



PRODUÇÃO DE BIOCHARS A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES

TIAGO RIBEIRO FERNANDES

Outubro de 2019

PRODUÇÃO DE BIOCHARS A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES



DISSERTAÇÃO SUBMETIDA COMO REQUISITO PARCIAL PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADORES:
CRISTINA DELERUE-MATOS;
MANUELA M. MOREIRA;
SÓNIA FIGUEIREDO;
FRANCISCA RODRIGUES

AUTOR: TIAGO RIBEIRO FERNANDES

Agradecimentos

Nesta fase tão importante, é imprescindível o agradecimento a todos aqueles que tornaram isto possível.

Quero agradecer desde já às minhas orientadoras do ISEP, Doutora Cristina Matos, Doutora Sónia Figueiredo, Doutora Manuela Moreira e Doutora Francisca Rodrigues, por todo apoio e confiança depositada em mim e neste projeto. Tiveram sempre disponibilidade total para que os objetivos fossem cumpridos.

O tema do trabalho insere-se em projetos em curso no GRAQ os quais deram suporte financeiro pelo que dirijo os meus agradecimentos à EU e à FCT / UEFISCDI / FORMAS pelo financiamento, no âmbito do consórcio internacional colaborativo *REWATER* financiado pelo ERA-NET *Cofund WaterWorks2015 Call*. O ERA-NET é uma parte integral do 2016 *Joint Activities* desenvolvidas pelo *Water Challenges for a Changing World Joint Programme Initiative (Water JPI)*. Este trabalho também recebeu suporte financeiro do projeto PTDC/ASP-AGR/29277/2017-*Castanea sativa shells as a new source of active ingredients for Functional Food and Cosmetic applications: a sustainable approach*, 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-029277) e UID/QUI/50006/2019 com financiamento da FCT/MCTES.

Aos meus colegas do ISEP, Daniela, Amaro, Miguel, Cristiano, Eduardo e Luís, que sempre me apoiaram incondicionalmente e estiveram lá sempre que precisei!

À minha família, particularmente aos meus pais, pelo encorajamento constante e por nunca me permitirem deixar de acreditar em mim, para que eu atingisse esta etapa tão importante. Obrigado por serem a melhor família que poderia ter. Isto também é um bocadinho vosso!

Obrigado a toda a gente que esteve ligado, direta ou indiretamente, a este projeto.

Resumo

Neste trabalho pretende-se estudar a possibilidade de valorização das cascas de castanha, subproduto da indústria alimentar, e do seu biochar, para remoção de micropoluentes (pirimicarbe e fluoxetina) de águas residuais ou solos agrícolas. Realizou-se a caracterização dos adsorventes, humidade, matéria volátil e cinzas, ponto de carga zero (pH_{pzc}) e análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Foram realizados ensaios preliminares, de cinética e de equilíbrio, em sistema fechado, para os adsorventes em estudo e foi avaliada a influência do pH no processo de adsorção.

Todos os sistemas obtiveram um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-2^a ordem. Para os sistemas com casca de castanha obtiveram-se tempos de equilíbrio de 60 min, e para os sistemas usando o biochar, os tempos de equilíbrio foram superiores, 120 e 180 min para os sistemas biochar/pirimicarbe e biochar/fluoxetina, respetivamente.

O modelo de Freundlich foi o que melhor representou os resultados de equilíbrio, com exceção do sistema casca de castanha/pirimicarbe, que apresentou um melhor ajuste para o modelo de Langmuir (capacidade máxima estimada de 10,9 mg/g). Para os outros sistemas as capacidades máximas não podem ser estimadas pelo modelo de Freundlich devido ao formato típico deste tipo de isotérmicas. Os valores experimentais mais elevados para os sistemas com fluoxetina foram de 17,9 mg/g e 2,07 mg/g, respetivamente para a casca de castanha e para o biochar. No caso do sistema biochar/pirimicarbe a capacidade mais alta medida foi de 0,76 mg/g. Obtiveram-se os valores de pH ótimo de 5,0, 7,7, 7,1 e 8,3 respetivamente para os sistemas, casca de castanha e biochar/pirimicarbe e casca de castanha e biochar/fluoxetina.

Realizaram-se ensaios em coluna com o adsorvente mais promissor, a casca de castanha. Os resultados obtidos foram melhor ajustados pelo modelo de Yan, tendo-se obtido uma capacidade de adsorção de 1,30 mg/g (para uma concentração de entrada na coluna de 11,52 mg/L) e de 12,87 mg/g (para uma concentração de entrada na coluna de 8,97 mg/L), respetivamente para os sistemas com pirimicarbe e fluoxetina, sendo este último sistema o que apresenta maior potencial em termos de aplicação prática.

Palavras-Chave: Casca de castanha; subproduto agroalimentar; biochar; micropoluentes; adsorção.

Abstract

This work intends to study the possibility of valorizing chestnut shells, a byproduct of the food industry, and its pyrolysis-produced biochar, for the removal of micro pollutants (pirimicarb and fluoxetine) from wastewater or agricultural soils. The characterization of the adsorbents, moisture, volatile matter, ash, zero charge point (pH_{pzc}) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis, was performed.

Preliminary tests, kinetic and equilibrium studies were performed, in batch system, for the various systems studied. The influence of pH on the adsorption process was also evaluated.

The best fit was obtained for the pseudo-2nd order kinetic model for all systems. Both systems, using chestnut shell, showed equilibrium times of 60 minutes. In the systems using biochar, the equilibrium times were longer, 120 minutes and 180 minutes for the biochar/pirimicarb and biochar/fluoxetine system, respectively.

It was found that the best fit was obtained for the Freundlich model in the equilibrium studies, except for the chestnut shell/pirimicarb, which presented the best fit to the Langmuir model, obtaining a maximum capacity of 10.9 mg/g. For the other systems the maximum capacities cannot be estimated by Freundlich model due to the typical format of this type of isotherms. The highest experimental values for fluoxetine systems were 17.9 mg/g and 2.07 mg/g, using the chestnut shell and biochar as adsorbent, respectively. In the case of the biochar/pirimicarb system the highest measured capacity was 0.76 mg/g. Optimum pH values of 5.0, 7.7, 7.1 and 8.3 were obtained respectively for the systems, chestnut shell and biochar/pirimicarb and chestnut shell and biochar/fluoxetine.

Column tests were performed with the most promising adsorbent, the chestnut shell. The results obtained were better adjusted by the Yan model. Adsorption capacities of 1.30 (for a column inlet concentration of 11.52 mg/L) and 12.87 mg/g (column inlet concentration of 8.97 mg/L) were obtained, respectively for the systems with pirimicarb and fluoxetine, being this last system the one that presents higher potential for practical application.

Keywords: Chestnut shell; agri-food by-product; biochar; micro pollutants; adsorption.

Índice Geral

1. Enquadramento do Trabalho	1
1.1 A Indústria da Castanha	5
1.2 Produção e Aplicações do Biochar	7
1.2.1 Processos de produção de biochar	8
1.2.2 Aplicações de biochar	9
2. Introdução Teórica – Modelos cinéticos e de equilíbrio.	11
2.1 Cinética de adsorção	11
2.1.1 Modelo cinético de pseudo- 1 ^a ordem	11
2.1.2 Modelo cinético de pseudo- 2 ^a ordem	12
2.2 Equilíbrio de adsorção	12
2.2.1 Modelo de Langmuir	12
2.2.2 Modelo de Freundlich	13
2.3 Ensaio em coluna	14
2.3.1 Modelo de Thomas	14
2.3.2 Modelo de Yan	14
3. Material e Métodos.....	15
3.1 Poluentes	15
3.2 Outros reagentes	15
3.3 Adsorventes e sua caracterização.....	16
3.4 Quantificação dos poluentes por HPLC.....	18
3.4.1 Desenvolvimento do método de análise do Pirimicarbe	18
3.4.2 Método de análise da Fluoxetina.....	19
3.4.3. Estudo da interferência da matriz.....	20
3.5 Ensaio em <i>sistema fechado e em contínuo</i>	21
3.5.1 Estudos preliminares de adsorção	21

