



Biocarvões obtidos a partir do resíduo de bagaço de malte da indústria cervejeira para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

André S. Nunes¹ (TC), Raquel V. Mambrini¹ (PQ), Patrícia E. Freitas^{1*} (PQ)

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, CEP: 30.421-169

*patricia.freitas@cefetmg.br

RESUMO

Os contaminantes emergentes e seus impactos tem despertado a atenção da comunidade científica e das autoridades de saúde, em função da sua persistência nas águas residuais e de abastecimento. Como os métodos convencionais de tratamento de água não são eficazes na remoção destes contaminantes, materiais à base de carbono, como biocarvão, têm se configurado como uma interessante alternativa. Nesse trabalho, utilizou-se uma biomassa proveniente da Cervejaria Druve®, o bagaço de malte, para produzir biocarvões usados na adsorção, em meio aquoso, do fármaco enrofloxacin (ENR), uma fluoroquinolona com atividade antimicrobiana extensivamente utilizada tanto na medicina humana quanto veterinária. Através da calcinação, pirólise ou uma combinação de calcinação seguida de pirólise, em diferentes temperaturas, gerou-se uma série de biocarvões, que foram caracterizados e testados como adsorventes, destacando o material produzido via calcinação a 500 °C, BC500, capaz de remover 87% do fármaco.

Palavras-chave: biocarvões, resíduo de bagaço de malte, contaminantes emergentes, adsorção

Introdução

Contaminantes emergentes correspondem a uma numerosa classe de substâncias, que engloba compostos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, microplásticos, dentre outros. Eles se propagam no solo, água e ar, afetando a saúde ambiental e humana (1). Dentre esses contaminantes, destacam-se as fluoroquinolonas, substâncias sintéticas com atividade antimicrobiana, extensivamente utilizadas na medicina humana e veterinária. Uma alternativa para sua remoção de águas contaminadas é através da adsorção por biocarvões, materiais sólidos carbonáceos, formados a partir da pirólise ou calcinação da biomassa. Muitos resíduos orgânicos podem ser usados como matéria-prima para produzir biocarvão, como o bagaço de malte (BM). Nesse trabalho, o resíduo rico em malte da Cervejaria Druve® foi modificado termicamente para obtenção de biocarvões, utilizados na remoção de uma fluoroquinolona, a enrofloxacin, presente em águas contaminadas.

Caracterização dos Biocarvões

Tanto a biomassa, BM, quanto os biocarvões foram caracterizados por análise térmica. Os materiais BC500 e BC500MAG também foram analisados por espectroscopia Raman e determinação do potencial zeta.

Testes de adsorção de enrofloxacin

Na aplicação dos biocarvões como adsorventes foram utilizados 25mg do material juntamente com 40mL de solução de ENR a 10 mg L⁻¹, sob agitação constante de 700 rpm por 180 min. Nos intervalos de tempo 0; 5; 10; 20, 30 e 60 minutos, foram retiradas alíquotas da mistura e centrifugadas a 5000 rpm por 3 min. Por apresentar sólido em suspensão, o sobrenadante foi filtrado com auxílio de uma seringa e um filtro acoplado. Mediu-se a absorvância do filtrado em Espectrofotômetro UV-VIS (KASVI 190-1100 nm), no comprimento de onda igual a 270 nm

Experimental

Síntese dos Biocarvões

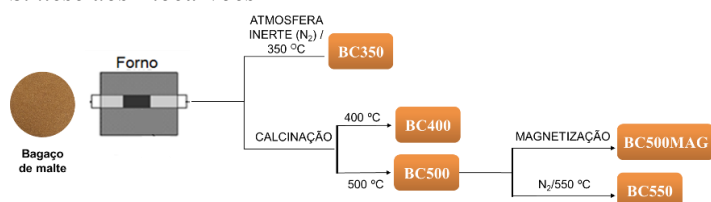


Figura 1. Esquema experimental da preparação dos biocarvões (2)

Resultados e Discussão

A análise térmica do bagaço de malte (Figura 2a) mostrou perdas de massa relativas à desidratação do resíduo (100 °C), decomposição da hemicelulose (100-200 °C), da celulose (200-400 °C) e de alguns constituintes da lignina (400-600°), restando 6,32% de cinzas. Já as curvas TG para os materiais sintetizados exibem dois eventos de perda de massa: o primeiro, próximo a 100 °C, relacionado à desidratação dos biocarvões e o segundo, iniciado entre 300 °C e 425 °C dependendo do material analisado, referente à queima do carbono



fixo presente. É possível observar que a temperatura na qual o carvão começa a queimar aumenta conforme eleva-se a temperatura de tratamento do bagaço, o que pode sugerir uma melhoria na qualidade do carbono formado com o incremento da temperatura de tratamento. No caso do material BC500MAG, as oxidações do carbono e do ferro se sobrepõem e os resultados obtidos mostram um teor de Fe_3O_4 , 60,6%, três vezes acima do pretendido, 20%, sugerindo que o material BC500MAG apresenta características mais compatíveis com uma magnetita contendo carbono do que com um carvão magnético. Os espectros Raman das amostras BC500 e BC500MAG (Figura 2b) apresentam sinais referentes ao carbono, com picos em 1578 cm^{-1} , relacionados à banda G, e em 1331 cm^{-1} , atribuídos à banda D. No biocarvão BC500, as bandas G e D são mais pronunciadas, mas observa-se um espectro com linha base abaulada, o que pode estar relacionado à presença de matéria orgânica não carbonizada. Já no material BC500MAG, os sinais relativos ao C são pouco intensos, sendo observados, com maior relevância, picos característicos da fase Fe_3O_4 (M), indicando que esse material se trata, de fato, de partículas de magnetita contendo carbono.

