



Adsorção de poluentes de águas usando biochars preparados a partir de resíduos das podas da indústria vinícola

PEDRO MIGUEL TEIXEIRA GONÇALVES

Outubro de 2020

ADSORÇÃO DE POLUENTES DE ÁGUAS USANDO BIOCHARS PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUOS DAS PODAS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA

Departamento de Engenharia Química – Dissertação/Estágio
Outubro 2020

Orientadores:

Cristina Delerue-Matos

Manuela Moreira

Sónia Figueiredo

Autor: Pedro Miguel Teixeira Gonçalves

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química,
ramo opcional de Energia e Biorrefinaria.

(página propositadamente em branco)

Agradecimentos

Com a conclusão deste capítulo tão importante no meu desenvolvimento pessoal e académico, é imperativo o agradecimento a todos aqueles que contribuíram para que isto fosse possível.

Em primeiro lugar quero agradecer às minhas orientadoras, Doutora Cristina Delerue-Matos, Doutora Sónia Figueiredo e Doutora Manuela Moreira, pela orientação, pelo apoio, por toda a disponibilidade ao longo deste projeto e por todo o conhecimento que me transmitiram ao longo dos últimos meses. Foram sem dúvida fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Este trabalho recebeu suporte financeiro do projeto PTDC/BII-BIO/30884/2017- "BioreVinery: A biorefinery approach to valorize vineyard pruning waste using sustainable extraction and catalytic processes", financiado por fundos nacionais da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT)/Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do COMPETE 2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI-01-0145-FEDER-030884) e UIDB/50006/2020 com financiamento da FCT/MCTES, pelo qual agradeço.

À minha família, particularmente à minha mãe, por todo o incentivo ao longo dos anos, por ser o pilar do meu sucesso académico, pessoal e profissional e acima de tudo por sempre acreditar em mim. Obrigado por tornares isto possível.

À minha namorada, Ana, não pela ajuda com as formatações, mas por tanto mais. Por estar sempre do meu lado nesta caminhada, pela paciência, pela cooperação, e acima de tudo por nunca me deixar desistir.

Por último quero agradecer a todos aqueles que estiveram ligados direta ou indiretamente a este projeto.

(página propositadamente em branco)

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilizar biochars, preparados a partir de resíduos da indústria vinícola (podas da vinha), para o tratamento de águas residuais na remoção de micropoluentes. Os micropoluentes estudados foram a fluoxetina, um fármaco, e o pirimicarbe, um pesticida. Para a obtenção dos biochars foram testadas diferentes condições de pirólise, tais como o tempo e temperatura.

Das condições de pirólise testadas, a temperatura de 375°C com uma rampa de aquecimento e um tempo de patamar de 15 minutos foi a que resultou em materiais com melhores propriedades de adsorção. Após a seleção das melhores condições de pirólise, efetuaram-se ensaios de cinética, equilíbrio e influência do pH, para todos os sistemas em estudo. Para os sistemas biochar e material bruto (MB) – fluoxetina o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo – 1ª ordem. Relativamente aos sistemas biochar e MB – pirimicarbe, o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-2ª ordem. Tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios de cinética o tempo de ensaio utilizado para os estudos de equilíbrio foi de 120 minutos.

Nos ensaios de equilíbrio verificou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou a todos os sistemas à exceção do biochar – fluoxetina que apresentou um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. O sistema MB – fluoxetina apresentou um valor de capacidade de adsorção em equilíbrio de 2,58 mg/g, enquanto que o biochar-fluoxetina para a mesma concentração de equilíbrio (0,88 mg/L) apresenta uma capacidade de 3,00 mg/g. Para a mesma concentração de equilíbrio (10,57 mg/L) o sistema biochar – pirimicarbe apresentou uma capacidade de 0,56 mg/g, enquanto que para o sistema MB – pirimicarbe foi de 0,44 mg/g.

Relativamente à influência do pH, na adsorção dos poluentes em estudo verificou-se que nos sistemas biochar e MB – fluoxetina não há um efeito significativo na capacidade de adsorção. Relativamente ao sistema biochar – pirimicarbe, verificou-se que para o biochar a gama ótima de trabalho é entre 4,53 e 9,00. No caso do MB - pirimicarbe, a gama ótima verificou-se para valores de pH entre 4,53 e 5,00.

Palavras-chave: Podas das videiras, biochar, fluoxetina, pirimicarbe, adsorção, valorização de resíduos.

(página propositadamente em branco)

Abstract

The present work was focused on the valorization of byproducts of the winery industry (namely vine canes) by its conversion into biochars for the removal of micropollutants in wastewater. The micropollutants studied were fluoxetine, a pharmaceutical, and pirimicarb, a pesticide. To produce biochars different pyrolysis conditions, such as time and temperature, were studied.

From the tested pyrolysis conditions, the one with a temperature of 375°C, with a heating ramp and residence time of 15 minutes was the one which resulted in materials with best adsorption properties. After choosing the best pyrolysis conditions, kinetic and equilibrium studies, as well as the evaluation of the pH influence were performed for all the systems. Regarding the systems biochar and raw material (RM) – fluoxetine, the kinetic model with a better adjustment was the pseudo – 1st order. For the systems biochar and RM – pirimicarb, the kinetic model with a better adjustment was the pseudo – 2nd order. Considering the results obtained in the kinetic studies, the time selected for the equilibrium studies was 120 minutes.

The Freundlich model provided the best adjustment in the equilibrium studies for all systems except for biochar – fluoxetine, which was better fitted by Langmuir model. The system RM – fluoxetine presented an equilibrium adsorption capacity of 2.58 mg/g, while the biochar – fluoxetine, for the same equilibrium concentration (0.88 mg/L) revealed a capacity of 3.00 mg/g. For the same equilibrium concentration (10.57 mg/L) the system biochar – pirimicarb had an adsorption capacity of 0.56 mg/g, while the system RM – pirimicarb presented 0.44 mg/g.

Regarding the pH influence on the adsorption, it was observed that in the systems biochar and RM – fluoxetine the pH did not have significant effect in the adsorption capacity. For the system biochar – pirimicarb the optimum range of pH was between 4.53 and 9.00, and for the system RM – pirimicarb the optimum range of pH values was between 4.53 and 5.00.

Despite the expected differences between biochar and RM, in practical terms it may not be cost effective to perform pyrolysis to increase the adsorption capacity.

Key words: Vine canes, biochar, fluoxetine, pirimicarb, adsorption, residues valorization.

(página propositadamente em branco)

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização.....	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização do trabalho	3
2. Indústria Vinícola	5
2.1. Caracterização do setor vinícola.....	5
2.2. Resíduos do setor vinícola.....	5
2.3. Valorização dos resíduos da poda das vinhas	6
3. Biochars.....	9
3.1. Descrição	9
3.2. Valorização da biomassa vegetal	10
3.2.1. Pirólise	10
3.2.2. Gasificação.....	11
4. Poluição Ambiental.....	13
4.1. Problemática dos pesticidas no meio ambiente	13
4.2. Problemática dos fármacos no meio ambiente	14
4.3. Tratamento de Águas Residuais	16
4.3.1. Tratamentos Convencionais.....	16
4.3.2. Tratamento avançado – Adsorção	18
5. Adsorção	19
5.1. Adsorção Física	19
5.2. Adsorção Química	20
5.3. Parâmetros que influenciam a adsorção.....	20
5.4. Cinética de Adsorção	21
5.4.1. Modelo Cinético de Pseudo-1ª Ordem	22
5.4.2. Modelo Cinético de Pseudo-2ª Ordem	22
5.5. Equilíbrio de Adsorção	23
5.5.1. Modelo de <i>Langmuir</i>	24
5.5.2. Modelo de <i>Freundlich</i>	24
6. Estado de Arte	27
7. Materiais e métodos	33
7.1. Adsorventes.....	33

7.2. Poluentes e reagentes utilizados.....	33
7.3. Quantificação dos poluentes por HPLC	34
7.3.1. Método de Análise da Fluoxetina.....	34
7.3.2. Método de Análise do Pirimicarbe	35
7.4. Estudo da interferência da matriz.....	36
7.5. Ensaio de Pirólise	36
7.6. Ensaio Preliminares	37
7.7. Ensaio de cinética	37
7.8. Ensaio de equilíbrio	38
7.9. Estudo da influência do pH.....	39
7.10. Análise de Dados.....	40
8. Resultados e Discussão	41
8.1. Quantificação dos poluentes por HPLC	41
8.1.1. Fluoxetina	41
8.1.2. Pirimicarbe	42
8.2. Estudo da Interferência da matriz	43
8.2.1 Fluoxetina	43
8.2.2 Pirimicarbe.....	44
8.3. Pirólise	45
8.4. Ensaio Preliminares	46
8.4.1. Fluoxetina	46
8.4.2. Pirimicarbe.....	48
8.5. Produção de biochar nas condições mais favoráveis	49
8.6. Ensaio de cinética	50
8.6.1. Estudos de cinética – Fluoxetina.....	51
8.6.1.1. Sistema Biochar - Fluoxetina.....	51
8.6.1.2. Sistema Material Bruto - Fluoxetina	52
8.6.2. Estudo de cinética – Pirimicarbe.....	54
8.6.2.1. Sistema Biochar - Pirimicarbe.....	54
8.6.2.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe	56
8.7. Ensaio de Equilíbrio.....	57
8.7.1. Estudos de Equilíbrio – Fluoxetina	58
8.7.1.1. Sistema Biochar - Fluoxetina.....	58

8.7.1.2. Sistema Material Bruto - Fluoxetina	59
8.7.2. Estudos de Equilíbrio – Pirimicarbe.....	61
8.7.2.1. Sistema Biochar – Pirimicarbe.....	61
8.7.2.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe	62
8.8. Estudo da Influência do pH	64
8.8.1. pH_{PCZ}	64
8.8.2. Influência do pH – Fluoxetina	66
8.8.2.1. Sistema Biochar - Fluoxetina.....	66
8.8.2.2. Sistema Material Bruto – Fluoxetina.....	67
8.8.3. Influencia do pH – Pirimicarbe.....	69
8.8.3.1. Sistema Biochar - Pirimicarbe.....	69
8.8.3.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe	70
8.9. Comparação com literatura.....	72
9. Conclusões e propostas para trabalhos futuros.....	75
10. Bibliografia.....	79
Anexos.....	85

(página propositadamente em branco)

Índice de tabelas:

Tabela 6.1- Resultados reportados na literatura para a adsorção de diferentes contaminantes utilizando diferentes fontes de biomassa [1]	28
Tabela 6.2 – Parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir (q_{max} e k_L) para diferentes contaminantes utilizando diferentes tipos de biomassa preparadas em diferentes condições de pirólise [3]	29
Tabela 6.3 - Parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir (q_{max} e k_L) para adsorção do paracetamol e da cafeína utilizando resíduos da poda da videira como adsorvente [3].	30
Tabela 6.4 - Parâmetros de equilíbrio Langmuir e Freundlich para a adsorção de Fluoxetina [5].	30
Tabela 7.1 - Propriedades físicas e químicas do pirimicarbe e do cloridrato de fluoxetina.	33
Tabela 7.2 – Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação da fluoxetina.	34
Tabela 7.3 - Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação do pirimicarbe.	35
Tabela 8.1 - Rendimento de biochar produzido para as diferentes condições de pirólise. 45	
Tabela 8.2 - Resultados dos ensaios de pirólise relativos à produção de biochar para realização dos estudos de adsorção.....	50
Tabela 8.3 - Valores dos parâmetros obtidos para o modelo cinético aplicado na adsorção da fluoxetina pelo biochar.	52
Tabela 8.4 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção da fluoxetina pelo material bruto.	54
Tabela 8.5 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo biochar.	56
Tabela 8.6 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo material bruto.	57
Tabela 8.7 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina pelo biochar.	59
Tabela 8.8 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina pelo material bruto.	60
Tabela 8.9 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo biochar.	62
Tabela 8.10 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo material bruto.	63
Tabela 8.11 - Comparação da capacidade de adsorção para diferentes pesticidas utilizando diferentes adsorventes.	72
Tabela 8.12 Comparação da capacidade de adsorção para a fluoxetina utilizando diferentes adsorventes.	73

(página propositadamente em branco)

Índice de figuras:

Figura 4.1 - Evolução da utilização de pesticidas por área de cultivo [22].....	13
Figura 4. 2 - Estrutura do pirimicarbe [25].	14
Figura 4.3 - Dose diária por milho de pessoas (2013) [30].....	15
Figura 4.4 - Estrutura da fluoxetina[31].....	16
Figura 8.1 Cromatogramas das soluções padrão de fluoxetina utilizadas para construção da curva de calibração.....	41
Figura 8.2 - Cromatogramas das soluções padrão de pirimicarbe utilizadas para construção da curva de calibração.	42
Figura 8.3 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para a solução padrão de fluoxetina (linha azul) e para o ensaio sem poluente para os tempos entre 1 e 120 minutos.	43
Figura 8.4 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para a solução padrão de pirimicarbe (linha preta) e para o ensaio sem poluente para os tempos entre 1 e 120 minutos.	44
Figura 8.5 - Resultados dos ensaios preliminares para a adsorção da fluoxetina em solução aquosa para os diferentes adsorventes testados.	46
Figura 8.6 - Percentagem de remoção obtida nos ensaios preliminares de adsorção da fluoxetina para os diferentes adsorventes testados.	47
Figura 8.7 - Resultados dos ensaios preliminares para a adsorção do pirimicarbe em solução aquosa para os diferentes adsorventes testados.	48
Figura 8.8 – Percentagem de remoção obtida nos ensaios preliminares de adsorção do pirimicarbe para os diferentes adsorventes testados.	48
Figura 8.9 - Estudo de cinética para o sistema biochar-fluoxetina.....	51
Figura 8.10 - Estudo de cinética para o sistema material bruto-fluoxetina.....	53
Figura 8.11 - Estudo de cinética para o sistema biochar – pirimicarbe.	55
Figura 8.12 - Estudo de cinética para o sistema material bruto – pirimicarbe.....	56
Figura 8.13 - Estudo de equilíbrio para o sistema biochar – fluoxetina.	58
Figura 8.14 - Estudo de equilíbrio para o sistema material bruto – fluoxetina.	59
Figura 8.15 - Estudo de equilíbrio para o sistema biochar – pirimicarbe.	61
Figura 8.16 - Estudo de equilíbrio para o sistema material bruto – pirimicarbe.....	63
Figura 8.17- Determinação do pH no ponto de carga zero para o biochar.	64
Figura 8.18 - Determinação do pH no ponto de carga zero para o material bruto.	65
Figura 8.19 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar – fluoxetina (capacidade de adsorção).	66
Figura 8.20 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar –fluoxetina (percentagem de remoção).....	67
Figura 8.21 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto – fluoxetina (capacidade de adsorção).	68
Figura 8.22 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto – fluoxetina (percentagem de remoção).	68
Figura 8.23- Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema Biochar – Pirimicarbe (capacidade de adsorção).....	69

Figura 8.24 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar –pirimicarbe (percentagem de remoção).....	70
Figura 8.25- Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto - pirimicarbe (capacidade de adsorção).	71
Figura 8.26 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto - pirimicarbe (percentagem de remoção).....	71

Lista de Abreviaturas e Siglas

Acetilcolina – Ach

Acetilcolinesterase – AChE

C_e – concentração de equilíbrio

EU – European Union

IBM – Iberomassa Florestal

k_1 – Constante cinética de reação de pseudo - 1^a ordem

k_2 – Constante cinética de reação de pseudo - 2^a ordem

k_F – Constante de *Freundlich*

k_L – Constante de *Langmuir*

L.D. – Limite de deteção

L.Q. – Limite de quantificação

Material Bruto – MB

n – Representa a constante do equilíbrio de adsorção

pH_{pcz} – pH no ponto de carga zero

q_e – Capacidade de adsorção do material

q_{max} – Capacidade máxima de adsorção

QQR – Qui quadrado reduzido

q_t – Capacidade de adsorção para um determinado tempo

R^2 – Coeficiente de determinação

SQR – Soma dos quadrados residuais

t – Tempo

(página propositadamente em branco)

1. Introdução

1.1. Contextualização

O elevado crescimento populacional verificado nas últimas décadas originou a crescente industrialização das práticas agrícolas. A utilização de fertilizantes revela-se necessária no sentido de maximizar as produções agrícolas, e aliada a estas produções o uso de pesticidas como forma de controlar pragas e doenças torna-se inevitável. Por sua vez, o aumento da utilização destes produtos poderá refletir-se na contaminação dos produtos agrícolas e também do meio envolvente [1], resultando num risco quer para a saúde humana e animal, quer para o meio ambiente (contaminação das águas e solos). De forma a controlar a utilização destes pesticidas, diferentes organizações, tal como a Direção Geral de Alimentação e Veterinária, estabelecem e monitorizam os limites máximos de resíduos gerados associados à utilização de pesticidas [2].

Resultante também do aumento populacional, e acompanhado pelo desenvolvimento da medicina, tem-se verificado um enorme aumento no consumo de fármacos. De entre estes destaca-se o crescente consumo de antidepressivos, por parte da população em geral, que tem como consequência um aumento da sua concentração nas águas residuais domésticas devido à sua eliminação através da urina e fezes, seja na forma original ou sob a forma de metabolitos. A não obrigatoriedade da sua monitorização, a falta de informação sobre os seus possíveis efeitos e a ausência de tecnologias de tratamento são alguns dos fatores que contribuem para que estes poluentes emergentes tenham merecido destaque nos últimos anos. No entanto, representam ainda compostos maioritariamente não regulados por legislação internacional ou nacional, cujos efeitos podem representar uma potencial ameaça para os ecossistemas e para a saúde humana. A presença destes compostos, ainda que em baixas concentrações, pode ter um impacto negativo nos ecossistemas [3].

Os métodos convencionais de tratamento de águas e águas residuais têm-se revelado pouco eficientes na remoção destes micropoluentes (pesticidas e fármacos), sendo necessário investigar métodos complementares e alternativos aos já existentes. A adsorção apresenta-se como um método promissor oferecendo vantagens como o baixo consumo energético e condições de operação simples, gerando quantidades mínimas ou não gerando resíduos que sejam prejudiciais para o ambiente [3]. Geralmente, a adsorção é realizada com recurso a carvão ativado, no entanto, devido ao seu elevado custo é um

processo que não apresenta viabilidade económica [4]. O uso do biochar (biomassa submetida a pirólise), produzido a partir de resíduos ou subprodutos de diversas indústrias bem como de resíduos de origem agroflorestal, apresenta-se como uma alternativa sustentável permitindo contornar a desvantagem económica do uso de carvões ativados. Alguns exemplos de materiais de baixo custo utilizados na produção de biochar são as podas de diferentes árvores de fruto e florestais [5].

Uma das principais indústrias agrícolas com elevado peso na economia Portuguesa, e por consequência com elevada produção de resíduos, é a vinicultura. Uma das atividades vinícolas que gera maior quantidade de resíduos é a poda. Em 2016, a quantidade de resíduos de poda produzidos correspondeu a $3,4 \times 10^5$ toneladas em Portugal [6]. Tradicionalmente, as hastes da videira são utilizadas como combustível (valorização energética) [7] ou como fertilizantes (valorização orgânica) [8]. Recentemente, foi demonstrado o seu potencial para serem usadas como matéria-prima na produção de biochar [5]. Tendo em consideração o que foi previamente exposto, o presente trabalho pretende investigar potenciais formas de valorização dos resíduos resultantes das podas das videiras através da produção de biochars e a sua utilização como material adsorvente para a eliminação de micropoluentes presentes em águas residuais.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da capacidade de adsorção de micropoluentes de águas usando biochars preparados a partir de resíduos das podas da indústria vinícola. Para isso, os resíduos da poda da indústria vinícola foram utilizados como material adsorvente em soluções aquosas contendo poluentes emergentes, fluoxetina e pirimicarbe, e foi estudada a viabilidade da sua utilização determinando se é ou não eficaz para a remoção dos poluentes em estudo. A capacidade de adsorção da biomassa foi estudada na sua forma bruta e após a sua conversão em biochar com recurso à pirólise.

Inicialmente, foi testada a influência do tempo e da temperatura de pirólise com o intuito de selecionar as condições ótimas, através da realização de ensaios preliminares de adsorção para os dois poluentes em estudo. Após seleção das condições ótimas de pirólise, foram realizados ensaios em sistema fechado e em contínuo que permitiram determinar qual a capacidade de adsorção dos poluentes, as isotérmicas de equilíbrio e a

influência do pH. Com este trabalho pretende-se identificar um material adsorvente em estudo com potencial para utilização como alternativa ao carvão ativado.

1.3.Organização do trabalho

O presente trabalho encontra-se dividido em 9 capítulos cujo conteúdo se descreve de seguida.

No capítulo 1 é feito um enquadramento do tema, objetivos a que o trabalho se propõe, bem como o método de organização do mesmo.

Nos capítulos 2 a 5 apresenta-se a revisão bibliográfica realizada de acordo com o tema em estudo. No capítulo 2 encontra-se uma caracterização da indústria vinícola, com foco nos resíduos provenientes da mesma e a sua valorização. O capítulo 3 aborda os principais métodos de produção de biochar, tais como a pirólise e a gaseificação. No capítulo 4 foi elaborado um enquadramento da atual poluição ambiental associada à utilização de pesticidas e ao crescente consumo de fármacos pela população. Neste capítulo serão também descritos os principais processos de tratamento de águas, desde os convencionais até aos mais avançados. O capítulo 5 centra-se no fenómeno que irá ser estudado em detalhe no presente trabalho, a adsorção. Este capítulo contém os fundamentos teóricos da adsorção química e física, refere os parâmetros que interferem na adsorção e descreve os modelos mais utilizados.

No capítulo 6 apresenta-se o estado da arte, referindo os estudos publicados sobre remoção de fármacos e pesticidas utilizando biochars (ou materiais adsorventes equivalentes).

No capítulo 7 é feita a descrição do planeamento experimental. Este capítulo descreve os métodos experimentais utilizados e os ensaios realizados no decorrer deste trabalho.

No capítulo 8 apresentam-se os resultados obtidos e a respetiva discussão/interpretação dos mesmos. E no capítulo 9 as principais conclusões e propostas para trabalho futuro.

(página propositadamente em branco)

2. Indústria Vinícola

2.1. Caracterização do setor vinícola

A indústria vinícola abrange as atividades de cariz agrícola relacionadas quer com a produção da uva e com a produção do vinho. A produção de vinho é uma das atividades com maior impacto na atualidade, e desta forma a quantidade de resíduos produzidos é igualmente significativa. Alguns dos produtos secundários gerados durante a produção de vinho podem ser utilizados em várias aplicações. Tendo em conta o panorama atual e a crescente preocupação com o meio ambiente têm sido procuradas soluções economicamente viáveis para o destino final destes resíduos [9].

A Europa é conhecida por ter os melhores vinhos do mundo. Esta fama é facilmente justificada pelo facto de 78% da área de vinha plantada na União Europeia (EU de *European Union*) ser destinada a vinhos de qualidade superior. Portugal integra com relevância a lista de maiores produtores de vinho na Europa. Em 2007, Portugal era a quarta maior área de vinha da EU (222.600 ha), num ranking liderado por Espanha (1.200.000 há), França (803.000 ha) e Itália (770.000 ha). A nível global, Portugal ocupa o quinto lugar ficando atrás dos Estados Unidos (380.000) [10].

2.2. Resíduos do setor vinícola

Produções agrícolas com o tipo de dimensões como a indústria vinícola geram enormes quantidades de resíduos, tais como caules, folhas, cascas de uva e grainhas, o bagaço, o engaço, que geralmente são reutilizados como fertilizantes ou descartados como resíduos. Além destes, as podas constituem um dos resíduos produzidos em maior quantidade. Geralmente, podem ser incorporados no solo agrícola evitando o uso de outros corretivos orgânicos, ou podem ser utilizados como biomassa para a produção de energia. Este tipo de aplicação tem sido incentivado por se tratar de uma fonte de energia sustentável. De facto, a diretiva Europeia 2009/28/EC incentiva à utilização de biomassa como uma fonte alternativa de energia, sendo que da descrição de resíduos agrícolas passíveis de serem designados por biomassa já fazem parte as cascas de uva, sementes, ramos e todos os resíduos provenientes da destilação [11].

De forma a estabelecer uma correlação entre a produção de uva e a quantidade de resíduos gerada, foi tido em conta um caso real de valorização de resíduos numa produção

italiana (*Cantine Stessoli*) onde se verificou que numa área de vinha de 21.440 ha foram produzidos 155.700 toneladas de uva e 178.696 toneladas de resíduos, sendo que cerca de 38% correspondem a hastes provenientes da poda das videiras [8]. No que diz respeito à produção nacional, estima-se que anualmente, após a época das vindimas se produzam entre 1,2 a 3,5 t/ha de resíduos resultantes da poda das videiras que são geralmente incinerados ou reintroduzidos no solo de forma a atuarem como um fertilizante de origem natural. Este subproduto e a sua gestão representa um problema tanto de cariz económico como ambiental para os produtores de vinho [12]. No presente trabalho os resíduos que serão estudados são provenientes das podas das vinhas, nomeadamente as hastes das videiras.

2.3. Valorização dos resíduos da poda das vinhas

De forma a valorizar os subprodutos gerados na indústria vinícola e de modo a utilizar processos eficientes que promovam a redução de resíduos gerados pela indústria, o setor vinícola tem vindo a utilizar métodos de valorização dos resíduos gerados no decorrer do processo de produção de vinho que se inicia com as podas da videira [9]. Uma das possibilidades de valorização é a produção de *vinasse*. As águas residuais que se formam no decorrer da destilação de borras da uva e do engaço são denominadas de *vinasse* e são caracterizadas por elevado teor de sólidos compostos maioritariamente por leveduras mortas, polpa de uva, sementes e cascas de uva. A *vinasse* refere-se aos resíduos resultantes da destilação. Estes resíduos depositam-se nos reservatórios onde é realizada a destilação sendo depois removidos. Uma particularidade deste tipo de resíduos é o seu elevado teor em microrganismos que caso não seja devidamente processado poderá gerar impactos negativos no meio ambiente. Estes resíduos, apesar de serem muitas vezes aplicados em nutrição animal, não trazem grande vantagem quando usados para essa finalidade uma vez que as leveduras presentes não contêm um elevado teor nutricional tornando-se inviável para este tipo de aplicação [9]. Outra aplicação para a *vinasse* é a recuperação de ácido tartárico pela adição de CaCl_2 [13] e também a sua utilização para a neutralização de fungos e supressão do seu crescimento [14]. Outros estudos também apontam a *vinasse* como um bom material para ser usado como fertilizante na agricultura, onde se verifica que a adição deste subproduto se revela benéfico no crescimento de plantas [15].

Relativamente às podas da videira, na maioria dos casos, são queimadas uma vez que este método promove um descarte rápido e livre de encargos para os produtores de vinho. No entanto, as mudanças climáticas e a libertação de gases de efeito de estufa têm vindo a gerar preocupações a nível global sendo necessário repensar a forma de descarte desse tipo de resíduos [9]. Vários estudos demonstraram que, utilizando condições específicas, é possível converter esses subprodutos em xilitol, ácido láctico, etanol, entre outros [9]. Utilizando apenas água, nas condições operacionais certas, por autohidrólise, é possível isolar compostos como açúcares hemicelulósicos para posterior conversão em ácido láctico [16]. Este tipo de resíduos pode ainda ser utilizado para a extração de antioxidantes naturais e com diversas aplicações em produtos cosméticos [17]. Recentemente, a produção de biochars a partir dos resíduos das podas da indústria vinícola representa uma potencial forma de valorização, e conseqüente diminuição do impacto dos mesmos no meio ambiente [3].

(página propositadamente em branco)

3. Biochars

3.1. Descrição

O biochar é um material sólido carbonáceo e poroso obtido por pirólise da biomassa proveniente geralmente de materiais lenhocelulósicos. A sua elevada porosidade torna-o um ótimo material para a utilização como adsorvente. Além da porosidade apresenta outras vantagens tais como elevada área superficial, carga superficial e capacidade de retenção de água [5]. A biomassa é considerada um material isento de emissões, uma vez que o dióxido de carbono produzido pela biomassa é compensado pelo que é absorvido durante o ciclo de vida da fonte de biomassa. Além disso, a biomassa tem um reduzido efeito negativo na atmosfera uma vez que contém menos enxofre (S) e azoto (N) resultando numa menor libertação de SO_x e de NO_x para a atmosfera quando comparada com os combustíveis fósseis [18]. Apesar do principal elemento presente na composição do biochar ser o carbono, também existe hidrogénio, oxigénio, cinzas e ainda quantidades vestigiais de N e de S. Relativamente à sua composição elementar depende naturalmente do tipo de biomassa utilizada, da sua origem e do processo de carbonização utilizado [18]. O biochar é um material de baixo custo que se tem vindo a apresentar como um substituto viável dos carvões ativados convencionais para a remoção de diversos contaminantes [3].

Tendo em consideração o que foi previamente mencionado, os biochars têm sido utilizados numa grande variedade de aplicações, tais como na remediação de solos, na redução de gases do efeito de estufa e na produção de energia, constituindo simultaneamente uma forma alternativa de valorizar este tipo de resíduos (biomassa vegetal). Atualmente, têm sido realizados vários estudos no sentido de explorar e otimizar as aplicações do biochar. Para a formação de um biochar é necessário haver uma decomposição térmica da biomassa, que resulta num gás de síntese, bio óleo e o carbonizado (biochar). O gás de síntese e o bio óleo são apresentados como alternativas aos combustíveis fósseis, e têm sido amplamente estudados no sentido de encontrar aplicações desses produtos [19]. De seguida serão descritos os diferentes processos de produção de um biochar, bem como as características dos produtos resultantes de cada um desses processos.