3.5.2 Estudos de cinética.....	21
3.5.3 Estudos de equilíbrio.....	22
3.5.4 Estudo da influência do pH.....	22
3.5.5 Ensaaios em coluna.....	23
3.6 Análise de dados.....	23
4. Resultados e discussão.....	25
4.1 Caracterização dos adsorventes.....	25
4.2 Quantificação dos poluentes por HPLC.....	29
4.2.1 Pirimicarbe.....	29
4.2.1.1 Validação do método cromatográfico desenvolvido.....	29
4.2.1.2. Estudo da interferência da matriz.....	31
4.2.2 Fluoxetina.....	32
4.2.2.1 Curva de calibração.....	32
4.2.2.2 Estudo da interferência da matriz.....	33
4.3 Estudo preliminar – Pirimicarbe.....	34
4.4 Estudo preliminar – Fluoxetina.....	36
4.4 Estudo de cinética - Pirimicarbe.....	39
4.5 Estudo de cinética – Fluoxetina.....	41
4.6 Estudo de equilíbrio – Pirimicarbe.....	44
4.7 Estudo de equilíbrio - Fluoxetina.....	47
4.8 Estudo da influência do pH – Pirimicarbe.....	50
4.9 Estudo da influência do pH – Fluoxetina.....	52
4.10 Ensaaios em coluna.....	53
4.11 Discussão final e comparação com literatura.....	56
5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro.....	59
Referências Bibliográficas.....	61
APÊNDICE A.....	65

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Quantidade de pesticidas aplicados, em toneladas, a nível mundial entre 1990 e 2017 (FAO 2017).....	2
Figura 1.2 - Distribuição da quantidade de pesticidas aplicados por continente (FAO 2017).....	2
Figura 1.3 – Quantidade de pesticidas aplicados, em toneladas, em Portugal entre 1990 e 2017 (FAO 2017).	3
Figura 1.4 - Percentagem de indivíduos, por cada mil, que consomem antidepressivos (Business Insider, 2016).	4
Figura 2.1 - Comparação da área de castanheiros cultivada, em ha, e da respetiva produção de castanha, em toneladas, em Portugal entre o ano de 1990 e 2017 (FAO 2017).	5
Figura 2. 2 - Etapas do processamento da castanha (N. Braga, 2014).	6
Figura 4. 1 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a determinação do pH no ponto de carga nula para a casca de castanha de castanha em que a linha azul corresponde ao pH final em função do pH inicial, e a linha laranja corresponde a bissetriz dos quadrantes ímpares.	26
Figura 4. 2 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a determinação do pH no ponto de carga nula para o biochar em que a linha azul corresponde ao pH final em função do pH inicial, e a linha laranja corresponde a bissetriz dos quadrantes ímpares.....	27
Figura 4. 3 – Espectro de infravermelho dos adsorventes em estudo.	27
Figura 4. 4 – Espectro de infravermelho da casca de castanha em bruto, com fluoxetina e com pirimicarbe.....	28
Figura 4. 5 – Espectro de infravermelho do biochar em bruto, com fluoxetina e com pirimicarbe.....	29
Figura 4. 6 - Cromatograma exemplificativo, a 238 nm, de uma solução padrão de pirimicarbe para uma concentração de 20 mg/L.	30
Figura 4. 7 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos a 238 nm para o ensaio sem poluente no tempo 0 min (linha azul) e 180 min (linha castanha) e com poluente para o tempo 0 min (linha preta) e 180 min (linha rosa).....	32
Figura 4. 8 - Cromatograma exemplificativo de uma solução padrão de fluoxetina de 2 mg/L.	33

Figura 4. 9 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para o ensaio sem poluente no tempo 0 min (linha verde) e 90 min (linha rosa) e com poluente para o tempo 0 min (linha preta), 90 min (linha vermelha) e 180 min (linha azul).....	34
Figura 4. 10 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção para o sistema casca de castanha/pirimicarbe (linha azul) e para a solução padrão de pirimicarbe de 20 mg/L (linha preta) a 238 nm.	35
Figura 4. 11 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção para o sistema biochar/pirimicarbe (linha rosa) e para a solução padrão de pirimicarbe de 10 mg/L (linha preta) a 238 nm.	36
Figura 4. 12 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção do sistema casca de castanha/fluoxetina (linha vermelha) e para a solução padrão de fluoxetina de 2 mg/L (linha preta).....	37
Figura 4. 13 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção do sistema biochar/FXT (linha vermelha) e para a solução padrão de fluoxetina de 10 mg/L (linha preta).....	38
Figura 4. 14 - Ajustes dos modelos de cinética de pseudo- 1 ^a e 2 ^a ordem de sorção para o sistema casca de castanha /pirimicarbe.	39
Figura 4. 15 - Ajustes dos modelos de cinética de pseudo- 1 ^a e 2 ^a ordem de sorção para o sistema biochar/pirimicarbe.....	40
Figura 4. 16 - Ajuste dos modelos de cinética de pseudo- 1 ^a e 2 ^a ordem de sorção para o sistema casca de castanha /fluoxetina.....	42
Figura 4. 17 - Ajuste dos modelos de cinética de pseudo- 1 ^a e 2 ^a ordem de sorção para o sistema biochar/fluoxetina.....	43
Figura 4. 18 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema casca de castanha/pirimicarbe.	45
Figura 4. 19 - Ajuste do modelo de equilíbrio de Freundlich para o sistema biochar/pirimicarbe.....	45
Figura 4. 20 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema casca de castanha /fluoxetina.....	47
Figura 4. 21 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema biochar/fluoxetina.....	48
Figura 4. 22 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema casca de castanha/pirimicarbe.....	50

Figura 4. 23 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema biochar/pirimicarbe.....	51
Figura 4. 24 -Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema casca de castanha /fluoxetina.	52
Figura 4. 25 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema biochar/fluoxetina.....	53
Figura 4. 26 - Ajuste do modelo de Yan para o ensaio em coluna usando o pirimicarbe.	54
Figura 4. 27 - Ajuste do modelo de Yan para o ensaio em coluna do sistema casca de castanha/fluoxetina.	54
Figura A. 1 - Sobreposição dos métodos cromatográficos escolhidos a 238 nm para uma solução padrão de pirimicarbe de 10 mg/L; método 5 (linha rosa), método 6 (linha azul) e método 7 (linha preta).....	65

Índice de Tabelas

Tabela 3. 1- Propriedades físicas e químicas do pirimicarbe e da fluoxetina (PubChem, 2019).....	15
Tabela 3. 2 - Condições cromatográficas selecionadas para a análise do pirimicarbe... 19	
Tabela 3. 3 - Condições cromatográficas usada na análise da fluoxetina.	20
Tabela 4. 1 - Caracterização dos adsorventes.....	25
Tabela 4. 2 - Repetibilidade do método cromatográfico para a quantificação do pirimicarbe.....	31
Tabela 4. 3 - Reprodutibilidade do método cromatográfico para a quantificação do pirimicarbe.....	31
Tabela 4. 4 - Valores dos parâmetros obtidos, para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe.....	41
Tabela 4. 5 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção da fluoxetina.	44
Tabela 4. 6 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe.....	46
Tabela 4. 7 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina.	49
Tabela 4. 8 - Valores dos parâmetros obtidos, através do software Origin, para o modelo de Yan para os ensaios em coluna com a fluoxetina e o pirimicarbe.....	55
Tabela 4. 9 - Comparação da capacidade máxima de adsorção para diferentes pesticidas, com diferentes adsorventes derivados da casca de castanha.	56
Tabela 4. 10 - Comparação da capacidade máxima de adsorção para a fluoxetina, com diferentes adsorventes.....	57
Tabela A. 1 - Comparação das condições cromatográficas dos métodos 5, 6 e 7.....	66

Lista de Abreviaturas e Lista de Siglas

ACN	Acetonitrilo
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FLX	Fluoxetina
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
PCZ	Ponto de Carga Zero
R ²	Coefficiente de determinação

1. Enquadramento do Trabalho

A rápida industrialização e a adaptação crescente de práticas agrícolas baseadas em produtos químicos, desde a revolução na agricultura (*Green Revolution*), aumentaram consideravelmente a persistência de contaminações nos alimentos e no ambiente envolvente, originando uma crescente preocupação com a proteção do meio ambiente. Esta conjuntura conduziu a uma preocupação geral da população sobre a proteção do ambiente e da saúde pública (Oliveira *et al.*, 2017).

