



EFEITO DE RAMPAS DE AQUECIMENTO EM BIOCARVÕES MODIFICADOS COM NaOH PARA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA

Maria E. O. Salles¹; Maria E. A. Barboza¹; João A. T. Barboza¹; Guilherme M. D. Ferreira¹

¹Group of Materials, Interfaces, and Solutions (MatIS), Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal University of Lavras, Campus Universitário, PO Box 3037, Lavras - MG, Brazil.

salles.maria1010@gmail.com

Palavras-Chave: Contaminantes emergentes; Modificação alcalina; Resíduos agrícolas.

Introdução

A agroindústria é responsável pela geração de grandes volumes de resíduos lignocelulósicos, cujo descarte inadequado provoca impactos ambientais relevantes (Ellen et al., 2020; Marzo et al., 2019). Entre esses materiais, o pseudocaule da bananeira destaca-se pela elevada disponibilidade e pelo baixo aproveitamento, apesar de representar a maior fração da biomassa da planta (Fernandes et al., 2013; Kumar; Singh; Korstad, 2017). Devido à sua composição rica em celulose, hemicelulose e lignina, esse resíduo apresenta elevado potencial para conversão em materiais adsorventes de maior valor agregado (Kumar et al., 2022; Pimentel; Andrade; Dias Júnior, 2018).

Nos últimos anos, biocarvões produzidos a partir de resíduos agroindustriais têm recebido atenção devido à sua aplicação na remoção de contaminantes emergentes, incluindo fármacos presentes em ambientes aquáticos (Luo et al., 2016; Saraugi et al., 2025). As propriedades físico-químicas desses materiais dependem diretamente das condições de pirólise e de tratamentos químicos aplicados à biomassa (Cazetta et al., 2011; Huang et al., 2023). Entre as estratégias de modificação, o tratamento alcalino com NaOH destaca-se por favorecer o desenvolvimento de porosidade, aumento da área superficial e formação de grupos funcionais (Lee et al., 2003; Yan et al., 2025). Além disso, o aquecimento progressivo e etapas intermediárias de temperatura no processo de pirólise podem influenciar significativamente a decomposição das frações lignocelulósicas e, consequentemente, as características adsorptivas finais do material (Cheng; Wang, 2017; Singh et al., 2022).

A tetraciclina (TC), antibiótico amplamente utilizado na medicina humana e veterinária, é considerada um contaminante emergente de preocupação ambiental devido à sua elevada persistência, baixa biodegradabilidade e potencial de promover resistência antimicrobiana (Castillo-Vargas et al., 2025; Liu et al., 2025). Estudos recentes demonstram elevada eficiência de biocarvões modificados na adsorção desse composto (Jiang et al., 2025; Wang et al., 2020). Entretanto, ainda são escassos os trabalhos que avaliam conjuntamente os efeitos da modificação alcalina e de etapas de aquecimento durante o processo de pirólise sobre as propriedades físico-químicas e adsorptivas de biocarvões obtidos a partir de pseudocaule de bananeira.

Dessa forma, este estudo propõe a produção de biocarvões modificados com NaOH a partir do pseudocaule da bananeira utilizando diferentes perfis térmicos escalonados. Os



materiais foram caracterizados por FTIR, grupos ácidos e básicos e pH_{PCZ} , além de avaliados quanto à adsorção de tetraciclina por meio de estudos do efeito do pH, cinética e isoterma.