3.2. Valorização da biomassa vegetal

3.2.1. Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição térmica de material orgânico isenta de oxigénio, que decorre a temperaturas entre 300 e 900 °C. Durante a decomposição térmica, a celulose, hemicelulose e a lenhina, que constituem a biomassa, sofrem reações de reticulação polimérica (*cross linking*), despolimerização e fragmentação produzindo compostos sólidos, líquidos e gasosos. Os sólidos e líquidos correspondem ao biochar e ao bioóleo, respetivamente, e os produtos gasosos são denominados gás de síntese. O rendimento da pirólise depende das características da biomassa e do processo de pirólise aplicado. Os parâmetros que influenciam os produtos da pirólise são essencialmente a temperatura, a rampa de aquecimento e o tempo de residência. De um modo geral, o rendimento de um biochar diminui com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que o rendimento de gás de síntese aumenta. Relativamente ao rendimento do bioóleo é superior para temperaturas de aproximadamente 500 °C, uma vez que a quebra de ligações ocorre a temperaturas mais altas [20].

A pirólise pode ser dividida em dois tipos, pirólise lenta e rápida, dependendo da taxa de aumento de temperatura na rampa de aquecimento. Numa pirólise lenta, os vapores do pirolisado residem por mais tempo no reator a baixas temperaturas, promovendo as reações em fase gasosa que resultam num aumento de rendimento do produto carbonizado. Os carbonizados produzidos a temperaturas mais elevadas têm na sua constituição menos matéria volátil e maior teor de cinzas. Deste modo, com o objetivo de melhorar a qualidade do biochar, o uso de temperaturas elevadas associadas a uma pirólise lenta são as condições preferenciais [21]. A pirólise rápida é geralmente destinada à produção do líquido com altos rendimentos. De forma a evitar a produção de gás, os tempos de residência da fase gasosa são controlados e são utilizados métodos de arrefecimento rápidos com o intuito de aumentar o rendimento do líquido [21].

O tempo de residência é um fator com uma influência direta na composição do produto final, ou seja, o aumento do tempo de residência, para a mesma temperatura de pirólise, resulta na diminuição do rendimento do biochar. Outros estudos demonstraram que além de influenciar o rendimento de biochar, o aumento significativo do tempo de residência poderá influenciar negativamente o tamanho dos poros e a área superficial específica, o que poderá dever-se a um “estreitamento” dos poros resultando num

aumento da área superficial específica. Caso os poros sejam em menor quantidade irão resultar numa redução da área superficial específica [18].

3.2.2. Gasificação

Um outro processo de valorização da biomassa é a gasificação, mas com um objetivo diferente do processo de pirólise. A pirólise tem como principal objetivo um maior rendimento da fase sólida do produto final, o biochar; enquanto que a gasificação se foca essencialmente na obtenção do produto gasoso, o gás de síntese (*syngas*) [18, 19].

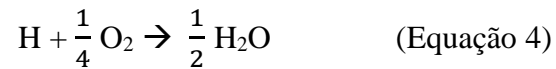
O mecanismo de gasificação pode ser dividido em vários passos, sendo que estes passos devem ter em comum as mesmas condições de temperatura e pressão. Os passos são a secagem, pirólise, oxidação/combustão e gasificação [18]. Na secagem, a humidade da biomassa é evaporada, sendo que a energia utilizada neste passo se considera não recuperável. O teor de humidade varia consoante o tipo de biomassa a ser utilizada. Caso o teor de humidade seja muito alto, pode ser necessário um passo extra de secagem antes de se introduzir a biomassa no gasificador [18]. A pirólise quando antecedida à gasificação dá-se numa gama de temperaturas entre 150 e 400 °C decompondo assim os constituintes termicamente frágeis da biomassa, como é o caso da lenhina, produzindo então biochar, gases e líquido como descrito na Equação 1:



Os produtos gasosos produzidos durante o processo de pirólise incluem H₂, CO₂, CO e H₂O, bem como hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A composição do produto final depende da temperatura, pressão e rampa de aquecimento utilizada, bem como do agente de gasificação, tais como o ar, vapor, oxigénio e CO₂, alimentado ao gasificador [18].

A oxidação/combustão de alguns gases e carvões são fontes de energia importantes para as reações de gasificação. O agente de gasificação alimentado ao gasificador reage com as espécies combustíveis produzindo CO, CO₂ e H₂O, reagindo também com o carvão produzindo CO₂ de acordo com as Equações 2, 3 e 4:





Na gasificação, o carvão produzido durante a pirólise é convertido em CO, CH₄ e H₂ através de várias reações de gasificação. Os gasificadores onde as reações ocorrem dividem-se em reatores de leito fixo, leito móvel, fluidizado e contacto contra corrente dependendo do tipo de contacto entre o agente de gasificação e a biomassa [18]. Os parâmetros que afetam principalmente as reações de gasificação são a temperatura, o agente de gasificação, o rácio agente de gasificação e biomassa, e a pressão, sendo a temperatura o fator mais relevante. O aumento da temperatura promove a produção de H₂, CO e C enquanto que reduz o teor de CO, CH₄, hidrocarbonetos e alcatrão [22]. A conversão de carbono, bem como a composição e o poder calorífico dependem também do agente de gasificação usado no processo [19].

4. Poluição Ambiental

4.1. Problemática dos pesticidas no meio ambiente

Nas últimas décadas, a intensificação da agricultura tem-se traduzido num aumento da utilização de produtos químicos. Essa utilização aumenta consideravelmente a possibilidade de contaminações no meio ambiente [1]. Esses produtos químicos, nomeadamente pesticidas, são aplicados de forma a evitar que certas pragas, doenças ou pestes destruam as colheitas.

De forma a controlar a utilização de pesticidas, diferentes organizações têm vindo a estabelecer regulamentações restritas relativamente aos limites máximos de resíduos gerados pela sua utilização bem como as concentrações máximas permitidas nos alimentos. Isto irá permitir igualmente proteger o consumidor final da exposição a alimentos com níveis elevados de pesticidas [23]. Uma das organizações que regula esses limites em Portugal é a Direção Geral de Alimentação e Veterinária [2].

A Figura 4.1 representa a evolução do uso de pesticidas nos vários continentes desde 1990 até 2017 [24].

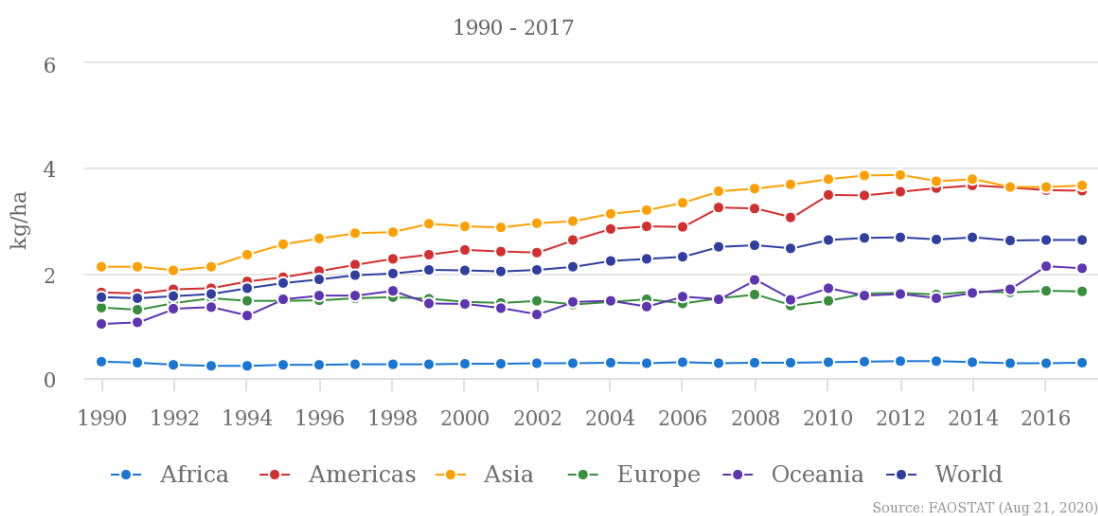


Figura 4.1 - Evolução da utilização de pesticidas por área de cultivo [22].

Pela análise da Figura 4.1 verifica-se que o uso de pesticidas foi praticamente invariável no continente Africano, com um pequeno aumento nos continentes Europeu e Oceânia. No caso da Ásia e das Américas aumentou significativamente, o que contribuiu para o aumento significativo global [24].

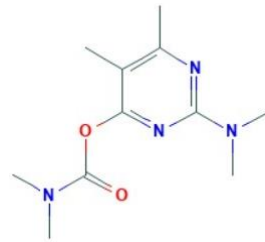


Figura 4. 2 - Estrutura do pirimicarbe [25].

O pirimicarbe é o nome dado ao 2-(dimetilamino)-5,6-dimetilpirimidina-4-il] *N,N*-dimetilcarbamato (Figura 4.2) e atua como inibidor da acetilcolinesterase (AChE). Esta enzima é responsável pela hidrólise do neurotransmissor acetilcolina (ACh) nas sinapses colinérgicas, em que a ACh atua transmitindo a mensagem de um neurónio a outro. O mecanismo de ação destes inibidores envolve o bloqueio competitivo da enzima AChE, prolongando a duração e intensidade da ACh nos terminais sinápticos [26]. Este composto é um pesticida utilizado amplamente em vários tipos de colheitas, tais como vegetais, cereais e pomares [27]. É um dos pesticidas com venda e utilização permitida em Portugal para o qual estão especificadas as dosagens e a sua periodicidade, e os tipos de culturas às quais pode ser aplicado. Estas especificações são estabelecidas e regulamentadas pelo Ministério da Agricultura, Florestas e Desenvolvimento Rural, pela Direção Geral de Alimentação Veterinária, pela Direção de Serviços de Meios de Defesa Sanitária e pela Divisão de Gestão e Autorização de Produtos Fitofarmacêuticos [28]. A aplicação do pirimicarbe de acordo com as recomendações das entidades reguladoras, tem baixo ou nenhum impacto negativo no meio ambiente servindo apenas para controlar e eliminar pragas em alguns tipos de culturas. No entanto, trata-se de um produto químico irritante, com elevada toxicidade e que representa riscos para a saúde humana. [25]

4.2. Problemática dos fármacos no meio ambiente

Além dos pesticidas, a presença de fármacos no meio ambiente tem vindo a ser reportada e, ainda que em baixas concentrações, podem ter um impacto negativo nos ecossistemas bem como na saúde pública [3]. A presença destes compostos no meio aquático revela alguma ineficácia relativamente aos métodos convencionais de

tratamento das águas residuais, havendo assim a necessidade de estudar e avaliar novos métodos de tratamento de efluentes industriais e domésticos.

O consumo de antidepressivos tem vindo a aumentar um pouco por todo o mundo. O aumento da sua taxa de consumo é o resultado do diagnóstico de quadros clínicos de ansiedade, depressão e insónia. Também a evolução das orientações clínicas no tratamento destas patologias, leva a um aumento da prescrição de antidepressivos, conjugada com um melhor acesso aos medicamentos e uma maior capacidade económica de os adquirir, tem contribuído para este aumento de consumo. Nos Estados Unidos da América, 60% da população que toma antidepressivos fá-lo há pelo menos 2 anos, e 14% toma-os há 10 anos ou mais. Uma das principais causas para que o seu consumo seja crescente ao longo dos anos é a sua disponibilidade e a acessibilidade, sem que seja necessária uma consulta especializada com um profissional de saúde. Na última década, na Alemanha, por exemplo, o uso de antidepressivos subiu 46% em apenas 4 anos. Em Portugal e Espanha subiu cerca de 20% no mesmo período. A Islândia fica em primeiro lugar com uma em cada dez pessoas a tomar antidepressivos diariamente [29].

Na Figura 4.3 encontra-se representado o consumo de antidepressivos nos principais países consumidores destes fármacos.

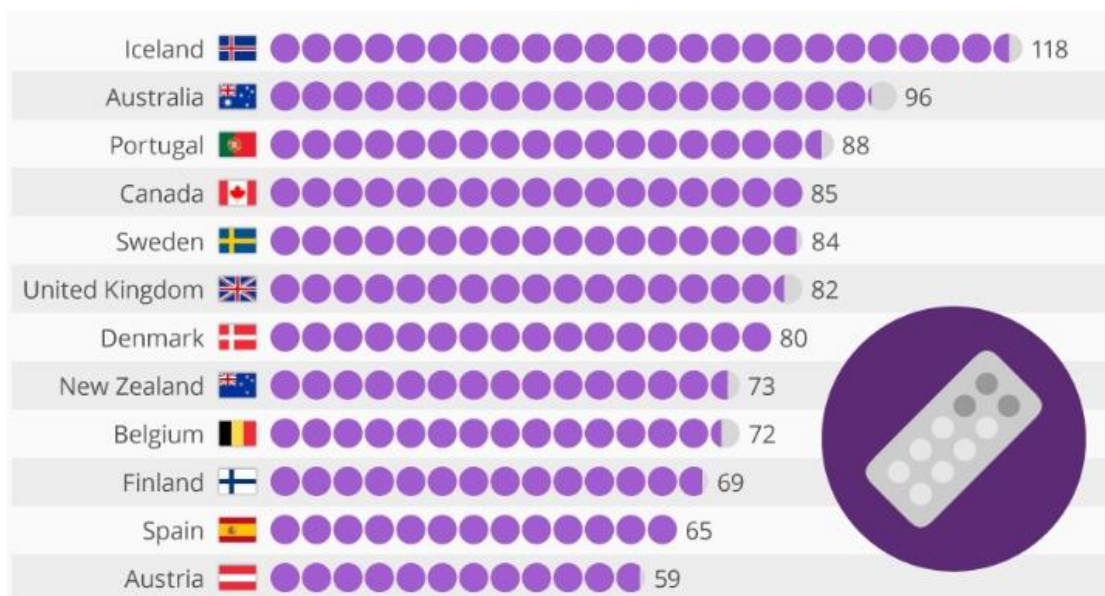


Figura 4.3 - Dose diária por milhar de pessoas (2013) [30]

Face ao exposto anteriormente, pode-se concluir que o consumo de fármacos tem vindo a aumentar, o que consequentemente irá resultar no aumento da sua presença em águas residuais.

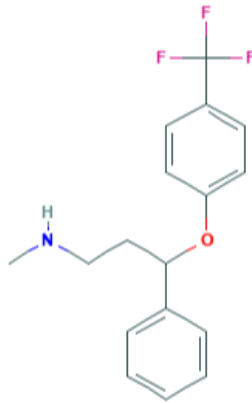


Figura 4.4 - Estrutura da fluoxetina[31]

A fluoxetina (Figura 4.4) é um fármaco pertencente à classe dos antidepressivos denominados de inibidores seletivos da recaptção de serotonina (ISRSs). Estes medicamentos atuam no sistema serotoninérgico do cérebro aumentando o nível de serotonina. As perturbações no sistema serotoninérgico são consideradas um importante fator no desenvolvimento de depressão e doenças associadas [31]. Da mesma forma que o pirimicarbe, este fármaco tem alguns riscos associados quando não utilizado na sua forma terapêutica, tais como toxicidade elevada, irritante, corrosivo, perigoso para o meio ambiente e para a saúde [31]. Este fármaco é excretado maioritariamente através da urina o que irá levar ao seu aparecimento em águas residuais tornando-se necessário implementar métodos que eliminem ou reduzam a sua presença nestas águas uma vez que apresenta riscos para a saúde pública e para o ambiente.

4.3. Tratamento de Águas Residuais

4.3.1. Tratamentos Convencionais

De um modo geral existem quatro níveis de tratamento de águas residuais: o preliminar, o primário, o secundário e o terciário onde se incluem os tratamentos avançados [32].

No tratamento preliminar, constituído unicamente por processos físicos, ocorre a remoção dos materiais de maiores dimensões, através da utilização de grelhas e crivos, e a separação da água residual das areias e gorduras através da utilização de desarenadores/desengorduradores. Após este tratamento, segue-se o tratamento primário que também é constituído unicamente por processos físico-químicos. Nesta etapa pode proceder-se ao pré-arejamento, equalização do caudal e da carga do efluente utilizando um tanque de equalização. De seguida procede-se à separação de partículas sólidas por sedimentação, que pode ser auxiliada por processos de coagulação-floculação. As lamas resultantes deste tratamento (lamas primárias) são ricas em matéria orgânica e podem ser sujeitas a um processo de digestão anaeróbia num digestor anaeróbio [32].

O tratamento secundário é constituído por processos biológicos seguidos de processos físico-químicos. No processo biológico podem ser utilizados tratamentos aeróbios ou anaeróbios, sendo os processos aeróbios os mais usuais. O processo físico-químico é feito com recurso a um ou mais sedimentadores secundários, permitindo a sedimentação dos flocos biológicos, originando um sobrenadante isento de sólidos. As lamas resultantes deste tratamento, dependendo do seu teor de matéria orgânica, são enviadas para digestão anaeróbia quando o teor é elevado ou podem seguir diretamente para desidratação em leitos de secagem, filtros de prensa ou em sacos filtrantes quando o teor de matéria orgânica for suficientemente baixo e se considera que as lamas já estão estabilizadas [32].

O tratamento terciário foca-se na remoção específica de um poluente ou um conjunto de poluentes, em que são usados principalmente processos físico-químicos, mas também podem ser usados processos biológicos. Dependendo do tipo de processo que é necessário aplicar, recorre-se por vezes a tratamentos avançados. A grande maioria das unidades de tratamento de águas residuais domésticas são projetadas tendo em vista principalmente a remoção de sólidos e matéria orgânica, recorrendo a um nível de tratamento secundário. Os tratamentos terciários mais habituais são: a remoção de microrganismos patogénicos que é feita através de desinfecção por ozono ou radiação ultravioleta; a remoção de nutrientes, azoto e fósforo, realizada por via biológica; e a remoção de sólidos por filtros de areia ou microtamisadores [33].

No caso dos processos biológicos como poderão ser de certa forma ineficazes na remoção de compostos resistentes à biodegradação [3], geralmente recorre-se a

tratamentos avançados para a remoção de micropoluentes orgânicos, sendo o mais comum a adsorção usando carvão ativado [32]. Outra alternativa são os processos de oxidação avançada que têm como principal limitação a formação de sub-produtos da reação que podem ser mais prejudiciais que os compostos originais.

4.3.2. Tratamento avançado – Adsorção

Durante a década de 70 desenvolveu-se um grande interesse no que diz respeito à utilização da adsorção para a remoção de contaminantes de água para consumo humano.

Atualmente, a maioria das aplicações da adsorção, quando ligadas ao tratamento de águas para consumo humano, são geralmente relacionadas com a remoção de compostos orgânicos que afetam as suas propriedades organolépticas. Outros compostos inorgânicos como metais, que constituem um risco para a saúde humana, também podem ser removidos por adsorção. Quando comparada com os processos convencionais de tratamento, a aplicação da adsorção a águas residuais é relativamente recente. A adsorção é um processo de tratamento simples e de fácil execução, e além disso não origina subprodutos, sendo por isso um processo adequado para a remoção de micropoluentes orgânicos, nomeadamente fármacos e pesticidas [3]. O carvão ativado continua a ser o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas e águas residuais à escala industrial [34]. Sendo também o mais utilizado e estudado no que diz respeito à adsorção de compostos orgânicos [3]. No entanto, o elevado custo associado a este material e a sua difícil regeneração (pois existem poucas unidades de regeneração térmica e é também limitado o número máximo de regenerações possíveis) constituem limitações à sua aplicação, estando a ser investigadas alternativas mais sustentáveis. O uso de biochars têm vindo a demonstrar viabilidade neste processo, considerando-se uma opção sustentável [3].

5. Adsorção

A adsorção ocorre na interface sólido-líquido ou sólido-gás no caso da adsorção em fase gasosa. Neste processo, o adsorvido é o composto a ser removido do líquido e o adsorvente é a fase sólida onde se dá a acumulação [34]. A adsorção implica a transferência e a acumulação de moléculas adsorvidas da fase fluída numa camada interfacial e pode envolver interações físicas e/ou químicas. A adsorção física baseia-se em forças intermoleculares, tais como *van der Waals*, e a quimisorção implica interações químicas com transferência de eletrões entre o adsorvente e o adsorvido [35].

A eficiência deste processo depende de vários fatores, tais como as propriedades do adsorvente e adsorvato, pH e temperatura. As propriedades químicas e físicas do adsorvente, principalmente a área superficial, a porosidade e a distribuição de tamanho de poros, afetam o processo de adsorção. Além disso, de forma a serem eficazes em processos de separação, os adsorventes devem ter um elevado volume interno de poros e uma elevada área superficial específica, assim como boas propriedades físico-químicas como baixa densidade, elevada dureza, e resistência à abrasão [36]. Deve ser ainda referido que a maior parte das aplicações requer que o adsorvente possa ser regenerado de forma eficiente e sem alteração das suas propriedades [37].

5.1. Adsorção Física

A força eletrostática é a principal força que descreve as interações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvido. A atração e a repulsão eletrostática são baseadas na lei de *Coulomb*, mas outros tipos de interações físicas, como as ligações dipolo-dipolo e as ligações por pontes de hidrogénio, são igualmente possíveis [34]. No caso de compostos polares, quando dois dipolos se encontram próximos tendem a orientar as suas cargas de forma a baixar a energia livre combinada: cargas negativas tendem a aproximar-se de cargas positivas. A força dipolo-dipolo é a atração entre as duas espécies polares [34]. As pontes de hidrogénio são um tipo especial de ligação dipolo-dipolo em que o átomo de hidrogénio de uma molécula tem carga parcial positiva e atrai um átomo de hidrogénio de outra molécula com carga parcial negativa [34]. Quando duas moléculas neutras que não têm dipolos permanentes se aproximam, dá-se uma fraca polarização. O efeito é uma fraca ligação entre as moléculas resultante da ação de forças de dispersão ou de *van der Waals* [34].

No tratamento de águas e águas residuais, o solvente é polar (água) e no caso de um adsorvente não polar (carvão ativado), a atração entre o adsorvato e o solvente polar é mais fraca para adsorvatos com uma natureza menos polar; uma vez que um adsorvato não polar é menos estabilizado por ligações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogénio com a água [34].

5.2. Adsorção Química

A adsorção química também se baseia nas forças eletrostáticas. A principal diferença entre a adsorção física e a química é o facto de a adsorção física ser menos específica no que diz respeito aos compostos a adsorver, tem menores forças e energias de ligação envolvidas e é mais facilmente reversível. Na adsorção química, a atração entre o adsorvente e o adsorvido aproxima-se daquilo que é uma ligação covalente entre os átomos, com comprimentos de ligação mais curtos e maior energia de ligação. Os compostos adsorvidos por adsorção química a uma superfície tendem a não acumular mais do que uma camada de moléculas dada a especificidade de ligação entre o adsorvido e a superfície (centros ativos). Esta ligação pode também ser específica a determinados grupos funcionais na superfície do adsorvente [34].

As energias de ligação dos diversos mecanismos de adsorção podem ser ordenadas da mais forte para a mais fraca, da seguinte forma: ligações químicas covalentes ou eletrostáticas, pontes de hidrogénio e interações dipolo-dipolo [34].

5.3. Parâmetros que influenciam a adsorção

Como qualquer processo químico, a adsorção é influenciada por uma série de parâmetros a seguir descritos [38]:

- Natureza do adsorvente: área superficial, porosidade, tamanho dos poros e distribuição dos mesmos, grupos de superfície. Quanto maior a área superficial e maior o volume de poros maior será a capacidade de adsorção por parte do material adsorvente. Ao nível da distribuição de tamanho de poros, embora sejam os microporos (< 2 nm) que maior contribuem para a área superficial específica, estes podem não ser acessíveis a alguns adsorvatos, devido à sua reduzida dimensão, sendo os mesoporos (2- 50 nm)

aqueles que mais contribuem para a adsorção. Os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente afetam a interação com o adsorvato.

- Natureza do adsorvato: quanto menor for a sua solubilidade no solvente maior será a sua adsorção (regra de *Lundelius*); a adsorção de substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia (regra de *Traube*).

- pH: afeta a ionização de substâncias em solução, influenciando a sua adsorção; o pH pode ter influencia sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície, dado que o ião H^+ é fortemente adsorvido.

- Presença de outras substâncias que possam ser adsorvidas, uma vez que geralmente a sua presença baixa a capacidade de adsorção da substância que efetivamente se pretende adsorver.

- Concentração de soluto na solução, uma vez que, segundo as isotérmicas de equilíbrio mais usuais que seguem os modelos de *Langmuir* e de *Freundlich*, a adsorção aumenta com a concentração.

- Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre o adsorvente e outras substâncias adsorvidas. Isto é, se o adsorvente tiver uma maior afinidade com o adsorvato a adsorção dar-se-á de uma forma mais eficaz.

- Temperatura: no caso da adsorção física que é exotérmica, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura, contrariamente à adsorção química que é geralmente endotérmica. No que diz respeito à adsorção em fase líquida, pequenas variações de temperatura não possuem uma influência significativa no processo de adsorção.

5.4.Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção. Os modelos mais usados na descrição de cinéticas de adsorção e que se encontram descritos em seguida são os modelos de pseudo-primeira ordem [39] e pseudo-segunda ordem [40] que se baseiam no efeito da concentração dos reagentes na velocidade da reação química [41, 42]. No entanto, também conseguem descrever matematicamente cinéticas de adsorção física, apesar dos seus pressupostos não serem

verificados. Considera-se que constantes cinéticas ajustadas a estes modelos são provavelmente constantes empíricas agrupadas que combinam os efeitos da reação e difusão sob condições experimentais específicas, portanto sem significado físico-químico, pois não se podem relacionar com mecanismos de adsorção subjacentes [43].

Existem também alguns modelos empíricos, tais como o modelo fracionário Avrami [41, 42] e o modelo de adsorção química de Elovich [41, 42] que têm sido aplicados com relativo sucesso.

5.4.1. Modelo Cinético de Pseudo-1ª Ordem

Este modelo foi proposto por Lagergren [39] e baseia-se na adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido. Este modelo considera que um íão de soluto é fixado num sítio ativo do adsorvente e que a cobertura inicial da superfície do adsorvente é nula. A maior aplicabilidade deste modelo é em sistemas sólido-líquido podendo ser expresso pela Equação 5:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 5}$$

onde q_e é a capacidade de adsorção do material (mg/g), q_t a capacidade de adsorção (mg/g) para um determinado tempo t (min) e k_1 (min^{-1}) a constante cinética da reação [39].

5.4.2. Modelo Cinético de Pseudo-2ª Ordem

O modelo cinético de pseudo-2ª ordem proposto por Ho e McKay [40] assume que a reação pode ser representada em dois passos tal como descrito nas Equações 6 e 7.

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_2 [(P)_2 - (P)_t]^2 \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = K_2 [(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad \text{Equação 7}$$

onde $(P)_t$ e $(HP)_t$ é o número de centros ativos ocupados no adsorvente num determinado instante t (min), $(P)_0$ e $(HP)_0$ é o número de centros ativos disponíveis no equilíbrio.

Segundo este modelo, a capacidade de adsorção é proporcional ao número de centros ativos disponíveis no adsorvente e assume que a taxa de remoção é de segunda ordem em relação aos locais de superfície disponíveis, tal como se ilustra na Equação 8 [44]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 8}$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, q_t (mg/g) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (min), k_2 a constante de pseudo-2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Com a integração da Equação 8 tendo em consideração as seguintes condições:

$$t = 0 \text{ (min)}; q_t = 0 \text{ (mg/g)}$$

$$t = t \text{ (min)}; q_t = q_t \text{ (mg/g)}$$

obtêm-se a Equação 9:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Equação 9}$$

A maioria dos modelos das cinéticas de adsorção aplicadas em estudos ambientais têm sido representadas por estes modelos, de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem, demonstrando a sua aplicabilidade relativamente a outros modelos propostos [42].

5.5. Equilíbrio de Adsorção

A relação entre a quantidade de poluente adsorvido e a quantidade de poluente na solução no equilíbrio é denominada por isotérmica de adsorção. Em equilíbrio, a concentração de poluente presente na solução deverá permanecer constante. A relação existente entre a concentração na fase líquida e a concentração na fase sólida é descrita pela isotérmica de adsorção [45].

As isotérmicas são cruciais no processo de adsorção uma vez que demonstram a forma como um determinado composto se relaciona com o adsorvente. Desta forma é relevante encontrar a relação que melhor descreve a curva de equilíbrio, sendo as mais utilizadas as isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* [44].

5.5.1. Modelo de *Langmuir*

O modelo de *Langmuir* descreve a formação de uma monocamada de adsorvato à superfície do adsorvente onde após a sua formação deixa de ocorrer o fenómeno de adsorção. Este modelo baseia-se nos pressupostos abaixo apresentados [38, 44, 46, 47]:

- A adsorção aplica-se unicamente a superfícies homogéneas e ocorre em sítios específicos no interior do adsorvente.
- A saturação da monocamada corresponde à adsorção máxima de moléculas de adsorvato na superfície de adsorvente.
- O grau de cobertura da superfície não interfere com a energia de adsorção, esta é sempre constante.
- Não ocorre transmigração do adsorvato no plano da superfície.
- A adsorção é reversível.

A equação que descreve este modelo encontra-se descrita na Equação 10:

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \text{Equação 10}$$

onde q_{max} representa a capacidade de adsorção da monocamada por massa de adsorvente (mg/g), k_L representa a constante de *Langmuir* (l/mg), C_e é a concentração de equilíbrio de poluente na solução (mg/L) e q_e representa a capacidade de adsorção (mg/L).