Os agricultores utilizam pesticidas como forma de prevenir perdas de colheitas devido a doenças ou pestes, as quais podem ser devastadoras. O crescimento constante da população mundial fez aumentar, conseqüentemente, a produção de alimentos. Assim, coube às indústrias químicas internacionais encontrar novos compostos para proteger culturas contra pragas e outras ameaças biológicas (Fernandes *et al.*, 2012). No entanto, a presença destes compostos nos alimentos pode constituir uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana e animal. Diferentes organizações têm vindo a estabelecer uma regulamentação restrita para o uso de pesticidas, de forma a proteger o ambiente e a saúde pública. Deste modo, foram estabelecidos pela Comissão Europeia limites máximos de resíduos de forma a proteger os consumidores da exposição a alimentos com níveis inaceitáveis de pesticidas (Castillo *et al.*, 2011).

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, do inglês *Food and Agriculture Organization*) registou-se a nível mundial um aumento do uso de pesticidas de aproximadamente 50% entre 1990 e 2017 (Figura 1.1), verificando-se que os continentes Asiático e Americano detêm a maior fatia, em massa, com 85% (Figura 1.2).

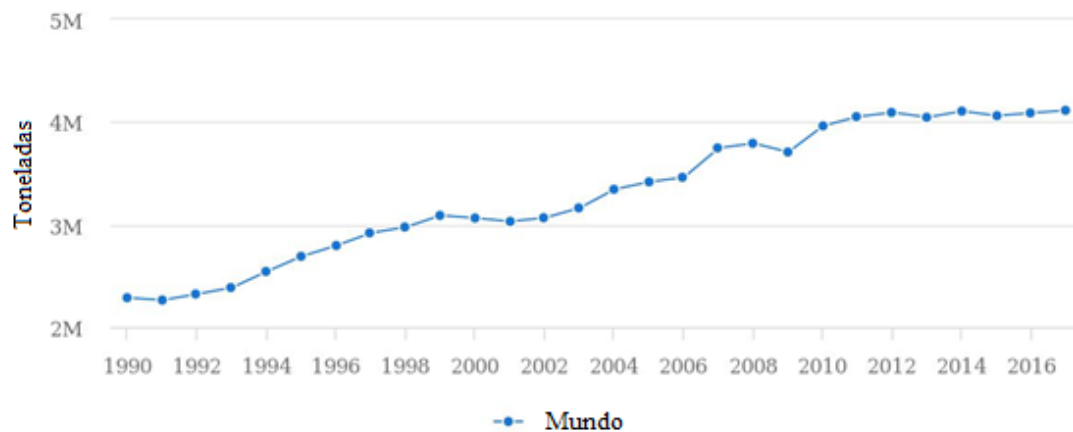


Figura 1.1 – Quantidade de pesticidas aplicados, em toneladas, a nível mundial entre 1990 e 2017 (FAO 2017).

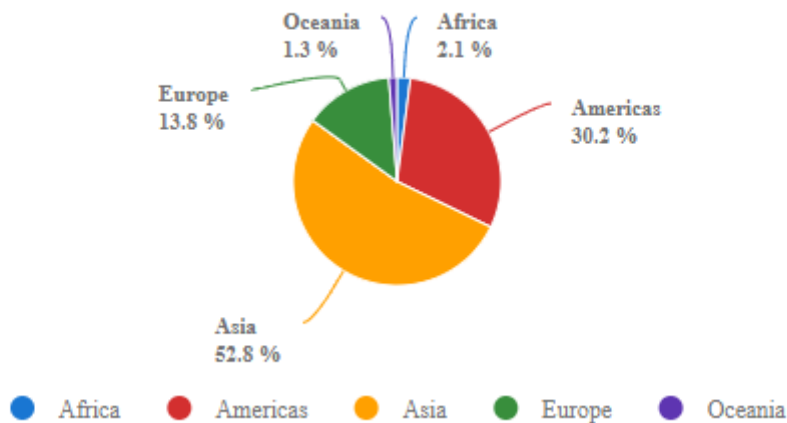


Figura 1.2 - Distribuição da quantidade de pesticidas aplicados por continente (FAO 2017).

Em Portugal, apesar do uso de pesticidas se manter praticamente constante entre 1990 e 2017, houve um período, entre 1995 e 2008, em que se registou um aumento drástico do uso de pesticidas, elevando a sua aplicação em, aproximadamente, 80% (Figura 1.3).

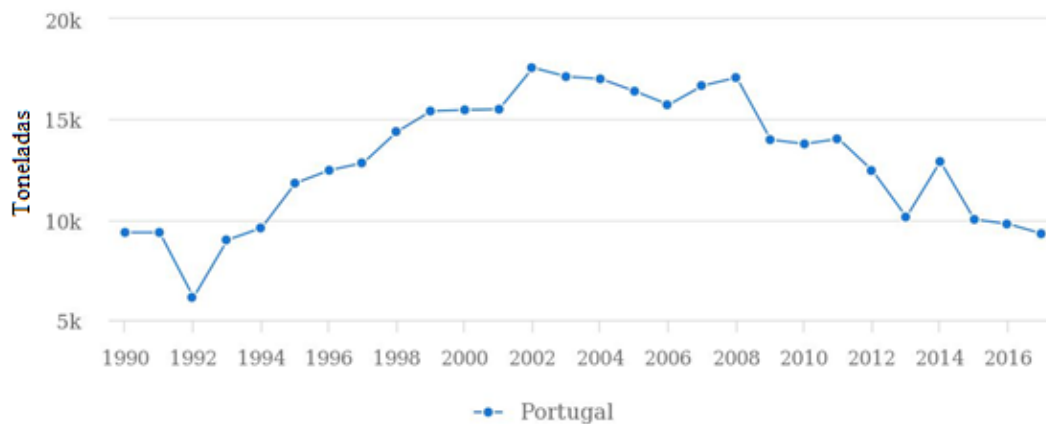


Figura 1.3 – Quantidade de pesticidas aplicados, em toneladas, em Portugal entre 1990 e 2017 (FAO 2017).

Os fármacos pertencem à classe de contaminantes emergentes que têm vindo a ser identificados, em baixas concentrações, no ambiente e que podem afetar, negativamente, a saúde pública e os ecossistemas. Na literatura, existem vários estudos sobre descargas, incidências e implicações que estes compostos têm no meio ambiente, bem como estudos de métodos analíticos para deteção de fármacos em meios aquáticos (Andrade *et al.*, 2018).

Em 2016, a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE, do inglês *Organization for Economic Cooperation and Development*) avaliou o consumo de antidepressivos (entre os quais se inclui a fluoxetina, FLX) em 25 países e concluiu que o seu consumo aumentou em todos os países em estudo (Business Insider, 2016). Os antidepressivos são, geralmente, prescritos para uso a longo prazo, sendo produzidos em quantidades substancialmente maiores comparativamente a outros tipos de fármacos (Silva *et al.*, 2018). Na Alemanha, por exemplo, o aumento foi de 46% em apenas 4 anos, sendo que em Portugal e Espanha foi registado um aumento de 20% para o mesmo período. Na Figura 1.4 encontra-se representada a percentagem de indivíduos, por cada 1000, que consomem antidepressivos (Business Insider, 2016).