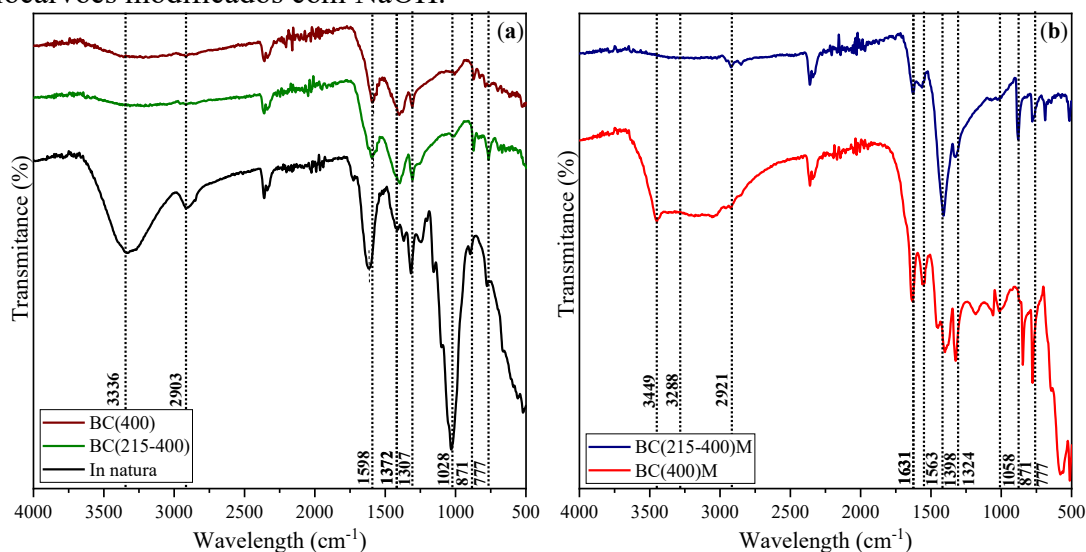
Material e Métodos

Resíduos de pseudocaule de bananeira (*Musa spp.*) foram coletados em Caldas, Minas Gerais, Brasil, lavados, secos a 60 °C por 72 h, triturados e peneirados (0,15-0,25 mm). Parte da biomassa foi submetida a pré-tratamento alcalino com solução de NaOH 0,23 mol L⁻¹, na proporção sólido/líquido de 1:10 (m/v), permanecendo em contato por 20 h à temperatura ambiente. Após o tratamento, o material foi novamente seco a 60 °C por 24 h. A análise termogravimétrica (TGA) da biomassa in natura foi realizada sob atmosfera de N₂ para definição das temperaturas de pirólise. As biomassas tratadas e não tratadas foram então carbonizadas em mufla, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e tempo de residência de 1 h. Foram empregadas duas rotas térmicas: pirólise direta a 400 °C, originando os biocarvões BC(400) e BC(400)M; e pirólise escalonada com estágio intermediário a 215 °C seguido de aquecimento até 400 °C, produzindo BC(215-400) e BC(215-400)M. O sufixo “M” refere-se aos materiais submetidos ao pré-tratamento alcalino com NaOH. Após a carbonização, os biocarvões foram triturados e peneirados (<0,25 mm), sem realização de lavagem pós-pirólise. Os biocarvões foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), titulação condutométrica e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). As análises de ATR-FTIR foram realizadas na faixa de 400-4000 cm⁻¹, enquanto a estabilidade térmica foi avaliada por TGA sob atmosfera de nitrogênio até 900 °C. Os grupos funcionais ácidos e básicos foram determinados por titulação condutométrica utilizando soluções padronizadas de HCl e NaOH. O pH_{PCZ} foi obtido pelo método de adição de sólido em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ com pH inicial variando de 2,0 a 12,0. A influência do pH na adsorção de tetraciclina (TC) foi avaliada utilizando soluções de 50 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH (4, 6, 8 e 10), ajustados com HCl ou NaOH. Aproximadamente 10 mg dos biocarvões modificados BC(400)M e BC(215-400)M foram adicionados a 10 mL das soluções, mantendo-se contato por 24 h. Após centrifugação, a concentração residual de TC foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Os estudos cinéticos foram conduzidos empregando 10 mg de biocarvão em 10 mL de solução de TC (50 mg L⁻¹) tamponada em pH 6, sob agitação constante (120 rpm) a 25 °C, com tempos variando de 10 a 2160 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando soluções de TC com concentrações entre 10 e 400 mg L⁻¹, em pH 6, com e sem sistema tampão. As suspensões permaneceram sob agitação a 25 °C por 36 h, sendo posteriormente centrifugadas e analisadas por UV-Vis. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR (Figura 1) revelam as alterações estruturais da biomassa in natura e dos biocarvões produzidos sob diferentes condições de pirólise, com e sem pré-tratamento com NaOH.