5.5.2. Modelo de *Freundlich*

Este é um modelo empírico para superfícies heterogéneas. Por se tratar de um modelo exponencial assume que com o aumento da concentração de adsorvato na solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente. Aplica-se quando o k_F (termo de energia) varia com θ (fração de superfície coberta) quando existem variações em ΔH (calor de adsorção). Esta isotérmica representa-se pela Equação 11 [38, 46, 48, 49]:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 11}$$

onde q_e (mg/g) representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio, k_F ($[(\text{mg/g}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg})^{1/n}]$) representa a constante de *Freundlich* ou coeficiente de adsorção que está relacionada com capacidade de adsorção do adsorvente, C_e (mg/L) representa a concentração de equilíbrio do soluto em solução e n representa a constante do equilíbrio de adsorção e está relacionada com a intensidade da adsorção. Esta constante representa as interações recíprocas das espécies. Geralmente, os valores experimentais de n são maiores que a unidade (adsorção favorável), sendo que valores de n compreendidos entre 2 e 10 indicam uma boa adsorção [50, 51, 52]

(página propositadamente em branco)

6. Estado de Arte

A utilização de resíduos da atividade industrial para a produção de biochars e a sua consequente utilização como adsorvente tem sido amplamente estudada nos últimos anos. Os principais motivos que despertaram o interesse nestes materiais são a sua elevada disponibilidade e o seu custo reduzido, uma vez que se tratam de subprodutos de uma determinada atividade, muitas vezes sem qualquer valor económico [3].

Têm vindo a ser realizados estudos de adsorção em diversas áreas industriais como é o caso da indústria têxtil [44], farmacêutica [3] e agrícola [42]. No setor têxtil foi estudada a capacidade de adsorção de corantes usando um biochar produzido a partir de casca de milho tendo sido reportada uma capacidade máxima de adsorção de 0,226 g de corante/g de adsorvente.

Outros materiais, tais como a bentonite, argila, palha de arroz e lamas resultantes da produção de papel denominadas de licor negro, foram estudados como adsorventes de compostos farmacêuticos, tais como a ciprofloxacina, ibuprofeno, paracetamol e metanosulfonato [3].

Na literatura encontram-se reportados diversos estudos de adsorção utilizando materiais similares ao referido no presente trabalho. Dos estudos reportados verificou-se uma elevada eficácia na remoção de compostos orgânicos quando se utilizou adsorventes como cascas de arroz, cascas de pistácios, madeira, casca de milho, aparas de pinheiro e cascas de amendoim. Estes materiais, que têm um valor comercial baixo ou inexistente, revelaram-se eficazes quando utilizados como adsorventes [1]. Na Tabela 6.1 encontram-se reportados alguns estudos em que utilizaram diferentes tipos de biomassas na adsorção de diferentes tipos de contaminantes.

Tabela 6.1- Resultados reportados na literatura para a adsorção de diferentes contaminantes utilizando diferentes fontes de biomassa [1]

Contaminante	Temperatura de Pirólise (°C)	Biomassa	Concentração Inicial (mg/L)	Eficiência de Remoção
Agroquímicos				
Glifosato	700	Casca de arroz	20	82%
Fenol	400	Casca de pistácio	100	51%
Fenol	400	Casca de pistácio ativada com KOH	100	77%
Fenol	400	Casca de pistácio ativada com FeCl ₃	100	67%
Fármacos				
Acetaminofeno	300	Cascas de pinheiro ativadas com NaOH	1510	94%
Naproxeno	300	Cascas de pinheiro ativadas com NaOH	2300	98%
Sulfametazina	300-700	Madeira (<i>softwood</i>)	10	89%

Analisando os valores presentes na Tabela 6.1 é possível verificar que a valorização de subprodutos agrícolas não só tem vindo a ser amplamente estudada para as mais diversas aplicações como apresenta resultados interessantes no que diz respeito à remoção de fármacos e produtos químicos utilizados na agricultura, tais como os fertilizantes e pesticidas [1]. No entanto, avaliando apenas a capacidade de remoção não é possível tirar conclusões relativamente à capacidade de adsorção destes materiais. Para tal será necessário ter em conta parâmetros como a capacidade máxima de adsorção (q_{max}).

Na Tabela 6.2 apresentam-se resultados de alguns ensaios de adsorção para materiais e poluentes similares aos que irão ser abordados neste trabalho [3].

Tabela 6.2 – Parâmetros de equilíbrio para o modelo de *Langmuir* (q_{max} e k_L) para diferentes contaminantes utilizando diferentes tipos de biomassa preparadas em diferentes condições de pirólise [3]

Contaminante	Biomassa	Condições de pirólise / torrefação	Condições de Operação	k_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)
Diclofenac	lascas de pinheiro	300 °C, 15 min, azoto puro, ativado por NaOH	pH=7, 500 rpm, 7 d, $C_0=20 \mu\text{mol/L}$, 0,005–0,04 g adsorvente/L	5,89	372
Naproxeno				8,9	290
Ibuprofeno				8,2	311
Diclofenac	lascas de pinheiro	300 °C, 15 min, 7% oxigénio, 93% azoto ativado por NaOH	pH=7, 500 rpm, 7 d, $C_0=20 \mu\text{mol/L}$, 0,005–0,04 g adsorvente/L	3,19	214
Naproxeno				10,9	228
Ibuprofeno				6,81	286
Sulfametoxazole	palha de arroz	600 °C, 6 h, oxigénio limitante	pH=6, 150 rpm, 24 h, $C_0=0-200 \text{ mg/L}$, 2.5 g adsorvente/L	0,016	1,96

A Tabela 6.2 revela que as lascas de pinheiro, material que se considera semelhante ao que irá ser abordado neste trabalho, apresentam uma capacidade máxima de adsorção de 372, 290 e 311 mg/g para o diclofenac, naproxeno e ibuprofeno, respetivamente, quando pirolisadas a 300 °C durante 15 minutos, utilizando azoto puro e ativando o material pirolisado com NaOH. Para o mesmo material, contaminante e mantendo as condições de operação, verifica-se que usando 7% de oxigénio e 93% de azoto a capacidade máxima de adsorção decresce ligeiramente, o que poderá ser consequência de alguma eventual oxidação que resultará num alargamento dos poros, o que levará a uma redução da área superficial específica permitindo concluir que a pirólise, quando realizada num ambiente inerte, resulta num material com melhores propriedades adsorventes [3].

Também foi possível encontrar na literatura estudos realizados utilizando o mesmo material que se pretende estudar neste trabalho para a adsorção da cafeína e do paracetamol. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 6.3 [3].

Tabela 6.3 - Parâmetros de equilíbrio para o modelo de *Langmuir* (q_{max} e k_L) para adsorção do paracetamol e da cafeína utilizando resíduos da poda da videira como adsorvente [3].

Contaminante	Biomassa	Condições de modificação	Condições de operação	k_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)
Paracetamol	poda videira	Sem tratamento	20°C, pH = 6, 30 rpm, 48 h, C0=20mg/L, 3.33–33.33 g adsorvente/L	1,3	2,18
Cafeína	poda videira	Sem tratamento	temp. amb., pH=2. 0,60 min, C0=20–5000 mg/L, 25 g adsorvente/L (in natura), 15 g adsorvente/L	0,001	68,6

Analisando os resultados presentes na Tabela 6.3 verifica-se que os ensaios nos quais foram utilizadas podas de videira sem qualquer tratamento resultaram num valor de capacidade máxima de adsorção de 68,6 mg/g para a cafeína e de 2,18 mg/g para o paracetamol [3].

Quanto à utilização de resíduos florestais e agrícolas para a remoção de fluoxetina presente em águas residuais pode verificar-se que já foram realizados estudos nesse âmbito. Dos tipos de materiais estudados destacam-se a biomassa de eucalipto, azinho, marmeleiro, videira e noqueira [5]. Os resultados obtidos neste estudo representam uma relevância acrescida para efeitos de discussão dada a similaridade existente com os ensaios a realizar no presente trabalho. Na Tabela 6.4 encontram-se apresentados os resultados reportados na literatura para os materiais referidos, e embora o modelo de *Freundlich* represente melhor os resultados experimentais o modelo de *Langmuir* também se ajusta bem .

Tabela 6.4 - Parâmetros de equilíbrio *Langmuir* e *Freundlich* para a adsorção de Fluoxetina [5].

Fonte de Biomassa	Modelo <i>Langmuir</i>		Modelo de <i>Freundlich</i>	
	k_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	k_F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	n
Eucalipto	45,37	6,41	5,77	18,29
Azinho	1,87	3,04	1,95	5,79
Marmeleiro	3,41	2,21	1,53	6,53
Videira	3,38	2,8	1,93	6,47
Nogueira	3,85	2,37	1,56	5,76

De acordo com os resultados reportados na Tabela 6.4, o melhor adsorvente é o eucalipto, uma vez que a capacidade máxima de adsorção da monocamada é pelo menos 2 vezes superior à dos restantes adsorventes estudados. Por outro lado, verificou-se que a noqueira se caracterizou pela menor capacidade de adsorção. Relativamente aos parâmetros de *Freundlich*, o k_F , que representa a tendência para o adsorvente adsorver, diminui da seguinte forma: eucalipto > azinho > videira > noqueira > marmeleiro, o que é concordante com os resultados apresentados para o modelo de *Langmuir*. O parâmetro n , que caracteriza a capacidade de adsorção da fluoxetina, apresenta valores superiores a 1 indicando adsorção favorável para todos os biochars estudados. As propriedades dos materiais utilizados, nomeadamente a sua textura, interferem positivamente na adsorção. Estes resultados demonstram que os biochars testados apresentam sítios de adsorção heterogéneos, que são favoráveis a fenómenos de adsorção [5].

Apesar da inferior capacidade de adsorção dos materiais referidos na Tabela 6.4 quando comparados com adsorventes comerciais, estes resultados revelaram que os biochars se apresentam como alternativas promissoras de baixo custo para a remoção de poluentes em soluções.

(página propositadamente em branco)

7. Materiais e métodos

7.1. Adsorventes

Os resíduos resultantes das podas da vinha fornecida pela Sogrape Vinhos, S.A. foram usados como adsorventes sob duas formas diferentes: (i) material bruto seco a 40 °C durante 24 h e posteriormente triturado num moinho de facas (Retsch ZM200) para uma granulometria inferior ou igual a 75 µm; (ii) biochar produzido através da pirólise do material realizada a diferentes condições descritas em detalhe na secção 7.5.

7.2. Poluentes e reagentes utilizados

No sentido de determinar a capacidade de adsorção dos materiais em estudo foram utilizados dois poluentes: o pirimicarbe, um pesticida (Riedel-deHaen, 99,6%) e o cloridrato de fluoxetina, um fármaco (Sigma-Aldrich). Na Tabela 7.1 encontram-se descritas algumas das propriedades dos poluentes em estudo.

Tabela 7.1 - Propriedades físicas e químicas do pirimicarbe e do cloridrato de fluoxetina.

Poluentes	Pirimicarbe	Cloridrato de Fluoxetina
Fórmula Química	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO.HCl
Peso Molecular (g/mol)	238,29	345,79
Número CAS	23103-98-2	56296-78-7
Ponto de fusão (°C)	90,5	179-182
pKa	4,53	9,8

Para além do pirimicarbe e da fluoxetina foram utilizados outros reagentes no decorrer do trabalho realizado. Estes encontram-se listados abaixo:

- Acetonitrilo (Carlo Erba Reagents, 99,9%)
- Ácido fórmico (Merck, 99%)
- Ácido clorídrico (ACS reagente, 37%)
- Hidróxido de Sódio (Merck, >99%)
- Água ultrapura (Millipore Simplicity 185)

7.3. Quantificação dos poluentes por HPLC

7.3.1. Método de Análise da Fluoxetina

Para a quantificação da fluoxetina foi utilizado um sistema de HPLC (Shimadzu Corporation) equipado com os seguintes componentes:

- Detetor de fluorescência: RF – 10A-XL
- Bomba: LC – 20AB
- Desgasificador: DGU – 20 A5
- Amostrador automático: SIL – 20 A

Para controlo do sistema, aquisição e tratamento de dados foi utilizado o software Lab Solutions. A separação foi realizada utilizando uma coluna cromatográfica Luna C₁₈ (150 x 4,6 mm, 5µm) da *Phenomenex*. As condições cromatográficas usadas foram as descritas na literatura [53] e otimizadas segundo um estudo anterior [54]. Na Tabela 7.2 encontram-se representadas as condições cromatográficas utilizadas.

Tabela 7.2 – Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação da fluoxetina.

Coluna Cromatográfica	Phenomenex Luna C ₁₈ (150 x 4,6 mm, 5 µm)
Fase Móvel	Eluente A: água ultrapura com 0,1% de ácido fórmico Eluente B: acetonitrilo
Eluição em gradiente	0 min: 90% de A / 10% de B 0-7 min: 90%-20% de A 7-10 min: 20 %-90% de A 10-14 min: 90% de A/ 10% de B
Caudal	1,0 mL/min
Temperatura da coluna	35 °C
Tempo de corrida	14 min
Volume de injeção	20 µL
Comprimento de onda de excitação/emissão	λ_{ex} : 230 nm λ_{em} : 290 nm

7.3.2. Método de Análise do Pirimicarbe

Para quantificar o pirimicarbe foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC de *High Performance Liquid Chromatography*), contendo os seguintes componentes:

- Bomba – Shimadzu LC – 20AB
- Desgaseificador – Shimadzu DGU – 20 A5
- Injetor automático – Shimadzu SIL – 20 A
- Forno para coluna – Shimadzu CTO – 20AC
- Detetor de díodos – Shimadzu SPD – M20A

Para controlo do sistema bem como aquisição e tratamento de dados foi usado o software Shimadzu LC Solutions. A separação cromatográfica foi usada com recurso a uma coluna Luna C₁₈ (150 x 4,6 mm, 5 μm) da *Phenomenex*.

As condições cromatográficas utilizadas foram otimizadas num estudo anterior [54] e encontram-se explicitas na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação do pirimicarbe.

Coluna Cromatográfica	Phenomenex Luna C ₁₈ (150 x 4,6 mm, 5 μm)
Fase Móvel	Eluente A: água ultrapura com 0,1% de ácido fórmico Eluente B: acetonitrilo
Eluição em gradiente	0 min: 5% de B / 95% de A 0-10 min: 5%-40% de B 10-12 min: 40%-100% de B 12-15 min: 100% de B 15-16 min: 100%-5% de B 16-20 min: 5% de B / 95% de A
Caudal	1,0 mL/min
Temperatura da coluna	30 °C
Tempo de corrida	20 min
Volume de injeção	20 μL
Comprimento de onda de deteção	238 nm

7.4. Estudo da interferência da matriz

Depois de escolhido o método de quantificação para os poluentes em estudo, foi necessário realizar um estudo para verificar a interferência da matriz. Isto torna-se necessário uma vez que existe a possibilidade de certos compostos lixiviados provenientes das podas da videira poderem interferir com a deteção e quantificação do pirimicarbe ou da fluoxetina. De forma a realizar este ensaio foram colocados 250 mL de água ultrapura num gobelé de 500 mL e retirou-se uma alíquota de 1 mL ao minuto 0, posteriormente foram adicionados 1,50 g de podas de videira. De seguida, colocou-se o gobelé numa placa de agitação com barra magnética (IKA RO 10) a 400 rpm durante 180 minutos, sendo retiradas alíquotas de 1 mL ao longo do ensaio. As amostras retiradas foram colocadas em eppendorfs e centrifugadas a 14000 rpm durante 20 minutos à temperatura ambiente numa centrifuga Thermo Cientific Heraeus Fresco. Após centrifugação, o sobrenadante (700 μ L) foi recolhido para um vial ao qual foram adicionados 300 μ L de acetonitrilo. A mistura foi homogeneizada e filtrada com recurso a um filtro de PTFE/L de diâmetro 13 mm e tamanho de poro 0,22 μ m. As alíquotas recolhidas foram analisadas por HPLC seguindo os métodos descritos anteriormente em 7.3.1 e 7.3.2.

7.5. Ensaio de Pirólise

No presente trabalho, o biochar produzido a partir das hastes das podas da videira foi obtido por pirólise num forno pirolítico (tipo split) da Termolab seguindo um procedimento descrito na literatura [55]. Neste processo, a biomassa é aquecida até uma determinada temperatura seguindo uma rampa de aquecimento de 15 minutos, permanecendo nessa temperatura final durante um intervalo de tempo definido denominado de tempo de patamar. As temperaturas de pirólise testadas variaram entre 375°C e 450°C e os tempos de residência entre 15 e 30 minutos. De forma a manter o ambiente de pirólise inerte fez-se passar azoto no forno pirolítico a um caudal de 50 cm³/min. Após a pirólise, a biomassa é arrefecida, ainda dentro da coluna, até à temperatura ambiente na ausência de oxigénio. Foram ainda utilizados biochars produzidos pela Iberomassa Florestal (IBM) produzidos num forno pirolítico industrial utilizando uma rampa de aquecimento de 8 h, e um tempo de residência de 14 h à temperatura de 500°C. A biomassa foi então arrefecida até à temperatura ambiente durante 18 h.

Os biochars obtidos foram posteriormente triturados e peneirados para obter uma granulometria inferior a 75 μm .

7.6. Ensaio Preliminares

Tendo sido pirolisado o mesmo material em diferentes condições, torna-se necessário avaliar a capacidade de adsorção de cada um deles de forma a escolher o que apresenta melhor capacidade de adsorção para os dois poluentes em estudo. Este ensaio visa também ter uma avaliação preliminar da capacidade de adsorção do material bruto.

Para a realização deste estudo preliminar foram colocados, num matraz de 50 mL, 25 mL da solução poluente e adicionados aproximadamente 0,25 g de adsorvente para todos os sistemas. Tanto para as podas da videira como para o biochar as concentrações das soluções de pirimicarbe e fluoxetina foram de 15,26 e 1,36 mg/L, respetivamente. Para ambos os sistemas foram recolhidas alíquotas de 1 mL da solução inicial para serem usadas como referência para a concentração inicial de poluente. Estas amostras seguiram o mesmo procedimento que as amostras decorrentes do ensaio. Os matrizes foram deixados em agitação durante 120 minutos a 400 rpm numa placa de agitação com barra magnética IKA RO 10. No fim do ensaio recolheu-se uma alíquota de 1 mL para centrifugação a 14000 rpm durante 20 minutos numa centrífuga Thermo Cientific Heraeus Fresco à temperatura ambiente. O sobrenadante (700 μL) das amostras centrifugadas foi recolhido para vials aos quais se adicionaram 300 μL de acetonitrilo. A mistura foi homogeneizada e filtrada com um filtro de PTFE/L de diâmetro 13 mm e tamanho de poro 0,22 μm para um novo vial para posterior análise por HPLC de acordo com os métodos descritos em 7.3.1 e 7.3.2. Cada um dos ensaios foi realizado em duplicado. O pH foi medido para todas as amostras incluindo a solução mãe utilizando um medidor de pH Crison micro pH 2002. Os ensaios foram realizados em duplicado para cada um dos materiais.

7.7. Ensaio de cinética

Para a realização dos estudos de cinética foram colocados, em dois gobelés, 250 mL de solução de pirimicarbe de concentração 14,03 mg/L em cada, e em outros dois gobelés, 250 mL de solução de fluoxetina de concentração 2,61 mg/L em cada um. Das

soluções preparadas foram retiradas duas alíquotas (uma para cada sistema) de 1 mL para referência do ponto inicial que sofreram o mesmo pós-tratamento que as decorrentes do ensaio. O pH da solução inicial foi medido.

Nos gobelés com pirimicarbe foram adicionados, num deles, aproximadamente 2,5 g de biochar preparado nas melhores condições de pirólise e 2,5 g de material bruto. Para os gobelés com solução de fluoxetina foram adicionados aproximadamente 1 g de biochar num e 1 g de material bruto no outro. Ao longo dos 120 minutos do ensaio foram recolhidas para eppendorfs alíquotas de 1 mL em tempos previamente definidos que foram posteriormente centrifugadas numa centrifuga Thermo Cientific Heraeus Fresco a 14000 rpm, durante 20 minutos, a temperatura ambiente. Após centrifugação foi recolhido o sobrenadante (700 μ L) para viais e adicionou-se 300 μ L de acetonitrilo a cada um, a solução resultante foi homogeneizada e filtrada para um novo vial com recurso a um filtro de PTFE/L de diâmetro 13 mm e tamanho de poro 0,22 μ m. Ao longo do ensaio, aquando da recolha das alíquotas, foi medido o pH com recurso a um medidor de pH Crison micro pH 2002. Todas as amostras foram quantificadas pelos métodos descritos em 7.3.1 e 7.3.2.

7.8. Ensaio de equilíbrio

Para a realização destes ensaios variou-se a massa de adsorvente utilizada em cada ensaio mantendo-se a concentração de poluente. As massas de adsorvente foram pesadas rigorosamente para matrizes de 50 mL contendo 25 mL da solução de poluente (aproximadamente 2 mg/L para a solução de fluoxetina e aproximadamente 14 mg/L para a solução de pirimicarbe). Foram retiradas alíquotas das soluções mãe que viriam a servir como referência para o ponto zero, e o pH destas soluções também foi medido utilizando um medidor de pH Crison micro pH 2002. As amostras iniciais sofreram o mesmo pós-tratamento que as amostras decorrentes do ensaio. Os matrizes contendo o material adsorvente e a solução poluente foram colocados num agitador com barra magnética IKA RO 10 a 400 rpm durante 120 minutos. Ao fim deste tempo, foram recolhidas para eppendorfs alíquotas de 1 mL que foram centrifugadas a 14000 rpm durante 20 minutos a temperatura ambiente numa centrifuga Thermo Cientific Heraeus Fresco. Após centrifugação, recolheu-se o sobrenadante (700 μ L) para um vial ao qual foram adicionados 300 μ L de acetonitrilo. A mistura foi homogeneizada e filtrada com um filtro

PTFE/L de diâmetro 13 mm e tamanho de poro 0,22 μm . As amostras foram quantificadas de acordo com os métodos descritos em 7.3.1 e 7.3.2. O pH de todos os sistemas foi medido com recurso a um medidor de pH Crison micro pH 2002.

7.9. Estudo da influência do pH

De forma a determinar se o pH exerce influência na percentagem de remoção e capacidade de adsorção dos sistemas em estudo foram pesados rigorosamente 250 g de material bruto e 250 g de biochar para matrizes de 50 mL contendo 20 mL de água ultrapura. O pH foi medido e o conjunto foi deixado em agitação a 400 rpm durante 1 hora numa placa de agitação com barra magnética IKA RO 10. Após o período de agitação o pH foi ajustado para valores entre 5 e 10 utilizando soluções de HCl e NaOH ambas de concentração 0,1 M. Depois de ajustado o pH foi adicionado 1 mL de solução de poluente a cada um dos matrizes (500 mg/L para o pirimicarbe e 50 mg/L para a fluoxetina) deixando-se os conjuntos em agitação numa placa de agitação com barra magnética IKA RO 10 durante 120 minutos a 400 rpm. Decorridos os 120 minutos foram recolhidas alíquotas de 1 mL para eppendorfs para posterior centrifugação a 14000 rpm durante 20 minutos a temperatura ambiente recorrendo a uma centrífuga Thermo Cientific Heraeus Fresco. O sobrenadante (700 μL) foi recolhido para um vial ao qual foram adicionados 300 μL de acetonitrilo. A mistura foi homogeneizada e filtrada para um novo vial usando um filtro PTFE/L de diâmetro 13 mm e tamanho de poro 0,22 μm . As amostras foram quantificadas por HPLC de acordo com os métodos descritos em 7.3.1 e 7.3.2.

Para o estudo da influência do pH foi também necessário determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}). O pH_{pcz} foi determinado de acordo com um método previamente estudado e descrito na literatura [56] que consiste na pesagem de 100 mg de material adsorvente para 9 matrizes, sendo posteriormente adicionados 50 mL de uma solução de NaCl 0,01 M. Ajustou-se o pH para valores compreendidos entre 3 e 11 usando soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração 0,1M, sendo a medição feita com recurso a um medidor de pH Crison micro pH 2002. A solução foi colocada em agitação durante 4 horas e por fim foi medido o pH final em cada matraz. Este procedimento foi realizado para o biochar e para o material bruto

7.10. Análise de Dados

Para todos os ensaios realizados foram utilizados diferentes modelos de acordo com o tipo de estudo e de acordo com os resultados experimentais obtidos. Foram utilizados os modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para os ensaios de cinética e os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Linear* para os ensaios de equilíbrio. Estes modelos foram ajustados recorrendo ao software *Origin Pro 2018*. A seleção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais teve em conta os parâmetros: coeficiente de determinação (R^2) pretendendo-se que seja o mais próximo de 1 possível, o qui-quadrado reduzido (QQR) e o somatório do quadrado dos resíduos (SQR) que se pretende que sejam o mais baixo possível. Para todos os parâmetros dos modelos que foram ajustados aos sistemas em estudo foi também determinado o erro associado a esse valor.

8. Resultados e Discussão

8.1. Quantificação dos poluentes por HPLC

8.1.1. Fluoxetina

A fluoxetina foi quantificada por HPLC através do método da curva de calibração onde foram usadas soluções padrão para a construção da mesma de acordo com estudos anteriores [54]. Estas soluções padrão foram preparadas por diluição da solução stock em água ultrapura com concentrações entre 55 e 1540 µg/L. Na Figura 8.1 encontram-se representados os cromatogramas referentes às soluções padrões utilizadas na construção da curva de calibração.

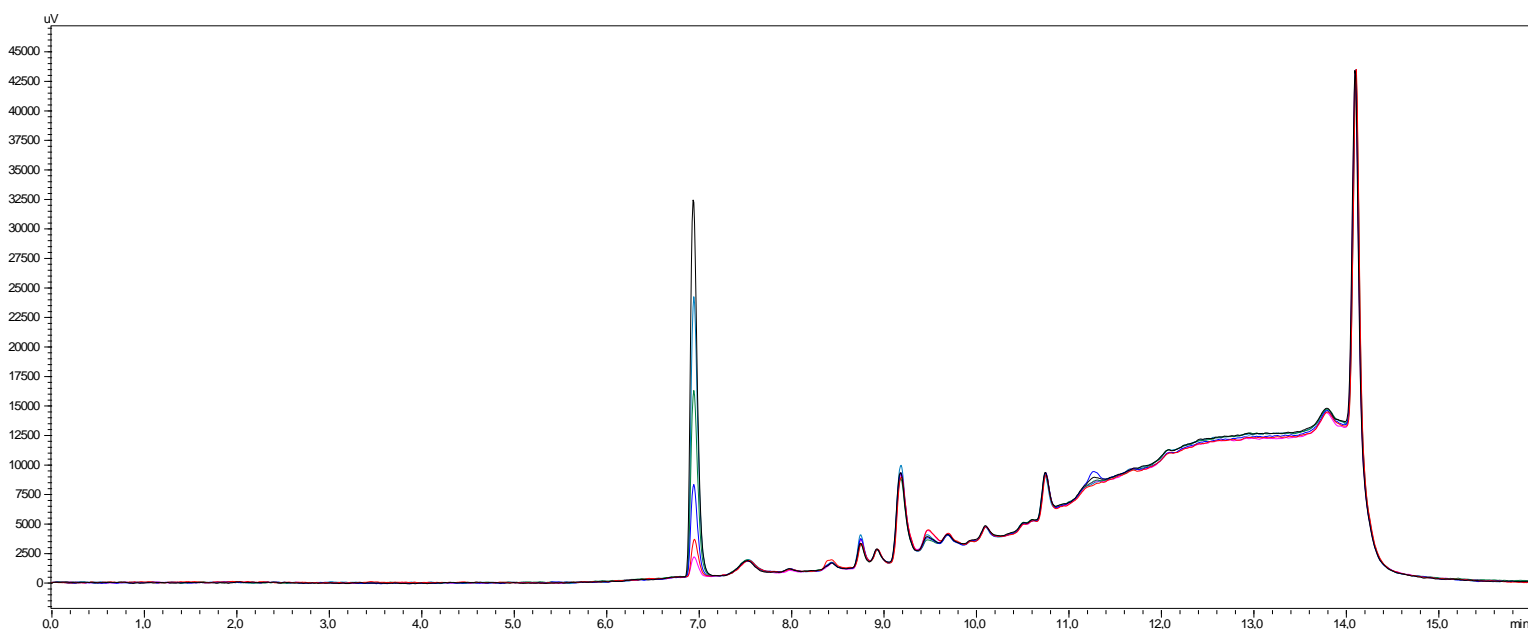


Figura 8.1 Cromatogramas das soluções padrão de fluoxetina utilizadas para construção da curva de calibração.

Através da representação gráfica dos valores das áreas obtidas em função das concentrações de fluoxetina dos padrões utilizados foi possível construir a curva de calibração (Anexo A.1). De acordo com os resultados obtidos foi possível verificar a existência de um bom coeficiente de correlação linear ($R^2 = 0,9997$) tendo-se obtido a seguinte equação da reta:

$$y = 149,35x + 1179,3$$

O limite de deteção (L.D.) e o limite de quantificação (L.Q.) obtidos para a fluoxetina foram respetivamente, 30,7 µg/L e 102 µg/L.

8.1.2. Pirimicarbe

A quantificação do pirimicarbe foi igualmente por HPLC através do método da curva de calibração, previamente validado em estudos anteriores [54]. As soluções padrão utilizadas para a construção da curva de calibração foram preparadas a partir da diluição da solução stock de pirimicarbe em água ultrapura em concentrações compreendidas entre 55 e 15400 $\mu\text{g/L}$. Na Figura 8.2 encontram-se representados os cromatogramas das soluções padrão utilizadas para construção da reta.

