

Remoção de naproxeno e bisfenol-A aplicando materiais carbonáceos porosos

Fernanda B. S. das Virgens¹; Raildo A. F. Júnior²; José L. C. Cordeiro³

¹fvirgens@ufba.br ² raildofiuza@ufba.br ³ jose.cunha@ufba.br

Palavras-Chave: carvão ativado, poluentes emergentes, adsorventes

Introdução

Os disruptores endócrinos (DE) são agentes químicos que podem ser hormonalmente ativos, causam danos à saúde, uma vez que eles conseguem fazer alterações no sistema endócrino (SWETANSHU et al., 2022). Eles podem afetar não somente a vida dos seres humanos como também a dos animais. Alguns efeitos que eles podem causar são anomalias reprodutivas e no desenvolvimento do ser vivo. Ao entrar em contato com o corpo do indivíduo, os DEs interferem na ligação entre o hormônio e seu receptor, imitando o hormônio ou bloqueando-o, resultando em uma alteração naquela funcionalidade (CHEN et al., 2022; REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007).

Esses poluentes são provenientes de diversos produtos, que podem ser considerados como DEs. Há inúmeras possibilidades da presença desses poluentes no meio ambiente, isso se dá por conta de resíduos liberados por indústrias, e até mesmo domésticos e os liberados pelas estações de tratamento de água (CHEN et al., 2022). Os desreguladores são encontrados em alguns produtos de limpeza, agrícolas, de higiene pessoal, como por exemplo, pesticidas, cosméticos, hormônios, retardantes de fogo, aditivos, drogas ilícitas, microplásticos, plastificantes, entre outros (SWETANSHU et al., 2022; SOUZA et al., 2022). Devido aos riscos que os DEs proporcionam ao ecossistema, eles foram considerados como poluentes emergentes (PE) (CHEN et al., 2022).

Os PEs são considerados emergentes por causa da crescente preocupação que eles geram, principalmente por não terem leis que regulem o uso ou da quantidade máxima permitida no meio ambiente, e por sua presença ter sido detectada recentemente (EGBUNA et al., 2021; SOARES; SOUZA, 2019). Existem dois meios de contaminação por um PE:

-Através do ar: que se dá por meio de poluentes emergentes atmosféricos. Dentre eles, bioaerossóis, compostos orgânicos voláteis e até mesmo partículas muito finas suspensas no ar. Sua forma de contaminação nos seres vivos, se dão através da inalação da substância, contato com a pele e pela ingestão desses poluentes.

-Através da água: que se dá por meio de poluentes emergentes aquoso. Ele é resultado de descarte indevido das atividades humanas, dentre elas, atividades industriais, agrícolas e resíduos domésticos. Sua contaminação se dá graças ao consumo de alimentos e água contaminados (EGBUNA et al., 2021).

Com os resíduos gerados por esses poluentes, acaba contaminando lençóis freáticos, esgotos e mares. Isso é preocupante, já que essas substâncias são difíceis de detectar no meio ambiente e o contato com humano pode resultar em doenças como problemas no fígado,

doenças coronárias e até câncer (EGBUNA et al., 2021; SOARES; SOUZA, 2019). Dessa forma, o foco do trabalho será fazendo um estudo sobre a remoção dos PEs em meio aquoso.

Assim, diferentes metodologias têm sido estudadas para remoção dos poluentes emergentes, dentre eles os principais métodos utilizam, troca iônica, processos avançados de oxidação, osmose reversa e biorremediação. Contudo, esses métodos não são tão eficientes já que eles não conseguem remover os poluentes quando estão em quantidades muito baixas. Para suprir essa falta, foram desenvolvidos novos materiais que fossem menos custosos, comparadas com as técnicas acima, e mais eficientes na remoção dos poluentes, como os carvões ativados (ANASTOPOULOS et al, 2018; CUKIERMAN; NUNELL; BONELLI, 2019).

O método desenvolvido nesse trabalho será sobre os bioadsorventes que são bastante eficientes na remoção de poluentes, fácil de produzir, além de ter uma menor formação de subproduto tóxico. Podem ser produzidos através de diversos resíduos e, através desses materiais, são produzidos os carvões. Os materiais carbonáceos estão sendo bastante requisitados para a adsorção por causa da sua estabilidade química, baixa densidade, entre outras características (CUKIERMAN; NUNELL; BONELLI, 2019). Dessa forma, Este trabalho tem como objetivo preparar carvões ativados impregnado com potássio, na proporção de 1g do carvão para 1, 2 e 3g do KOH, a partir do pseudocaule da bananeira aplicados na remoção dos PEs.

