., 2022.59	59
Figura 15. Número de publicações “biochar + toxicity + zebrafish, desde 2020. Fonte: https://www-periodicos-capes-gov-br.ez51.periodicos.capes.gov.br/index.php/buscaador-primo.html Acesso em: 24 de abril de 2024.61	61
Figura 16. Foto das carcaças de tilápia geradas pela empresa <i>Best Fish</i> , fonte do resíduo utilizado no projeto. Fonte: o autor.63	63
Figura 17. Resíduo de carcaça de tilápia após o processo de secagem e trituração. Fonte: o autor.64	64
Figura 18. Forno tubular utilizado na pirólise da biomassa. Fonte: o autor.65	65

Figura 19. Moinho de alta energia modelo Retsch – Emax (A) utilizada no processo de moagem. Cadinhos de aço inox (B) e esferas de aço inoxidável (C). Fonte: o autor.	66
Figura 20. Foto da reação de magnetização em ultrassom. Fonte: o autor.....	67
Figura 21. Reator fotocatalítico utilizado nos experimentos. Fonte: o autor.....	77
Figura 22. Curvas TG/DTG de carcaça de tilápia medidas em atmosfera inerte de N ₂ (A) e oxidante (B).....	80
Figura 23. Curvas TG/DTG dos biocarvões produzidos a 600°C (BC600, BCT600 e BCNM600) com suas derivadas correspondentes.....	82
Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 μm) dos biocarvões BC400, BCT400 e BCNM400.	84
Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 μm) dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600.	85
Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 μm) dos biocarvões BC800, BCT800 e BCNM800.	86
Figura 27. Histogramas dos biocarvões BC400, BCT400 e BCNM400, evidenciando o tamanho médio das partículas.....	87
Figura 28. Histogramas dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600, evidenciando o tamanho médio das partículas.....	88
Figura 29. Histogramas dos biocarvões BC800, BCT800 e BCNM800, evidenciando o tamanho médio das partículas.....	89
Figura 30. Tamanho médio das partículas dos biocarvões sintetizados no projeto.	90
Figura 31. Espectrogramas de infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos biocarvões antes da adsorção de OTC (BC600, BCT600, BCNM600) e depois da adsorção (BCT600 + OTC e BCNM600 + OTC).....	92
Figura 32. Espectrogramas de infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos biocarvões BCT600 (A) e BCM600 (B) na presença e ausência de OTC.	92
Figura 33. Espectros Raman dos biocarvões BC600, NBC600 e NMBC600.....	93
Figura 34. Difrátogramas de Raios-X das amostras de carcaça de tilápia (CT) e dos biocarvões BC400, BC600 e BC800.	94
Figura 35. Difrátogramas de Raios-X dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600.....	95
Figura 36. Espectros XPS de alta resolução do BCT600 com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2, (C) P 2p, (D) O 1s e (E) C 1s.	97
Figura 37. Espectros XPS de alta resolução do BCT600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s e (E) C 1s.	98
Figura 38. Espectros XPS de alta resolução do BCNM600 com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s, (E) C 1s e (F) Fe 2p.....	100
Figura 39. Espectros XPS de alta resolução do BCNM600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s, (E) C 1s e (F) Fe 2p.....	101
Figura 40. Gráfico da capacidade de adsorção de OTC no equilíbrio (q _e) em função do tempo de reação. Concentração OTC = 50 mg L ⁻¹ , Volume = 100 mL, pH = 7,5. Massa biocarvão = 100 mg, Temperatura = 20°C, Concentração residual OTC = 380 nm (espectrofotometria UV-Vis).	103
Figura 41. Diferentes biocarvões utilizados na remoção de OTC (100 mg de adsorvente, 50 mg L ⁻¹ de concentração de adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), 20 °C, 24 h de reação).....	104

Figura 42. Efeito da dosagem dos biocarvões: (A) BCT600 e (B) BCNM600 (12.5 – 100 mg do adsorvente, 50 mg L ⁻¹ de concentração OTC, pH 7.5 ± 0.5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C.	106
Figura 43. Efeito da concentração de OTC: (A) BCT600 and (B) BCNM600 (100 mg de adsorvente, 10 - 100 mg L ⁻¹ de OTC, pH 7.5 ± 0.5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C.	108
Figura 44. Gráfico do pH _{final} em função do pH _{inicial} dos biocarvões BCT600 (A) e BCNM600 (B).	109
Figura 45. Efeito do pH na adsorção de oxitetraciclina para o BCT600 (A) e BCNM600 (B).	111
Figura 46. Ilustração da hipótese do mecanismo de atração eletrostática entre os biocarvões BCT600 e BCNM600 e a molécula de OTC em pH em torno 7,5. Fonte: o autor.	111
Figura 47. Ilustrações esquemáticas das rota sintéticas e possíveis mecanismos de adsorção/interação entre o BCT600 (A) e o BCNM600 (B) com a oxitetraciclina (OTC). Adaptado de Zhang et al., 2022. Fonte: o autor.	113
Figura 48. Curva cinética para a adsorção de OTC: (A) BCT600 and (B) BCNM600 (100 mg do adsorvente, 10 - 100 mg L ⁻¹ de concentração inicial do adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20°C.	116
Figura 49. Curvas isotérmicas para a adsorção de OTC em diferentes temperaturas: (A) BCT600 e (B) BCNM600 (100 mg of adsorvente, 50 mg L ⁻¹ de OTC, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL.	119
Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os biocarvões BC600 (A), BCT600 (B) e BCNM600 (C).	121
Figura 51. Desempenho de reutilização dos biocarvões BCT600 e BCNM600.	123
Figura 52. Gráficos da %R e q _e em função do tempo para BCT600 (A) e BCNM600 (B). Degradação da concentração OTC em função do tempo para BCT600, BCNM600 e fotólise da OTC (C). Coeficientes angulares de t/q _e vs tempo de reação (min/mg g ⁻¹) (D). 100 mg of adsorvente, 50 mg L ⁻¹ de OTC, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA). Temperatura = 26°C. Tempo de equilíbrio de adsorção (escuro) = 24 h. Tempo fotocatalíse: 2 h.	124
Figura 53. Caminhos reacionais da fotocatalíse heterogênea da OTC proposto por Ye et al., (2018). Adaptado de Ye et al., 2019. Fonte: o autor.	125
Figura 54. Porcentagem de remoção do carbono orgânico total da OTC utilizando os biocarvões BCT600, BCNM600 e fotólise na ausência e presença de irradiação de luz visível.	126
Figura 55. Avaliação da sobrevivência dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L ⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCNM600).	127
Figura 56. Estudo do crescimento dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L ⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCNM600).	128
Figura 57. Avaliação da eclosão dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L ⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCNM600).	128
Figura 58. Avaliação da deformação dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração de 1, 10 e 100 mg L ⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCNM600).	129

Figura 59. Avaliação da decantação das suspensões de BCT600 e BCNM600 em meio de água ultrapura (ÁGUA) e água reconstituída (EPA) via UV-Vis. Suspensão de 100 mg L ⁻¹ mantidas em condições estáticas. Medição nos intervalos de 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 horas. $\lambda = 360$ nm.....	130
Figura 60. Estudo da absorbância das suspensões de BCT600 e BCNM600 em meio de água ultrapura (ÁGUA) e água reconstituída (EPA) em função do tempo de 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 horas. Suspensão de 100 mg L ⁻¹ , mantida em condições estáticas. $\lambda = 360$ nm.	131
Figura 61. Curva analítica da OTC utilizada nos experimentos adsorptivos, cinéticos e isotérmicos.....	135
Figura 62. Curva analítica da OTC utilizada nos experimentos de fotocatalise heterogênea.	136
Figura 63. Espectro de irradiação da lâmpada LED de 50W utilizada nos experimentos de fotocatalise heterogênea, abrangendo a região do comprimento de onda visível (entre 452 e 566 nm).....	137
Figura 64. Espectro de varredura UV-Vis das suspensões dos biocarvões BCT600 e BCNM600, realizados entre 200 a 1000 nm.	138
Figura 65. Sistema de rack automatizado utilizado no acasalamento e manutenção dos embriões zebrafish do projeto. Fonte: o autor.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características adsorptivas e pirolíticas de diferentes biocarvões no processo de adsorção da oxitetraciclina.	23
Tabela 2. Os modelos cinéticos, suas formas lineares e tipos de gráficos para calcular os parâmetros de cada modelo. Adaptado de Anil et al., 2020.	46
Tabela 3. Rendimentos dos biocarvões obtidos em função da temperatura de pirólise. Tempo de residência: 1 hora. Razão de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ . Atmosfera de N ₂	81
Tabela 4. Composição química da superfície dos materiais.	96
Tabela 5. Orbitais N 1s e O 1s com seus grupos, energias de ligação e porcentagem de contribuição individuais.	102
Tabela 6. Valores da porcentagem de remoção (%R) e capacidade de adsorção de OTC no equilíbrio (q _e) dos biocarvões adsorventes.	104
Tabela 7. Modelos cinéticos para a adsorção de OTC utilizando BCT600 e BCNM600 (100 mg de adsorvente, 10 a 100 mg L ⁻¹ de concentração de adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C.	113
Tabela 8. Parâmetros do equilíbrio de adsorção da OTC utilizando os biocarvões BCT600 e BCNM600: 100 mg of adsorvente, 50 mg L ⁻¹ da concentração de OTC, volume de 100 mL, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), de 20 a 50 °C.	117
Tabela 9. Parâmetros estruturais dos materiais analisados por isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	121
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos frente à adsorção de OTC pelos biocarvões BCT600 e BCMN600.	122
Tabela 11. Valores de %R, q _e , constante e R ² da cinética de pseudo-segunda ordem.	126
Tabela 12. Valores do potencial zeta (com seus respectivos desvios padrões) dos biocarvões BCT600 e BCNM600 em suspensão coloidal.	132
Tabela 13. Equação da reta para concentração em mg L ⁻¹ , LD e LQ.	135
Tabela 14. Equação da reta para concentração em mg L ⁻¹ , LD e LQ.	136
Tabela 15. Valores do tamanho hidrodinâmico (com seus respectivos desvios padrões) dos biocarvões BCT600 e BCNM600 em suspensão coloidal, obtidos em água ultrapura (ÁGUA) e em meio EPA.	139

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET: Brunauer, Emmett e Teller
CH₄: Metano
CO: Monóxido de carbono
CO₂: Dióxido de carbono
CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CTC: Clorotetraciclina
DRX: Difractometria de Raios-X
FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HTC: Carbonização hidrotérmica
HTG: Gaseificação hidrotérmica
HTL: Liquefação hidrotérmica
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
N₂: Gás nitrogênio
NO_x: Óxidos de nitrogênio
OTC: Oxitetraciclina
pH: Potencial hidrogeniônico
PPO: Pseudo-primeira ordem
POA: Processos oxidativos avançados
PSO: Pseudo-segunda ordem
SC: Semicondutor
SO_x: Óxidos de enxofre
t: Tempo
T: Temperatura
TET: Tetraciclina
XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
E_{bg}: Energia de band gap
e⁻: elétron
h⁺: lacuna
ΔH^o: Variação da entalpia padrão
ΔG: Variação da energia livre de Gibbs
ΔG^o: Variação da energia livre de Gibbs padrão
K_e: constante de equilíbrio
O₂^{•-}: radical superóxido
HO[•]: radical hidroxila
pH_{PCZ}: pH do Ponto de Carga Zero
q_e: capacidade de adsorção no equilíbrio
ΔS^o: Variação de entropia padrão
%R: Porcentagem de remoção

SUMÁRIO

RESUMO	VII
MOTIVAÇÃO.....	18
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. ANTIBIÓTICOS	20
1.1.2. Oxitetraciclina	21
1.2. BIOMASSA.....	24
1.2.1. Tilápia do Nilo (Oreochromis Niloticus).....	26
1.3. TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA	28
1.3.1. Conversão Bioquímica	28
1.3.2. Conversão Físico-Química	29
1.3.3. Conversão Termoquímica.....	30
1.4. ADSORÇÃO	42
1.4.1. Definição geral	42
1.4.2. Fundamentos da Adsorção	42
1.4.3. Cinética de Adsorção.....	44
1.4.4. Isotermas de Adsorção.....	46
1.5. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	52
1.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	54
1.7. TOXICIDADE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS.....	58
2. OBJETIVOS.....	62
2.1. Objetivo Geral.....	62
2.2. Objetivos Específicos	62
3. METODOLOGIA	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5. CONCLUSÕES.....	133
APÊNDICES	134
REFERENCIAS	141

MOTIVAÇÃO

Diante da enorme demanda de remediação ambiental em decorrência da atividade antropogênica (poluição atmosférica, deterioração dos solos e contaminação aquática), tecnologias sustentáveis tem recebido um notável interesse da humanidade. O descarte de substâncias tóxicas, esgotos industriais e domésticos e diversos bioresíduos interferem negativamente em vários ecossistemas aquáticos. Recentemente, diversos sistemas de remediação utilizando materiais heterogêneos para adsorção e degradações catalíticas estão sendo extensamente estudados e aplicados em diferentes campos, tais como descontaminação dos solos (YANG et.al, 2018), sequestro de carbono (XHANG e TANG et al., 2023) e tratamento de águas (DAI et al., 2022), entre outros. Os contaminantes emergentes são compostos presentes em corpos d'água que apresentam efeitos persistentes e dificuldades de remoção do meio. Estas substâncias são extremamente prejudiciais à saúde humana, levando ao desenvolvimento de microorganismos resistentes e causando potenciais desequilíbrios ambientais (SCHMITT et al., 2006; MÓDENES et.al, 2021).

Os antibióticos são fármacos de grande valia para o corpo humano no combate à doenças bacterianas e protegem com ótima eficácia a vida e a saúde humana e animal (DUAN et al., 2017). Dentre essa classe de fármacos, um antibiótico de largo espectro é a oxitetraciclina (OTC), amplamente utilizada devido ao seu efeito clínico significativo em doenças intestinais e respiratórias em animais. No entanto, sua baixa absorção metabólica pelos organismos e alta inserção deste no meio aquático torna preocupante sua vasta utilização (ZHAO-JUN et al., 2019; RABØLLE e SPLIID, 2000). Desta forma, é de suma importância explorar a soluções eficazes para remover OTC de sistemas fluviais.

O biocarvão, um material pirogênico a base de carbono obtido sob condições limitadas de oxigênio, têm obtido uma ampla atenção e inspirado uma vasta investigação para explorar suas propriedades intrínsecas e versáteis no processo de remediação ambiental [AHMAD et.al, 2014; IGALAVITHANA et.al, 2017). Emergindo como um material sustentável, acessível e derivado de resíduos de biomassa, o biocarvão pode ser aplicado no campo da agricultura, meio ambiente e biorefinarias. Estas substâncias surgem como uma alternativa para substituir materiais a base de nanoestruturas de carbono, que geralmente são caros, com intensos procedimentos de síntese e de baixa produtividade (XIONG et.al, 2017; JATOI el at.,2023; LEHMANN e JOSEPH, 2009).

A utilização ambiental de biocarvão demonstra ser um ótimo material para retenção de nutrientes e contaminantes, de forma que sua alta área superficial e elevada estrutura porosa fornecem uma eficiente imobilização de vários metais e poluentes orgânicos (ZAMA et.al, 2017; AHMAD et al., 2014). No entanto, sua viabilidade econômica está fortemente associada às características e custos do adsorvente, podendo até mesmo comprometer sua aplicação. Portanto, os estudos atuais buscam alternativas aos adsorventes comerciais usando biomassas de baixo custo, como fontes agrícolas, industriais, florestais e outras fontes residuais (AHMAD et al., 2014; BRIDGWATER et al., 2012; CHA et. al, 2016).

Além dos processos de adsorção utilizando biocarvões, os Processos Oxidativos Avançados (POA's), tais como o método que envolve a irradiação ultravioleta (RAHMAH et al., 2017), peróxido de hidrogênio (ESPLUGAS et al., 2002) e a fotocatalise heterogênea (PELOSATO et al., 2022; AHMED e HAIDER, 2018), também tem sido extensivamente utilizado no tratamento de águas residuárias. Isso acontece porque os radicais hidroxila (HO^\bullet) gerados são pouco seletivos e podem oxidar diversas substâncias orgânicas que estejam presentes no meio aquoso [KISCH, 2015; SILVA, 2019; AHMED e HAIDER, 2018). Portanto, a elaboração de compósitos híbridos a base de biocarvão e materiais fotocatalíticos é uma boa alternativa na tentativa de melhorar o poder adsorativo e catalítico frente a remoção de oxitetraciclina.

Atualmente, a maior parte da destinação final dos resíduos da piscicultura é direcionada para a fabricação de rações orgânicas animais ou descartada em sistemas de compostagens. O acúmulo de tais resíduos orgânicos em corpos d'água pode resultar em um impacto ambiental e riscos para a saúde. Deste modo, oferecer alternativas viáveis na valorização do resíduo da piscicultura é de grande valia num contexto sustentável global. Percebendo a elevada necessidade de remediação de contaminantes emergentes oriundos do sistema de produção da piscicultura, torna-se urgente a elaboração de projetos viáveis e sustentáveis que visem à remoção destes poluentes aquáticos. A literatura vigente não apresenta métodos de utilização de biocarvão oriundo de carcaça de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) hibridizado com o semicondutor magnetita visando a adsorção e fotocatalise heterogênea da oxitetraciclina em água. Associar a adsorção deste antibiótico com métodos fotocatalíticos se mostra um caminho muito promissor, sustentável e barato frente à uma sociedade cada vez mais focada em alternativas tecnológicas que não agridam o ecossistema.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ANTIBIÓTICOS

Antibióticos são intensamente utilizados na pecuária intensiva e na aquicultura como aditivos para alimentação animal visando o tratamento de doenças infecciosas, o que acarreta em graves problemas ambientais. (SÖREN, 2003). Estima-se que entre 100.000 e 200.000 toneladas de antibióticos são usadas anualmente em todo o mundo, com mais de um quarto sendo usado na China (CHENG et al., 2016). Um fato preocupante é que entre aproximadamente 30 a 90% das doses destes antibióticos que não foram metabolizados podem ser excretadas no ambiente aquático em sua forma original (RABØLLE e SPLIID, 2000). Estes compostos entram no meio ambiente a partir da decomposição do esterco animal e lodo de esgoto no solo, podendo estar disponíveis para absorção pelas plantas existentes (PATRICK, 2002).

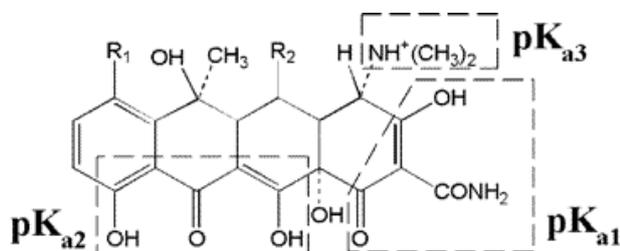
A exposição a longo prazo a antibióticos de baixo nível levou ao surgimento de resistência aos medicamentos entre micróbios patogênicos e na formação de resistências cruzadas e múltiplas em organismos (SCHMITT et al., 2006). Portanto, é de grande importância compreender a ocorrência, o destino, o transporte e a transformação de antibióticos no meio ambiente (SARMAH et al., 2006).

Os antibióticos podem ser degradados nos ambientes através de vários caminhos. A degradação dos antibióticos é um processo de conversão de macromoléculas em pequenos compostos moleculares a partir de processos biológicos ou não biológicos. No entanto, é difícil ocorrer uma degradação completa dos antibióticos no meio ambiente. Frequentemente, os antibióticos são degradados e formam uma série de metabólitos que induzem uma poluição secundária. Os metabólitos secundários geralmente apresentam maiores toxicidades do que os compostos originais, até atingir uma degradação completa da sua molécula. As vias de degradação da OTC incluem: fotodegradação, oxidação, degradação e hidrólise (degradação não biológica) e degradação vegetal e microbiana (biodegradação) (ZHAO-JUN et al., 2019).

1.1.1. Tetraciclina

Tetraciclina é um grupo de antibióticos naturais ou semi-sintéticos usados no tratamento de um amplo espectro de bactérias tanto gram-negativas quanto gram-positivas. Todos os antibióticos da classe das tetraciclina possuem uma estrutura base comum e, de

acordo com os substituintes presentes nos grupos R_1 e R_2 da molécula, podem ser descritos como oxitetraciclina (OTC), tetraciclina (TET) e clorotetraciclina (CTC) (FIGUEROA et al., (2004). A estrutura base do antibiótico tetraciclina e suas especiações de acordo com os diferentes substituintes está evidenciada na Figura 1.



Antibiotic	R_1	R_2	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
OTC	H	OH	3.57	7.49	9.88
TET	H	H	3.3	7.7	9.7
CTC	Cl	H	3.6	7.52	9.88

Figura 1. Estrutura base do antibiótico tetraciclina e suas especiações de acordo com os diferentes substituintes presentes nos grupos R_1 e R_2 . Adaptado de Figueroa et al., (2004).

1.1.2. Oxitetraciclina

A oxitetraciclina (Terramicina®) é um dos antibióticos mais utilizados no mundo (WANG et al., 2019; WATKINSON et al., 2007). O nível de concentração geralmente relatado para resíduos OTC em água persiste entre nanograma por litro para micrograma por litro (WATKINSON et al., 2007). No entanto, em águas residuais hospitalares e farmacêuticas, os níveis de concentração de OTC podem atingir cerca de 100 a 500 mg L⁻¹ (LARSSON et al., 2007). Devido à sua acessibilidade, disponibilidade e eficiência, a OTC é amplamente utilizada não apenas na pecuária terrestre, mas também na aquicultura (ZHAO-JUN et al., 2019).

A molécula de OTC possui três equilíbrios de ionização com valores de pKa de 3,57, 7,49 e 9,88 e quatro estados ionizados (FIGUEROA et al., 2004 e SHAOJUN et al., 2008). A Figura 2 abaixo ilustra as estruturas e estados de ionização da molécula de OTC.

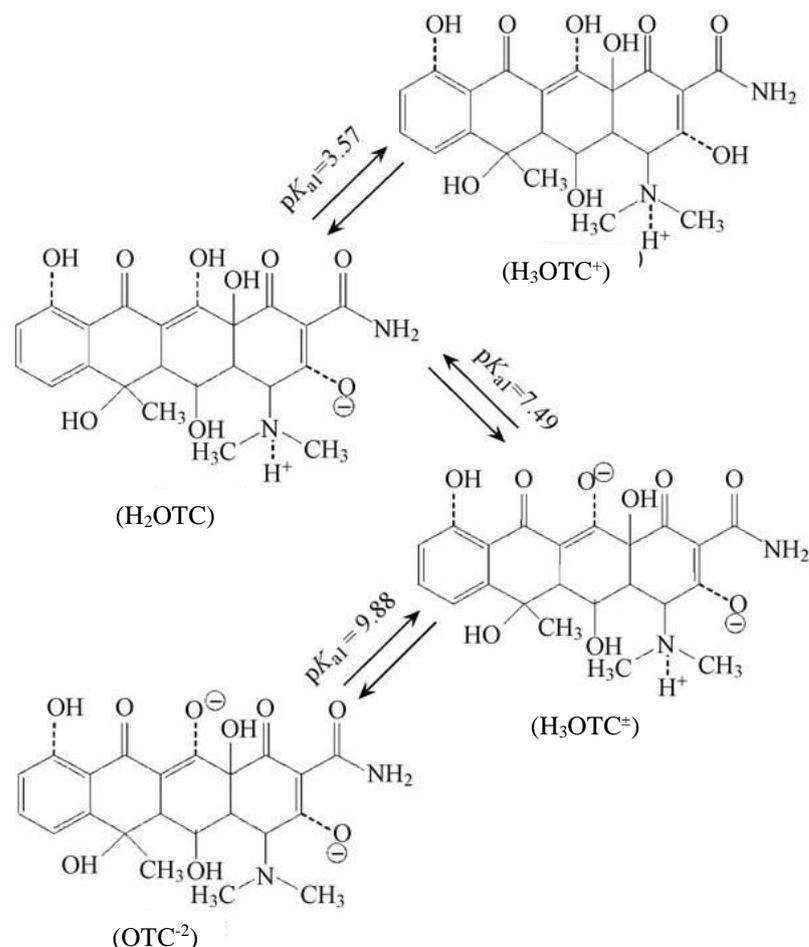


Figura 2. Ilustração esquemática da estrutura, estados de ionização da molécula de oxitetraciclina. Adaptado de Shaojun et al., (2008).

Desta forma, de acordo com Figueroa et al., (2004) e também por estudos conduzidos por Shaojun et al., (2008), a OTC pode existir em 3 formas gerais, sendo elas descritas como:

- Forma catiônica (**H₃OTC⁺**) → quando $\text{pH} < 3,57$
- Forma neutra e anfótera (**H₂OTC ou H₃OTC[±]**) → quando $3,57 < \text{pH} < 7,49$
- Forma aniônica (**OTC²⁻**) → quando $\text{pH} > 7,49$

O pH da solução afeta diretamente tanto a carga superficial do adsorvente quanto as formas iônicas dos adsorvatos, influenciando diretamente do processo de adsorção (ZHANG et al., 2022). Além disso, a concentração hidrogeniônica do meio também influi no espectro de absorvância da OTC, onde um pH neutro (em torno de 7,0) absorve entre 350 e 400 nm, tendo um pico em torno de 380 nm (SHAOJUN et al., 2008). A fotodegradação solar é considerada como um dos importantes métodos de degradação de antibióticos (ANDREOZZI et al., 2003).

Além disso, uma ampla presença de algumas substâncias, tais como de matéria orgânica dissolvida e nitrato, em ambientes aquáticos naturais podem influenciar o comportamento de fotólise dos antibióticos (SHAOJUN et al., 2008).

Um estudo de Shen e colaboradores (2014) descobriram que as concentrações de OTC, TTC e CTC em esterco de suínos foram 2,98, 3,00 e 4,62 mg kg⁻¹, respectivamente. A OTC também está sendo detectada em ambientes aquáticos e edáficos. Martínez-carballo et al., (2007) detectaram em águas superficiais austríacas uma contaminação de OTC na faixa de 46,91 mg L⁻¹. Wu et al., (2015) relataram que a concentração de OTC atingiu 425,1 ng L⁻¹ nos lixiviados em Xangai, na China, sendo este o mais alto nível dentre as classes de antibióticos estudadas (sulfonamidas, quinolonas, tetraciclina, macrolídeos e cloranfenicol). Jacobsen et al., (2004) relataram uma concentração residual de OTC de 5,6 µg kg⁻¹ encontrada em solos. Apesar das baixas concentrações, a frequente presença deste antibiótico pode causar resistência em populações bacterianas (SCHMITT et al., 2006) e promover a produção de genes resistentes a antibióticos (XU et al.; 2016). Portanto, é de extrema necessidade a realização de um tratamento eficaz de OTC de águas residuais antes de serem descartadas no meio ambiente.

Devido à sua simples preparação e operação, baixo custo, alta eficiência, baixo risco e boa capacidade de reutilização, a técnica de adsorção tem sido considerada como um dos métodos de tratamento mais promissores e eficazes para remoção de contaminantes emergentes, sendo o biocarvão um dos principais bioadsorventes utilizados na atualidade (DIN et al. 2014; CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; LEHMANN e JOSEPH, 2009; BIOCHAR, 2018; JATOI et al., 2023).

A Tabela 1 a seguir mostra as características adsorptivas e pirolíticas de diferentes biocarvões no processo de adsorção da oxitetraciclina.

Tabela 1. Características adsorptivas e pirolíticas de diferentes biocarvões no processo de adsorção da oxitetraciclina.

BIOMASSA	Técnica de conversão	Temperatura de conversão (°C)	Contaminante	Temperatura de Adsorção (°C)	Capacidade de remoção (mg g ⁻¹)	pH de Adsorção	Isoterma	Referência
Celulose	Pirólise assistida por microondas	600	Oxitetraciclina	25	85,9	2,3	-	ZHANG et al., (2023)
Palha de tomate	Pirólise lenta	300	Oxitetraciclina	30	63	5,5	Freundlich	JIA et al., 2013
Casca de castanha	Pirólise intermediária	700	Oxitetraciclina	30	95	6,6	Freundlich	DAI et al., 2022
Espigas de milho	Pirólise lenta	600	Oxitetraciclina	30	41	7,0	Freundlich	FAN et al., 2022
Bamboo	Combustão	800	Oxitetraciclina	25	151	5,5	Langmuir	FENG et al., 2021

Talos de algodão	Pirólise lenta	600	Oxitetraciclina	25	21,8	3,0	Freundlich	GU et al., 2021
Casca de coco	Pirólise lenta	800	Oxitetraciclina	25	196,7	5,0	Langmuir	LI et al., 2021
Folhas de couve-flor	Pirólise lenta	500	Oxitetraciclina	25	33,31	7,0	Langmuir	WANG et al., 2019

Assim, considerando a composição complexa e de grande quantidade de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica coexistente em águas ambientais e residuais, Fan et al., (2023) realizaram um estudo relevante para investigar os efeitos da interferência dos íons nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e cálcio (Ca^{2+}) e dos antibióticos estradiol e sulfametoxazol sobre a remoção de OTC por um biocarvão de espiga de milho (pirolisado a 600°C). O estudo indicou que os íons NO_3^- e NH_4^+ pouco interferiram na adsorção de OTC. O mesmo efeito foi relatado para os íons HPO_4^{2-} e Ca^{2+} . No entanto, a presença dos antibióticos sobre o processo adsorptivo foi mais relevante, onde a capacidade de adsorção da OTC foi reduzida de 41 mg g^{-1} para $18,58 \text{ mg g}^{-1}$. Este fato indica uma competição entre os antibióticos e a OTC pelo sítio de adsorção (FAN et al. 2023).

Devido sua resistência à degradação por microorganismos, os processos tradicionais de tratamento de águas residuais apresentam uma dificuldade em degradar a OTC (TATARCHUK et al., 2022). Assim, uma compreensão clara dos mecanismos de degradação e da toxicidade da OTC são muito úteis para avaliar os riscos ecológicos da OTC no meio ambiente. (ZHAO-JUN et al., 2019). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária determina uma inspeção para resíduos de OTC com limite máximo de resíduos (LMR) de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ em peixes (BRASIL, 2018).

1.2. BIOMASSA

Definição Geral

A combustão de combustíveis fósseis emite dióxido de carbono (CO_2), o que causa o aquecimento global e alterações climáticas, bem como a produção de poluentes como os óxidos de enxofre e nitrogênio (CHA et al., 2016). A limitação da disponibilidade dos combustíveis fósseis, o aumento do preço do petróleo e o aumento da pressão ambiental global exigem o desenvolvimento de alternativas energéticas sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis convencionais. Materiais orgânicos originários de compostos carbonáceos ou complexos de matéria orgânica/inorgânica são coletivamente referidos como biomassa (DIN et al., 2024; CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

As plantas crescem através da fotossíntese, absorvendo CO₂ atmosférico e produzindo carboidratos que formam os blocos de construção da biomassa e da própria vida na Terra. A água e a luz solar são os outros dois ingredientes principais da fotossíntese, que normalmente convertem menos de 1% da energia disponível na luz solar em energia química. Quando a biomassa queima, ela libera de volta para a atmosfera CO₂ que as plantas absorveram recentemente, ou seja, a queima de biomassa não aumenta o volume total de CO₂ do planeta. Portanto, a biomassa é considerada uma fonte importante de carbono neutro combustível. Para considerar a neutralidade carbonácea de um processo, na cadeia global da biomassa precisam ser considerados fatores como cultivo, colheita, secagem, armazenamento, transporte e processamento. Estas variáveis representam um custo significativo em termos de necessidades energéticas e emissões de CO₂ (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

A biomassa causa também menos efeitos adversos sobre o atmosfera, pois contém uma quantidade reduzida de enxofre e nitrogênio em sua composição, resultando em menores teores de emissão de SO_x e NO_x quando comparado aos combustíveis fósseis (CHA et al., 2016). A biomassa geralmente contém níveis mais elevados de oxigênio do que os combustíveis fósseis. Vestígios minerais como potássio e sódio podem causar incrustações nas caldeiras. O excesso de cloro leva à corrosão e a sílica causa desgaste excessivo ao equipamento de fresagem (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; ADAMS et al., 2018).

A biomassa desempenha um papel fundamental no processo de solução energética sustentável. Sua utilização para produção de biocarvão modificou o uso e manejo do solo. Os impactos da adição de biocarvão nos solos incluem o aumento da produtividade (ou seja, redução da área de terra necessária para a produção de alimentos) e a agregação de valor em resíduos anteriormente irrelevantes, induzindo assim a conversão de terras de baixa fertilidade em solos viáveis para a agricultura (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

Desse modo, dependendo da origem da produção, a biomassa pode ser classificada em diferentes grupos, incluindo: biomassa agrícola, resíduos florestais e de processamento de madeira, culturas energéticas dedicadas (culturas cultivadas exclusivamente para energia), lodo de esgoto, restos de produtos anaeróbicos, resíduos animais, industriais, municipais e alimentares. A biomassa também pode ser classificada com base na sua composição química, como carboidratos, lignina, óleos essenciais, óleos vegetais, gorduras animais e resinas naturais, etc (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; LAGO et al, 2019, TRIPATHI et al., 2016). Diferentes tipos de algas e plantas aquáticas formam outra classe de biomassa chamada

biomassa aquática. As biomassas aquáticas incluem macroalgas, microalgas, algas marinhas, algas, aguapé, resíduos de peixes e plantas aquáticas (LAGO et al, 2019).

1.2.1. Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*)

O peixe representa uma importante fonte de proteína animal em todo o mundo, representando globalmente cerca de 17% da ingestão de proteínas. Em 2020, a produção global de pescados (excluindo algas) foi de 90,3 milhões de toneladas, sendo 78,8 milhões de toneladas provenientes de águas marinhas e 11,5 milhões de toneladas provenientes de águas interiores. Considerando a produção em águas interiores, a Tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) contribuiu significativamente no processo produtivo global, ocupando o terceiro lugar com 4,4 milhões de toneladas (FAO, 2022).

A tilápia do nilo é um peixe africano da família Cichlidae (Figura 3). Sua alta tolerância às condições ambientais e boa capacidade de aceitar rações formuladas e naturais a tornam economicamente viável (TESFAHUN e TEMESGEN, 2018).



Figura 3. Foto do peixe Tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). Disponível em <http://www.aquarismopaulista.com/tilapia-oreochromis-niloticus> Acesso em 22 de maio de 2023.

A tilápia é cultivada em mais de 80 países com diferentes sistemas produtivos, que vão desde sistemas artesanais até sistemas intensivos (NORMAN-LOPEZ e BJØRNDAL, 2009). No Brasil, a aquicultura em gaiolas emergiu como uma tecnologia viável para a produção de tilápia em grandes reservatórios hidrelétricos. No interior do estado de São Paulo (Ilha Solteira/SP), estão sendo estudados a implantação de “Parques Aquícolas”, que são corpos

hídricos instituídos para o desenvolvimento da aquicultura, que poderão conter diversas áreas a serem arrendadas para a aquicultura em tanques redes. O tratamento dos resíduos destes sistemas é uma questão fundamental na preocupação ambiental da aquicultura em tanques redes (DAVID et al., 2015). Portanto, as aquiculturas devem ser cada vez mais planejadas e concebidas de uma forma responsável que minimize tanto quanto possível os impactos negativos na qualidade da água (CRIPPS e KUMAR, 2013). A Figura 4 evidencia o sistema de aquicultura em gaiolas (tanques redes) da empresa Tilabrás, na cidade de Selvíria/MS, no reservatório da UHE Jupia, no Rio Paraná.



Figura 4. Foto do sistema de aquicultura em tanques redes da empresa Tilabrás, em Selvíria/MS. Disponível em: <https://tilabras.com.br/pt/fazenda> Acesso em 18 de abril de 2024.

Após a remoção das partes comestíveis, uma tilápia viva gera em torno de 69% em massa (m/m) de carcaça residual, que é processada e transformada em farinha e óleo (entre 36 e 40%). Estes subprodutos são consumidos pela indústria de ração animal (cominuação pessoal – Coordenador da Fábrica de Farinha e Óleo, empresa Tilabrás- Buritama/SP). Neste contexto, a sustentabilidade é um fator crucial para o pleno desenvolvimento e compromisso ambiental, social e econômico de qualquer processo produtivo. Visando uma economia circular e sustentável, a utilização de biomassas de baixo custo, produção viável e de fácil acesso é um importante caminho rumo à remediação de contaminantes emergentes oriundos da aquicultura. As diversas tecnologias para conversão da biomassa, inclusive do biocarvão, será relatado no tópico seguinte.

1.3. TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em diversas formas úteis de energia utilizando diferentes processos (tecnologias de conversão). Bioenergia é o termo usado para descrever a energia derivada de matérias-primas de biomassa. Várias etapas de processamento são necessárias para converter a biomassa bruta em energia, de modo que estão disponíveis três principais tecnologias de processo: bioquímica, físico-química e termoquímica (DIN et al., 2024). A conversão bioquímica abrange dois processos principais: digestão anaeróbica e fermentação. A conversão físico-química consiste principalmente em processos de extração e esterificação, em que biomassas são esmagadas para a extração do óleo. Para as rotas de conversão termoquímica, as principais opções de processos são: combustão, gaseificação, pirólise, torrefação e processamento hidrotérmico (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; ADAMS et al., 2018; DIN et al., 2024).

Diversos fatores afetam a escolha do processo de conversão, incluindo o tipo, a quantidade e as características da matéria-prima da biomassa original, regulamentos ambientais, economia, localização e fatores específicos do projeto. Geralmente a disponibilidade da matéria-prima e o tipo de energia desejada determina a rota sintética do processo (ADAMS et al., 2018). As tecnologias de conversão da biomassa serão descritas a seguir.

1.3.1. Conversão Bioquímica

Os processos bioquímicos mais utilizados na conversão da biomassa são: hidrólise enzimática, fermentação microbiana e digestão aeróbica e anaeróbica (HAKEEM et al., 2023). A fermentação e biometanação são geralmente considerados os métodos bioquímicos mais ambientalmente sustentáveis, com baixos requisitos de energia e condições operacionais mais amenas do que os processos termoquímicos. No entanto, os processos biológicos são geralmente lentos e com mecanismos de conversão complexos. Porém, existe uma melhoria constante nas técnicas de conversão bioquímica para coproduzir combustíveis e produtos químicos de valor agregado utilizando agentes microbianos projetados, microrganismos robustos e resistentes à toxicidade e, bem como outros processos de bioconversão auxiliados. Por exemplo, a digestão anaeróbica de substratos orgânicos complexos, como por exemplo esterco de galinha, biomassa de algas, resíduos de alimentos e lodo de esgoto podem ser auxiliados por meio da adição de biocarvão para aumentar a produção de biogás metano,

neutralizar a liberação de compostos tóxicos, regular o pH e fornecer nutrientes extras e abrigo para microrganismos (QIU et al., 2019; HAKEEM et al., 2023). A Figura 5 evidencia os processos de conversão bioquímica e seus respectivos produtos associados.

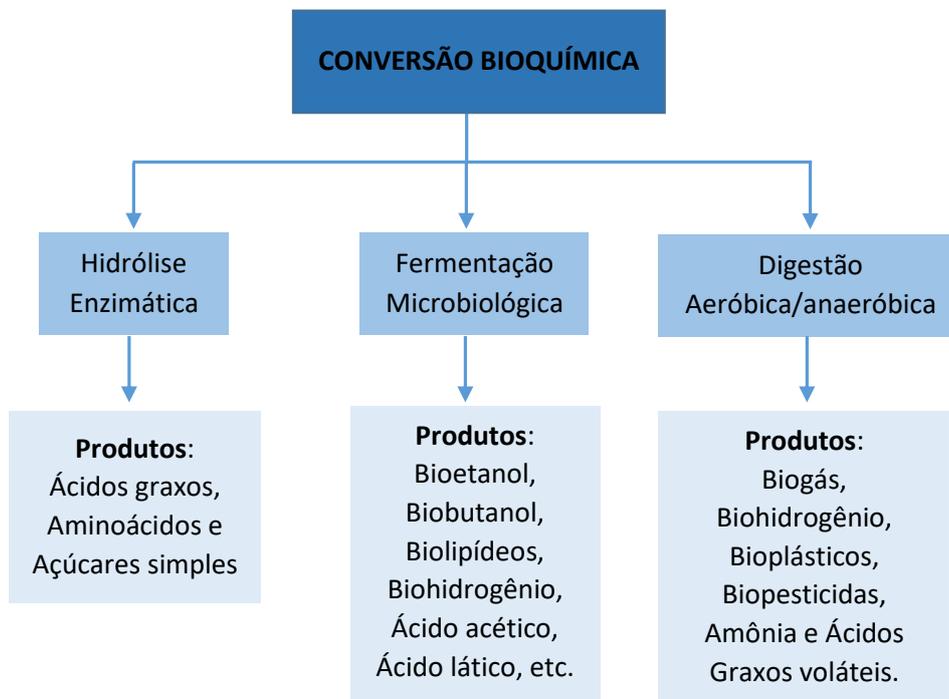


Figura 5. Processos de conversão bioquímica da biomassa e seus respectivos produtos. Adaptado de (HAKEEM et al., 2023).

1.3.2. Conversão Físico-Química

A conversão físico-química da biomassa envolve técnicas de extração e transesterificação para a produção de biocombustíveis. O método de extração permite a recuperação de compostos desejáveis juntamente com a exclusão de compostos indesejados da matéria-prima. Certos procedimentos, como cultivo e secagem devem ser concluídos antes da extração. Os extratos obtidos são refinados via condensação fracionada e procedimentos de transesterificação são posteriormente realizados. Além dos métodos de extração, características como a polaridade influenciam a proficiência e seletividade dos solventes usados para fins de extração. Além disso, deve ser levado em consideração o tipo de solvente utilizado no processo de extração. Os biocombustíveis obtidos através de técnicas de extração consistem principalmente em biodiesel e precursores de combustível de aviação (DIN et al., 2024).

O processo de transformação de óleos vegetais em biodiesel é chamado de transesterificação. Alcoólise é outro nome dado ao processo de transesterificação, em que o

óleo extraído reage quimicamente com o álcool (geralmente metanol ou etanol), convertendo triglicerídeos em éster. Transesterificação catalítica e não catalítica são os dois métodos usados para transesterificação (SHAHH et al., 2022). A Figura 6 evidencia as etapas do processo de conversão físico-química.

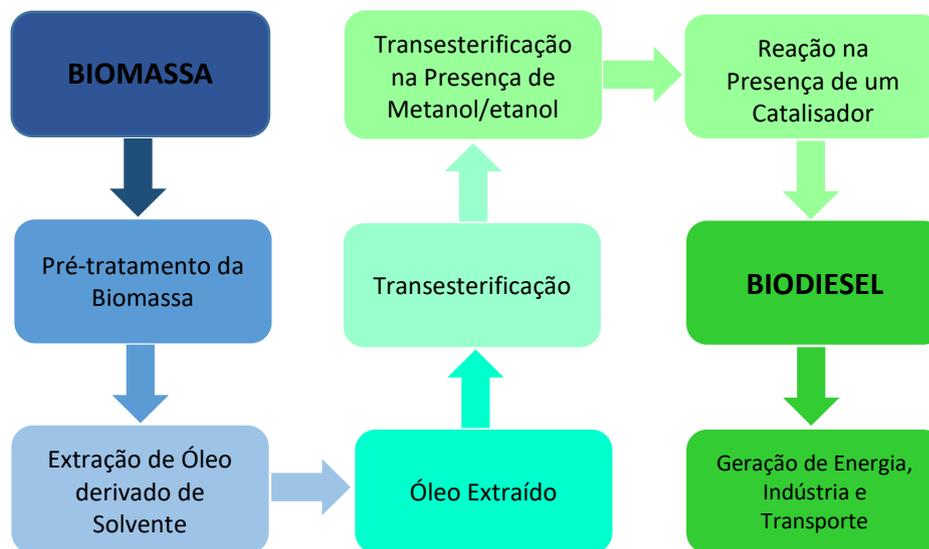


Figura 6. Ilustração das etapas do processo de conversão físico-química da biomassa. Adaptado de DIN et al., 2024.

1.3.3. Conversão Termoquímica

Existem muitos tipos de processos de conversão termoquímica através dos quais a biomassa é convertida em produtos sólidos, líquidos e gasosos. Processos termoquímicos de conversão utilizam altas temperaturas para quebrar as ligações da matéria orgânica. As rotas de conversão termoquímica podem ser classificadas de acordo com o teor de oxigênio utilizado no processo, incluindo combustão (oxidação completa), gaseificação (oxidação parcial) e pirólise (degradação térmica na ausência de oxigênio). O processamento hidrotérmico é uma rota alternativa para processar biomassa úmida usando calor e pressão na presença de água, o que também pode ser considerado uma degradação térmica em ausência de oxigênio. Os produtos típicos da conversão termoquímica de biomassa são resíduos sólidos ricos em carbono (biocarvão), vapores condensáveis (bio-óleo ou alcatrão) e gases não condensáveis. A distribuição de produtos (biocarvão, bio-óleo/alcatrão e gases) depende principalmente do processo de conversão (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021). Estes produtos vêm ao longo dos anos sendo amplamente aplicados em diversas situações (DIN et al., 2024; DENG et al., 2020; SHEN et al., 2016).

1.3.3.1. Combustão

A combustão é simplesmente a queima de biomassa no ar. A combustão completa da biomassa envolve a produção de calor devido à oxidação do carbono e hidrogênio presente na biomassa em CO_2 e H_2O , respectivamente. A combustão da biomassa depende basicamente das propriedades da matéria-prima, do tamanho das partículas, da temperatura e da atmosfera de combustão. Carvão e cinzas (normalmente inclui óxidos e carbonatos inorgânicos) são os subprodutos sólidos da combustão. As temperaturas de combustão estão geralmente na faixa de 700–1400°C (ADAMS et al., 2018).

A energia armazenada na biomassa pode ser convertida em calor e energia através da combustão. A composição química e as propriedades de combustão da biomassa variam consideravelmente dependendo do tipo de biomassa. Uma ampla gama de fontes de biomassa pode ser considerado para combustão. Variações sazonais e regionais, as partes das plantas (cascas, galhos e folhas etc.) da biomassa lenhosa (aparas de madeira, pellets de madeira e resíduos de madeira, etc.) podem resultar em diferenças na composição química final. Os combustíveis da melhor qualidade contêm grandes quantidades de carbono e hidrogênio e baixas quantidades de outros elementos (oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc) (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

A combustão incompleta resulta na formação de intermediários, incluindo poluentes como CO , CH_4 e material particulado. O manuseio das cinzas, as altas emissões de NO_x , SO_x , CO_2 e do material particulado tornam a combustão ambientalmente desafiante. Sua biomassa é mais corrosiva, tende a sujar superfícies de aquecimento e as cinzas da biomassa tende a se aglomerar. As caldeiras têm que ser desenhadas para queimar biomassa apropriadamente. Dependendo da condição e das propriedades de combustão da biomassa a ser queimada, diferentes formatos de forno e parâmetros de combustão podem ser selecionados para garantir a eficiência ideal. A combustão direta é atualmente o principal método de cogeração de eletricidade industrial em todo o mundo (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; ADAMS et al., 2018).

1.3.3.2. Gaseificação

A gaseificação da biomassa é um processo termoquímico de conversão que envolve uma variedade de reações, mudanças de pressão, calor e mecanismos de transferência de massa (DIN et al., 2024). Neste processo, a biomassa é convertida em gases que podem ser usados para criar compostos de alto valor agregado ou como fator de aquecimento e produção de energia (DIN et al., 2024). Oxigênio, ar e vapor são necessários como agentes gaseificantes para converter os materiais carbonáceos em uma fonte de combustíveis gasosos. Existem vários tipos diferentes de gaseificadores que podem ser utilizados, incluindo o de leito fixo, leito fluidizado e gaseificadores de fluxo arrastado. No entanto, dentre eles, o gaseificador de leito fluidizado é extensivamente utilizado na produção de gás de síntese (WIDJAYA et al., 2018). Gaseificadores de leito fluidizado empregam ar ou gás para fornecer grande interação entre elementos combustíveis e oxidantes para as reações. A combustão ocorre entre 700 e 1500 °C, durante o qual as reações exotérmicas são desencadeadas e os elementos combustíveis são oxidados. O processo de redução implica reações que ocorrem em temperaturas entre 800 a 1100 °C (AJORLOO et al., 2022; WIDJAYA et al., 2018).