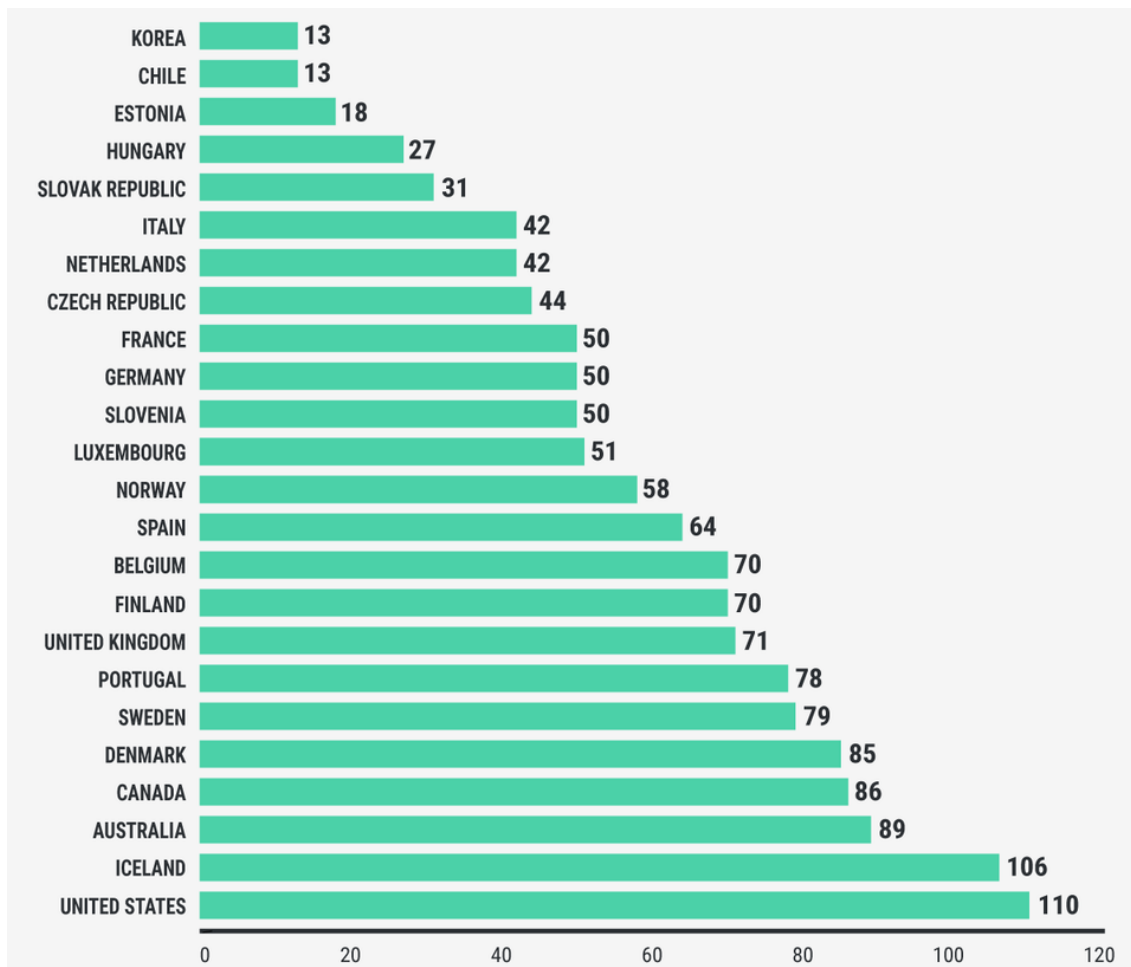


Figura 1.4 - Percentagem de indivíduos, por cada mil, que consomem antidepressivos (Business Insider, 2016).

Os métodos convencionais de remoção de poluentes persistentes costumam recorrer à precipitação química, troca iónica, adsorção (usando carvão ativado) e separação por membrana, além de outros processos (Oliveira *et al.*, 2017). Estes métodos são economicamente dispendiosos e, geralmente, produzem uma considerável quantidade de resíduos químicos que não apresentam qualquer valor económico (Oliveira *et al.*, 2017).

A ocorrência quotidiana de contaminantes nos ambientes aquáticos e terrestres despertou a sociedade para a ineficiência dos métodos convencionais empregues no tratamento de águas e efluentes, existindo assim um crescente consenso que as tecnologias alternativas devem ser implementadas para a captação de contaminantes emergentes (Andrade *et al.*, 2018).

A adsorção evidencia-se como um processo de tratamento promissor oferecendo inúmeras vantagens, tais como o baixo consumo energético e o recurso a condições

operacionais mais simples. Além disso, não gera resíduos prejudiciais para o ambiente (Andrade *et al.*, 2018).

A adsorção com carvões ativados é a tecnologia mais difundida mundialmente para a purificação de água contaminada com pesticidas e outros químicos perigosos. No entanto, devido ao seu elevado custo, o seu uso não é economicamente viável (Memom *et al.*, 2007). Nos últimos anos, têm vindo a ser investigados materiais alternativos de baixo custo para remoção de poluentes, tais como argilas (Silva *et al.*, 2018), macroalgas marinhas (Silva *et al.*, 2019), biochars (Fernandes *et al.*, 2019), entre outros.

O principal objetivo deste trabalho é a produção de biochar a partir de resíduos da indústria do processamento da castanha, nomeadamente cascas, e a avaliação da sua capacidade de adsorção de diferentes poluentes.

1.1 A Indústria da Castanha

De acordo com a FAO, a plantação mundial de castanheiros representa uma área total de 599634 ha e uma produção anual de 2281649 toneladas (FAO 2017). Em Portugal a área total plantada é de aproximadamente 6% (35718 ha), representando 1% da produção mundial anual (26780 toneladas). De facto, entre 1990 e 2017, verificou-se um aumento significativo da área cultivada e da respetiva produção anual (Figura 2.1) (FAO 2017).

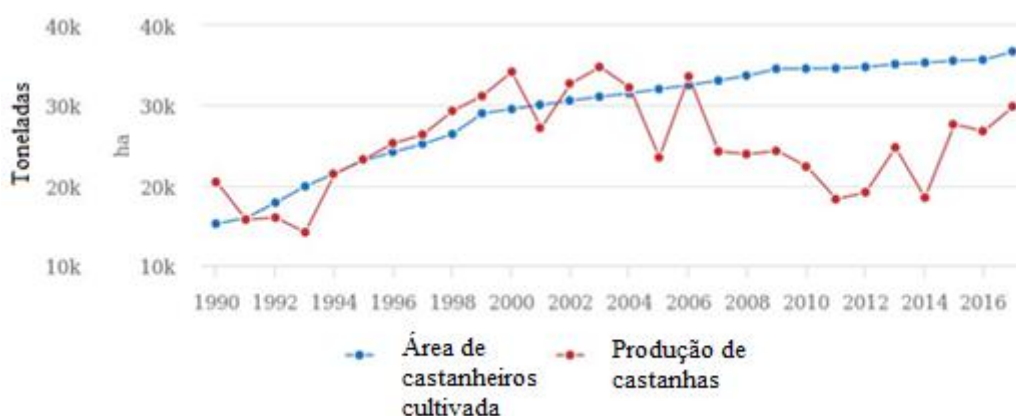


Figura 2.1 - Comparação da área de castanheiros cultivada, em ha, e da respetiva produção de castanha, em toneladas, em Portugal entre o ano de 1990 e 2017 (FAO 2017).

A indústria produtora de castanha gera diversos subprodutos (como folhas, ouriços ou cascas) que poderão representar um material promissor para a produção de biochar, podendo ser utilizados em processos de adsorção de diferentes poluentes. Na realidade, o processamento de castanha envolve várias etapas. Na Figura 2.2 encontra-se esquematizado o processo completo do processamento da castanha.

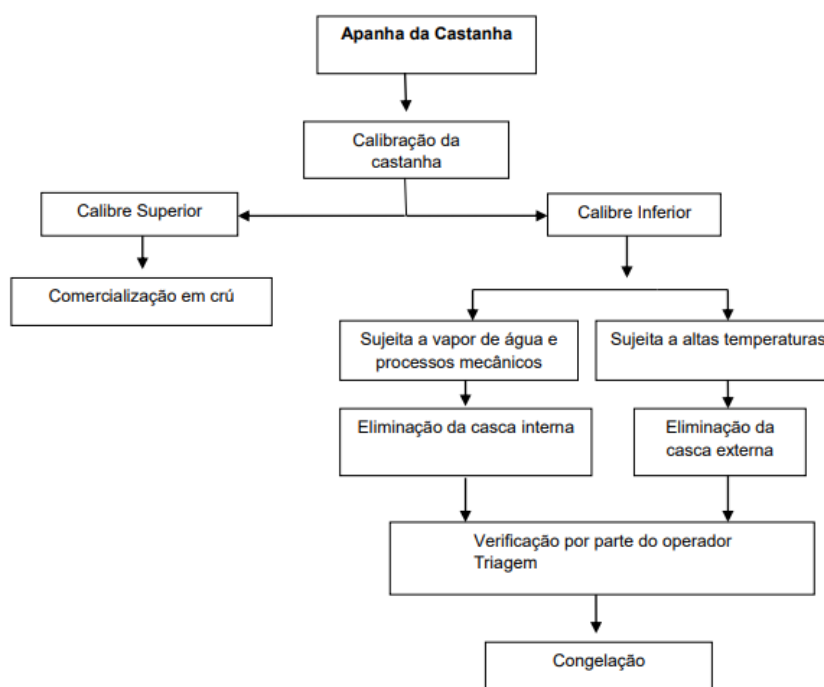


Figura 2. 2 - Etapas do processamento da castanha (Braga, 2014).