Material e Métodos

A biomassa foi cortada em pequenos pedaços, seca em estufa de circulação e exaustão de ar durante 24 horas a 60o Celsius, logo depois a temperatura foi alterada para 80o Celsius onde permaneceu por mais 24 horas. Logo após a biomassa foi triturada por um moinho de facas (Nogueira, N^o2), e peneirada entre 35 - 115 mesh. Após isso, a biomassa foi caracterizada através das técnicas Fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF) - S8 Tiger, Bruker, Termogravimetria (TGA) - Shimadzu, TGA-50, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Perkin Elmer, Difração de raio-X (DRX) - XRD 6000, Shimadzu e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - SR 3400, Hitachi. Essa caracterização serviu para mostrar que o material não iria liberar nenhum subproduto tóxico durante a preparação do carvão.

Para a produção do carvão foi utilizado 45g da biomassa foi adicionada em uma autoclave com hidróxido de potássio, colocado em uma estufa a uma temperatura de 200 °C por 2 horas. Depois desse processo, o material sofreu uma impregnação com hidróxido de potássio (KOH) nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3 através de um agitador magnético com aquecimento a 60 °C por 2 horas. Logo depois, o material foi seco em uma estufa a 105 °C, por 72 horas, pirolisado a 750°C por 2 horas, em um forno tubular, com uma razão de 10°C/min em atmosfera de dinitrogênio com 150mL/min. O material resultante foi lavado com HCl 1mol/L.

Depois da produção, houve a caracterização do carvão ativado, o qual foram utilizados os mesmos equipamentos da caracterização da biomassa, com exceção do WDXRF, do TG e do MEV, em circunstâncias semelhantes no caso do DRX.

Por fim foram realizados um teste para testar a capacidade de remoção dos carvões ativados. O primeiro envolveu pegar 20 mL de bisfenol-A ou naproxeno, colocar em um erlenmeyer e adicionar 20 mg de cada um dos carvões produzidos no shaker termostatizado (à 24°C) durante 24h, sob agitação de 230 rpm. Após esse tempo, a solução foi filtrada para que haja a separação do carvão no líquido.

Resultados e Discussão

Caracterização do pseudocaule da bananeira

Os resultados obtidos pela técnica WDXRF estão expressos na tabela 01, com presença majoritária para o potássio (K), o cálcio (Ca) e o cloro (Cl), com 5,08%, 3,25% e 1,26% respectivamente. Esses resultados estão coerentes conforme observado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), a qual expõe que, entre os macronutrientes, o K e Ca são os mais absorvidos pela bananeira e, nos micronutrientes, o Cl lidera a lista dos mais absorvidos. O K é o elemento que está em maior quantidade em uma bananeira, por ser o mais absorvido como macronutrientes (MISRAN, 2022). O Ca é o terceiro macronutriente mais absorvido pela bananeira, sendo o responsável pela formação da parede celular e é um dos elementos que facilita absorção do K (AULAR; NATALE, 2013; JÚNIOR, 2017; SILVA, 2018). Por fim, o Cl é fundamental na fotossíntese. Segundo a EMBRAPA (2012) sua absorção elevada se dá por conta do cloreto de potássio utilizado na adubação da planta.

Tabela 01. Análise elementar obtida por WDXRF expressa em elementos

Elementos	Concentração (%)	Erro (%)	LLD ppm
K	5,08	0,215	53,4
Ca	3,25	0,372	449
Cl	1,26	0,39	35,5

Através da análise do TG através da figura 2a, foi possível encontrar um comportamento do tronco de bananeira encontrado com os encontrados na literatura, onde há a ocorrência de eventos térmicos entre a faixa de temperatura de 150 °C e 730 °C. Nesse intervalo é onde ocorrem as reações de pirólise como a despolimerização, a descarboxilação e o craqueamento (ABDULLAH et al., 2014). A primeira perda de massa ocorre geralmente na temperatura de 120-150 °C onde tem a degradação do tronco de bananeira por conta da vaporização da água, presente na celulose. Após essa temperatura tem outro estiramento na faixa de aproximadamente 270 °C até 400 °C que é quando há a despolimerização da hemocelulose e a clivagem da ligação glicosídica presente na celulose. A partir da temperatura de 400 °C há a degradação dos principais componentes da bananeira de forma mais lenta (ABDULLAH et al., 2014; ELANTHIKKAL et al., 2010; LI et al., 2015).

Ao analisar a figura 2b foi possível observar que, com a troca gasosa de atmosfera de dinitrogênio para ar sintético, a quantidade de materiais voláteis (72,11%) pode ser estabelecida

assim como a quantidade de cinzas (10,39%) e com esses valores estabelecidos, foi possível calcular a quantidade de carbono fixo (17,50%).