Figura 1. Espectro de FTIR dos materiais: (a) BC (400), BC (215-400), e biomassa in natura; e (b) biocarvões modificados com NaOH.



Os espectros de FTIR evidenciaram alterações estruturais significativas após a pirólise e o pré-tratamento alcalino. A biomassa in natura apresentou uma banda larga em 3336 cm^{-1} , associada aos grupos hidroxila de celulose e hemicelulose. Após a carbonização, essa banda desapareceu na maioria das amostras, permanecendo apenas em BC(400)M, indicando preservação parcial de grupos hidroxila favorecida pelo meio alcalino. As bandas em 2921 e 2850 cm^{-1} , relacionadas às vibrações C-H alifáticas, foram observadas nos materiais modificados, sugerindo a permanência de estruturas lignocelulósicas residuais. Já a banda de carbonila (C=O) presente na biomassa desapareceu após a pirólise, indicando decomposição térmica de grupos carboxílicos, ésteres e cetonas. Em contrapartida, bandas associadas a ligações aromáticas C=C foram mantidas nos biocarvões modificados, evidenciando maior aromatização e estabilização estrutural em condições alcalinas. Os materiais tratados com NaOH apresentaram bandas entre $1550\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ e $1398\text{--}1409\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a grupos carbonato/carboxilato e associadas à formação de trona, posteriormente confirmada por XRD. Além disso, bandas entre $871\text{--}777\text{ cm}^{-1}$ indicaram vibrações aromáticas fora do plano, confirmando o aumento da aromaticidade da matriz carbonácea. A banda relacionada às ligações C-O-C de polissacarídeos foi preservada apenas em BC(400)M, sugerindo menor degradação das estruturas celulósicas nessa condição.

A Tabela 1 mostra a determinação do pH_{PCZ} e titulação condutométrica dos grupos funcionais ácidos e básicos.

Valores de pH_{PCZ} e grupos funcionais superficiais ácidos e básicos dos biocarvões.

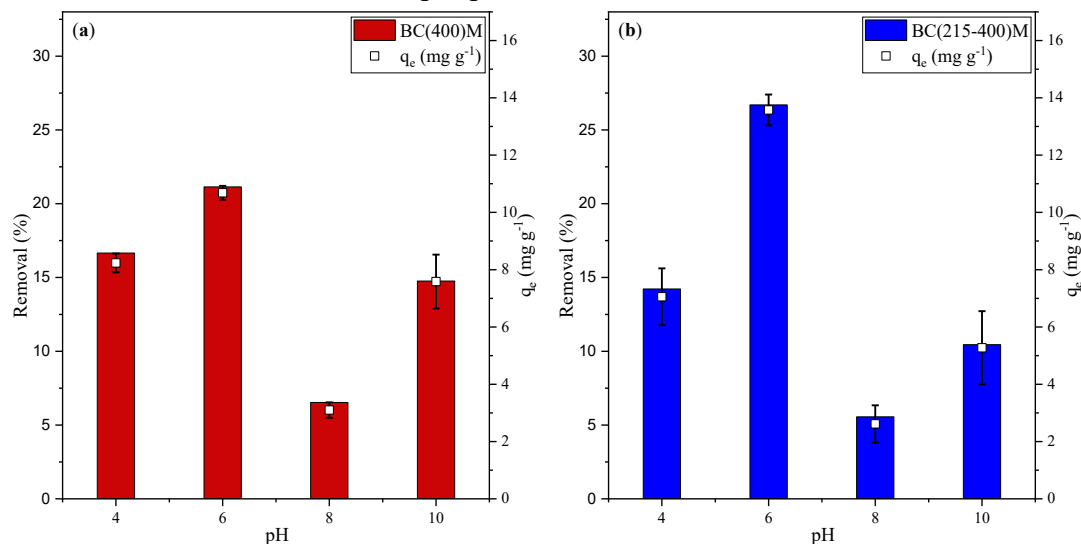
Sample	pH_{PCZ}	$n_{\text{acid}}\text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{basic}}\text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$n_{\text{total}}\text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$
In natura	7.1	-	-	-
BC 400	10.0	2.6	2.9	5.5
BC 400M	10.4	2.4	6.8	9.2
BC 215-400	9.9	2.4	2.9	5.3
BC 215-400M	11.7	1.7	6.8	8.5