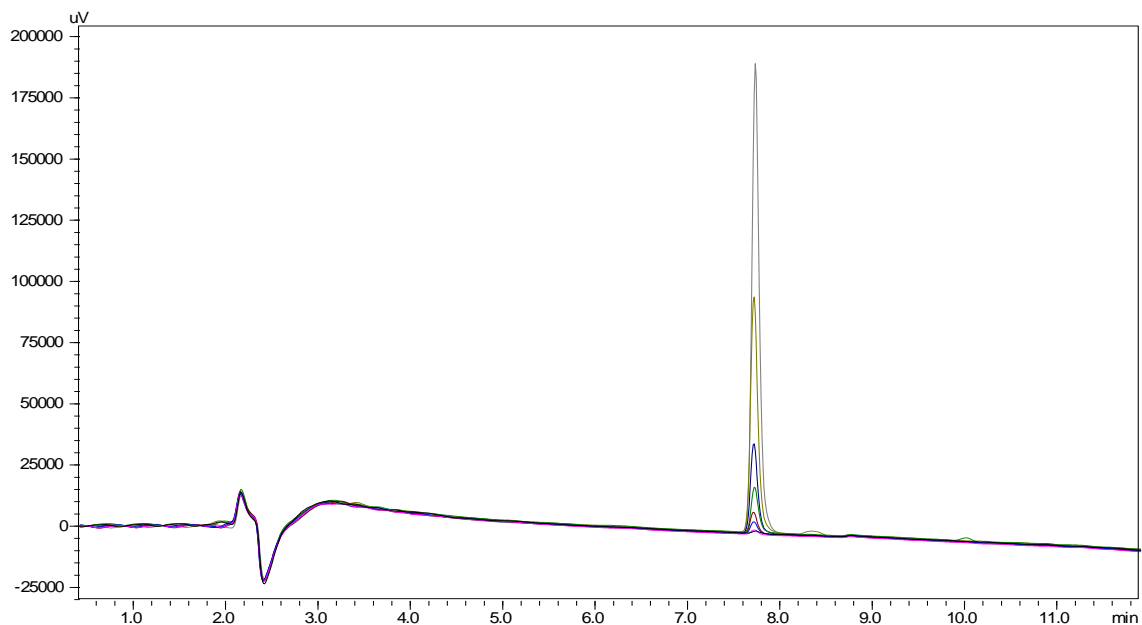


Figura 8.2 - Cromatogramas das soluções padrão de pirimicarbe utilizadas para construção da curva de calibração.

Através da representação gráfica dos valores das áreas obtidas em função das concentrações das soluções padrão foi possível construir a curva de calibração do pirimicarbe (Anexo A.2.), onde se verificou uma boa correlação linear ($R^2 = 0,9999$) tendo-se obtido a equação da reta:

$$y = 100,91x - 5424,1$$

O L.D. e o L.Q. obtidos para o pirimicarbe foram respetivamente 180 $\mu\text{g/L}$ e 600 $\mu\text{g/L}$.

8.2. Estudo da Interferência da matriz

8.2.1 Fluoxetina

Tal como mencionado no capítulo 7. Materiais e métodos o estudo da interferência da matriz torna-se necessário no sentido de determinar se as podas da videira podem interferir com a quantificação do fármaco em estudo. Na Figura 8.3 encontram-se representados os cromatogramas de uma solução aquosa de fluoxetina e de uma solução de água ultrapura com podas da videira.

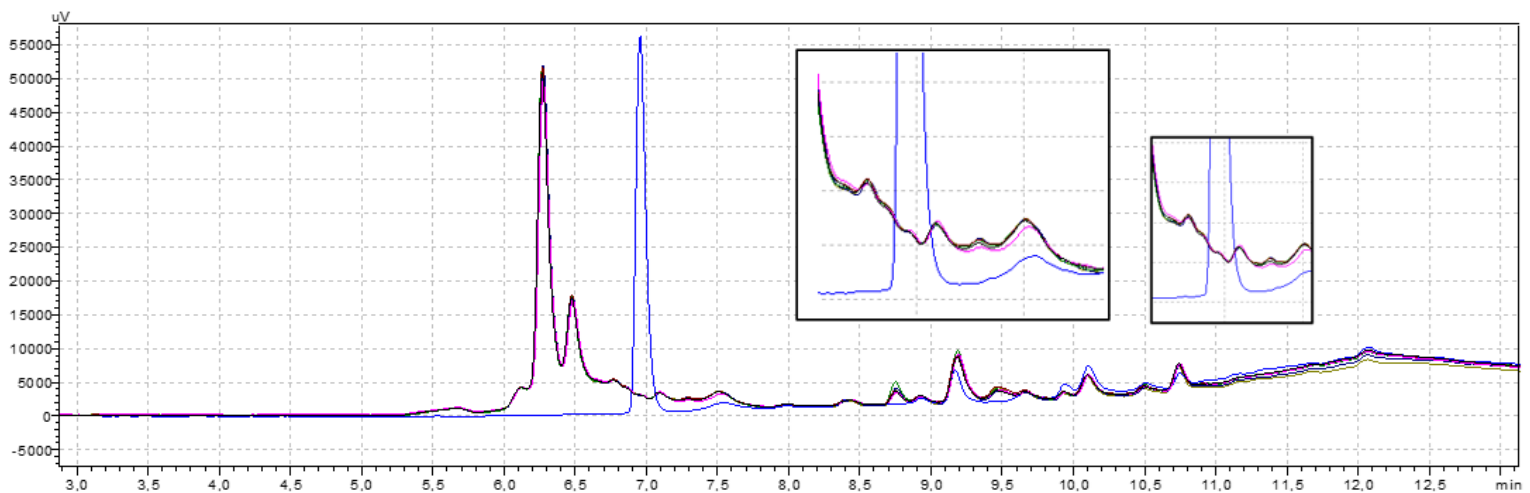


Figura 8.3 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para a solução padrão de fluoxetina (linha azul) e para o ensaio sem poluente para os tempos entre 1 e 120 minutos.

Como se pode verificar pela análise dos cromatogramas apresentados na Figura 8.3 não existe influência da matriz no que diz respeito à quantificação da fluoxetina uma vez que nenhum dos compostos lixiviados durante o ensaio é eluído no mesmo tempo de retenção que a fluoxetina.

8.2.2 Pirimicarbe

O estudo da interferência da matriz foi igualmente realizado para o pirimicarbe de modo a determinar a sua influência na quantificação do pesticida. Na Figura 8.4 encontra-se representada a sobreposição dos cromatogramas obtidos para o pirimicarbe e para as podas da videira com água ultrapura.

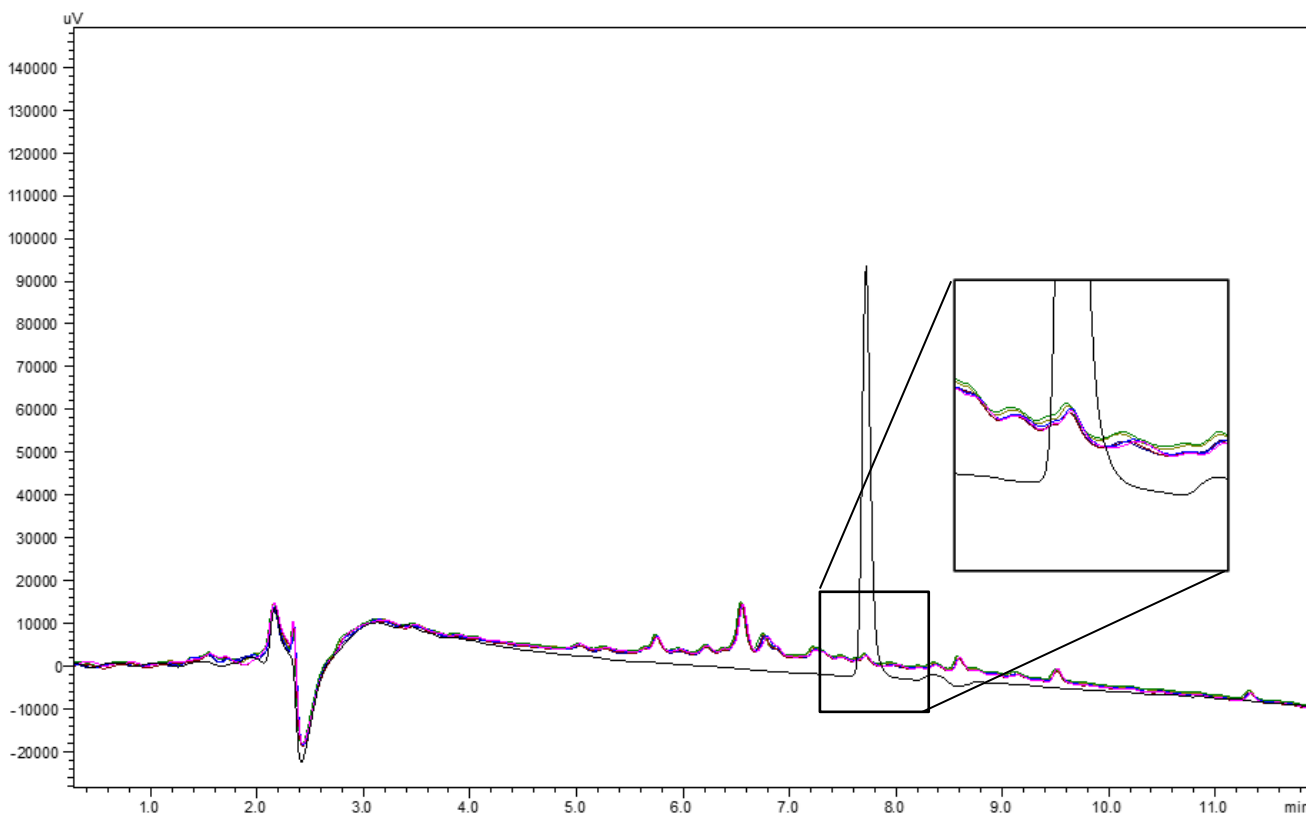


Figura 8.4 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para a solução padrão de pirimicarbe (linha preta) e para o ensaio sem poluente para os tempos entre 1 e 120 minutos.

Através da análise da Figura 8.4 é possível identificar um pico nas linhas correspondentes ao ensaio sem poluente no mesmo tempo de retenção do pirimicarbe. No entanto, através da análise dos espectros de absorção dos dois picos pode-se concluir que o pico no ensaio sem poluente não interfere na quantificação do pirimicarbe. O pesticida possui um máximo de absorção de 238 nm, enquanto que o pico detetado no ensaio sem poluente apresenta um máximo de absorção de 244 nm, demonstrando que correspondem a compostos diferentes. Estes dados permitem-nos concluir que nenhum dos compostos lixiviados durante o ensaio interfere na deteção e quantificação do pirimicarbe.

8.3. Pirólise

Uma das formas de avaliar o impacto das condições de pirólise testadas é através do rendimento de produção de biochar. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Rendimento de biochar produzido para as diferentes condições de pirólise.

Ensaio	Tempo de patamar (min)	Temperatura de patamar (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento de biochar produzido (%)
1	15	375	9,97	3,06	31
2	30	375	9,98	3,32	33
3	15	450	10,00	2,89	29
4	30	450	10,11	2,86	28

Conforme é possível verificar pela observação dos resultados da Tabela 8.1, o ensaio que apresentou um maior rendimento de produção de biochar foi o 2 uma vez que apresentou melhor rendimento de fase sólida. Este resultado poderá ser justificado pelo maior tempo de patamar a que a biomassa esta sujeita após a rampa de aquecimento. Além disso, uma temperatura de pirólise mais baixa parece influenciar positivamente o rendimento de produção de biochar. O resultado obtido vai de encontro com a literatura consultada onde estas condições revelaram também um maior rendimento de sólido [55].

Apesar do ensaio 2 se ter revelado o mais favorável no que diz respeito ao rendimento da fase sólida, essas condições de pirólise poderão não corresponder às mais adequadas para a produção de um material adsorvente com maior capacidade de adsorção. Assim, foram realizados ensaios preliminares de adsorção para que se possa selecionar qual o material adsorvente mais eficiente na adsorção do pirimicarbe e da fluoxetina.

8.4. Ensaio Preliminares

Para avaliar quais as condições de pirólise que produzem o biochar com maior capacidade de adsorção realizaram-se ensaios preliminares. Estes ensaios foram realizados tanto para a adsorção de pirimicarbe como de fluoxetina de forma a também perceber se existem diferenças significativas nas capacidades de adsorção de um mesmo material para poluentes diferentes. As soluções de fluoxetina e de pirimicarbe foram utilizadas com uma concentração inicial de 1,36 e 15,3 mg/L respetivamente.

8.4.1. Fluoxetina

Foram realizados ensaios preliminares para a remoção da fluoxetina em solução aquosa apresentando-se os resultados obtidos na Figura 8.5 e Figura 8.6. As tabelas com informação complementar podem ser consultadas no Anexo B.1.

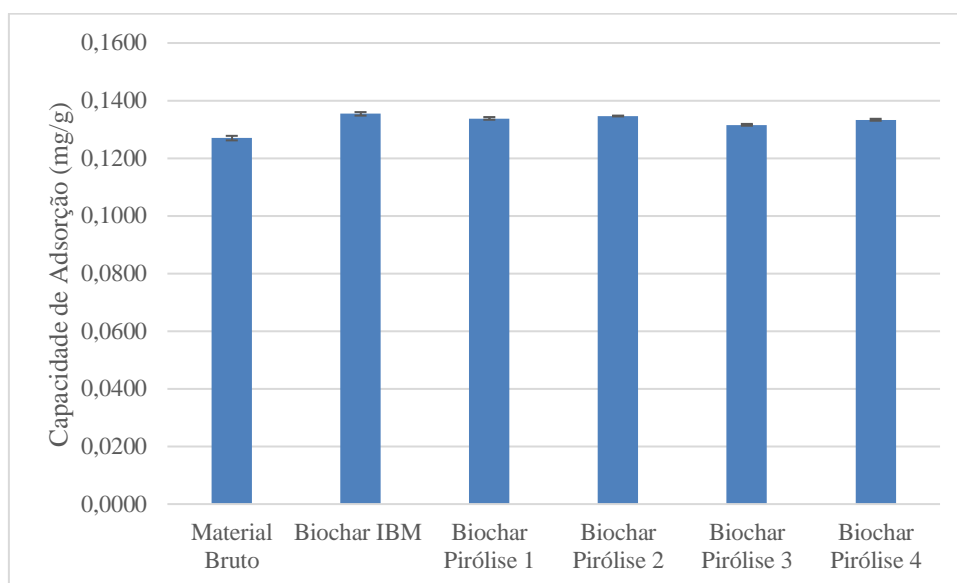


Figura 8.5 - Resultados dos ensaios preliminares para a adsorção da fluoxetina em solução aquosa para os diferentes adsorventes testados.

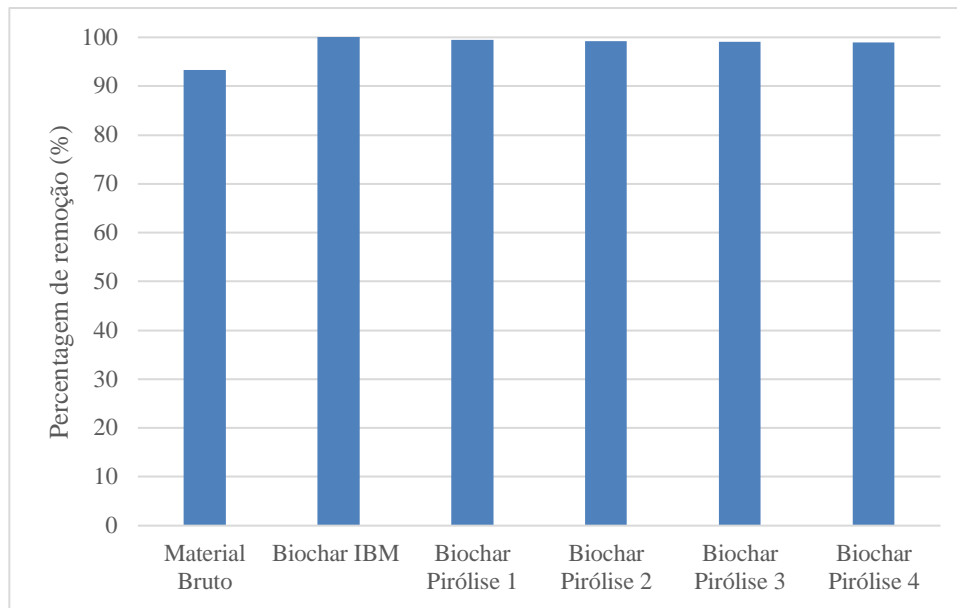


Figura 8.6 - Percentagem de remoção obtida nos ensaios preliminares de adsorção da fluoxetina para os diferentes adsorventes testados.

Pela análise dos dados apresentados na Figura 8.5 e Figura 8.6 pode verificar-se que todos os materiais, incluindo o material bruto, apresentam percentagens de remoção acima dos 90%, sendo que para os materiais pirolisados as capacidades de adsorção são aproximadamente 99%. Uma possível justificação poderá ser o facto de se ter usado uma concentração de fluoxetina muito baixa e até uma eventual afinidade deste tipo de material com a fluoxetina, o que será explorado nas seções seguintes. Verifica-se também que o material pirolisado pela IBM apresenta uma percentagem de remoção de 100% o que pode indicar que o poluente foi completamente removido.

No caso da adsorção da fluoxetina verificou-se que o material que apresentava melhor capacidade de adsorção foi o pirolisado pela Iberomassa Florestal, seguido do obtido pelas condições de pirólise 2 e 1, mas cujos valores são muito próximos entre si. Posto isto, o critério de escolha do material adsorvente para os próximos ensaios será definido pelo cruzamento dos dados obtidos nos ensaios preliminares de adsorção do pirimicarbe e da fluoxetina.

8.4.2. Pirimicarbe

Tal como para a fluoxetina, também foram realizados ensaios preliminares para o pirimicarbe. Os resultados dos ensaios preliminares obtidos para a remoção de pirimicarbe em solução aquosa encontram-se expostos na Figura 8.7 e Figura 8.8. As tabelas com informação complementar podem ser consultadas no Anexo B.2.

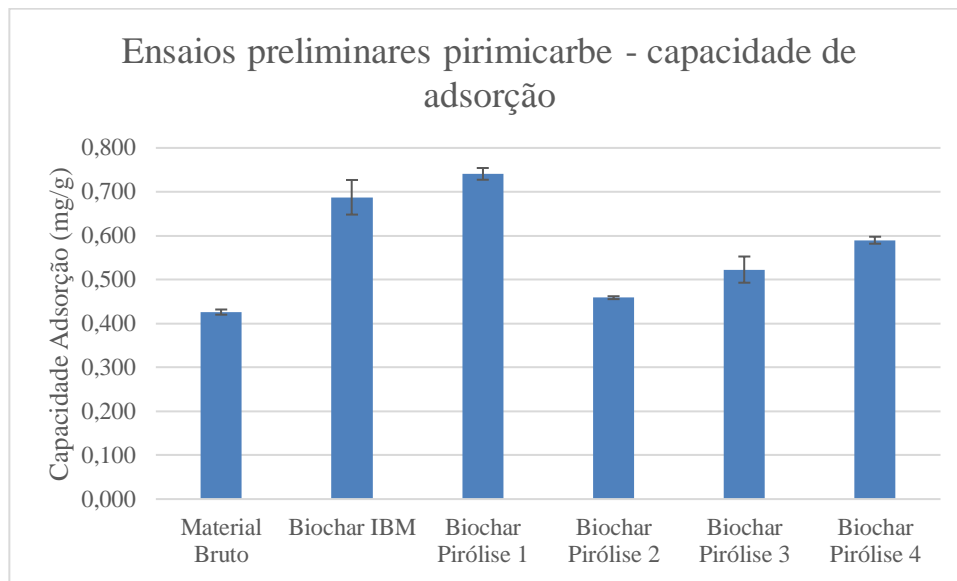


Figura 8.7 - Resultados dos ensaios preliminares para a adsorção do pirimicarbe em solução aquosa para os diferentes adsorventes testados.

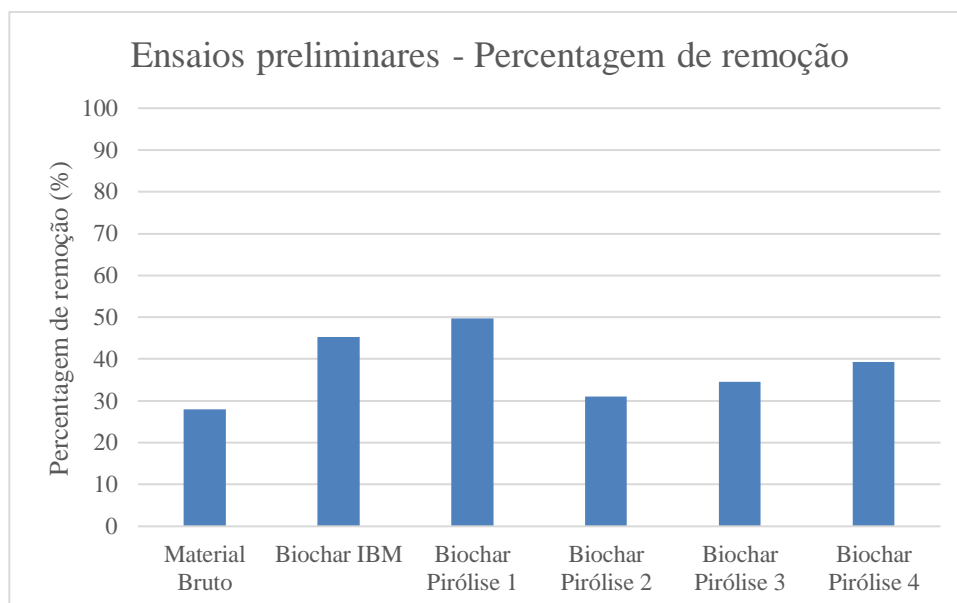


Figura 8.8 – Percentagem de remoção obtida nos ensaios preliminares de adsorção do pirimicarbe para os diferentes adsorventes testados.

Pela análise dos resultados acima expostos, na Figura 8.7 e Figura 8.8, pode verificar-se que o uso de diferentes condições de pirólise influencia a capacidade de adsorção e a percentagem de remoção de pirimicarbe uma vez que, em todos os casos, o material submetido a pirólise apresentou valores mais elevados comparativamente ao material bruto sem qualquer tipo de tratamento. Por outro lado, verifica-se que as condições de pirólise que melhor se adequam ao sistema biochar-pirimicarbe não são as que apresentam melhor rendimento de pirolise na fase sólida (ensaio 2: $T=375^{\circ}\text{C}$, patamar=30 min, rampa=15 minutos), mas as que correspondem ao ensaio 1 ($T=375^{\circ}\text{C}$, patamar=15 min, rampa=15 minutos) que corresponde ao segundo ensaio de pirólise com rendimento da fase sólida mais elevado.

Como já foi referido anteriormente, o ensaio que favorece a adsorção do pirimicarbe em solução aquosa é a pirólise 1, sendo o material adsorvente a escolher para os ensaios de cinética, equilíbrio e em coluna. Apesar de não ser o material que melhor favorece a adsorção de fluoxetina estando abaixo do material pirolisado pela IBM e pirolisado nas condições do ensaio 2, as capacidades de adsorção dos materiais obtidos nestas três condições são muito próximas (Figura 8.5) e por isso será também o material adsorvente selecionado para os próximos ensaios.

8.5. Produção de biochar nas condições mais favoráveis

Tendo sido verificado que o material mais favorável ao presente estudo é aquele que foi pirolisado nas condições do ensaio 1 ($T=375^{\circ}\text{C}$, patamar=15 min, rampa=15 minutos) revelou-se necessário produzir mais material adsorvente para os ensaios futuros. Para isso realizaram-se mais 6 ensaios de pirolise tornando simultaneamente possível verificar a reprodutibilidade da pirólise efetuada. Os resultados destas pirólises estão apresentados na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 - Resultados dos ensaios de pirólise relativos à produção de biochar para realização dos estudos de adsorção.

Ensaio	Massa Biomassa (g)	Massa Pirolisado (g)	Rendimento (%)
Pirólise 1	10,812	3,6288	34
Pirólise 2	9,5265	3,2491	34
Pirólise 3	10,9872	3,6929	34
Pirólise 4	9,8019	3,3758	34
Pirólise 5	9,3905	3,2393	34
Pirólise 6	10,1484	3,4985	34

Ao analisar os resultados da Tabela 8.2 verifica-se que existe concordância entre os resultados obtidos, uma vez que o rendimento é igual para todos os ensaios, de 34%. Deste modo, pode-se esperar um comportamento idêntico de todo o material pirolisado ainda que o material bruto tenha sido pirolisado separadamente e em dias diferentes devido à capacidade limitada do forno de pirólise. Além disso, verificou-se também que, comparativamente ao ensaio inicial de pirólise, o rendimento nestes ensaios foi ligeiramente superior ao obtido anteriormente (31%).

Após verificada a consistência dos resultados das pirólises obtidas, bem como avaliando os resultados dos ensaios preliminares, pode-se com os valores apresentados na Tabela 8.2 corroborar as conclusões referidas anteriormente. As condições de pirólise do ensaio 1 não só resultam em materiais adsorventes com melhores percentagens de remoção e capacidade de adsorção, como também permitem obter um bom rendimento de fase sólida quando o material bruto é pirolisado.

8.6. Ensaios de cinética

Tal como foi referido na introdução teórica, Capítulo 5, os ensaios de cinética fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção [39]. Nestes ensaios é avaliada a evolução da capacidade de adsorção de um material ao longo do tempo e posteriormente são ajustados modelos teóricos existentes.

Foram realizados estudos de cinética para os sistemas Material Bruto-Fluoxetina, Biochar-Fluoxetina, Material Bruto-Pirimicarbe e Biochar- Pirimicarbe, os quais se

apresentam de seguida. As soluções de fluoxetina e de pirimicarbe foram utilizadas com uma concentração inicial de 2,61 e 14,00 mg/L respetivamente.

8.6.1. Estudos de cinética – Fluoxetina

8.6.1.1. Sistema Biochar - Fluoxetina

Na Figura 8.9 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios de cinética para o sistema biochar-fluoxetina. As tabelas com informação complementar aos ensaios de cinética podem ser consultadas no Anexo C.1.

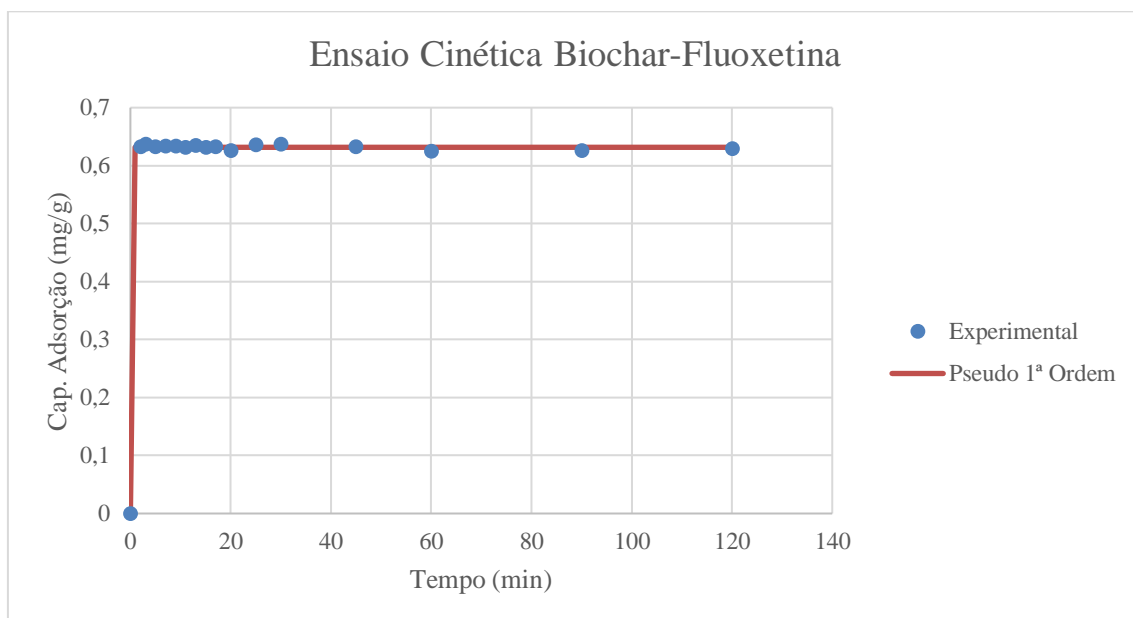


Figura 8.9 - Estudo de cinética para o sistema biochar-fluoxetina.

Os resultados expostos na Figura 8.9 mostram uma evolução em degrau, onde a capacidade de adsorção, logo ao minuto 2, atinge o seu equilíbrio sendo muito difícil ajustar um modelo de cinética devido à existência de poucos pontos experimentais na fase de aumento da capacidade. Através da análise do gráfico da Figura 8.9 verifica-se que as capacidades de adsorção formam uma linha horizontal indicando que com o passar do tempo nem a percentagem de remoção aumenta e nem a capacidade de adsorção varia. No entanto, com o auxílio do software *Origin Pro 2018* tentou ajustar-se os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, mas apenas foi possível ajustar o primeiro. Os

resultados obtidos e respetiva curva de ajuste estão apresentadas na Figura 8.9. Os parâmetros do modelo de pseudo – 1ª ordem referentes a este sistema estão apresentados na Tabela 8.3, assim como os respetivos erros padrão associados a cada parâmetro.

Tabela 8.3 - Valores dos parâmetros obtidos para o modelo cinético aplicado na adsorção da fluoxetina pelo biochar.

Modelo de Pseudo – 1ª Ordem	
q	0,6316 ± 9E-04
k1	28,8 ± 0,0
QQR	1,43E-05
SQR	2,15E-04
R ²	0,99943

Neste ensaio obteve-se uma percentagem de remoção de 96,9% que corresponde a uma capacidade de adsorção de 0,63 mg/g.

8.6.1.2. Sistema Material Bruto - Fluoxetina

Na Figura 8.10 encontram-se representados os resultados obtidos para o ensaio de cinética para o sistema material bruto – fluoxetina. As tabelas com informação complementar a este ensaio podem ser consultadas no Anexo C.2.