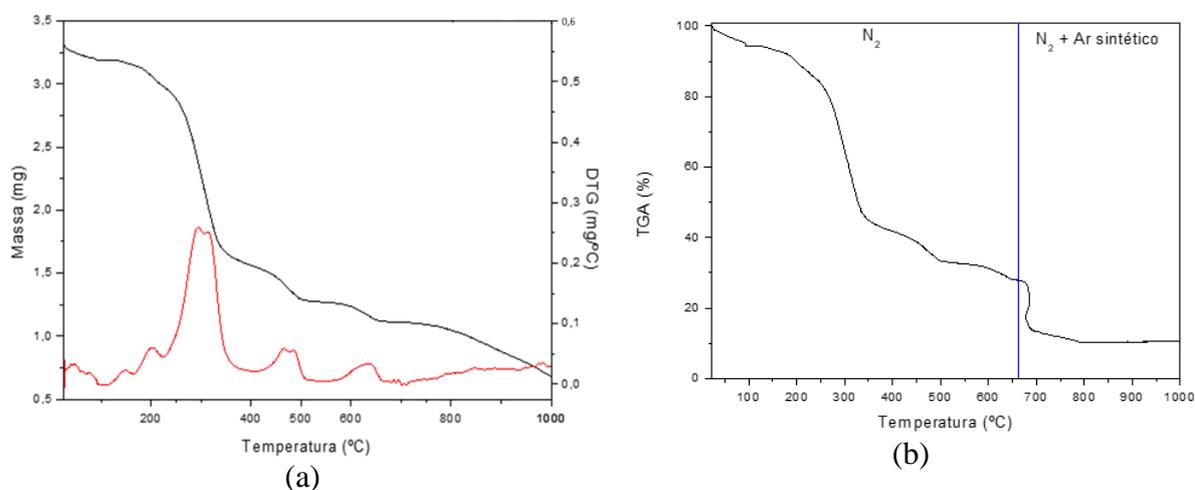


Figura 2. TG da biomassa em atmosfera de N₂ (a) e TG em atmosfera de N₂ e ar sintético (b).

O espectro da amostra do tronco da bananeira é apresentado na figura 3, apresentando vibrações de absorção em 3418 cm⁻¹ associados com grupos hidroxilas (O-H). Outra banda foi observada em 2928 cm⁻¹ que está associado com os carbonos primário ou secundário, este grupo está relacionado com a presença de celulose e hemicelulose na bananeira. Um estiramento foi detectado na região 1636 cm⁻¹, correspondendo à presença de lignina e à ligação C=C. Por fim, na faixa entre 1246 – 1049 cm⁻¹, C-O de ácido carboxílico e de éteres alifáticos, o que ocorre por causa da presença de álcool primário e secundário na celulose, hemicelulose e lignina (CHERIAN e colaboradores, 2008).

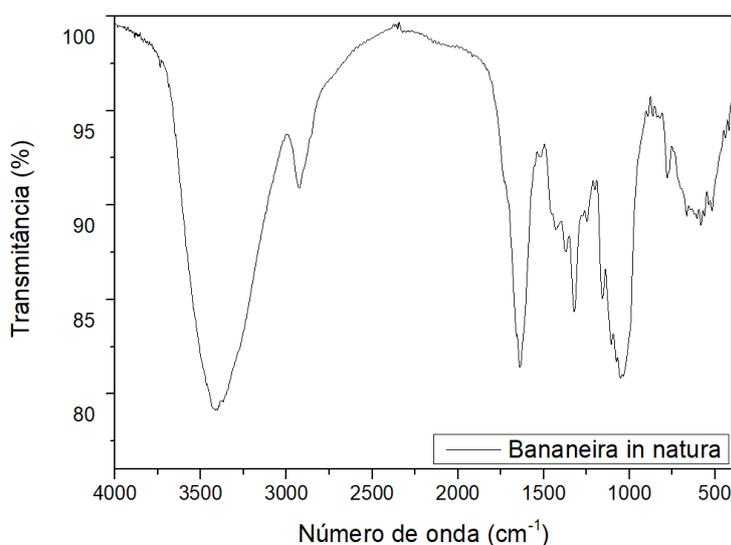


Figura 3. Espectro de FTIR da amostra de tronco de bananeira

A figura 4 apresenta o difratograma da bananeira, com a presença de um halo amorfo e picos com base larga em 2Theta = 14°, 18°, 24°, 28°, 30°, 38°. Isso demonstra que a natureza a biomassa tem características amorfas com regiões de cristalinidade. Essa cristalinidade pode ser relacionada com a celulose presente na bananeira que, causado pela presença das ligações de hidrogênio e força de Van der Waals entre as moléculas (MENG e colaboradores, 2019;

ELANTHIKKAL e colaboradores, 2010). É expresso, também, um espectro semelhante a um material celulósico mostra como pico principal em 2θ igual a 14° e como secundário igual a 24° . Ao constatar esse fato, pode ser esclarecido que os picos principal e secundário revelam a presença de celulose altamente ordenada e estrutura polissacarídica menos organizada, respectivamente (RODRIGUES, 2011).