A química superficial dos biocarvões foi avaliada por determinação do pH_{PCZ} e titulação condutométrica dos grupos funcionais ácidos e básicos. A pirólise promoveu aumento do pH_{PCZ} em relação ao material *in natura* (7,1), atingindo valores de 10,0 para BC400 e 9,9 para BC215-400. Os materiais não modificados apresentaram densidades de grupos ácidos de 2,6 e 2,4 mmol g⁻¹ e grupos básicos de 2,9 mmol g⁻¹. Após a modificação alcalina, os biocarvões apresentaram aumento do pH_{PCZ} para 10,4 (BC400M) e 11,7 (BC215-400M), além de maior densidade de grupos básicos superficiais (6,8 mmol g⁻¹). A concentração de grupos ácidos variou entre 2,4 e 1,7 mmol g⁻¹, resultando em concentrações totais de grupos funcionais de 9,2 e 8,5 mmol g⁻¹ para BC400M e BC215-400M, respectivamente. Esses resultados indicam que o tratamento alcalino favoreceu a formação de grupos básicos oxigenados, aumentando o caráter alcalino da superfície dos materiais.

A adsorção de tetraciclina (TC) pelos biocarvões modificados com NaOH foi fortemente influenciada pelo pH da solução (Figura 2), devido à relação entre a química superficial dos adsorventes e a especiação da TC em meio aquoso. A tetraciclina apresenta comportamento anfótero, existindo predominantemente na forma catiônica em pH abaixo de 3,3, zwitteriônica entre pH 3,3 e 7,7 e aniônica em meio alcalino. Os biocarvões apresentaram valores de pH_{PCZ} superiores a 10, indicando superfície predominantemente positiva na maior parte da faixa de pH avaliada.

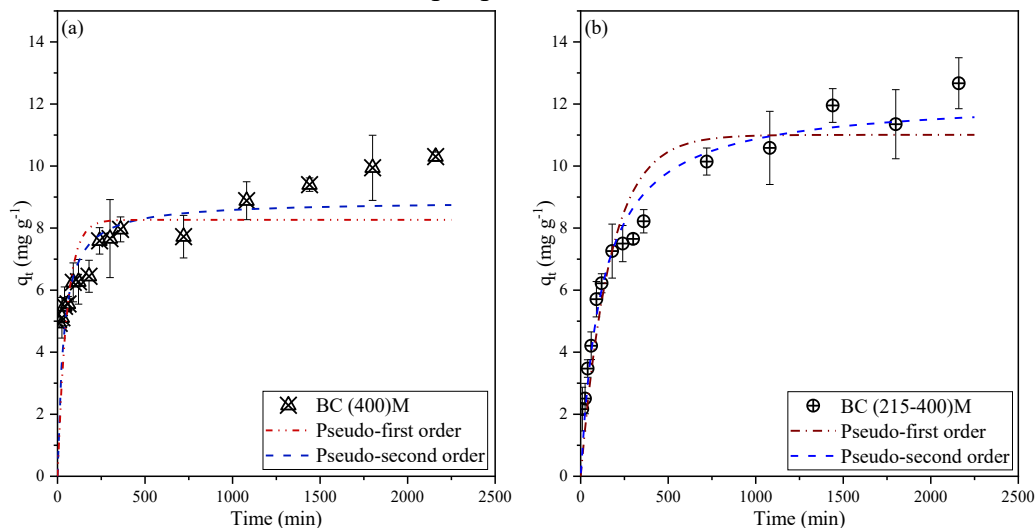
Figura 2. Efeito do pH na adsorção de TC. Condições: concentração inicial de TC = 50 mg L⁻¹; pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 1,0 g L⁻¹; temperatura de 25 °C e agitação de 120 rpm por 24 h.