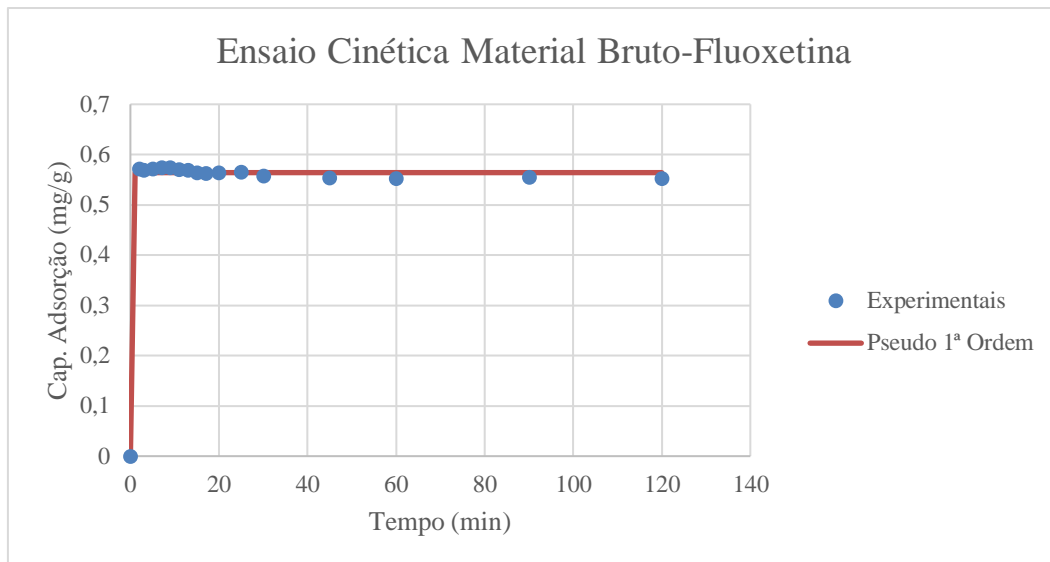


Figura 8.10 - Estudo de cinética para o sistema material bruto-fluoxetina.

Tal como se verificou anteriormente para o sistema material bruto-fluoxetina, também se verifica uma evolução em degrau sendo atingida a capacidade de adsorção em equilíbrio logo ao minuto 2 tornando-se difícil de ajustar um modelo de cinética, precisamente pela existência de poucos pontos na fase de aumento de capacidade de adsorção. A linha horizontal presente na Figura 8.10 mostra que com o decorrer do ensaio, do minuto 2 ao minuto 120, nem a percentagem de remoção, nem a capacidade de adsorção irão variar. Utilizando o software *Origin Pro 2018* tentou-se ajustar o modelo de pseudo – 1ª ordem e o modelo de pseudo – 2ª ordem, mas, da mesma forma que para o sistema anterior, só foi possível ajustar o primeiro modelo. Os parâmetros do modelo de pseudo – 1ª ordem referentes a este sistema estão apresentados na Tabela 8.4, assim como os respetivos erros padrão associados.

Tabela 8.4 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção da fluoxetina pelo material bruto.

Modelo de Pseudo – 1ª Ordem	
q	0,564 ± 0,002
k1	499,2 ± 0,0
QQR	6,07E-05
SQR	9,11E-04
R ²	0,99697

No caso da adsorção da fluoxetina usando o material bruto, a capacidade de remoção não é tão favorecida como no sistema em que se usou o biochar. Estes resultados já eram esperados, uma vez que a pirólise usualmente melhora as propriedades de adsorção dos materiais. No entanto, foi obtida uma percentagem de remoção de 90,6%, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 0,55 mg/g, para o sistema material bruto-fluoxetina, valor muito próximo do previsto pelo modelo (0,56 mg/g).

8.6.2. Estudo de cinética – Pirimicarbe

No caso do pesticida pirimicarbe, os ensaios de cinética foram executados de forma semelhante à reportada anteriormente para a fluoxetina tendo-se estudado dois sistemas: o biochar – pirimicarbe e o material bruto – pirimicarbe.

8.6.2.1. Sistema Biochar - Pirimicarbe

Para o sistema biochar – pirimicarbe ajustaram-se os modelos de pseudo – 1ª ordem e de pseudo – 2ª ordem, e os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 8.11. As tabelas com a informação complementar ao ensaio podem ser consultadas no Anexo D.1.

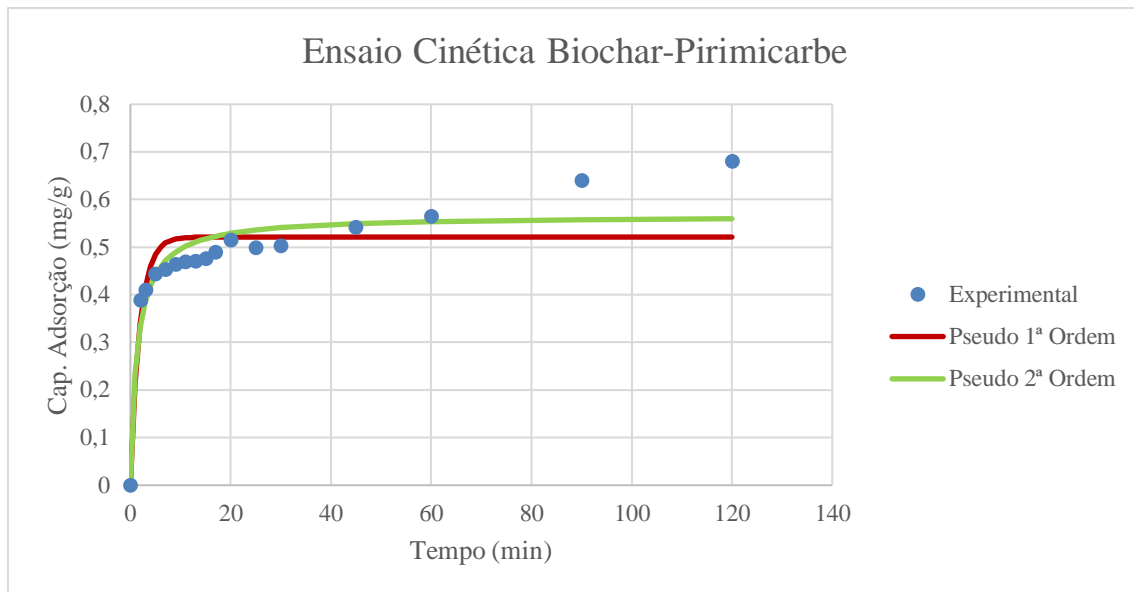


Figura 8.11 - Estudo de cinética para o sistema biochar – pirimicarbe.

Através da análise da Figura 8.11 pode verificar-se que a adsorção de pirimicarbe não é tão eficiente e rápida como no caso da fluoxetina, tendo sido obtida uma percentagem de remoção de 48,6% ao fim de 120 minutos que corresponde a uma capacidade de adsorção de 0,68 mg/g. Verifica-se também que, pelo formato da curva, o equilíbrio ao fim dos 120 minutos ainda não foi atingido pelo que não se obtém um patamar bem definido. Além disso foi possível verificar que numa fase inicial, dos 0 aos 20 minutos, a capacidade de adsorção aumenta havendo uma tendência para a estabilização ao fim desse período.

Na Tabela 8.5 encontram-se os parâmetros obtidos para cada um dos modelos cinéticos aplicados anteriormente e os respetivos erros padrão, assim como os parâmetros R^2 , QQR e SQR.

Tabela 8.5 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo biochar.

Modelo de Pseudo – 1ª Ordem		Modelo de Pseudo – 2ª Ordem	
q	0,52 ± 0,02	q	0,57 ± 0,02
k1	0,53 ± 0,13	k2	1,3 ± 0,4
QQR	0,00403	QQR	0,00233
SQR	0,06044	SQR	0,0349
R ²	0,81309	R ²	0,89207

Com base nos parâmetros determinados considera-se que para este sistema, apesar de ambos os modelos apresentarem valores próximos, o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo – 2ª ordem dado que o valor de R² está mais próximo de 1 e pelo facto dos valores do QQR e SQR serem inferiores.

8.6.2.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe

Na Figura 8.12 encontram-se representados os resultados obtidos para os ensaios de cinética para o sistema material bruto – pirimicarbe, aos quais foram ajustados os modelos de pseudo – 1ª e 2ª ordem. As tabelas com informação complementar do ensaio podem ser consultadas no Anexo D.2.

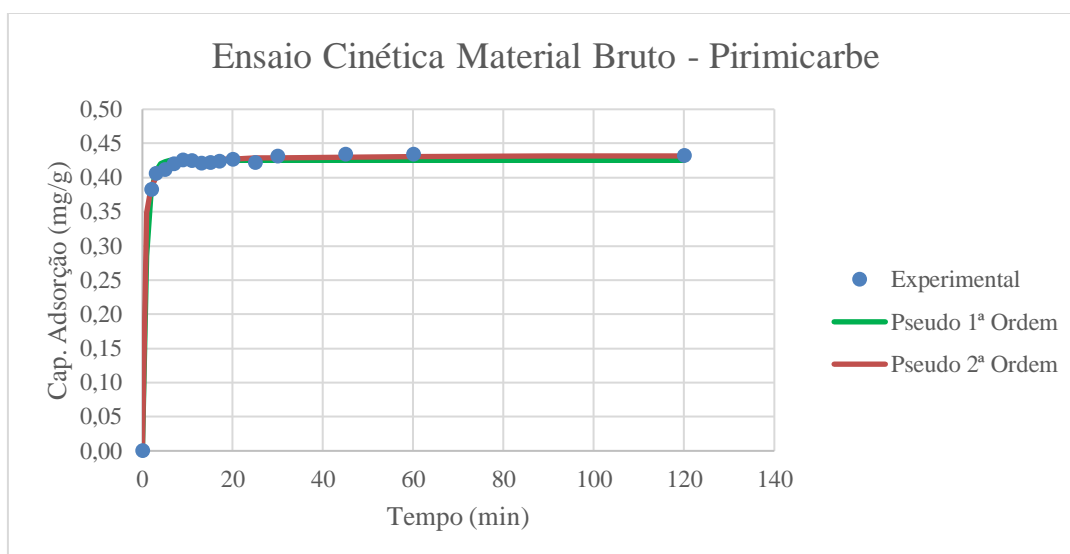


Figura 8.12 - Estudo de cinética para o sistema material bruto – pirimicarbe.

Avaliando os resultados apresentados na Figura 8.12 verifica-se que, comparativamente ao material pirolizado, as hastes de videira apresentam uma capacidade de adsorção inferior: 0,43 mg/g correspondente a 30,9% de remoção. Tal como referido anteriormente para os sistemas de adsorção de fluoxetina, esta diferença já era expectável uma vez que a pirólise geralmente aumenta a capacidade de adsorção dos materiais. A análise dos dados permitiu também verificar que dos 0 aos 10 minutos a capacidade de adsorção vai aumentando até estabilizar nos 0,43mg/g, mantendo-se em patamar até aos 120 minutos.

Tanto o modelo de pseudo – 1ª ordem como o de pseudo – 2ª ordem se ajustam a este tipo de resultados. Os parâmetros obtidos para os modelos ajustados encontram-se apresentados na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo material bruto.

Modelo de Pseudo – 1ª Ordem		Modelo de Pseudo – 2ª Ordem	
q	0,425 ± 0,002	q	0,433 ± 0,001
k1	1,11 ± 0,06	k2	9,6 ± 0,8
QQR	3,45E-05	QQR	1,26557E-05
SQR	0,000483	SQR	0,00017718
R ²	0,99714	R ²	0,99895

Apesar de ambos os modelos apresentarem um bom ajuste, uma vez que os valores de R² são próximos de 1, ao avaliar os valores obtidos de QQR e SQR como são inferiores para o modelo de pseudo 2ª ordem, este é o que melhor se ajusta ao sistema material bruto – pirimicarbe.

8.7. Ensaio de Equilíbrio

Para a análise dos resultados obtidos, para todos os sistemas em estudo, foram utilizados os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. As soluções de fluoxetina e de pirimicarbe foram utilizadas com uma concentração inicial numa gama entre 1 e 3 mg/L

e 13 e 14 mg/L, respetivamente. Tendo em conta os resultados dos estudos de cinética considerou-se que o tempo de contacto usado nestes ensaios, 120 min, seria suficiente para se atingir o equilíbrio.

8.7.1. Estudos de Equilíbrio – Fluoxetina

8.7.1.1. Sistema Biochar - Fluoxetina

Na Figura 8.13 encontram-se representados os resultados obtidos para o sistema biochar – fluoxetina bem como o ajuste aos dois modelos acima referidos. A tabela com a informação complementar referente a este ensaio pode ser consultada no Anexo E.1.

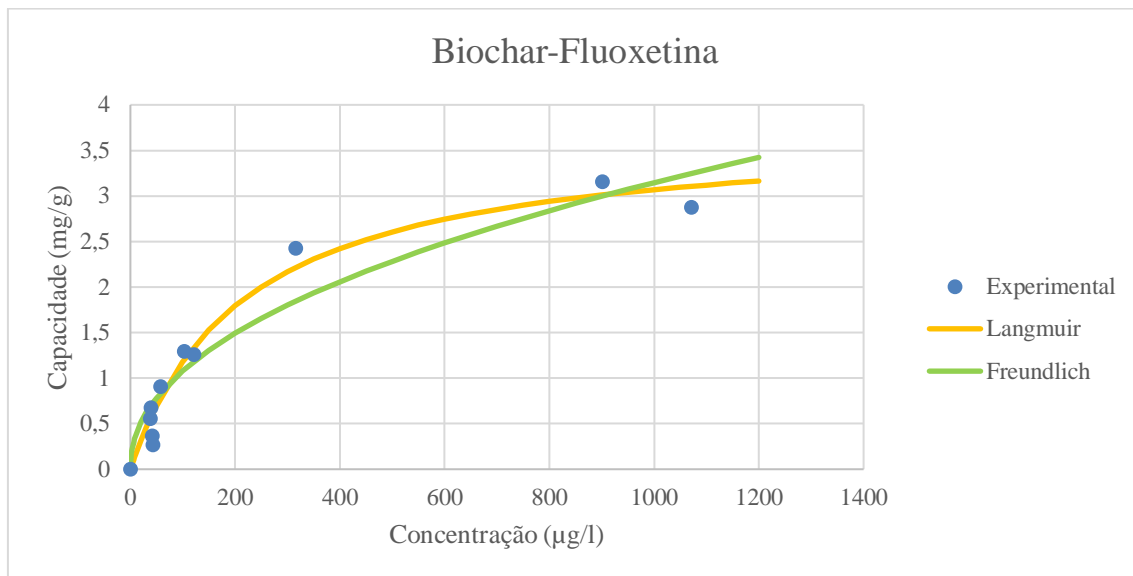


Figura 8.13 - Estudo de equilíbrio para o sistema biochar – fluoxetina.

Como se pode verificar pela análise da Figura 8.13, ambos os modelos podem ser ajustados à isotérmica em estudo. No entanto, apenas pela visualização dos resultados reportados no gráfico da Figura 8.13, o modelo de *Langmuir* parece ter um ajuste mais favorável. Os parâmetros destes modelos encontram-se representados na Tabela 8.7.

Tabela 8.7 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina pelo biochar.

Modelo de <i>Langmuir</i>		Modelo de <i>Freundlich</i>	
q_{max}	$3,7 \pm 0,2$	k_F	$0,13 \pm 0,05$
k_L	$0,0046 \pm 0,0008$	n	$2,2 \pm 0,3$
QQR	0,03677	QQR	0,10096
SQR	0,33089	SQR	0,90863
R^2	0,97218	R^2	0,9236

A análise dos valores apresentados na Tabela 8.7 permitiu confirmar que o modelo que melhor se ajusta é o de *Langmuir* uma vez que o valor do coeficiente de correlação está mais próximo de 1 e o valor do QQR e SQR são inferiores. Para este sistema e de acordo com os dados obtidos a capacidade máxima de adsorção é de $3,7 \pm 0,2$ mg/g.

8.7.1.2. Sistema Material Bruto - Fluoxetina

Na Figura 8.14 encontra-se a representação gráfica dos resultados obtidos experimentalmente para o sistema material bruto – fluoxetina. A tabela com a informação complementar referente a este ensaio pode ser consultada no Anexo E.2.

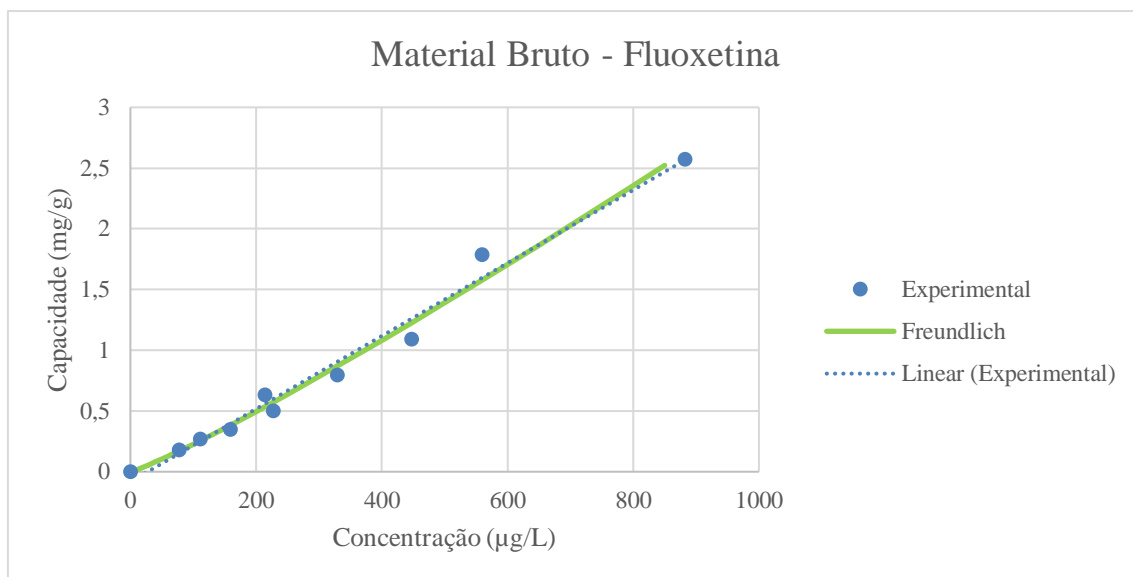


Figura 8.14 - Estudo de equilíbrio para o sistema material bruto – fluoxetina.

As análises dos resultados obtidos para o sistema material bruto-fluoxetina permitiram verificar que não é possível ajustar o modelo de *Langmuir* devido ao formato da curva. No entanto, é possível ajustar o modelo de *Freundlich* e ainda um ajuste linear aos resultados obtidos.

Os parâmetros obtidos para cada um dos ajustes encontram-se expressos na Tabela 8.8.

Tabela 8.8 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina pelo material bruto.

Modelo de <i>Freundlich</i>		Modelo Linear	
k_F	$0,0013 \pm 0,0005$	m	0,003
n	$0,89 \pm 0,05$	b	-0,0832
QQR	1,09E-02	SQR	0,10162
SQR	0,087		
R^2	0,98511	R^2	0,98261

Avaliando os resultados obtidos verifica-se que, apesar de ambos os modelos se ajustarem à curva experimentalmente obtida, o modelo que melhor se ajusta é o de *Freundlich* com um R^2 de 0,985, e valores mais baixos de SQR.

Com estes ensaios foi possível verificar que o valor de capacidade de adsorção e percentagem de remoção em equilíbrio são superiores para o biochar com um valor de q_{max} de 3,73 mg/g comparativamente com uma capacidade de adsorção obtida para o material bruto de 2,58 mg/g correspondendo a uma concentração de 0,88 mg/L em equilíbrio. No entanto, para comparar estes resultados é necessário avaliar as capacidades de adsorção para as mesmas concentrações de equilíbrio. Pelos dados obtidos pela curva teórica da isotérmica obtida para o sistema biochar – fluoxetina (*Langmuir*) para a mesma concentração de equilíbrio obtida no sistema material bruto – fluoxetina (0,88 mg/L) obtém-se um valor de capacidade de 3,00 mg/g. Estes dados permitem concluir que apesar de não ser significativa, a pirólise do material resultou num aumento da capacidade de adsorção do mesmo.

8.7.2. Estudos de Equilíbrio – Pirimicarbe

8.7.2.1. Sistema Biochar – Pirimicarbe

Tal como para a fluoxetina, também foram realizados ensaios de equilíbrio para o sistema biochar- pirimicarbe. Os resultados obtidos podem ser consultados na Figura 8.15. A tabela com a informação complementar referente a este ensaio pode ser consultada no Anexo F.1.

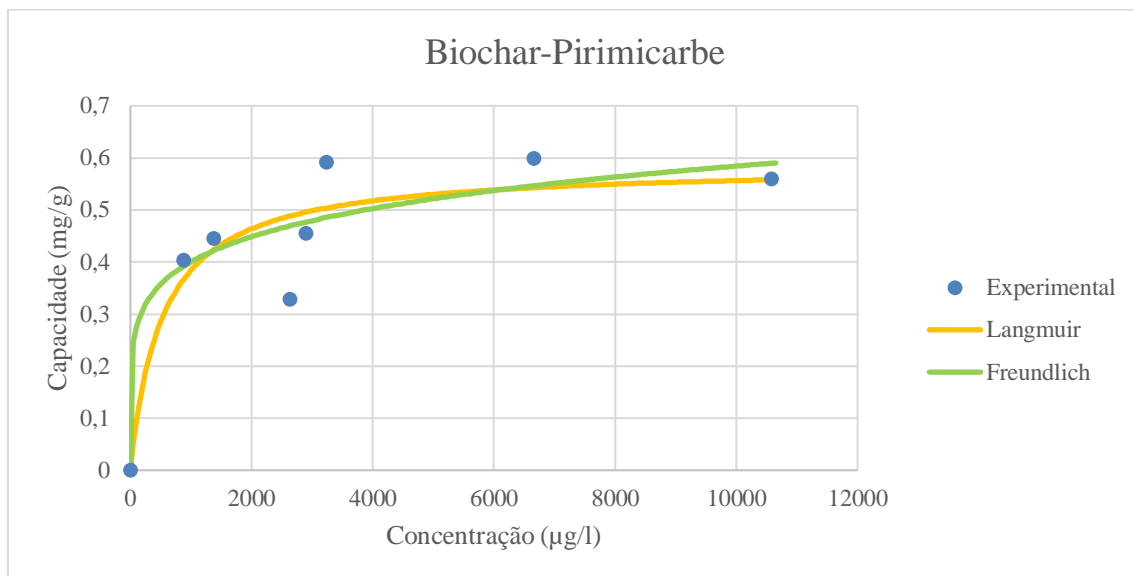


Figura 8.15 - Estudo de equilíbrio para o sistema biochar – pirimicarbe.

Como é possível verificar na Figura 8.15 ambos os modelos proporcionam um ajuste muito semelhante para este sistema, sendo desta forma necessário recorrer aos parâmetros estatísticos obtidos pelo software *Origin Pro 2018* que se encontram na Tabela 8.9 para concluir qual o modelo mais adequado.

Tabela 8.9 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo biochar.

Modelo de <i>Langmuir</i>		Modelo de <i>Freundlich</i>	
q_{\max}	$0,59 \pm 0,07$	k_F	$0,13 \pm 0,08$
k_L	$0,0019 \pm 0,0013$	n	$6,1 \pm 2,9$
QQR	0,00668	QQR	0,00601
SQR	0,04006	SQR	0,03606
R^2	0,85043	R^2	0,86537

De acordo com os valores apresentados na Tabela 8.9 e Figura 8.15 é possível concluir que, que ambos os modelos apresentam um ajuste similar, e devido à dispersão de resultados os valores R^2 são baixos para ambos os modelos, resultando em intervalos de confiança dos parâmetros do modelo mais alargados.

O modelo que parece se adequar melhor, para o sistema em análise é o modelo de *Freundlich*, por apresentar o valor de R^2 mais próximo de 1 e um valor mais baixo dos parâmetros QQR e SQR. No entanto, como são muito equivalentes em termos estatísticos, os parâmetros do modelo de *Langmuir* também poderão ser usados para fins de comparação com outros sistemas.

8.7.2.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe

Na Figura 8.16 apresentam-se os resultados obtidos para o ensaio de equilíbrio para o sistema material bruto – pirimicarbe. A tabela com a informação complementar referente a este ensaio pode ser consultada no Anexo F.2.

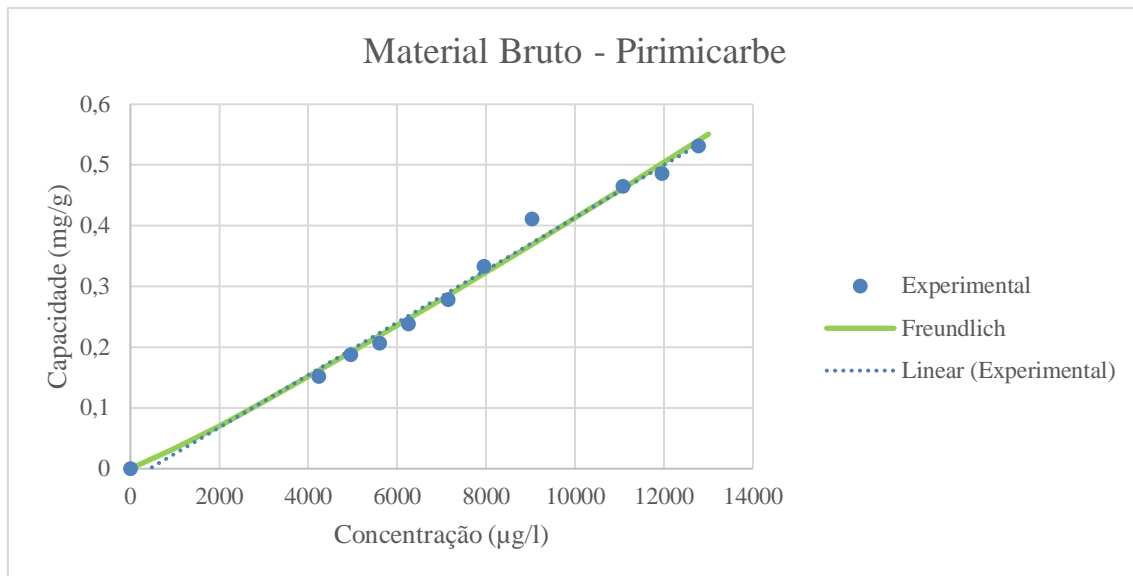


Figura 8.16 - Estudo de equilíbrio para o sistema material bruto – pirimicarbe.

Como se pode verificar a curva obtida experimentalmente apresenta um formato linear pelo que se torna impossível ajustar o modelo de *Langmuir*. No entanto, é possível fazer um ajuste segundo o modelo de *Freundlich* e também um ajuste linear. Os parâmetros obtidos para os modelos apresentam-se na Tabela 8.10.

Tabela 8.10 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe pelo material bruto.

Modelo de <i>Freundlich</i>		Modelo Linear	
k_F	$1,70E-05 \pm 8E-06$	m	$4,0E-05$
n	$0,91 \pm 0,05$	b	$-0,0186$
QQR	$2,90E-04$	SQR	0,00296
SQR	0,00261		
R^2	0,9902	R^2	0,9889

Verifica-se pela análise da Tabela 8.10 e pela Figura 8.16 que ambos os modelos representam bem os resultados obtidos. Os valores dos coeficientes de determinação são muito próximos de 1 e muito próximos entre si (R^2 de 0,9902 para o modelo de *Freundlich* versus 0,9889 para o modelo linear).

Pode verificar-se pelos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio para a adsorção do pirimicarbe que o biochar apresenta uma melhor capacidade de adsorção visto ter sido obtido um valor experimental de 0,56 mg/g correspondente a uma concentração de equilíbrio de 10,57 mg/L, enquanto que para o material bruto, o valor máximo obtido experimentalmente foi de 0,53 mg/g correspondente a uma concentração de 12,77 mg/L. Neste caso não é possível comparar valores de q_{max} visto em nenhum dos casos haver um melhor ajuste ao modelo de *Langmuir*, no entanto foram comparados os valores de capacidade de adsorção para as mesmas concentrações em ambos os sistemas, verificando-se que para uma concentração de 10,57 mg/L (concentração de equilíbrio para o sistema biochar – pirimicarbe) o sistema material bruto – pirimicarbe apresenta uma capacidade de adsorção de 0,44 mg/g. Esta diferença revela que, apesar dos ensaios preliminares e de cinética sugerirem melhorias significativas na performance após a pirólise do material, esta via poderá não ser economicamente viável para o aumento da capacidade de adsorção deste material.

8.8. Estudo da Influência do pH

8.8.1. pH_{PCZ}

Os resultados obtidos para a determinação do pH_{PCZ} para o biochar encontram-se representados na Figura 8.17.

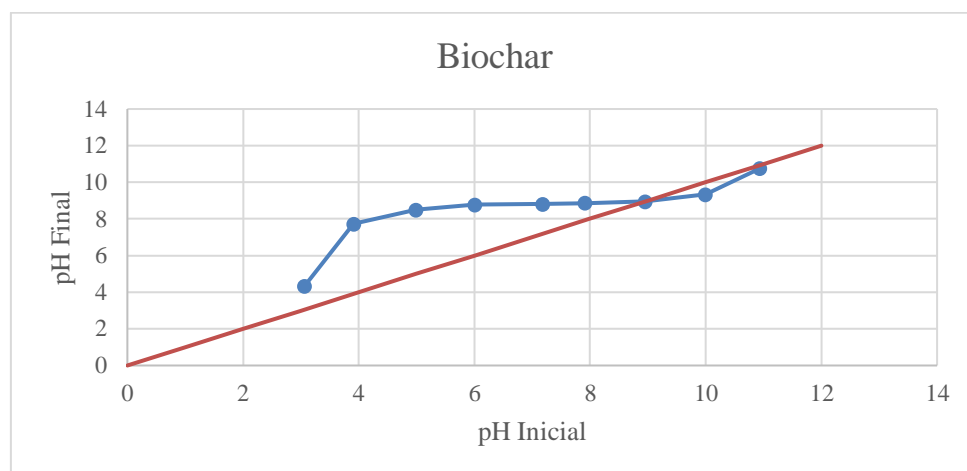


Figura 8.17- Determinação do pH no ponto de carga zero para o biochar.