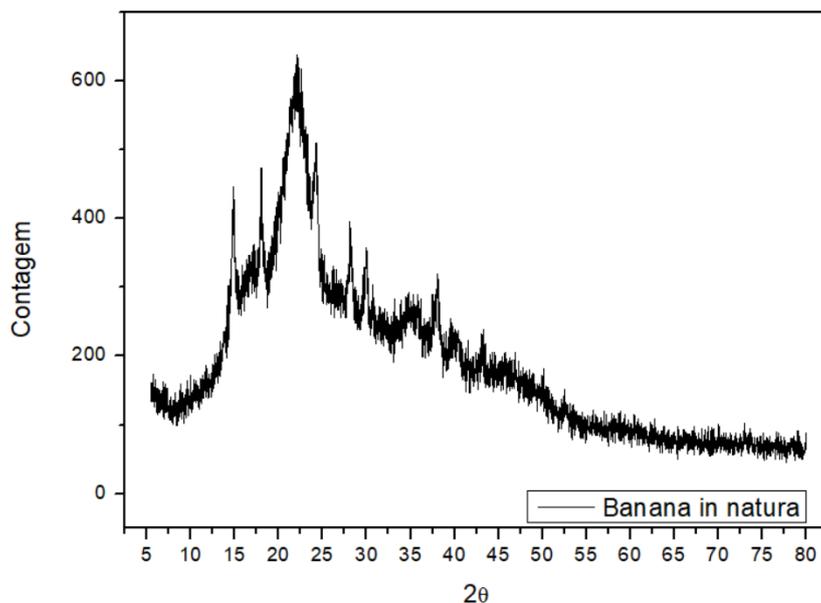
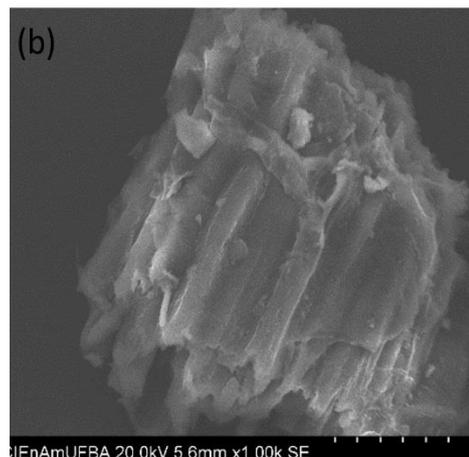


Figura 4. Difratograma do tronco de bananeira analisada pela DRX.

A figura 5 mostra as imagens da biomassa em diferentes magnificações. Ao analisar a imagem, é perceptível que o material de estudo apresenta uma superfície densa, uniforme e sem poros, há também a presença de empilhamento de fibra presentes em sua estrutura, resultados semelhantes foram observados por MENG e colaboradores, 2019, e MISRAN, 2022.



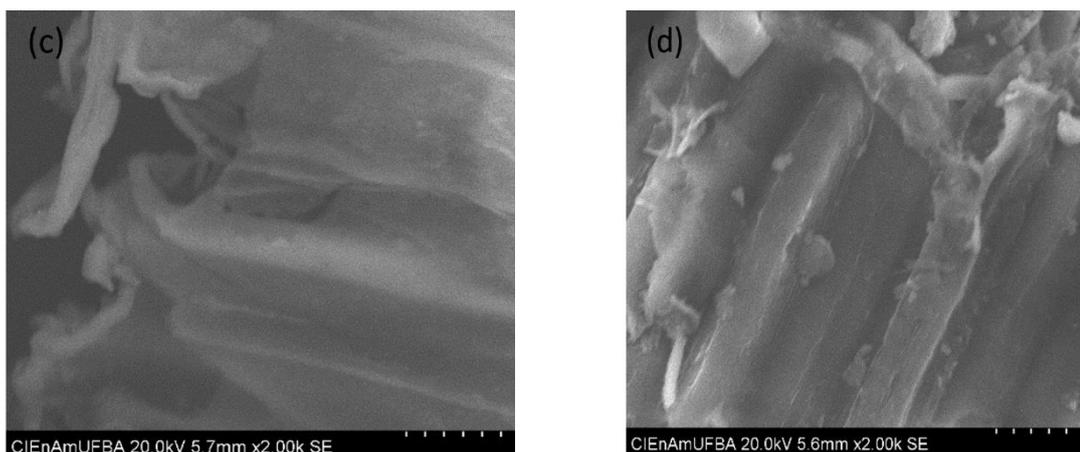


Figura 5. Imagens do MEV da bananeira com magnificação de (a) 900 SE, (b) 1000 SE, (c) e (d) 2000 SE.