As cascas de castanha são o resíduo produzido em maior quantidade, representando cerca de 20% do peso total da castanha (Braga, 2014). Vários estudos têm vindo a ser publicados reportando a riqueza das cascas de castanhas em compostos bioativos, as quais têm diversas propriedades biológicas, como por exemplo atividade antioxidante e anticancerígena (Braga *et al.*, 2014).

A castanha e os seus subprodutos têm vindo a ser usados em várias aplicações. Uma vez que se trata de uma semente isenta de glúten, tem sido amplamente utilizada na indústria alimentar (Demirkesen *et al.*, 2010). A flor da castanha possui propriedades anti-tumorais e antimicrobianas, especulando-se futuras aplicações tanto na indústria alimentar como na farmacêutica (Carocho *et al.*, 2014). Relativamente à madeira do castanheiro, esta pode ser utilizada na indústria do mobiliário e na indústria vinícola para a construção de barris. A madeira desta árvore possui vários compostos fenólicos, voláteis e aldeídos, os quais

podem ser utilizados no processo de envelhecimento do vinho, conferindo-lhe características únicas (Braga, 2014). No trabalho de Sánchez-Martín *et al.*, os autores avaliaram a castanha como novo adsorvente para corantes catiónicos, obtendo resultados bastante promissores para o meio ambiente.

Com efeito, os subprodutos da indústria de processamento da castanha representam uma fonte promissora de compostos que facilmente podem ser reutilizados por diversas indústrias, tais como a alimentar, a farmacêutica ou a vinícola. Esta reutilização não só permitirá aumentar o lucro das empresas como também reduzir a poluição e o consequente impacto para o meio ambiente, resultando num aumento da sustentabilidade social, económica e ambiental.

1.2 Produção e Aplicações do Biochar

Como foi mencionado na secção 1.1, uma potencial forma de valorização dos resíduos da castanha poderá ser a produção de biochar. O biochar é um material de baixo custo que tem vindo a emergir como um substituto economicamente viável dos carvões ativados, para a remoção de diversos contaminantes orgânicos (tais como agroquímicos, antibióticos e PAH (do inglês, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)) e inorgânicos (como metais pesados, amoníaco, nitratos e fosfatos) (Oliveira *et al.*, 2017). O biochar é um material sólido e carbonáceo, obtido por pirólise a partir de várias matérias-primas, incluindo resíduos lenho celulósicos tais como, madeiras, podas, folhas, relva ou outro tipo de biomassa proveniente de florestas ou da agricultura. O seu uso como adsorvente é beneficiado devido às suas propriedades físico-químicas, tais como elevada porosidade e área superficial específica, alta carga superficial e capacidade de retenção de água (Fernandes *et al.*, 2019). As propriedades do biochar dependem do tipo de matéria prima usada e das condições de pirólise (tempo, temperatura, taxa de aquecimento e tipo de reator) (Bis *et al.*, 2018).

Com efeito, a biomassa é um recurso único uma vez que, para além de ser renovável, pode ser convertida em matérias primas para utilização na indústria química e energética. De todos os produtos derivados da biomassa, o biochar parece ser o mais valioso devido às suas propriedades físico-químicas. Como já mencionado, o biochar possui inúmeras potenciais aplicações sendo expectável que, a nível mundial, a sua importância e prevalência cresçam. Para perceber o total potencial do biochar é essencial otimizar o seu

processo de produção, reduzindo a energia utilizada e o custo de produção e combinando igualmente uma eficiente utilização de subprodutos (bio óleo e gases) a larga escala.

1.2.1 Processos de produção de biochar

Existem vários processos para a produção de biochar tais como a pirólise, a gaseificação, ou a carbonização hidrotérmica (Cha *et al.*, 2016). A pirólise é um processo de decomposição térmica de materiais orgânicos, que ocorre na ausência de oxigénio e numa gama de temperaturas que varia entre 300 e 900 °C (Shafaghat *et al.*, 2016). Durante a decomposição térmica, a celulose, hemicelulose e a lenhina, que compõe a biomassa, sofrem reações de reticulação, despolimerização e fragmentação, produzindo produtos sólidos, líquidos e gasosos. Estes produtos são denominados de carvões, bio óleos e gases de síntese, respetivamente. Os rendimentos da pirólise dependem das características da biomassa e das condições do processo (Cha *et al.*, 2016). Os parâmetros que influenciam os produtos do processo de pirólise são a temperatura de reação, a taxa de aquecimento e o tempo de residência. Em geral, o rendimento do biochar decresce com o aumento da temperatura da pirólise, contrariamente ao rendimento do gás de síntese, que aumenta (Inguanzo *et al.*, 2002). Os processos de pirólise estão divididos em pirólise lenta e pirólise rápida, dependendo da taxa de aumento de temperatura. Na pirólise lenta, os vapores pirolisados residem por um longo tempo no reator, a baixas temperaturas, e ocorrem reações contínuas da fase de vapor que aumentam o rendimento do biochar (Chen *et al.*, 2003). A pirólise rápida é geralmente usada para produção do produto líquido com alto rendimento. Para suprir a produção de gás, o tempo de residência do vapor é curto e controlado, usando-se um arrefecimento rápido para aumento do rendimento da fase líquida (Boucher *et al.*, 2000)

Por seu lado, a gaseificação é um processo termoquímico parcialmente oxidante que converte materiais carbónicos, como a biomassa, carvões e materiais plásticos, em produtos gasosos, usando agentes de gasificação (ar, vapor, oxigénio, dióxido de carbono ou mistura de gases) (Cha *et al.*, 2016). Neste processo são formados produtos gasosos (hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e azoto), líquidos (alcatrão e óleo) e sólidos (carvões e cinzas). Como a gaseificação é destinada à produção de produtos gasosos, o rendimento de produção de biochar varia entre 5 e 10% da massa de biomassa,

um rendimento menor que a pirólise rápida (Mohan *et al.*, 2014). Nos processos em que se usa o material com uma baixa percentagem de humidade, como acontece na pirólise e na gaseificação, obtêm-se rendimentos elevados com um gasto pequeno de energia. No entanto, a maioria das biomassas usadas possui uma elevada percentagem de humidade, sendo necessário uma pré-secagem do material (Cha *et al.*, 2016).

Nos processos hidrotérmicos, a necessidade da etapa de secagem está prevista. Neste caso, o carvão produzido é denominado por hidrochar em vez de biochar, devido ao facto de serem obtidos por processos distintos. Num processo hidrotérmico, a biomassa misturada com a água é colocada num reator fechado e a temperatura é aumentada. Neste caso, a pressão também é aumentada para que a água se mantenha no estado líquido a temperaturas superiores a 100 °C (Cha *et al.*, 2016). Dependendo da temperatura a que é aquecida a biomassa, o biochar, o bio óleo e os produtos gasosos são os principais produtos resultantes de um processo hidrotérmico que ocorra abaixo dos 250 °C, entre 250 e 400 °C e acima de 400 °C, respetivamente. Neste caso, o processo hidrotérmico correspondente a cada intervalo de temperatura é denominado de carbonização hidrotérmica, liquefação hidrotérmica e gaseificação hidrotérmica. Os carvões produzidos na carbonização hidrotérmica apresentam um maior teor de carbono do que os produzidos por pirólise e gaseificação usando o material seco (Sabio *et al.*, 2016). A temperatura de reação, a pressão, o tempo de residência e a razão água-biomassa são os principais parâmetros que determinam as características dos produtos resultantes (Cha *et al.*, 2016).