O gás produzido a partir da gaseificação é geralmente chamado de gás de síntese (syngas) ou gás de produção, composto por gases combustíveis como o monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e uma quantidade significativa de gás carbônico (CO₂). Se o agente gaseificador for o ar, então uma quantidade significativa de nitrogênio pode também estar presente. O valor calorífico típico do gás de síntese produzido a partir de biomassa é de cerca de 4-10 MJ/m³, com uma eficiência de conversão de carbono em torno de 50-70% (WIDJAYA et al., 2018; ALZATE et al., 2009).

1.3.3.3. Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica durante o qual a biomassa é aquecida a uma temperatura elevada na limitação ou ausência de oxigênio (atmosfera inerte, geralmente nitrogênio - N₂). O processo resulta na formação de três produtos principais: um produto residual sólido rico em carbono (biocarvão), um material volátil que pode ser parcialmente condensado em uma fase líquida (bio-óleo ou alcatrão), e os restantes gases ditos “não condensáveis”, tais como CO, CO₂, CH₄ e H₂ (MOHAN et al., 2006). Dependendo do tempo reacional, temperatura e razão de aquecimento, o processo de pirólise é subdividido nas seguintes categorias: torrefação, pirólise lenta, pirólise intermediária, pirólise rápida, pirólise

instantânea e pirólise assistida por microondas (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; DIN et al., 2024; ADAMS, 2018; BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; VAMVUKA, 2011).

1.3.3.3.1 Torrefação

Dentre os processos termoquímicos de conversão da biomassa, a torrefação é considerado um pré-tratamento que visa melhorar a biomassa principalmente para a produção de energia. Envolve o aquecimento da matéria-prima entre 200 e 300°C, taxas de aquecimento lentas (menos de 1°C s⁻¹) na ausência de ar e pressão atmosférica. O tempo de residência depende do tamanho da partícula e varia entre vários segundos e uma hora (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021). A biomassa torrada não pode ser chamada de biocarvão. A biomassa torrada possui propriedades e características físico-químicas que estão entre as da biomassa bruta e do biocarvão, sendo este método considerado uma pirólise incompleta (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

O método da torrefação é utilizado principalmente para remoção de umidade e densificação de biomassa, o que reduz o seu custo de transporte e aumenta o valor agregado da biomassa. A torrefação possui uma maior eficiência de conversão em comparação com a pirólise lenta. Um rendimento de massa típico da torrefação é de 70–80% e o rendimento energético é de 80 a 90%. A torrefação aumenta a hidrofobicidade, estabilidade, capacidade de moagem e reduz biodegradabilidade em comparação com a matéria-prima de biomassa não tratada. A biomassa torrefada pode ser armazenada a longo prazo sem degradação, podendo ser transformada em pellets ou briquetes para compensar a baixa densidade energética aparente (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

1.3.3.3.2. Pirólise Lenta

A pirólise lenta é considerado o principal processo pirolítico para a produção de biocarvão devido ao maior rendimento de sólidos (em torno de 25–35%) em comparação com outros processos de pirólise (MOHAN et al., 2006). Durante a pirólise lenta, a biomassa é aquecida numa faixa de temperatura entre 300°C e 550°C, com um longo tempo de residência (de alguns min até dias) e baixas taxas de aquecimento (0,1 a 10°C/min) (ADAMS et al., 2018). Altos teores de cinzas na biomassa afetam o processo de pirólise lenta e as propriedades físico-químicas do biocarvão de várias maneiras. Além disso, metais alcalinos e alcalinos terrosos exibem atividade catalítica na pirólise. A biomassa contendo mais minerais produz menos

biocarvão (COLLARD e BLIN, 2014). A maioria dos constituintes das cinzas (principalmente os metais alcalinos e pesados) são compostos não voláteis dentro da faixa de temperaturas normalmente empregadas em processos de pirólise lenta. Assim, as cinzas permanecem como resíduo no biocarvão sólido. Se o biocarvão (com alto teor de cinzas) for usado na combustão ou processos de gaseificação, ocorre a escória e incrustação de equipamentos. No entanto, biocarvões com elevados teores de cinzas realizam uma boa reciclagem de nutrientes, podendo ser utilizados em aplicações para remediação do solo (COLLARD e BLIN, 2014; CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

1.3.3.3.3. Pirólise Intermediária

Como a própria descrição do método relata, a ação da pirólise intermediária está entre a da pirólise lenta e da pirólise rápida. A pirólise intermediária difere da pirólise rápida em termos de transferência de calor para alimentação de biomassa. Isso ocorre na faixa de temperatura de 450 a 550°C. As taxas de aquecimento são muito inferiores às da pirólise rápida (entre 100 a 500°C/min), com tempo de residência variando de 10 a 30 s, produzindo menos biocarvão do que a pirólise lenta (COLLARD e BLIN, 2014).

A pirólise intermediária pode processar uma maior variedade de biomassa, de partículas com alta granulometria até pellets, cavacos e também materiais com teor de água de até 40%. Comparada com a pirólise lenta, uma quantidade maior de bio-óleo é produzida através da pirólise intermediária. A proporção (em porcentagem) de produtos da pirólise intermediária é de aproximadamente 40-60% de bio-óleo, 20-30% de gases não condensáveis e 15-25% de biocarvão. Comparado ao bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida, a fração líquida da pirólise intermediária possui algumas características benéficas, incluindo baixo rendimento de alcatrão e melhor viscosidade (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

1.3.3.3.4. Pirólise Rápida

A pirólise rápida normalmente envolve altas taxas de aquecimento (10-1000°C/s), curtos tempos de residência (0,5 a 2 s) e temperaturas entre 450 e 550°C. A biomassa se decompõe rapidamente para gerar líquidos (bio-óleo), sólidos (biocarvão) e produtos gasosos, com rendimentos aproximadamente de 60-70% de bio-óleo, 12-15% de biocarvão e 13-25% de gás (BRIDGWATER, 2012).

Devido ao seu curto tempo de residência e altas taxas de aquecimento, a pirólise rápida suprime a ocorrência de reações secundárias condensáveis da biomassa, melhorando assim o rendimento dos vapores condensáveis (bio-óleo). Biomassas de baixa granulometria (geralmente menor que 1 mm) e baixo teor de umidade favorecem a pirólise rápida. Em virtude das altas taxas de aquecimento, o rendimento do biocarvão na pirólise rápida é geralmente baixo, já que suas reações secundárias são suprimidas, resultando em um processo altamente endotérmico (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2012).

1.3.3.3.5. Pirólise Instantânea

A pirólise instantânea visa maximizar o rendimento do líquido (bio-óleo). É caracterizada por altas temperaturas, taxas de aquecimento mais altas (maior que 1000 °C/s) e curtíssimos tempos de residência (menor que 0,5 segundos). De forma análoga à pirólise rápida, são necessárias partículas muito finas de biomassa (em torno de 0,2 mm). Sua operação é extremamente rápida, levando assim a uma redução do tempo de processamento da matéria-prima. Ocorre numa faixa de temperatura entre 800 a 1000 °C. Neste processo o produto reacional, contendo gases condensáveis e não-condensáveis é resfriado, aumentando assim o rendimento do bio-óleo e reduzindo a produção de biocarvão. Os rendimentos da pirólise instantânea são semelhantes e um pouco superior aos da pirólise rápida: 75 a 80% de bio-óleo e 12–13% de biocarvão em peso. As partículas de biocarvão produzidas no processo precisam ser removidas do meio reacional, pois podem catalisar a polimerização de alguns dos produtos e aumentar a viscosidade do bio-óleo. Reatores especiais, como os de leito fluidizado ou de fluxo arrastado são normalmente necessários para a operação da pirólise instantânea (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

1.3.3.3.6. Pirólise Assistida por Micro-ondas

Num processo pirolítico convencional, o calor é transferido para a superfície do material (por convecção, condução e radiação) e posteriormente da superfície para o interior do material por condução como resultado de gradientes de temperatura. A utilização de micro-ondas em sistemas de converção termoquímica da biomassa é interessante pois as microondas chegam diretamente ao interior dos materiais, dentro de um campo eletromagnético. Este campo entra no material e gera calor em toda a sua extensão, através do aquecimento dielétrico por interação

com dipolos polarizáveis presentes no material, aquecendo o material internamente (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021).

O aquecimento por microondas requer um material com alta constante dielétrica. A constante dielétrica é uma medida da capacidade de um material de absorver energia microondas. No entanto, geralmente a biomassa tem uma constante dielétrica relativamente baixa. Como resultado, a pirólise assistida por micro-ondas requer catalisadores e também absorvedores de micro-ondas para melhorar o aquecimento. Esta técnica permite pirolisar a biomassa na forma úmida; porém a presença de água na biomassa pode aumentar a razão de aquecimento da pirólise assistida por micro-ondas devido à alta constante dielétrica da água, em comparação com a biomassa (LI et al., 2016).

A pirólise assistida por microondas geralmente opera na faixa de temperatura entre 400-800°C (ZHANG et al., 2023). Algumas das vantagens da pirólise assistida por micro-ondas em relação aos métodos convencionais inclui o aquecimento uniforme, a rápida e eficiente taxa de aquecimento, e produtos mais uniformes (devido à ausência de agitação), a capacidade de processar a biomassa úmida, capacidade de pirolisar grandes partículas de biomassa e a minimização da emissão de poluentes tóxicos, tornando a técnica ecologicamente correta (CHANDRARATNE e DAFUL). A principal desvantagem da pirólise assistida por microondas é que ela requer uma grande quantidade de eletricidade, em comparação com o calor gerado pela combustão de gases e vapores nas pirólises convencionais. Pirólise assistida por microondas geralmente também precisa de pré-tratamentos e catalisadores antes do aquecimento (CHANDRARATNE e DAFUL, 2021; LI et al., 2016).

1.3.3.3.7. Processamento Hidrotérmico

A maioria dos materiais de biomassa são úmidos e possuem teores de umidade de até 95% em massa (m/m). Biomassas com teores de umidade superior a 30% requerem uma energia operacional dispendiosa para a secagem da matéria prima antes da pirólise, sendo esta uma das principais barreiras técnicas no uso de biomassa úmida. Uma biomassa úmida, normalmente com 70% (m/m) ou mais de água, pode ser convertida utilizando o processamento hidrotérmico, que envolve a aplicação de calor e pressão para converter a biomassa umidificada. No processamento hidrotérmico, a água desempenha um papel ativo como solvente, reagente e catalisador, sendo uma técnica promissora para converter a biomassa úmida em sólidos carbonáceos com rendimentos relativamente altos num curto período de tempo (WANG et al.,

2023; CHANDRARATNE e DAFUL, 2022). Tendo como base parâmetros reacionais tais como temperatura, pressão e tempo de residência, o processamento pode ser classificado em três processos: carbonização hidrotérmica, liquefação hidrotérmica e gaseificação hidrotérmica (CHANDRARATNE e DAFUL, 2022; DAFUL e CHANDRARATNE, 2020).

1.3.3.3.8. Carbonização Hidrotérmica

Quando a biomassa úmida é aquecida a baixas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$) em um recipiente pressurizado, um composto sólido - chamado hidrocarvão – é principalmente formado em um processo conhecido como carbonização hidrotérmica (sigla HTC, em inglês). Os três produtos da HTC são: hidrocarvão (fração sólida), solução aquosa (bio-óleo misturado com água) e um pequeno volume de gás (principalmente CO_2). A distribuição e as características do produto dependem principalmente de três fatores: tipo de biomassa, pH e temperatura. O tempo de reação e a concentração de sólidos na mistura de biomassa úmida tem uma influência relativamente menor. O rendimento máximo do hidrocarvão é obtido em torno da temperatura de 200°C , diminuindo gradualmente. Essa tendência decrescente da formação de hidrocarvão com o aumento da temperatura é devido o aumento da temperatura favorecer as reações de gaseificação. O hidrocarvão pode ser facilmente separado da fração líquida devido à sua alta hidrofobicidade e propriedades homogêneas. A fração sólida pode ser usado para produzir pellets de hidrocarvões secos (para produção de energia) e monoaçúcares podem ser recuperados da fração líquida. O HTC gera gases menos nocivos, como CO e CO_2 , e possui um rendimentos de hidrocarvão variando de 35% a 80%. O tempo de residência varia de alguns minutos a várias horas (CHANDRARATNE e DAFUL, 2022; DAFUL e CHANDRARATNE, 2020).

1.3.3.3.9. Liquefação Hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica (sigla HTL, em inglês) é processo termoquímico que, sob temperaturas intermediárias e pressões elevadas, transforma a biomassa em combustíveis liquefeitos num curto período de tempo (WANG et al., 2023). Neste processo, a água aquecida e comprimida e atua como um catalisador. A liquefação ocorre a temperaturas que variam de 250 a 375°C , sob uma pressão variando de 4 a 22 MPa, geralmente em atmosfera inerte de N_2 . Este método melhora a qualidade do bio-óleo, o poder calorífico e a produção do bio-óleo (WANG et al., 2023; DIN et al., 2024). Quando comparada ao processo de pirólise, a liquefação

tem maior eficiência energética, temperaturas operacionais inferiores e uma maior produção de piche (DIN et al., 2024). Tanto a HTL quanto a pirólise são duas principais vias termoquímicas desenvolvidas para a transformação da biomassa bruta em produtos líquidos, que podem ser posteriormente processados para produzir biocombustíveis (WANG et al., 2023). Comparado com a pirólise, a HTL tem ganhado cada vez mais atenção porque pode produzir óleos de alta qualidade (5–20% de oxigênio) com pouco gás gerado (DIN et al., 2024). Além disso, a HTL também pode lidar com matérias-primas úmidas (umidade maior que 70%), eliminando a etapa de secagem da biomassa (WEIR et al., 2022).

1.3.3.3.10. Gaseificação Hidrotérmica

O processo de gaseificação hidrotérmica (sigla HTG, em inglês) opera próximo e/ou acima do ponto crítico da água (374°C e 22,1 MPa), geralmente em temperaturas entre 400 a 600°C e pressões de 23 a 45 MPa. A biomassa resultante é convertida principalmente em mistura de gases não condensáveis (H_2 , CO, CH_4 e CO_2). O HTG é capaz de produzir gás de síntese enriquecido com gás hidrogênio. A eficiência de conversão é altamente melhorada quando a água atinge o seu ponto crítico (DAFUL e CHANDRARATNE, 2020).

Devido à maior temperatura do processo, o HTG progride em um ritmo mais rápido e a completa decomposição da biomassa alcançado num menor período de tempo. Esta é uma característica distintiva do HTG em comparação com outros tratamentos hidrotermais (HTC e HTL). Um dos problemas deste último método são os subprodutos indesejáveis produzidos, que são ocasionalmente dissolvidos na fase aquosa. Já o HTG normalmente decompõe biomassa em gás com conversão superior a 80%. Assim, a quantidade de compostos orgânicos na fração líquida é baixa, de modo que tratamentos posteriores são facilmente realizados. O HTG geralmente utiliza biomassa úmida, mas outras biomassas também podem ser utilizadas. A gaseificação térmica convencional é obtida por oxidação com o ar, onde o gás de síntese produzido é parcialmente diluído com nitrogênio, além da produção líquida residual de alcatrão. Os gases formados pelo HTG não contém alcatrão e, mesmo que possivelmente produzidos, permanecem na fase líquida e não são diluídos com nitrogênio (DAFUL e CHANDRARATNE, 2020; CHANDRARATNE e DAFUL, 2022).

1.3.3.3.11. Biocarvão

O biocarvão, material sólido formado durante a decomposição termoquímica da biomassa, é definido, pela *International Biochar Initiative* (BIOCHAR, 2018), como “material sólido obtido a partir da carbonização da biomassa”. Devido seu baixo custo e alta disponibilidade ecológica, o biocarvão pode ser usado para diversos fins, tais como remediação de solos, gestão de resíduos, redução de gases de efeito estufa e produção de energia (DENG et al., 2020). A origem do biocarvão está associada aos solos da região Amazônica, muitas vezes chamados de solos “Terra-Preta”. Esses solos ganharam interesse global devido à sua elevada produtividade agrícola em comparação com os solos tropicais inférteis circundantes (ZECH et al., 1990). Pesquisas detalhadas adicionais revelaram que se acredita que esses solos possuem o biocarvão como um componente chave que explica parcialmente as propriedades únicas do solo Terra-Preta (GLASER et al., 2001). Posteriormente, o biocarvão foi considerado uma ferramenta de ampla importância para o desenvolvimento da produção sustentável de energia e de processos de gestão ambiental (LEHMANN e JOSEPH, 2009). As publicações utilizando biocarvão vêm aumentando nos últimos anos como apresentado na Figura 7, ultrapassando um total de mais de 38.000 publicações em 2024.

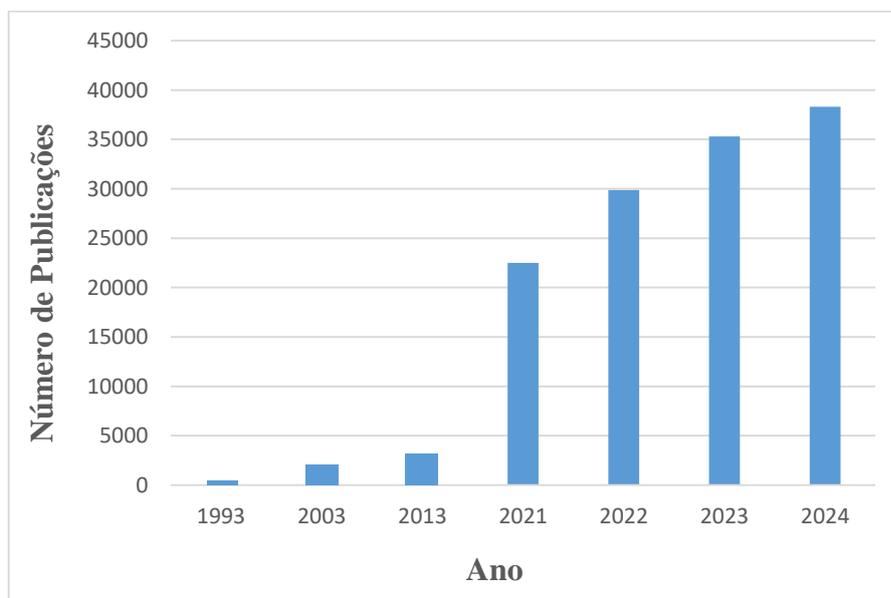


Figura 7. Número de publicações sobre biocarvão, desde 1993. **Fonte:** <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez51.periodicos.capes.gov.br/index.php/buscador-primo.html> Palavra-chave “biochar”. Acesso em: 17 de abril de 2024.

A composição estrutural e elementar do biocarvão varia de acordo com o material da biomassa bruta e das características do processo de síntese (DENG et al., 2020; SHEN et al., 2016; CHA et al., 2016). O tempo reacional, a temperatura, a pressão, as taxas de aquecimento e a umidade inicial da matéria-prima são considerados os principais parâmetros que afetam o rendimento percentual e as propriedades físico-químicas do biocarvão (TRIPATHI et al., 2016; CHA et al., 2016). Baixas temperaturas reacionais e baixas taxas de aquecimento favorecem um alto rendimento de produto sólido (KIM *et al.*, 2013). Altas temperaturas e elevadas taxas de aquecimento aumentam a porcentagem de carbono e a área de superficial dos biocarvões (ONAY, 2007; KIM et al., 2013; XUE et al., 2019).

Assim, por causa da sua elevada área superficial específica, estrutura porosa, grupos funcionais de superfície e alto teor de conteúdo mineral, estudos utilizando biocarvões como adsorventes em meio aquático e poluentes atmosféricos (AHMAD et al., 2014), como catalisador para remover alcatrão ou produzir biodiesel (SHEN, 2015), e como agente corretivo do solo (SINGH et al., 2023) foram relatados. Aplicações de biocarvões para células de combustível (MIAO et al., 2024) e supercapacitores (MEHDI et al., 2022) também foram evidenciadas na comunidade científica. A Figura 8 ilustra as técnicas termoquímicas de conversão da biomassa enfatizando as diversas aplicações do biocarvão.

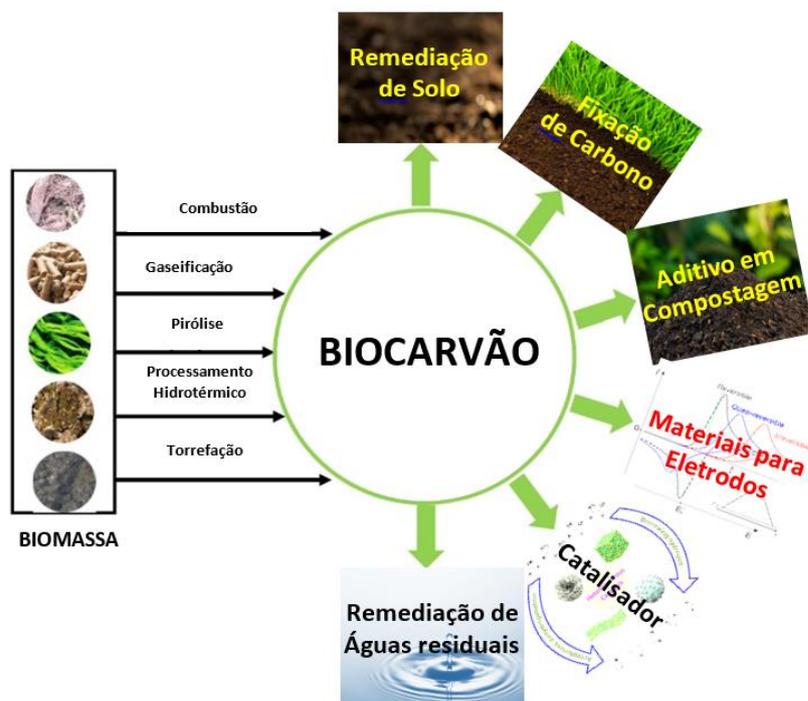


Figura 8. Ilustração das técnicas termoquímicas de conversão da biomassa evidenciando o biocarvão e suas diversas aplicações. Adaptado de Jatoi et al., 2023. **Fonte:** o autor.

Biocarvões possuem um amplo tamanho de partículas, variando da escala nano até a escala milimétrica. Estas são geradas principalmente durante a pirólise da matéria-prima, moagem ou peneiramento do biocarvão e o processo de sonicação, onde parte do biocarvão fica em uma fração de tamanho coloidal (1 a 1000 nm) (YANG et al., 2019; YANG et al., 2020). A porcentagem em massa de biocarvões em estado coloidal pode variar de 4,3% a 6,5% (WANG et al., 2013). Biocarvões coloidais apresentam alta mobilidade em solos e aquíferos, podendo representar um risco ambiental devido à forte afinidade destes com metais pesados e contaminantes orgânicos (CHEN et al., 2017). Soluções salinas divalentes tendem a formar agregados de biocarvões coloidais mais fortes do que em soluções monovalentes (HARDY, 1900; SCHULZE, 1882). Yi et al. (2015) estudaram heteroagregação coloidal de nanopartículas de óxido de cério e nanopartículas de biocarvão de casca de noz. Descobriram que em pH 7,0 as concentrações de 250 e 8,5 mmol L⁻¹ de NaCl e CaCl₂, respectivamente, foram necessárias para a coagulação das nanopartículas de biocarvão em água. Portanto, torna-se importante o estudo da estabilidade e agregação das formas coloidais dos biocarvões em ambientes edáficos e aquosos para avaliar seu nível de segurança.

Em qualquer sistema produtivo, os produtos são considerados lucrativos quando os benefícios gerados superam os seus custos, que são medidos pelos preços de mercado. Embora o interesse acadêmico pelo biocarvão tenha aumentado consideravelmente, ele ainda não é utilizado em grande escala nos solos principalmente devido à sua desvantagem econômica em comparação com os fertilizantes, e em virtude de muitos agricultores desconhecerem ou serem céticos quanto aos seus efeitos. A rentabilidade e a conveniência da produção e utilização do biocarvão são altamente específicas para cada caso, dependendo de fatores como localização, matéria-prima, escala, condições de pirólise e preço do biocarvão (CAMPION et al., 2023). Estudos de análise de custo de biocarvões relataram uma ampla variação de preços, partindo desde U\$ 17,15 dólares (em torno de R\$ 96,00 reais) por cada tonelada do biocarvão (GALGANI, et al., 2012) até U\$ 2.710 dólares (em torno de R\$ 15.176,00 reais) a tonelada do biocarvão (MEULEMANS, et al., 2016). Para avançar no desenvolvimento e implantação do biocarvão, esses fatores devem ser cuidadosamente considerados para cada caso (CAMPION et al., 2023).

1.4. ADSORÇÃO

1.4.1. Definição geral

Em 1985, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, em inglês) definiu a *adsorção* como o aumento do número de moléculas, átomos ou íons aderidos em uma interface. O material a ser adsorvido ficou conhecido como *adsorvato*, enquanto o componente responsável pela adsorção, *adsorvente*. O espaço de adsorção é o espaço ocupado pelo adsorvato. O processo de adsorção pode ser físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Quando as forças entre o adsorvato e o adsorvente são forças de natureza eletrostática e de fraca intensidade (van der Waals) a sorção é conhecida como fisissorção. Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com o adsorvente, as forças intermoleculares envolvidas levam à formação de ligações químicas (geralmente covalentes), neste processo ocorre a quimissorção.

Quando as moléculas do adsorvente penetram na camada superficial e adentram na estrutura do volume sólido, o termo *absorção* é usado. O termo *adsorção* é usado para denotar um processo adsorptivo superficial contínuo, e sua contraparte é chamada *dessorção*, que denota o processo inverso, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Os termos adsorção e dessorção são usadas adjetivamente para indicar a direção a partir da qual determinadas quantidades adsorvidas foram obtidas experimentalmente, por referência à curva de adsorção e de dessorção. A histerese de adsorção surge quando curvas de adsorção e dessorção não coincidem (THOMMES et al., 2015).

1.4.2. Fundamentos da Adsorção

Como a adsorção é um fenômeno de superfície no qual moléculas adsorptivas (gás ou líquido) se ligam a uma superfície sólida, na prática a adsorção é realizada como uma operação (seja em lote ou em modo contínuo) realizada por adsorventes porosos. Sob tais circunstâncias, os efeitos da transferência de massa são inevitáveis. O processo completo de adsorção inclui transferência de massa e compreende três etapas (HO et al., 2000):

Etapa 1: Difusão do filme (difusão externa) - transporte do adsorvato do meio reacional para a superfície externa do adsorvente.

Etapa 2: Difusão nos poros (difusão intrapartículas) - transporte do adsorvente da superfície externa para o interior dos poros.

Etapa 3: Reação superficial - fixação do adsorvato presente nos poros da superfície do adsorvente.

A Figura 9 representa a trajetória de uma molécula adsorvente durante a adsorção. As duas primeiras etapas são etapas de transporte e a última etapa é uma etapa de reação (Etapa 3). Cada etapa apresenta uma resistência ao adsorvente. A taxa global de adsorção (medida através de um experimento) é determinada pela resistência total, que é a soma das três resistências componentes em série (AMANULLAH et al., 2000). A redução da resistência de qualquer componente aumenta a taxa de adsorção. A terceira etapa é normalmente muito rápida em comparação com a primeira e segunda etapas e, portanto, apresenta uma resistência insignificante. Se uma etapa contribui dominantemente para a resistência total, a ponto de a redução das outras duas resistências aumentar apenas marginalmente, então a etapa é chamada de etapa única (AMANULLAH et al., 2000; TAN e HAMEED, 2017).

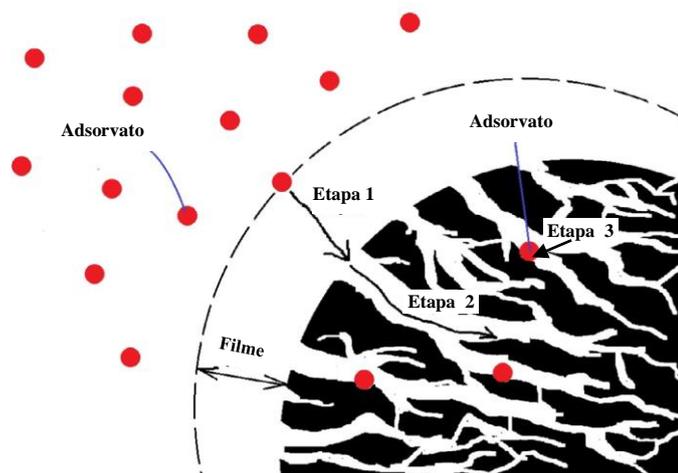


Figura 9. Mecanismo de adsorção de uma molécula adsorvente na superfície interna de um adsorvente poroso. **Etapa 1:** difusão no filme. **Etapa 2:** difusão nos poros. **Etapa 3:** fixação nos poros. Adaptado de Tan e Hameed, 2017.

No contexto da fisissorção, a recomendação da IUPAC para a classificação dos poros de acordo com o seu tamanho é:

- poros com larguras superiores a cerca de 50 nm são chamados *macroporos*;
- poros com larguras entre 2 nm e 50 nm são chamados de *mesoporos*;
- poros com larguras não superiores a cerca de 2 nm são chamados *microporos*.

Esses limites foram sugeridos pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) e são, até certo ponto, arbitrários. No entanto, eles ainda são úteis e amplamente aceitos. O termo nanoporo abrange as três categorias de poros acima, mas com um limite superior de aproximadamente 100 nm (SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015).

1.4.3. Cinética de Adsorção

Para avaliar a aplicabilidade da adsorção na remediação de contaminantes aquáticos, principalmente com biocarvões, o estudo da cinética de adsorção, que verifica o progresso da adsorção em função do tempo, é fundamental para determinar o desempenho e mecanismos de transferência de massa entre estes materiais (NASCIMENTO et al., 2021). A cinética explica a rapidez com que a reação ocorre e indica os fatores que afetam a velocidade de uma reação. Normalmente, o equilíbrio de adsorção não é alcançado instantaneamente, como no caso de adsorventes porosos. A transferência de massa da solução para os poros dentro das partículas apresenta uma dada resistência, que determinam o tempo necessário para o equilíbrio (Worch, 2012). A cinética de adsorção pode ser analisada por diversos modelos matemáticos. Dentre estes modelos matemáticos têm-se: Elovich, difusão intrapartículas e os mais amplamente utilizados, que são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (QUESADA et al., 2019). Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich serão descritos a seguir.

- **Modelo de pseudo-primeira ordem**

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) é um modelo matemático que avalia as taxas de adsorção e dessorção entre um sólido e uma fase fluida em um dado sistema. É baseado na velocidade de transferência do soluto ao longo do tempo (QIU et al., 2009; WANG e GUO, 2020). A equação 1 (não linear) apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem:

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que q_1 e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

Lagergren (1898) apresentou um estudo cinético de reação de primeira ordem para descrever o processo de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão, que se acredita

ser o modelo adsorptivo mais antigo com base na capacidade de adsorção. Para distinguir as equações cinéticas baseadas na capacidade de adsorção em questão, a equação de primeira ordem de Lagergren foi chamada pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898).

- **Modelo de pseudo-segunda ordem**

Ho e Mckay (2000) descreveram o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) em um processo cinético de adsorção de íons metálicos divalentes em turfa. Este modelo foi chamado de pseudo-segunda ordem e baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e assume que a adsorção química controla o processo de adsorção. A equação deste modelo é descrita pela Equação 2:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (2)$$

Em que q_2 e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

- **Modelo de Elovich**

Este modelo cinético sugere que o processo de adsorção ocorre de forma heterogênea, com sítios ativos de diferentes energias e ocorrendo diversas interações entre moléculas de adsorvato e adsorventes (AMIN et al., 2021). Neste modelo, o princípio cinético implica também em uma adsorção química multicamada (CARDOSO et al., 2011). Ele é representado pela Equação 3:

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1) \quad (3)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial; β ($\text{g}^{-1} \text{mg}^{-1}$) é a constante de dessorção, que está relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção.

As formas lineares destes modelos cinéticos são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Os modelos cinéticos, suas formas lineares e tipos de gráficos para calcular os parâmetros de cada modelo. Adaptado de Anil et al., 2020.

Modelo Cinético	Forma Linear	Plot
Pseudo primeira-ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t
Pseudo segunda-ordem	$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$	t/q_t vs. t
Difusão intrapartículas	$q_t = k_d \cdot t^{0.5} + C$	q_t vs. $t^{0.5}$
Elovich	$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$	q_t vs. $\ln(t)$

1.4.4. Isotermas de Adsorção

Para entender o processo de um sistema de adsorção é necessário um estudo do equilíbrio reacional, sendo esta a etapa mais importante do processo. Para isso, são aplicadas isotermas de adsorção, que são equações de equilíbrio utilizadas em condições de temperaturas constantes, com a finalidade de fornecer detalhes característicos dos materiais em questão. Uma relação entre as concentrações do adsorvato na fase fluida (C_{eq}) com a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) é assim estabelecido, sendo este último um relevante parâmetro na avaliação do desempenho dos adsorventes (WANG e GUO, 2020; ALMEIDA, 2024; QUESADA et al., 2019). As isotermas de adsorção são a representação gráfica dessas concentrações, e seu formato informa se o processo ocorrerá de forma satisfatória ou não (MCCABE et al., 1993). As formas típicas dessas isotermas são representadas na Figura 10.

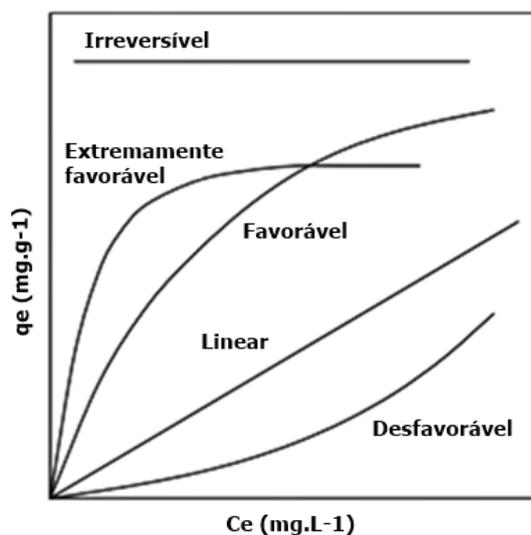


Figura 10. Exemplos de curvas isotérmicas de adsorção. Adaptado de McCabe et al., (1993).

Uma isoterma linear indica que há um equilíbrio entre a concentração do adsorvato com a quantidade de soluto adsorvido; é possível constatar que ambos apresentam uma taxa de variação proporcional. Na isoterma favorável e também na extremamente favorável fica evidente que não são necessárias grandes concentrações de adsorvato para que este fique retido no adsorvente. Nestas isotermas é possível perceber uma capacidade de remoção elevada mesmo para baixas concentrações. Na isoterma desfavorável, a remoção do adsorvato ocorrerá em altas taxas de concentração, caracterizando um processo insatisfatório. Por último, na isoterma irreversível, a variação da taxa de concentração não tem nenhuma relação com a quantidade de adsorvato (MCCABE et al., 1993).

A Figura 11 abaixo evidencia as seis isotermas de fisiossorção recomendadas pela IUPAC (THOMMES et al., 2015):

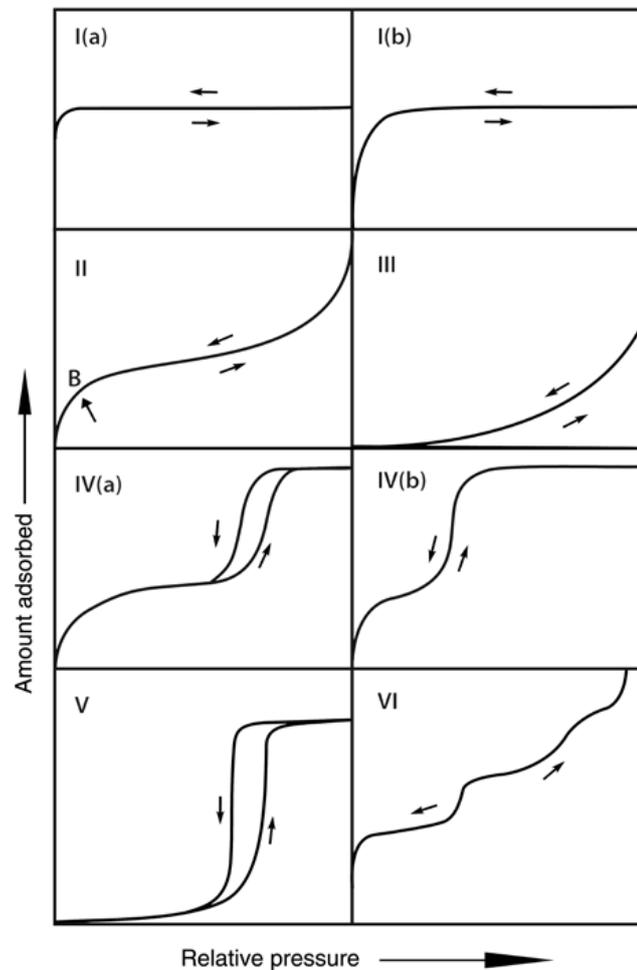


Figura 11. Modelos de isotermas de adsorção adotados atualmente pela IUPAC. **Fonte:** THOMMES et al., 2015).

Um resumo das seis isotermas de fisissorção recomendadas pela IUPAC (THOMMES et al., 2015) é relatado a seguir:

- As isotermas reversíveis do Tipo I são fornecidas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carvões ativados, zeólitas e certos óxidos porosos). As isotermas do Tipo I (a) são dadas por materiais microporosos tendo microporos estreitos (largura menor que 1 nm). As isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (menor que 2,5 nm).
- As isotermas reversíveis do Tipo II são fornecidas pela fisissorção da maioria dos gases em superfícies adsorventes não porosas ou macroporosas. A forma é o resultado da adsorção monocamada-multicamada até p/p^0 . A espessura dessa multicamada adsorvida geralmente parece aumentar sem limite quando $p/p^0 = 1$.
- No caso de uma isoterma Tipo III, não há Ponto B (inflexão) e, portanto, não há formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorvato são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com uma isoterma Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação (ou seja, em $p/p^0 = 1$).
- As isotermas do Tipo IV são fornecidas por adsorventes mesoporosos (por exemplo, géis de óxidos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente/adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Uma característica típica das isotermas do Tipo IV é um platô de saturação final, de comprimento variável.
- No caso de uma isoterma Tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese, onde a largura dos poros são maiores, excedendo uma certa largura dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Com adsorventes tendo mesoporos de menor largura, são observadas isotermas do Tipo IVb, completamente reversíveis.
- Isotermas do Tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos.
- A isoterma reversível do Tipo VI é representativa para a adsorção multicamadas em uma superfície não porosa altamente uniforme. Os exemplos das isotermas do Tipo VI são aquelas obtidas com argônio ou criptônio em baixa temperatura em carbono negro grafitado.

Para analisar de uma forma mais otimizada as características dos poros e o processo de adsorção, Thommes et al. (2015) propuseram um estudo mais detalhado a respeito das diferentes formas de histerese que tais materiais adsortivos poderiam apresentar. A Figura 12 evidencia os seis tipos de histereses possíveis.

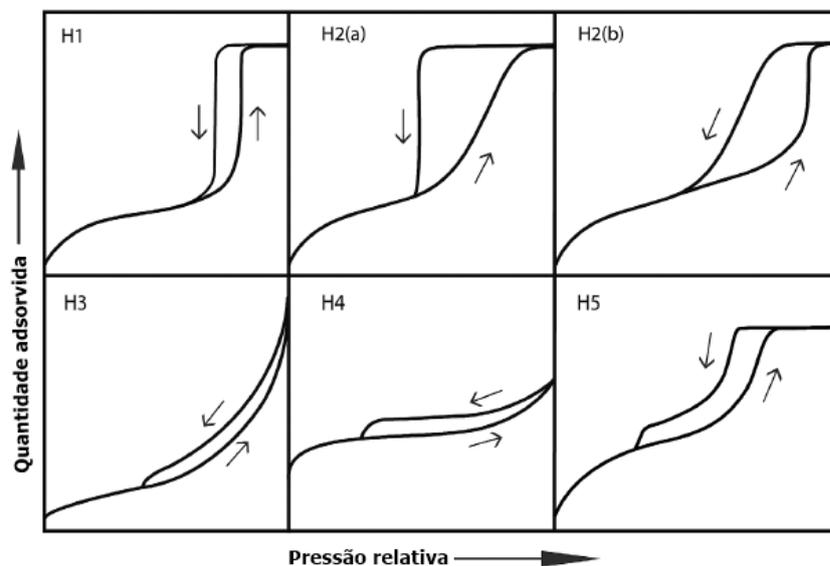


Figura 12. Classificação das histereses segundo Thommes et al., 2015.

A histerese H1 está principalmente relacionada à materiais que apresentam uma condensação atrasada no processo de adsorção, fato justificado pelo aspecto íngreme e estreito representado no gráfico. Este tipo de histerese é comum em materiais que apresentam mesoporos do tipo uniformes e de carbonos, como as sílicas modeladas. A histerese H2 é comum em estruturas de poros que apresentam uma maior complexidade, onde há uma maior atuação dos efeitos de rede. Nesse tipo de histerese há uma subdivisão, onde H2 (a) apresenta um aspecto íngreme na faixa de desorção, de forma que este fenômeno pode estar associado a um processo de cavitação. Já em H2 (b) é possível observar uma distribuição com maior proporcionalidade ao longo da histerese. Em H3 é possível verificar no processo uma semelhança com a isoterma tipo II, e este tipo de histerese é comum em alguns materiais macroporosos e em alguns tipos de argilas. A histerese H4 possui semelhanças com as isotermas do tipo I e II e assim como nas histereses H3 e H5, é possível verificar que na desorção há uma acentuada atenuação. Dentre as demais histereses, a do tipo H5 é a mais atípica e está associada a materiais com mesoporos abertos, como as sílicas do tipo hexagonal (THOMMES et al., 2015; ALMEIDA, 2024).

Existem diversos tipos de possíveis interpretações para o processo de adsorção, onde vários tipos de isotermas de equilíbrio e histereses são possíveis. Como forma de tentar auxiliar na

interpretação dos dados obtidos experimentalmente, modelos matemáticos são aplicados para tentar descrever como ocorrem as interações entre adsorventes e adsorvatos. A modelagem de dados de adsorção por modelos isotérmicos é o mais conveniente e amplamente utilizado (TAN e HAMEED, 2017; WANG e GUO, 2020; AMANULLAH et al., 2000, HO et al., 2000).

Uma variedade de isotermas foram aplicadas como modelos em sistemas de adsorção, sendo estes divididos em: isotermas de adsorção empíricas (modelo linear, isoterma de Freundlich, isoterma de Redlich-Peterson (R-P), modelo de Sips, modelo de Toth e isoterma de Temkim), modelos de adsorção baseados na teoria do potencial de Polanyi (modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) e modelo de Dubinin-Astakhov (D-A), modelos de adsorções químicas (isoterma de Langmuir e isoterma de Volmer), modelos de adsorções físicas (modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) e modelo de Aranovich) e modelos de isotermas de troca iônica (WANG e GUO, 2020). A seguir é apresentado um resumo das isotermas Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, também conhecido como Sips.

1.4.4.1. Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

O método Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.) é um dos procedimento mais amplamente utilizados para avaliar a área superficial de materiais porosos. A determinação da área superficial específica pelo método B.E.T. é baseada no fenômeno de adsorção física (fisissorção) de gases na superfície interna e externa de um dado material poroso. Esta substância está rodeada e em equilíbrio com um certo gás submetido a uma dada temperatura (T) e pressão relativa de vapor (p/p°), e adsorve fisicamente uma certa quantidade de gás. A quantidade de gás adsorvido depende de sua pressão relativa de vapor, sendo proporcional à superfície total externa e interna do material. A relação entre a pressão relativa de vapor e a quantidade de gás adsorvida (a uma temperatura constante) é chamada de isoterma de adsorção (FAGERLUND, 1973). Comumente aplica-se a equação B.E.T na seguinte relação linear da Equação 4:

$$\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)} = \frac{1}{nmc} + \frac{c-1}{nmc} (p/p^\circ) \quad (4)$$

Em que n é a quantidade específica adsorvida à pressão relativa p/p° , nm é a capacidade específica da monocamada e C é a energia de adsorção da monocamada.

1.4.4.2. Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi inicialmente relatada para representar a adsorção gás-sólido (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir considera que a adsorção química ocorre em uma monocamada na superfície do adsorvente e todo o processo ocorre em sítios ativos idênticos, com a mesma energia de adsorção, e sem interação entre eles (QUESADA et al., 2019). Este modelo de isoterma é usualmente aplicado para determinar a capacidade de adsorção de diferentes tipos de biocarvões (FENG et al., 2021; LI et al., 2021; WANG et al., 2019). Embora a equação linear de Langmuir possa fornecer estimativas relativamente precisas dos parâmetros do modelo, o desempenho desta é inferior ao método não linear (WANG e GUO, 2020). Assim, utilizaremos o método não linear na obtenção das isotermas de Langmuir deste projeto. O modelo não linear de Langmuir é apresentado pela Equação 5 a seguir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; C_e (mg L^{-1}): concentração no equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é constante da isoterma de Langmuir.

1.4.4.3. Isotermas de Freundlich

O modelo isotérmico de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é utilizado para descrever o processo adsorptivo em adsorventes com superfícies heterogêneas e, diferentemente do modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas. (WANG e GUO, 2020). A equação não linear de Freundlich é apresentada na Equação 6:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; C_e (mg L^{-1}): concentração no equilíbrio; $1/n$ é um parâmetro adimensional relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e K_F (mg g^{-1}) é constante da isoterma de Freundlich.

1.4.4.4. Isotermas de Sips

O modelo Langmuir-Freundlich, também conhecido como Sips, é o modelo que apresenta uma junção entre os modelos propostos por Langmuir e Freundlich, sendo possível analisar a adsorção tanto em monocamadas como em multicamadas (BEDIAKO et al., 2020; DIEHL et al., 2023). É um modelo híbrido que combina os modelos de Langmuir e de

Freundlich, tendendo a ser mais aplicável em modelos com adsorção em monocamada e sistemas heterogêneos. A equação não linear deste modelo é descrita pela Equação 7:

$$q_e = \frac{q_s(K_s C_e^{n_s})}{1+(K_s C_e^{n_s})} \quad (7)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; q_s (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; C_e (mg L^{-1}): concentração no equilíbrio; n_s é um parâmetro adimensional relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e K_s (L mg^{-1}) é constante da isoterma de Sips.

1.5. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é usada para prever se o processo de adsorção é espontâneo ou não espontâneo. Prevê a natureza do adsorvente e o equilíbrio de adsorção, indicando a viabilidade do processo adsorptivo, ou seja, se a adsorção será favorável ou desfavorável no conjunto de parâmetros utilizados. A abordagem termodinâmica para estudar o equilíbrio de adsorção pode ser aplicada de forma semelhante a uma fase em equilíbrio, desde que se suponha que a camada adsorvida seja tratada como uma fase única, tendo as mesmas propriedades gerais da fase em solução, e os adsorventes sejam considerados termodinamicamente inertes. Assim, os mesmos princípios termodinâmicos podem ser usados para o equilíbrio de adsorção (MILONJIC, 2007; DOKE e KHAN, 2013).