Caracterização do carvão ativado

A figura 6 apresenta a organização estrutural dos carvões. Todos os carvões apresentam um halo característico de material amorfo, centrado em $2\theta = 26^\circ$. As amostras ativadas com potássio apresentam picos intensos, indicando a presença de fases cristalinas formadas por contaminações durante o preparo, compostos formados pelo agente ativante, podendo ser até formação de carbonatos.

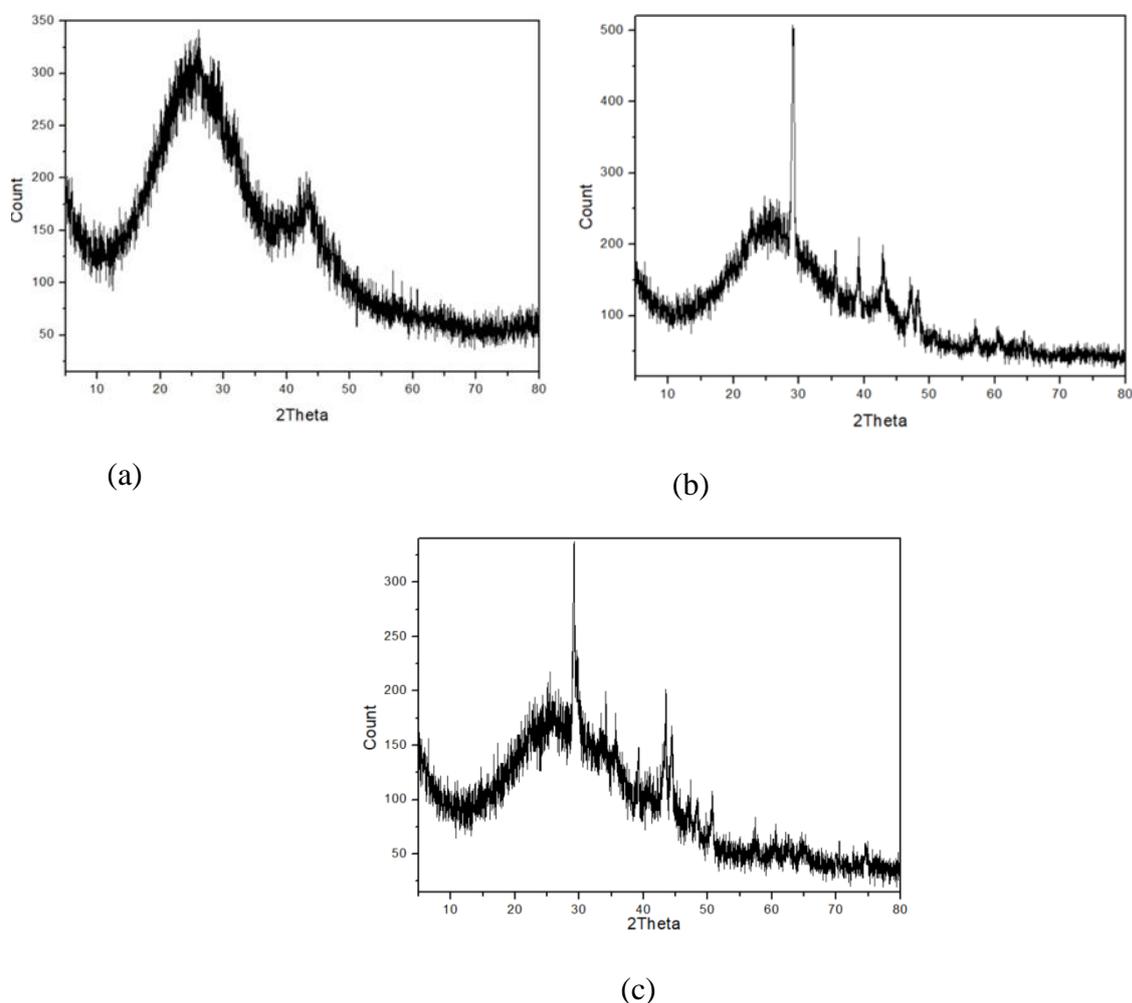


Figura 6. Difratoograma dos carvões ativado impregnado com potássio na proporção de (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 e (d) 1:4.