1.2.2 Aplicações de biochar

Os biochars podem ser usados em diversas aplicações tais como adsorventes de poluentes (Fernandes *et al.*, 2019), catalisadores (Cha *et al.*, 2016), remediação de solos (Beesley *et al.*, 2011), entre outros. Como referido na secção 1.1, os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados atualmente. Contudo, devido ao elevado custo, têm-se procurado alternativas. Os biochars surgem como uma alternativa económica e ambientalmente viável. As características de um biochar (área superficial, estrutura porosa, grupos funcionais) dependem da biomassa que lhe dá origem. A sua capacidade de adsorção depende também das condições do processo de produção. Geralmente um

aumento da temperatura de pirólise resulta num aumento da quantidade de carbono, área superficial específica e porosidade e num decréscimo da quantidade de oxigénio. Os biochars têm também um importante papel na remediação de solos: não só conseguem isolar o carbono como aumentam a sua qualidade neutralizando solos ácidos, aumentando a capacidade de troca de catiões (CTC) e a atividade microbiológica do solo (Beesley *et al.*, 2011). Foi também recentemente demonstrado que a adição de biochar a campos de pasto reduz a quantidade de óxido nitroso (N_2O) volatilizado, derivado da urina de ruminantes (Taghizadeh-Toosi *et al.*, 2011).

2. Introdução Teórica – Modelos cinéticos e de equilíbrio.

2.1 Cinética de adsorção

O tempo de contacto é um parâmetro de grande importância no projeto de sistemas de adsorção. O estudo cinético permite avaliar a rapidez do processo de adsorção e qual o tempo que demora a atingir o equilíbrio, o que é condicionado pelas resistências à transferência de massa (externa e interna) e pela rapidez com que se estabelecem as ligações aos centros ativos, existindo modelos que consideram respetivamente cada uma destas etapas como sendo a controlante do processo. O ajuste de modelos cinéticos aos resultados experimentais permite a sua representação matemática, pois nem sempre os pressupostos do modelo se verificam, e os parâmetros do ajuste obtidos permitem a comparação entre sistemas. Para esse efeito foram escolhidos dois dos modelos mais aplicados na descrição da cinética de adsorção em sistemas sólido-líquido, o modelo de pseudo-1ª ordem (Lagergren, 1898) e modelo de pseudo-2ª ordem (Ho & McKay, 1999).

2.1.1 Modelo cinético de pseudo- 1ª ordem

O modelo cinético de pseudo- 1ª ordem foi proposto por (Lagergren, 1898) e tem por base a adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido. Este modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção sólido-líquido. O modelo é expresso pela seguinte equação:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 2.1})$$

sendo q_e 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.

2.1.2 Modelo cinético de pseudo- 2ª ordem

O modelo cinético de pseudo- 2º ordem (Ho & McKay, 1999) baseia-se em que o número de centro ativos ocupados é proporcional ao quadrado do número de centros ativos desocupados na superfície do adsorvente. Este modelo é expresso pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{Equação 2.2})$$

sendo q_e a capacidade de adsorção do material (mg/g), q_t a capacidade de adsorção para um determinado tempo t (min) e k_2 a constante cinética de 2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

2.2 Equilíbrio de adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção permitem estabelecer uma relação entre quantidade adsorvida para cada concentração de equilíbrio de adsorvato. A representação destes dados através de modelos matemáticos permite prever a quantidade máxima de adsorvato que é possível remover na gama de concentrações estudada, comparar com outros sistemas e ainda conhecer o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, no caso de os pressupostos dos modelos de verificarem.

Os modelos de Freundlich (Freunclich, 1907) e Langmuir (Langmuir, 1918) são os modelos mais usados para os ajustes de ensaios de equilíbrio, pelo que será feita uma breve descrição dos mesmos.

2.2.1 Modelo de Langmuir

Este modelo (Langmuir, 1918) descreve, quantitativamente, a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície externa do adsorvente, não havendo depois disso mais adsorção. A aplicação deste modelo pressupõe que apenas uma espécie química é adsorvida por centro ativo. A equação que descreve este modelo é apresentada abaixo.

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (\text{Equação 2.4})$$

sendo q_m a capacidade de adsorção da monocamada por massa de adsorvente (mg/g), k_l a constante de Langmuir (L/mg), C_e a concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg/L) e q_e a capacidade de adsorção (mg/g).

O modelo de Langmuir pode ser representado em termos de uma constante adimensional designada por fator de separação, R_l :

$$R_l = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Com base no valor deste fator é possível prever se a isotérmica é favorável ($0 < R_l < 1$), desfavorável ($R_l > 1$), linear ($R_l = 1$) ou irreversível ($R_l = 0$).

2.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (Freundlich, 1907) é comumente usado para descrever as características de adsorção para superfícies heterogéneas. A isotérmica de Freundlich é representada pela seguinte equação:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 2.3})$$

sendo k_f ($[(\text{mg/g}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg})^{1/n}]$) o coeficiente de adsorção que está relacionado com a capacidade de adsorção, q_e (mg/g) a capacidade de adsorção, C_e (mg/L) a concentração de soluto em equilíbrio e n é a constante de adsorção ($n > 1$ isotérmica favorável; $n \leq 1$ isotérmica desfavorável).

2.3 Ensaio em coluna

2.3.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos mais utilizados para avaliar a performance de ensaios em coluna e permite avaliar a relação entre a concentração e o tempo (Thomas, 1944). É representada pela equação:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{Th} Q_0 m}{F} - k_{Th} C_0 t\right)}} \quad (\text{Equação 2.6})$$

Sendo C_0 a concentração inicial da solução poluente (mg/L), Q_0 a capacidade de adsorção máxima (mg/g), m a massa de adsorvente (g), F o fluxo de solução (mL/min), t o tempo de ensaio (min) e k_{Th} é a constante do modelo de Thomas (mL/mg.min).

2.3.2 Modelo de Yan

O modelo de Yan é um modelo mais preciso que o modelo de Thomas, na medida que ajuda a ultrapassar algumas desvantagens deste, tais como a previsão da concentração inicial no tempo 0 e a descrição das curvas em colunas de leito fixo (Yan *et al.*, 2001). Este modelo apresenta a seguinte equação:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 F t}{1000 Q_0 m}\right)^a} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Sendo a , a constante do modelo de Yan.

3. Material e Métodos

3.1 Poluentes

Neste estudo foram utilizados dois poluentes: um pesticida, o pirimicarbe (Riedel-de Haen, 99,6%), e um fármaco, o cloridrato de fluoxetina (Sigma-Aldrich). Na Tabela 3.1 apresentam-se algumas propriedades físicas e químicas destes compostos.

Tabela 3. 1- Propriedades físicas e químicas do pirimicarbe e da fluoxetina (PubChem, 2019).

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

3.2 Outros reagentes

Além dos poluentes referidos na Secção 5.1, foram utilizados outros reagentes:

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

3.3 Adsorventes e sua caracterização

Os adsorventes utilizados foram a casca de castanha (interior e exterior) fornecida pela empresa Sortegel (Sortes, Bragança, Portugal), sob duas formas diferentes: (i) casca de castanha seca num desidratador (Excalibur Products 4926T) a 40 °C durante 24 h e posteriormente triturada num moinho de facas (Retsch ZM200) para uma granulometria inferior ou igual a 1 mm; (ii) biochar produzido através da pirólise deste material realizada a 450 - 500 °C durante 12 h na empresa Iberomassa Florestal (Avenal, Oliveira de Azeméis, Portugal).

A determinação do teor de humidade, matéria volátil e cinzas foi realizada em triplicado, de acordo com a Norma ASTM D1762, para cada um dos adsorventes utilizados neste estudo.

O pH no ponto de carga zero, pH_{pzc} , também foi determinado para os adsorventes em estudo de acordo com o descrito na literatura (Rivera-Utrilla *et al.*, 2001). Foi igualmente realizada a análise por FTIR dos adsorventes e dos adsorventes após contacto com cada um dos poluentes.