Maior adsorção foi observada em pH 6,0, atingindo 10,7 mg g⁻¹ para BC(400)M e 13,61 mg g⁻¹ para BC(215-400)M, faixa em que predomina a espécie zwitteriônica da tetraciclina (TC). Nessas condições, a adsorção é favorecida pela combinação de atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interações π - π entre os domínios aromáticos do biocarvão e a estrutura conjugada da TC. O melhor desempenho do BC(215-400)M foi associado à sua maior área superficial e funcionalidade superficial. Com o aumento do pH acima de 6,0, observou-se redução da adsorção devido à desprotonação progressiva da TC e à diminuição das interações eletrostáticas favoráveis. Em pH 8,0, a adsorção diminuiu para ambos os materiais, comportamento relacionado ao predomínio de espécies aniônicas da TC e à menor contribuição das interações dependentes de carga. Apesar disso, ligações de hidrogênio e interações π - π continuaram contribuindo para o processo adsorptivo. Em pH 10,0, foi observada recuperação parcial da adsorção para alguns materiais, possivelmente associada a interações mediadas por cátions, como ponte catiônica ou associações cátion- π envolvendo espécies residuais de Ca²⁺ e Na⁺. De forma geral, os resultados indicam que a adsorção não depende exclusivamente de atração eletrostática, mas também da heterogeneidade superficial, presença de grupos oxigenados, domínios aromáticos, acessibilidade dos poros e interações mediadas por íons.

Os dados de cinética de adsorção da TC pelos materiais BC(400)M e BC(215-400)M são apresentados na Figura 3.

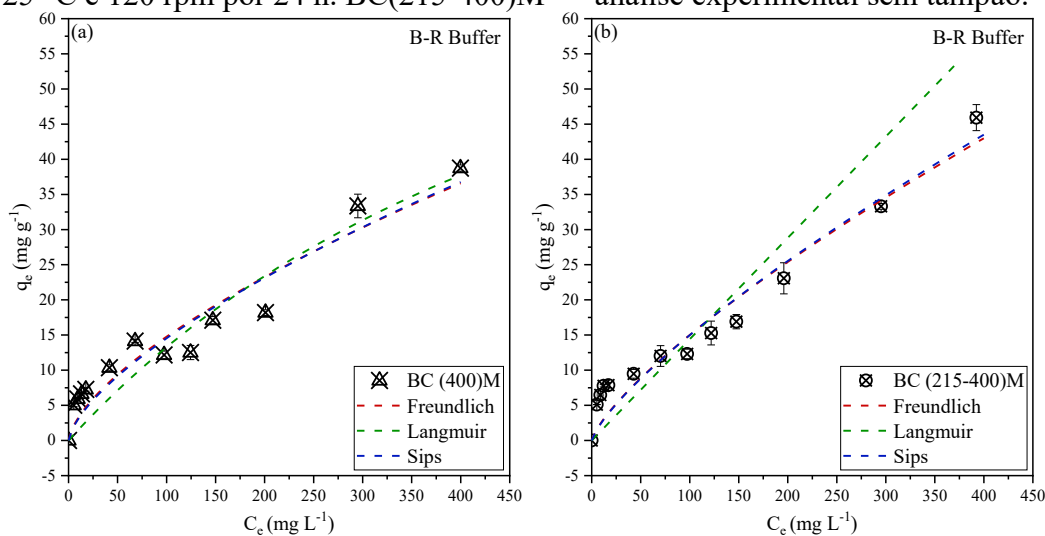
Figura 3. Cinética de adsorção de TC nos biocarvões. Condições: concentração inicial de TC = 50 mg L⁻¹; pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 1,0 g L⁻¹; temperatura de 25 °C e agitação de 120 rpm por 10-2160 min.