Teste de remoção de bisfenol-A e naproxeno

Os testes de remoção dos poluentes foram realizados por espectroscopia na região do UV-visível. Para a quantificação foi construído uma curva de calibração, Figuras 7, 8 e 9. Através dessa curva foi possível observar duas bandas, uma no comprimento de onda na região de 226 nm e a outra em 276 nm. Contudo, ao observar os espectros, foi possível perceber que a curva do 226 nm teve uma melhor resposta nas concentrações de 3 mg/L até 30 mg/L e acima disso o sinal aparenta estar “estourado”. Enquanto isso, o comprimento de onda em 276 se apresentou uma boa resposta para todas as concentrações, mas, as regiões de concentrações mais baixas se desempenharam melhor no comprimento de onda do 226 nm do que o de 276 nm, já que apresentam uma melhor separação dos espectros. Esse fato fica mais claro quando apresentado um gráfico da curva de calibração, figura 10.

Para o naproxeno, foram encontradas duas bandas de absorção máxima, uma em 262 nm e a outra em 271 nm. Ao analisar através do UV-vis, foi possível perceber a semelhança entre esses dois pontos com uma leve melhora no comprimento de onda do 271 nm, por isso o gráfico da curva de calibração foi realizado se baseando apenas nesse comprimento de onda.

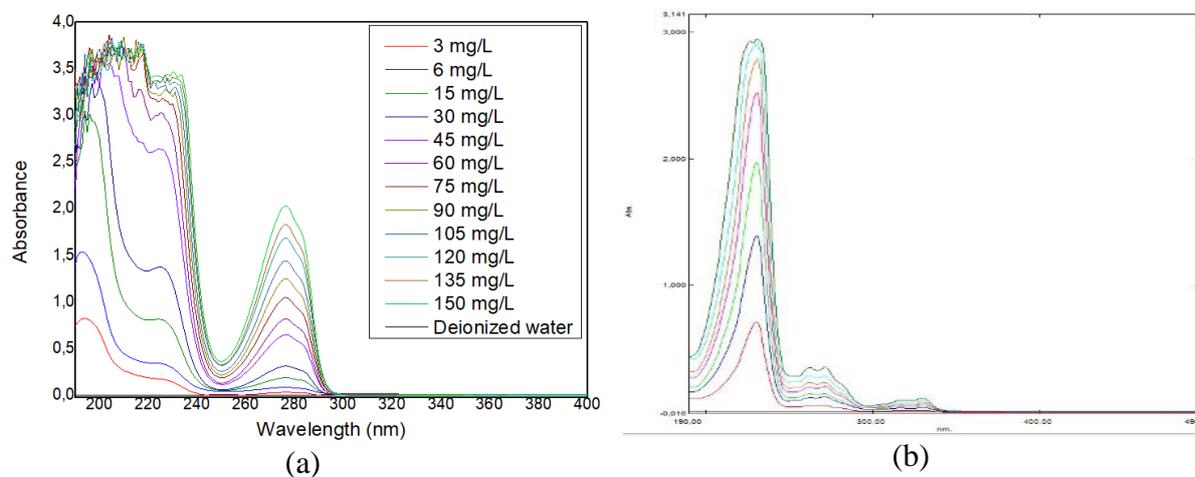
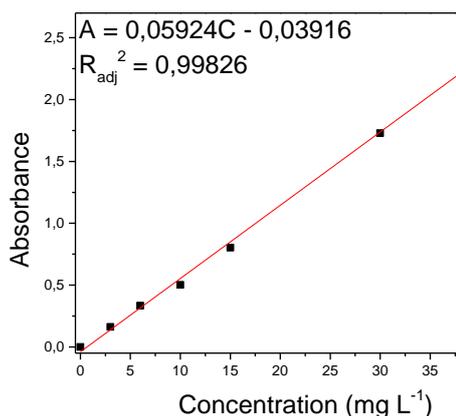
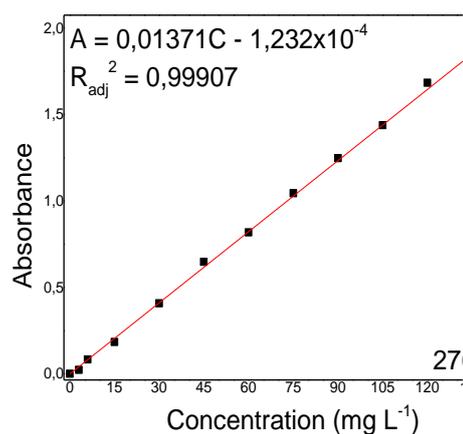


Figura 7. Curva de calibração do bisfenol-A (a) e naproxeno (b)



(a)



(b)

Figura 8. Gráfico feito a partir da curva de calibração para o bisfenol-A, onde se obteve os resultados nos comprimentos de onda em (a) 226 nm e (b) 276 nm.