Os biocarvões obtidos a temperaturas mais baixas, BC350 e BC400, foram menos eficientes na remoção de enrofloxacina, possivelmente pela carbonização parcial do bagaço. O material BC550, obtido à mais alta temperatura, apresentou uma capacidade adsorptiva mediana, o que pode ser explicado pela perda, devido ao aquecimento, de grupos funcionais importantes para o processo de adsorção. O melhor desempenho do material BC500 pode estar associado ao seu ponto de carga zero, que se dá em pH igual a 5,48. Nas condições de trabalho (pH igual a 7,14), o fármaco estará neutro e o biocarvão negativamente carregado, minimizando as possíveis repulsões eletrostática entre os sistemas, aumentando, assim, a remoção do contaminante. Futuras análises de determinação da área superficial dos materiais permitirão verificar a contribuição das características da superfície no mecanismo da adsorção. A piora na atividade do BC500MAG comparada à do seu precursor (BC500) pode ser justificada pela perda de material carbonáceo para o meio reacional durante a preparação do biocarvão magnético, o que diminuiria sua capacidade adsorptiva, especialmente se o mecanismo predominante da remoção se der através da adsorção do fármaco nos poros do biocarvão.

Conclusões

O resíduo do malte proveniente da Cervejaria Druve® apresentou-se como uma biomassa favorável para a produção de biocarvões, que, por sua vez, mostraram-se uma excelente alternativa como adsorventes de fluoroquinolonas. Através do tratamento térmico do resíduo envolvendo calcinação, pirólise ou ambos, obteve-se uma série de biocarvões, dentre os quais se destaca o material obtido via calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$, BC500, capaz de remover 87% do fármaco em meio aquoso. Além disso, o presente trabalho produziu um material adsorvente com propriedades magnéticas (BC500MAG) que, apesar de ser ligeiramente menos eficiente que o BC500, representa uma opção interessante, considerando-se sua fácil remoção do meio reacional.

Agradecimentos

CEFET-MG, CNPq, FAPEMIG

Referências

1. C. C. Montagner; C. Vidal; R. D. Acayaba, *Quím. Nova*, **2017**, 40 (9), 1094-1110.
2. B. Nadolny; R. G. Heineck; H. A. G. Bazani; J. V. Hemmer; M. L. Biavatti; C. M. Radetski; G. I. Almerindo, *J Environ Sci Heal A*, **2020**, 55 (8), 947-956.

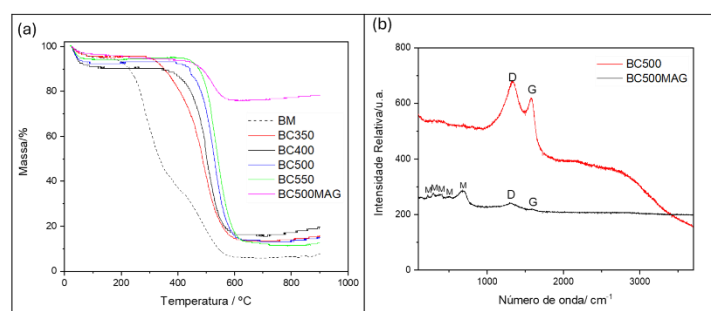


Figura 2. (a) Curvas TG para o bagaço de malte e para os biocarvões sintetizados; (b) Espectros Raman para os materiais BC500 e BC500MAG

Dentre os materiais estudados, BC500 apresentou a maior capacidade de remoção do fármaco (87%), seguido de BC500MAG (65%), BC550 (24%), BC350 (14%) e BC400 (8%) (Figura 3).

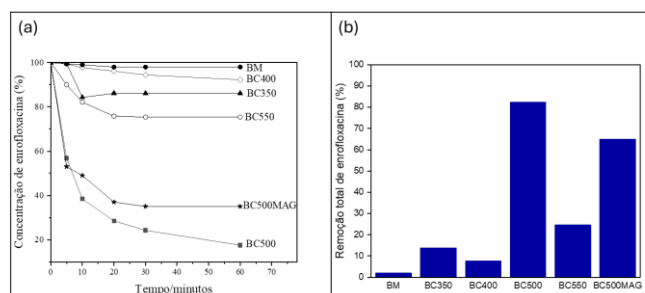


Figura 3 (a). Efeito na concentração de enrofloxacina ao longo do tempo para os biocarvões desenvolvidos e para o bagaço de malte; (b) Remoção total do fármaco por material