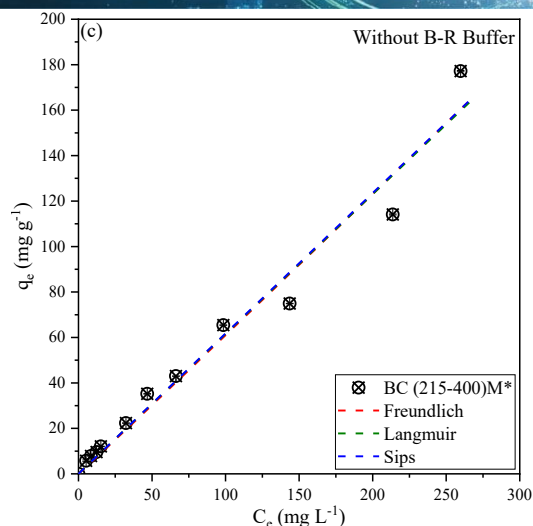


Para o BPC(215-400)M, o transporte da TC dissolvida na solução para a interface ocorreu em aproximadamente 12 horas de contato, com equilíbrio no valor máximo de q_t de $11,34 \pm 1,02$ mg g⁻¹. Já para o BPC(400)M, o equilíbrio foi atingido após 18 horas de contato, apresentando valor máximo de q_t de $9,63 \pm 0,99$ mg g⁻¹.

As isotermas de adsorção dos biocarvões estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4. Isotermas de adsorção de TC nos biocarvões. Condições: concentração inicial de TC = 10-400 mg L⁻¹; pH = 6,0; dosagem do adsorvente = 1,0 g L⁻¹; temperatura de 25 °C e 120 rpm por 24 h. BC(215-400)M* = análise experimental sem tampão.





As isotermas tamponadas foram utilizadas para avaliar a afinidade intrínseca dos biocarvões sob condições controladas de pH, enquanto o sistema sem tamponamento permitiu avaliar a adsorção em água sem ajuste de pH. De acordo com a classificação de Giles, os sistemas tamponados apresentaram isotermas do tipo L, indicando interações favoráveis entre a tetraciclina (TC) e os biocarvões, enquanto o sistema sem tamponamento apresentou tendência ao comportamento do tipo C em parte da faixa de concentração. O sistema sem tampão utilizando BC(215-400)M apresentou comportamento aproximadamente linear e maior capacidade máxima experimental de adsorção ($q_{\max} = 177,1 \text{ mg g}^{-1}$) em comparação aos sistemas tamponados, que apresentaram $q_{\max}$ de $38,7 \text{ mg g}^{-1}$ para BC(400)M e $45,9 \text{ mg g}^{-1}$ para BC(215-400)M. Esses resultados indicam que o tampão do meio reduziu a capacidade aparente de adsorção ao manter elevada força iônica no meio, enquanto o sistema sem ajuste de pH refletiu a máxima capacidade operacional do material.

Conclusões

Os resultados demonstraram que o pré-tratamento alcalino com NaOH e a aplicação de diferentes rotas de pirólise influenciaram significativamente as propriedades estruturais e adsorptivas dos biocarvões obtidos a partir do pseudocaule de bananeira. As análises de FTIR evidenciaram maior aromatização da matriz carbonácea, formação de grupos funcionais básicos e presença de estruturas minerais associadas ao tratamento alcalino. Além disso, os materiais modificados apresentaram aumento do pH_{PCZ} e maior densidade de grupos básicos superficiais, indicando intensificação do caráter alcalino da superfície. Os estudos de adsorção mostraram forte influência do pH na remoção de tetraciclina, com melhor desempenho em pH 6,0, condição em que predominam interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações π - π . Entre os materiais avaliados, o BC(215-400)M apresentou maior capacidade adsorptiva e equilíbrio mais rápido, evidenciando o efeito positivo da pirólise escalonada associada ao tratamento com NaOH sobre a acessibilidade dos sítios ativos e a funcionalidade superficial. As isotermas indicaram comportamento favorável de adsorção da tetraciclina pelos biocarvões, destacando-se o sistema sem tamponamento com BC(215-400)M, que apresentou capacidade máxima experimental de $177,1 \text{ mg g}^{-1}$. De forma geral, os resultados