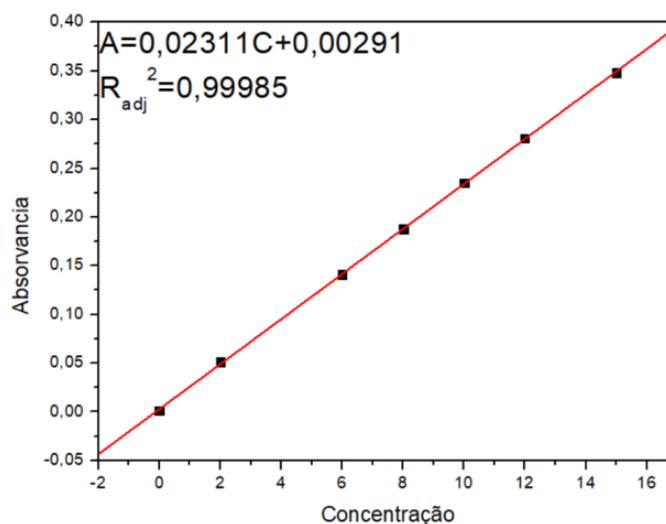


Figura 9. Gráfico feito a partir da curva de calibração para o naproxeno, onde se obteve os resultados nos comprimentos de onda em 271 nm.

Depois foram realizados testes de remoção com naproxeno e bisfenol-A, o qual foi possível perceber o melhor desempenho do carvão de razão 1:1, como mostra a figura 10.

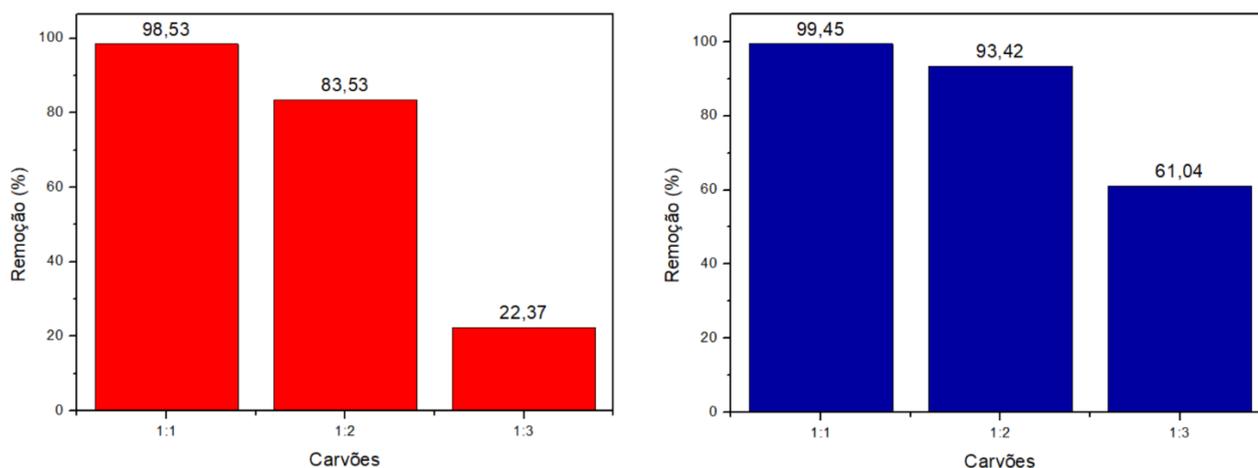


Figura 10. Teste realizado com NP (gráfico vermelho) e BPA (gráfico azul) mostrando a porcentagem de remoção de cada carvão.

Através da revisão bibliográfica foi possível perceber que tanto o naproxeno quanto o bisfenol-A, são poluentes e que estão cada vez mais presentes no meio ambiente. Até mesmo através da excreção gerada pelo corpo humano os poluentes podem ser liberados e indo para o ambiente, contaminando-o. Mesmo as redes de tratamento de água exercendo sua função, ainda é muito difícil retirar todo o poluente da água. Com isso, vale ressaltar que as quantidades encontradas desses poluentes variam de $\mu\text{g/L}$ e ng/L na natureza (KIELING; VOGT; KERN, 2019; LANCHEROS et al., 2019). Por esse motivo, medidas estão sendo tomadas para que as condições em que os poluentes se encontram no meio ambiente sejam reproduzidas no laboratório.