No momento que a adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente atinge um estado de equilíbrio, acontece uma tendência de não alteração das concentrações do adsorvente na superfície adsorvente e também na solução aquosa. É devido a este equilíbrio que a variação da energia livre de Gibbs é zero ($\Delta G = 0$), e a taxa de adsorção do adsorvato na superfície adsorvente é igual à taxa de dessorção de adsorvato da superfície do adsorvente. No processo de adsorção, a proporção da concentração de adsorvato no adsorvente sólido com a concentração de adsorvato na solução aquosa líquida é uma constante chamada constante de equilíbrio, K_e (DOKE e KHAN, 2013).

Num sistema em equilíbrio, a clássica equação de Van't Hoff (Equação 8) correlaciona a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) com a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), a constante de equilíbrio (K_e) e a temperatura constante (T):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e \quad (8)$$

Em que (ΔG) é a variação de energia livre de Gibbs da adsorção (kJ mol^{-1}); ΔG° é a variação de energia livre de Gibbs padrão da adsorção (kJ mol^{-1}); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura da solução (K) e K_e a constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção.

No equilíbrio, a variação de energia livre (ΔG) é zero, assim a equação se reduz a (Equação 9):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (9)$$

A equação acima é a equação mais importante utilizada na adsorção termodinâmica para prever a viabilidade de um processo adsorptivo. Para obtermos dois importantes parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°), a equação acima pode ser reorganizada na forma de constante de equilíbrio (K) como (Equação 10):

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (10)$$

De acordo com os princípios termodinâmicos, a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) também é relacionada com a variação de entalpia padrão (ΔH°), variação de entropia padrão (ΔS°) e temperatura através da Equação 11:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Assim, rearranjando as equações descritas, a equação de van't Hoff pode ser escrita como a Equação 12:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

Em se tratando de processos adsorptivos, os valores da variação de entalpia padrão (ΔH°) e da variação de entropia padrão (ΔS°) são determinados a partir da inclinação e interceptação direta para o gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, respectivamente (DOKE e KHAN, 2013).

A viabilidade do processo de adsorção pode ser obtido termodinamicamente a partir do sinal (positivo ou negativo) da variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°): se $\Delta G^\circ < 0$, o processo de adsorção é sempre viável e espontâneo; enquanto que, se o $\Delta G^\circ > 0$, o processo de adsorção é inviável e não espontâneo. O sinal e a magnitude da variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) é dependente dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° da seguinte forma (ATKINS e PAULA, 2006):

1. Se o processo de adsorção for exotérmico (ΔH° for negativo) e ocorrer o aumento da desordem na interface sólido-líquido (ΔS° for positivo), o processo será sempre espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) em todas as temperaturas.

2. Se o processo de adsorção for exotérmico (ΔH° for negativo) e ocorrer a diminuição da desordem na interface sólido-líquido (ΔS° negativo) o processo será espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) desde que $\Delta H^\circ > T \Delta S^\circ$.

3. Se o processo de adsorção for endotérmico (ΔH° for positivo) e ocorrer um aumento da desordem na interface sólido-líquido (ΔS° for positivo) o processo será espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) desde que $\Delta H^\circ < T \Delta S^\circ$.

4. Se o processo de adsorção for endotérmico (ΔH° for positivo) e ocorrer uma diminuição da desordem na interface sólido-líquido (ΔS° negativo) o processo será espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) sem interferência da temperatura.

1.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Além dos processos de adsorção utilizando biocarvões, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) também tem sido amplamente utilizados no tratamento de contaminantes emergentes. Apesar das baixas concentrações em águas e águas residuais, a persistência destas substâncias no meio ambiente pode, a longo prazo, causar efeitos deletérios por toxicidade crônica em humanos e animais, justificando assim o desenvolvimento de novas tecnologias no tratamento de águas municipais, agrícolas e residuais industriais (ZAWADZKY, 2022). Estes métodos são muito eficazes para remover poluentes orgânicos persistentes de águas residuais.

Os POAs são baseados na geração *in situ* de espécies reativas, principalmente os radicais hidroxila (HO^\bullet). Estes radicais hidroxila gerados são pouco seletivos e podem oxidar diversas substâncias orgânicas que estejam presentes no meio aquoso, degradando e/ou mineralizando-os (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; FANG et al., 2015; SHEIKH et al., 2008). Os POA's são categorizados em processos oxidativos homogêneos e heterogêneos. O processo homogêneo ocorre em fase única (com ou sem uso da irradiação) e os modelos que representam estes processos são o Fenton (HAN et al., 2020), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (RAHMAH et al., 2017), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ESPLUGAS et al., 2002), entre outros. Já os processos heterogêneos utilizam semicondutores (SC) como agentes catalisadores da reação, que combinados com a irradiação UV e/ou visível,

permitem a formação principalmente, mas não exclusivamente, de radicais HO•. Este processo será melhor abordado no tópico a seguir.

1.6.1. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea foi descoberta pela primeira vez por Fujishima e Honda (1972). As reações fotocatalíticas heterogêneas possuem muitas vantagens, como a possibilidade amplamente sustentável do uso de luz solar, taxa reacional rápida e condições reacionais mais suaves quando comparada às reações de catálise térmica tradicional (CASTRO et al. 2016; CAVALCANTE et al., 2015; WANG et al., 2022). No entanto, o elevado consumo energético é um fator que não pode ser desconsiderado nestes processos (LOEB et al., 2019).

Semicondutores (SC) são substâncias sólidas que possuem uma condutividade elétrica intermediária, entre a dos condutores e dos isolantes, contendo uma descontinuidade de energia entre as bandas. O semicondutor é caracterizado por possuir bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “band gap” ou banda proibida (E_{bg}). Quando uma fonte de radiação é incidida sobre a superfície do semicondutor, e este absorve uma energia maior ou igual a E_{bg} , os elétrons das bandas de valência são fotoexcitados e promovidos para a banda de condução, gerando simultaneamente uma lacuna (h^+) na banda de valência e elétrons na banda de condução, criando assim um par elétron-lacuna. Estas bandas mostram potenciais positivos, entre +2,0 a +3,5 V que favorecem a geração de radicais HO• a partir de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor (ETACHERI et al., 2015). Se os elétrons e as lacunas estiverem de alguma forma presos na superfície do semicondutor (e sua recombinação for evitada) isso inicia uma série de reações descritas abaixo, onde as lacunas fotogeradas também podem oxidar diretamente os poluentes orgânicos na BV (AHMED e HAIDER, 2018, SILVA, 2019):



Como resultado da redução eletroquímica do oxigênio dissolvido, os radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) e radicais hidroperoxila (HOO^\bullet) podem ser gerados na BC podem ser

gerados, podendo decompor os poluentes e até mesmo levar a formação de H_2O_2 . Assim, a ruptura da molécula de peróxido de hidrogênio leva a formação de mais radicais HO^\bullet (KISCH, 2015; SILVA, 2019):



A Figura 13 resume ilustrativamente todo o processo fotocatalítico:

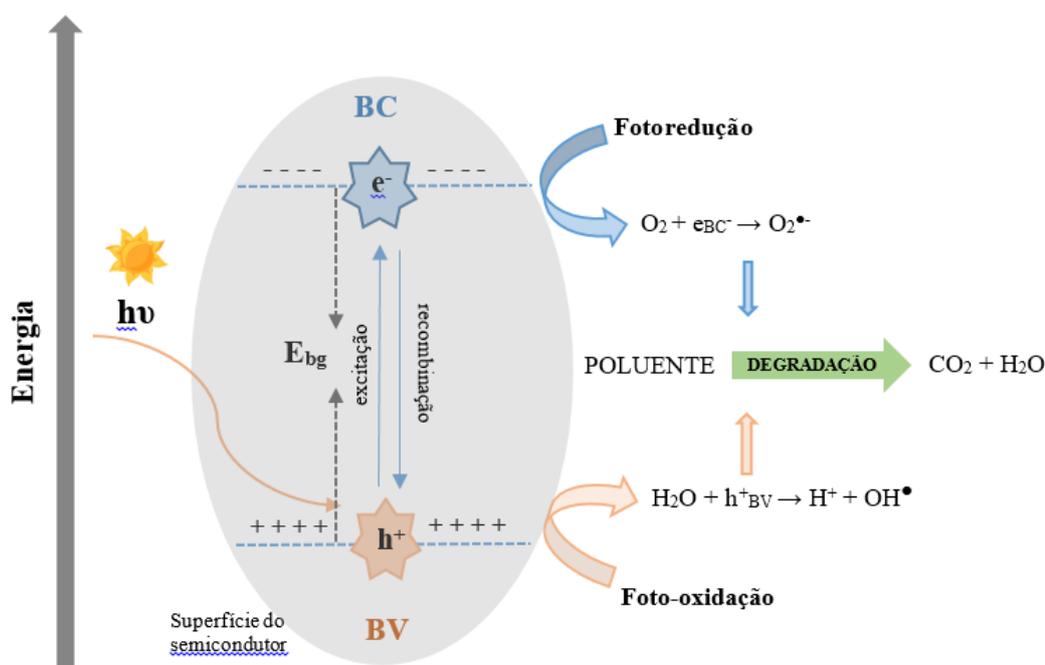


Figura 13. Ilustração esquemática da partícula de um semicondutor e as reações fotocatalíticas de oxidação/redução que ocorrem na banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Adaptado de Li et al., 2019. **Fonte:** o autor.

Os radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ gerados na BV e BC oxidam e reduzem impurezas orgânicas a compostos intermediários, que são degradados até que o CO_2 e a água sejam liberados como subprodutos. A reação geral pode ser resumida nas cinco etapas (AHMED e HAIDER, 2018).

1. Transferência dos poluentes orgânicos da fase líquida para a superfície do fotocatalisador.

2. Adsorção do poluente na superfície do biocarvão contendo o fotocatalisador.
3. A geração de radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$, seguido pela degradação química dos poluentes.
4. Dessorção dos produtos intermediários ou finais da superfície do fotocatalisador.
5. Transferência do produto intermediário ou final para a fase líquida.

A imobilização de óxidos de ferro em biocarvões é uma estratégia de modificação comumente adotada, pois exibe uma excelente estabilidade física e magnetismo, que podem ser rapidamente reciclados sob um campo magnético externo. A magnetita é um dos principais minérios à base de ferro, sendo sua fórmula química descrita como Fe_3O_4 . É um material ferromagnético, podendo ser transformado em um ímã estável (KHAN et al., 2022). Diversos estudos indicaram que a modificação de materiais adsorventes com a magnetita, tais como o grafeno (KARIMI-MALEH et al., 2020), carvão ativado (GHOLIZADEH et al., 2021), carvão poroso (YAN et al., 2021) e biochar (LIYANAGE et al., 2020) melhoraram substancialmente o processo adsorptivo de antibióticos do meio aquoso. Ajibade et al., (2023) realizaram um interessante estudo onde um biocarvão da raiz da planta *Chromolaena odorata* (pirolisado a 800°C) foi modificado com nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 pelo método de co-precipitação. Neste estudo, devido as nanopartículas estarem aderidas na superfície do biocarvão, uma redução no bandgap de 4,03 para 2,70 eV foi observado no semiconductor; resultado este semelhante ao bandgap de 2,87 eV obtido experimentalmente por El Ghandoor e colaboradores (2012).

A magnetita é classificada como um material semiconductor (energia entre 0 – 3 eV), apresentando um bandgap entre 1,76 e 2,92 eV (GHADOOR et al., 2012; SALEEM et al., 2024). Uma parte considerável dos métodos de fotólise e fotocátalise dependem do uso de luz ultravioleta (UV). Na prática a luz solar não pode ser usada como uma fonte sustentável de luz UV porque o espectro solar constitui apenas cerca de 3 a 5% de luz UV ($\lambda < 400\text{nm}$), e as fontes artificiais de UV são caras [BORA e MEWADA, 2017]. Além disso, a luz UV é prejudicial e requer equipamento de proteção adequado ao usá-la [PELAEZ et al., 2012]. Deste modo, existe uma demanda crescente por projetos que utilizem fotocatalisadores acionados por luz visível e com bom desempenho. Os diodos emissores de luz (light emitting diode - LED, em inglês) têm sido amplamente empregados como fonte de luz devido à sua maior eficiência de conversão de energia na região do visível e vida útil significativamente maior do que fontes de luz tradicional, indicando sua maior

durabilidade e menor custo (WANG et al., 2021; LI et al., 2019).

A elaboração de compósitos híbridos à base de biocarvão e materiais fotocatalíticos é uma boa alternativa na tentativa de melhorar tanto o poder adsorptivo quanto o potencial catalítico frente a remoção de oxitetraciclina. No entanto, devido ao caráter inovador do material, é importante entender a toxicidade deste em meio aquoso, de modo que este não venha a intervir e modificar negativamente o ecossistema como um todo. Uma breve discussão dos conceitos de ecotoxicidade será abordada a seguir.

1.7. TOXICIDADE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS

A toxicologia de misturas químicas (ou compostos híbridos) tem despertado atenção na comunidade científica. Devido ao seu uso e descarte constantes, pesticidas, produtos químicos industriais, produtos farmacêuticos e seus subprodutos de degradação são onipresentes no meio ambiente (MARTINEZ et al., 2022). Eles coexistem como misturas complexas que têm gerado preocupação devido à falta de conhecimento completo e de uma regulamentação adequada sobre seus riscos individuais e combinados para a saúde humana e a biota (KORTENKAMP e FAUST, 2018). Além disso, materiais nanoestruturados são cada vez mais incorporados em novas tecnologias e materiais avançados para aplicação em diversos campos, tais como transportadores de medicamentos, catalisadores, agroquímicos, cosméticos e eletrônicos. Conseqüentemente, é provável que atinjam o ambiente de múltiplas maneiras e interajam com outros contaminantes [NAASZ et al., 2018; MARTINEZ et al., 2022).

A toxicidade geral das misturas químicas está relacionada com o modo de ação de cada componente, e de como eles interferem nas vias metabólicas e nos alvos moleculares uns dos outros. Normalmente, a toxicidade de mistura ou toxicidade combinada é estimada como os efeitos individuais dos produtos químicos usando os modelos matemáticos de adição de concentração (AC), para compostos que compartilham um mecanismo de toxicidade e sítio(s) alvo, ou ação independente (AI), quando os mecanismos e os alvos são distintos (CEDERGREEN, et al., 2013). Esses modelos assumem que não ocorrem interações metabólicas entre os produtos químicos e que o efeito geral é a combinação das ações individuais. No modelo AC, a toxicidade é aditiva, ou seja, todos os componentes da mistura contribuem para a toxicidade total dependendo da sua concentração e da sua potência, de modo

que a mistura pode apresentar efeitos nocivos mesmo que todos os produtos químicos estejam presentes em níveis abaixo dos seus limites de toxicidade individuais (HEYS et al., 2016). Da mesma forma, no modelo AI os efeitos individuais não estão associados, e a sua combinação é a soma das suas respostas biológicas, podendo ser calculada utilizando o conceito estatístico de eventos aleatórios independentes (MARTINEZ et al., 2022).

Embora os quadros regulamentares de avaliação de riscos para misturas químicas ambientais se baseiem nos modelos AC ou AI, em alguns casos as misturas podem apresentar uma toxicidade diferente da prevista e o seu risco para a biota pode ser sub ou sobrestimado, se o modelo não levar em conta as interações metabólicas entre os produtos químicos (HEYS et al., 2016). Neste contexto, as interações podem ocorrer no nível toxicocinético, ou seja, quando um produto químico interfere na absorção, distribuição, metabolismo ou eliminação de outro composto; ou no nível toxicodinâmico, quando os produtos químicos atuam nos mesmos processos moleculares ou celulares ao mesmo tempo ou em diferentes sítios de destino (SPURGEON et al., 2019). As interações em misturas ocorrem em combinações específicas de doses e componentes, e são específicas para cada organismo, causando uma toxicidade maior (sinergismo) ou menor (antagonismo) do que a prevista pelo AC ou AI (MARTINEZ et al., 2022; HERNÁNDEZ et al., 2017). A Figura 14 resume ilustrativamente este efeito.

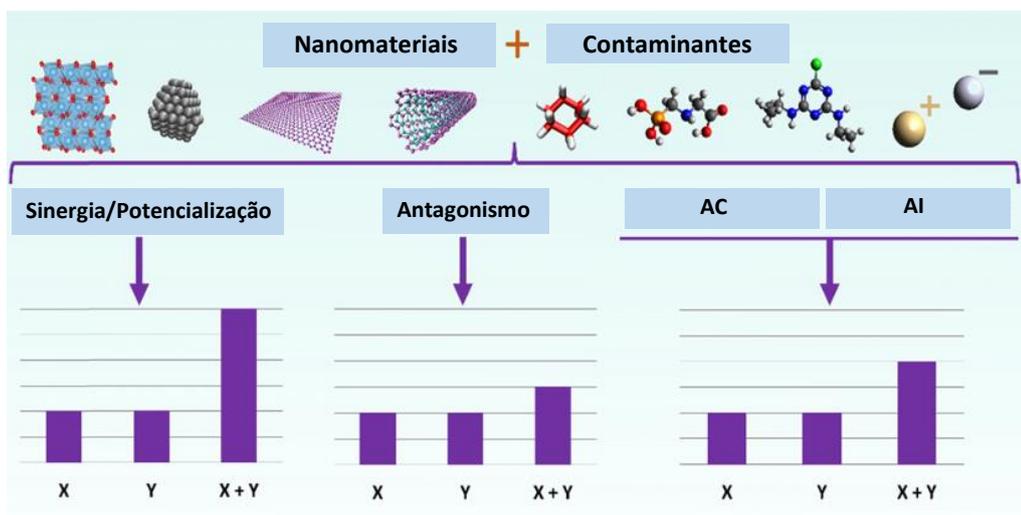


Figura 14. Co-exposição de nanomateriais com produtos químicos orgânicos ou metais presentes no ambiente. O resultado pode ser visto como sinergismo, antagonismo, adição ou outras respostas. O sinergismo e o antagonismo diferenciam-se da adição de concentração (AC) ou das respostas de ação independente (AI) pelo efeito de toxicidade maior (sinergismo) ou menor (antagonismo) do que o esperado, considerando a soma dos efeitos dos componentes individuais da mistura. Adaptado de Martinez et al., 2022.

O zebrafish (pop. paulistinha ou peixe-zebra) é um pequeno de 3 a 4 cm de tamanho, originário de águas tropicais situadas do Sul da Ásia. Sua família é a dos Cyprinidae, ordem dos Cypriniformes e sua espécie é chamada *Danio rerio*. Este peixe possui um padrão de coloração listrado (preto e branco), presença de nadadeiras anal e caudal, sendo as fêmeas mais claras e arredondadas que os machos (LAWRENCE, 2007). O teste de toxicidade utilizando o zebrafish é frequentemente utilizado para avaliar os riscos ambientais ou ecológicos de produtos químicos e poluentes ambientais, dada a sua elevada homologia genética com os seres humanos (86%), sua rápida reprodução e desenvolvimento, seu pequeno tamanho e a sua transparência durante o desenvolvimento inicial e estágios de crescimento (XIONG et al., 2022). Atualmente, modelos de zebrafish também têm sido usados para avaliar a ecotoxicidade de diferentes substâncias, incluindo nanopartículas de ouro (GINZBURG et al., 2018), nanopartículas de prata (ZHAO et al., 2022), grafeno (NERI et al., 2022), microplásticos (LI et al., 2020), nanotubos de carbono (MARTINEZ et al., 2019), etc.

A detecção de antibióticos em águas residuais da indústria farmacêutica é um ótimo caminho para analisar o impacto destes compostos no meio ambiente. É relatado na literatura que a descarga de oxitetraciclina em águas residuais da indústria farmacêutica pode chegar até 50 mg L⁻¹ (SHI et al., 2017). Wu e Shen (2018) estudaram o efeito das toxicidades aguda e subaguda no peixe zebrafish em águas residuais farmacêuticas contendo o antibiótico OTC em porcentagem de 20%, 40%, 60%, 80% (v/v). Com a intenção de indicar os riscos ecológicos das águas residuais contendo OTC em um ecossistema aquático, seus resultados evidenciaram que a OTC - em porcentagens acima de 60% (v/v) – induziram um estresse oxidativo e toxicidade no tecido muscular do zebrafish. Realizando uma busca com os seguintes termos “biochar + toxicity + zebrafish” na base de dados “Portal de Periódicos Capes”, apenas 10 artigos foram encontrados – até então nenhum artigo foi publicado no ano de 2024 – ressaltando a urgência e elevada necessidade de entender a atuação e o nível de toxicidade dos biocarvões sobre este protozoário padrão em meio aquoso (Figura 15).

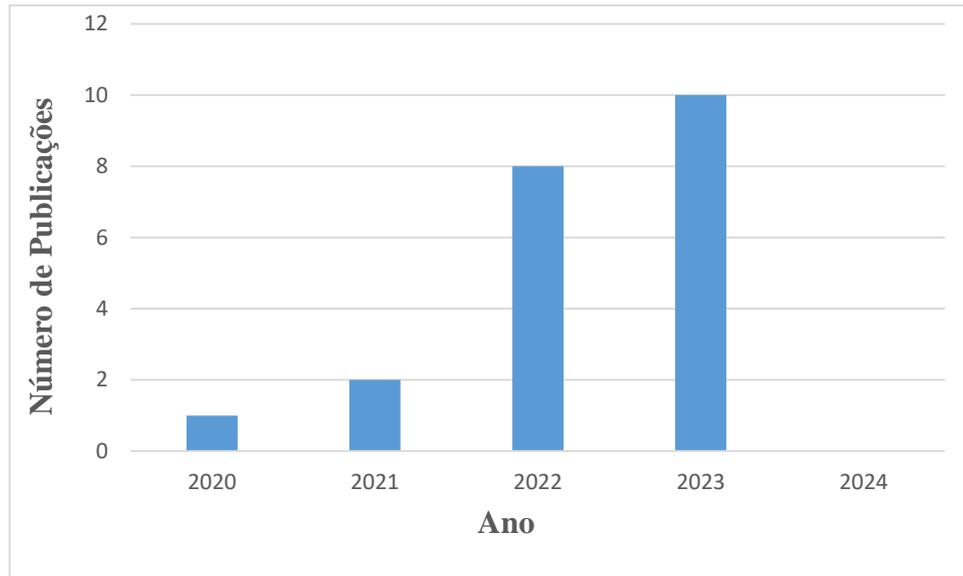


Figura 15. Número de publicações “biochar + toxicity + zebrafish, desde 2020. **Fonte:** <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez51.periodicos.capes.gov.br/index.php/buscaador-primo.html> Acesso em: 24 de abril de 2024.

Detectar as possíveis interações e interferência dos antibióticos no meio ambiente é uma tarefa importante e desafiadora para permitir uma regulação ambiental adequada, sendo os modelos teóricos uma ferramenta poderosa para prever e orientar experimentos nessa direção (WU e DHEN, 2018; BOOP et al., 2015).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de biocarvões funcionais utilizando como matéria-prima a carcaça de tilápia (*Oreochromis niloticus*) no intuito de avaliar a sua aplicabilidade como bioadsorvente do antibiótico oxitetraciclina em água.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e avaliar o rendimento dos biocarvões em diferentes temperaturas de pirólise;
- Caracterizar os biocarvões funcionais (triturado e magnetizado) obtidos a nível de composição, morfologia, textura, estrutura e superfície;
- Comparar os biocarvões funcionais obtidos (triturado e magnetizado) frente à adsorção de OTC, analisando os parâmetros: dose do adsorvato, dose do adsorvente, pH da solução, modelos cinéticos e isotérmicos;
- Analisar a espontaneidade das reações adsorptivas pela abordagem termodinâmica;
- Avaliar a capacidade de fotocatalise heterogênea da OTC pelos biocarvões funcionais;
- Mensurar o nível de toxicidade e estabilidade coloidal dos biocarvões funcionais selecionados.

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES

Oxitetraciclina (Sigma Aldrich®), Hidróxido de sódio (Vetec®, 99%), Ácido clorídrico (Dinâmica®, 60%), Hidróxido de amônio (Synth®), Sulfato ferroso heptahidratado (Synth®), Acetona (Synth®), Metanol (Merck®, 99,9%), Acetonitrila (Vetec®, 99,8%), A água deionizada utilizada nessa pesquisa foi obtida a partir de purificador de água com osmose reversa, com condutividade igual a $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.2 RECEBIMENTO, SECAGEM E TRITURAÇÃO DA BIOMASSA

Inicialmente, 30 kg de resíduo de carcaça de tilápia (cabeça, nadadeira caudal, vértebras, couro, ossos, etc) foi adquirido na forma congelada do frigorífico de peixes *Best Fish*, da cidade de Bataguassu-MS. A Figura 16 ilustra as carcaças de tilápia utilizadas no projeto de pesquisa.



Figura 16. Foto das carcaças de tilápia geradas pela empresa *Best Fish*, fonte do resíduo utilizado no projeto. **Fonte:** o autor.

A secagem deste resíduo foi realizada em estufa a 120°C por 5 h. Em seguida, a amostra seca foi triturada em triturador convencional (Mondial®, modelo Turbo Inox L-1000 W) para redução de sua granulometria até aproximadamente 5 mm. O resíduo seco e triturado (Figura

17) foi acondicionado em embalagens plásticas devidamente seladas e mantidos em congelador, para posteriores procedimentos.



Figura 17. Resíduo de carcaça de tilápia após o processo de secagem e trituração. **Fonte:** o autor.

3.3 SÍNTESE DOS BIOCÁRVÕES

3.3.1. Conversão Termoquímica (Pirólise)

As amostras de biocárvão (BC400, BC600 e BC800) foram produzidas pelo processo termoquímico de pirólise lenta em diferentes temperaturas (400, 600 e 800 °C, respectivamente) em um forno tubular (Linderbeg) sob atmosfera de nitrogênio, conforme mostra a Figura 18. Para cada reação foram utilizados 30 g da carcaça de tilápia com tempo de reação de 60 min e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto (MÓDENES et al., 2021).



Figura 18. Forno tubular utilizado na pirólise da biomassa. **Fonte:** o autor.

O rendimento de cada processo pirolítico foi o resíduo sólido final (m/m) que ficou no recipiente após o procedimento de termoconversão. As pirólises foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), nas instalações do Nanotox (Laboratório Nacional de Nanotecnologia/LNNano). Todos os procedimentos a seguir (Moagem, Magnetização, Procedimentos Adsorptivos, Isotermas/Cinética de Adsorção, Recuperação e Parâmetros Termodinâmicos) foram também realizados no CNPEM/LNNano.

3.3.2. Moagem dos Biocarvões

Após a síntese dos biocarvões nas três temperaturas, estes foram submetidos a um processo de moagem para a redução das suas respectivas granulometrias. O procedimento ocorreu da seguinte forma:

A moagem das amostras foram realizadas em um moinho de bolas de alta energia modelo Retsch – Emax (Figura 19A). Foram utilizados cadinhos (50 mL) de aço inoxidável (Figura 19B) que continham esferas de aço inoxidável de 5 mm (Figura 19C). A proporção de massa de biochar:massa de esferas foi de 1:50 (aproximadamente 1,6 g biocarvão:80g esferas em cada cadinho). O tempo de trituração foi de 12 h a 300 rpm com inversão de tempo a cada 30 min, e intervalo de 5 min entre as inversões (LYU et.al, 2018). As amostras moídas e trituradas foram suspensas em água e secas a 80°C em estufa, sendo chamadas de BCT400, BCT600 e BCT800.

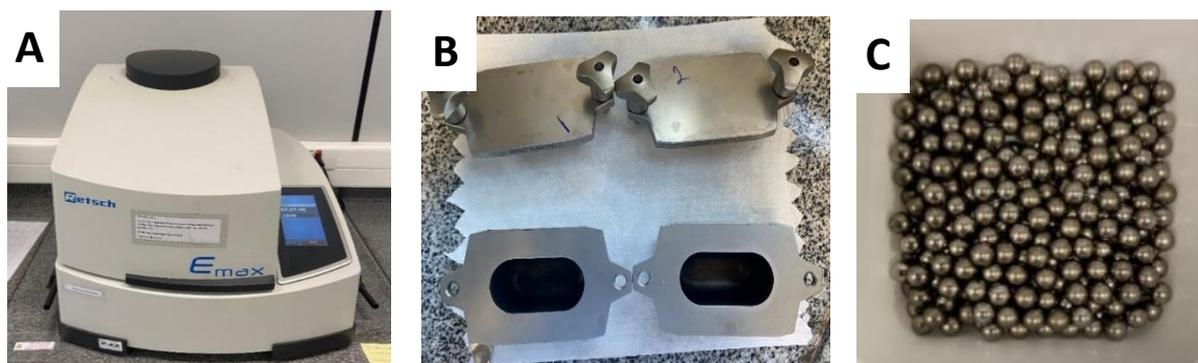


Figura 19. Moinho de alta energia modelo Retsch – Emax (A) utilizada no processo de moagem. Cadinhos de aço inox (B) e esferas de aço inoxidável (C). **Fonte:** o autor.

3.3.3. Magnetização dos Biocarvões

O procedimento de magnetização das amostras de biocarvões foi realizado pelo método de co-precipitação (RHODEN et al., 2021). As amostras moídas (160 mg) foram colocadas em um balão volumétrico de fundo redondo contendo 100 mL de água destilada. Sequencialmente, foi colocado 600 mg de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ajustado o pH para aproximadamente 9,0 com hidróxido de amônio (NH_4OH). A mistura foi submetida à ultrassom por 90 min, seguido de banho maria (50 °C) por 90 min (Figura 20). O produto foi lavado diversas vezes com água destilada e os biocarvões foram coletados do meio aquoso com uma barra magnética. As amostras resultantes foram secas em estufa a 50 °C para evaporação dos solventes. Rubangakene et al (2023) realizou estudos com um biocarvão de cascas de ervilha verde nanomagnetizado com magnetita (escala nanométrica) para remoção do corante azul de metileno, apresentando ótimos resultados na capacidade de adsorção ($q_e = 175,44 \text{ mg g}^{-1}$). De maneira análoga, neste projeto vamos denominar os biocarvões pirolisados em 400, 600 e 800°C, moídos e magnetizados como biocarvão nanomagnetizado a 400°C (BCNM400), biocarvão nanomagnetizado a 600°C (BCNM600) e biocarvão nanomagnetizado a 800°C (BCNM800), respectivamente.



Figura 20. Foto da reação de magnetização em ultrassom. **Fonte:** o autor.

3.4. PROCEDIMENTOS ADSORTIVOS, ESTUDOS CINÉTICOS, ISOTÉRMICOS E TERMODINÂMICOS

3.4.1. Procedimentos Adsorptivos

Os experimentos de adsorção de oxitetraciclina foram realizados em sistema batelada com volume ajustado em 100 mL e tempo reacional de 24 h. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e em água reconstituída - chamada de meio EPA - sendo considerada como uma água moderadamente dura: em 1 litro de água destilada foram adicionados NaHCO_3 (96 mg L^{-1}), MgSO_4 (60 mg L^{-1}), KCl (4 mg L^{-1}), CaSO_4 (60 mg L^{-1}), sendo o pH final $7,5 \pm 0,5$.

Devido à temperatura de pirólise e área superficial intermediárias, o estudo de equilíbrio de adsorção foi avaliado empregando o BCT600 e o BCNM600 em diferentes temperaturas (20°C , 30°C , 40°C e 50°C), dosagem de adsorvente (100 mg) e diferentes concentrações iniciais ($10 - 100 \text{ mg L}^{-1}$) e tempo reacional de 24 h. A concentração final de OTC foi medida num espectrofotômetro UV-vis (Espectrofotômetro de 96 Microplacas, Thermo Scientific, modelo Multiskan TM GO) a $\lambda = 380 \text{ nm}$. A porcentagem de remoção (%R) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram calculadas pelas Equações 21 e 22, respectivamente:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (21)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (22)$$

onde, R% é porcentagem de remoção, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), C_e concentração no equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente utilizado (m) e V o volume utilizado (L).

Inicialmente realizou-se ensaios adsorptivos com todos os biocarvões: BC400, BCT400, BCNM400, BC600, BCT600, BCNM600, BC800, BCT800, e BCNM800. Nestes experimentos, as condições experimentais foram: 100 mL de solução de 50 mg L^{-1} de OTC, 100 mg do adsorvente, pH $7,5 \pm 0,5$ (meio EPA), e 20 °C.

Em virtude da melhor %R e q_e dentre os bioadsorventes, o estudo da dosagem do adsorvente foi avaliada empregando diferentes concentrações dos biocarvões BCT600 e BCNM600 (de 0,125 a 1,0 g L^{-1}), concentração de OTC de 50 mg L^{-1} , temperatura de 20 °C e tempo de equilíbrio de 24 h. Todas as concentrações dos processos adsorptivos, cinéticos e isotérmicos foram obtidas através de uma curva analítica da OTC obtida via espectrofotometria a 380 nm (APÊNDICE A).

3.4.2. Modelos de Isotermas e Cinética Aplicados aos Resultados Experimentais

Os estudos de isotermas de adsorção foram realizados utilizando os seguintes modelos: Langmuir, Freundlich e Sips (WANG e GUO, 2020). As expressões não lineares destes modelos são mostradas nas Equações 23, 24 e 25, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (23)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (24)$$

$$q_e = \frac{q_s (K_s C_e^{n_s})}{1 + (K_s C_e^{n_s})} \quad (25)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; C_e (mg L^{-1}): concentração no equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é constante da isoterma de Langmuir; $1/n$ é um parâmetro adimensional relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e K_F (mg g^{-1}) é constante da isoterma de Freundlich; q_s (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; n_s é um parâmetro adimensional relacionado com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e K_s (L mg^{-1}) é constante da isoterma de Sips.

Para os estudos cinéticos foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich. Seguiu-se o mesmo procedimento experimental adsorptivo anterior. As expressões não lineares são mostradas nas Equações 26, 27 e 28:

$$q_t = q_1 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (26)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (27)$$

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (28)$$

Em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem; α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial; β ($\text{g}^{-1} \text{mg}^{-1}$) é a constante de dessorção e está relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção.

As funções de erro foram utilizadas para verificar a validade dos modelos matemáticos utilizados nos estudos de equilíbrio e estudos cinéticos. As equações correspondentes do coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), qui-quadrado (χ^2), erro relativo médio (ARE) e erro quadrático médio (RMSE) são mostradas nas Equações 29, 30, 31 e 32 (CIMIRRO et al., 2020):

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - \left[\frac{(1-R^2)(n-1)}{n-k-1} \right] \quad (29)$$

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^n \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{pred}})^2}{q_{e,\text{exp}}} \quad (30)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{pred}}}{q_{e,\text{exp}}} \right| \quad (31)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{pred}})^2} \quad (32)$$

Em que $q_{e,\text{exp}}$ e $q_{e,\text{pred}}$ são as quantidades adsorvidas obtidas no experimento e no modelo isotérmico, respectivamente; n é a quantidade de dados; k ou p é o número de parâmetros no modelo.

Todos os cálculos cinéticos e isotérmicos foram realizados no software Statistic v10, e os dados foram posteriormente salvos em uma planilha do Excel (link do APÊNDICE A).

Para calcular o modelo cinético linear de pseudo segunda ordem (utilizando os dados da cinética da fotocatalise heterogênea) foi utilizado a seguinte equação linear tipo II (ZAFAR et al., 2015) evidenciado pela Equação 33:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (33)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; t é o tempo (min); k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Para encontrar a constante k_2 , utilizou a seguintes expressões das Equações 34 e 35:

$$\text{Coeficiente angular (inclinação da reta)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (34)$$

Logo:

$$k_2 = \frac{1}{(\text{coeficiente angular}) \cdot q_e^2} \quad (35)$$

3.4.3. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos – variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°), foram avaliados empregando as equações 9, 11 e 12 da seção 1.5 (Termodinâmica de Adsorção). A constante termodinâmica (K_e) foi calculada (Equação 36) empregando o melhor ajuste para dados experimentais e a massa molecular do OTC ($460,434 \text{ g mol}^{-1}$) (TRAN, 2022).

$$K_e = K * m_{\text{Adsorbate}} * 1000 \quad (36)$$

Em que K_e é constante de equilíbrio termodinâmico; K é a constante do melhor ajuste para dados experimentais; $m_{\text{Adsorbato}}$ é a massa molar do adsorbato.

Todos os cálculos foram realizados no software Statistic v10, e os dados foram posteriormente salvos em uma planilha do Excel (link do APÊNDICE A).

3.4.4 Estudo de Reutilização dos Biocarvões

A reutilização (recuperação) dos biocarvões BCT600 e BCNM600 foi investigada considerando ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Os experimentos de adsorção foram realizados por 24 horas (em triplicata) utilizando 100 mg de adsorvente, 50 mg L⁻¹ de adsorvato e meio EPA de pH 7,5 ± 0,5, à 20°C (mesmas condições das isothermas e dos estudos cinéticos).

Os experimentos de dessorção foram conduzidos com solução de 20% de metanol em água ultrapura por 60 minutos. Após este tempo, os materiais foram lavados cinco vezes com água ultrapura, antes de outro ciclo de adsorção (WANG et al., 2019).

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

As técnicas de caracterização TG/DTG, MEV, Raman, DRX, XPS, BET, DLS, Potencial Zeta e os ensaios de toxicidade dos biocarvões foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), nas instalações do Nanotox (Laboratório Nacional de Nanotecnologia/LNNano), em Campinas/SP. A caracterização das amostras via FTIR foi realizada no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LAMFA), da Universidade Federal do Ceará (UFC), em Fortaleza/CE. Os estudos do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), Influência do pH e Fotocatálise Heterogênea foram realizados no Laboratório de Pesquisa 6 (LP6) do Instituto de Química (INQUI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), em Campo Grande/MS.

3.5.1. Análise Termogravimétrica (TG) e sua Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TG) em conjunto com sua derivada (DTG) correspondente, indicam o número de estágios e etapas de degradação mássica em função da temperatura em um ambiente controlado, fato este diretamente relacionado à composição química dos componentes da biomassa. A termogravimetria derivada é um ajuste matemático, na qual a derivada da variação de massa em função do tempo ou temperatura (dm/dt) é relacionado em função da temperatura. Dentre os fatores que mais impactam as análise TG/DTG pode-se citar a atmosfera do forno, a razão de aquecimento, geometria e composição do suporte da amostra e a sensibilidade da balança (DENARI E CAVALHEIRO, 2012). O comportamento térmico dos biocarvões foi avaliado em atmosferas de nitrogênio e ar, utilizando um analisador térmico Netzsch, modelo STA 449 F3, num intervalo de temperatura

de 30 a 900°C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A massa da amostra utilizada foi de 10 mg, cadinho de alumina (suporte).

3.5.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura que emprega um feixe de elétrons sob a superfície da amostra, permitindo realizar ampliações com maior intensidade e resolução. As análises de MEV foram realizadas com um microscópio Thermo Fischer Scientific FEI QUANTA 650 FEG. Parâmetros: det = vCD, HV = 5.00 kV, spot = 3.0, WD = 11.5 mm, HFW = 20.0 µm, magnitude = 14.920 x, resolução entre 1 e 500 µm. A análise do tamanho das partículas dos biocarvões foi realizada através do software *Image J*. Em cada imagem analisada, os histogramas evidenciaram a média obtida pela curva gaussiana do tamanho de 100 partículas.

3.5.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analisa os grupos funcionais presentes em uma dada amostra orgânica ou inorgânica por meio da absorção de radiação no infravermelho (KUMAR, 2019). Por meio de um interferômetro, o espectrômetro FTIR coleta um interferograma de um sinal de amostra e, em seguida, realiza uma transformada de Fourier (um algoritmo matemático) neste interferograma para obter o espectro infravermelho (BERNA, 2017). Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro PerkinElmer Frontier™ aplicando as amostras de biochar no topo do cristal de diamante do acessório de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram medidos selecionando duas faixas de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ e 4000 a 600 cm⁻¹, com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.5.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização muito utilizada na investigação da estrutura microscópica da superfície de materiais orgânicos ou inorgânicos. Ela utiliza a interação da luz com a matéria para determinar a constituição de um material, assim como a FTIR. As informações fornecidas pela espectroscopia Raman são resultado de um processo de difusão da luz, enquanto no FTIR o processo se dá pela absorção da luz. A

espectroscopia Raman fornece um espectro característico das vibrações específicas de uma molécula, sendo importantes para a identificação de uma substância. A razão das intensidades raman entre a banda D e a banda G (I_D/I_G) é amplamente utilizado para investigar o grau de grafitação em materiais carbonáceos (FRANCIOSO et al., 2011). A banda D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e a banda G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) correspondem aos defeitos e distúrbios dos cristais atômicos de grafite e a vibração de estiramento de átomos de carbono com ligação sp^2 , respectivamente. (JIA et al., 2023; FENG et al., 2022). A região espectral da banda 2D ($\sim 2750\text{ cm}^{-1}$) está relacionada com as camadas grafíticas paralelas da estrutura, atribuída principalmente às vibrações de estiramento alifático e aromático das ligações C-H decorrentes das modificações estruturais induzidas pela termoconversão pirolítica (FRANCIOSO et al., 2011). Para as análises Raman foram realizadas em um Espectrômetro Confocal Raman XploRA Plus, marca Horiba. Colocou-se em uma lâmina uma pequena quantia da amostra a ser analisada e inseriu-se no equipamento. Encontrou-se a localização da amostra com a lente de x5 e x50, onde se realizaram as análises.

3.5.5. Difratomia de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para determinar a estrutura atômica e molecular em um cristal, de modo que o feixe de raios-X incidente difrate em muitas direções devido à disposição dos átomos na rede cristalina. A partir da medição dos ângulos (2θ) e e intensidade destes feixes que foram difratados é possível reproduzir um gráfico que representa a densidade eletrônica dentro do cristal (difratograma), a partir da qual pode se determinar as posições dos átomos do cristal (EDWALD, 2013). Os difratogramas do projeto foram obtidos em um difratômetro de raios-X D8 Advance ECO Bruker, com as seguintes condições de análise: geometria θ - 2θ , radiação Cu $K\alpha$, feixe divergente, intervalo 2θ de 10° a 90° , passo $0,04^\circ$, tempo/passo – pico 100% = 1k cts e tempo médio de 20 a 60 min.

3.5.6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (sigla XPS, em inglês) é uma técnica empregada para caracterização superficial, que mede a energia dos orbitais atômicos das ligações dos átomos presentes na superfície da amostra a partir da incidência de raios-X monocromáticos que excitam os elétrons das camadas eletrônicas. Este valor é característico de

cada elemento presente, assim o XPS fornece informações sobre a composição elementar. Para obtenção dos espectrogramas XPS, inicialmente 10 µL de cada amostra de MFC foi gotejado em suportes de silício (5mm x 5mm). Após os suportes estarem secos a temperatura ambiente, a análise foi realizada do seguinte modo: uma pequena quantidade de cada amostra de material foi colocada no suporte para análise no espectrômetro; o primeiro espectro coletado foi referente ao Survey, que revela a composição de cada amostra; o segundo espectro refere as regiões de alta resolução, sendo possível identificar-se qualitativamente e quantitativamente as ligações presentes na amostra. As análises foram feitas em um Espectrômetro de Fotoelétrons da marca Thermo, modelo K-alpha, spot size: 400 µm e modo padrão. Os dados foram tratados no software Thermo Advantage V5.9925, sendo exportados posteriormente.

3.5.7. Determinação da área superficial pelo método B.E.T

A determinação da área superficial foi realizado método de adsorção-dessorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) seguindo o procedimento: em uma balança analítica, pesou-se um tubo limpo e anotou sua massa. Em seguida, dentro desse tubo, pesou-se a amostra, que cobriu metade do bulbo do tubo, e anotou a massa do tubo e da amostra. Colocou-se o tubo e a amostra no equipamento para eliminar qualquer resquício de umidade ou contaminação por 12 h. Após isso, inseriu-se o tubo no setup de análise, setou-se as condições ideais de pressão, vácuo e temperatura, e realizou-se a análise. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e temperatura do N₂ líquido (-196°C).

3.5.8. Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

Em uma solução aquosa, o balanço de cargas na superfície de um adsorvente pode ser positivo, negativo ou neutro. O pH_{PZC} é definido como o pH em que a carga líquida da superfície do bioadsorvente é zero. Assim, se o pH < pH_{PZC} a carga superficial é carregada positivamente (em virtude do excesso de íons H⁺ em solução), favorecendo a adsorção de ânions. Por outro lado, se o pH > pH_{PZC} a carga superficial é carregada negativamente (em virtude do excesso de íons OH⁻ em solução), favorecendo a adsorção de cátions. O ponto de carga zero dos biocarvões foi obtido com base no experimento de Zanella et. al (2015), denominado “experimento de 11 pontos”. Inicialmente, 10 mg do biocarvão foi adicionado em 50 mL de água destilada sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 2,0 até 12,0. O ajuste do pH foi realizado com

HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada a 100 rpm durante 24 h em agitador mecânico. Os valores de pH foram mensurados por meio de um pHmetro. Os resultados foram plotados em um gráfico de pH final versus pH inicial, de forma que o ponto de carga zero corresponde ao valor em que o pH final se mantiver constante, independentemente do pH inicial (DOTTO, 2012).

3.5.9. Estudo da Influência do pH

O estudo da influência do potencial hidrogeniônico no processo de adsorção da OTC pelos biocarvões BCT600 e BCNM600 foi analisado e discutido. O pH do sistema afeta o processo de adsorção dos grupos funcionais do material. Esta mudança no pH influencia a cinética dos processos adsorptivos. Neste processo, utilizou-se de 100 mg de cada bioadsorvente, 50 mg L⁻¹ de OTC e volume de 25 mL. Os valores de pH variaram de 2,0 a 10,0 e foram medidos num pHmetro. A concentração residual de OTC foi analisada via espectrofotometria UV-Vis, em um comprimento de onda de 380 nm. Gráficos da porcentagem de remoção (%R) e capacidade de adsorção (q_e) em função pH foram obtidos e discutidos.

3.5.10 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS, em inglês), é uma técnica que permite medir o tamanho e a distribuição de nanopartículas e moléculas em suspensões coloidais. Ela analisa as flutuações da intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. Essas flutuações são causadas pelo movimento das partículas, que é medido para obter informações sobre o tamanho destas, chamado de tamanho hidrodinâmico (ALDAHASI et al., 2024). O comportamento do estado de agregação foi monitorado pela comparação dos valores do tamanho (ou diâmetro) hidrodinâmico obtidos via DLS em um instrumento Zetasizer Ultra (Malvern, Reino Unido). As amostras dos biocarvões, de concentração 100 mg L⁻¹, foram obtidas em água ultrapura e no meio EPA e sonicadas por 1 hora antes da medição inicial (0 horas). Em seguida, as amostras foram mantidas em condições estáticas para a medição final (após 96 horas).

3.5.11 Potencial Zeta

Em qualquer suspensão líquida que tenha a presença de partículas carregadas, é comum a formação de uma dupla camada elétrica composta de contra-íons solvatados. Se a partícula carregada se mover no líquido, a dupla camada elétrica se move (em conjunto) ao longo do chamado plano de cisalhamento, ou seja, uma interface entre a dupla camada elétrica e o líquido circundante. O potencial elétrico nesse plano é o potencial zeta. Nanopartículas com potencial zeta entre -10 e +10 mV são consideradas aproximadamente neutras, enquanto soluções com nanopartículas apresentando potenciais zeta superiores a +30 mV ou inferiores a -30 mV são consideradas estáveis e fortemente catiônicas e aniônicas, respectivamente (CLOGSTON e PATRI, 2010). O potencial zeta das amostras foi medido por meio da técnica de ELS (Dispersão de Luz Eletroforética), através do Instrumento Zetasizer Ultra (Malvern, Reino Unido) sob as mesmas condições experimentais do DLS descrita acima.