Humidade:

As amostras de biomassa podem conter quantidades elevadas e variadas de humidade. O procedimento consiste em colocar três cadinhos, com a tampa ao lado, a calcinar na mufla (Nabertherm B180) a 950 °C durante 5 minutos e, posteriormente a 750 °C durante 10 minutos. De seguida, deixar os cadinhos destapados a arrefecer durante 1 hora no exsiccador. Após este período, pesa-se os cadinhos, adiciona-se uma massa de amostra inferior a 1 g e volta-se a pesar o conjunto cadinho + amostra. Após este passo, coloca-se os cadinhos destapados na estufa (J.P. Selecta) durante 3 horas, a 105 °C. Deixa-se arrefecer no exsiccador e, por fim, pesa-se os conjuntos cadinho + amostra seca.

Matéria volátil:

O teor de matéria volátil é a fração de massa que se volatiliza durante o processo de aquecimento da biomassa. Os cadinhos com amostra utilizados neste procedimento foram

os provenientes da determinação da humidade. Primeiramente coloca-se os cadinhos tapados na mufla. Faz-se três programas de diferentes temperaturas: (i) – rampa de aquecimento até 300 °C, mantendo esta temperatura final durante 2 minutos; (ii) – rampa de aquecimento de 300-500 °C mantendo esta temperatura durante 3 minutos; (iii) – rampa de aquecimento de 500-950 °C mantendo a temperatura final durante 6 minutos. De seguida, colocam-se os cadinhos tapados a arrefecer no exsiccador durante 1 hora. Finalmente, pesam-se os conjuntos cadinho + amostra.

Cinzas:

As cinzas presentes na biomassa definem-se como a quantidade de matéria que resta após a incineração controlada do combustível, e devem-se essencialmente à presença de material inorgânico na amostra. Foram utilizados os cadinhos com amostra provenientes da determinação da matéria volátil. O procedimento adotado consiste em colocar os cadinhos destapados a 750 °C na mufla, durante 7 h. Deixa-se arrefecer os cadinhos, tapados, durante 1 hora no exsiccador. No final pesam-se os conjuntos cadinho + amostra.

pH_{pzc}:

O pH no ponto de carga zero foi determinado segundo o método proposto por Rivera-Utrilla et al. (2001) que consiste em pesar 100 mg de material para 9 matrizes. De seguida, adiciona-se 50 mL de uma solução NaCl, 0,01 M. Ajusta-se o pH (usando um medidor Crison 2002) para valores entre 3 e 11 e deixa-se em agitação durante 4 horas. Por fim, mede-se o pH final de cada matriz.

Análise FTIR:

A análise foi realizada num equipamento da marca Nicolet 6700 FTIR, com um detetor MCT/A (Thermo Scientific). Primeiramente, os materiais em análise foram misturados (cerca de 1 mg) e homogeneizados em 200 mg de brometo de potássio (KBr) e depois comprimido usando uma prensa hidráulica manual (Elnor 15.011). O espectro de infravermelhos foi obtido numa faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm⁻¹ com 2

cm⁻¹ de resolução usando a técnica da transmitância. Os resultados foram analisados usando o software OMNIC Spectra.

3.4 Quantificação dos poluentes por HPLC

3.4.1 Desenvolvimento do método de análise do Pirimicarbe

A quantificação do pirimicarbe foi efetuada num sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC; do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) equipado com uma bomba (SHIMADZU LC-20AB), um degaseificador (SHIMADZU DGU-20 A5), um injetor automático (SHIMADZU SIL-20A), um forno para a coluna (SHIMADZU CTO-20AC) e um detetor de díodos (SHIMADZU SPD-M20A). O software SHIMADZU LC Solutions foi usado para controlo do sistema cromatográfico e aquisição dos dados. A separação cromatográfica foi efetuada usando uma coluna Luna C₁₈ (150 x 4,6 mm, 5 µm) da *Phenomenex*.

Para a otimização do método de análise foram testadas várias condições cromatográficas de modo a verificar quais as condições mais adequadas à deteção e quantificação do pirimicarbe. Em cada um dos métodos cromatográficos testados variou-se a composição da fase móvel (fase aquosa – 0,1% HCOOH, fase orgânica – acetonitrilo) e o tempo de corrida, de modo a otimizar quer a sensibilidade quer a resolução do pico do pirimicarbe, e simultaneamente diminuir o tempo de análise do método. As condições testadas e os cromatogramas obtidos para cada um dos métodos encontram-se descritas no Apêndice A. Na Tabela 3.2 são apresentadas as condições cromatográficas do método selecionado para a análise do pirimicarbe.

Tabela 3. 2 - Condições cromatográficas selecionadas para a análise do pirimicarbe.

Coluna Cromatográfica	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

3.4.2 Método de análise da Fluoxetina

A quantificação da FLX foi efetuada num sistema de HPLC (Shimadzu Corporation) equipado com um detetor de fluorescência RF-10A-XL, uma bomba LC-20AB, um desgasificador DGU-20A5 e um amostrador automático SIL-20A. O software Lab Solutions foi utilizado para controlo e aquisição dos dados cromatográficos. A separação cromatográfica foi efetuada utilizando uma coluna Luna C₁₈ (150 x 4,6 mm, 5 μm) da *Phenomenex*.

O método cromatográfico utilizado foi o descrito por Andreia Silva *et al.* (2019). Na Tabela 3.3 estão resumidas as condições cromatográficas utilizadas na quantificação da FLX.

Tabela 3. 3 - Condições cromatográficas usada na análise da fluoxetina.

Coluna Cromatográfica	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

3.4.3. Estudo da interferência da matriz

Após o desenvolvimento do método cromatográfico, para a quantificação do pirimicarbe e da FLX, efetuou-se um ensaio para verificar se existia interferência da matriz, uma vez que algum composto lixiviado proveniente da casca de castanha poderia interferir com a deteção e a quantificação destes poluentes por cromatografia. Para isso, colocou-se 250 mL de água ultrapura e 1,50 g de casca de castanha num gobelé de 500 mL. Antes da adição do adsorvente recolheu-se uma alíquota de 1 mL que corresponde ao tempo 0 min (branco). Colocou-se o gobelé numa placa de agitação (VWR VMS-C7) a 700 rotações por minuto (rpm) durante 180 minutos. Recolheu-se alíquotas de 1 mL ao longo do ensaio que foram, posteriormente, centrifugadas a 14500 rpm durante 10 min a 4 °C. Recolheu-se o sobrenadante (700 μL) para um vial e analisou-se por HPLC, conforme descrito nas secções 3.4.1 e 3.4.2 para o pirimicarbe e FLX, respetivamente.

3.5 Ensaios em *sistema fechado e em contínuo*

3.5.1 Estudos preliminares de adsorção

Realizaram-se ensaios preliminares com vista a avaliar a capacidade de adsorção da casca de castanha e do respetivo biochar para cada um dos poluentes (pirimicarbe e FLX). Para tal, colocaram-se 25 mL da solução do poluente num matraz de 50 mL juntamente com adsorvente (massas de aproximadamente 0,2 g para todos os sistemas). No caso dos sistemas com casca de castanha, as concentrações das soluções poluentes de pirimicarbe e FLX foram de 20 e 2 mg/L, respetivamente. Para os sistemas com biochar, a concentração foi de 10 mg/L para ambas as soluções. Foram retiradas 2 alíquotas de 1 mL da solução inicial de poluente para serem usadas como referência do ponto inicial. Deixou-se 120 min em agitação a 400 rpm numa placa (VWR VMS-C7). Após este tempo, recolheu-se uma alíquota de 1 mL e centrifugou-se (Thermo Scientific Heraeus Fresco 21), imediatamente, a 14500 rpm, durante 10 min a 4 °C. Recolheu-se o sobrenadante (700 µL) para um vial e realizou-se a análise por HPLC, conforme descrito nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente para o pirimicarbe e para a fluoxetina. Cada um dos ensaios foi realizado em duplicado.