Como é possível observar na Figura 8.17, o pH_{pcz} do biochar é de 9,0, o que indica que acima desse valor, o biochar irá estar carregado negativamente, e abaixo desse valor irá estar carregado positivamente. Esta informação torna-se relevante no sentido em que permite estimar a gama ótima de trabalho para este material. O pK_a da fluoxetina é de 9,8 o que indica que a gama ótima de trabalho deverá estar compreendida entre 9,0 (pH_{pcz} do biochar) e 9,8 (pK_a da fluoxetina). Isto porque o poluente tende a estar carregado positivamente e o material carregado negativamente.

No caso do pirimicarbe, o pK_a é de 4,53 pelo que se espera que a gama de trabalho que favorece a adsorção esteja compreendida entre 4,53 e 9,00, pelos mesmos motivos referidos para a fluoxetina, embora neste caso o poluente esteja carregado negativamente e o material carregado positivamente, ou seja, a superfície do adsorvente irá ter uma maior afinidade para o material

O pH_{pcz} para o material bruto foi igualmente determinado e os resultados encontram-se representados na Figura 8.18.

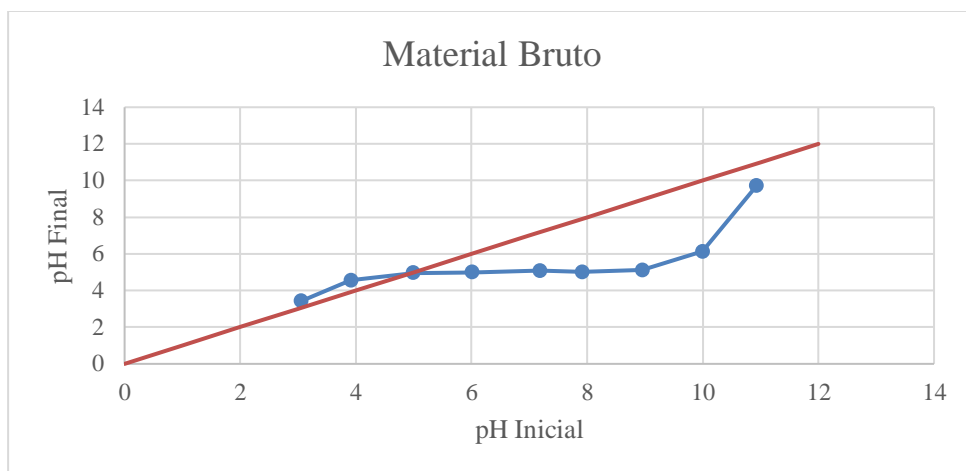


Figura 8.18 - Determinação do pH no ponto de carga zero para o material bruto.

Pela análise do gráfico da Figura 8.18 é possível verificar-se que o pH_{pcz} do material bruto é de 5,0. Isto indica que para o caso da fluoxetina, espera-se que a adsorção se revele mais favorável entre 5,0 (pH_{pcz} do material bruto) e 9,8 (pK_a da fluoxetina).

No caso do pirimicarbe cujo pKa é de 4,53, a gama ótima de adsorção deverá estar compreendida entre 4,53 (pKa do pirimicarbe) e 5,00 (pH_{pcz} do material bruto).

8.8.2. Influência do pH – Fluoxetina

8.8.2.1. Sistema Biochar - Fluoxetina

Os resultados referentes à determinação da influência de pH para o sistema biochar-fluoxetina encontram-se expostos nas

Figura 8.19 e Figura 8.20. Todas as tabelas com informação complementar podem ser consultadas no Anexo G.1.

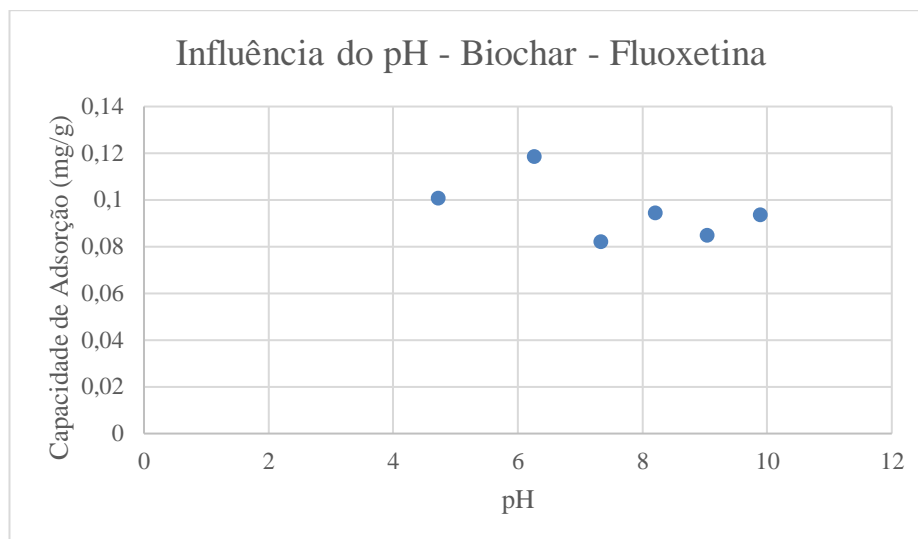


Figura 8.19 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar – fluoxetina (capacidade de adsorção).

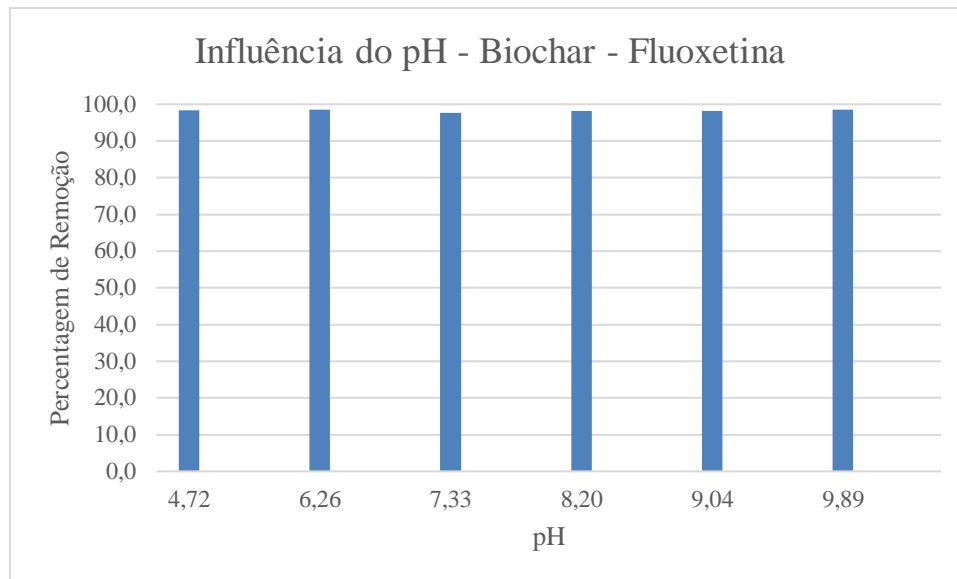


Figura 8.20 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar – fluoxetina (percentagem de remoção).

Pela análise da Figura 8.19 e Figura 8.20 pode verificar-se que a variação do pH inicial não apresenta impacto significativo no que diz respeito à adsorção de fluoxetina por parte do biochar. Esperar-se-ia que os valores de capacidade de adsorção fossem máximos para valores de pH compreendidos entre 9,0 (pH_{pcz} do biochar) e 9,8 (pK_a da fluoxetina). Tal não se verifica uma vez que para toda a gama de pH estudada foram obtidas capacidades de adsorção próximas (entre 0,08 e 0,12 mg/g), o mesmo acontece para as percentagens de remoção cujos valores se encontram compreendidos entre 97,7 e 98,6%. Dada a proximidade entre os valores obtidos e dada a elevada remoção obtida neste sistema não é possível concluir que o pH produza impacto significativo na adsorção de fluoxetina utilizando o biochar como adsorvente.

8.8.2.2. Sistema Material Bruto – Fluoxetina

Os resultados obtidos no estudo da influência do pH para o sistema material bruto – fluoxetina encontram-se expostos nas Figura 8.21 e Figura 8.22. As tabelas com informação complementar encontram-se presentes no Anexo G.2.

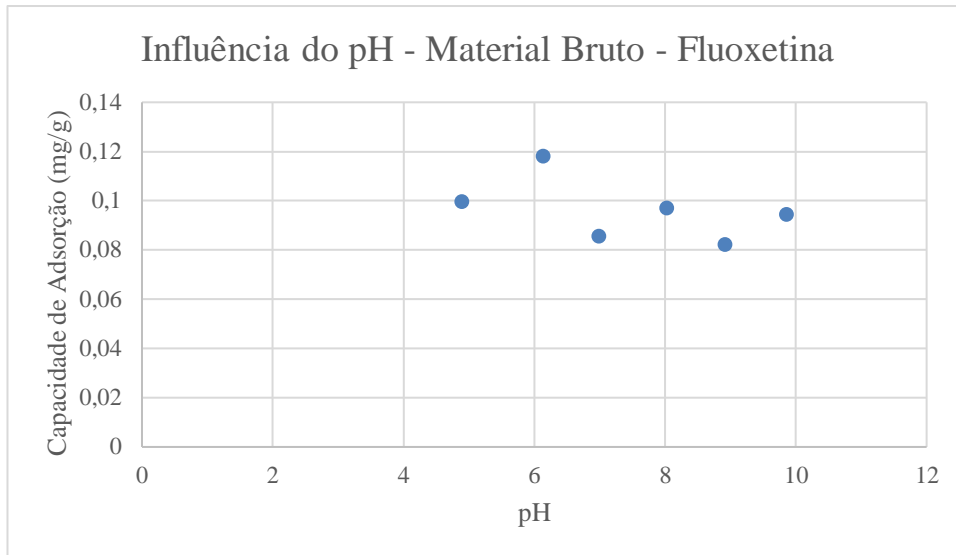


Figura 8.21 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto – fluoxetina (capacidade de adsorção).

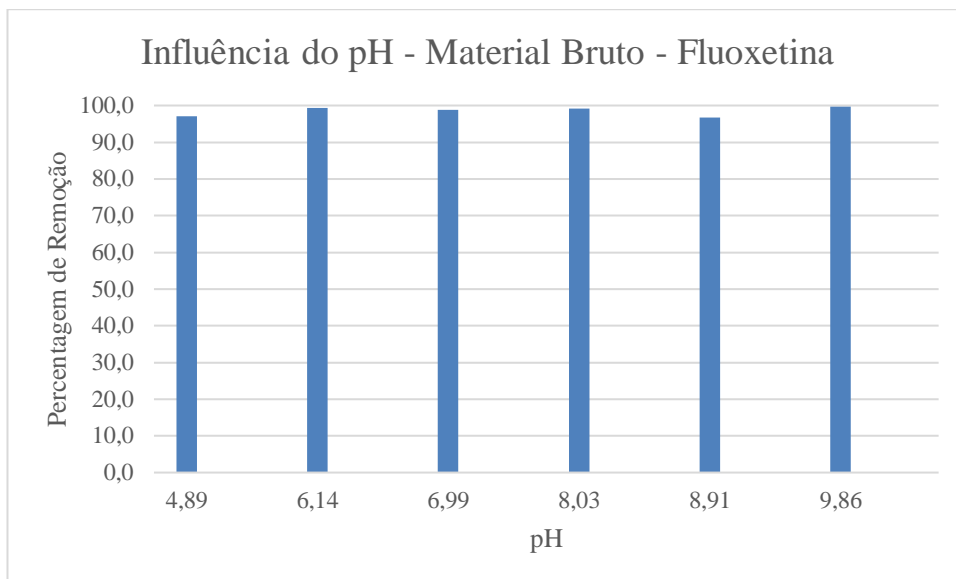


Figura 8.22 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto – fluoxetina (percentagem de remoção).

Pela análise dos resultados apresentados nas Figura 8.21 e Figura 8.22 pode verificar-se que comparativamente ao sistema biochar – fluoxetina não houve alterações significativas, quer nas capacidades de adsorção, quer nas percentagens de remoção, sendo inclusive os valores de capacidade de adsorção muito próximos para as mesmas gamas de pH. Para este sistema esperar-se-ia que a gama ótima de trabalho estivesse

compreendida entre 5,0 (pH_{pcz} do material bruto) e 9,8 (pKa da fluoxetina). Estando a gama de pH estudada compreendida entre esses valores, o facto de os resultados serem muito próximos pode dever-se precisamente a isso. No entanto, uma vez que tanto os valores de capacidade (também entre 0,08 e 0,12 mg/g) como as percentagens de remoção (entre 96,6 e 99,6%) são bastante próximos, entende-se que para o sistema em estudo o pH não apresenta influência significativa.

8.8.3. Influencia do pH – Pirimicarbe

8.8.3.1. Sistema Biochar - Pirimicarbe

Os resultados dos ensaios de influência de pH para o sistema biochar – pirimicarbe encontram-se expostos na Figura 8.23 e na Figura 8.24. A tabela com informação complementar encontra-se exposta no Anexo H.1.

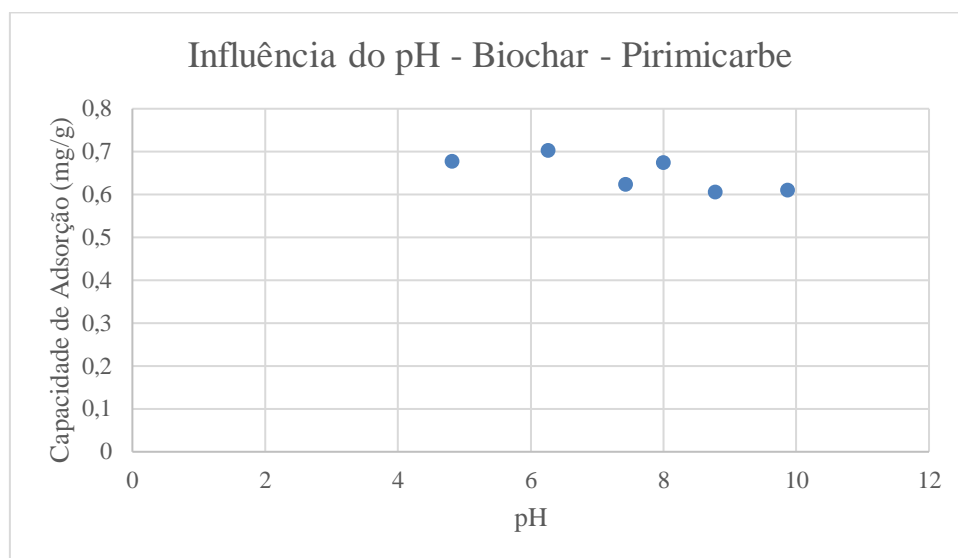


Figura 8.23- Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema Biochar – Pirimicarbe (capacidade de adsorção).

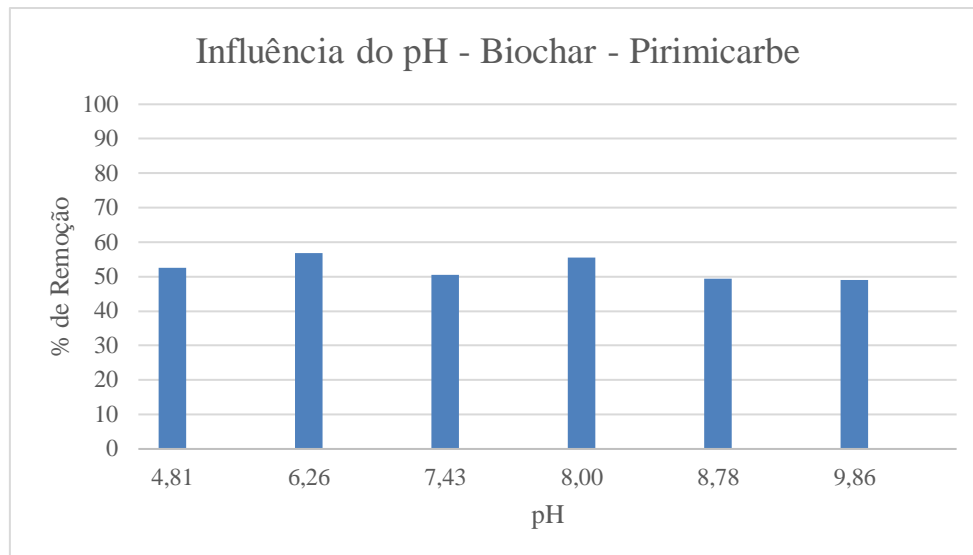


Figura 8.24 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema biochar – pirimicarbe (percentagem de remoção).

Pela análise da Figura 8.23 e Figura 8.24 é possível verificar que independentemente do valor de pH inicial tanto as capacidades de adsorção como as percentagens de remoção obtidas apresentam valores constantes não havendo qualquer variação significativa entre ensaios. Este resultado vai de encontro ao esperado uma vez que a gama de trabalho ótima para este sistema, de acordo com os valores de pK_a e pH_{pcz} , está compreendida entre 4,53 e 9,0 podendo então concluir-se que a variação de pH na gama estudada não influencia significativamente este sistema.

8.8.3.2. Sistema Material Bruto – Pirimicarbe

Os resultados do estudo da influência do pH para o sistema material bruto – pirimicarbe encontram-se representados na Figura 8.25 e Figura 8.26. A tabela com informação complementar encontra-se exposta no Anexo H.2.

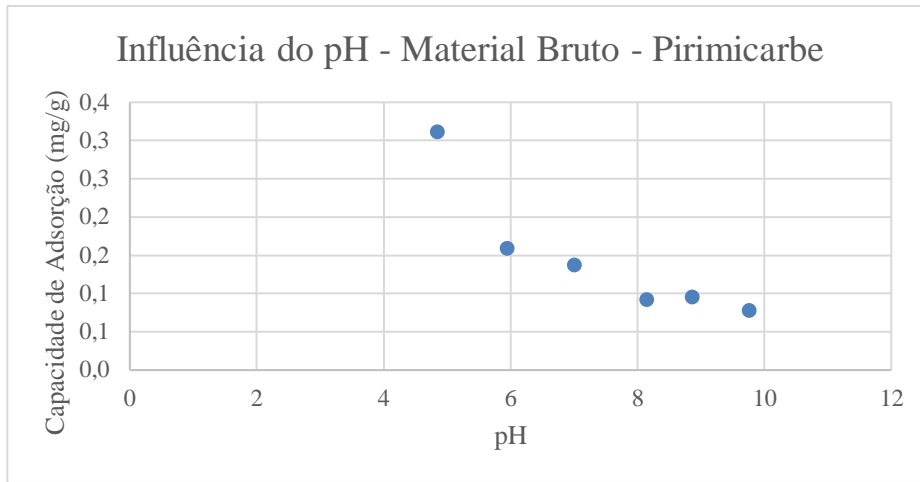


Figura 8.25- Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto - pirimicarbe (capacidade de adsorção).

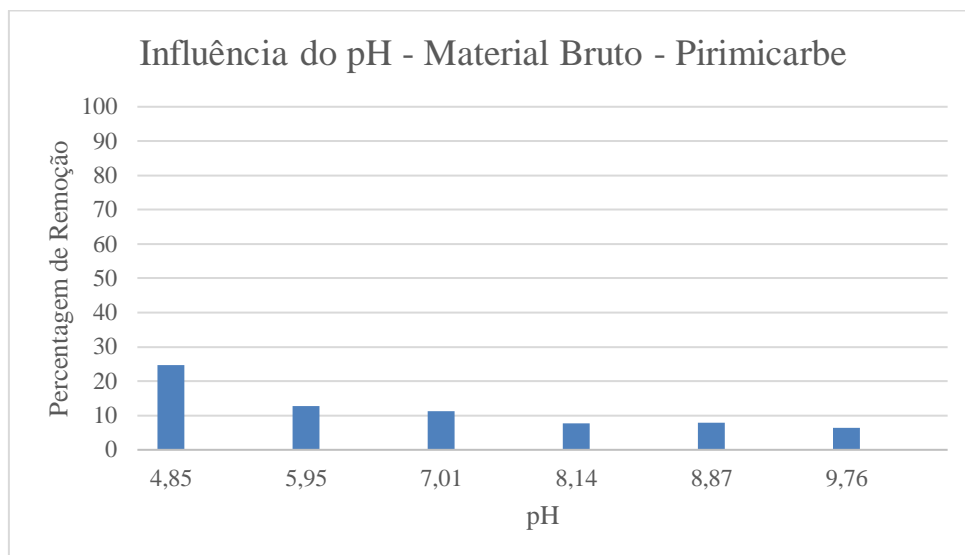


Figura 8.26 - Resultados referentes aos ensaios de influência do pH para o sistema material bruto - pirimicarbe (percentagem de remoção).

Como se pode verificar pela análise das Figura 8.25 e Figura 8.26, tanto a capacidade de adsorção como a percentagem de remoção apresentam valores superiores para pH = 4,85 e acima de 5,95 valores consideravelmente mais baixos. Para um valor de pH=4,85 obteve-se uma capacidade de adsorção de 0,3 mg/g e uma percentagem de remoção de 24,8%. Estes valores vão de acordo com o teoricamente expectável uma vez que a gama ótima de adsorção para este sistema está compreendida entre 4,53 (pKa do

pirimicarbe) e 5,0 (pH_{pcz} do material bruto). Foi possível verificar, não só, que fora da gama ótima, tanto a capacidade de remoção como a percentagem de adsorção diminuem como quanto mais longe dessa gama, mais baixos foram os valores obtidos o que corrobora as conclusões anteriormente mencionadas.

8.9. Comparação com literatura

Tal como já abordado no capítulo 6. Estado de arte, vários estudos têm vindo a ser realizados no sentido de potenciar a valorização de resíduos da indústria agroalimentar como adsorventes de pesticidas e fármacos. O presente trabalho abordou a valorização dos resíduos da poda das videiras e os resultados obtidos revelam-se promissores para a remoção de ambos os poluentes. Na primeira fase do presente estudo pareceu haver melhorias significativas como adsorvente após a pirólise do material, no entanto, com os ensaios de cinética e de equilíbrio verificou-se que talvez essas diferenças não justifiquem o custo económico da realização da pirólise.

Na Tabela 8.11 encontram-se representadas comparações entre diferentes materiais e as respetivas capacidades de adsorção para diferentes pesticidas. As capacidades de adsorção presentes na Tabela 8.11 são as obtidas pelo ajuste do modelo de *Langmuir* à exceção do biochar da casca de castanha, das podas da videira e das podas da videira pirolisadas para as quais o modelo que oferece melhor ajuste é o de *Freundlich*.

Tabela 8.11 - Comparação da capacidade de adsorção para diferentes pesticidas utilizando diferentes adsorventes.

Adsorvente	Pesticida	Cap. Máx Adsorção (mg/g)	Referência
Casca da castanha sujeita a pré-tratamento ácido	imidicloprida	8,50	[57]
	acetamiprida	4,69	
	tiametoxam	14,3	
Casca de castanha	pirimicarbe	10,9	[54]
Biochar de casca de castanha	pirimicarbe	0,76* ¹	
Biochar de podas da videira	pirimicarbe	0,56* ²	Estudo Atual
Podas da videira	pirimicarbe	0,53* ³	

*1 para uma concentração de equilíbrio de 23,9 mg/L

*2 para uma concentração de equilíbrio de 10,58 mg/L

*3 para uma concentração de equilíbrio de 12,77 mg/L

Pela análise da Tabela 8.11 verifica-se que apesar de apresentar capacidades abaixo dos materiais anteriormente estudados, as podas da videira podem apresentar algum potencial para utilização como material adsorvente.

A adsorção de fluoxetina tem vindo a ser um tema muito estudado nos últimos anos, devido à elevada utilização deste fármaco, pelo que existe uma maior disponibilidade de dados na literatura para comparação com o estudo atual. A Tabela 8.12 apresenta resultados de estudos anteriores bem como a comparação ao estudo atual.

Tabela 8.12 Comparação da capacidade de adsorção para a fluoxetina utilizando diferentes adsorventes.

Adsorvente	Cap. Máx Adsorção (mg/g)	Referência
Eucalipto	6,41	[5]
Azinho	3,04	
Marmeleiro	2,21	
Videira	2,8	
Nogueira	2,37	
Casca de castanha	18,0	[54]
Biochar de casca de castanha	2,40	
Biochar de podas da videira	3,70	Estudo Atual
Podas da videira	2,58*	

*para uma concentração de equilíbrio de 0,88 mg/L

Como se pode verificar pela análise da Tabela 8.12 os resultados obtidos para as podas da videira , tanto na sua forma bruta como na pirolisada estão na mesma gama de resultados para os materiais do mesmo tipo pelo que se considera que existe potencial para a utilização dos adsorventes estudados neste trabalho.

(página propositadamente em branco)

9. Conclusões e propostas para trabalhos futuros

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da adsorção de poluentes (fluoxetina e pirimicarbe) utilizando os resíduos provenientes da poda das videiras. Estes resíduos foram escolhidos para estudo uma vez que a indústria vinícola tem uma elevada importância na economia do nosso país. Estes resíduos foram estudados na sua forma bruta, sem qualquer tipo de processamento, e após pirólise.

Com os ensaios de pirólise realizados em diferentes condições operatórias e após a realização dos ensaios preliminares foi possível verificar que as condições de produção de biochar mais favoráveis à adsorção são as do ensaio de pirólise 1 ($T=375^{\circ}\text{C}$, patamar=15 min, rampa=15 minutos) que também são favoráveis ao rendimento da fase sólida na produção de biochar (34% de rendimento na fase sólida). Com os ensaios preliminares verificou-se também que apesar da pirólise não ter um impacto muito significativo na adsorção da fluoxetina, com o pirimicarbe as percentagens de remoção aumentaram, passaram dos 28% para 50%.

Relativamente aos ensaios de cinética foi possível verificar que para o sistema biochar – fluoxetina o tempo de equilíbrio é atingido nos primeiros 2 minutos do ensaio e o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo – 1ª ordem, tendo sido obtida uma percentagem de remoção de 97% que corresponde a uma capacidade de adsorção de 0,63 mg/g. Para o sistema material bruto – fluoxetina, o tempo de equilíbrio também é atingido ao fim de 2 minutos e o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo – 1ª ordem tendo sido obtida uma percentagem de remoção de 91%, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 0,55 mg/g.

Para os ensaios de cinética referentes ao pirimicarbe foi possível verificar que para o sistema biochar – pirimicarbe o patamar não é bem definido apesar de se verificar uma tendência de estabilização ao fim de 20 minutos. Verificou-se para este sistema que o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo – 2ª ordem tendo sido obtida uma percentagem de remoção de 49% correspondente a uma capacidade de adsorção de 0,68 mg/g. Relativamente ao sistema material bruto – pirimicarbe, o tempo de equilíbrio atingiu-se ao fim de 20 minutos tendo-se verificado que o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo – 2ª ordem sendo obtida uma percentagem de remoção de 31% correspondente a uma capacidade de adsorção de 0,43 mg/g.

Nos ensaios de equilíbrio foi possível verificar que para o sistema biochar – fluoxetina o modelo que melhor se ajustou foi o de *Langmuir* tendo sido obtido um valor de capacidade máxima de adsorção de $3,7 \pm 0,2$ mg/g. Relativamente ao sistema material bruto – fluoxetina o modelo que melhor se ajustou foi o de *Freundlich* tendo sido obtida uma capacidade de adsorção experimental máxima de 2,58 mg/g para uma concentração em equilíbrio de 0,88 mg/L. Ao comparar os valores de capacidade para a mesma concentração de equilíbrio (0,88 mg/L) o sistema biochar – fluoxetina apresenta um valor de capacidade de adsorção de 3,00 mg/g.

Para os ensaios de equilíbrio referentes ao pirimicarbe verificou-se que o modelo de *Freundlich* foi o que melhor se ajustou em ambos os sistemas. No sistema biochar – pirimicarbe obteve-se uma capacidade experimental máxima de 0,56 mg/g para uma concentração de equilíbrio de 10,57 mg/L enquanto que para o sistema material bruto – pirimicarbe se obteve uma capacidade de 0,53 mg/g para uma concentração de equilíbrio de 12,77 mg/L. Ao comparar os valores de capacidade para a mesma concentração de equilíbrio (10,57 mg/L) o sistema material bruto pirimicarbe apresenta uma capacidade de adsorção de 0,44 mg/g.

De forma a avaliar a influencia do pH foram realizados ensaios de forma a perceber de que forma é que este se relacionava com a capacidade de adsorção. Para os sistemas biochar – fluoxetina e material bruto – fluoxetina as variações de pH não tiveram influência significativa na adsorção do poluente uma vez que as percentagens de remoção obtidas foram semelhantes na gama de pH estudada. Para o sistema material bruto – fluoxetina também não se registaram variações significativas uma vez que a gama ótima de adsorção foi a mesma que foi estudada, entre 5,0 (pH_{pcz} do material bruto) e 9,8 (pKa da fluoxetina). Para o sistema biochar – pirimicarbe a adsorção revelou-se eficiente em toda a gama de estudo, o que era expectável uma vez que o pH_{pcz} do biochar é 9,0 e o pKa do pirimicarbe é 4,53. Relativamente ao sistema material bruto – pirimicarbe verificou-se uma maior eficácia de adsorção para valores de pH inferiores como seria de esperar, dentro da gama ótima esperada, entre 4,53 (pKa do pirimicarbe) e 5,0 (pH_{pcz} do material bruto).

A comparação com outros materiais adsorventes revela valores mais baixos de capacidades de adsorção no caso do pirimicarbe, mas comparáveis com as obtidas para

outros adsorventes no caso da fluoxetina, revelando maior potencial de aplicação dos materiais estudados para estes sistemas.

Apesar das diferenças expectáveis entre o material pirolisado e o biochar e sendo essas diferenças mais significativas nos sistemas com fluoxetina, em termos práticos talvez não seja economicamente rentável realizar-se a pirólise, dado o custo das suas necessidades energéticas.

Apresenta-se como sugestão para trabalhos futuros a realização de ensaios em contínuo em coluna de leito fixo preenchida com o material adsorvente, que permitem avaliar a evolução da concentração de um poluente à saída da coluna ao longo do tempo e fazer uma previsão do tempo útil de funcionamento da coluna de adsorção.