3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram realizados em um reator fotocatalítico contendo um agitador magnético e suporte interno para a fixação da lâmpada de luz visível LED 50W (Bronzearte Llum LED Lighting Technology[®]), operando em um comprimento de onda médio de 453 – 566 nm (Figura 58, Apêndice C) e intensidade luminosa de 4000 lúmens (ou mcd). Esta lâmpada estava a uma distância de aproximadamente 3 cm do béquer (Figura 21). Ao início de cada experimento, este sistema foi fechado e isolado da iluminação externa com auxílio de papel alumínio.



Figura 21. Reator fotocatalítico utilizado nos experimentos. **Fonte:** o autor.

O acompanhamento da análise de degradação da OTC foi feito por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) acoplado a um detector UV-Vis (Shimadzu, SPD-M20A) operando a 380 nm. A separação foi realizada em uma coluna C18 Zorbax ODS (5 μm , 25 cm x 4,6mm) com pré-coluna de mesma fase. As análises cromatográficas foram realizadas em 30°C no modo isocrático com fase móvel água/acetonitrila/metanol (72:20:8 $v/v/v$). A vazão utilizada foi de 1,0 mL min^{-1} com tempo de corrida de 5 min. Uma curva de calibração para a OTC foi construída no intervalo de 0,25 a 55 mg L^{-1} com uma regressão linear (R^2) de 0,98984 como pode ser visto na Figura 62 (ver apêndice B). A Equação 37 apresenta a fórmula utilizada para relacionar a área dos picos cromatográficos com a concentração OTC, dada em mg L^{-1} . Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram de 2,68 mg L^{-1} e 8,93 mg L^{-1} , respectivamente.

$$C_{OTC}(\text{mg L}^{-1}) = \text{Área} - 3090/1569 \quad (37)$$

Inicialmente, as amostras foram agitadas por 24 horas na ausência de luz (escuro). Em seguida, o experimento foi irradiado com luz visível observando os tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. Em cada período, amostras de 1 mL foram retiradas da solução em agitação e filtradas com filtro para seringa de nylon® de 0,22 μm (Unifil). Alíquotas de 20 μL foram injetadas no cromatógrafo líquido. Utilizou-se nestes experimentos 100 mL de solução 50 mg L^{-1} de OTC, 100 mg de biocarvão, pH 7,5 à 26 °C.

3.7 TOXIDADE DOS BIOCARVÕES

3.7.1 Preparação das Suspensões de BCT600 e BCNM600

Suspensões de concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de BCT600 e BCNM600 foram preparadas seguindo a Diretriz OCDE n.º 318 (OCDE, 2017). Os materiais foram suspensos em água ultrapura e depois sonicados em banho ultrassônico (1 hora) em temperatura controlada (entre 20-25 °C). As suspensões estoque foram armazenadas em geladeira (4°C).

3.7.2 Manutenção do Peixe Zebrafish

Indivíduos adultos de zebrafish (*Danio rerio*) (tipo selvagem, linhagem AB) foram mantidos em sistema de rack automatizado (APÊNDICE F) a $27 \pm 1^\circ\text{C}$, pH $7,5 \pm 0,5$ e ciclo de 14h claro/10h escuro. Para o processo de reprodução, 3 machos e 6 fêmeas adultos foram selecionados e colocados em um tanque de desova durante a noite para o acasalamento matinal. Os embriões foram coletados após 2 h do processo de acasalamento, lavados com meio EPA e colocados em incubadora BOD ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) para posterior seleção dos embriões saudáveis.

3.7.3 Ensaios de Toxicidade Embrionária em Zebrafish

Os ensaios de toxicidade foram realizados seguindo as recomendações da OCDE. As dispersões estoque (1 g L^{-1}) foram sonicadas por 1 hora em banho ultrassônico em temperatura controlada (entre 20-25 °C) e depois diluídas em meio EPA no FET - Fish Embryo Toxicity Assays (USEPA, 2002). Os ensaios foram realizados nas concentrações de 1, 10, 100 mg L^{-1} de NBC600 e NMBC600 e um grupo controle (apenas com meio EPA). Em seguida, foi colocado um embrião saudável (4 h após a fecundação – 4 hpf) por poço, totalizando 20 embriões por placa, com 3 repetições. Os embriões foram observados aos 24, 48, 72 e 96 h hpf considerando o crescimento, sobrevivência, eclosão e deformidade (KIMMEL et al., 1995). Para o estudo de sobrevivência e deformidade, foi realizado o teste de normalidade de Kolmogorov Smirnov e, em seguida, utilizou-se ANOVA de Kruskal Wallis para comparar as diferenças de médias, uma vez que os dados não foram considerados com distribuição normal ($p < 0,05$). O crescimento e a eclosão das larvas foi avaliado através de ANOVA Two-way, uma vez que os dados foram normalmente distribuídos (Kolmogorov Smirnov, $p > 0,05$).

3.7.4 Estabilidade Coloidal dos Biocarvões

A estabilidade coloidal é um parâmetro relevante para informar o comportamento das partículas dos biocarvões em uma determinada solução em função do tempo. Isso pode fornecer informações sobre forma de como os embriões de zebrafish são afetados pela suspensão. Esta estabilidade foi avaliada de acordo com a Diretriz nº 318 da OCDE (OCDE, 2017). Para monitorar o comportamento de decantação das suspensões de BCT600 e BCNM600, foi empregada a técnica de espectroscopia UV-Vis. Resumidamente, as amostras foram diluídas em água ultrapura e reconstituída (meio EPA) em 100 mg L^{-1} e mantidas em condições estáticas. Em intervalos de 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 horas, $100 \mu\text{L}$ da suspensão foram coletados do topo do tubo. Os espectros de absorvância foram medidos no comprimento de onda de 360 nm, utilizando espectrofotômetro Multiskan™ GO (Thermo Scientific).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Termogravimétrica (TG), Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) e Produção dos Biocarvões

Para nortear os caminhos experimentais do projeto, a princípio foi realizado uma análise termogravimétrica em atmosfera inerte de nitrogênio (Figura 22A) e oxidante de ar (Figura 22B) para a carcaça de tilápia (CT) triturada e seca. Observando o decaimento mássico na Figura 22A, uma perda de aproximadamente 60% de massa foi observado até 395°C , seguido de uma reação de decomposição térmica mais lenta até em torno de 800°C . A Figura 22B ilustra uma perda mássica de aproximadamente 50% até 362°C , e de 77% até 600°C , onde atinge um patamar.

Em atmosfera oxidante, a biomassa apresentou duas zonas de perda de massa mais evidentes, tendo seus picos centrados em 361°C e 508°C . A degradação da matéria orgânica das biomassas estão associadas às reações de decomposição térmica em temperaturas intermediárias (entre 300 e 500°C), fato também relatado por Chakraborty e Chowdhury (2013). Acima de 500°C , ocorre um declínio mássico possivelmente associado ao processo de dissociação de carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono acima de 600°C , conforme relatado por Miyahara e Toffoli (2007).

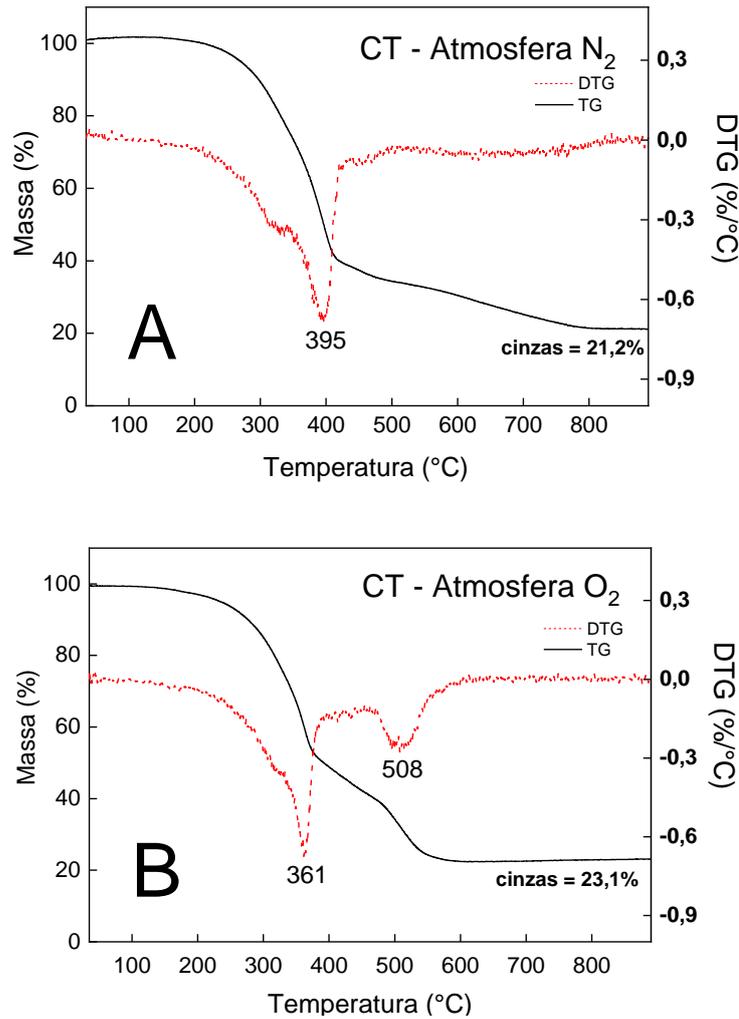


Figura 22. Curvas TG/DTG de carcaça de tilápia medidas em atmosfera inerte de N₂ (A) e oxidante (B).

Um fato observado foi o teor residual obtido, de 21,2% e 23,1% para atmosfera inerte e oxidante, respectivamente. Resíduos obtidos em atmosferas oxidantes e altas temperaturas são geralmente menores para a mesma matéria-prima. No entanto, em biomassas complexas como, por exemplo, o coque e/ou piche e também a própria carcaça de tilápia (com elevados teores de hidroxiapatita), altos valores residuais são encontrados ao término da degradação térmica (BERTERO et al., 2012; MÓDENES et.al, 2021).

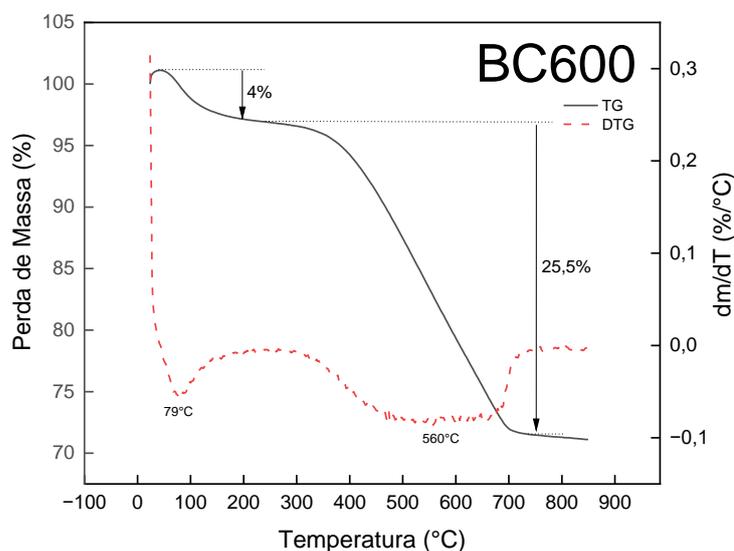
Visando a otimização da temperatura ideal de pirólise a partir das análises termogravimétricas realizadas, quatro experimentos de pirólise foram feitos em atmosfera inerte nas temperaturas de 325, 400, 600 e 800°C. Os rendimentos dos biocarvões obtidos em cada pirólise estão evidenciados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimentos dos biocarvões obtidos em função da temperatura de pirólise. Tempo de residência: 1 hora. Razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹. Atmosfera de N₂.

TEMPERATURA (°C)	RENDIMENTO (%)
325	63,24
400	33,35
600	29,20
800	27,80

O maior rendimento ocorreu na temperatura de 325°C (Tabela 3). Este fato é esperado pois baixas temperaturas de pirólise e baixas taxas de aquecimento favorecem a formação de biocarvão. No entanto, em temperaturas de pirólise mais elevadas têm-se um aumento na área superficial do biocarvão devido a saída de substâncias voláteis, deixando canais em sua estrutura e aumentando sua porosidade (KIM et al., 2013). Em temperaturas de pirólise acima de 700°C, os biocarvões tendem a ter uma maior área superficial. No entanto, além do gasto energético, sua estrutura pode se decompor tornando-se mais amorfa, conforme relatado por Xue et al., (2019). Com a finalidade de encontrar a melhor temperatura para a produção do biocarvão, as temperaturas de 400, 600 e 800 °C foram escolhidas para as posteriores análises.

Seguindo o planejamento, as análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas foram realizadas para os biocarvões obtidos pelo processo de pirólise a 600°C (BC600), moído (BCT600) e nanomagnetizado (BCNM600). A escolha de 600°C se deve ao fato do seu rendimento estar próximo de 30%, e esta ser uma temperatura intermediária que pode apresentar uma área superficial adequada para processos adsortivos. As curvas TG/DTG em questão estão indicados na Figura 23.



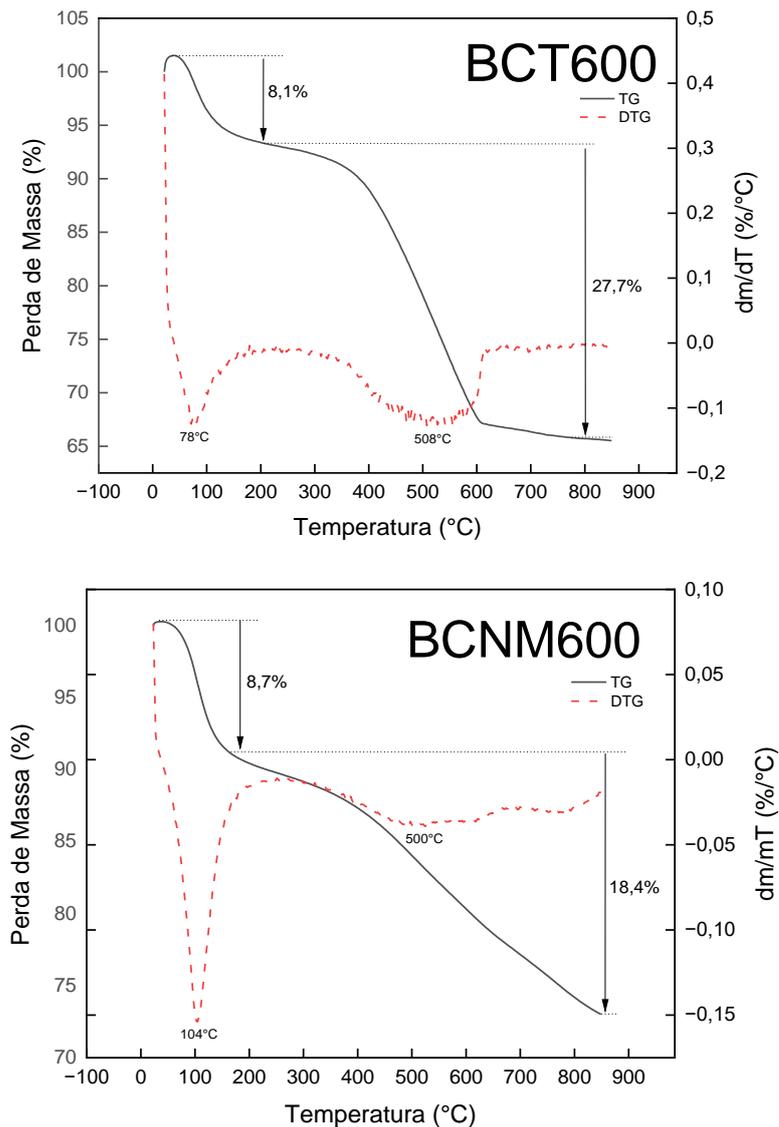


Figura 23. Curvas TG/DTG dos biocarvões produzidos a 600°C (BC600, BCT600 e BCNM600) com suas derivadas correspondentes.

Como pode ser observado, as curvas termogravimétricas dos biocarvões BC600 e BCT600 apresentam uma similaridade, sendo a diferença entre eles associada apenas ao tamanho da partícula (Figura 23). Amostras com menores diâmetros de partículas tendem a provocar uma diminuição das temperaturas nas quais a reação de decomposição se inicia e termina (IONASHIRO, 2004). Nestas curvas, a perda de massa ocorreu em duas etapas. Para o BC600, primeira etapa de perda de massa se iniciou em 20 °C, estendendo-se até 150 °C, onde uma perda de massa de 4% foi observada. O pico de velocidade de máxima reacional ocorreu em 79°C. Nesta etapa, a perda está associada à umidade da amostra e possíveis reações de oxidação entre os metais da amostra e a atmosfera reacional (IONASHIRO, 2004). Entre 150 e

700 °C ocorreu a segunda etapa de perda de massa, decorrente da decomposição do material orgânico (CHAKRABORTY e CHOWDHURY, 2013; KIM et al., 2013). Nesta etapa, a velocidade máxima reacional ocorreu em 560°C e cerca de 25,5% da massa foi decomposta. Acima de 700 °C, a amostra apresentou uma estabilidade térmica, com uma porcentagem residual de 71%.

Analisando a curva termogravimétrica do biocarvão de tilápia pirolisado a 600°C e triturado (BCT600), a perda mássica também ocorreu em duas etapas: iniciando-se em 20 °C e estendendo-se até 140 °C, tendo uma perda de massa de 8,1%. Neste biocarvão, a velocidade máxima reacional ocorreu em 78°C. A perda mássica desta etapa inicial também se associa à umidade, onde a ausência de partículas magnéticas em sua superfície possivelmente facilitou a saída desta umidade da amostra. Entre 140 e 600 °C ocorreu a decomposição do material orgânico (saída dióxido de carbono), tendo 27,7% da massa decomposta e uma velocidade máxima de decomposição em 508°C. Acima de 600 °C, a amostra forneceu uma porcentagem residual de 65,2%.

O biocarvão triturado e magnetizado (BCNM600) apresentou uma curva termogravimétrica diferente quando comparada aos biocarvões anteriores. Inicialmente, um primeiro evento de perda de massa de 8,7% foi observado, tendo uma velocidade máxima em 104°C, evento este associado à umidade da amostra. Um segundo evento ocorreu entre 184°C e 850°C, com uma velocidade reacional de decomposição mais lenta, fato associado à aglomeração de óxido de ferro (Fe_3O_4 - magnetita) na superfície do bioadsorvente (RHODEN et al., 2021). Para visualizar a superfície dos diferentes biocarvões e também comparar o tamanho das partículas nas diferentes temperaturas de termoconversão, foram obtidas as imagens MEV das amostras, que será discutido a seguir.

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com objetivo de obter a morfologia dos biocarvões, as imagens de microscopia eletrônica de varredura estão evidenciados na Figura 24 (BC400, BCT400 e BCNM400), Figura 25 (BC600, BCT600 e BCNM600) e na Figura 26 (BC800, BCT800 e BCNM800). As imagens apresentaram estruturas rugosas e de alta porosidade para todos os biocarvões.

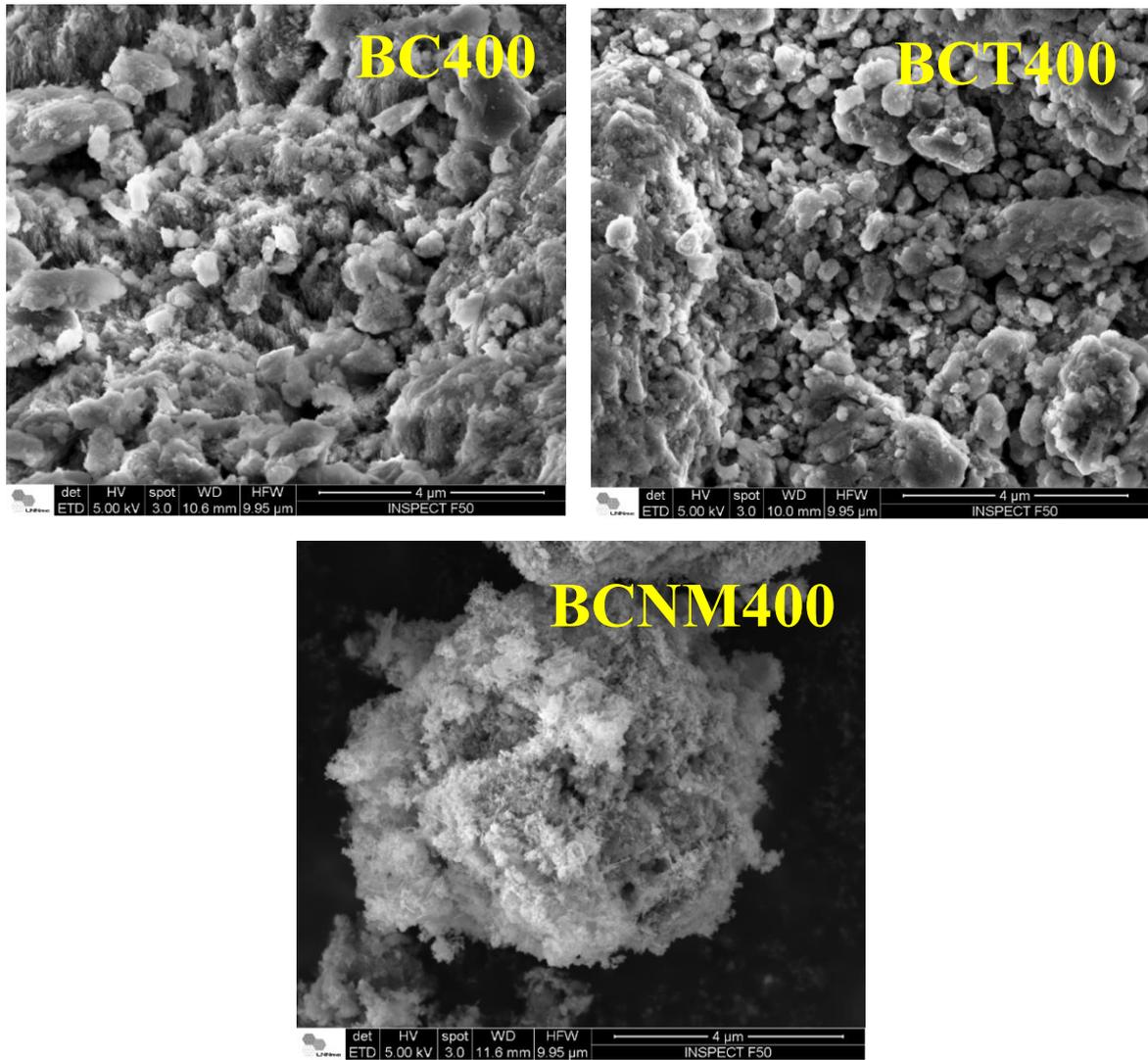


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 μm) dos biocarvões BC400, BCT400 e BCNM400.

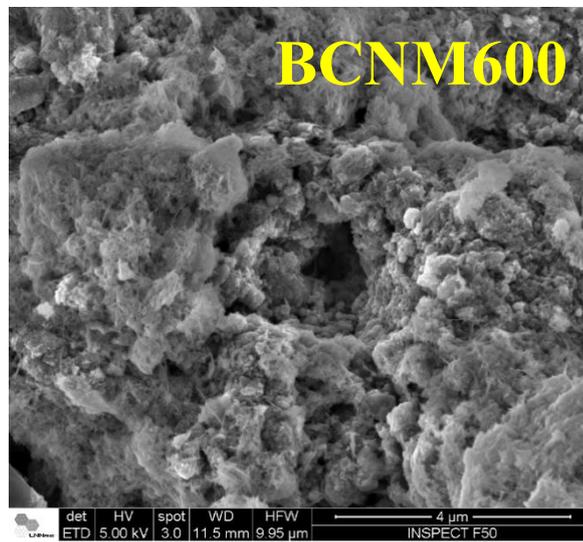
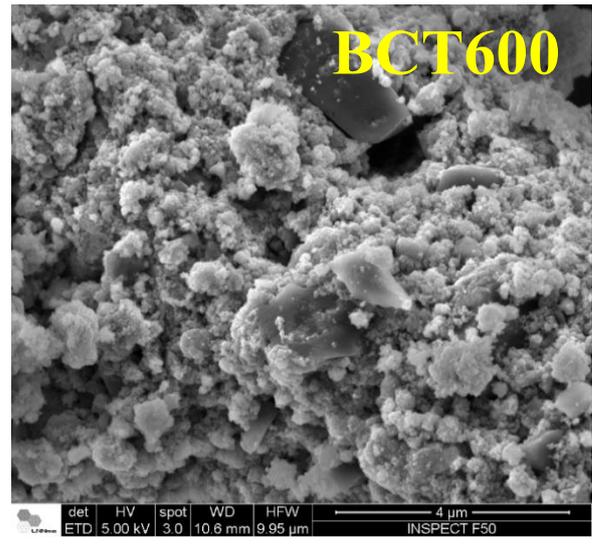
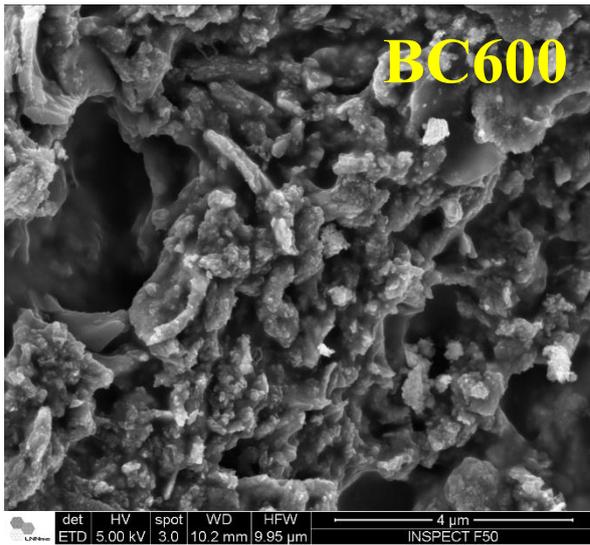


Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 μm) dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600.

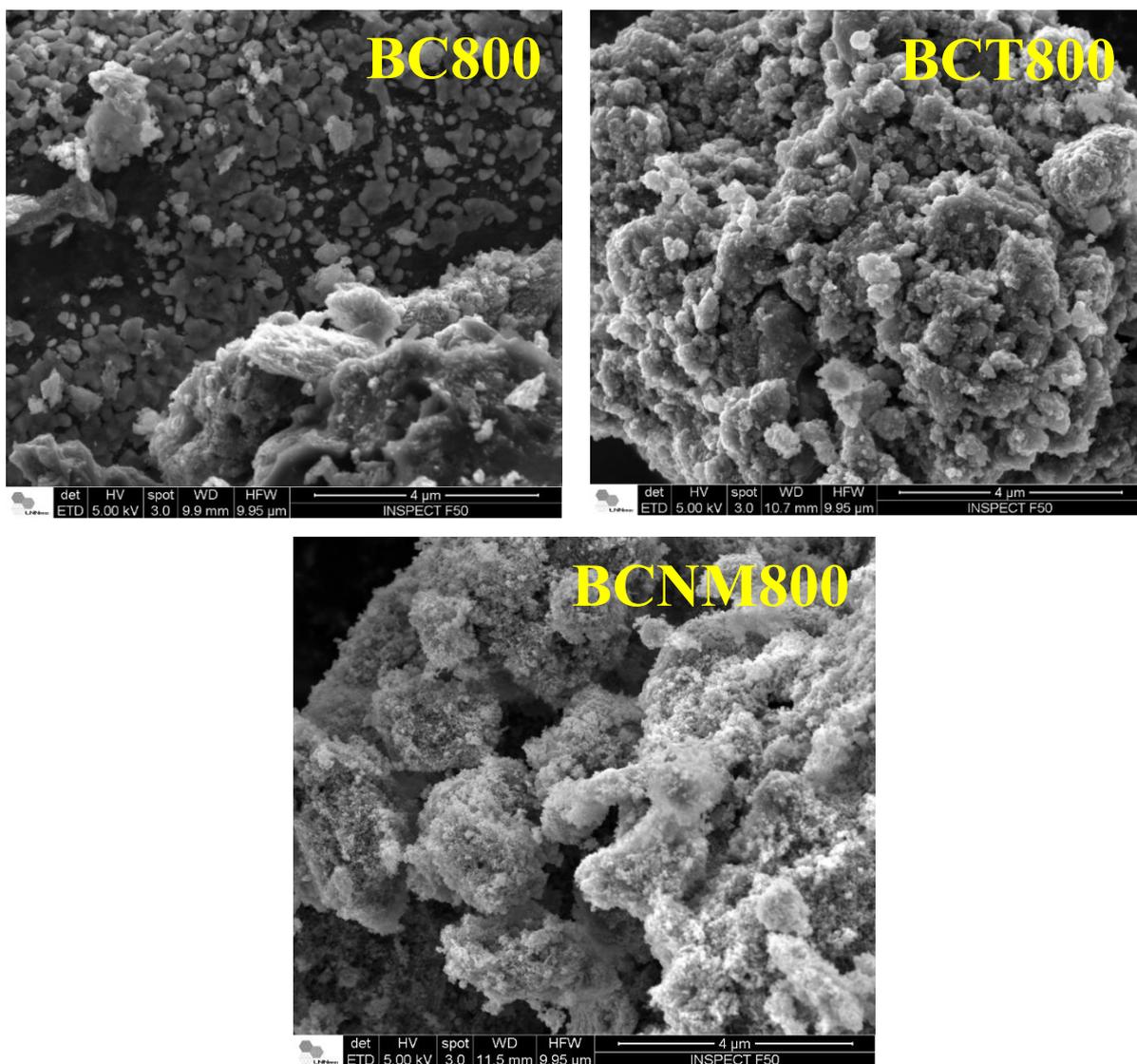


Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (resolução de 4 µm) dos biocarvões BC800, BCT800 e BCNM800.

A avaliação das dimensões das partículas dos biocarvões foi realizada através do software *Image J*. Os histogramas contendo a frequência de ocorrência em função do tamanho das partículas dos biocarvões pirolizados a 400°C, triturados e magnetizados (BC400, BCT400 e BCNM400), biocarvões pirolizados a 600°C, triturados e magnetizados (BC600, BCT600 e BCNM600) e dos biocarvões pirolizados a 800°C, triturados e magnetizados (BC800, BCT800 e BCNM800) estão evidenciados nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente.

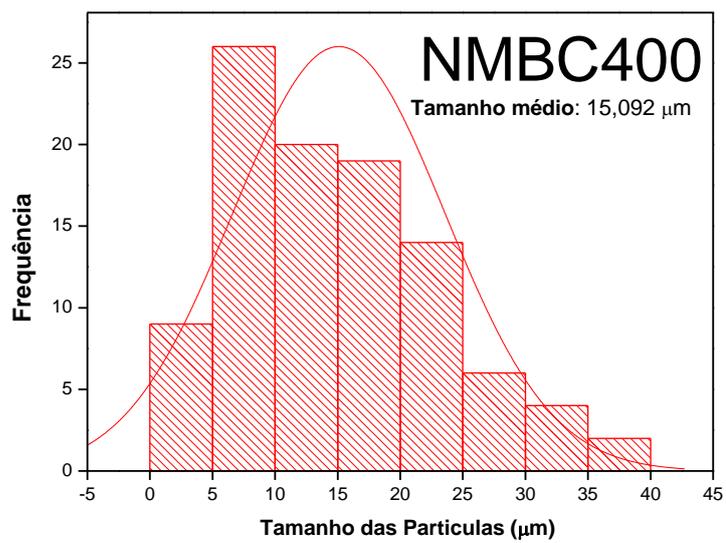
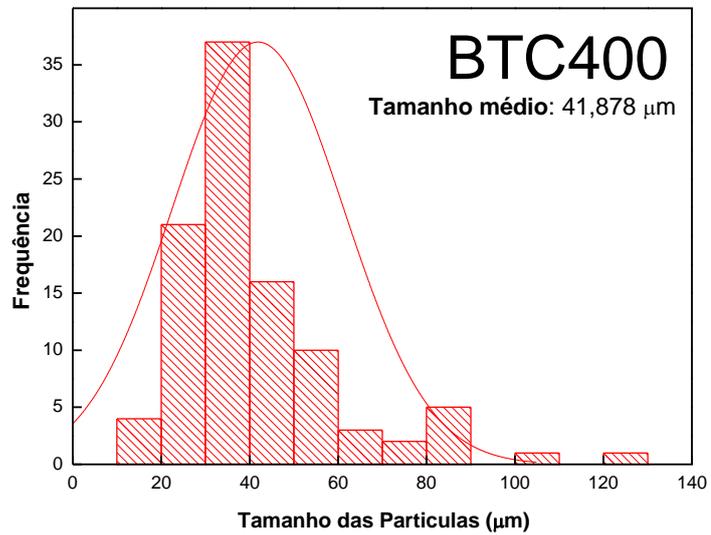
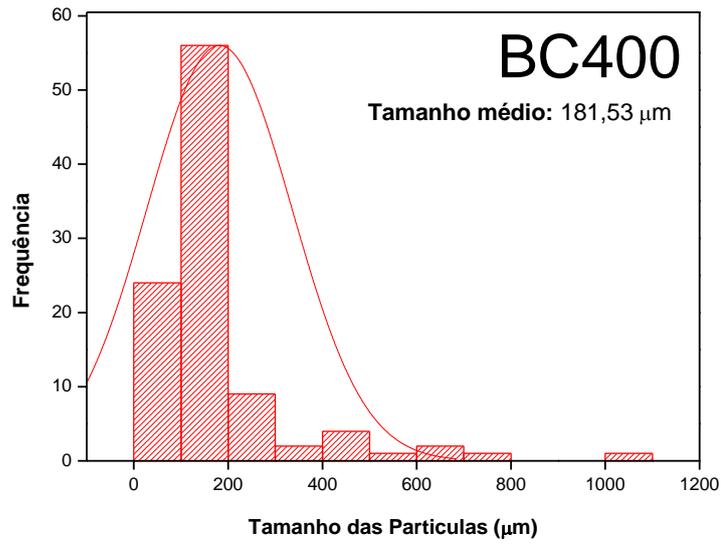


Figura 27. Histogramas dos biocarvões BC400, BCT400 e BCNM400, evidenciando o tamanho médio das partículas.

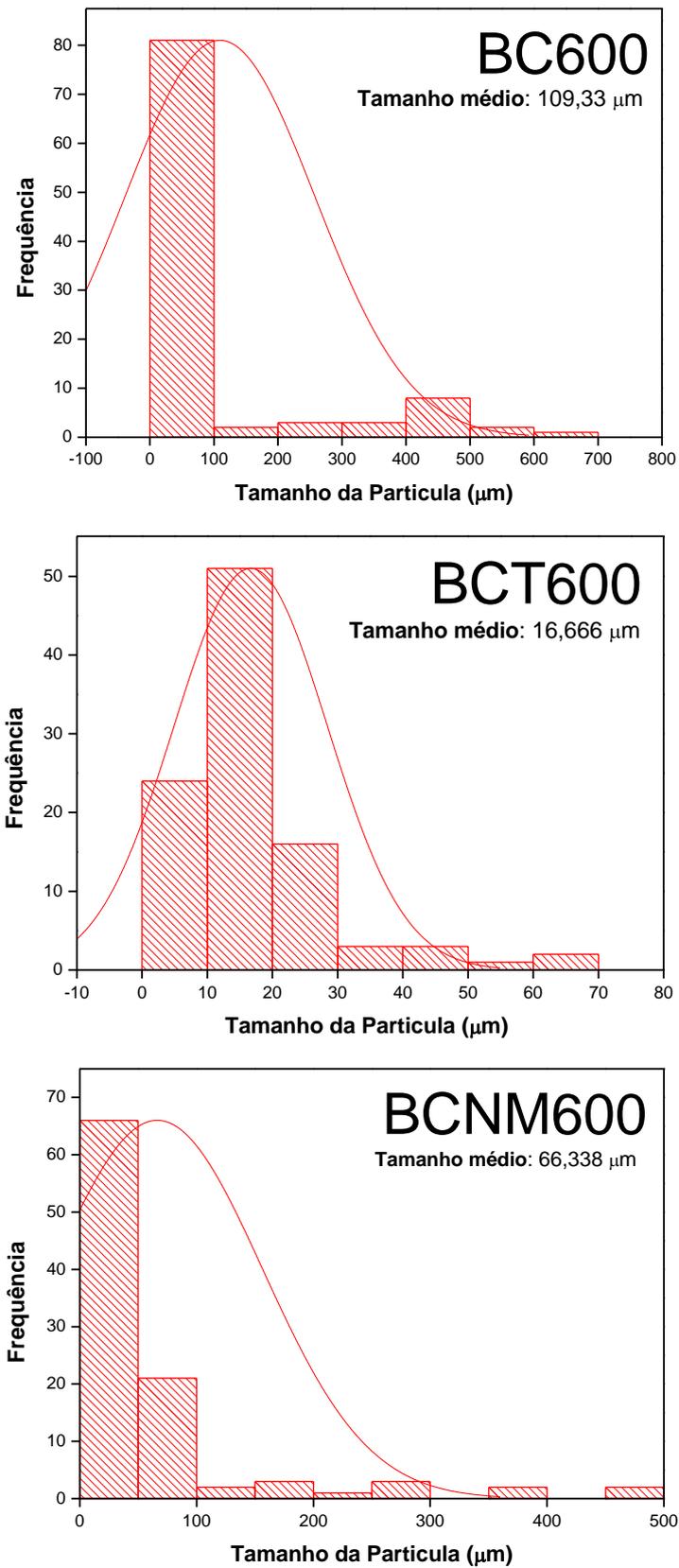


Figura 28. Histogramas dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600, evidenciando o tamanho médio das partículas.

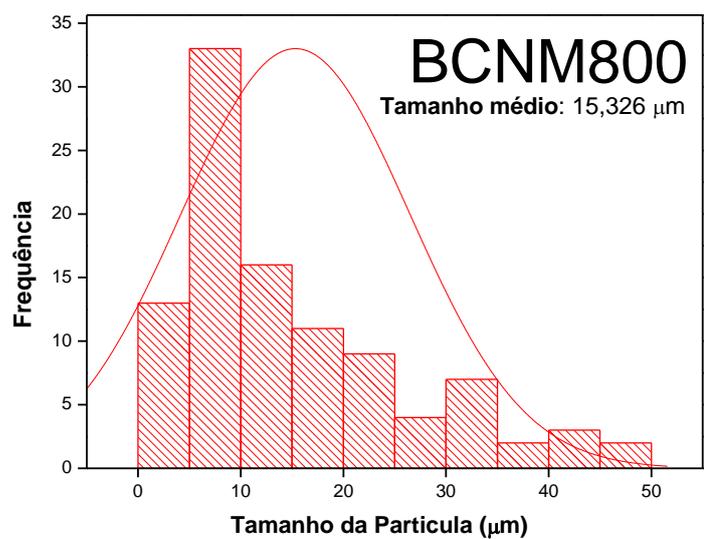
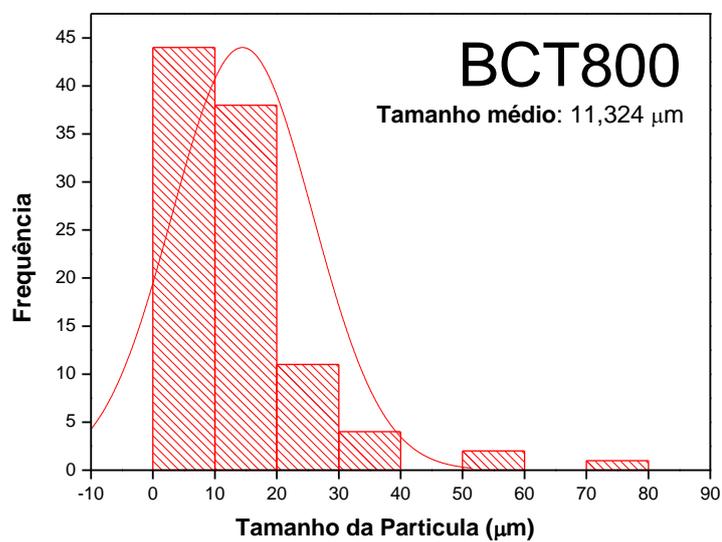
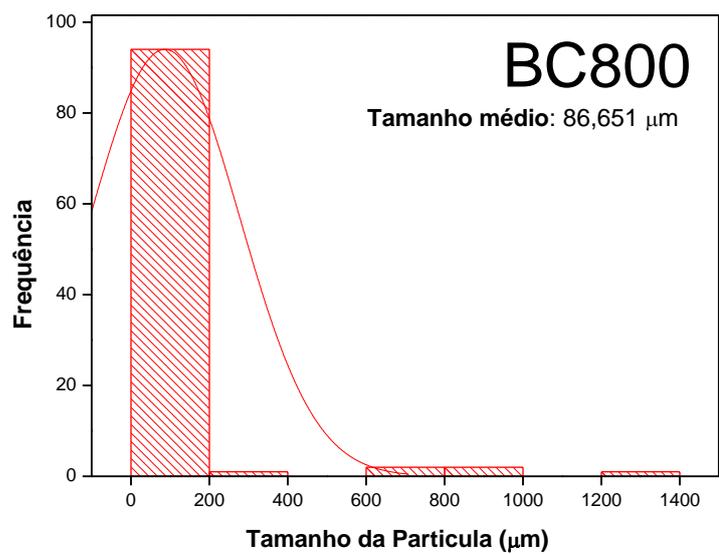


Figura 29. Histogramas dos biocarvões BC800, BCT800 e BCNM800, evidenciando o tamanho médio das partículas.

Por meio da análise das Figuras 27, 28 e 29, comprovou-se que o tamanho médio das partículas dos biocarvões sintetizados é da ordem de micrômetros. O processo de moagem e trituração reduziu a granulometria das amostras em 4,33 vezes para o BCT400 (quando comparado ao biocarvão original, BC400), 6,56 vezes para o BCT600 (quando comparado ao biocarvão original, BC600) e 7,65 vezes para o BCT800 (quando comparado ao biocarvão original, BC800). Essa redução da granulometria mostrou-se um fator essencial para melhorar o processo de adsorção da oxitetraciclina pelos biocarvões. A magnetização da superfície dos biocarvões ocorreu com nanopartículas coloidais de óxido de ferro que se depositam sobre o biocarvão em solução, formando aglomerados que tendem a aumentar o tamanho médio das partículas híbridas (RHODEN et.al, 2021). Assim, com a magnetização ocorreu um aumento no tamanho das partículas de 4 vezes do BCT600 para o BCNM600 e 1,35 vezes do BCT800 para o BCNM800. O gráfico de barras da Figura 30 ilustra uma tendência na redução das partículas com o aumento da temperatura de pirólise.

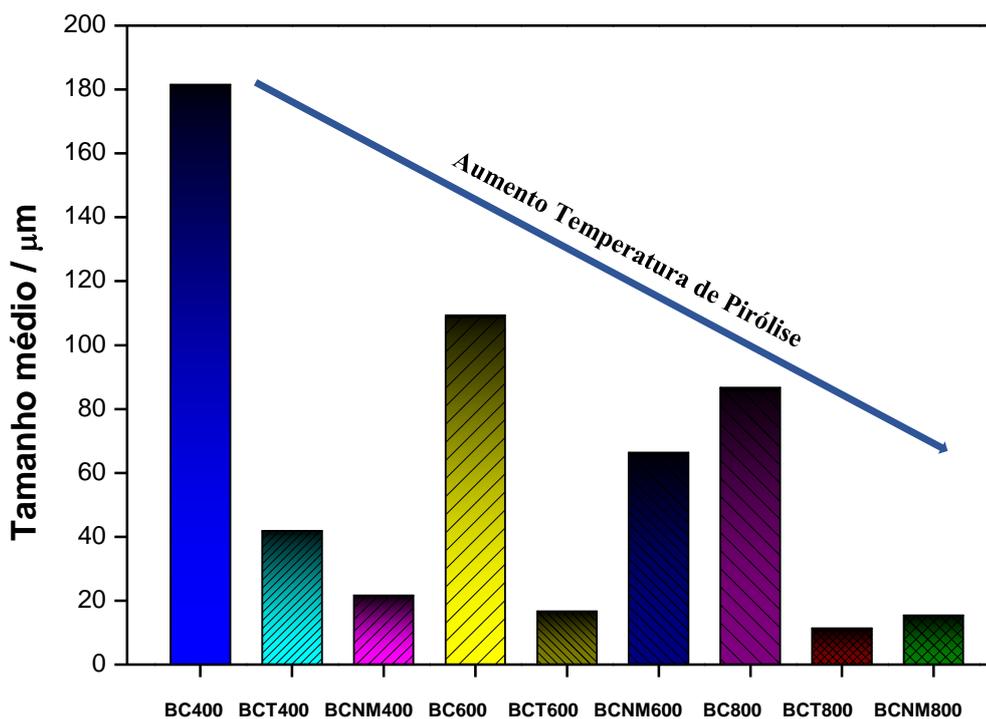


Figura 30. Tamanho médio das partículas dos biocarvões sintetizados no projeto.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de elucidar os grupos funcionais de superfície dos bioadsorventes, espectrogramas FTIR dos biocavões foram medidos antes da adsorção de OTC (BC600, BCT600, BCNM600) e depois da adsorção (BCT600 + OTC e BCNM600 + OTC) (Figura 31). Analisando os espectros, observou-se que as principais bandas de absorção podem ser atribuídas a estiramentos O-H de hidroxilas e N-H de amins na região de 3344 cm^{-1} e deformação da ligação C=O de amidas primárias e secundárias na banda de 1620 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , respectivamente (regiões estas associadas à fração orgânica do osso, o colágeno). Já a fração inorgânica (hidroxiapatita) ocorreu em 1030 cm^{-1} , correspondente à vibração da ligação P-OH do grupo fosfato, respectivamente (PATI et al., 2010; SANKAR et al., 2008; MÓDENES et al., 2021; CHAKRABORTY e ROYCHOWDHURY, 2013; MOVASAGHI et al., 2008; LANDI et al., 2003).

A banda característica das amostras BCNM600 e BCNM600 + OTC em cerca de 554 cm^{-1} foi atribuído estiramento do grupo $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O}$, em virtude da formação de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) na superfície dos biocarvões (ZHANG et al., 2021; BRIGANTE et al., 2016). Adicionalmente, vibrações $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{O}$ ocorrem em 440 cm^{-1} (BRIGANTE et al., 2016). A Figura 32 evidencia os espectros FTIR dos biocarvões BCT600 e BCNM600 na presença e ausência de OTC, indicando, a princípio, que esta molécula de antibiótico não alterou significativamente os grupos funcionais da biomassa.

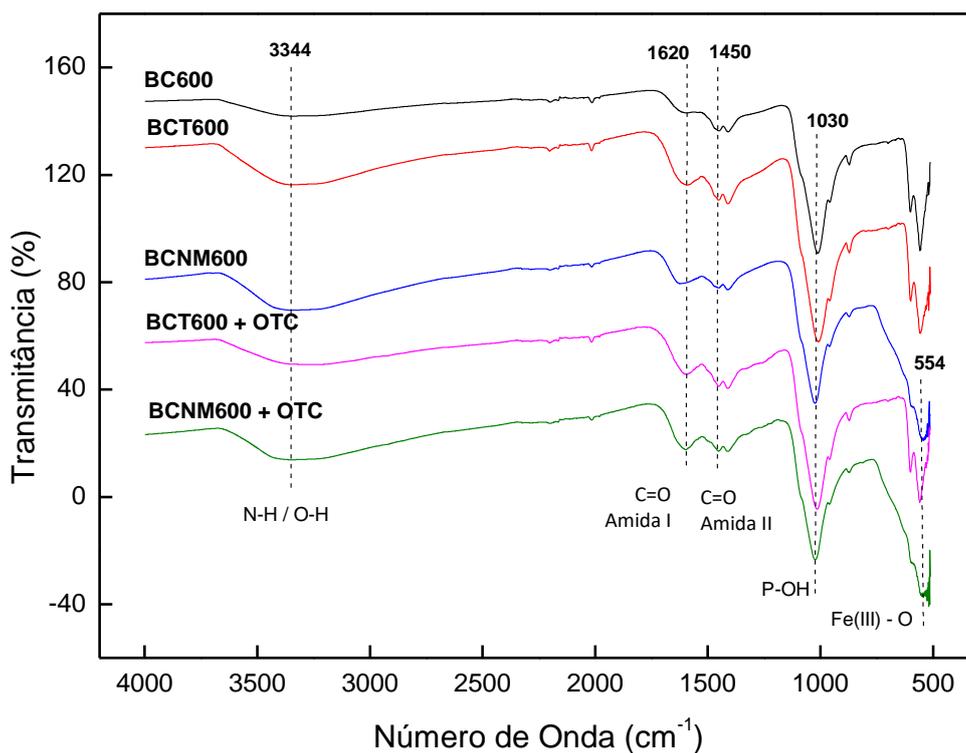


Figura 31. Espectrogramas de infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos biocarvões antes da adsorção de OTC (BC600, BCT600, BCNM600) e depois da adsorção (BCT600 + OTC e BCNM600 + OTC).