confirmam o potencial do pseudocaule de bananeira como precursor sustentável para produção de biocarvões adsorventes aplicados à remoção de contaminantes emergentes em sistemas aquosos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecem também à Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Química, ao Laboratório de Inorgânica, ao Laboratório do Grupo de Materiais, Interfaces e Soluções (MATIS) pelo suporte técnico e infraestrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

Referências

CASTILLO-VARGAS, Dariel A. *et al.* Biochar-Based Electrochemical Degradation System for Removing Pharmaceutical Pollutants from Aqueous Media as Potential Wastewater Treatment. **Water (Switzerland)**, v. 17, n. 5, 1 mar. 2025.

CAZETTA, André L. *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117–125, 15 out. 2011.

CHENG, Xu; WANG, Biao. Yield, composition, and property of biochar obtained from the two-step pyrolysis of rice husk impregnated with boric acid. **Energies**, v. 10, n. 11, 1 nov. 2017.

ELLEN, Isadora *et al.* Vantagens e possibilidades do reaproveitamento de resíduos agroindustriais. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v. 1, n. 2675–2530, p. 55–79, 8 set. 2020.

FERNANDES, Eveline Ribas Kasper *et al.* Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 603–608, 2013.

HUANG, Bingyuan *et al.* Enhanced adsorption capacity of tetracycline on porous graphitic biochar with an ultra-large surface area. **RSC Advances**, v. 13, n. 15, p. 10397–10407, 3 abr. 2023.

JIANG, Huating *et al.* Calcium carbonate self fixed crayfish shell composite biochar for removing tetracycline from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 711, 20 abr. 2025.

KUMAR, Dipesh; SINGH, Bhaskar; KORSTAD, John. Utilization of lignocellulosic biomass by oleaginous yeast and bacteria for production of biodiesel and renewable diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

KUMAR, V. Santhana *et al.* Recycling banana pseudostem waste as a substrate for microalgae biofilm and their potential in arsenic removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 367, 20 set. 2022.



LEE, Se Han *et al.* Calcium accumulation on activated carbon deteriorates synthetic organic chemicals adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 19, p. 4631–4636, 2003.

LIU, Di *et al.* Removal of tetracycline with grape leaves–based biochar: adsorption properties and mechanism. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2025.

LUO, Shihe *et al.* Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 142–148, 1 mar. 2016.

MARZO, C. *et al.* Valorization of agro-industrial wastes to produce hydrolytic enzymes by fungal solid-state fermentation. **Waste Management and Research**, v. 37, n. 2, p. 149–156, 1 fev. 2019.

PIMENTEL, Caroline Tosetto; ANDRADE, Azarias Machado de; DIAS JÚNIOR, Ananias Francisco. Produção de pasta celulósica e papel do pseudocaule da bananeira (Musa sp). **Energia naa**, v. 33, n. 1, p. 31, 30 Maio 2018.

SARAUGI, Shristi Shefali *et al.* Advances in sustainable production of biochar and biochar-based nanocomposites: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, 10 jul. 2025.

SINGH, Sweta *et al.* An integrated two-step process of reforming and adsorption using biochar for enhanced tar removal in syngas cleaning. **Fuel**, v. 307, 1 jan. 2022.

WANG, Jianlong *et al.* Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview. **Science of the Total Environment**, 20 nov. 2020.

YAN, Qiangu *et al.* Highly effective lead removal by novel alkaline biochar prepared by pyrolysis of woody biomass impregnated with low-level NaOH. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 18, 1 maio 2025.