Também será interessante realizar o estudo económico da conversão do material bruto em biochar uma vez que as diferenças nos resultados obtidos poderão não justificar a pirólise do material. Os materiais utilizados deverão também ser estudados na adsorção de águas residuais reais contaminadas com os poluentes em estudo.

(página propositadamente em branco)

10. Bibliografia

- [1] F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S. K. Khanal, “Environmental application of biochar: Current status and perspectives,” *Bioresour. Technol.*, vol. 246, no. July, pp. 110–122, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.122.
- [2] DGAV, “Controlo nacional de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal no ano de 2014,” 2015.
- [3] J. R. De Andrade, M. F. Oliveira, M. G. C. Da Silva, and M. G. A. Vieira, “Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 9, pp. 3103–3127, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b05137.
- [4] G. Zuhra Memon, M. I. Bhangar, and M. Akhtar, “The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 315, no. 1, pp. 33–40, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.06.037.
- [5] M. J. Fernandes *et al.*, “Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine,” *Bioresour. Technol.*, vol. 292, no. August, p. 121973, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121973.
- [6] O. Dorosh *et al.*, “Vine-canes valorisation: Ultrasound-assisted extraction from lab to pilot scale,” *Molecules*, vol. 25, no. 7, 2020, doi: 10.3390/molecules25071739.
- [7] R. V. Botelho, G. D. Bennemann, Y. R. Torres, and A. J. Sato, “Potential for Use of the Residues of the Wine Industry in Human Nutrition and as Agricultural Input,” *Grapes Wines - Adv. Prod. Process. Anal. Valorization*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.73132.
- [8] G. Corona and G. Nicoletti, “Renewable energy from the production residues of vineyards and wine: Evaluation of a business case,” *New Medit*, vol. 9, no. 4, pp. 41–47, 2010.
- [9] R. Devesa-Rey, X. Vecino, J. L. Varela-Alende, M. T. Barral, J. M. Cruz, and A. B. Moldes, “Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling,” *Waste*

- Manag.*, vol. 31, no. 11, pp. 2327–2335, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.06.001.
- [10] Food and agriculture organization, “Agribusiness Handbook Handbook,” *FAO Agribus.*, p. 49, 2009.
- [11] R. Ce and N. Da, “DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 23 de Abril de 2009,” vol. 95, pp. 1–8, 2001.
- [12] O. Dorosh *et al.*, “Evaluation of the Extraction Temperature Influence on Polyphenolic Profiles of Vine-Canes (*Vitis vinifera*) Subcritical Water Extracts,” *Foods*, vol. 9, no. 7, p. 872, 2020, doi: 10.3390/foods9070872.
- [13] B. Rivas, A. Torrado, A. B. Moldes, and J. M. Domínguez, “Tartaric acid recovery from distilled lees and use of the residual solid as an economic nutrient for *Lactobacillus*,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 7904–7911, 2006, doi: 10.1021/jf061617o.
- [14] M. Santos, F. Diáñez, M. de Cara, and J. C. Tello, “Possibilities of the use of vinasses in the control of fungi phytopathogens,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 18, pp. 9040–9043, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.04.032.
- [15] E. Carmona, M. T. Moreno, M. Avilés, and J. Ordovas, “Composting of wine industry wastes and their use as a substrate for growing soilless ornamental plants,” *Spanish J. Agric. Res.*, vol. 10, no. 2, p. 482, 2012, doi: 10.5424/sjar/2012102-320-11.
- [16] A. B. Moldes, G. Bustos, A. Torrado, and J. M. Domínguez, “Comparison between different hydrolysis processes of vine-trimming waste to obtain hemicellulosic sugars for further lactic acid conversion,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 143, no. 3, pp. 244–256, 2007, doi: 10.1007/s12010-007-8021-2.
- [17] G. Vázquez, A. Fernández-Agulló, C. Gómez-Castro, M. S. Freire, G. Antorrena, and J. González-Álvarez, “Response surface optimization of antioxidants extraction from chestnut (*Castanea sativa*) bur,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 35, no. 1, pp. 126–134, 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.06.022.
- [18] J. S. Cha *et al.*, “Production and utilization of biochar: A review,” *J. Ind. Eng.*

- Chem.*, vol. 40, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.
- [19] J. L. Sun, X. J. Chen, F. Wang, X. C. Lin, and Y. G. Wang, “Effects of oxygen on the structure and reactivity of char during steam gasification of Shengli brown coal,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, no. 7, pp. 769–778, 2015, doi: 10.1016/s1872-5813(15)30023-2.
- [20] E. W. Bruun, P. Ambus, H. Egsgaard, and H. Hauggaard-Nielsen, “Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 46, pp. 73–79, 2012, doi: 10.1016/j.soilbio.2011.11.019.
- [21] T. Lu, H. R. Yuan, S. G. Zhou, H. Y. Huang, K. Noriyuki, and Y. Chen, “On the pyrolysis of sewage sludge: The influence of pyrolysis temperature on biochar, liquid and gas fractions,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 518–523, pp. 3412–3420, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3412.
- [22] L. Emami Taba, M. F. Irfan, W. A. M. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, “The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5584–5596, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.06.015.
- [23] M. Castillo, C. González, and A. Miralles, “An evaluation method for determination of non-polar pesticide residues in animal fat samples by using dispersive solid-phase extraction clean-up and GC-MS,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, no. 5, pp. 1315–1328, 2011, doi: 10.1007/s00216-011-4656-5.
- [24] FAO, “Pesticides Indicators,” *Pesticides Indicators*. .
- [25] PubChem, “Pirimicarb.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pirimicarb#section=GHS-Classification>. [Accessed: 21-Aug-2020].
- [26] C. R. M. Araújo, V. L. A. Santos, and A. A. Gonsalves, “Acetylcholinesterase - AChE: A pharmacological interesting enzyme,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 8, no. 6, pp. 1818–1834, 2016, doi: 10.21577/1984-6835.20160122.
- [27] “PIRIMICARB First draft prepared by D.B. McGregor Toxicity Evaluation Consultants, Aberdour, Scotland,” pp. 207–279, 2004.

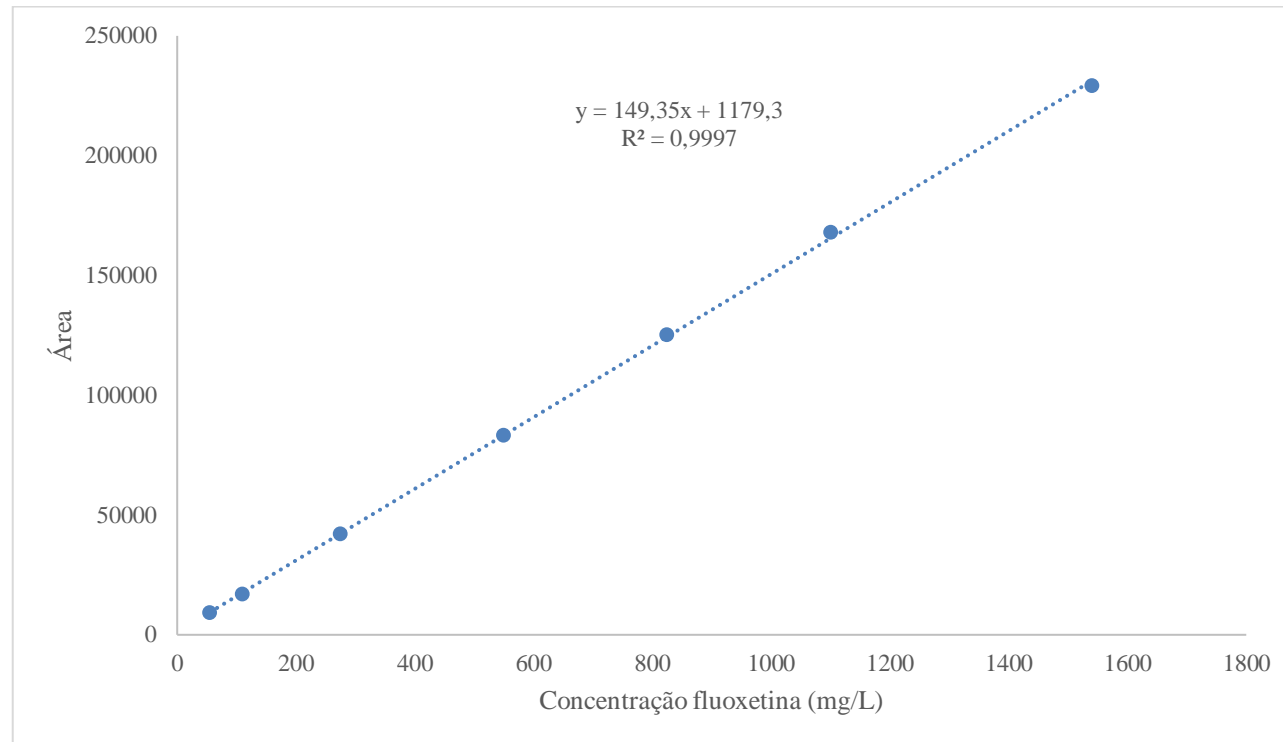
- [28] Direcção-Geral De Alimentação e Veterinária [DGAV], “Lista de Produtos com venda autorizada,” p. 250, 2016.
- [29] Skye Gould and Lauren F Friedman, “Antidepressant use is rising sharply around the world.” [Online]. Available: <https://www.businessinsider.com/countries-largest-antidepressant-drug-users-2016-11>. [Accessed: 10-Dec-2019].
- [30] N. McCarthy, “The world’s biggest consumers of antidepressants.” [Online]. Available: <https://www.weforum.org/agenda/2015/11/the-worlds-biggest-consumers-of-antidepressants/>. [Accessed: 10-Dec-2019].
- [31] PubChem, “Fluoxetine.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluoxetine>. [Accessed: 20-Dec-2019].
- [32] L. P. V. da Cruz, “PRINCIPAIS TÉCNICAS DE TRATAMENTOS DE ÁGUAS RESIDUAIS.” [Online]. Available: https://www.ipv.pt/millennium/ect7_lpvc.htm. [Accessed: 07-Nov-2019].
- [33] H. D. S. George Tchobanoglous, Franklin L Burton, Metcalf & Eddy Inc., *Wastewater Engineering: Treatment And Reuse*. McGraw-Hill Education, 2002.
- [34] J. M. Montgomery, *Water Treatment - Principles and Design. Consulting Engineers Inc.* .
- [35] C. G. Hill, J. Wiley, and G. Charles, “AN INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING KINETICS & REACTOR DESIGN Library of Congress Cataloging in Publication Data ;,” no. April, pp. 554–569, 1977.
- [36] C. Bläker, S. Heib, C. Pasel, B. Atakan, and D. Bathen, “Investigation of Mechanical, Chemical and Adsorptive Properties of Novel Silicon-Based Adsorbents with Activated Carbon Structure,” *C*, vol. 3, no. 4, p. 27, 2017, doi: 10.3390/c3030027.
- [37] B. C. W. J. Thomas, “Adsorption Technology and Design 1st Edition,” 1998.
- [38] L. C. de P. Morais, “Tratamento de efluentes têxtis simulados usando técnicas de adsorção.” p. 164, 1996.

- [39] Lagergren, *On the theory of so-called adsorption dissolved substances*. 1898.
- [40] G. M. Y.S. Ho, “Pseudo-second order model for sorption processes,” 1999.
- [41] É. C. Lima and M. A. Adebayo, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. 2015.
- [42] K. L. Tan and B. H. Hameed, “Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 25–48, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024.
- [43] N. Varde and H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., vol. 35, no. 4. Upper Saddle River, 2001.
- [44] O. Geada, “Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho,” p. 137, 2006.
- [45] G. Crini, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [46] M. J. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer, and M. Rigola, “Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 94, no. 3, pp. 231–239, 2003, doi: 10.1016/S1385-8947(03)00054-8.
- [47] S. J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, and P. A. Johnson, “Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu,” *Bioresour. Technol.*, vol. 88, no. 2, pp. 143–152, 2003, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00281-X.
- [48] W. J. Weber, *Physicochemical processes for water quality control*. New York: Wiley-Interscience, 1972.
- [49] H. Freundlich, “Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57U, no. 1, 2017, doi: 10.1515/zpch-1907-5723.
- [50] G. McKay, M. S. Otterburn, and A. G. Sweeney, “The removal of colour from effluent using various adsorbents-III. Silica: Rate processes,” *Water Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 15–20, 1980, doi: 10.1016/0043-1354(80)90037-8.

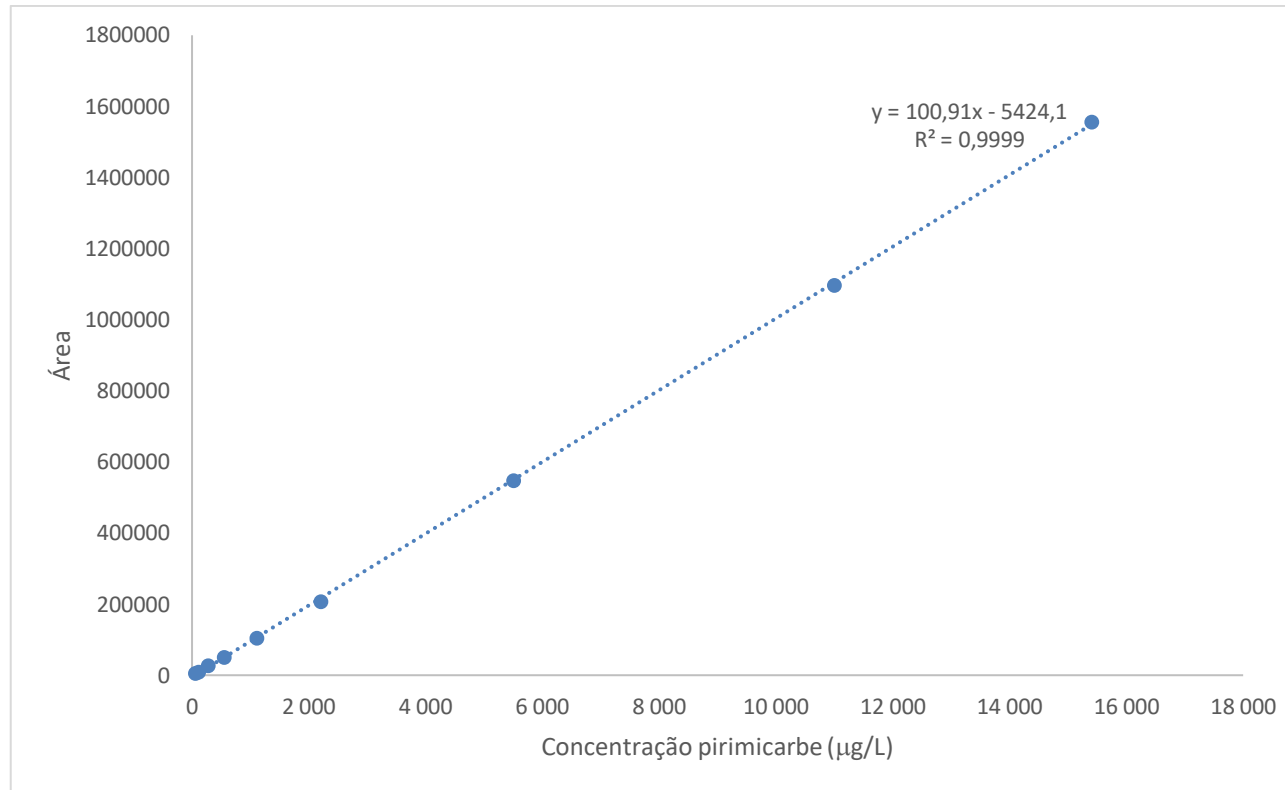
- [51] R. E. Treybal, *Solutions Manual to Accompany Mass-transfer Operations*. McGraw-Hill, 1980.
- [52] K. Ranganathan, “Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves,” *Bioresour. Technol.*, vol. 73, no. 2, pp. 99–103, 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00176-5.
- [53] A. Silva *et al.*, “Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 17, pp. 17066–17076, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1869-6.
- [54] T. Fernandes, “PRODUÇÃO DE BIOCHARS A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES.”
- [55] J. Chaib, “Produção de biochar por pirólise de resíduos verdes de um horto e avaliação do seu potencial no crescimento de lactuca sativa,” 2019.
- [56] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, and C. Moreno-Castilla, “Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 12, pp. 1209–1215, 2001, doi: 10.1002/jctb.506.
- [57] M. Cobas, J. Meijide, M. A. Sanromán, and M. Pazos, “Chestnut shells to mitigate pesticide contamination,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 61, pp. 166–173, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.11.026.

Anexos

Anexo A.1. – Curva de calibração da fluoxetina.



Anexo A.2. – Curva de calibração do pirimicarbe



Anexo B.1. - Resultados dos ensaios preliminares para a determinação do material com melhor capacidade de adsorção de fluoxetina em solução.

Amostra	Massa Adsorvente (mg)	Conc. Lida (µg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção	Média	SD	RSD
Material Bruto – 01	250,4	82,5	93,9	0,13	0,127	0,001	0,62
Material Bruto – 02	250,4	98,4	92,8	0,13			
Biochar IBM - 01	251,4	-5,4	100	0,14	0,14	0,00	0,45
Biochar IBM - 02	253	-1,8	100	0,13			
Biochar Pirólise 1 – 01	254	7,4	99,5	0,13	0,13	0,00	0,35
Biochar Pirólise 1 – 02	252,5	6,1	99,6	0,13			
Biochar Pirólise 2 – 01	250,9	12,5	99,1	0,13	0,135	0,000	0,11
Biochar Pirólise 2 – 02	250,8	10,1	99,3	0,13			
Biochar Pirólise 3 – 01	256,6	14,9	98,9	0,13	0,13	0,00	0,24
Biochar Pirólise 3 – 02	256,2	10,5	99,2	0,13			
Biochar Pirólise 4 – 01	253	16,3	98,8	0,13	0,133	0,000	0,25
Biochar Pirólise 4 – 02	252,3	13,2	99,0	0,13			

Anexo B.2. - Ensaio preliminares para a determinação do material adsorvente com melhor capacidade de adsorção do pirimicarbe em solução aquosa.

Material adsorvente	Massa Adsorvente (mg)	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Material Bruto – 01	251,2	10915,5	28,4	0,43	0,426	0,006	1,39
Material Bruto – 02	250,8	11041,1	27,6	0,42			
Biochar IBM - 01	251,3	7948,1	47,9	0,73	0,690	0,04	5,73
Biochar IBM - 02	251,5	8735,2	42,7	0,65			
Biochar Pirólise 1 – 01	257,2	7495,8	50,9	0,75	0,740	0,01	1,81
Biochar Pirólise 1 – 02	254,1	7861,5	48,5	0,73			
Biochar Pirólise 2 – 01	255,8	10594,2	30,6	0,46	0,459	0,003	0,71
Biochar Pirólise 2 – 02	260	10449,5	31,5	0,46			
Biochar Pirólise 3 – 01	252,8	9667,9	36,6	0,55	0,520	0,03	5,70
Biochar Pirólise 3 – 02	252	10286,8	32,6	0,49			
Biochar Pirólise 4 – 01	253,9	9347,3	38,7	0,58	0,590	0,008	1,35
Biochar Pirólise 4 – 02	254,1	9180,8	39,8	0,60			

Anexo C.1. – Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema biochar-fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,61 mg/L.

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01		5,980			6,954	393878	2629,4						
Branco - 02					6,999	386981	2583,2						
Branco Centrifugado - 01		5,980			7,009	391554	2613,8						
Branco Centrifugado - 02					7,009	390258	2605,1						
Biochar - min 2 - 01	2	8,450	1003,5	1003,5	7	11857	71,5	97,3	0,250	0,63	0,63	0,00019	0,030
Biochar - min 2 - 02			1003,5	1003,5	6,987	12088	73,0	97,2	0,250	0,63			
Biochar - min 3 - 01	3	8,730	1003,5	999,5	6,975	8963	52,1	98,0	0,249	0,64	0,64	0,00015	0,024
Biochar - min 3 - 02			1003,5	999,5	6,972	9143	53,3	98,0	0,249	0,64			
Biochar - min 5 - 01	5	8,830	1003,5	995,5	6,974	12259	74,2	97,2	0,248	0,63	0,63	0,00019	0,030
Biochar - min 5 - 02			1003,5	995,5	6,965	12031	72,7	97,2	0,248	0,63			
Biochar - min 7 - 01	7	8,620	1003,5	991,5	6,973	10989	65,7	97,5	0,247	0,63	0,63	0,00079	0,125
Biochar - min 7 - 02			1003,5	991,5	6,981	11938	72,0	97,2	0,247	0,63			
Biochar - min 9 - 01	9	8,520	1003,5	987,4	6,971	11160	66,8	97,4	0,246	0,63	0,63	0,00001	0,001
Biochar - min 9 - 02			1003,5	987,4	6,967	11167	66,9	97,4	0,246	0,63			
Biochar - min 11 - 01	11	8,530	1003,5	983,4	6,971	12411	75,2	97,1	0,245	0,63	0,63	0,00018	0,029
Biochar - min 11 - 02			1003,5	983,4	6,975	12191	73,7	97,2	0,245	0,63			
Biochar - min 13 - 01	13	8,440	1003,5	979,4	6,958	11328	68,0	97,4	0,244	0,63	0,63	0,00113	0,178
Biochar - min 13 - 02			1003,5	979,4	6,96	9978	58,9	97,7	0,244	0,64			

Anexo C.1. – Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema biochar-fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,61 mg/L (Continuação).

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Biochar - min 15 - 01	15	8,530	1003,5	975,4	6,961	13164	80,2	96,9	0,243	0,63	0,63	0,00073	0,115
Biochar - min 15 - 02			1003,5	975,4	6,962	12293	74,4	97,1	0,243	0,63			
Biochar - min 17 - 01	17	8,420	1003,5	971,4	6,96	11953	72,1	97,2	0,242	0,63	0,63	0,00011	0,017
Biochar - min 17 - 02			1003,5	971,4	6,968	11827	71,3	97,3	0,242	0,63			
Biochar - min 20 - 01	20	8,600	1003,5	967,4	6,965	15324	94,7	96,4	0,241	0,63	0,63	0,00103	0,165
Biochar - min 20 - 02			1003,5	967,4	6,959	16560	103,0	96,1	0,241	0,62			
Biochar - min 25 - 01	25	8,410	1003,5	963,4	6,961	9771	57,5	97,8	0,240	0,64	0,64	0,00012	0,018
Biochar - min 25 - 02			1003,5	963,4	6,957	9911	58,5	97,8	0,240	0,64			
Biochar - min 30 - 01	30	8,430	1003,5	959,3	6,966	8967	52,1	98,0	0,239	0,64	0,64	0,00026	0,040
Biochar - min 30 - 02			1003,5	959,3	6,957	9275	54,2	97,9	0,239	0,64			
Biochar - min 45 - 01	45	8,630	1003,5	955,3	6,957	12504	75,8	97,1	0,238	0,63	0,63	0,00067	0,106
Biochar - min 45 - 02			1003,5	955,3	6,965	11703	70,5	97,3	0,238	0,63			
Biochar - min 60 - 01	60	8,480	1003,5	951,3	6,965	16133	100,1	96,2	0,237	0,63	0,62	0,00044	0,070
Biochar - min 60 - 02			1003,5	951,3	6,972	16655	103,6	96,0	0,237	0,62			
Biochar - min 90 - 01	90	7,710	1003,5	947,3	6,974	15434	95,4	96,3	0,236	0,63	0,63	0,00093	0,149
Biochar - min 90 - 02			1003,5	947,3	6,98	16552	102,9	96,1	0,236	0,62			
Biochar - min 120 - 01	120	7,580	1003,5	943,3	6,967	14063	86,3	96,7	0,235	0,63	0,63	0,00074	0,118
Biochar - min 120 - 02			1003,5	943,3	6,973	13171	80,3	96,9	0,235	0,63			

Anexo C.2. – Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema material bruto-fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,61 mg/L.

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr/min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01		5,980			6,954	393878	2629,4						
Branco - 02					6,999	386981	2583,2						
Branco Centrifugado - 01		5,980			7,009	391554	2613,8						
Branco Centrifugado - 02					7,009	390258	2605,1						
Material Bruto - min 2 - 01	2	6,440	1005,6	1005,6	6,965	47617	310,9	88,1	0,250	0,57	0,571	0,0000341	0,01
Material Bruto - min 2 - 02			1005,6	1005,6	6,973	47576	310,7	88,1	0,250	0,57			
Material Bruto - min 3 - 01	3	6,500	1005,6	1001,6	6,967	47786	312,1	88,0	0,249	0,57	0,57	0,0004460	0,08
Material Bruto - min 3 - 02			1005,6	1001,6	6,967	48324	315,7	87,9	0,249	0,57			
Material Bruto - min 5 - 01	5	6,490	1005,6	997,6	6,960	44977	293,3	88,8	0,248	0,57	0,571	0,0000553	0,01
Material Bruto - min 5 - 02			1005,6	997,6	6,968	45044	293,7	88,7	0,248	0,57			
Material Bruto - min 7 - 01	7	6,500	1005,6	993,5	6,965	42431	276,2	89,4	0,247	0,57	0,57	0,0005715	0,10
Material Bruto - min 7 - 02			1005,6	993,5	6,970	41736	271,6	89,6	0,247	0,57			
Material Bruto - min 9 - 01	9	6,550	1005,6	989,5	6,979	40138	260,9	90,0	0,246	0,57	0,574	0,0002760	0,05
Material Bruto - min 9 - 02			1005,6	989,5	6,966	40475	263,1	89,9	0,246	0,57			
Material Bruto - min 11 - 01	11	6,570	1005,6	985,5	6,961	41205	268,0	89,7	0,245	0,57	0,57	0,0000098	0,00
Material Bruto - min 11 - 02			1005,6	985,5	6,960	41217	268,1	89,7	0,245	0,57			
Material Bruto - min 13 - 01	13	6,560	1005,6	981,5	6,955	40995	266,6	89,8	0,244	0,57	0,569	0,0006637	0,12
Material Bruto - min 13 - 02			1005,6	981,5	6,959	40178	261,1	90,0	0,244	0,57			
Material Bruto - min 15 - 01	15	6,500	1005,6	977,4	6,962	41920	272,8	89,5	0,243	0,56	0,56	0,0003454	0,06
Material Bruto - min 15 - 02			1005,6	977,4	6,969	42347	275,6	89,4	0,243	0,56			
Material Bruto - min 17 - 01	17	6,480	1005,6	973,4	6,968	41599	270,6	89,6	0,242	0,56	0,562	0,0004318	0,08
Material Bruto - min 17 - 02			1005,6	973,4	6,974	42135	274,2	89,5	0,242	0,56			

Anexo C.2. – Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema material bruto-fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,61 mg/L (Continuação).

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr/min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Material Bruto - min 20 - 01	20	6,590	1005,6	969,4	6,963	38975	253,1	90,3	0,241	0,56	0,56	0,0003001	0,05
Material Bruto - min 20 - 02			1005,6	969,4	6,968	39349	255,6	90,2	0,241	0,56			
Material Bruto - min 25 - 01	25	6,540	1005,6	965,4	6,975	37772	245,0	90,6	0,240	0,56	0,565	0,0004810	0,09
Material Bruto - min 25 - 02			1005,6	965,4	6,964	37170	241,0	90,8	0,240	0,57			
Material Bruto - min 30 - 01	30	6,600	1005,6	961,4	6,973	40162	261,0	90,0	0,239	0,56	0,56	0,0002864	0,05
Material Bruto - min 30 - 02			1005,6	961,4	6,957	40522	263,4	89,9	0,239	0,56			
Material Bruto - min 45 - 01	45	6,560	1005,6	957,3	6,967	41202	268,0	89,7	0,238	0,55	0,554	0,0001133	0,02
Material Bruto - min 45 - 02			1005,6	957,3	6,960	41345	268,9	89,7	0,238	0,55			
Material Bruto - min 60 - 01	60	6,520	1005,6	953,3	6,953	41087	267,2	89,8	0,237	0,55	0,55	0,0001302	0,02
Material Bruto - min 60 - 02			1005,6	953,3	6,950	41252	268,3	89,7	0,237	0,55			
Material Bruto - min 90 - 01	90	6,250	1005,6	949,3	6,962	37871	245,7	90,6	0,236	0,55	0,555	0,0000330	0,01
Material Bruto - min 90 - 02			1005,6	949,3	6,958	37829	245,4	90,6	0,236	0,55			
Material Bruto - min 120 - 01	120	6,360	1005,6	945,3	6,950	37992	246,5	90,6	0,235	0,55	0,55	0,0002770	0,05
Material Bruto - min 120 - 02			1005,6	945,3	6,953	38346	248,9	90,5	0,235	0,55			

Anexo D.1. - Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema biochar - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 14,00 mg/L.