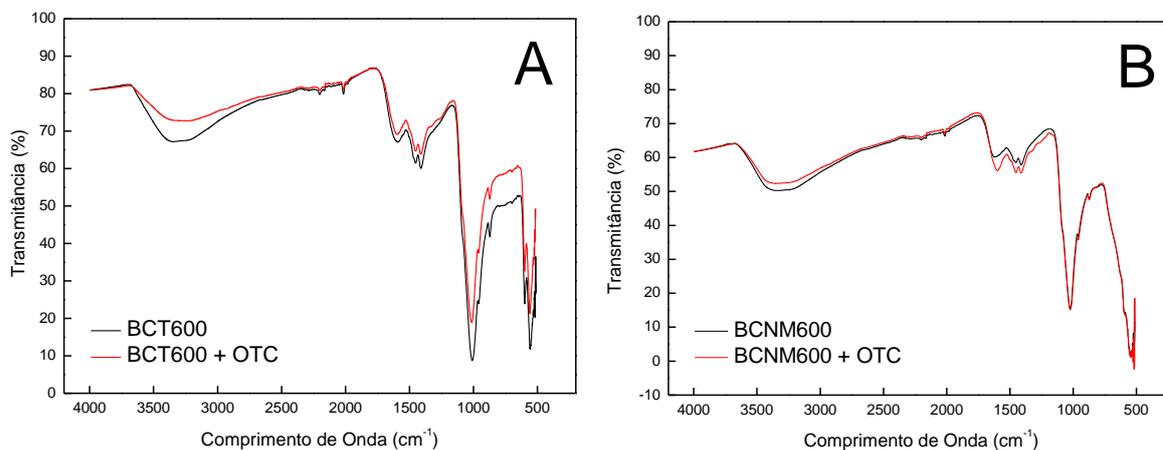


Figura 32. Espectrogramas de infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos biocarvões BCT600 (A) e BCM600 (B) na presença e ausência de OTC.

4.4. Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizada para os biocarvões BCT600 e BCNM600. Conforme evidenciado na Figura 33, as razões de intensidade relativa (I_D/I_G) para BCT600 e BCNM600 foram de 1,139 e 1,059, respectivamente. A região espectral da banda 2D, atribuída principalmente às vibrações de estiramento alifático e aromático das ligações C-H decorrentes das modificações estruturais induzidas pela termoconversão pirolítica, apresentaram um mesmo pico em 2750 cm^{-1} para ambos os biocarvões.

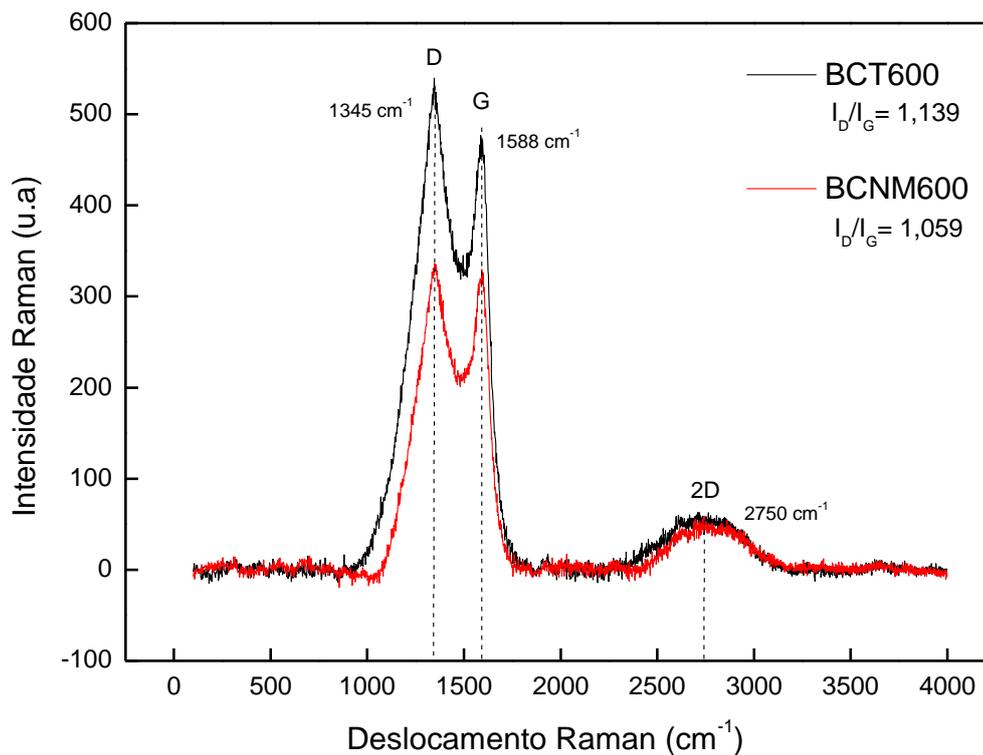


Figura 33. Espectros Raman dos biocarvões BC600, NBC600 e NMBC600.

A diminuição da razão (I_D/I_G) do BCT600 para o BCNM600 sugere uma diminuição dos defeitos estruturais e maior grafitação do material, devido à presença das ligações C=C (sp^2), seja na forma de cadeias alifáticas ou anéis. Deste modo, espectros Raman sugerem que o BCNM600 apresentou um aumento da ordem estrutural (menor quantidade de defeitos) e um melhor grau de grafitação. Este fato pode ser atribuído ao método de co-precipitação, amplamente empregado para sintetizar partículas magnéticas com alta qualidade, devido à baixa necessidade de energia e temperatura (RHODEN et al., 2021). Estudos têm demonstrado que um alto grau de grafitação do material melhora a transferência de elétrons na superfície do material (SONG et al., 2023), sendo este um fator benéfico no processo de interação do

biocarvão com a OTC, cuja molécula contém anel benzênico, favorecendo as ligações entre os orbitais híbridos sp^2-sp^2 (ZHANG et al., 2022; XIE et al., 2019).

4.5. Difractometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de Raios-X (DRX) foi utilizada para analisar a ordenação da rede cristalina das amostras produzidas. Inicialmente foi feito o DRX das amostras carcaça de tilápia (CT), biocarvão pirolisado a 400°C (BC400), biocarvão pirolisado a 600°C (BC600) e biocarvão pirolisado a 800°C (BC800), conforme mostrado na Figura 34.

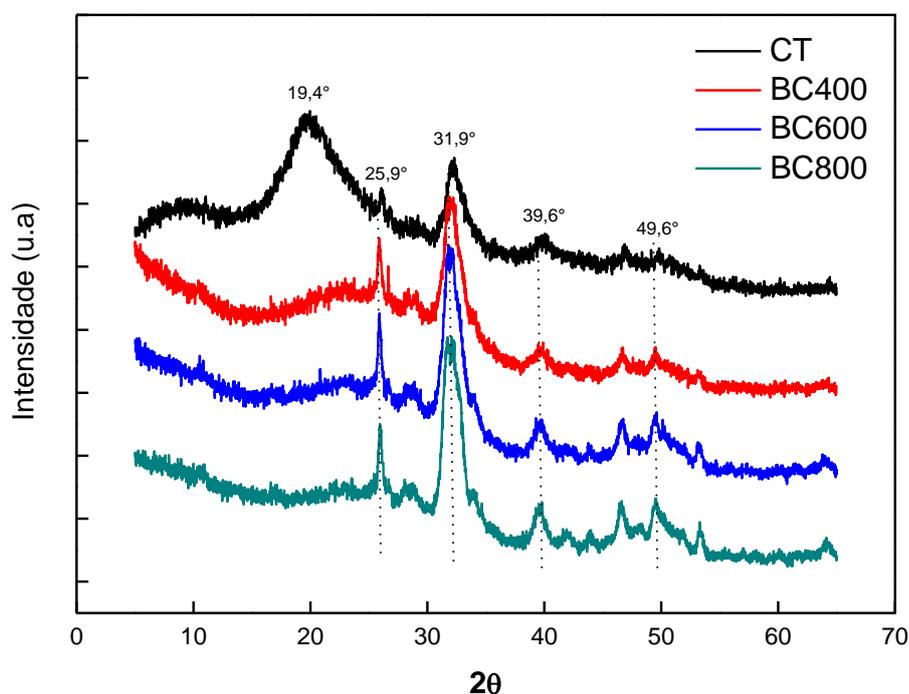


Figura 34. Difratogramas de Raios-X das amostras de carcaça de tilápia (CT) e dos biocarvões BC400, BC600 e BC800.

Analisando estes difratogramas, observou-se a predominância da fase cristalina hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3(OH)$] em todos os biocarvões sintetizados, caracterizado pelos picos de reflexão observados em 25,9°, 31,9° e 49,6° (2θ) (CHAKRABORTY e CHOWDHURY, 2013; ZAINOL et al., 2012; PAUL et al., 2017), e atribuídos aos planos cristalográficos (002) e (211) e (213), respectivamente (PAUL et al., 2017). O difratograma da carcaça de tilápia apresentou, além da região característica da hidroxiapatita, um pico largo na região de 19,4° (2θ), sendo este atribuído à presença de proteínas e matéria orgânica amorfa (PAUL et al., 2017).

A Figura 35 apresenta um difratograma dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600. Observou-se nesta análise que os picos de reflexão da hidroxiapatita continuaram na mesma região, de modo que apenas a amostra magnetizada (BCNM600) não apresentou o pico de reflexão em $31,9^\circ$ (2θ), mas sim os picos característicos da fase cristalina da magnetita (Fe_3O_4) em $29,2^\circ$, $35,7^\circ$ e $43,4^\circ$ (2θ), correspondente aos planos cristalográficos (220), (311) e (400), respectivamente (GHANDOOR et al., 2012).

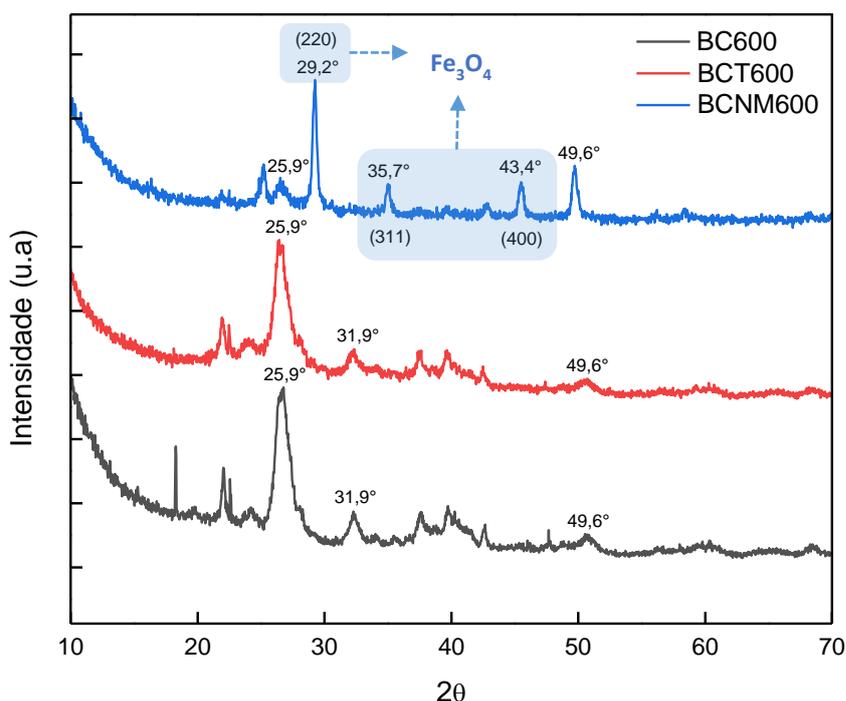


Figura 35. Difratogramas de Raios-X dos biocarvões BC600, BCT600 e BCNM600.

As intensidades e posições de pico e os padrões de DRX acima indicam a formação de um sólido altamente cristalino, estando em concordância com os padrões de difração relatados (GHANDOOR et al., 2012; CHAKRABORTY e CHOWDHURY, 2013; ZAINOL et al., 2012; PAUL et al., 2017).

4.6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A composição dos materiais foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A partir do espectro exploratório do biocarvão BCT600, foi possível determinar a contribuição de cada elemento em porcentagem, evidenciados na Tabela 4. A presença de ferro

foi identificada apenas nas amostras magnetizadas com o semicondutor magnetita (BCNM600 e BCNM600 + OTC).

Tabela 4. Composição química da superfície dos materiais.

AMOSTRA	C (%)	O (%)	N (%)	P (%)	Ca (%)	Fe (%)
BCT600	44.34	34.34	4.48	7.55	9.29	-
BCNM600	25.78	51.13	2.79	4.24	4.48	11.19
BCT600 + OTC	49.90	31.93	4.80	5.86	7.81	-
BCNM600 + OTC	32.55	45.78	2.50	3.04	2.30	13.84

Os espectros XPS de alta resolução das amostras BCT600 e BCT600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para **(A)** N 1s, **(B)** Ca 2, **(C)** P 2p, **(D)** O 1s e **(E)** C 1s estão evidenciados na Figura 36 e 37, respectivamente.

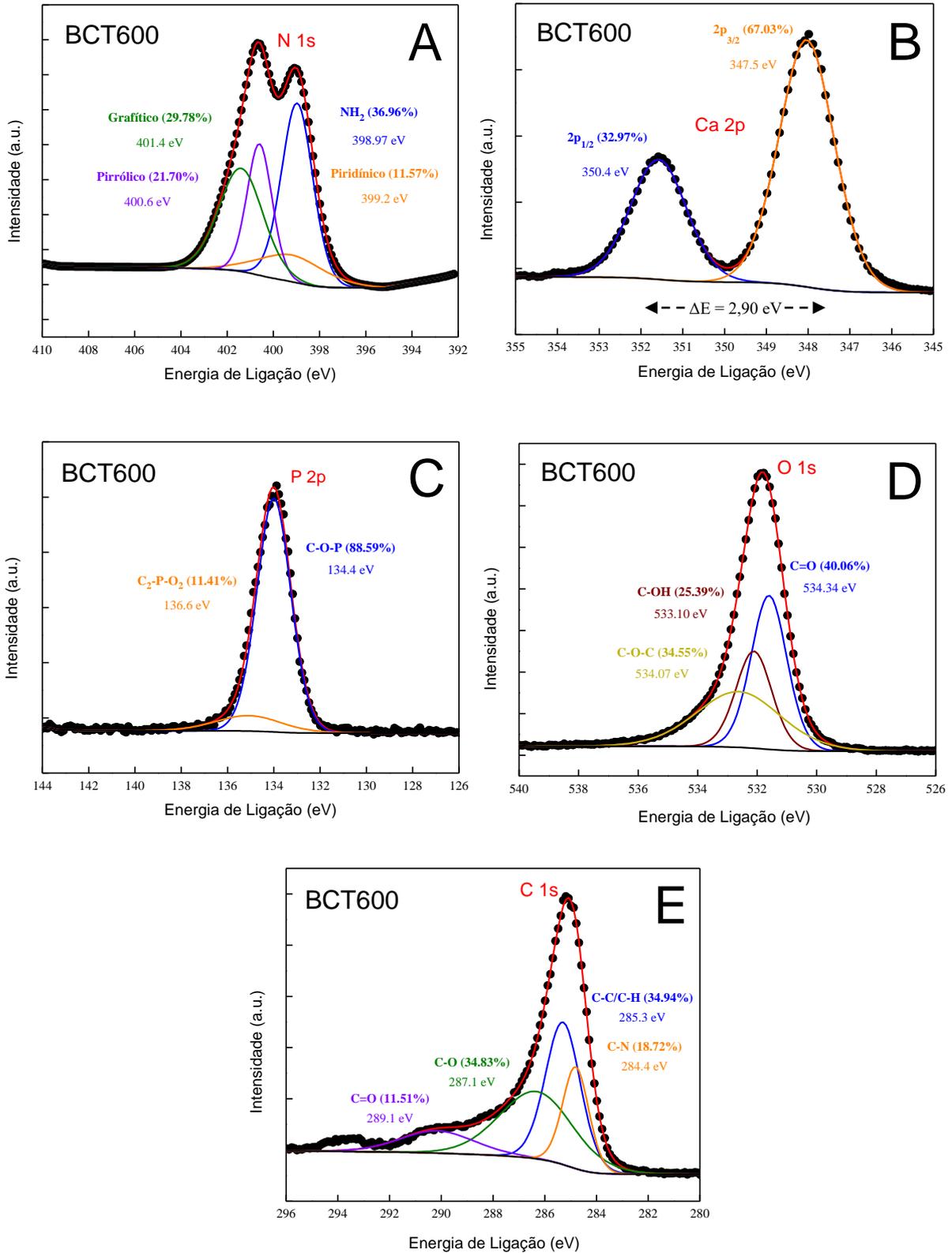


Figura 36. Espectros XPS de alta resolução do BCT600 com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2, (C) P 2p, (D) O 1s e (E) C 1s.

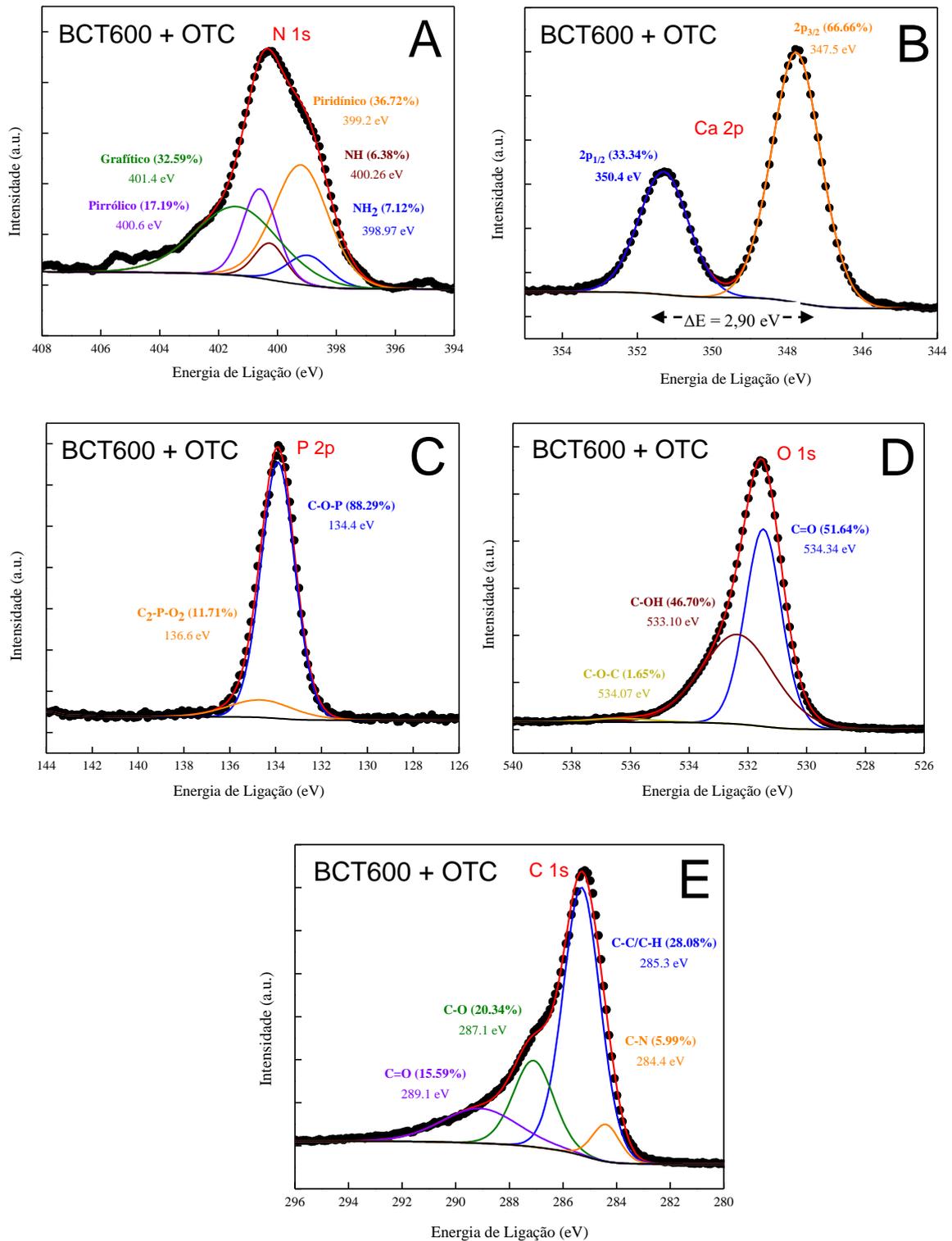
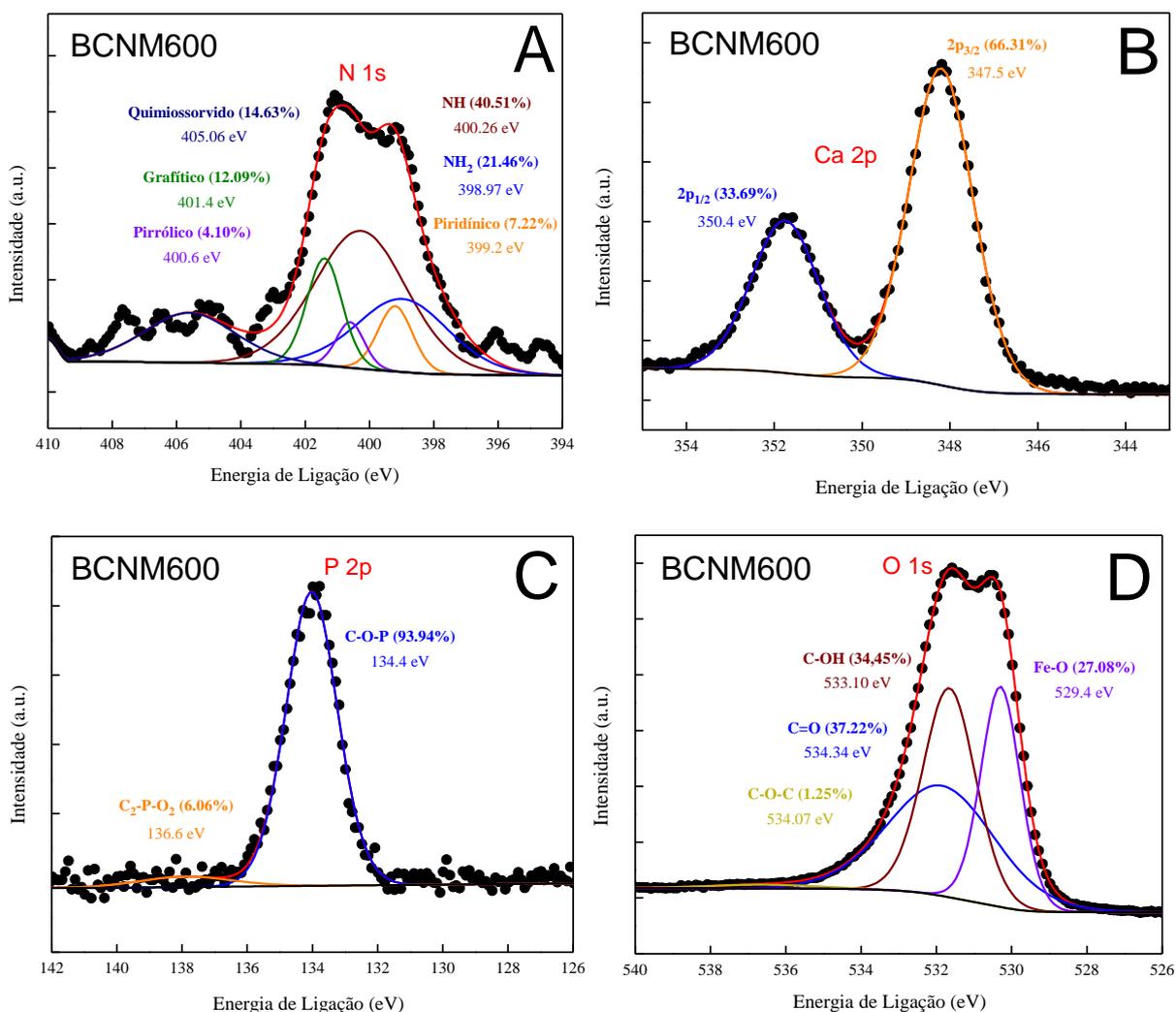


Figura 37. Espectros XPS de alta resolução do BCT600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s e (E) C 1s.

Por meio da análise dos resultados acima, observou-se que a energia de ligação dos espectros de alta resolução N 1s da Figura 36A e 37A correspondem aos picos situados em 399,2 eV e 398,97 eV correspondentes aos orbitais das ligações piridínicas e NH₂,

respectivamente. Os espectros O 1s da Figura 36D e 37D apresentam picos em 534,34 eV, 533,10 eV e 534,07 eV relacionados às ligações dos grupos cetona (C=O), hidroxila (C-OH) e éter (C-O-C), respectivamente. Já os orbitais C 1s das Figuras 36E e 37E apresentam picos de energia de ligação em 285,3 eV, 284,4 eV, 287,1 eV e 289,1 eV que correspondem aos grupos C-C/C-H, C-N, C-O e C=O, respectivamente. Estes três orbitais (N 1s, O 1s e C 1s) possivelmente estão envolvidos na ligação existente entre os grupos funcionais presente nos biocarvões (conforme espectro FTIR, Figura 31) com o grupo cetona (receptor de elétrons) da estrutura da OTC, formando assim uma interação entre o antibiótico e o biocarvão (WEI et al., 2019; PEIRIS et al., 2017).

Os espectros XPS de alta resolução das amostras BCNM600 e BCNM600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2, (C) P 2p, (D) O 1s, (E) C 1s e (F) Fe 2p estão evidenciados na Figura 38 e 39, respectivamente.



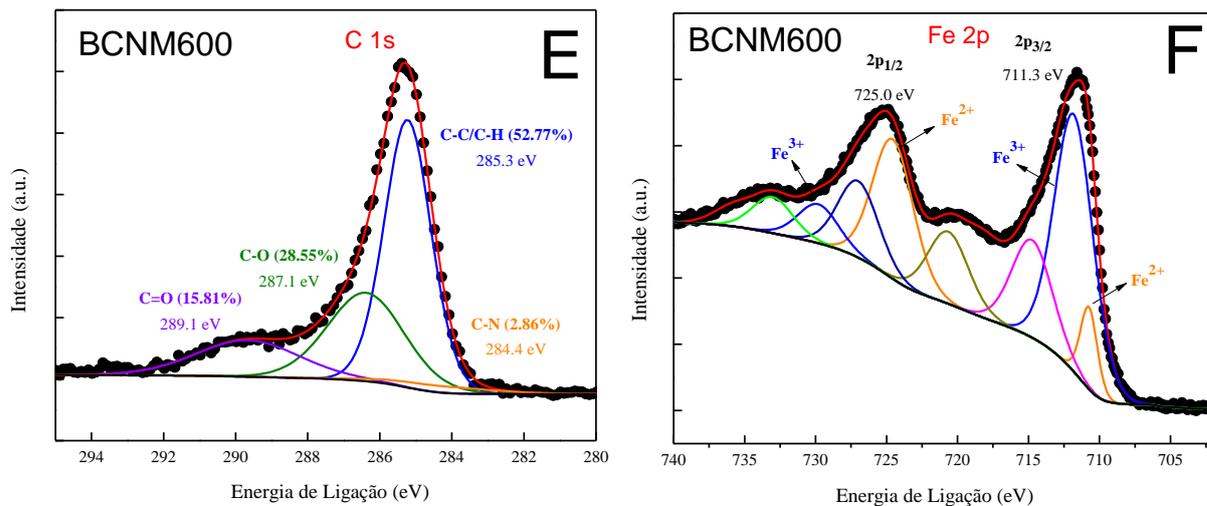
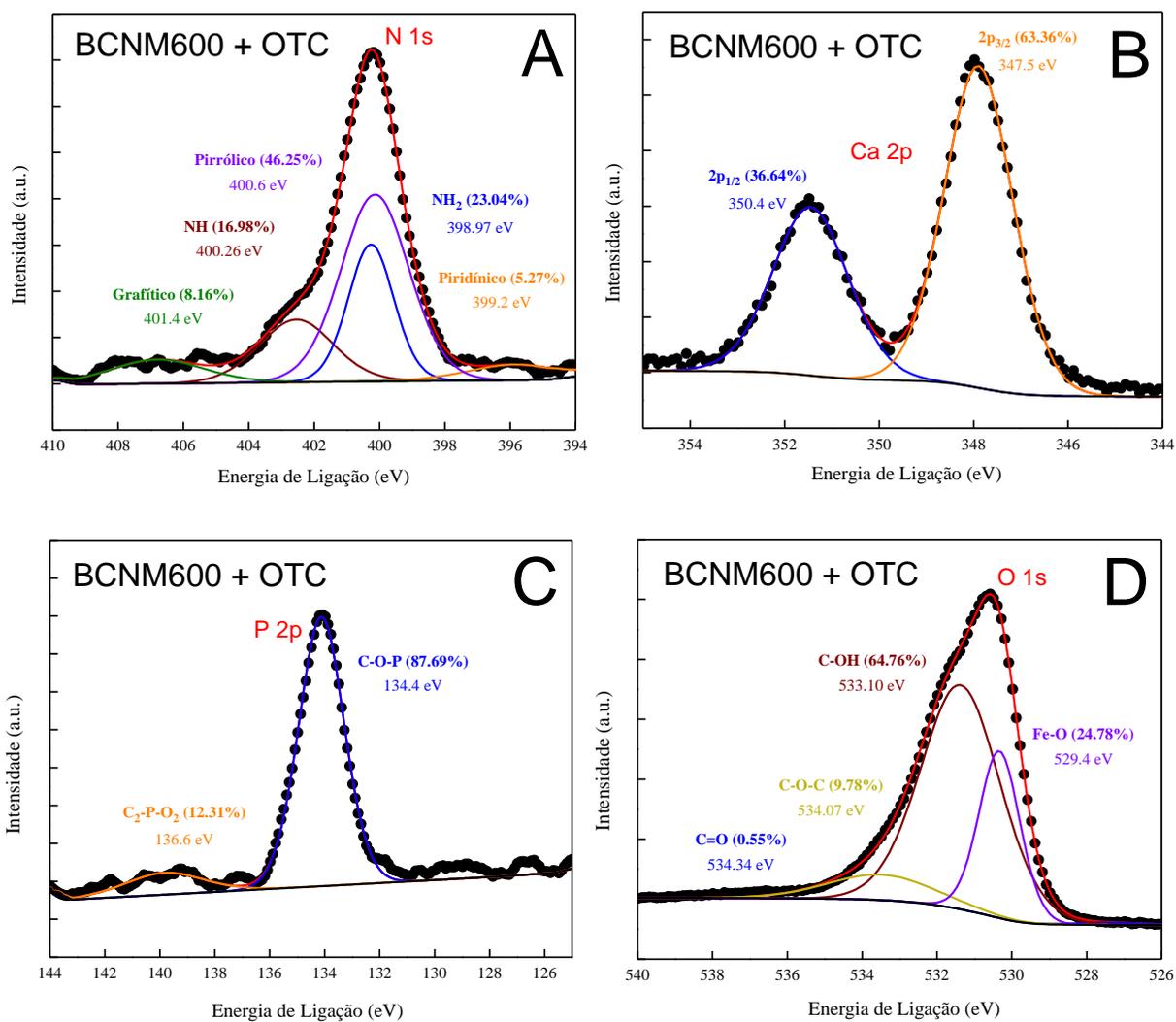


Figura 38. Espectros XPS de alta resolução do BCNM600 com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s, (E) C 1s e (F) Fe 2p



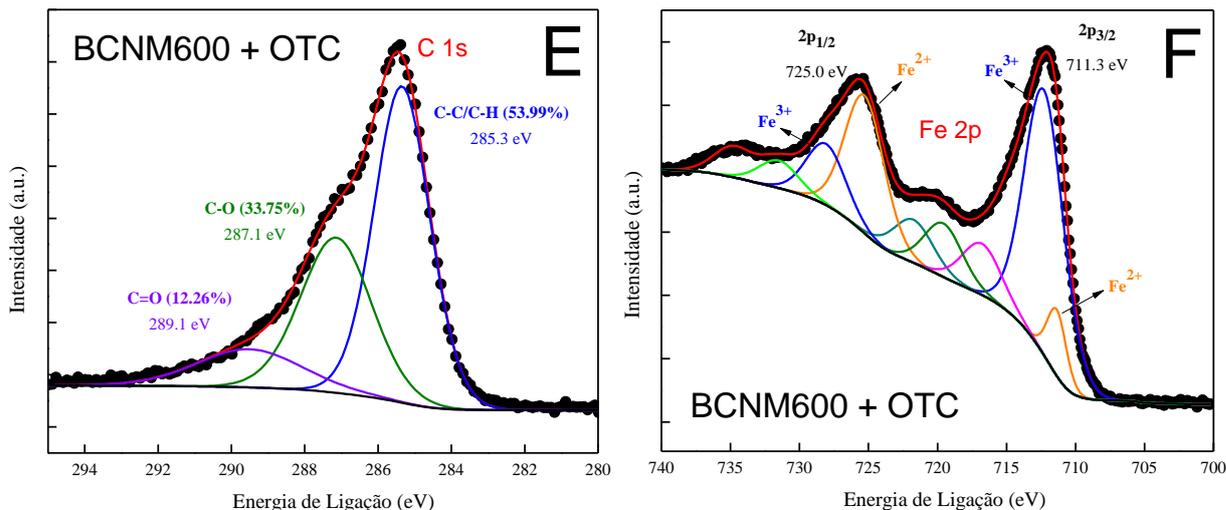


Figura 39. Espectros XPS de alta resolução do BCNM600 + OTC com suas respectivas deconvoluções de picos para (A) N 1s, (B) Ca 2p, (C) P 2p, (D) O 1s, (E) C 1s e (F) Fe 2p

Por meio da análise das Figuras acima, observou-se que a energia de ligação do espectro de alta resolução N 1s da Figura 38A correspondente ao pico situado em 405,06 eV está relacionado ao elemento nitrogênio que foi quimiossorvido (14,63%) no processo de magnetização do BCT600, gerando o BCNM600. Outra observação importante foi o aumento dos anéis pirrólicos na superfície da amostra contendo o antibiótico (BCNM600 + OTC), indo de 4,10% para 46,25% (aumento de 42,15%). Os espectros O 1s da Figura 38D e 39D apresentam picos em 533,10 eV, 529,40 eV, 534,07 eV e 534,34 eV relacionados às ligações hidroxila (C-OH), ferro-oxigênio (Fe-O), éter (C-O-C) e cetona (C=O), respectivamente. Comparando estas mesmos resultados, observou-se uma redução de 36,67% da quantidade do grupamento cetona do BCNM600, quando comparado ao BCNM600 + OTC. Este fato pode estar relacionado com as reações de redução dos grupos C=O da superfície do BCNM600, formando as ligações C-OH secundárias no BCNM600 + OTC, que teve um aumento de 30,31% quando comparado ao biocarvão magnético original.

Levando em consideração os orbitais C 1s das Figuras 38E e 39E apresentam picos de energia de ligação em 285,3 eV, 287,1 eV e 289,1 eV que correspondem aos grupos C-C/C-H, C-O e C=O, respectivamente. As Figuras 38F e 39F evidenciam os orbitais Fe 2p, contendo os dois picos típicos localizados em 725,0 e 711,3 eV, relacionados aos cátions Fe²⁺ (2p_{1/2}) e Fe³⁺ (2p_{3/2}), respectivamente (XIANG et al., 2023).

O processo de magnetização do biocarvão de carcaça de tilápia diminuiu a porcentagem superficial dos grupamentos NH₂, grafítico, pirrólico e piridínico (orbital N 1s) em 15,5%,

8,32%, 17,6% e 4,35% (respectivamente) e dos grupamentos C=O e C-O-C (orbital O 1s) em 2,84% e 33,3%, respectivamente. A Tabela 5 mostra os orbitais dos grupamentos com suas respectivas energias de ligação e porcentagem de contribuição individual.

Tabela 5. Orbitais N 1s e O 1s com seus grupos, energias de ligação e porcentagem de contribuição individuais.

AMOSTRA	ORBITAIS	GRUPOS	EL* (eV)	Contribuição (%)
BCT600	N 1s	NH ₂	398,97	36,96
		Grafítico	401,40	29,78
		Pirrólico	400,6	21,70
		Piridínico	399,2	11,57
BCNM600	N 1s	NH ₂	398,97	21,46
		Grafítico	401,40	12,09
		Pirrólico	400,6	4,10
		Piridínico	399,2	7,22
BCT600	O 1s	C=O	534,34	40,06
		C-OH	533,10	25,39
		C-O-C	534,07	34,55
BCNM600	O 1s	C=O	534,34	37,22
		C-OH	533,10	34,45
		C-O-C	534,07	1,25

*EL: energia de ligação.

4.7. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.7.1. Testes Iniciais de Adsorção

Para analisar o tempo reacional de contato necessário entre adsorvente/adsorvato para a reação entrar em equilíbrio, inicialmente realizou-se um experimento com as amostras BCT600 e BCNM600, indicado na Figura 40.

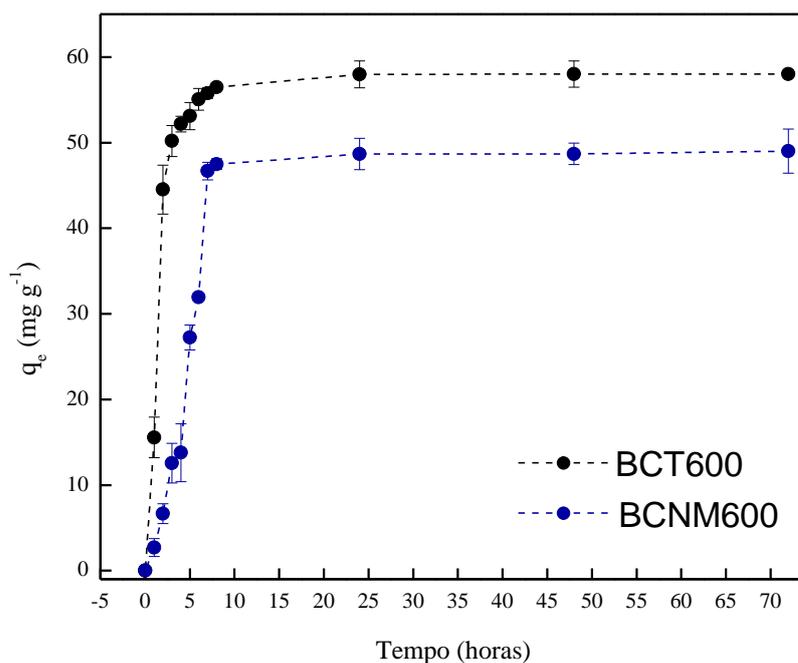


Figura 40. Gráfico da capacidade de adsorção de OTC no equilíbrio (q_e) em função do tempo de reação. Concentração OTC = 50 mg L^{-1} , Volume = 100 mL, pH = 7,5. Massa biocarvão = 100 mg, Temperatura = 20°C , Concentração residual OTC medida em um $\lambda = 380 \text{ nm}$ (espectrofotometria UV-Vis).

Analisando a Figura acima, observou-se que a amostra magnetizada (BCNM600) adsorveu mais lentamente a oxitetraciclina (menor inclinação da reta) quando comparada com a amostra de biocarvão triturado (BCT600). O tempo reacional de equilíbrio de adsorção escolhido foi de 24 h, sendo este tempo o escolhido para os experimentos posteriores.

4.7.2. Influência da temperatura de pirólise, moagem e magnetização no desempenho da adsorção

No intuito de avaliar o desempenho adsorptivo frente a remoção da OTC, a porcentagem de remoção (%R) e a capacidade de adsorção (q_e) - no tempo de equilíbrio de 24 h - foram analisadas para cada amostra de biocarvão sintetizada (BC400, BCT400, BCNM400, BC600, BCT600, BCNM600, BC800, BCT800, BCNM800). A Figura 41 e a Tabela 6 evidenciam os valores de %R e q_e obtidos neste procedimento.

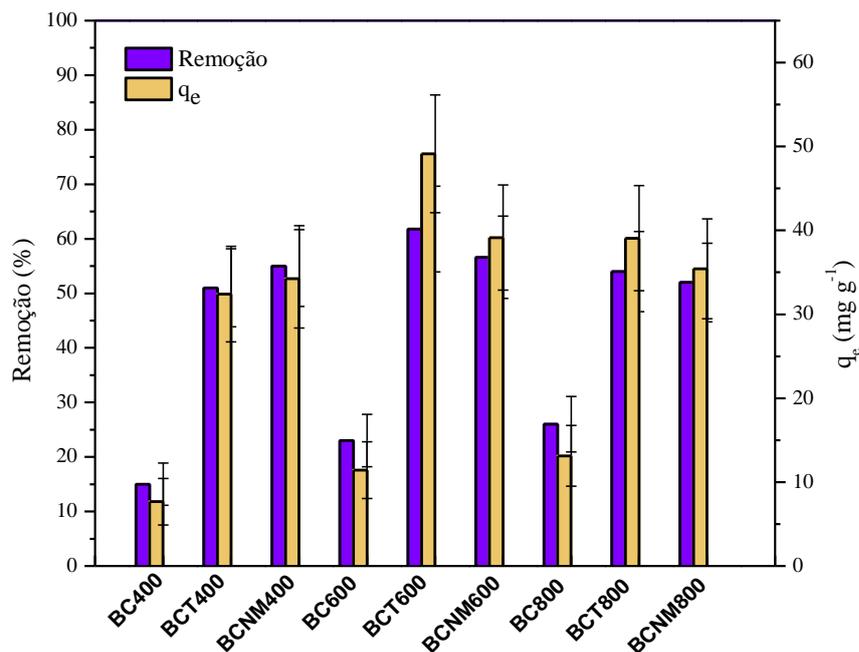


Figura 41. Diferentes biocarvões utilizados na remoção de OTC (100 mg de adsorvente, 50 mg L⁻¹ de concentração de adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), 20 °C, 24 h de reação).

Tabela 6. Valores da porcentagem de remoção (%R) e capacidade de adsorção de OTC no equilíbrio (q_e) dos biocarvões adsorventes.

AMOSTRA	%R	q _e (mg g ⁻¹)
BC400	15,0	7,58
BCT400	51,0	32,51
BCNM400	55,1	34,27
BC600	23,0	11,30
BCT600	61,8	49,17
BCNM600	56,6	39,25
BC800	26,0	13,10
BCT800	54,0	39,01
BCNM800	52,0	35,67

Inicialmente, BC400, BC600 e BC800 foram testados para avaliar a influência da temperatura de pirólise frente à remoção da OTC. De acordo com os resultados, a temperatura pirolítica mais elevada levou a uma remoção mais eficaz da OTC, com capacidade de adsorção de 7,58, 11,30 e 13,10 mg g⁻¹ para BC400, BC600 e BC800, respectivamente. Tanto o aumento gradativo da área superficial BET em função do aumento da temperatura de pirólise (ver em Tabela 9) quanto a eliminação de compostos orgânicos voláteis durante o processo de pirólise provocaram um aumento nos volumes dos poros, o que é favorável à migração do adsorvato

nas superfícies do adsorvente (QIU et al., 2022).

Além disso, é notável a melhoria na capacidade de adsorção/eficiência de remoção após a moagem de bolas para todos os biocarvões. Esse processo promove o aumento da área superficial e torna o tamanho das partículas dos materiais mais homogêneo, melhorando a interação entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato (LI et al., 2020). Quando comparado com os biocarvões pirolizados (BC), a incorporação de nanopartículas de ferro nas superfícies dos biocarvões aumentou o desempenho de adsorção, com percentual de remoção de 55,1, 56,6 e 52% para BCNM400, BCNM600 e BCNM800, respectivamente. Nestas condições, q_e foi de 34,27, 39,25 e 35,67 mg g⁻¹ para BCNM400, BCNM600 e BCNM800, respectivamente. Isso indica uma influência do Fe₃O₄ no processo, que pode ocorrer devido à incidência de interação cátion – elétrons π , entre o anel benzênico do OTC e os cátions (Fe²⁺/Fe³⁺) dos adsorventes magnéticos (DE OLIVEIRA et al., 2023).

Avaliando estes valores, dentre as amostras de biocarvões produzidas os bioadsorventes escolhidos para dar sequência no projeto foram o pirolizado a 600°C e triturado (BCT600), e pirolizado a 600°C, triturado e nanomagnetizado (BCNM600).

4.7.3. Estudo da Dosagem do Adsorvente

O impacto da dosagem do adsorvente na capacidade de adsorção e porcentagem de remoção são demonstrados na Figura 42. Para ambos os adsorventes, a porcentagem de remoção aumenta quando maiores concentrações do material são utilizadas no processo, apresentando valores de 5,65% (0,125 g L⁻¹) a 61,8% (1,0 g L⁻¹) e 8,64% (0,125 g L⁻¹) a 56,61% (1,0 g L⁻¹) para BCT600 e BCNM600, respectivamente. Aumentando a dosagem do adsorvente, mais sítios ativos não ocupados estão disponíveis para moléculas OTC, melhorando o desempenho de adsorção (SHAKYA et al., 2022). Uma força motriz adsorvente mais forte melhora as interações adsorvente-adsorvato (SRIVATSAV et al., 2020).