Conclusões

Este trabalho mostrou que pseudocaule da bananeira é um excelente material para a produção de carvão, visto que em sua caracterização mostrou que sua composição não apresenta nenhum composto que poderia se tornar tóxico durante a produção do carvão. Além disso, foi exposto que a utilização do KOH trouxe excelentes resultados de remoção nos carvões 1:1 e 1:2, o qual o primeiro apresentou resultados superiores a 99%, tanto no naproxeno quanto no bisfenol-A, enquanto o segundo apresentou resultados maiores que 83% em ambos os poluentes. Dessa forma, vale ressaltar a eficiência do carvão ativado impregnado com potássio na remoção de poluentes emergentes em meio aquoso.

Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório de catálise, à UFBA e ao CNPq por permitirem que eu possa realizar este projeto e ao Congresso Brasileiro de Química por me dar uma chance de apresentá-lo.

Referências

- ABDULLAH, Nurhayati et al. Characterization of Banana (*Musa spp.*) Pseudo-Stem and Fruit-Bunch-Stem as a Potential Renewable Energy Resource. *Researchgate*, Malásia, v. 8, n. 8, p. 712-716, ago. 2014.
- ANASTOPOULOS, Ioannis et al. A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 269, p. 855-868, nov. 2018.

- AULAR, JESUS; NATALE, WILLIAM. Nutrição mineral e qualidade do fruto de algumas frutíferas tropicais: goiabeira, mangueira, bananeira e mamoeiro. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabau, v. 35, n. 4, p. 1214-1231, 9 dez. 2013.
- BORGES, Ana Lúcia et al. *Banana*. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2012.
- CHEN, Yuxin et al. Endocrine disrupting chemicals in the environment: environmental sources, biological effects, remediation techniques, and perspective. *Environmental Pollution*, [S.L.], v. 310, p. 119918, out. 2022.
- CHERIAN, Bibin Mathew et al. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. *Journal of agricultural and food chemistry*, Índia, v. 56, n. 14, 21 jul. 2008.
- EGBUNA, Chukwuebuka et al. Emerging pollutants in Nigeria: a systematic review. *Environmental Toxicology And Pharmacology*, [S.L.], v. 85, p. 103638, jul. 2021.
- ELANTHIKKAL, Silviya et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, [S.L.], v. 80, n. 3, p. 852-859, 5 maio 2010.
- JÚNIOR, Iran Scarcella de Carvalho. Níveis críticos e avaliação nutricional da bananeira prata-anã cultivada no norte de Minas Gerais. Orientador: Luiz Arnaldo Fernandes. 2017. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) –Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2017.
- KIELING, Amanda Gonçalves; VOGT, Henrique Ludvig; KERN, Gabriela. Avaliação dos contaminantes emergentes cafeína e bisfenol a em água bruta e água tratada. in: congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 30., 2019, Natal. Congresso. Natal: Globo, 2019. p. 1-6.
- LANCHEROS, Juan Camilo et al. Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation. *Ecological Engineering*, [S.L.], v. 135, p. 89-97, set. 2019. Elsevier BV.
- LI, Wei, et al. Characterization of cellulose from banana pseudo-stem by heterogeneous liquefaction. *Carbohydrate Polymers*, [S.L.], v. 132, p. 513-519, nov. 2015.
- MENG, Fanrong et al. Extraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. *Composites*, China, v. 160, p. 341-347, 1 mar. 2019.
- MISRAN, Erni et al. Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability. *Alexandria Engineering Journal*. Indonésia, v. 61, n. 3, p.1946-1955, mar. 2022.
- RODRIGUES, Núbia Fernanda Marinho. Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira (*Musa ssp.*). Orientador: Sirlane Aparecida Abreu Santana. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2011.
- SILVA, Mateus Brandão. Efeitos da adubação nitrogenada e potássica em cultivo de bananeira (*Musa spp.*). Orientador: Yanuzi Mara Vargas Camilo. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Agronomia) - Universidade Evangélica de Goiás, Goiás, 2018.
- SWETANSHU et al. A systematic overview on treatment towards endocrine disruptors. *Sustainable Energy Technologies And Assessments*, [S.L.], v. 53, p. 102688, out. 2022.
- WANG, Jing et al. High-surface-area porous carbons produced by the mild KOH activation of a chitosan hydrochar and their CO₂ capture. *New Carbon Materials*, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 1081-1090, dez. 2021.