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01		6,180			7716	1466085	14582,4						
Branco - 02					7714	1426467	14189,8						
Branco Centrifugado - 01		6,180			7713	1414478	14071,0						
Branco Centrifugado - 02					7698	1406669	13993,6						
Biochar - min 2 - 01	2	9,680	2504	2504,0	7726	1016298	10125,1	27,8	0,250	0,39	0,389	1,06E-03	0,27
Biochar - min 2 - 02			2504	2504,0	7711	1018439	10146,3	27,7	0,250	0,39			
Biochar - min 3 - 01	3	9,710	2504	2494,0	7723	992672	9891,0	29,5	0,249	0,41	0,410	3,15E-03	0,77
Biochar - min 3 - 02			2504	2494,0	7734	999034	9954,0	29,1	0,249	0,41			
Biochar - min 5 - 01	5	9,890	2504	2484,0	7712	966588	9632,5	31,4	0,248	0,44	0,443	4,13E-03	0,93
Biochar - min 5 - 02			2504	2484,0	7719	958244	9549,8	31,9	0,248	0,45			
Biochar - min 7 - 01	7	9,950	2504	2474,0	7721	952667	9494,5	32,3	0,247	0,45	0,453	3,91E-05	0,01
Biochar - min 7 - 02			2504	2474,0	7714	952588	9493,7	32,3	0,247	0,45			
Biochar - min 9 - 01	9	9,970	2504	2463,9	7732	941406	9382,9	33,1	0,246	0,46	0,464	1,82E-04	0,04
Biochar - min 9 - 02			2504	2463,9	7710	941038	9379,3	33,2	0,246	0,46			
Biochar - min 11 - 01	11	9,980	2504	2453,9	7739	935780	9327,2	33,5	0,245	0,47	0,469	8,65E-04	0,18
Biochar - min 11 - 02			2504	2453,9	7727	937529	9344,5	33,4	0,245	0,47			
Biochar - min 13 - 01	13	10,000	2504	2443,9	7753	933695	9306,5	33,7	0,244	0,47	0,471	5,85E-04	0,12
Biochar - min 13 - 02			2504	2443,9	7724	934877	9318,2	33,6	0,244	0,47			
Biochar - min 15 - 01	15	10,010	2504	2433,9	7768	931770	9287,4	33,8	0,243	0,47	0,476	1,96E-03	0,41
Biochar - min 15 - 02			2504	2433,9	7721	927814	9248,2	34,1	0,243	0,48			
Biochar - min 17 - 01	17	10,020	2504	2423,9	7731	920247	9173,2	34,6	0,242	0,49	0,490	4,38E-03	0,89
Biochar - min 17 - 02			2504	2423,9	7743	911392	9085,5	35,3	0,242	0,49			

Anexo D.1. - Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema biochar - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 14,00 mg/L (Continuação).

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Biochar - min 20 - 01	20	10,000	2504	2413,9	7735	892778	8901,0	36,6	0,241	0,51	0,515	2,40E-03	0,47
Biochar - min 20 - 02			2504	2413,9	7732	887931	8853,0	36,9	0,241	0,52			
Biochar - min 25 - 01	25	9,970	2504	2403,8	7725	905232	9024,4	35,7	0,240	0,50	0,499	9,83E-04	0,20
Biochar - min 25 - 02			2504	2403,8	7717	907219	9044,1	35,5	0,240	0,50			
Biochar - min 30 - 01	30	9,930	2504	2393,8	7722	902408	8996,5	35,9	0,239	0,50	0,502	4,21E-04	0,08
Biochar - min 30 - 02			2504	2393,8	7731	903259	9004,9	35,8	0,239	0,50			
Biochar - min 45 - 01	45	9,690	2504	2383,8	7712	863958	8615,4	38,6	0,238	0,54	0,542	8,43E-04	0,16
Biochar - min 45 - 02			2504	2383,8	7709	862253	8598,5	38,7	0,238	0,54			
Biochar - min 60 - 01	60	9,560	2504	2373,8	7723	839100	8369,1	40,4	0,237	0,57	0,564	1,11E-03	0,20
Biochar - min 60 - 02			2504	2373,8	7722	841340	8391,3	40,2	0,237	0,56			
Biochar - min 90 - 01	90	9,200	2504	2363,8	7708	766726	7651,9	45,5	0,236	0,64	0,639	2,47E-03	0,39
Biochar - min 90 - 02			2504	2363,8	7719	761727	7602,3	45,8	0,236	0,64			
Biochar - min 120 - 01	120	8,820	2504	2353,8	7713	724188	7230,3	48,5	0,235	0,68	0,680	1,31E-03	0,19
Biochar - min 120 - 02			2504	2353,8	7714	721545	7204,1	48,7	0,235	0,68			

Anexo D.2. - Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema material bruto - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 14,00 mg/L.

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01		6,180			7 716	1466085	14582,4						
Branco - 02					7 714	1426467	14189,8						
Branco Centrifugado - 01					7 713	1414478	14071,0						
Branco Centrifugado - 02					7 698	1406669	13993,6						
Material Bruto - min 2 - 01	2	4,880	2501,9		7722	1022746	10189,0	27,4	0,2500	0,38	0,382	0,002	0,40
Material Bruto - min 2 - 02			2501,9		7735	1025858	10219,8	27,2	0,2500	0,38			
Material Bruto - min 3 - 01	3	4,990	2501,9	2491,9	7710	1000946	9972,9	28,9	0,2490	0,41	0,41	0,00	0,01
Material Bruto - min 3 - 02			2501,9	2491,9	7728	1000830	9971,8	28,9	0,2490	0,41			
Material Bruto - min 5 - 01	5	4,900	2501,9	2481,9	7701	994141	9905,5	29,4	0,2480	0,41	0,412	0,001	0,14
Material Bruto - min 5 - 02			2501,9	2481,9	7724	995326	9917,3	29,3	0,2480	0,41			
Material Bruto - min 7 - 01	7	4,910	2501,9	2471,9	7709	987435	9839,1	29,9	0,2470	0,42	0,42	0,00	0,17
Material Bruto - min 7 - 02			2501,9	2471,9	7709	985996	9824,8	30,0	0,2470	0,42			
Material Bruto - min 9 - 01	9	4,910	2501,9	2461,9	7709	979969	9765,1	30,4	0,2460	0,43	0,426	0,001	0,17
Material Bruto - min 9 - 02			2501,9	2461,9	7712	981395	9779,2	30,3	0,2460	0,42			
Material Bruto - min 11 - 01	11	4,910	2501,9	2451,9	7705	981920	9784,4	30,3	0,2450	0,42	0,43	0,00	0,15
Material Bruto - min 11 - 02			2501,9	2451,9	7714	980621	9771,5	30,4	0,2450	0,43			
Material Bruto - min 13 - 01	13	4,920	2501,9	2441,9	7707	985190	9816,8	30,0	0,2440	0,42	0,421	0,000	0,07
Material Bruto - min 13 - 02			2501,9	2441,9	7706	985812	9823,0	30,0	0,2440	0,42			
Material Bruto - min 15 - 01	15	4,910	2501,9	2431,8	7719	984669	9811,6	30,1	0,2430	0,42	0,42	0,00	0,05
Material Bruto - min 15 - 02			2501,9	2431,8	7713	985058	9815,5	30,1	0,2430	0,42			
Material Bruto - min 17 - 01	17	4,920	2501,9	2421,8	7725	983611	9801,2	30,2	0,2420	0,42	0,424	0,001	0,20
Material Bruto - min 17 - 02			2501,9	2421,8	7728	981899	9784,2	30,3	0,2420	0,42			

Anexo D.2. - Resultados referentes aos ensaios de cinética para o sistema material bruto - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 14,00 mg/L (Continuação).

AMOSTRA	Tempo (min)	pH	Massa Adsorvente (mg)	Massa Corrigida (mg)	tr /min	Área	Conc. (µg/L)	%Remoção	Volume	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Material Bruto - min 20 - 01	20	4,920	2501,9	2411,8	7731	979731	9762,7	30,4	0,2410	0,43	0,43	0,00	0,08
Material Bruto - min 20 - 02			2501,9	2411,8	7735	980409	9769,4	30,4	0,2410	0,43			
Material Bruto - min 25 - 01	25	4,920	2501,9	2401,8	7741	984198	9807,0	30,1	0,2400	0,42	0,422	0,000	0,07
Material Bruto - min 25 - 02			2501,9	2401,8	7727	984802	9813,0	30,1	0,2400	0,42			
Material Bruto - min 30 - 01	30	4,910	2501,9	2391,8	7740	976553	9731,2	30,7	0,2390	0,43	0,43	0,00	0,33
Material Bruto - min 30 - 02			2501,9	2391,8	7748	973639	9702,3	30,9	0,2390	0,43			
Material Bruto - min 45 - 01	45	4,920	2501,9	2381,8	7736	972702	9693,1	30,9	0,2380	0,43	0,434	0,000	0,05
Material Bruto - min 45 - 02			2501,9	2381,8	7744	972248	9688,6	31,0	0,2380	0,43			
Material Bruto - min 60 - 01	60	4,910	2501,9	2371,8	7735	974409	9710,0	30,8	0,2370	0,43	0,43	0,00	0,46
Material Bruto - min 60 - 02			2501,9	2371,8	7727	970418	9670,4	31,1	0,2370	0,44			
Material Bruto - min 120 - 01	120	4,930	2501,9	2351,8	7715	973691	9702,9	30,9	0,2350	0,43	0,432	0,000	0,03
Material Bruto - min 120 - 02			2501,9	2351,8	7716	973935	9705,3	30,8	0,2350	0,43			

Anexo E.1. - Resultados referentes aos ensaios de equilíbrio para o sistema biochar - fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,26 mg/L para os ensaios 2,3,7,9 e 10 e concentração 1,68 mg/L para os ensaios 1 e 4.

AMOSTRA	pH	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (µg/L)	Conc. Média (µg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01	8,233		6,886	331807	2213,8						
Branco - 02			6,890	341460	2278,4						
Branco Centrifugado - 01			6,897	334054	2228,8						
Branco Centrifugado - 02			6,906	342816	2287,5						
Branco Centrifugado - 03	8,305		6,916	253100	1686,8						
Branco Centrifugado - 04			6,916	251238	1674,3						
Biochar - 1 - 01	5,927	5,30	6,915	161147	1071,1	1071,1	36,3	2,87	2,87	0,00E+00	0,00
Biochar - 1 - 02	5,927	5,30	6,915	161147	1071,1		36,3	2,87			
Biochar - 2 - 01	6,215	10,76	6,896	135747	901,0	901,0	60,1	3,15	3,15	3,89E-05	0,00
Biochar - 2 - 02	6,215	10,76	6,901	135742	901,0		60,1	3,15			
Biochar - 3 - 01	6,680	20,03	6,903	48298	315,5	314,8	86,0	2,42	2,43	8,48E-04	0,03
Biochar - 3 - 02	6,680	20,03	6,902	48095	314,1		86,1	2,43			
Biochar - 4 - 01	7,204	31,07	6,916	19141	120,3	120,3	92,8	1,26	1,26	0,00E+00	0,00
Biochar - 4 - 02	7,204	31,07	6,916	19141	120,3		92,8	1,26			
Biochar - 5 - 01	7,331	41,66	6,905	16542	102,9	102,5	95,4	1,29	1,29	1,97E-04	0,02
Biochar - 5 - 02	7,331	41,66	6,900	16444	102,2		95,5	1,29			
Biochar - 6 - 01	7,578	60,89	6,905	9387	55,0	57,0	97,6	0,90	0,90	8,33E-04	0,09
Biochar - 6 - 02	7,578	60,89	6,905	9993	59,0		97,4	0,90			
Biochar - 7 - 01	7,891	82,26	6,902	7057	39,4	39,3	98,3	0,67	0,67	2,85E-05	0,00
Biochar - 7 - 02	7,891	82,26	6,906	7029	39,2		98,3	0,67			
Biochar - 8 - 01	7,990	100,15	6,914	6702	37,0	38,0	98,4	0,55	0,55	2,48E-04	0,04
Biochar - 8 - 02	7,990	100,15	6,914	6999	39,0		98,3	0,55			
Biochar - 9 - 01	8,299	150,41	6,917	7595	43,0	41,3	98,1	0,37	0,37	2,74E-04	0,07
Biochar - 9 - 02	8,299	150,41	6,911	7102	39,7		98,2	0,37			
Biochar - 10 - 01	8,477	209,63	6,918	7380	41,5	42,1	98,2	0,26	0,26	6,75E-05	0,03
Biochar - 10 - 02	8,477	209,63	6,912	7549	42,6		98,1	0,26			

Anexo E.2. - Resultados referentes aos ensaios de equilíbrio para o sistema material bruto - fluoxetina para uma solução de concentração inicial de 2,26 mg/L para os ensaios 3, 4, 5, 6, 7 e 8 e concentração 1,68 mg/L para os ensaios 1, 2 e 9.

AMOSTRA	pH	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (µg/L)	Conc. Média (µg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01	8,233		6,886	331807	2213,8				2252,13	31,4451	1,40
Branco - 02			6,890	341460	2278,4						
Branco Centrifugado - 01			6,897	334054	2228,8						
Branco Centrifugado - 02			6,906	342816	2287,5						
Branco Centrifugado - 03	8,305		6,916	253100	1686,8						
Branco Centrifugado - 04			6,916	251238	1674,3						
Material Bruto - 1 - 01	5,128	7,75	6,921	132909	882,0	882,0	47,5	2,58	2,58	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 1 - 02	5,128	7,75	6,921	132909	882,0		47,5	2,58			
Material Bruto - 2 - 01	5,015	15,66	6,915	84726	559,4	559,4	66,7	1,79	1,79	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 2 - 02	5,015	15,66	6,915	84726	559,4		66,7	1,79			
Material Bruto - 3 - 01	5,019	41,38	6,907	68006	447,5	447,5	80,2	1,09	1,09	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 3 - 02	5,019	41,38	6,907	68006	447,5		80,2	1,09			
Material Bruto - 4 - 01	4,892	60,36	6,910	50341	329,2	328,9	85,4	0,80	0,80	1,21E-04	0,02
Material Bruto - 4 - 02	4,892	60,36	6,911	50254	328,6		85,4	0,80			
Material Bruto - 5 - 01	4,922	80,43	6,907	34295	221,7	214,1	90,2	0,63	0,64	2,36E-03	0,37
Material Bruto - 5 - 02	4,922	80,43	6,900	32024	206,5		90,9	0,64			
Material Bruto - 6 - 01	4,869	101,21	6,909	34674	224,3	227,0	90,1	0,50	0,50	6,84E-04	0,14
Material Bruto - 6 - 02	4,869	101,21	6,903	35501	229,8		89,8	0,50			
Material Bruto - 7 - 01	4,840	150,21	6,911	24229	154,3	158,9	93,2	0,35	0,35	7,66E-04	0,22
Material Bruto - 7 - 02	4,840	150,21	6,917	25604	163,5		92,8	0,35			
Material Bruto - 8 - 01	4,828	200,12	6,915	17800	111,3	110,7	95,1	0,27	0,27	6,82E-05	0,03
Material Bruto - 8 - 02	4,828	200,12	6,919	17637	110,2		95,1	0,27			
Material Bruto - 9 - 01	4,910	223,46	6,919	12660	76,9	76,9	95,4	0,18	0,18	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 9 - 02	4,910	223,46	6,919	12660	76,9		95,4	0,18			

Anexo F.1. - Resultados referentes aos ensaios de equilíbrio para o sistema biochar - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 13,9 mg/L para os ensaios 3 e 4 e uma solução de concentração 13,98 mg/L para os ensaios 1, 2, 5 e 7.

AMOSTRA	pH	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (µg/L)	Conc. Média (µg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01	6,180		7 654	1409401	14020,7						
Branco - 02			7 667	1404743	13974,5						
Branco Centrifugado - 01			7 669	1393957	13867,6						
Branco Centrifugado - 02			7 694	1400856	13936,0						
Branco Centrifugado - 03	7,350		7 619	1410183	14028,4						
Branco Centrifugado - 04			7 654	1401021	13937,6						
Biochar - 1 - 01	8,096	150,12	7 662	1062117	10579,1	10579,1	24,3	0,57	0,57	0,00E+00	0,00
Biochar - 1 - 02	8,096	150,12	7 662	1062117	10579,1		24,3	0,57			
Biochar - 2 - 01	8,466	304,10	7 655	666136	6655,0	6655,0	52,4	0,60	0,60	0,00E+00	0,00
Biochar - 2 - 02	8,466	304,10	7 655	666136	6655,0		52,4	0,60			
Biochar - 3 - 01	8,885	450,58	7 666	320914	3234,0	3231,3	76,7	0,59	0,59	1,49E-04	0,03
Biochar - 3 - 02	8,885	450,58	7 662	320373	3228,6		76,8	0,59			
Biochar - 4 - 01	8,811	605,29	7 667	286805	2895,9	2894,5	79,2	0,45	0,45	6,00E-05	0,01
Biochar - 4 - 02	8,811	605,29	7 667	286512	2893,0		79,2	0,45			
Biochar - 5 - 01	8,807	709,02	7 661	132671	1368,5	1368,5	90,2	0,44	0,44	0,00E+00	0,00
Biochar - 5 - 02	8,807	709,02	7 661	132671	1368,5		90,2	0,44			
Biochar - 6 - 01	8,982	807,40	7 673	82991	876,2	875,2	93,7	0,40	0,40	2,88E-05	0,01
Biochar - 6 - 02	8,982	807,40	7 666	82803	874,3		93,7	0,40			
Biochar - 7 - 01	9,039	865,72	7 654	259639	2626,7	2626,7	81,2	0,33	0,33	0,00E+00	0,00
Biochar - 7 - 02	9,039	865,72	7 654	259639	2626,7		81,2	0,33			

Anexo F.2. - Resultados referentes aos ensaios de equilíbrio para o sistema Material bruto - pirimicarbe para uma solução de concentração inicial de 13,9 mg/L para os ensaios 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e uma solução de concentração 13,98 mg/L para os ensaios 9 e 10.

AMOSTRA	pH	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (µg/L)	Conc. Média (µg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco - 01	6,180		7 654	1409401	14020,7						
Branco - 02			7 667	1404743	13974,5						
Branco Centrifugado - 01			7 669	1393957	13867,6						
Branco Centrifugado - 02			7 694	1400856	13936,0						
Branco Centrifugado - 03	7,350		7 619	1410183	14028,4						
Branco Centrifugado - 04			7 654	1401021	13937,6						
Material Bruto - 1 - 01	5,082	53,42	7 667	1282759	12765,7	12765,1	8,2	0,53	0,53	2,57E-04	0,05
Material Bruto - 1 - 02	5,082	53,42	7 691	1282648	12764,6		8,2	0,53			
Material Bruto - 2 - 01	4,931	100,69	7 674	1199766	11943,2	11923,5	14,1	0,49	0,49	4,89E-03	0,99
Material Bruto - 2 - 02	4,931	100,69	7 674	1195794	11903,9		14,4	0,50			
Material Bruto - 3 - 01	4,863	152,17	7 690	1111530	11068,8	11071,2	20,4	0,47	0,47	3,91E-04	0,08
Material Bruto - 3 - 02	4,863	152,17	7 689	1112010	11073,6		20,3	0,46			
Material Bruto - 4 - 01	4,863	301,32	7 667	801218	7993,7	8007,9	42,5	0,49	0,49	1,18E-03	0,24
Material Bruto - 4 - 02	4,863	301,32	7 684	804087	8022,1		42,3	0,49			
Material Bruto - 5 - 01	4,901	452,72	7 676	932087	9290,6	9287,9	33,2	0,25	0,25	1,48E-04	0,06
Material Bruto - 5 - 02	4,901	452,72	7 688	931547	9285,2		33,2	0,25			
Material Bruto - 6 - 01	4,863	606,01	7 679	714688	7136,2	7147,0	48,7	0,28	0,28	4,45E-04	0,16
Material Bruto - 6 - 02	4,863	606,01	7 694	716863	7157,7		48,5	0,28			
Material Bruto - 7 - 01	4,896	802,17	7 673	625543	6252,8	6249,9	55,0	0,24	0,24	9,10E-05	0,04
Material Bruto - 7 - 02	4,896	802,17	7 685	624954	6246,9		55,1	0,24			
Material Bruto - 8 - 01	4,860	1003,26	7 681	559689	5600,2	5600,9	59,7	0,21	0,21	1,85E-05	0,01
Material Bruto - 8 - 02	4,860	1003,26	7 687	559839	5601,7		59,7	0,21			
Material Bruto - 9 - 01	5,018	1200,70	7 657	494495	4954,1	4954,1	64,6	0,19	0,19	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 9 - 02	5,018	1200,70	7 657	494495	4954,1						
Material Bruto - 10 - 01	4,962	1601,13	7 651	421848	4234,2	4234,2	69,7	0,15	0,15	0,00E+00	0,00
Material Bruto - 10 - 02	4,962	1601,13	7 651	421848	4234,2						

Anexo G.1. - Resultados referentes ao estudo da influência do pH para o sistema biochar - fluoxetina.

AMOSTRA	pH	pH Final	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (mg/L)	Conc. Média (mg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco Sem Acerto - 01	7,534			6,960	163547	1087,2	1083,8					
Branco Sem Acerto - 02				6,954	162530	1080,4						
Branco 5 - 01	5,444			6,949	150749	1001,5	1005,5					
Branco 5 - 02				6,949	151951	1009,5						
Branco 6 - 01	6,076			6,947	180629	1201,5	1203,6					
Branco 6 - 02				6,955	181255	1205,7						
Branco 7 - 01	7,308			6,952	129487	859,1	862,3					
Branco 7 - 02				6,949	130446	865,5						
Branco 8 - 01	8,19			6,949	148664	987,5	983,7					
Branco 8 - 02				6,945	147537	980,0						
Branco 9 - 01	8,94			6,947	129702	860,5	861,6					
Branco 9 - 02				6,952	130018	862,7						
Branco 10 - 01	9,924			6,941	143945	955,9	950,3					
Branco 10 - 02				6,955	142281	944,8						
Biochar 5-01	4,721	6,717	250,22	6,958	3441	15,1	16,7	98,5	0,10	0,099	2E-04	0,158
Biochar 5-02			250,22	6,957	3909	18,3		98,2	0,10			
Biochar 6-01	6,264	7,323	250,60	6,958	3654	16,6	16,9	98,6	0,12	0,118	3,44E-05	0,029
Biochar 6-02			250,60	6,953	3757	17,3		98,6	0,12			
Biochar 7-01	7,328	7,735	256,35	6,955	3699	16,9	19,7	98,0	0,08	0,082	2,74E-04	0,334
Biochar 7-02			256,35	6,953	4539	22,5		97,4	0,08			
Biochar 8 - 01	8,204	7,88	256,12	6,956	4132	19,8	18,1	98,0	0,09	0,094	1,63E-04	0,173
Biochar 8 - 02			256,12	6,956	3633	16,4		98,3	0,09			
Biochar 9 - 01	9,037	8,098	249,50	6,961	3712	17,0	16,2	98,0	0,08	0,085	7,11E-05	0,084
Biochar 9 - 02			249,50	6,962	3500	15,5		98,2	0,08			
Biochar 10 - 01	9,891	8,79	249,83	6,966	3615	16,3	14,4	98,3	0,09	0,094	1,96E-04	0,209
Biochar 10 - 02			249,83	6,965	3031	12,4		98,7	0,09			

Anexo G.2. - Resultados referentes ao estudo da influência do pH para o sistema material bruto - fluoxetina.

AMOSTRA	pH	pH Final	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (mg/L)	Conc. Lida (mg/L)	%Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco Sem Acerto - 01	7,534			6,960	163547	1087,2	1083,8					
Branco Sem Acerto - 02				6,954	162530	1080,4						
Branco 5 - 01	5,444			6,949	150749	1001,5	1005,5					
Branco 5 - 02				6,949	151951	1009,5						
Branco 6 - 01	6,076			6,947	180629	1201,5	1203,6					
Branco 6 - 02				6,955	181255	1205,7						
Branco 7 - 01	7,308			6,952	129487	859,1	862,3					
Branco 7 - 02				6,949	130446	865,5						
Branco 8 - 01	8,190			6,949	148664	987,5	983,7					
Branco 8 - 02				6,945	147537	980,0						
Branco 9 - 01	8,940			6,947	129702	860,5	861,6					
Branco 9 - 02				6,952	130018	862,7						
Branco 10 - 01	9,924			6,941	143945	955,9	950,3					
Branco 10 - 02				6,955	142281	944,8						
Podas 5-01	4,890	4,783	249,58	6,953	5595	29,6	29,2	97,1	0,10	0,098	3,00E-05	0,036
Podas 5-02			249,58	6,951	5491	28,9		97,1	0,10			
Podas 6-01	6,136	5,882	253,01	6,955	2209	6,9	8,6	99,4	0,12	0,118	1,66E-04	0,140
Podas 6-02			253,01	7,090	2710	10,2		99,1	0,12			
Podas 7-01	6,985	6,555	249,03	7,095	2615	9,6	9,5	98,9	0,09	0,086	9,41E-06	0,011
Podas 7-02			249,03	7,089	2587	9,4		98,9	0,09			
Podas 8 - 01	8,027	7,124	250,93	7,087	2361	7,9	8,7	99,2	0,10	0,097	7,87E-05	0,081
Podas 8 - 02			250,93	7,085	2597	9,5		99,0	0,10			
Podas 9 - 01	8,914	5,550	253,28	6,857	5614	29,7	28,9	96,6	0,08	0,082	8,13E-05	0,099
Podas 9 - 02			253,28	6,855	5368	28,0		96,7	0,08			
Podas 10 - 01	9,859	8,455	250,48	6,951	1713	3,6	3,4	99,6	0,09	0,095	1,40E-05	0,015
Podas 10 - 02			250,48	6,950	1671	3,3		99,7	0,09			

Anexo H.1. – Resultados referentes ao estudo da influência do pH para o sistema biochar - pirimicarbe.

AMOSTRA	pH	pH Final	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (mg/L)	Conc. Média (mg/L)	% Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco Sem Acerto - 01	7,427			7 618	1225519	12198,4	12239,0					
Branco Sem Acerto - 02				7 611	1233712	12279,6						
Branco 5 - 01	4,978			7 625	1263315	12573,0	12576,8					
Branco 5 - 02				7 630	1264086	12580,6						
Branco 6 - 01	6,121			7 631	1252350	12464,3	12394,5					
Branco 6 - 02				7 630	1238267	12324,8						
Branco 7 - 01	6,969			7 631	1238635	12328,4	12344,2					
Branco 7 - 02				7 637	1241825	12360,0						
Branco 8 - 01	7,982			7 638	1241983	12361,6	12383,7					
Branco 8 - 02				7 639	1246446	12405,8						
Branco 9 - 01	8,713			7 639	1236205	12304,3	12284,1					
Branco 9 - 02				7 637	1232115	12263,8						
Branco 10 - 01	10,000			7 660	1259042	12530,6	12503,4					
Branco 10 - 02				7 635	1253551	12476,2						
Biochar 5-01	4,810	6,826	249,39	7 640	599193	5991,6	5958,4	52,4	0,69	0,677	9,87E-03	1,458
Biochar 5-02			249,39	7 655	592477	5925,1		52,9	0,67			
Biochar 6-01	6,264	7,241	250,48	7 646	535127	5356,8	5357,0	56,8	0,70	0,702	2,72E-05	0,004
Biochar 6-02			250,48	7 648	535182	5357,3		56,8	0,70			
Biochar 7-01	7,430	7,734	249,49	7 642	611478	6113,4	6117,9	50,5	0,62	0,624	4,50E-04	0,072
Biochar 7-02			249,49	7 658	612384	6122,4		50,4	0,62			
Biochar 8 - 01	8,000	7,819	254,84	7 643	549691	5501,1	5510,4	55,6	0,68	0,674	9,09E-04	0,135
Biochar 8 - 02			254,84	7 645	551561	5519,6		55,4	0,67			
Biochar 9 - 01	8,777	8,533	250,86	7 650	619560	6193,5	6209,1	49,6	0,61	0,605	1,56E-03	0,257
Biochar 9 - 02			250,86	7 653	622712	6224,7		49,3	0,60			
Biochar 10 - 01	9,864	8,533	250,66	7 640	641023	6406,2	6383,4	48,8	0,61	0,610	2,28E-03	0,373
Biochar 10 - 02			250,66	7 647	636419	6360,5		49,1	0,61			

Anexo H.2. – Resultados referentes ao estudo da influência do pH para o sistema material bruto - pirimicarbe.

AMOSTRA	pH	pH Final	Massa Adsorvente (mg)	tr	Área	Conc. Lida (mg/L)	Conc. Média (mg/L)	% Remoção	Cap. Adsorção (mg/g)	Média	SD	RSD
Branco Sem Acerto - 01	7,427			7 618	1225519	12198,4	12239,0					
Branco Sem Acerto - 02				7 611	1233712	12279,6						
Branco 5 - 01	4,978			7 625	1263315	12573,0	12576,8					
Branco 5 - 02				7 630	1264086	12580,6						
Branco 6 - 01	6,121			7 631	1252350	12464,3	12394,5					
Branco 6 - 02				7 630	1238267	12324,8						
Branco 7 - 01	6,969			7 631	1238635	12328,4	12344,2					
Branco 7 - 02				7 637	1241825	12360,0						
Branco 8 - 01	7,982			7 638	1241983	12361,6	12383,7					
Branco 8 - 02				7 639	1246446	12405,8						
Branco 9 - 01	8,713			7 639	1236205	12304,3	12284,1					
Branco 9 - 02				7 637	1232115	12263,8						
Branco 10 - 01	10,000			7 660	1259042	12530,6	12503,4					
Branco 10 - 02				7 635	1253551	12476,2						
Podas 5-01	4,850	4,81	254,93	7 641	955706	9524,6	9463,8	24,3	0,31	0,311	1,79E-05	0,006
Podas 5-02			254,93	7 646	943423	9402,9		25,2	0,31			
Podas 6-01	5,947	5,771	249,6	7 644	1089081	10846,3	10806,2	12,5	0,16	0,159	4,02E-03	2,529
Podas 6-02			249,6	7 643	1080975	10766,0		13,1	0,16			
Podas 7-01	7,010	6,535	252,79	7 652	1110507	11058,7	10953,8	10,4	0,13	0,138	1,04E-02	7,546
Podas 7-02			252,79	7 641	1089331	10848,8		12,1	0,15			
Podas 8 - 01	8,143	7,156	255,15	7 656	1145084	11401,3	11440,0	7,9	0,10	0,092	3,79E-03	4,096
Podas 8 - 02			255,15	7 659	1152885	11478,6		7,3	0,09			
Podas 9 - 01	8,867	7,63	253,46	7 648	1135073	11302,1	11314,6	8,0	0,10	0,096	1,23E-03	1,285
Podas 9 - 02			253,46	7 661	1137588	11327,0		7,8	0,09			
Podas 10 - 01	9,764	8,62	255,44	7 654	1178328	11730,8	11708,7	6,2	0,08	0,078	2,16E-03	2,775
Podas 10 - 02			255,44	7 664	1173878	11686,7		6,5	0,08			