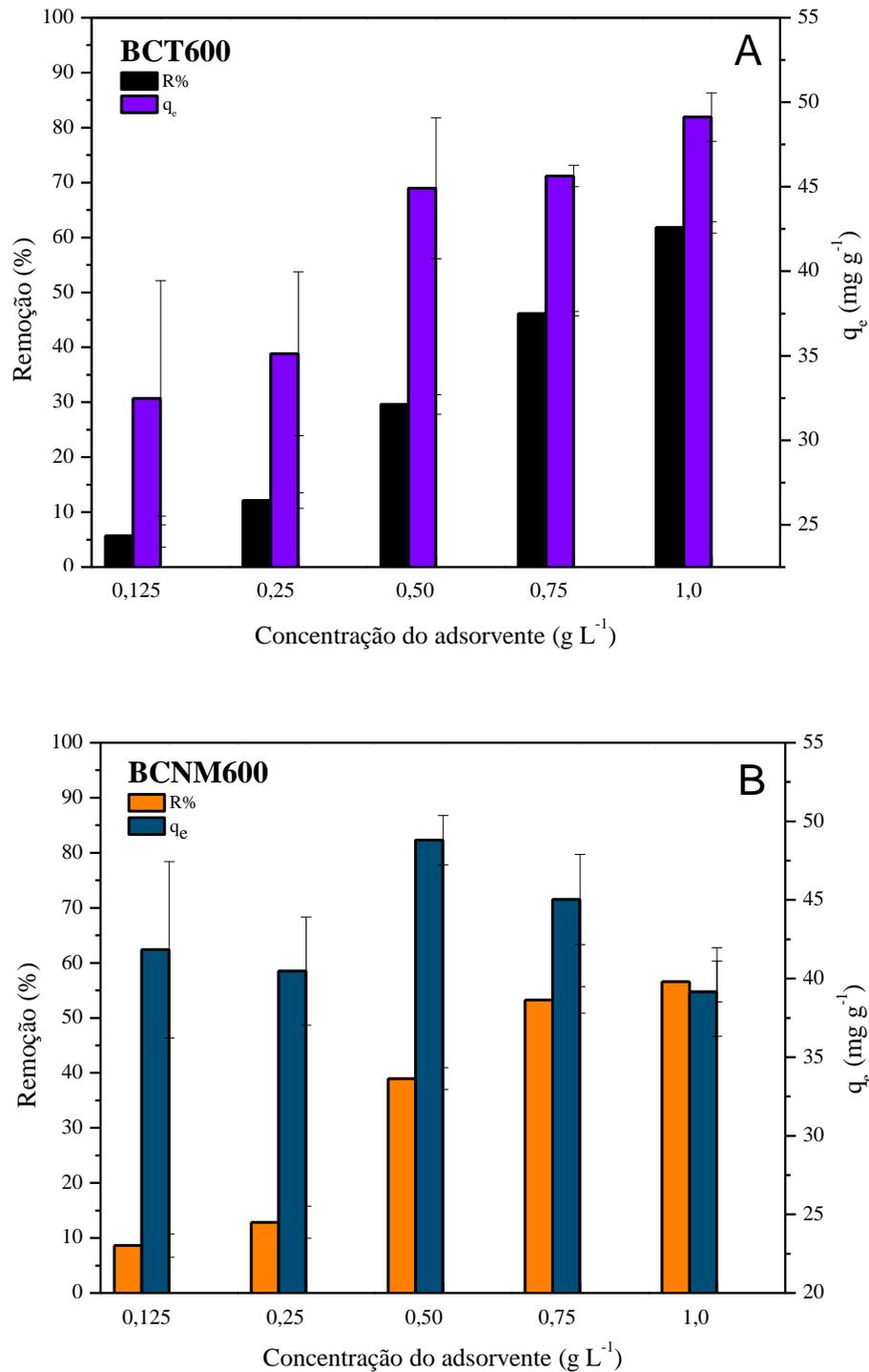


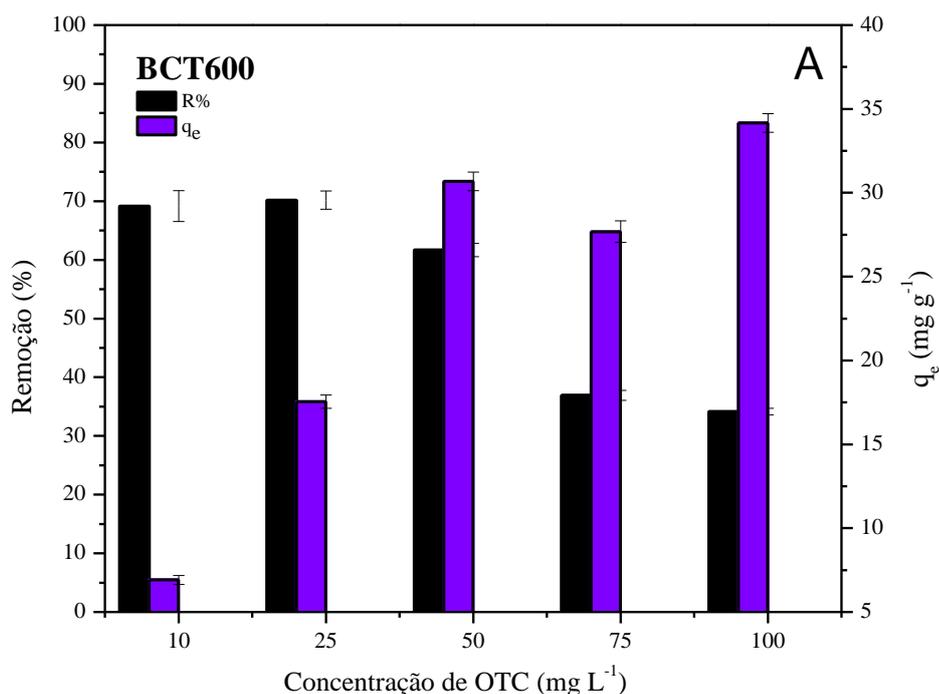
Figura 42. Efeito da dosagem dos biocarvões: (A) BCT600 e (B) BCNM600 (12.5 – 100 mg do adsorvente, 50 mg L⁻¹ de concentração OTC, pH 7.5 ± 0.5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C).

No entanto, a capacidade de adsorção diminuiu em maiores concentrações do adsorvente (0,75 e 1,0 g L⁻¹) para o BCNM600, com valores de 45,03 e 35,14 mg g⁻¹. Este fato pode estar ligado à insaturação dos sítios de adsorção durante a remoção do OTC e a potencial aglomeração de nanopartículas magnéticas através de forças de van der Waals, levando à uma

redução da área superficial do adsorvente e consequentemente prejudicando o processo de adsorção (FAVELA-CAMACHO et al., 2019). Além disso, empregando altas doses de biocarvão magnético, uma sobreposição de locais de adsorção pode ocorrer com quantidades insuficientes de moléculas de adsorvato para ocorrer a interação OTC-BCNM600 (NAUTIYAL et al., 2016). Visando um sistema com plena capacidade de adsorção entre adsorvente/adsorvato, a dosagem de biocarvão escolhida foi de 1,0 g L⁻¹ (100 mg/100 mL).

4.7.4. Estudo da Dosagem do Adsorvato

Outro parâmetro que influencia a adsorção é a concentração inicial de adsorvato. A porcentagem de remoção para o BCT600 e BCNM600 diminuiu com o aumento da concentração de OTC, apresentando valores de 69,16 a 34,15% e 68,78 a 29,09%, respectivamente (Figura 43). Resumidamente, quando são utilizados mais adsorvatos, mantendo-se a dosagem do adsorvente, mais difícil é a transferência de massa na interface sólido-líquido devido à diferença entre o número de moléculas envolvidas no processo, o que aumenta a resistência para o ocorrência de fenômeno de transferência (SRIVATSAV et al., 2020). Além disso, em grandes concentrações de OTC, a competição de sítios ativos na superfície do adsorvente e o acúmulo de adsorvato aumentam, diminuindo assim o percentual de remoção (GANGULY et al., 2020).



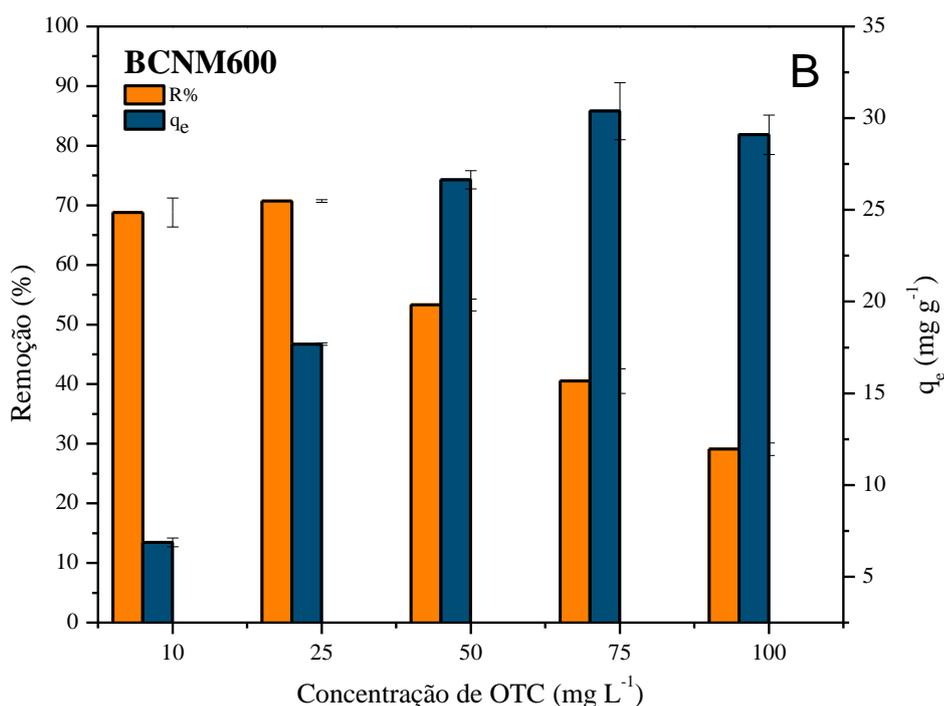


Figura 43. Efeito da concentração de OTC: (A) BCT600 and (B) BCNM600 (100 mg de adsorvente, 10 - 100 mg L⁻¹ de OTC, pH 7.5 ± 0.5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C).

Por outro lado, a capacidade de adsorção de equilíbrio aumenta com a concentração de OTC, com valores de 6,91 a 34,16 mg g⁻¹ e 6,88 a 29,09 mg g⁻¹ para BCT600 e BCNM600, respectivamente. Provavelmente, a principal hipótese para isso é o elevado número de moléculas interagindo com os sítios ativos e, conseqüentemente, atingindo a reação de equilíbrio primeiro em concentrações mais altas, o que aumenta a capacidade de adsorção (YU et al., 2021). Por meio destes resultados, a concentração de OTC escolhida foi de 50 mg L⁻¹.

Os cálculos dos estudos de adsorção podem ser vistos no link disponível no Apêndice A.

4.7.5. Ponto de Carga Zero (PZC)

O estudo do valor de pH onde a carga líquida superficial dos biocarvões foram nulas (pH_{PZC}) foi avaliado. Assim, se o pH < pH_{PZC} a carga superficial é carregada positivamente (em virtude do excesso de íons H₃O⁺ em solução), favorecendo a adsorção de ânions. Por outro lado, se o pH > pH_{PZC} a carga superficial é carregada negativamente (em virtude do excesso de íons OH⁻ em solução), favorecendo a adsorção de cátions (DOTTO, 2012). A Figura 44 mostra os

gráficos de pH_{final} em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, evidenciado o ponto de carga zero do biocarvão pirolisado a 600°C e triturado (BCT600 – Figura 44A) e do biocarvão BCNM600 (Figura 44B).

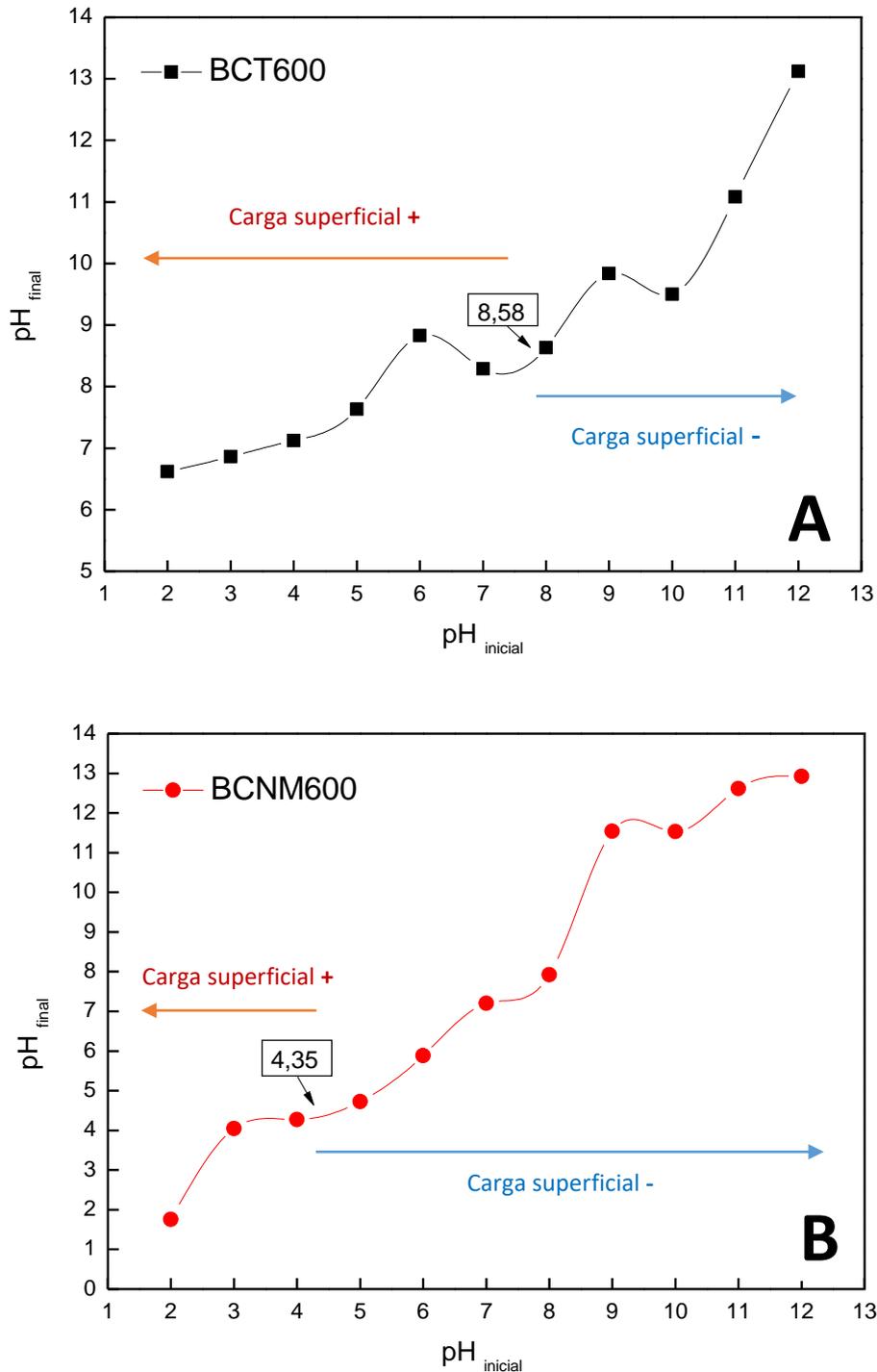


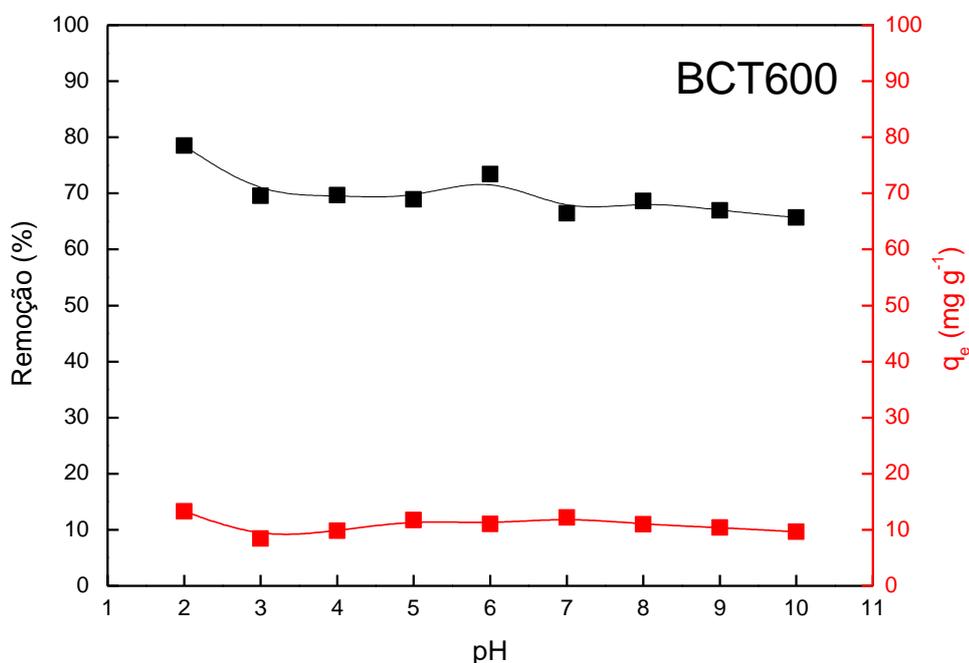
Figura 44. Gráfico do pH_{final} em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ dos biocarvões BCT600 (A) e BCNM600 (B).

Em pH 7,50 o BCT600 apresentou uma superfície carregada positivamente (pois $\text{pH} < \text{Pcz}$). Neste mesmo pH , o BCNM600 apresentou uma carga superficial negativa (pois $\text{pH} >$

Pcz). Este resultado pode estar vinculado com a presença do semicondutor Fe_3O_4 no biocarvão magnetizado, onde sua estrutura octaédrica possui elevadas quantidades de oxigênio em seus vértices, podendo este contribuir negativamente para a carga líquida total superficial (TEIXEIRA et al., 2012).

4.7.6. Estudo da Influência do pH

O pH é um fator importante no processo de adsorção, pois afeta a carga da superfície do material e a forma do adsorvente em solução. A molécula de oxitetraciclina possui três formas em solução aquosa: catiônica (OTC^+) quando o $\text{pH} < 3,57$; neutra e anfótera (OTC e OTC^\pm) em $3,57 < \text{pH} < 7,49$; e aniônica (OTC^-) em $\text{pH} > 7,49$ (FIGUEROA et al., 2004; SHAOJUN et al., 2008). O efeito do pH no processo de adsorção de oxitetraciclina pelos biocarvões BCT600 e BCNM600 foi avaliado e está evidenciado na Figura 45A e 45B, respectivamente. Em pH em torno de 7,50 a porcentagem de remoção (%R) e capacidade de remoção (q_e) do BCT600 foi de 67,81 e $11,50 \text{ mg g}^{-1}$ e do BCNM600 foi de 75,80 e $12,85 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.



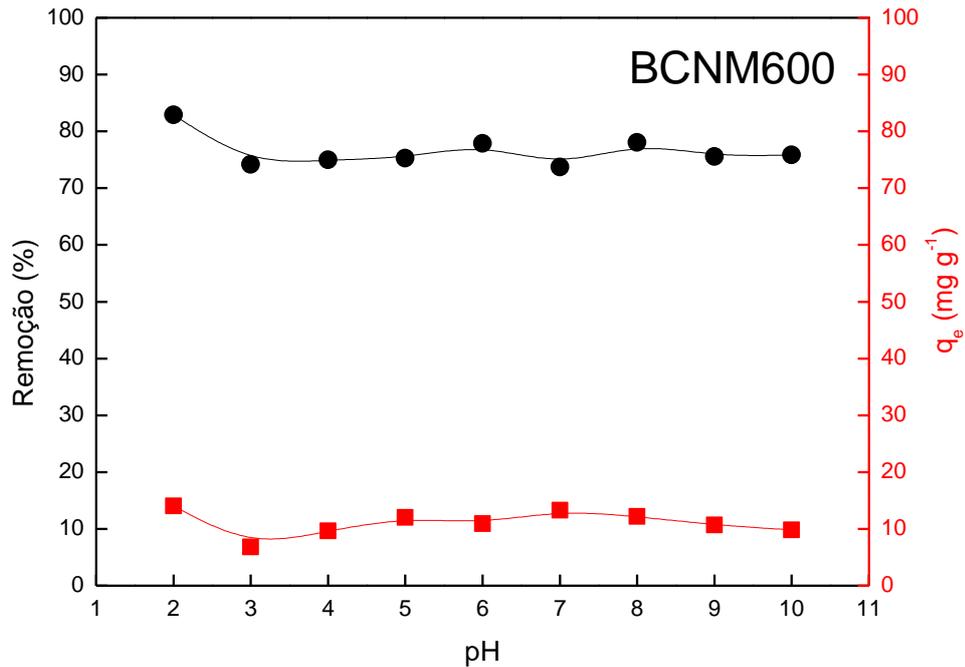


Figura 45. Efeito do pH na adsorção de oxitetraciclina para o BCT600 (A) e BCNM600 (B).

Gu et al., (2021) obtiveram resultados semelhantes frente à adsorção de oxitetraciclina utilizando um biocarvão de talos de algodão (pirolisado a 600°C) e magnetizado com Fe₃O₄. Neste estudo, a capacidade de adsorção de OTC também foi maior em menores valores de pH. A ilustração da Figura 46 abaixo evidencia as diferentes formas da OTC (com seus respectivos grupos funcionais) e a possibilidade do mecanismo de atração eletrostática que as amostras BCT600 e BCNM600 podem realizar (em pH em torno de 7,50) em uma solução anfótera de oxitetraciclina. Devido a possibilidade de utilização dos biocarvões em amostras ambientais e a utilização destes biocarvões para os testes de toxicidade dos embriões de zebrafish, o pH 7,50 foi mantido como ideal para dar continuidade nas análises experimentais.

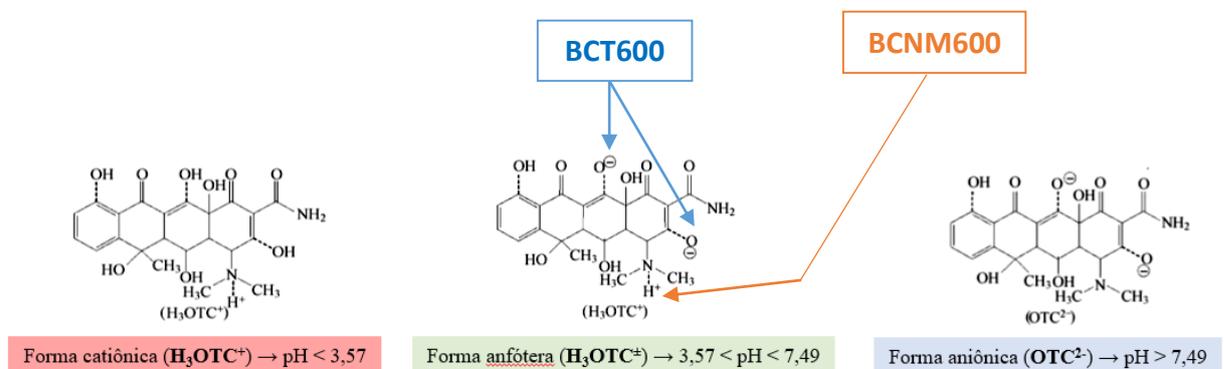
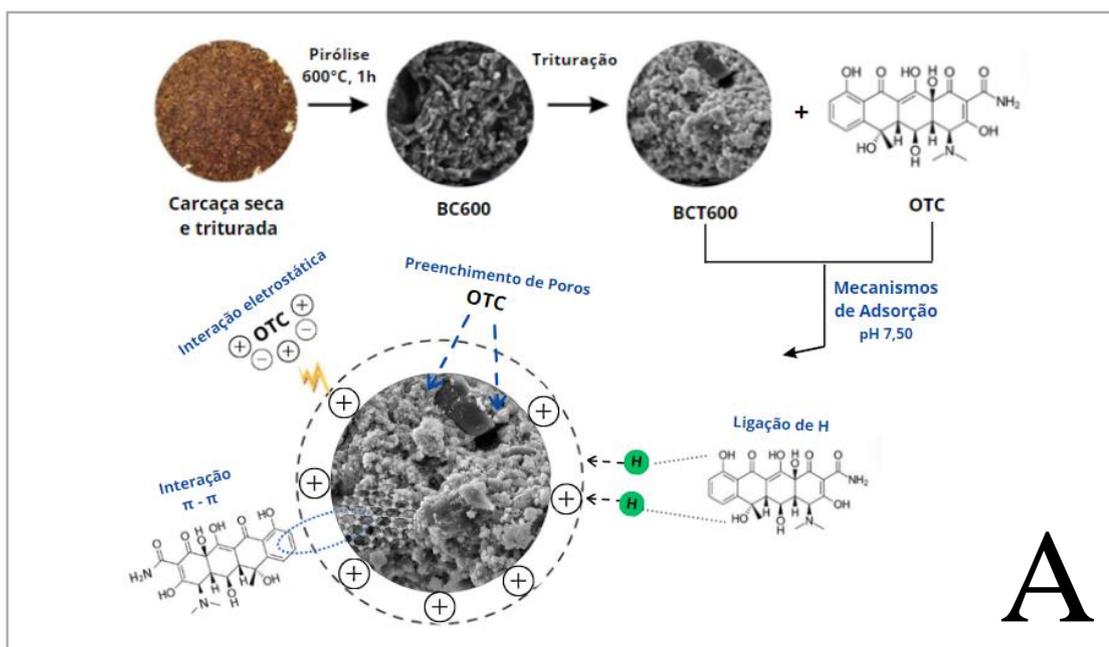


Figura 46. Ilustração da hipótese do mecanismo de atração eletrostática entre os biocarvões BCT600 e BCNM600 e a molécula de OTC em pH em torno 7,5. **Fonte:** o autor.

Apesar do pH da solução afetar diretamente tanto a carga superficial do adsorvente quanto as formas iônicas dos adsorvatos, afetando o processo de adsorção (ZHANG et al., 2022), mecanismos adsorptivos da OTC que ocorrem nas superfícies de diversos biocarvões são uma questão bastante abordada atualmente, podendo destacar os mecanismos de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações $\pi - \pi$, interações cátion - π e preenchimento de poros (ZHANG et al., 2022; XIE et al., 2019; PEIRIS et al., 2017). Em valores de pH mais baixos, uma maior adsorção é esperada devido as interações $\pi - \pi$ que ocorrem entre as formas catiônicas e anfóteras da molécula de OTC com os anéis aromáticos superficiais dos biocarvões (PEIRIS et al., 2017; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Ilustrações esquemáticas das rotas sintéticas simplificadas e os possíveis mecanismos de adsorção entre os biocarvões e a OTC estão evidenciadas na Figura 47.



A

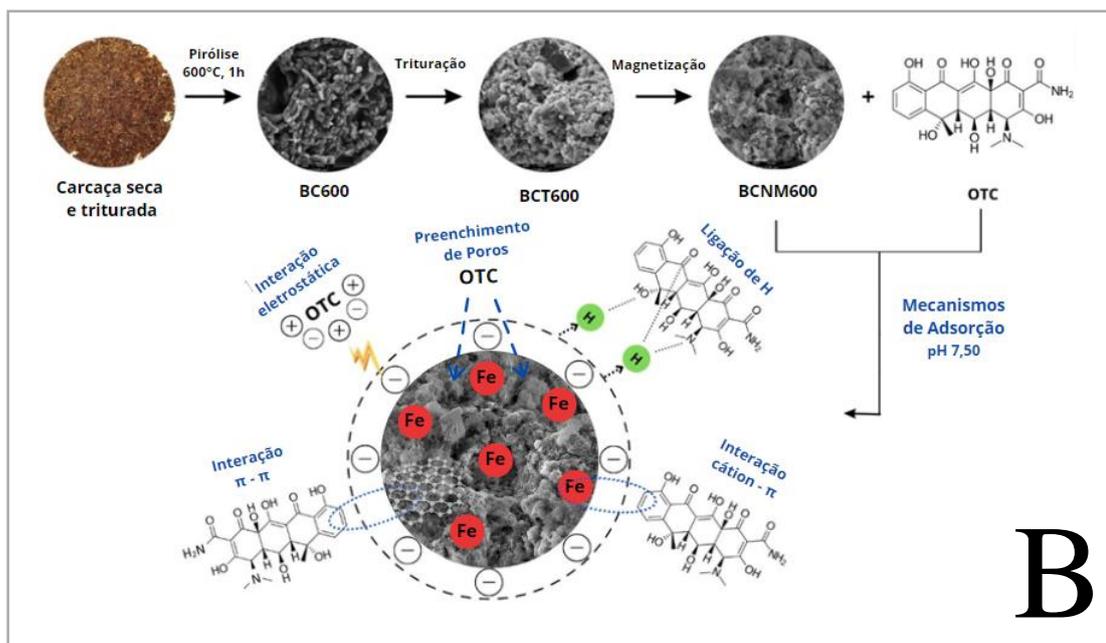


Figura 47. Ilustrações esquemáticas das rota sintéticas e possíveis mecanismos de adsorção/interação entre o BCT600 (A) e o BCNM600 (B) com a oxitetraciclina (OTC). Adaptado de Zhang et al., 2022. **Fonte:** o autor.

4.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os valores da cinética de adsorção da OTC utilizando os biocarvãos BCT600 e BCNM600 é demonstrada na Tabela 7. Os modelos utilizados neste trabalho foram: Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

Tabela 7. Modelos cinéticos para a adsorção de OTC utilizando BCT600 e BCNM600 (100 mg de adsorvente, 10 a 100 mg L⁻¹ de concentração de adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20 °C).

	PPO	q ₁ (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	R ² _(adj)	ARE	χ ²	RMSE
BCT600	10 mg L ⁻¹	5,41	0,259	0,979	0,953	11,09	0,36	0,43
	25 mg L ⁻¹	13,65	1,85	0,972	0,945	8,21	13,82	1,23
	50 mg L ⁻¹	37,16	0,897	0,956	0,912	11,10	33,51	4,28
	75 mg L ⁻¹	51,93	0,527	0,980	0,961	7,11	1,01	4,07
	100 mg L ⁻¹	57,85	0,556	0,963	0,926	17,08	4,48	6,57
BCNM600	10 mg L ⁻¹	6,39	0,421	0,993	0,987	5,58	0,098	0,307

	25 mg L ⁻¹	18,89	1,08	0,992	0,985	4,25	0,12	0,87
	50 mg L ⁻¹	34,01	0,878	0,975	0,950	10,56	1,34	2,97
	75 mg L ⁻¹	46,22	0,473	0,949	0,98	14,61	5,81	2,71
	100 mg L ⁻¹	55,20	0,141	0,925	0,849	61,34	17,38	12,39
<hr/>								
	PSO	q₂ (g mg⁻¹ g⁻¹)	k₂ (g min⁻¹ mg⁻¹)	R²	R²_(adj)	ARE	χ²	RMSE
<hr/>								
	10 mg L ⁻¹	6,37	0,048	0,983	0,965	10,91	0,17	0,36
	25 mg L ⁻¹	14,44	0,248	0,990	0,981	5,39	0,12	0,74
BCT600	50 mg L ⁻¹	41,33	0,187	0,989	0,979	5,21	0,44	2,07
	75 mg L ⁻¹	60,53	0,018	0,990	0,981	6,63	2,83	0,74
	100 mg L ⁻¹	66,91	0,105	0,933	0,876	23,64	8,85	7,16
<hr/>								
	10 mg L ⁻¹	8,01	0,069	0,944	0,889	5,75	14,31	2,02
	25 mg L ⁻¹	20,47	0,091	0,927	0,854	29,04	8,09	8,13
BCNM600	50 mg L ⁻¹	38,53	0,021	0,931	0,907	10,74	8,91	8,29
	75 mg L ⁻¹	53,64	0,113	0,974	0,949	9,94	1,28	4,09
	100 mg L ⁻¹	75,06	0,001	0,827	0,645	98,94	23,27	13,81
<hr/>								
	Elovich	α (mg g⁻¹ min⁻¹)	β (g mg⁻¹)	R²	R²_(adj)	ARE	χ²	RMSE
<hr/>								
	10 mg L ⁻¹	3,71	0,935	0,985	0,971	11,67	0,18	0,48
	25 mg L ⁻¹	6,23	0,706	0,998	0,996	2,12	0,02	0,33
BCT600	50 mg L ⁻¹	7,28	0,187	0,993	0,987	4,32	0,23	1,62
	75 mg L ⁻¹	13,05	0,092	0,996	0,992	4,13	1,36	2,97
	100 mg L ⁻¹	16,51	0,086	0,967	0,934	9,21	3,44	4,11
<hr/>								
	10 mg L ⁻¹	12,95	0,673	0,975	0,902	8,18	0,36	0,55
	25 mg L ⁻¹	27,04	0,489	0,988	0,955	4,47	1,03	0,44
BCNM600	50 mg L ⁻¹	67,13	0,166	0,995	0,979	8,01	2,27	1,82
	75 mg L ⁻¹	97,92	0,102	0,981	0,961	7,38	3,11	2,12
	100 mg L ⁻¹	101,75	0,041	0,974	0,948	14,46	4,06	3,71
<hr/>								

Com base nos resultados, o coeficiente de determinação (R²) aumenta na sequência: PPO < PSO < Elovich. Junto a isso, a análise de erros dos modelos (ARE, χ² e RMSE)

demonstra valores mais baixos para o Elovich, o que indica ser este o melhor ajuste para dados experimentais para ambos os adsorventes (BCT600 e BCNM600) (HAN et al., 2016). Este modelo cinético sugere um sistema de adsorção heterogêneo com sítios ativos de diferentes energias com ocorrência de diversas interações entre moléculas de adsorvato e adsorventes (AMIN et al., 2021). A constante de taxa de adsorção (α) aumenta com a concentração de OTC, o que indica um elevado número de interações que aparecem durante a reação (SHAFIQ et al., 2021). A diminuição da taxa de dessorção (β) para ambos os adsorventes ao aumentar as quantidades de adsorvato pode ocorrer devido à ocupação dos sítios ativos pela OTC de acordo com a alta disponibilidade de moléculas no sistema (TAN e HAMEED, 2017).

As curvas cinéticas do modelo Elovich são apresentadas na Figura 48 (A e B). Os resultados obtidos pelos dados experimentais revelam que a reação demorou muito para ser concluída. Para ambos os adsorventes, em concentrações mais baixas de OTC (10 e 25 mg L⁻¹) o processo demonstrou um comportamento mais lento do que em concentrações maiores (50 a 100 mg L⁻¹). Esse fenômeno ocorre devido às altas interações entre as moléculas OTC e BCT600/BCNM600 ocupando os sítios ativos e conseqüentemente atingindo o equilíbrio (ZHANG et al., 2020). Além disso, para ambos os adsorventes é possível observar duas etapas durante o processo. No primeiro período da cinética (0 a 5h), a força motriz da transferência de massa causada pelas diferentes concentrações de OTC entre a solução e a superfície do sólido melhora a capacidade de migração de adsorvatos nos poros do biocarvão. Após certo tempo (6 a 24 h), a quantidade de sítios ativos disponíveis diminuiu, o que torna o processo mais lento e a difusão mais prolongada (YANG et al., 2023).

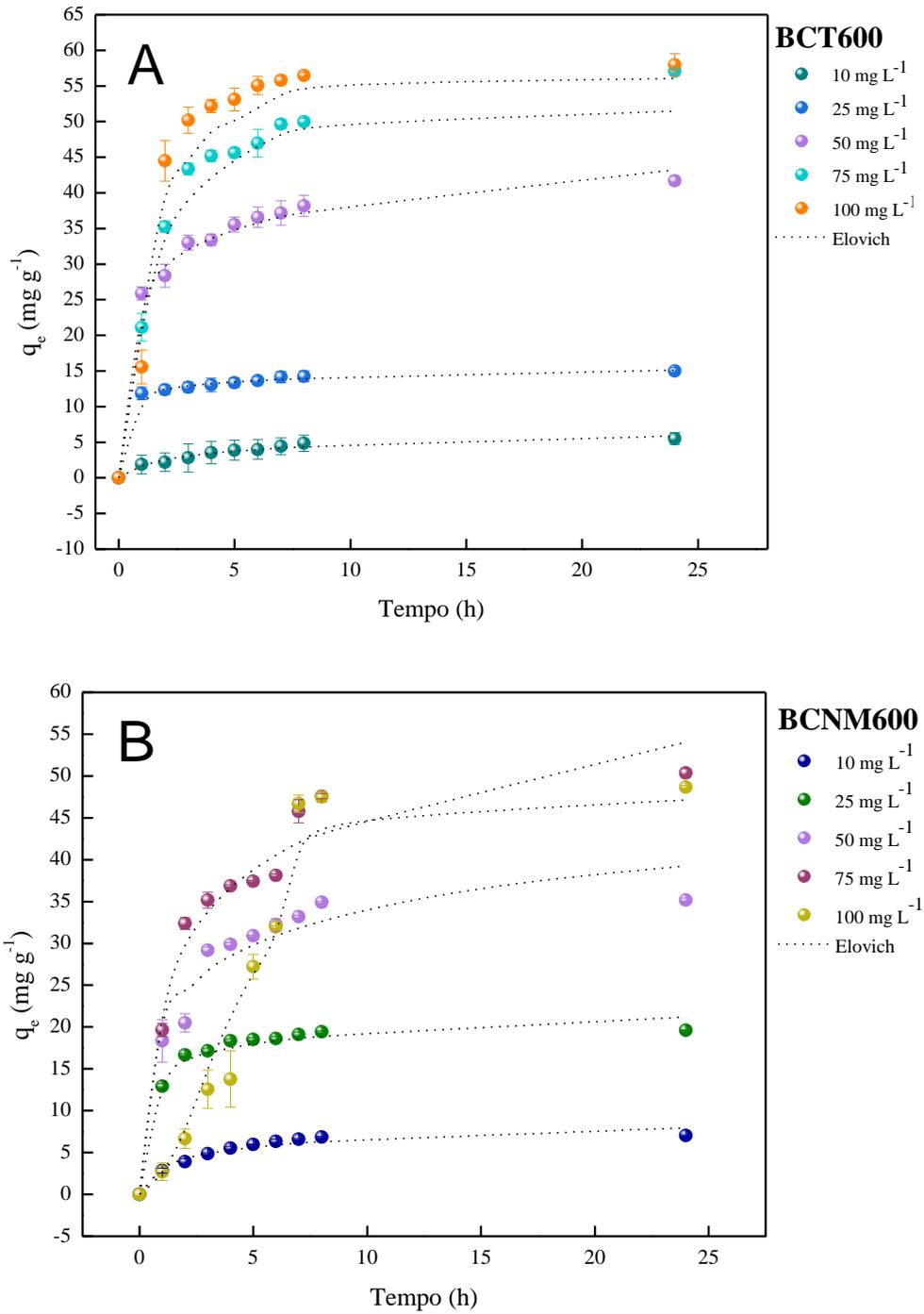


Figura 48. Curva cinética para a adsorção de OTC: **(A)** BCT600 and **(B)** BCNM600 (100 mg do adsorvente, 10 - 100 mg L⁻¹ de concentração inicial do adsorvato, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL, 20°C).

4.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.9.1. Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips

O equilíbrio da adsorção da OTC foi avaliado através dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, utilizando BCT600 e BCNM600 como adsorventes em quatro temperaturas diferentes, resultados mostrados na Tabela 8. Considerando os resultados obtidos pelo ajuste não linear dos dados experimentais, o melhor ajuste para adsorventes foi alcançado pelo modelo Sips, apresentando maior e menor valor para coeficiente de determinação e análise de erro, respectivamente. Segundo este modelo, a reação pode ocorrer através de uma adsorção monocamada ou multicamada com sistema heterogêneo (DIEHL et al., 2023). A constante de heterogeneidade (n_s) apresentou valores superiores a 1, indicando que o processo é mais favorável para ser realizado em superfícies heterogêneas (DANESHMOGHANLOU et al., 2022). Para BCT600, o n_s aumenta com a temperatura de 1,49 para 2,41 e para BCNM600 diminui de 1,75 para 1,12 para 20 e 50 °C, respectivamente. A energia de adsorção é favorecida pela diminuição da constante de heterogeneidade com o aumento da temperatura, assim como o n_s é favorecido pela diminuição da temperatura (MEHRVARZ et al., 2017). A capacidade de adsorção Sips (q_s) para ambos os materiais aumenta com a temperatura, com valores de 32,09 – 77,81 mg g⁻¹ e 30,06 – 135,45 mg g⁻¹ para BCT600 e BCNM600, respectivamente. Isso sugere que o aumento da temperatura reacional favorece as colisões efetivas, aumentando o processo adsorptivo (WU et al., 2019).

Tabela 8. Parâmetros do equilíbrio de adsorção da OTC utilizando os biocarvões BCT600 e BCNM600: 100 mg of adsorvente, 50 mg L⁻¹ da concentração de OTC, volume de 100 mL, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), de 20 a 50 °C.

	Langmuir	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$K_L\ (L\ g^{-1})$	R^2	$R^2_{(adj)}$	ARE	χ^2	RMSE
BCT600	20 °C	37,38	0,119	0,945	0,891	15,98	2,25	4,19
	30 °C	45,36	0,109	0,968	0,963	10,69	1,19	2,74
	40 °C	73,71	0,081	0,945	0,889	23,89	4,63	5,58
	50 °C	142,88	0,048	0,929	0,859	38,56	8,75	8,63
BCNM600	20 °C	34,58	0,121	0,980	0,961	12,12	2,37	1,06
	30 °C	47,51	0,096	0,987	0,974	8,72	1,78	0,81
	40 °C	55,01	0,084	0,994	0,988	6,88	1,13	0,48
	50 °C	214,43	0,016	0,955	0,911	18,64	6,35	3,74

Freundlich		n	K_F (mg g⁻¹) (L⁻¹)^{-1/n}	R²	R²_(adj)	ARE	χ²	RMSE	
BCT600	20 °C	3,01	8,66	0,884	0,769	25,09	5,74	6,01	
	30 °C	2,71	9,18	0,885	0,767	21,49	4,12	5,23	
	40 °C	2,06	9,78	0,894	31,25	8,23	7,73	0,788	
	50 °C	1,50	9,54	0,885	0,770	45,33	12,32	11,03	
BCNM600	20 °C	3,12	8,34	0,841	0,682	23,81	4,53	3,60	
	30 °C	2,52	8,47	0,939	0,877	20,30	4,05	2,95	
	40 °C	2,32	8,54	0,949	0,898	18,52	4,06	2,77	
	50 °C	1,24	5,59	0,948	0,897	21,46	6,82	4,41	
Sips		q_s (mg g⁻¹)	K_s (L mg⁻¹)	n_s	R²	R²_(adj)	ARE	χ²	RMSE
BCT600	20 °C	32,09	0,025	1,49	0,973	0,945	8,89	0,95	3,64
	30 °C	39,21	0,051	1,57	0,993	0,987	3,05	0,23	2,07
	40 °C	55,44	0,026	1,94	0,987	0,976	11,15	1,29	4,52
	50 °C	77,81	0,0098	2,41	0,999	0,998	3,22	0,12	1,18
BCNM600	20 °C	30,06	0,041	1,75	0,993	0,987	2,67	1,13	0,09
	30 °C	43,64	0,079	1,19	0,995	0,989	7,34	1,95	0,52
	40 °C	50,92	0,073	1,14	0,996	0,991	5,20	1,14	0,26
	50 °C	135,45	0,017	1,12	0,978	0,955	15,23	7,58	3,57

As isotermas Sips são apresentadas na Figura 49A (BCT600) e 49B (BCNM600). Como pode ser observado, o formato L é exibido pela adsorção OTC em diferentes temperaturas (20 a 50 °C), sugerindo uma diminuição nos sítios ativos durante o processo à medida que a adsorção é coberta por moléculas de adsorvato (KALAM et al., 2021). Além disso, este tipo de isotermas indica uma forte afinidade entre os biocarvão e OTC, porém, com forças muito fracas, o que sugere uma fisissorção (SIPOS, 2021).

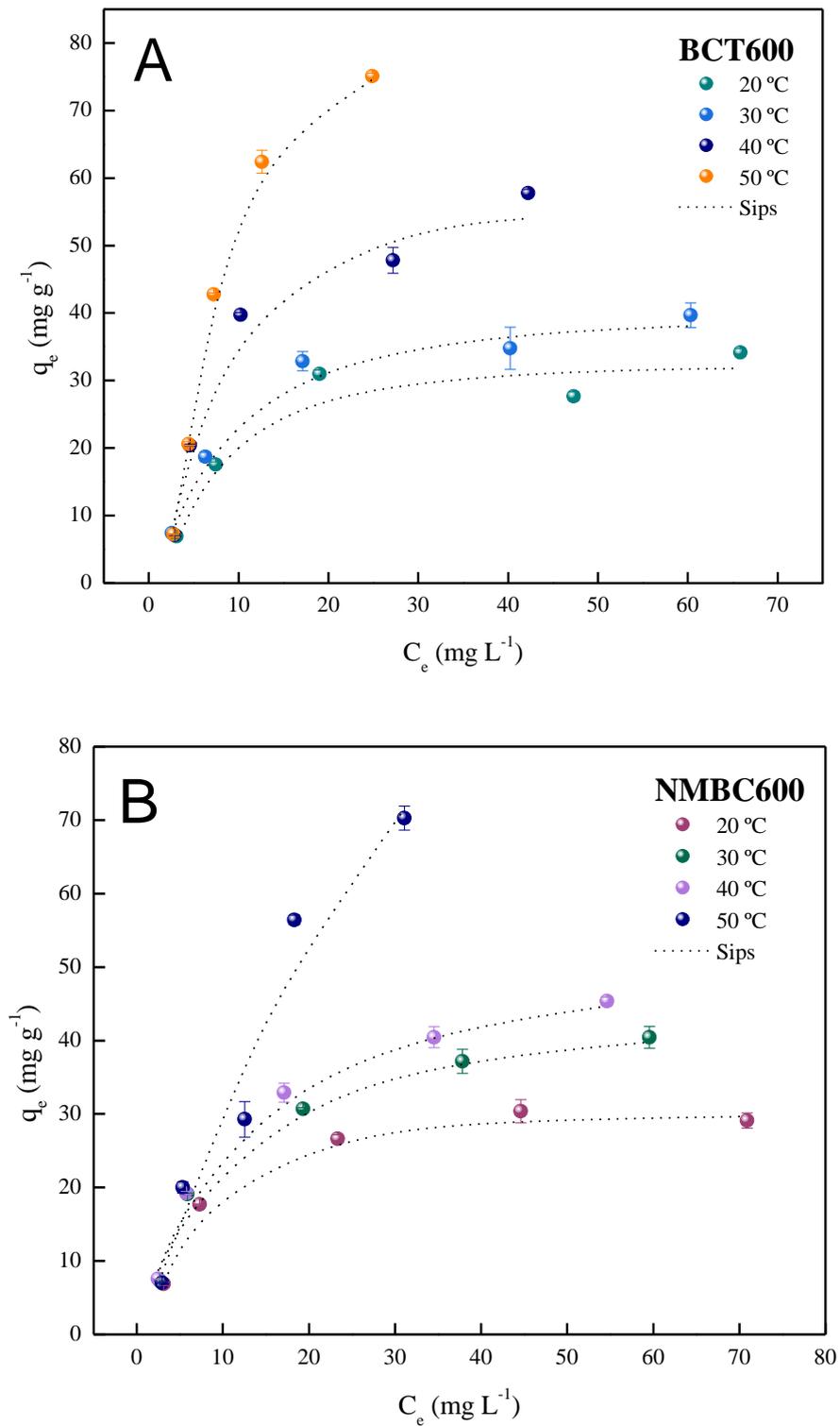
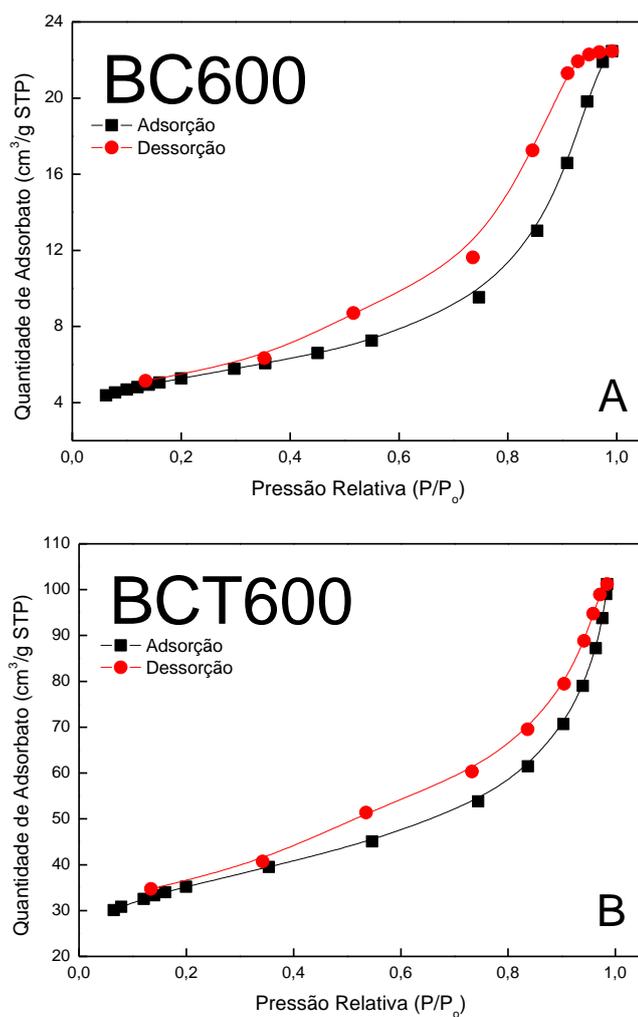


Figura 49. Curvas isotérmicas para a adsorção de OTC em diferentes temperaturas: (A) BCT600 e (B) BCNM600 (100 mg of adsorvente, 50 mg L⁻¹ de OTC, pH 7,5 ± 0,5 (meio EPA), volume de 100 mL).

4.9.2. Determinação da área superficial pelo método B.E.T

No intuito de obter a área superficial dos biocarvões BCT600 e BCNM600, utilizou-se o método de adsorção física de gases, B.E.T. As isotermas de fisissorção relativas aos biocarvões estão evidenciadas na Figura 50:



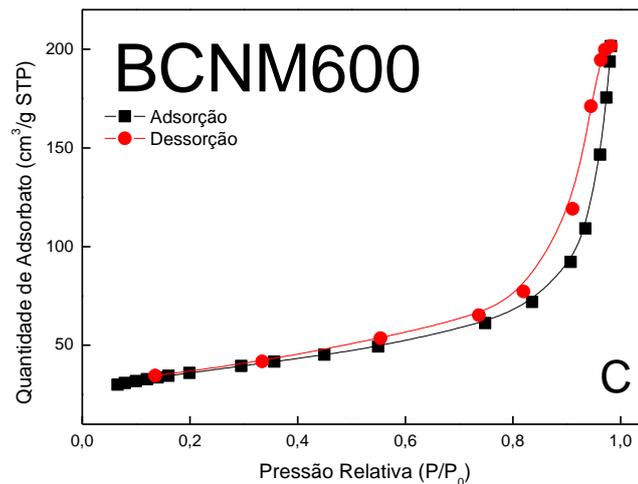


Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os biocarvões BC600 (A), BCT600 (B) e BCNM600 (C).

Para que o biocarvão seja um material viável em aplicações diversas como elemento filtrante, a área de superfície deve ser maximizada (PETERSON et al., 2012; FRANK, 2005). Outro aspecto importante da área de superfície em relação às aplicações como sorventes é o grau de porosidade, uma vez que o grau da escala porosa pode ser eficaz para capturar bactérias, contaminantes em alimentos e sistemas aquáticos [STEVIK et al., 2004]. Todos os biocarvões analisados apresentaram uma curva Tipo III com loop de histerese H3 indicando que não há formação de uma monocamada identificável, tendo as moléculas adsorvidas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido macroporoso (THOMMES et al., 2015).

No entanto, identificando os dados da Tabela 9, foi observado que os biocarvões BCT600 e BCNM600 tiveram um aumento em sua área superficial de 7 e 12 vezes, respectivamente, quando comparados ao biocarvão BC600. Os tamanhos dos poros foram reduzidos, diminuindo de 69,45 nm (BC600) para 44,02 e 49,10 nm (BCT600 e BCNM600, respectivamente), sugerindo assim uma definição adsortiva de macroporos para mesoporos (THOMMES et al., 2015).

Tabela 9. Parâmetros estruturais dos materiais analisados por isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

BIOCARVÃO	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho do poro (nm)
BC600	2,0010	0,034743	69,45143
BCT600	13,9158	0,153177	44,02991
BCNM600	24,3970	0,299484	49,10192

4.10. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No intuito de entender a energia característica envolvida no processo, bem como a mudança de materiais adsorventes e mecanismos de adsorção, a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) foram calculadas para a adsorção de OTC (EBISIKE et al., 2023). Os resultados da adsorção de OTC pelos BCT600 e BCNM600 são demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos frente à adsorção de OTC pelos biocarvões BCT600 e BCMN600.

Adsorvente	Temperatura	Parâmetros Termodinâmicos			
		K_e	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ k ⁻¹)
BCT600	20 °C	11556,89	-22,80	-26,59	-0,0091
	30 °C	23634,07	-25,38		
	40 °C	12109,41	-24,47		
	50 °C	4512,25	-22,06		
BCNM600	20 °C	18877,79	-23,99	-20,33	0,016
	30 °C	36374,28	-26,46		
	40 °C	33611,68	27,13		
	50 °C	7827,37	-24,08		

Com base nos parâmetros obtidos, é possível assumir um processo favorável e espontâneo devido aos valores negativos de ΔG° (NNADOZIE e AJIBADE, 2021). Os valores negativos de ΔH° entre 20 – 30 kJ mol⁻¹ classificaram a adsorção de OTC, para ambos os materiais, como um processo físico e exotérmico (KHAN et al., 2020). Além disso, os valores negativos de ΔS° para o BCT600 e positivos para o BCNM600 revelam uma diminuição e um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução, respectivamente (TRAN, 2022).

4.11. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Levando em consideração a viabilidade e aplicação prática, o estudo de regeneração e reutilização é um fator relevante no desenvolvimento de biocarvões (WANG et al., 2019). Assim, o desempenho de adsorção de OTC pelos biocarvões foi realizado para avaliar sua reutilização (Figura 51).

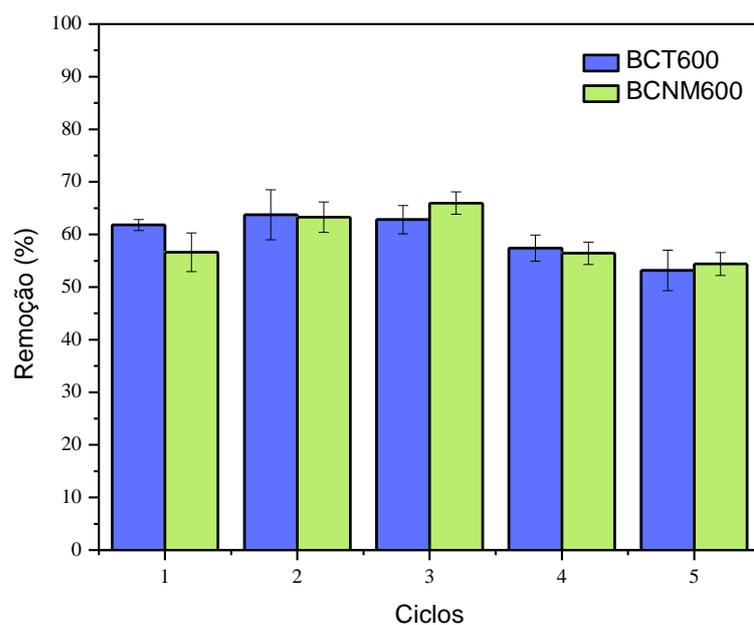


Figura 51. Desempenho de reutilização dos biocarvões BCT600 e BCNM600.

Inicialmente, a %R de OTC do BCT600 e BCNM600 foi de 61,86% e 56,64%, respectivamente. Em seguida, a eficácia adsorptiva aumentou ligeiramente no segundo e terceiro ciclo após a regeneração, o que pode ser atribuído à remoção de impurezas carbonáceas superficiais pelo metanol, facilitando assim o mecanismo de adsorção via preenchimento de poros por meio da exposição estrutural da hidroxiapatita, fase cristalina predominante em todos os biocarvões sintetizados (CHAKRABORTY e CHOWDHURY, 2013). Após 5 ciclos de adsorção/dessorção os biocarvões BCT600 e BCNM600 apresentaram boa reutilizabilidade, de 53,20% e 54,40%, respectivamente, revelando o potencial de reutilização dos bioadsorventes.

4.12. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O desempenho fotocatalítico dos biocarvões elaborados foram avaliados pela fotodegradação da OTC em meio aquoso sob irradiação luminosa visível através de uma lâmpada LED 50 W. A porcentagem de remoção (R%) e capacidade de remoção no equilíbrio (q_e) para os biocarvões BCT600 e BCNM600 estão evidenciados na Figura 52A e Figura 52B, respectivamente. O desempenho do biocarvão triturado (sem o semiconductor em sua estrutura) revelou uma situação inesperada constatada neste estudo. Mesmo após atingido período de equilíbrio de adsorção (24 h, no escuro), o BCT600 apresentou uma %R e q_e de 72,47% e 52,47 mg g⁻¹, respectivamente. Este fato pode estar relacionado à hipótese da própria incidência da

luz na fotoreação ocasionar alguma excitação na composição da amostra, que apresenta elevadas quantidades de anéis piridínicos e pirrólicos. Estes últimos compõem a porfirina, um macrociclo tetrapirrólico (presente no grupo heme sanguíneo) que apresenta forte absorção na região de luz visível (WANG et al., 2018; PELOSATO et al., 2022). O BCNM600 apresentou uma %R e q_e de 83,66% e 66,50 mg g^{-1} , respectivamente.

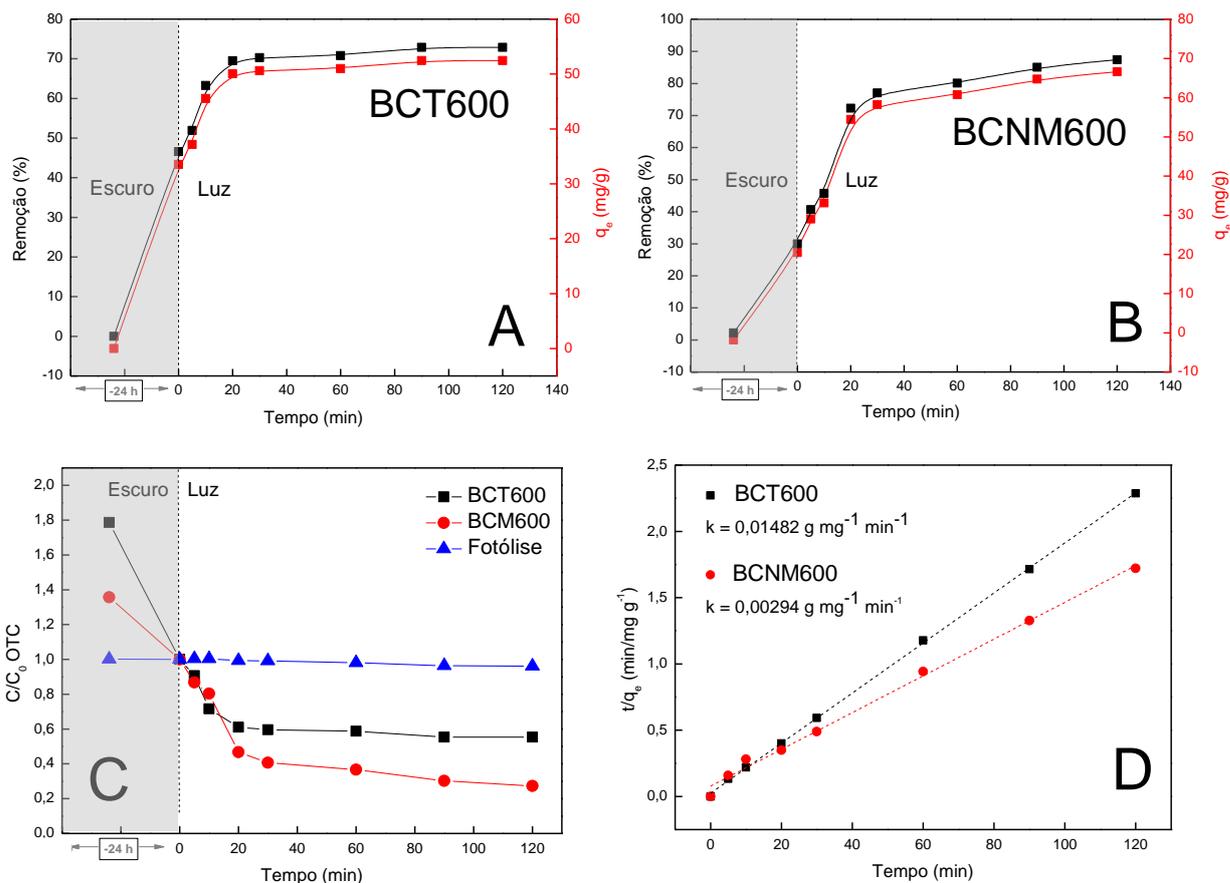


Figura 52. Gráficos da %R e q_e em função do tempo para BCT600 (A) e BCNM600 (B). Degradação da concentração OTC em função do tempo para BCT600, BCNM600 e fotólise da OTC (C). Coeficientes angulares de t/q_e vs tempo de reação (min/mg g^{-1}) (D). 100 mg of adsorbente, 50 mg L^{-1} de OTC, pH $7,5 \pm 0,5$ (meio EPA). Temperatura = 26°C . Tempo de equilíbrio de adsorção (escuro) = 24 h. Tempo fotocatalíse: 2 h.

A Figura 52C mostra a razão entre concentração final e inicial da OTC (C/C_0) no processo fotocatalítico ao longo do tempo, evidenciando também uma baixa porcentagem de degradação (ou %R) de 4,007 % alcançada pela fotólise da OTC após 120 min de experimento. Na presença de irradiação de luz visível, o BCNM600 apresentou uma melhora de 1,27 vezes em sua capacidade de adsorção (quando comparado com o BCT600). Essa melhora pode estar

associada à fotoativação do semicondutor Fe_3O_4 , que este absorveu a irradiação emitida e pôde ter gerado uma baixa recombinação de cargas, produzindo uma quantidade de lacunas disponíveis para oxidação de água adsorvida na superfície do eletrodo, resultando em mais radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ gerados, sendo estes os principais responsáveis pela oxidação fotocatalítica da OTC (YE et al., 2019; WANG et al., 2018; PELOSATO et al., 2022). Segundo Ye et al., (2019), os caminhos reacionais frente à degradação fotocatalítica da OTC podem ocorrer de diversas maneiras, sendo elas: desmetilação, oxidação de álcool secundário, desidratação, hidroxilação, descarbonilação e desaminação. Todas estas reações geram produtos intermediários, posteriormente mineralizados em CO_2 e H_2O . A Figura 53 ilustra os diversos caminhos fotocatalíticos reacionais da OTC.

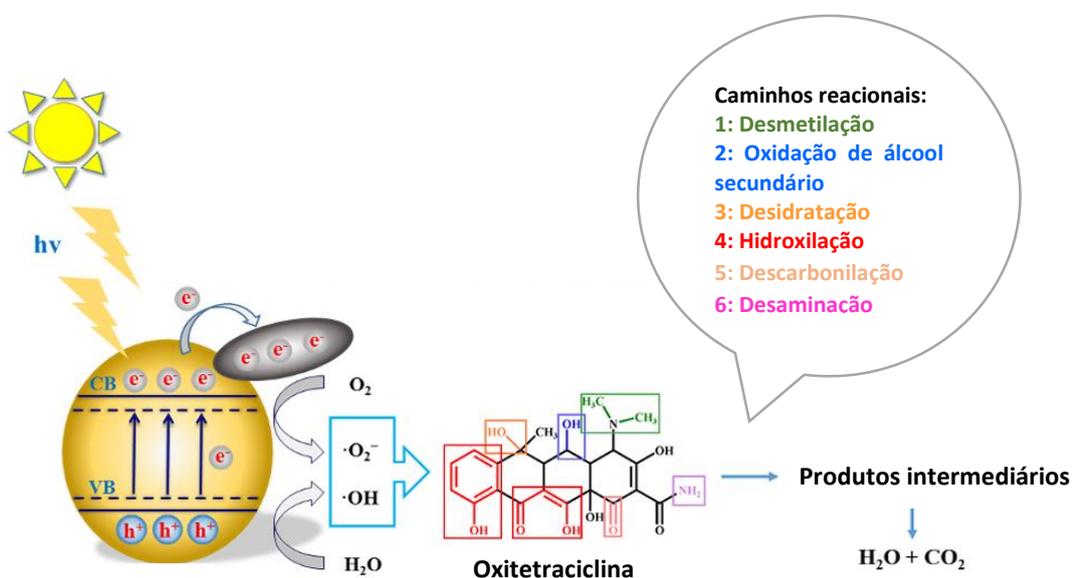


Figura 53. Caminhos reacionais da fotocatalise heterogenea da OTC. Adaptado de Ye et al., 2019. **Fonte:** o autor.

Como observado na Figura 52D, no experimento fotocatalítico a degradação seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem (ALAM et al., 2020), diferentemente do modelo cinético de Elovich obtido anteriormente para os biocarvões. Os valores da constante k_2 foram obtidos a partir do coeficiente angular do tempo reacional (t)/capacidade de remoção (q_e) vs tempo de reação ($\text{min}/\text{mg g}^{-1}$), e estão evidenciados na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11. Valores de %R, q_e , constante e R^2 da cinética de pseudo-segunda ordem.

AMOSTRA	%R (em 120 min)	q_e (em 120 min)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
BCT600	72,47	52,47	0,0148	0,99969
BCNM600	83,66	66,50	0,00294	0,99472

Comparando os valores acima, pode-se observar que o BCT600 teve uma constante k_2 de $0,0148\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$, um valor 5,03 vezes maior do que a constante k_2 do BCNM600. Apesar do maior decaimento do BCT600 na taxa de degradação inicial (20 min iniciais) da OTC, ao longo do tempo a degradação da OTC é maior no BCNM600, o que pode estar associado à sua maior área superficial BET, ao próprio efeito fotocatalítico e à maior transferência de massa quando os sítios ativos estão mais ocupados pelo adsorvato (YANG et al., 2023). Após 24 h de escuro e 120 min de irradiação em luz visível (26 h, no total) a contribuição da fotólise da OTC foi 4,007 % e do BCT600 foi de 72,86%. Quando utilizamos o BCNM600, temos uma %R de 83,66 da OTC. Somado a isto, existe o fato da facilidade de recuperação magnética deste bioadsorvente do meio aquoso, dispensando o uso de filtros ou centrífugas específicas.

A análise do teor de mineralização – completa oxidação da matéria orgânica (oxitetraclina) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos – foi avaliada através da medida de carbono orgânico total (COT) (Figura 54).

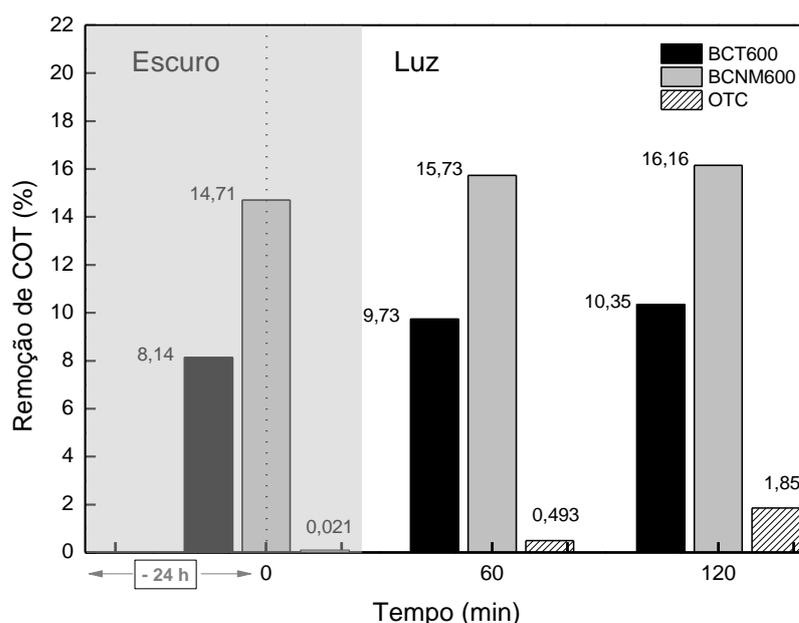


Figura 54. Porcentagem de remoção do carbono orgânico total da OTC utilizando os biocarvões BCT600, BCNM600 e fotólise na ausência e presença de irradiação de luz visível.

A porcentagem de remoção (%R) de COT para o período total de 26 h (24 h no escuro e 2 h sob irradiação de luz) na fotodegradação da OTC utilizando os biocarvões BCT600, BCNM600 e o processo de fotólise foi de 10,35%, 16,16% e 1,85%, respectivamente. A presença do semicondutor magnetita no BCNM600 favoreceu a mineralização da OTC, por meio da oxidação via radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$, em 3,96% durante o período total de adsorção/fotocatálise heterogênea.

4.13. TOXICIDADE DOS BIOCARVÕES

4.13.1. Sobrevivência, Crescimento, Eclosão e Deformidade dos Embriões de Zebrafish

A toxicidade dos biocarvões em meio aquoso foi avaliada por meio da sobrevivência, crescimento, eclosão e deformidade dos embriões de zebrafish submetidos em diversas concentrações destes bioadsorventes. A avaliação da sobrevivência dos embriões zebrafish foi avaliada 96 horas após a fertilização (hpf – hours post-fertilization). A sobrevivência foi verificada em função da concentração 1, 10 e 100 mg L^{-1} de BCT600 (na Figura 55 como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCM).

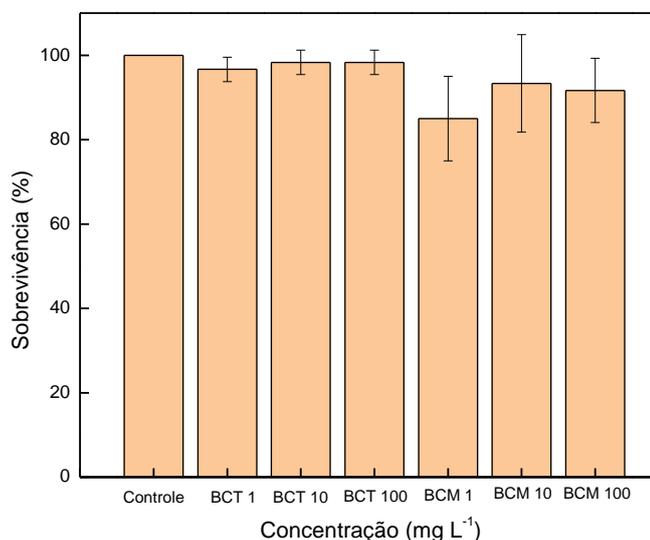


Figura 55. Avaliação da sobrevivência dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L^{-1} de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCM).

Comparando o efeito das concentrações de BCT600 e BCNM600 com o grupo controle, observou-se que não houve influência significativa dos biocarvões na sobrevivência dos

embriões. Da mesma forma, ao analisar a influência das concentrações de BCT600 e BCNM600 sob o crescimento dos embriões, nenhum efeito foi observado (Figura 56).

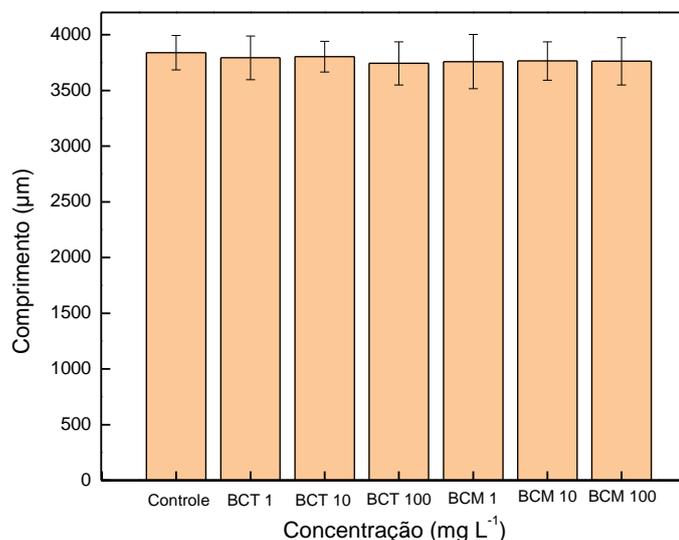


Figura 56. Estudo do crescimento dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCM).

O processo de eclosão dos embriões também não foi influenciado pelos materiais. A Figura 57 evidencia o estudo da eclosão dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração dos biocarvões. Lin et al., (2022) obtiveram resultados semelhantes ao submeter embriões de zebrafish em diversas concentrações de biocarvão de palha de arroz.

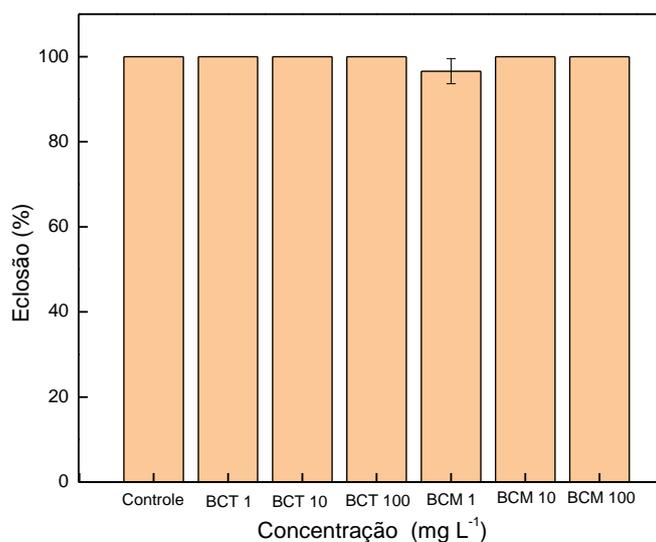


Figura 57. Avaliação da eclosão dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração 1, 10 e 100 mg L⁻¹ de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCM).

Considerando os desvios padrões obtidos, ao avaliarmos a deformação dos embriões submetidos nas diferentes concentrações dos biocarvões (Figura 58), nenhuma alteração significativa foi observada no grupo de exposição em comparação ao grupo controle. A amostra magnetizada (BCNM600) contendo a concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi a que mais apresentou possíveis efeitos sinérgicos em relação ao grupo controle, mas sem indicação de toxicidade para o modelo. Estes resultados evidenciaram que os biocarvões selecionados são bioindicadores sustentáveis no teste de toxicidade aguda do modelo zebrafish.

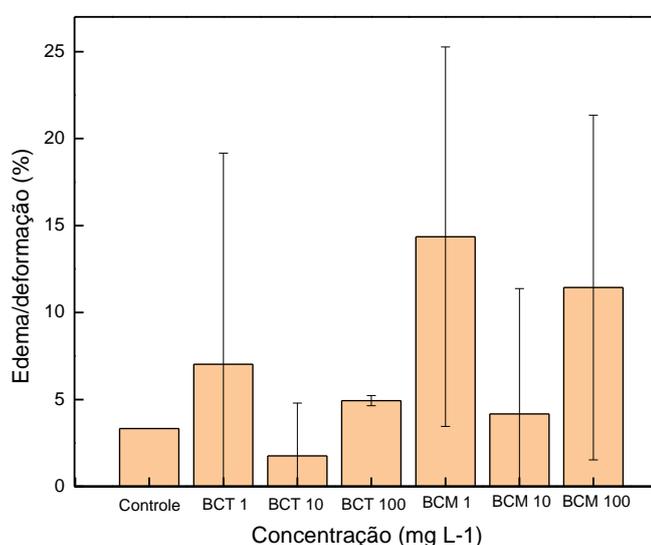


Figura 58. Avaliação da deformação dos embriões zebrafish de 96 hpf em função da concentração de 1, 10 e 100 mg L^{-1} de BCT600 (na Figura como BCT) e BCNM600 (na Figura como BCM).

4.13.2 Estabilidade Coloidal dos Biocarvões

O comportamento da estabilidade das suspensões coloidais de BCT600 e BCNM600 em meio de água ultrapura e o meio de água reconstituída (meio EPA) foi empregada utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis num comprimento de onda (λ) de 360 nm (APENDICE D). A Figura 59 mostra as suspensões dos biocarvões obtidas em cada intervalo analisado.

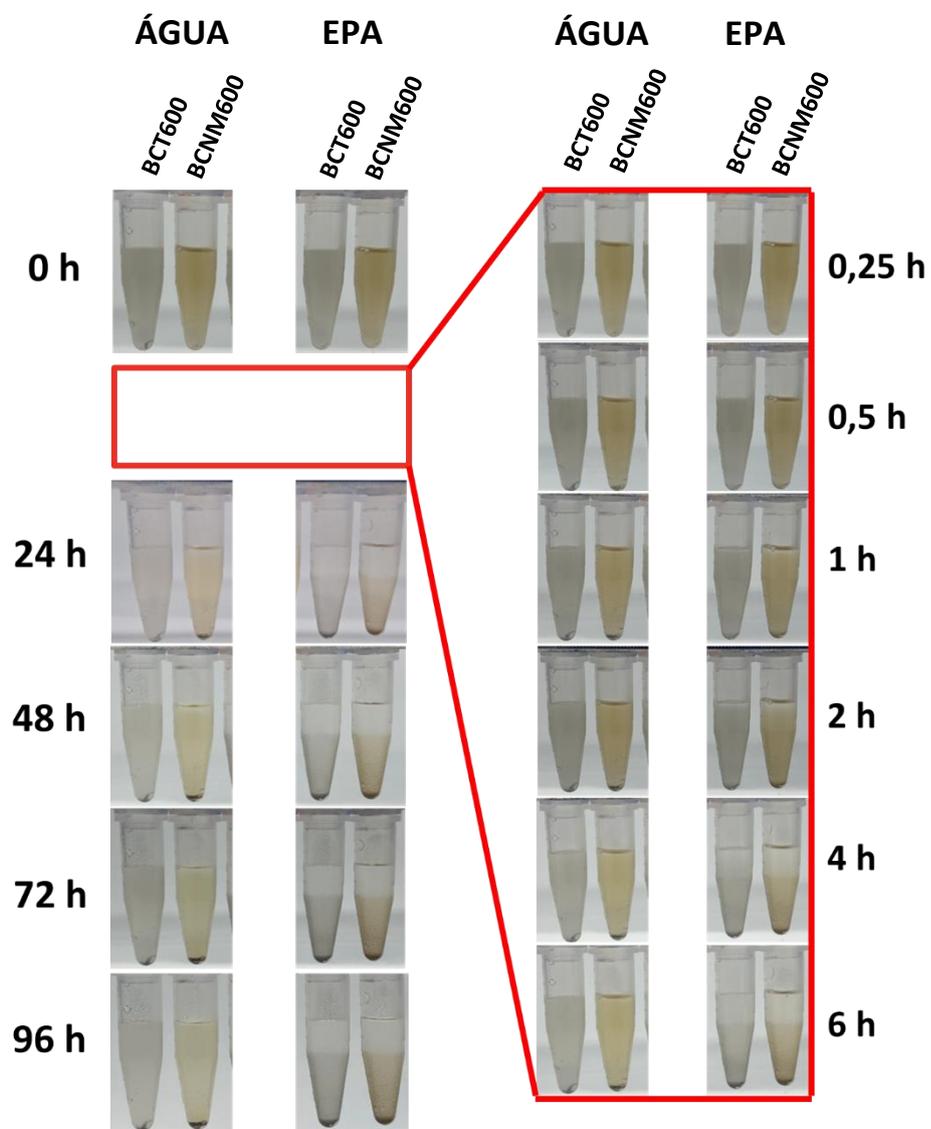


Figura 59. Avaliação da decantação das suspensões de BCT600 e BCNM600 em meio de água ultrapura (ÁGUA) e meio EPA (EPA) via UV-Vis. Suspensão de 100 mg L^{-1} mantidas em condições estáticas. Medição nos intervalos de 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 horas. $\lambda = 360 \text{ nm}$.

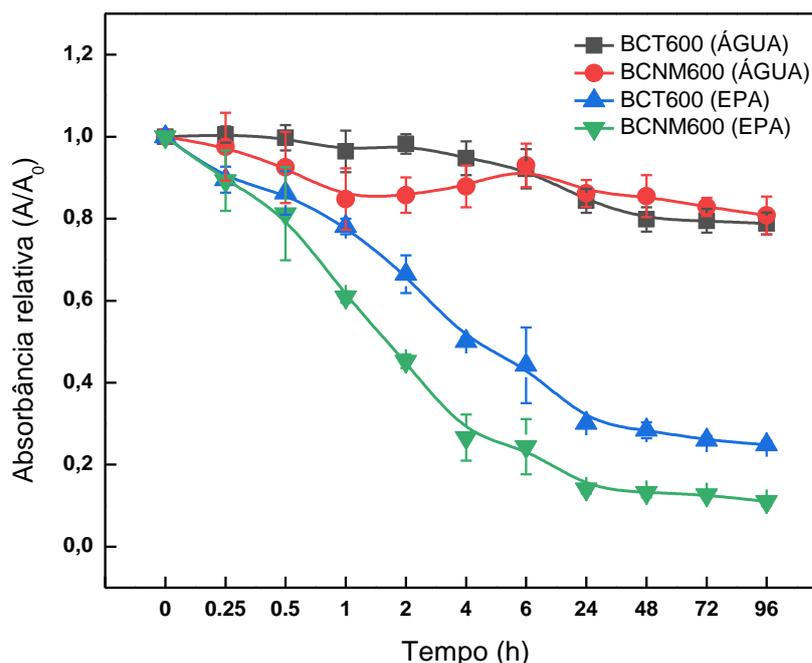


Figura 60. Estudo da absorbância das suspensões de BCT600 e BCNM600 em meio de água ultrapura (ÁGUA) e meio EPA (EPA) em função do tempo de 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 horas. Suspensão de 100 mg L^{-1} , mantida em condições estáticas. $\lambda = 360 \text{ nm}$.

Seja por meio da constatação visual da Figura 59 ou pela análise da Figura 60, foi observado em água ultrapura uma melhor estabilidade das partículas dos biocarvões em suspensão, em torno de 80% no período de 96 horas. Já o meio EPA, por apresentar uma maior força iônica em sua solução, propiciou uma maior aglomeração e decantação do BCT600 e BCNM600 em 96 horas de análise, apresentando neste período uma baixa estabilidade na suspensão coloidal, de 25% e 10%, respectivamente. Estes resultados estão também associados ao potencial zeta da suspensão do BCT600 e do BCNM600 neste meio, que apresentaram valores médios de $-22,35$ e $-14,91 \text{ mV}$, respectivamente (Tabela 12). Cátions bivalentes (tais como o Mg^{2+} e Ca^{2+} presentes no meio EPA) causam a compressão da dupla camada elétrica do meio, diminuindo o potencial zeta e desestabilizando o equilíbrio de cargas, o que favorece a coagulação e precipitação das partículas (YANG et al., 2020).

Tabela 12. Valores médios do potencial zeta (com seus respectivos desvios padrões) dos biocarvões BCT600 e BCNM600 em suspensão coloidal.

AMOSTRA	Potencial Zeta em ÁGUA – 0 horas (mV)	Potencial Zeta em EPA – 0 horas (mV)	Potencial Zeta em ÁGUA – 96 horas (mV)	Potencial Zeta em EPA – 96 horas (mV)
BCT600	-24,64 ± 1,88	-20,69 ± 1,06	-20,85 ± 1,26	-22,35 ± 0,74
BCNM600	-20,12 ± 1,02	-15,78 ± 1,0	-18,04 ± 0,80	-14,91 ± 1,18

Biocarvões pirolisados em baixas temperaturas (até 450°C) fornecem grupos funcionais superficiais mais abundantes, maiores valores absolutos de potencial zeta e maior estabilidade da suspensão (WANG et al., 2013). A baixa estabilidade dos biocarvões observada no meio EPA é um fator positivo, pois este meio (comparado à água ultrapura) é mais semelhante à uma amostra ambiental, e sugere uma menor mobilidade e menor risco de transporte de contaminantes facilitado pelas nanopartículas coloidais (SEN e KHILAR, 2006). Os tamanhos hidrodinâmicos dos biocarvões coloidais (Tabela 15, APÊNDICE E) obtidos via técnica Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, em inglês), apresentaram (em EPA, 96 horas) valores médios entre 240 e 860 nm, condizentes com os valores obtidos na literatura (YANG et al, 2019; PINKY et al., 2023; WANG et al., 2013; ALDAHASI et al., 2024). Altos valores de tamanhos hidrodinâmicos também estão associados à baixa estabilidade coloidal dos materiais em um meio iônico, que tendem a se agregar e interagir com a luz como se fossem partículas de maior tamanho (RIBAS et al., 2017).

5. CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado, biocarvões funcionais de carcaça de tilápia (triturados e magnetizados) foram sintetizados visando a adsorção de oxitetraciclina em água, obtendo um rendimento em torno de 30% na temperatura de pirólise escolhida (600°C).

A caracterização foi avaliada e discutida, de modo que os biocarvões BCT600 e BCNM600 apresentaram tamanho médio de partículas entre 16 e 66 μm , tamanho de poros entre 2 e 50 nm (mesoporos) e tamanho hidrodinâmico (em meio EPA, 96 horas) de 528,34 nm e 856,60 nm, respectivamente. Bandas de absorção FTIR foram obtidas nas regiões de 1450 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} (hidroxiapatita), em ambos biocarvões. No espalhamento Raman, o BCNM600 apresentou menor defeito estrutural e maior grau de grafitação. Os planos de reflexão (2θ) foram obtidos em 25,9°, 31,9° e 49,6° (hidroxiapatita) e em 29,2°, 35,7° e 43,4° (magnetita). A área superficial BET foi de 13,91 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (BCT600) e de 24,3970 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (BCNM600). Em pH 7,5, o BCT600 apresentou um pH_{PCZ} de 8,58 (carga superficial positiva) e o BCNM600 de 4,35 (carga superficial negativa).

O tempo de adsorção de equilíbrio escolhido foi de 24 horas, de forma que os biocarvões BCT600 e BCNM600 apresentaram uma boa capacidade de adsorção de OTC, de 49,17 mg g^{-1} e 39,25 mg g^{-1} , respectivamente. No estudo de reutilização, os biocarvões apresentaram um bom potencial para serem reutilizados. As adsorções foram espontâneas, exotérmicas, heterogêneas e com adsorção em multicamadas (fisissorção).

No estudo de fotocatalise heterogênea, o BCNM600 apresentou uma melhor capacidade de adsorção de OTC (66,50 mg g^{-1}) quando comparada com o BCT600 (52,47 mg g^{-1}), fato associado à presença do semicondutor magnetita, além da sua vantagem de separação magnética.

Ambos biocarvões não apresentaram toxicidade na avaliação da sobrevivência, crescimento, eclosão e deformidade nos embriões zebrafish, evidenciando que estes materiais são seguros em modelos de toxicidade zebrafish. As suspensões coloidais dos biocarvões apresentaram (em meio EPA, 96 horas) uma baixa estabilidade coloidal, fornecendo um baixo risco de transporte de contaminantes.

A junção de processos adsorptivos (utilizando biocarvão de carcaça de tilápia) com métodos fotocatalíticos (luz visível) se mostra um caminho sustentável e viável na remediação de OTC em águas.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Curvas de Calibração para os Procedimentos Adsorptivos, Cinéticos e Isotérmicos da OTC

A curva analítica foi construída a partir de soluções de OTC de 0,10 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹. As análises foram feitas em um Espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Multiskan TM GO) num comprimento de onda 380 nm. A Figura 61 abaixo apresenta a curva obtida para o antibiótico estudado.

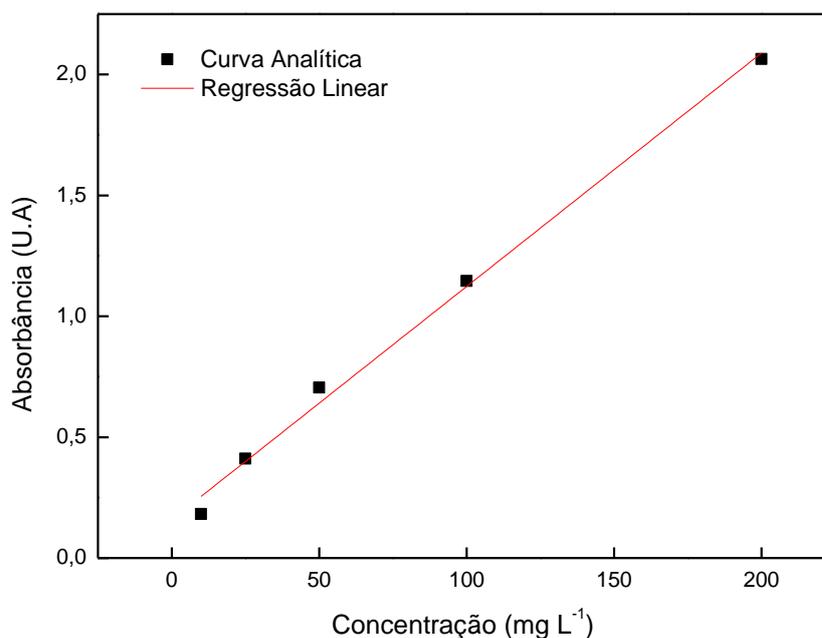


Figura 61. Curva analítica da OTC utilizada nos experimentos adsorptivos, cinéticos e isotérmicos

A Tabela 13 apresenta a equação da reta com os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o padrão utilizado.

Tabela 13. Equação da reta para concentração em mg L⁻¹, LD e LQ.

PADRÃO	Equação da Reta	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
OTC	$C_{OTC} = \frac{Abs - 0,04005}{0,009}$	0,99356	13,35	44,50

- **LINK DE ACESSO DOS CÁLCULOS E DADOS DE ADSORÇÃO:**

<https://link.ufms.br/ISxuE>

APÊNDICE B: Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS) das Frações Coloidas dos Biocarvões

Para obter as concentrações oriundas da fotocatalise, uma curva analítica foi construída a partir de soluções de OTC de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ a 55 mg L^{-1} . As análises foram feitas por CLAE acoplado a um detector UV-Vis (Shimadzu, modelo SPD-M20A) operando a 380 nm. A Figura 62 apresenta a curva obtida para o antibiótico estudado.

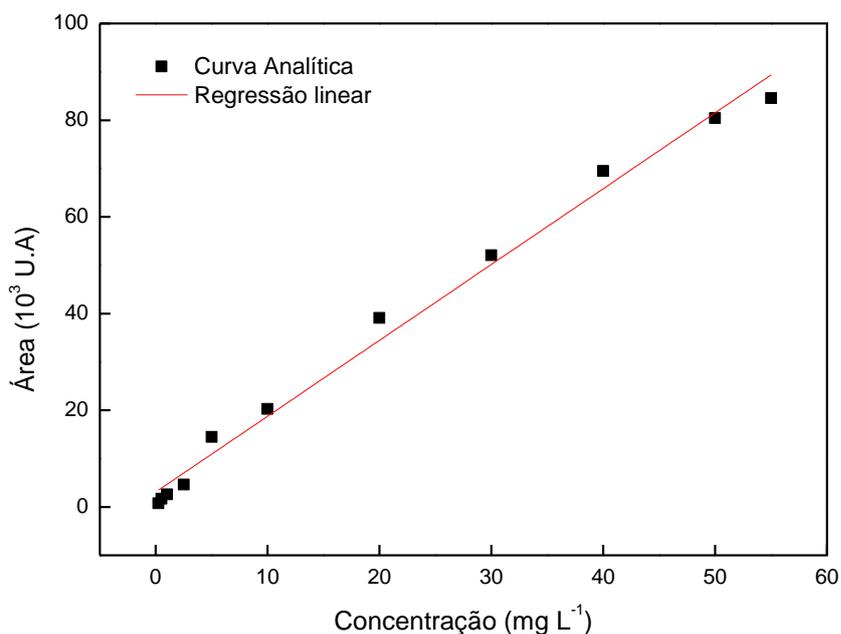


Figura 62. Curva analítica da OTC utilizada nos experimentos de fotocatalise heterogênea.

A Tabela 14 apresenta a equação da reta com os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o padrão utilizado.

Tabela 14. Equação da reta para concentração em mg L^{-1} , LD e LQ.

PADRÃO	Equação da Reta	R^2	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
OTC	$C_{\text{OTC}} = \frac{\text{Área} - 3090}{1569}$	0,98984	2,68	8,93

APÊNDICE C: Espectro de Emissão da Lâmpada LED 50W

O espectro da lâmpada LED de 50 W foi obtido a partir de um espectrômetro de fibra óptica (Ocean Optics, USB4000) disponibilizado gentilmente pelo Laboratório de Óptica e fotônica, localizado no Instituto de Física (INFI) da UFMS, sob responsabilidade do Professor Doutor Samuel Leite de Oliveira. A Figura 63 apresenta o espectro de irradiação da lâmpada utilizada durante os experimentos de fotocatalise heterogênea e fotólise da oxitetraciclina.

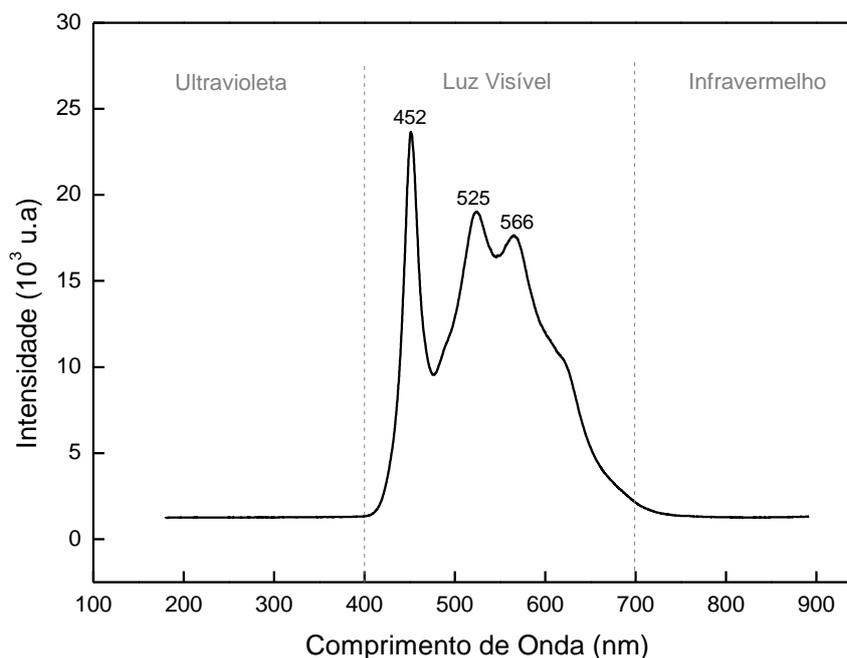


Figura 63. Espectro de irradiação da lâmpada LED de 50W utilizada nos experimentos de fotocatalise heterogênea, abrangendo a região do comprimento de onda visível (entre 452 e 566 nm).

APÊNDICE D: Espectro UV-Vis das Suspensões dos Biocarvões

Espectros UV-Vis das amostras BCT600 e BCNM600 e do branco (água ultrapura) foram realizados entre 200 a 1000 nm (Figura 64). Foi observado que após 400 nm, o sinal da absorbância do BCNM600 diminui gradativamente. Considerando a instabilidade coloidal desta suspensão, um comprimento de onda de 360 nm foi escolhido para o estudo de ambas suspensões.

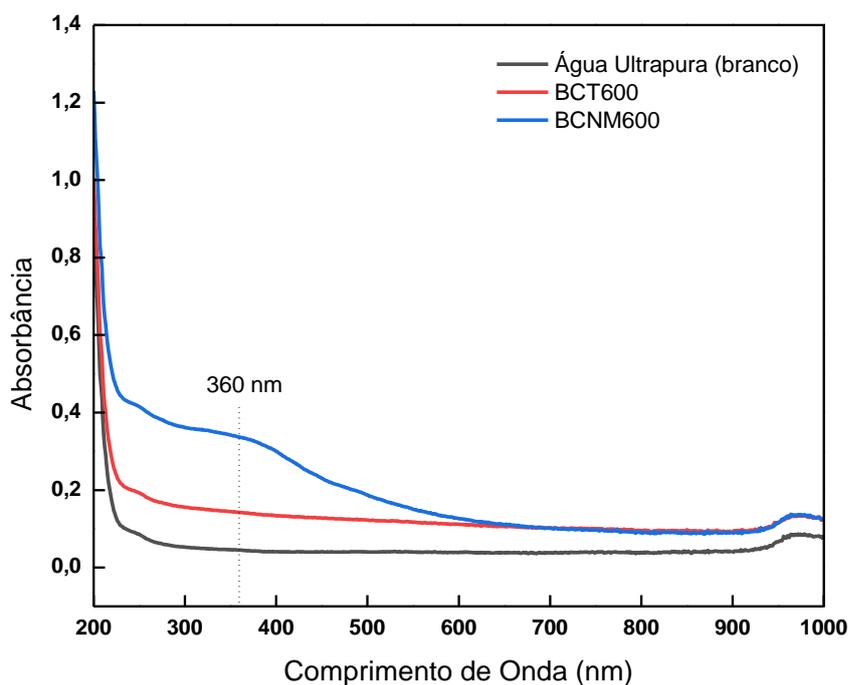


Figura 64. Espectro de varredura UV-Vis das suspensões dos biocarvões BCT600 e BCNM600, realizados entre 200 a 1000 nm.

APÊNDICE E: Tamanho Hidrodinâmico das Frações Coloidais dos Biocarvões

O tamanho hidrodinâmico dos biocarvões foram analisados através da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) das frações coloidais das amostras BCT600 e BCNM600, obtidos em água ultrapura (na Tabela como como ÁGUA) e no meio iônico EPA. Os tamanhos hidrodinâmicos médios das amostras em cada meio estão evidenciados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores médios do tamanho hidrodinâmico (com seus respectivos desvios padrões) dos biocarvões BCT600 e BCNM600 em suspensão coloidal, obtidos em água ultrapura (ÁGUA) e em meio EPA.

AMOSTRA	Tamanho Hidrodinâmico em ÁGUA – 0 horas	Tamanho Hidrodinâmico em EPA – 0 horas	Tamanho Hidrodinâmico em ÁGUA – 96 horas	Tamanho Hidrodinâmico em EPA – 96 horas
BCT600	384,12 ± 60,07	460,41 ± 177,20	243,68 ± 11,52	528,34 ± 53,29
BCNM600	243,18 ± 17,86	335,71 ± 43,15	315,37 ± 232,52	856,60 ± 216,99

- **LINK DE ACESSO AOS DADOS DE DLS:**

<https://link.ufms.br/qdaNs>

APÊNDICE F: Sistema de Manutenção dos Embriões Zebrafish

O acasalamento e manutenção dos embriões zebrafish foram realizados em um sistema de rack automatizado, evidenciado na foto da Figura 65.



Figura 65. Sistema de rack automatizado utilizado no acasalamento e manutenção dos embriões zebrafish do projeto. **Fonte:** o autor.

REFERENCIAS

- ADAMS, P.; BRIDGWATER, T.; LEA-LANGTON, A.; ROSS, A. WATSON, I. Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies. *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems*. p. 107-139, 2018.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.U.; LIM, J.E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S.S.; OK, Y.S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, p. 19–33, 2014.
- AHMED, S.N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, v. 29, 342001, 2018.
- AJIBADE, P.A.; NNADOZIE, E.C. Synthesis, characterization, and structural studies of biochar capped magnetic iron oxide and its potentials as adsorbents for organic dyes. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 8, 100473, 2023.
- AJORLOO, M.; GHODRAT, M.; SCOTT, J.; STREZOV, V. Recent advances in thermodynamic analysis of biomass gasification: A review on numerical modelling and simulation. *Journal of the Energy Institute* v. 102, p. 395–419, 2022.
- ALAM, M.S.; BISHOP, B.; CHEN, N.; SAFARI, S.; WARTER, V.; BYRNE, J.M.; WARCHOLA, T.; KAPPLER, A.; KONHAUSER, K.O.; ALESSI, D.S. Reusable magnetite nanoparticles–biochar composites for the efficient removal of chromate from water. *Scientific Reports*, v. 10, 19007, 2020.
- ALDAHASI, R.M.; SHAMI, A.; MOHAMMED, A.E. Bimetallic nanoparticles and biochar produced by *Adansonia Digitata* shell and their effect against tomato pathogenic fungi. *Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology*, p.1-23, 2024.
- ALMEIDA, A.J.G.A. aplicação de biocarvão de resíduos de açaí e madeira em camadas de cobertura de aterro sanitário para a redução de emissões de gases de efeito estufa. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.
- ALZATE, C.A.; CHEJNE, F.; VALDÉS, C.F.; BERRIO, A.; DE LA CRUZ, J.; LONDOÑO, C.A. CO-gasification of pelletized wood residues. *Fuel*, v. 88, p. 437-445, 2009.
- AMANULLAH, M.; VISWANATHAN, S.; FAROOQ, S. Equilibrium, kinetics, and column dynamics of methyl ethyl ketone biodegradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 3387–3396, 2000.
- AMIN, M.T.; ALAZBA, A.A.; SHAFIQ, M. Successful application of eucalyptus *camdulensis* biochar in the batch adsorption of crystal violet and methylene blue dyes from aqueous solution. *Sustainability*, v. 13, 3600, 2021.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319–1330, 2003.

ANIL, I.; GUNDAY, S.T.; BOZKURT, A.; ALAGHA, O. Design of crosslinked hydrogels comprising poly(vinylphosphonic acid) and bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as a efficient adsorbent for wastewater dye removal. *Nanomaterials*, v.10, 131, 2020.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química. Editora W. H. Freeman and Company, Oxford University press, 8ª Ed, p. 105, 2006.

BERNA, F. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, p. 285–286, 2018.

BERTERO, M.; DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*, v. 95, p. 263–271, 2012.

BIOCHAR. International Biochar Initiative. 2018. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/biochar>. Acesso em 24 de março de 2024.

BOPP, S.; BERGGREN, E.; KIENZLER, A.; VAN DER LINDEN, S.; WORTH, A. Scientific methodologies for the assessment of combined effects of chemicals: a survey and literature review. *Publications Office of the European Union*, v. 63, p. 1835–1838, 2015.

BORA, L.V.; MEWADA, R.K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluente treatment: fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 1393–1421, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Limites Máximos de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos de Origem Animal. 2018. Disponível em: chromeextension://efaidnbmninnibpcapjcgclcfndmkaj/https://antigo.anvisa.gov.br/documents/219201/219401/Med+Vet_Documento+base+discussa~o+18.10/69d161b5-785c-4907-862c-2294b48a79c5 Acesso em 18 de abril de 2024.

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

BRIDGWATER, A.; PEACOCKE, G. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable Sustain Energy Reviews*, v. 4, p. 1–73, 2000.

BRIGANTE, M.; PECINI, E.; AVENA, M. Magnetic mesoporous silica for water remediation: synthesis, characterization and application as adsorbent of molecules and ions of environmental concern. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 230, p. 1–10, 2016.

CAMPION, L.; BEKCHANOVA, M.; MALINA, R.; KUPPENS, T. The costs and benefits of biochar production and use: A systematic review. *Journal of Cleaner Production*, v. 408, 137138, 2023.

CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; PINTO, R.B. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CASTRO, D.C.; CAVALCANTE, R.P.; JORGE, J.; MARTINES, M.A.U.; OLIVEIRA, L.C.S.; CASAGRANDE, G.A.; MACHULEK JR, A. Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 27, p. 303-313, 2016.

CAVALCANTE, R.P.; DANTAS, R.F.; WENDER, H.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MACHULEK JR, A. Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 176–177, p. 173–182, 2015.

CEDERGREEN, N.; SVENDSEN, C.; BACKHAUS, T. Chemical mixtures: concepts for predicting toxicity encyclopedia of environmental management toxicity prediction of chemical mixtures. *Encyclopedia of Environmental Management*, p. 2572–2581, 2013.

CHA, J.S.; PARK, S.H.; JUNG, S.C.; RYU, C.; JEON, J.; SHIN, M.; PARK, Y. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHAKRABORTY, R.; ROY CHOWDHURY, D. Fish bone derived natural hydroxyapatitesupported copper acid catalyst: taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification. *Chemical Engineering Journal*, v. 215, p. 491-499, 2013.

CHANDRARATNE, M.R; DAFUL, A.G. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass. *Editora IntechOpen*, 1^a Ed, p. 13, 2021.

CHEN, M.; WANG, D.; YANG, F.; XU, X.; XU, N.; CAO, X. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions. *Environmental Pollution*, v. 230, p. 540-549, 2017.

CHENG, D.M.; XIE, Y.J.; YU, Y.J.; LIU, X. H.; ZHAO, S.G.; CUI, B.S.; BAI, J.H. Occurrence and partitioning of antibiotics in the water column and bottom sediments from the intertidal zone in the Bohai Bay, China. *Wetlands*, v. 36, p. 167–179, 2016.

CIMIRRO, N.F.G.M.; LIMA, E.C.; CUNHA, M.R.; DIAS, S.L.P.; THUE, P.S.; MAZZOCATO, A.C.; π, G.L.; GELESKY, M.A.; PAVAN, F.A. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 21442–21454, 2020.

CLOGSTON, J.D.; PATRI, A.K. Zeta Potential Measurement. *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, V. 697, p. 63-70, 2010.

COLLARD, F.X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable Sustain Energy Reviews*, v. 38, p. 594-608, 2014.

CRIPPS, S.; KUMAR, M. Environmental and other impacts of aquaculture. In: LUCAS, J.S.; SOUTHGATE, P.C. (Eds.), *Aquaculture – Farming Aquatic Animals and Plants*. Wiley-Blackwell, 2^a Ed, p. 74–99, 2013.

DAI, Z.; ZHAO, LU.; PENG, S.; YUE, Z.; ZHAN, X.; WANG, J. Removal of oxytetracycline promoted by manganese-doped biochar based on density functional theory calculations: Comprehensive evaluation of the effect of transition metal doping. *Science of the Total Environment*, v. 806, 150268, 2022.

DAFUL, A.G.; CHANDRARATNE, M.R. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. In: Hashmi, S.; Choudhury, I.A. (eds) *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Editora Oxford: Elsevier, p. 370-378, 2020.

DANESHMOGHANLOU, E.; MIRALINAGHI, M.; MONIRI, E.; SADIJADY, S.K. Fabrication of a pH-Responsive Magnetic Nanocarrier Based on Carboxymethyl Cellulose-Aminated Graphene Oxide for Loading and In-Vitro Release of Curcumin. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, p. 3718–3736, 2022.

DAVID, G.S.; CARVALHO, E.D.; LEMOS, D.; SILVEIRA, A.N.; DALL'AGLIO-SOBRINHO, M. Ecological carrying capacity for intensive tilapia (*oreochromis niloticus*) cage aquaculture in a large hydroelectrical reservoir insoutheastern brazil. *Aquacultural Engineering*, v. 66, p. 30–40, 2015.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G.; *Princípios e Aplicações de Análise Térmica, Material de Apoio, Universidade de São Paulo, São Carlos, IQSC, 2012.*

DENG, R.; HUANG, D.; WAN, J.; XUE, W.; WEN, X.; LIU, X.; CHEN, S.; LEI, L.; ZHANG, Q. Recent advances of biochar materials for typical potentially toxic elements management in aquatic environments: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 255, 119523, 2020.

DE OLIVEIRA, M.P.; SCHNORR, C.; DA ROSA SALLES, T.; DA SILVA BRUCKMANN, F.; BAUMANN, L.; MULLER, E. I.; DA SILVA GARCIA, W.J.; DE OLIVEIRA, A.H.; SILVA, L.F.O.; RHODEN, C.R.B. Efficient Uptake of Angiotensin-Converting Enzyme II Inhibitor Employing Graphene Oxide-Based Magnetic Nanoadsorbents. *Water*, v. 15, 2023.

DIEHL, M.; SILVA, L.F.O.; SCHNORR, C.; NETTO, M.S.; BRUCKMANN, F.S. DOTTO, G.L. Cassava bagasse as an alternative biosorbent to uptake methylene blue environmental pollutant from water. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 51920–51931, 2023.

DIN, M.I.; AMEEN, S.; HUSSAIN, Z.; KHALID, R. Advancements, Challenges, and Pathways to Sustainable Biofuel Production. *Chemical Engineering Technology*, v.47, p. 614–623, 2024.

DOKE, K.M.; KHAN, E.M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater: critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, p. 25–44, 2013.

DOTTO, G.L. *Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis*. 2012. 144p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2012. Disponível em <<https://repositorio.furg.br/handle/1/6076>> Acesso em 16 de outubro de 2023.

DUAN, M.; LI, H.; GU, J.; TUO, X.; SUN, W.; QIAN, X.; WANG, X. Effects of biochar on reducing the abundance of oxytetracycline, antibiotic resistance genes, and human pathogenic bacteria in soil and lettuce. *Environmental Pollution*, v. 224, p.787-795, 2017.

EBISIKE, K.; OKORONKWO, A.E.; ALANEME, K.K., AKINRIBIDE, O.J. Thermodynamic study of the adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ onto chitosan – Silica hybrid aerogel from aqueous solution. *Results in Chemistry*, v. 5, 100730, 2023.

EDWALD, P.P. Fifty Years of X-Ray Diffraction. Editora Springer, 1^a Ed.; Munich, 2013.
ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

ETACHERI, V.; DI VALENTIN, C.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 25, p. 1–29, 2015.

FAGERLUND, G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Constructions*, v. 6, n. 3, p. 239–245, 1973.

FAN, Y.; SU, J.; XU, L.; LIU, S.; HOU, C.; LIU, Y.; CAO, S. Removal of oxytetracycline from wastewater by biochar modified with biosynthesized iron oxide nanoparticles and carbon nanotubes: Modification performance and adsorption mechanism. *Environmental Research*, v.231, 116307, 2023.

FANG, G.; ZHU, C.; DIONYSIOU, D.D.; GAO, J.; ZHOU, D. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation. *BioresourceTechnology*, v.176, p. 210–217, 2015.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). The State of World Fisheries and Aquaculture. Rome: 2022. Disponível em:
<https://www.fao.org/3/cc0461en/cc0461en.pdf> Acesso em 17 de abril de 2024.

FAVELA-CAMACHO, S.E.; SAMANIEGO-BENÍTEZ, E.J.; GODÍNEZ-GARCÍA, A.; AVILÉS-ARELLANO, L.M.; PÉREZ-ROBLES, J.F. How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 574, p. 29–35, 2019.

FENG, Z.; ZHAI, X.; SUN, T. Sustainable and efficient removal of paraben, oxytetracycline and metronidazole using magnetic porous biochar composite prepared by one step pyrolysis. *Separation and Purification Technology* v. 293, p.121-120, 2022.

FIGUEROA, R.A.; LEONARD, A.; MACKAY, A.A. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environmental Science Technology*, v. 38, p. 476–483, 2004.

FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; BONORA, S.; ROLDÁN, M.L.; CERTINI, G. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, v.994, p.155–162, 2011.

FRANK, B. Consistent milling on a nano scale. *Ceramic Industry*, v.55, p.26-26, 2005.
FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57, p. 385-470, 1906.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972.

GALGANI, P. Compost, Biogas and Biochar in Northern Ghana: Climate Impact and Economic Feasibility in the Context of Voluntary Carbon Markets. MSc Thesis in Industrial Ecology. Leiden, Holanda: Leiden University & Delft University of Technology, 2012.

Dissertação de Mestrado, Campo Grande: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2019

GANGULY, P.; SARKHEL, R.; DAS, P. Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*, v. 20, 100616, 2020.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 31, p. 1–35, 2017.

GHANDOOR, H.E.; ZIDAN, H.M.; KHALIL, M.M.H.; ISMAIL, M.I.M. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 5734-5745, 2012.

GHOLIZADEH, A.M.; ZAREI, M.; EBRATKHAHAN, M.; HASANZADEH, A. Phenazopyridine degradation by electro-Fenton process with magnetite nanoparticles-activated carbon cathode, artificial neural networks modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v .9, 104999, 2021.

GINZBURG, A.L.; TRUONG, L.; TANGUAY, R.L.; HUTCHISON, J.E. Synergistic toxicity produced by mixtures of biocompatible gold nanoparticles and widely used surfactants. *ACS Nano*, 8b–36b, 2018.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The ‘Terra Preta’ phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, v. 88, p. 37–41, 2001.

GU, Y.; XUE, Y.; ZHANG, D. Preparation of magnetic biochar with different magnetization sequences for efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 626, 126987, 2021.

HAKEEM, I.G.; SHARMA, A.; SHARMA, T.; SHARMA, AB.; JOSHI, J.B.; SHAH, K.; BALL, A.S.; SURAPANENI, A. Techno-economic analysis of biochemical conversion of biomass to biofuels and platform chemicals, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v. 17 p. 718–750, 2023.

HAN, C.H; PARK, H.D.; KIM, S.B.; YARGEAU, V.; CHOI, J.W.; LEE, S.H.; PARK, J.A. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. *Water Research*, v. 172, 115514, 2020.

- HAN, Y.; CAO, X.; OUYANG, X.; SOHI, S.P.; CHEN, J. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, v. 145, p. 336–341, 2016.
- HARDY, W. A preliminary investigation of the conditions which determine the stability of irreversible hydrosols. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 66, p. 110–125, 1900.
- HERNÁNDEZ, A.F.; GIL, F.; LACASAÑA, M. Toxicological interactions of pesticide mixtures: an update. *Archives of Toxicology*, v. 91, p. 3211–3223, 2017.
- HEYS, K.A.; SHORE, R.F.; PEREIRA, M.G.; JONES, K.C.; MARTIN, F.L. Risk assessment of environmental mixture effects, *RSC Advances*, v.6, p. 47844–47857, 2016.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, p. 735-742, 2000.
- HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, v. 29, p. 189–232, 2000.
- IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. Editora Giz, 2ª Ed, p. 21, 2004.
- JACOBSEN, A.M.; HALLING-SØRENSEN, B.; INGERSLEV, F.; HANSEN, S.H. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography (A)*, v. 1038, p. 157–170, 2004.
- JATOI, A.S.; HASHMI, Z.; AHMED, J.; MAZARI, S.A.; MUBARAK, N.M.; USTO, M.A. Recent Trend and Evaluation of Bio-assisted Adsorbents for the Removal of Emerging Pollutants and Its Adsorption Mechanisms. *Water Air Soil Pollut*, v. 234, p 4-14, 2023.
- JIA, W.; PAN, X.; SONG, J.; WANG, J.; SUN, W.; XIN, Y.; YAN, Q.; ZHOU, C.; ZHENG, H.; LIU, G. Adsorption Characteristics and Mechanisms of Oxytetracycline on Nano Biochar: Effects of Environmental Conditions and Particle Aggregation. *Water Air Soil Pollut* v.616, p.2-14, 2023.
- KALAM, S.; ABU-KHAMSIN, S.A.; KAMAL, M.S.; PATIL, S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *American Chemical Society*, v. 6, p. 32342–32348, 2021.
- KARIMI-MALEH, H.; SHAFIEZADEH, M.; TAHER, M.A.; OPOKU, F.; KIARII, E.M.; GOVENDER, P.P.; RANJBARI, S.; REZAPOUR, M.; OROOJI, Y. The role of magnetite/graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, v. 298, 112040, 2020.
- KHAN, A.H.; KHAN, N.A.; ZUBAIR, M.; SHAIDA, M.A.; MANZAR, M.C.; ABUTALEB, A.; NAUSHAD, M.; IQBAL, J. Sustainable green nanoadsorbents for remediation of pharmaceuticals from water and wastewater: A critical review. *Environmental Research*, v. 204, 112243, 2022.

KHAN, Z.H.; GAO, M.; QIU, W.; ISLAM, M.S.; SONG, Z. Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution. *Chemosphere*, v. 246, 125701, 2020.

KIM, W.K., SHIM, T., KIM, Y.S., HYUN, S., RYU, C., PARK, Y.K., JUNG, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, v.138, p. 266–270, 2013.

KIMMEL, C.B; BALLARD, W.W.; KIMMEL, S.R.; ULLMANN, B.; SCHILLING, T.F. Stages of embryonic development of the zebrafish. *Developmental Dynamics*, v. 203, p. 253–310, 1995.

KISCH, H. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. Editora Wiley, 2015.
KORTENKAMP, A.; FAUST, M. Regulate to reduce chemical mixture risk. *Science*, v. 361, p. 224–226, 2018.

KUMAR, K. V. et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 17, p. 10104–10137, 2019.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAGO, C.; CALDÉS, N.; LECHÓN, Y. *The Role of Bioenergy in the Emerging Bioeconomy: Resources, Technologies, Sustainability and Policy*. Editora Academic Press, 1^a ed, p. 25-111, 2019.

LANDI, E.; CELOTTI, G.; LOGROSCINO, G.; TAMPIERI, A. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 231–2937, 2003.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LARSSON, D.G.J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N.; (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J Hazardous Materials*, v. 148, p.751–755.

LAWRENCE, C. The husbandry of zebrafish (*Danio rerio*): A review. *Aquaculture*, v. 269, p.1-20, 2007.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for Environmental Management: An Introduction Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Editora Earthscans, 2^a Ed, p. 1, 2009.

LI, J.; DAI, J.; LIU, G. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, v. 94, p. 228-244, 2016.

- LI, S.; WANG, Z.; ZHAO, X.; YANG, X.; LIANG, G.; XIE, X. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr/BC under visible LED light irradiation. *Chem. Eng. J.* v. 360, p. 600–611, 2019.
- LI, Q.; ZHAO, S.; WANG, Y. Mechanism of Oxytetracycline Removal by Coconut Shell Biochar Loaded with Nano-Zero-Valent Iron. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, 13107, 2021.
- LI, Y.; WANG, J.; YANG, G.; LU, L.; ZHENG, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, X.; TIAN, H.; WANG, W.; RU, S. Low level of polystyrene microplastics decreases early developmental toxicity of phenanthrene on marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Journal of Hazard Materials*, v. 385, 121586, 2020.
- LI, R.; ZHANG, Y.; DENG, H.; ZHANG, Z.; WANG, J.J.; SHAHEEN, S.M.; XIAO, R.; RINKLEBE, J.; XI, B.; HE, X.; DU, J. Removing tetracycline and Hg(II) with ball-milled magnetic nanobiochar and its potential on polluted irrigation water reclamation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, 2020.
- LIN, W.; GUO, H.; YANG, L.; KUANG, Y.; LI, D.; YANG, P.; LI, L. Alleviation of microcystin-LR-induced hepatic lipidosis and apoptosis in zebrafish by use of rice straw-derived biochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 229, 113054, 2022.
- LIYANAGE, A.S.; CANADAY, S.; PITTMAN, C.U.; MLSNA, T. Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe₃O₄/Douglas fir biochar adsorbents. *Chemosphere*, v. 258, 127336, 2020.
- LOEB, S.K.; ALVAREZ, P.J.J.; BRAME, J.A.; CATES, E.L.; CRITTENDEN, J.; DIONYSIOU, D.D.; LI, Q.; LI-PUMA, G.; QUAN, X.; SEDLAK, D.L.; WAITE, T.D.; WESTERHOFF, P.; KIM, J.H. The technology horizon for Photocatalytic water treatment: sunrise or sunset? *Environmental Science Technology*, v. 53, p. 2937–2947, 2019.
- LYU, H.; GAO, B.; HE, F.; ZIMMERMAN, A.R.; DING, C.; HUANG, H.; TANG, J. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 54–63, 2018.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Operações Unitárias de Engenharia Química*. Editora McGraw-Hill, 7^a Ed, Nova York. 1993.
- MARTINEZ, C.S.; IGARTÚA, D.E.; CZARNOWSKI, I.; FEAS, D.A.; ALONSO, S.D.; PRIETO, M.J. Biological response and developmental toxicity of zebrafish embryo and larvae exposed to multi-walled carbon nanotubes with different dimension. *Heliyon*, v. 5, e2308, 2019.
- MARTINEZ, D.S.T., ELLIS, L.A., DA SILVA, G.H., PETRY, R., MEDEIROS, A.M.Z., DAVOUDI, H. H., PAPADIAMANTIS, A. G., FAZZIO, A., AFANTITIS, A., MELAGRAKI, G., LYNCH, I. *Daphnia magna* and mixture toxicity with nanomaterials – Current status and perspectives in data-driven risk prediction. *Nano Today*, 43, 101430, (2022).

MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SCHARF, S.; GANS, O. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution*, v. 148, p. 570–579, 2007.

MEHDI, R.; KHOJA, A.H.; NAQVI S.R.; GAO N.; AMIN, N.A.S. Review on Production and Surface Modifications of Biochar Materials via Biomass Pyrolysis Process for Supercapacitor Applications. *Catalysts*, v.12, p. 798, 2022.

MEHRVARZ, E.; GHOREYSHI, A.A.; JAHANSHAHI, M. Adsorptive separation of CO₂ and CH₄ by the broom sorghum based activated carbon functionalized by diethanolamine. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 34, p. 413–424, 2017.

MEULEMANS, J. Linking Global Warming Potential and Economics to Sustainability of Biochar Use in Hawaiian Agriculture. Master of Science in Natural Resources and Environment Management. Manoa: University of Hawaii, 2016.

MIAO, K.; HAN, T.; WU Y.; LEI YU, XIE, Y.; ZHANG, J.; YU, F.; YANG, N. Highly efficient utilization of crop straw-derived biochars in direct carbon solid oxide fuel cells for electricity generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 61 p. 39–46, 2024.

MILONJIC, S.K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, p. 1363–1367, 2007.

MIYAHARA, R.Y., GOUVEA, D., TOFFOLI, S.M. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando a fabricação de porcelana de ossos - bone China. *Ceramica*, v.53, p. 234-239, 2007.

MÓDENES, A.N.; BAZARIN, G.; BORBA, C.E.; LOCATELLI, P.P.P.; BORSATO, F.P.; PAGNO, V.; PEDRINI, R.; TRIGUEROS, D.E.G.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; SCHEUFELE, B.F. Tetracycline adsorption by tilapia fish bone-based biochar: Mass transfer assessment and fixed-bed data prediction by hybrid statistical-phenomenological modeling. *Journal of Cleaner Production*. v. 279, 2021.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, v. 20, p. 848–89, 2006.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43: 134–179, (2008).

NASCIMENTO, B.F.; ARAUJO, C.M.B.; NASCIMENTO, A.C.; COSTA, G.R.B.; GOMES, B.F.M.L.; SILVA, M.P.; SANTOS, R.K.S.; MOTTA SOBRINHO, M.A. Adsorption of reactive black 5 and basic blue 12 using biochar from gasification residues: batch tests and fixed-bed breakthrough predictions for wastewater treatment. *Bioresource Technology Reports*. v. 15, 100767, 2021.

NAASZ, S.; ALTENBURGER, R.; KÜHNEL, D. Environmental mixtures of nanomaterials and chemicals: the Trojan-horse phenomenon and its relevance for ecotoxicity, *Science Total Environmental*, v. 635, 1170–1181, 2018.

NAUTIYAL, P.; SUBRAMANIAN, K.A.; DASTIDAR, M.G. Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: Alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 187–197, 2016.

NERI, G.; IARIA, C.; CAPPARUCCI, F.; CAPILLO, G.; PENNISI, R.; NICOSIA, A.; MINEO, P.G.; SCALA, A.; SCIORTINO, M.T.; PIPERNO, A., MARINO, F. In vivo tracking and biosafety of fluorescent graphene-cyclodextrin nanomaterials on zebrafish embryos. *FlatChem*, v. 35, 100411, 2022.

NNADOZIE, E.C.; AJIBADE, P.A. Isotherm, kinetics, thermodynamics studies and effects of carbonization temperature on adsorption of Indigo Carmine (IC) dye using *C. odorata* biochar. *Chemical Data Collections*, v. 33, 100673, 2021.

NORMAN-LOPEZ, A.; BJØRNDAL, T. Is tilapia the same product worldwide or are markets segmented? *Aquaculture Economics & Management*, v. 13, p. 138–154, 2009.

OECD/OCDE 318. OECD guideline for the testing of chemicals dispersion stability of nanomaterials in simulated environmental media. (2017). Disponível em <http://www.oecd.org/termsandconditions/> Acesso em 02 de maio de 2024.

ONAY O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technology*, v. 88, p. 523–531, 2007.

PATI, F.; ADHIKARI, B.; DHARA, S. Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability. *Bioresources Technology*. v. 101, p. 3737-3742, 2010.

PATRICK, M.J. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v.93, p.267–278, 2002.

PAUL, S.; PALA, A.; CHOUDHURY, A.R.; BODHAK, S.; BALLA, V.K.; SINHA, A.; DAS, M. Effect of trace elements on the sintering effect of fish scale derived hydroxyapatite and its bioactivity. *Ceramics International*, v. 43, p. 15678–15684, 2017.

PEIRIS, C.; GUNATILAKE, S. R.; MLSNA, T.E.; MOHAN D.; VITHANAGE, M. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 150–159, 2017.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J.A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.H.; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, v.125, p. 331–349, 2012.

PELOSATO, R.; BOLOGNINO, I.; FONTANA F.; SORA, I.N. Applications of Heterogeneous Photocatalysis to the Degradation of Oxytetracycline in Water: A Review. *Molecules*, v. 27, 2743, 2022.

PETERSON, S.C.; JACKSON, M.A.; KIM, S.; PALMQUIST, D.E. Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters. *Powder Technology*, v.228, p.115–120, 2012.

PINKY, N.S.; MOBARAK, M.B.; MUSTAFI, S.; RAHMAN, M.Z.; NAHAR, A.; SAHA, T.; BAHADUR, N.M. Facile preparation of micro-porous biochar from Bangladeshi sprouted agricultural waste (corn cob) via in-house built heating chamber for cationic dye removal. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 16, 105080, 2023.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, v. 10, p. 716–724, 2009.

QIU, L.; DENG, Y.F.; WANG, F.; DAVARITOUCHAEI, M.; YAO, Y.Q. A review on biochar-mediated anaerobic digestion with enhanced methane recovery. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 115, 109373, 2019.

QIU, B.; SHAO, Q.; SHI, J.; YANG, C.; CHU, H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, v. 300, 121925, 2022.

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

RABØLLE, M.; SPLIID, N.H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere*, v. 40, p.715–722, 2000.

RAHMAH, A.U.; HARIMURTI, S.; MURUGESAN, T. Experimental investigation on the effect of wastewater matrix on oxytetracycline mineralization using UV/H₂O₂ system. *International Journal of Environmental Science Technology*, v. 14, p. 1225–1233, 2017.

RHODEN, C.R.B.; BRUCKMANN, F.S.; DA ROSA SALLES, T.; JUNIOR, C.G.K.; MORTARI, S.R. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, 102262, 2021.

RIBAS, D.; CERNÍK, M.; BENITO, J.A.; FILIP, J.; MARTI, V. Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles. *Chemical Engineering Journal*, v. 320, p. 290–299, 2017.

RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.V.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J.J.; OCAMPO-PÉREZ, R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, v. 131, p. 16–24, 2013.

RUBANGAKENE, N.O.; ELKADY, M.; ELWARDANY, A.; FUJII, M.; SEKIGUCHI, H.; SHOKRY, H. Effective decontamination of methylene blue from aqueous solutions using novel nano-magnetic biochar from green pea peels. *Environmental Research*, v. 220, 115272, 2023.

SALEEM, S.; JAMEEL, M.H.; ALOTHMAN, A.A.; MAYZAN, M.Z.H.B.; YOUSAF, T.; MUHAMMAD AHMAD, R.; ALI, A.; ZAMAN, A. A band gap engineering for the modification in electrical properties of Fe₃O₄ by Cu²⁺ doping for electronic and optoelectronic devices applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 109, p. 471–482, 2024.

SANKAR, S.; SEKAR, S.; MOHAN, R.; RANI, S.; SUNDARASEELAN, J.; SASTRY, T.P. Preparation and partial characterization of collagen sheet from fish (*Lates calcarifer*) scales. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 42, p. 6–9, 2008.

SARMAH, A.K.; MEYER, M.T.; BOXALL, A.B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, p. 725–759, 2006.

SCHMITT, H.; STOOB, K.; HAMSCHER, G.; SMIT, E.; SEINEN, W. Tetracyclines and tetracycline resistance in agricultural soils: microcosm and field studies. *Microbial Ecology*, v. 51, p. 267–276, 2006.

SCHULZE, H. Schwefelarsen in wässriger lösung. *Journal für Praktische Chemie*, v. 25, p. 431–452, 1882.

SEN, T.K.; KHILAR, K.C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advanced Colloidal Interfacial Science*, v. 119, p. 71–96, 2006.

SHAAH, M.A.; HOSSAIN, M.S.; ALLAFI, F.; KADIR, M.O.A.; AHMAD, M.I. Biodiesel production from candlenut oil using a non-catalytic supercritical methanol transesterification process: optimization, kinetics, and thermodynamic studies. *Royal Society of Chemistry*, v. 12, p. 9845–9861, 2022.

SHAFIQ, M.; ALAZBA, A.A.; AMIN, M.T. Kinetic and isotherm studies of Ni²⁺ and Pb²⁺ adsorption from synthetic wastewater using eucalyptus camdulensis-derived biochar. *Sustainability*, v. 13, 3785, 2021.

SHAKYA, A.; VITHANAGE, M.; AGARWAL, T. Influence of pyrolysis temperature on biochar properties and Cr(VI) adsorption from water with groundnut shell biochars: Mechanistic approach. *Environmental Research*, v. 215, 114243, 2022.

SHAOJUN, J.; SHOURONG, Z.; DAQIANG, Y.; LIANHONG, W.; LIANGYAN, C. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 806–813, 2008.

SHEIKH, M.A.; KUMAR, A.; PALIWAL, M.; AMETA, R.; KHANDELWAL, R.C. Degradation of organic effluents containing wastewater by photo-Fenton oxidation process. *Indian Journal of Chemistry*, v. 47, p. 1681–1684, 2008.

SHEN, D.S.; TAO, X.Q.; SHEN, L.J.; WANG, M.Z. Residues of veterinary antibiotics in pig feeds and manures in Zhejiang Province. *Advanced Materials Research*, 1010–1012, p. 301–304, 2014.

SHEN, Y. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 281–295, 2015.

SHEN, Y.; WANG, J.; GE, X.; CHEN, M. By-products recycling for syngas clean up in biomass pyrolysis – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.59, p.1246–1268, 2016.

SHI, Z.J.; HU, H.Y.; SHEN, Y.Y.; XU, J.J.; SHI, M.L.; JIN, R.C. Long-term effects of oxytetracycline (OTC) on the granule-based anammox: Process performance and occurrence of antibiotic resistance genes. *Biochemical Engineering Journal*, v. 127, p. 110-118, 2017.

SRIVATSAV, P.; BHARGAV, B.S.; SHANMUGASUNDARAM, V.; ARUN, J.; GOPINATH, K.P.; BHATNAGAR, A. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (Dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, v.12, 3561, 2020.

SILVA, T. F. Síntese e caracterização de eletrodos de Ti/TiO₂ puro e dopados com boro para fotoeletrocatalise do fármaco propifenzona. Dissertação de mestrado, Campo Grande: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2019.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, 1985.

SINGH, P.; RAWAT, S. JAIN, N.; BHATNAGAR, A.; BHATTACHARYA, P.; MAITI, A. A review on biochar composites for soil remediation applications: Comprehensive solution to contemporary challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, p. 110635, 2023.

SIPOS, P. Searching for optimum adsorption curve for metal sorption on soils: comparison of various isotherm models fitted by different error functions. *SN Applied Sciences*, v. 3, 2021.
SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490-495, 1948.

SONG, J.; LU, L.; WANG, J.; LI, X.; LI, J.; WANG, Q.; DU, H.; XIN, S.; XU, L.; YAN, Q.; ZHOU, C.; LIU, G.; XIN, Y. Highly efficient nanocomposite of Y₂O₃@biochar for oxytetracycline removal from solution: Adsorption characteristics and mechanisms. *Bioresource Technology*, v. 385, 129380, 2023.

SÖREN, T.B. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: a review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v.166, p.145–167, 2003.

SPURGEON, D.J.; JONES, O.A.H.; DORNE, J.L.C.M.; SVENDSEN, C.; SWAIN, S.; STÜRZENBAUM, S.R. Systems toxicology approaches for understanding the joint effects of environmental chemical mixtures, *Science Total Environmental*, v. 408, p. 3725–3734, 2010.

STEVIK, T.K.; A. AUSLAND, K.G.; HANSSSEN, J.F. Retention and removal of pathogenic bacteria in wastewater percolating through porous media: a review. *Water Research*, v.38, p.1355–1367, 2004.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 25–48, 2017.

TATARCHUK, T., DANYLIUK, N., LAPCHUK, I., MACYK, W., SHYICHUK, A., KUTSYK, R., KOTSYUBYNSKY, V., BOICHUK, Oxytetracycline removal and E. Coli inactivation by decomposition of hydrogen peroxide in a continuous fixed bed reactor using heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Liquids*, v. 366, p.120-127, 2022.

TEIXEIRA, A.P.C.; TRISTÃO, J.C; ARAUJO, M.H.; OLIVEIRA, L.C.A.; MOURA, F.C.C.; ARDISSON, J.D.; AMORIM, C.C.; LAGO, R.M. Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 23, p. 1579-1593, 2012.

TESFAHUN, A.; TEMESGEN, M. Food and feeding habits of Nile tilapia *Oreochromis niloticus* in Ethiopian water bodies: A review. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, v. 6, p. 43-47, 2018.

THOMMES, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRAN, H.N. Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient K_D (q_e/C_e) or Freundlich Constant (KF): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions. *Adsorption Science & Technology*, 5553212, 2022.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 55, p. 467–481, 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Ecotox Knowledgebase. (2002). Disponível em <https://cfpub.epa.gov/ecotox/> Acesso em 02 de maio de 2024.

VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-an overview. *International Journal of Energy Research*, v. 35, p. 835–862, 2011.

XIE, A.; CUI, J.; CHEN, Y.; LANG, J.; LI, C.; YAN Y.; DAI, J. Simultaneous activation and magnetization toward facile preparation of auricularia-based magnetic porous carbon for efficient removal of tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, v.784, p.76-87, 2019.

XU, Y.; GUO, C.; LUO, Y.; LV, J.; ZHANG, Y.; LIN, H.; WANG, L.; XU, J. Occurrence and distribution of antibiotics, antibiotic resistance genes in the urban rivers in Beijing, China. *Environmental Pollution*, v. 213, p. 833–840, 2016.

WANG, D.; NIU, L.; QIAO, Z.Y.; CHENG, D.; WANG, J.; ZHONG, Y.; BAI, F.; WANG, H.; FAN, H. Synthesis of Self-Assembled Porphyrin Nanoparticle Photosensitizers. *American Chemical Society Nano*, v.12, p. 3796–3803, 2018.

WANG, H.; JIANG, Y.; PARK, E.; HAN, X.; ZENG, Y.; XU, C. Hydrothermal Liquefaction of Pinewood Sawdust: Influence of Reaction Atmosphere. *Sustainability*, v.15, 6698, 2023.

WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P.; LI, X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 43, p. 178–214, 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279, 2020.

WANG, Z.; CAI, X.; XIE, X.; LI, S.; ZHANG, X.; WANG, Z. Visible-LED-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin and ciprofloxacin by magnetic biochar modified flower-like Bi₂WO₆: The synergistic effects, mechanism insights and degradation pathways. *Science of the Total Environment*, v. 764, 142879, 2021.

WANG, Z.; YANG, X.; QIN, T.; LIANG, G.; LI, Y.; XIE, X. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay–biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 7463–7475, 2019.

WANG, D.; ZHANG, W.; HAO, X.; ZHOU, D. Transport of biochar particles in saturated granular media: effects of pyrolysis temperature and particle size. *Environmental Science Technology*, v. 47, p. 821–828, 2013.

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 Resource*, v. 41, p. 4164–4176, 2007.

WEI, X.; ZHANG, R.; ZHANG, W.; YUAN, Y.; LAI, B. High-efficiency adsorption of tetracycline by the prepared waste collagen fiber-derived porous biochar. *The Royal Society of Chemistry*, v. 9, p. 39355–39366, 2019.

WEIR, A.; DEL BARCO CARRIÓN, A.J.; QUEFFÉLEC, C.; BUJOLI, B.; CHAILLEUX, E.; UGUNA, C.; SNAPE, C.; AIREY, G. Renewable binders from waste biomass for road construction: A review on thermochemical conversion technologies and current developments. *Construction Build. Mater*, v. 330, 127076, 2022.

WIDJAYA, E.R.; CHEN, G.; BOWTELL, L.; CHILLS, C. Gasification of Non-woody Biomass: a Literature Review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, V. 89, p. 184–193, 2018.

WU, D.; HUANG, Z.; YANG, K.; GRAHAM, D.; XIE, B. Relationships between antibiotics and antibiotic resistance gene levels in municipal solid waste leachates in Shanghai, China. *Environment Science & Technology*, v. 49, p. 4122–4128, 2015.

WU, P.; SHEN, H.Y. Acute and subacute toxicities effect of oxytetracycline pharmaceutical wastewater on Zebrafish. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 113, 012142, 2018.

WU, Q.; XIAN, Y.; HE, Z.; ZHANG, Q.; WU, J.; YANG, G.; ZHANG, X.; QI, H.; MA, J.; XIAO, Y.; LONG, L. Adsorption characteristics of Pb(II) using biochar derived from spent mushroom substrate. *Scientific Reports*, v. 9, 15999, 2019.

XIANG, Y.; ZHOU, Y.; YAO, B.; SUN, Y.; KHAN, E.; LI, W.; ZENG, G.; YANG, J.; ZHOU, Y. Vinasse-based biochar magnetic composites: adsorptive removal of tetracycline in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 8916–8927, 2023.

XIE, A.; CUI, J.; CHEN, Y.; LANG, J.; LI, C.; YAN, Y.; DAI, J. Simultaneous activation and magnetization toward facile preparation of auricularia-based magnetic porous carbon for efficient removal of tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 784, p. 76-87, 2019.

XIONG, Y.; CHEN, X.; LI, F.; CHEN, Z.; QIN, Z. Zebrafish larvae acute toxicity test: a promising alternative to the fish acute toxicity test. *Aquat. Toxicol.* v. 246, p. 106143, 2022.

XIONG, X.; YU, I.K.M.; CAO, D.; TSANG, C.W.; ZHANG, S.; OK, Y.S. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 254–270, 2017.

XUE, S.; ZHANG, X.; NGO, H.H.; GUO, W.; WEN, H.; LI, C.; ZHANG, Y.; MA, C. Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions. *Bioresource Tecnology*, v. 292, 219-227, 2019.

YAN, Y.; ZHANG, H.; WANG, W.; LI, W.; REN, Y.; LI, X. Synthesis of Fe₀/Fe₃O₄@porous carbon through a facile heat treatment of iron-containing candle soots for peroxymonosulfate activation and efficient degradation of sulfamethoxazole. *Journal of Hazard Materials*, v. 411, 124952, 2021.

YANG, X.; A. IGALAVITHANA, D.; OH, S.E.; NAM, H.; ZHANG, M.; WANG, C H.; KWON, E.E.; TSANG, D.C.W.; OK, Y.S. Characterization of bioenergy biochar and its utilization for metal/metalloid immobilization in contaminated soil. *Science of Total Environment*, v. 640–641, p. 704–713, 2018.

YANG, W.; LU, C.; LIANG, B.; YIN, C.; LEI, G.; WANG, B.; ZHOU, X.; ZHEN, J.; QUAN, S.; JING, Y. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution and Adsorption Kinetics of Corn Stalk Biochar. *Separations*, v. 10, 438, 2023.

YANG, W.; SHANG, J.; LI, B.; FLURY, M. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 50, p. 2484–2522, 2020.

YANG, W.; SHANG, J.; SHARMA, P.; LI, B.; LIU, K.; FLURY, M. Colloidal stability and aggregation kinetics of biochar colloids: Effects of pyrolysis temperature, cation type, and humic acid concentrations. *Science of the Total Environment*, v. 658, p. 1306–1315, 2019.

- YE, S.; ZHOU, X.; XU, Y.; LAI, W.; YAN, K.; HUANG, L.; LING, J.; ZHENG, L. Photocatalytic performance of multi-walled carbon nanotube/BiVO₄ synthesized by electro-spinning process and its degradation mechanisms on oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal*, v. 373, p. 880–890, 2019.
- YI, P.; PIGNATELLO, J.J.; UCHIMIYA, M.; WHITE, J.C. Heteroaggregation of cerium oxide nanoparticles and nanoparticles of pyrolyzed biomass. *Environmental Science Technology*, v. 49, p. 13294–13303, 2015.
- YU, K.L.; LEE, X.J.; ONG, H.C.; CHEN, W.H.; CHANG, J.S.; LIN, C.S.; SHOW, P.L.; LING, T.C. Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental Pollution*, v. 272, 115986, 2021.
- ZAFAR, S.; KHALID, N.; DAUD, M.; MIRZA, M.L. Kinetic Studies of the Adsorption of Thorium Ions onto Rice Husk from Aqueous Media: Linear and Nonlinear Approach. *The Nucleus*, v. 52, p. 14-19. 2015.
- ZAINOL, I.; ALWI, N.M.; ABIDIN, M.Z.; HANIZA, H.M.Z.; AHMAD, M.S.; RAMLI, A. Physicochemical Properties of Hydroxyapatite Extracted from Fish Scales. *Advanced Materials Research*, v. 545, p 235-239, 2012.
- ZAMA, E.F.; ZHU, Y.G.; REID, B.J.; SUN, G.X. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb (II), Cd (II) and As (III) in aqueous solution. *Journal Cleaner Production*, 148, p. 127–136. 2017.
- ZANELLA, O.; TESSARO, I.C.; FÉRIS, L.A. Nitrate sorption on activated carbon modified with CaCl₂: Equilibrium, isotherms and kinetics. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, v. 1, p.23–33, 2015.
- ZHAO-JUN, L.; WEI-NING, Q.; YAO, F.; YUAN-WANG, L.; SHEHATA, E.; JIAN, L. Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment. *Journal of Integrative Agriculture*, v.18, p. 1953–1960, 2019.
- ZECH, W.; HAUMAIER, L.; REINHOLD, H. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: Bloom PR, editor. *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*; 1990. p. 187–202.
- ZHANG, H.; SONG, X.; ZHANG, J.; LIU, Y.; ZHAO H.; HU, J.; ZHAO, J. Performance and mechanism of sycamore flock based biochar in removing oxytetracycline hydrochloride. *Bioresource Technology*, v. 350, 126884, 2022.
- ZHANG, Q.; SUN, Y.; XU, W.; CAO, Y.; WU, C.; WANG, C.; TSANG, D.C.W. Efficient microwave-assisted mineralization of oxytetracycline driven by persulfate and hypochlorite over Cu-biochar catalyst. *Bioresource Technology*, v. 372, 128698, 2023.
- ZHANG, T.; TANG, Y.; LI, H.; HU, W.; CHENG, J.; LEE, X. A bibliometric review of biochar for soil carbon sequestration and mitigation from 2001 to 2020. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 264, 115438, 2023.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H.; LI, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, W. Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 156, 2020.

ZHANG, Z.; WANG, G.; LI, W.; ZHANG, L.; GUO, B.; DING, L.; LI, X. Photocatalytic Activity of Magnetic Nano-FeOOH/Fe₃O₄/Biochar Composites for the Enhanced Degradation of Methyl Orange Under Visible Light. *Nanomaterials*, v.11, p.526, 2021.

ZHAO, Y.; YANG, Q.; LIU, D.; LIU, T.; XING, L. Neurotoxicity of nanoparticles: insight from studies in zebrafish. *Ecotoxicology Environmental Safety*, v. 242, 113896, 2022.