3.5.2 Estudos de cinética

Para os estudos de cinética, colocaram-se num gobelé 250 mL de solução de pirimicarbe (concentração de 20 mg/L) ou FLX (concentração de 2 mg/L), em agitação com barra magnética numa placa (VWR VMS-C7). Antes da adição do material recolheu-se uma alíquota de 1 mL que corresponde ao tempo zero do ensaio e mediu-se o pH. Adicionou-se o material adsorvente. Ao longo do ensaio (180 min) recolheram-se alíquotas de 1 mL que foram centrifugadas (Thermo Scientific Heraeus Fresco 21) a 14500 rpm durante 10 min a 4 °C. Recolheu-se o sobrenadante (700 µL) e colocou-se num vial para análise por HPLC conforme se descreve nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente para o pirimicarbe e para a fluoxetina

3.5.3 Estudos de equilíbrio

A determinação das isotérmicas de equilíbrio foi realizada variando a massa de adsorvente presente. Desta forma, pesaram-se rigorosamente diferentes massas, colocaram-se em matrizes de 50 mL contendo 25 mL da solução de poluente (20 mg/L de pirimicarbe ou 2 mg/L de FLX) e deixou-se o conjunto em agitação numa placa com várias posições (IKA RO10) a 400 rpm com barra magnética durante 180 min (tempo necessário para se atingir o equilíbrio, determinado após análise dos resultados obtidos no estudo da cinética). Foi realizado paralelamente um ensaio em branco (sem adsorvente) do qual se recolheu uma alíquota de 1 mL no início e no final do ensaio. O pH inicial e final em cada um dos matrizes também foi monitorizado. No fim do ensaio procedeu-se à recolha de alíquotas de 1 mL que foram centrifugadas (Thermo Scientific Heraeus Fresco 21) a 14500 rpm durante 10 min a 4 °C. Recolheu-se o sobrenadante (700 µL) para um vial e analisou-se por HPLC tal como descrito nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente para o pirimicarbe e para a fluoxetina.

3.5.4 Estudo da influência do pH

Com o objetivo de avaliar a influência do pH na remoção e capacidade de adsorção dos sistemas, pesaram-se rigorosamente 0,05 g de casca de castanha e 0,75 g de biochar para matrizes de 50 mL contendo 20 mL de água ultra-pura. De seguida, mediu-se o pH e deixou-se em agitação (velocidade 4) durante 1 h. Após este período, ajustou-se o pH para valores entre 5 e 10 com soluções de HCl e NaOH, 0,1 M e 0,01 M, respetivamente. Após o ajuste de pH, adicionou-se 1 mL da solução stock de poluente (500 mg/L para o pirimicarbe e 50 mg/L para a FLX) e deixou-se em agitação (velocidade 4) durante 180 min. No fim do ensaio recolheram-se alíquotas de 1 mL, as quais foram centrifugadas a 14500 rpm durante 10 min a 4 °C. O sobrenadante (700 µL) foi recolhido para um vial e analisado por HPLC, como descrito nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente para o pirimicarbe e para a fluoxetina.

3.5.5 Ensaios em coluna

Os ensaios em coluna foram realizados em coluna de vidro (2,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura) e com uma bomba peristáltica (Gilson). A coluna foi cheia com, aproximadamente, 0,75 g de casca de castanha e 40 g de areia de sílica lavada, a qual funciona como o material dispersivo. Metade desta areia foi colocada acima da casca de castanha e a outra metade abaixo. Para o sistema casca de castanha/pirimicarbe foi utilizada uma solução de, aproximadamente, 11 mg/L com um fluxo de 2,3 mL/min. No ensaio com a fluoxetina, a concentração da solução usada foi cerca de 9 mg/L a um fluxo de 2,1 mL/min. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e, periodicamente, foram retiradas amostras para análise por HPLC.

3.6 Análise de dados

Foram utilizados diferentes modelos de acordo com o tipo de estudo efetuado para ajustar os resultados experimentais em sistema fechado (estudos de cinética e equilíbrio) e em contínuo (em coluna de leito fixo). Em todos os casos foi realizado o ajuste não linear a cada modelo, o qual foi feito com o auxílio do software Origin. Para a seleção do modelo que melhor se ajustava aos resultados experimentais os modelos foram analisados tendo em conta os critérios: R^2 (coeficiente de determinação), que se pretende que seja o mais próximo de 1 possível e o *Reduced Chi-Squared*, esperando-se o menor valor possível para este parâmetro. Para todos os parâmetros dos modelos ajustados foi também determinado o respetivo erro padrão.

4. Resultados e discussão

Neste trabalho foram estudados dois adsorventes, a casca de castanha na sua forma bruta (triturada e seca) e sobre a forma de biochar, para a remoção de dois poluentes, um pesticida (pirimicarbe) e um fármaco (FLX).

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos, começando pela caracterização dos adsorventes utilizados, seguindo-se a otimização da metodologia analítica para a quantificação dos poluentes em estudo e os resultados dos estudos de adsorção realizados (estudos em sistema fechado e em contínuo), organizados por poluente, assim como os respetivos modelos ajustados.

4.1 Caracterização dos adsorventes

Para os adsorventes em estudo, a casca de castanha e o respetivo biochar, foi efetuada uma caracterização que consistiu na determinação do teor de humidade, matéria volátil e cinzas. Além disso, procedeu-se à determinação do pH_{pzc} e à análise por FTIR para identificar os grupos funcionais presentes e a sua influência na adsorção dos poluentes no material em estudo. A Tabela 6.1 resume os resultados obtidos.

Tabela 4. 1 - Caracterização dos adsorventes

Adsorvente	Parâmetro	Valor médio (%)	Desvio-Padrão	Coefficiente de variação (%)
Casca de castanha	Humidade	0,14	0,02	13
	Matéria Volátil	1,5	0,2	12
	Cinzas	98,5	0,2	0,2
Biochar	Humidade	0,08	0,01	11
	Matéria Volátil	2,37	0,04	2
	Cinzas	97,6	0,05	0,05

Consoante é possível observar, ambos os adsorventes apresentam uma percentagem de humidade muito baixa, com valores médios de 0,14 e 0,08 para a casca de castanha e o biochar, respetivamente. Pode-se concluir, que os adsorventes são bastantes similares no que toca às análises realizadas, apresentando um alto teor de cinzas e um baixo valor de humidade e matéria volátil.

Na Figuras 4.1 e 4.2 encontram-se representados os dados obtidos para a determinação do valor de pH_{pcz} para a casca de castanha e para o biochar, respetivamente. O ponto de carga zero (PCZ) indica o valor do pH em que a superfície do material é neutra. Este valor resulta da interseção das duas linhas do gráfico (azul e laranja).

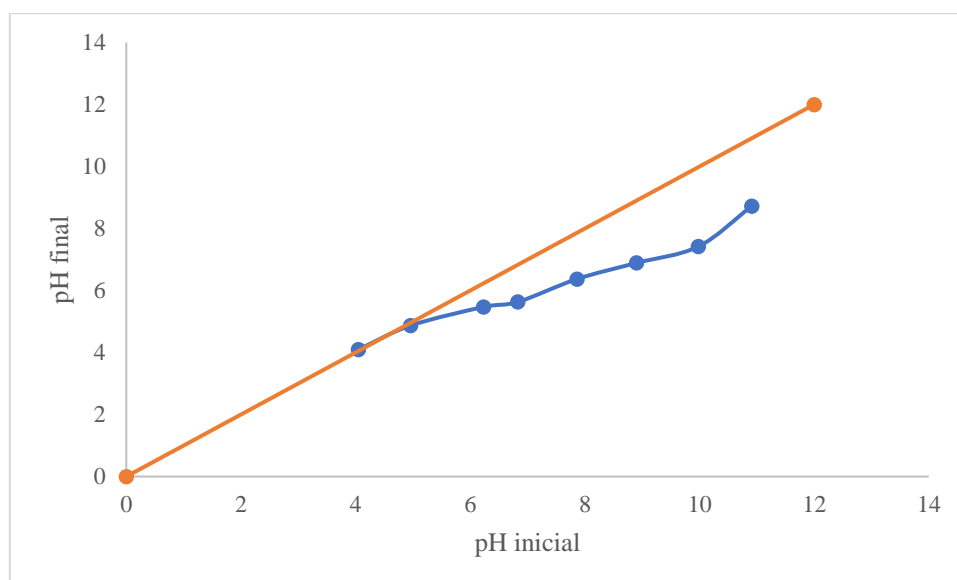


Figura 4. 1 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a determinação do pH no ponto de carga nula para a casca de castanha de castanha em que a linha azul corresponde ao pH final em função do pH inicial, e a linha laranja corresponde a bisetriz dos quadrantes ímpares.

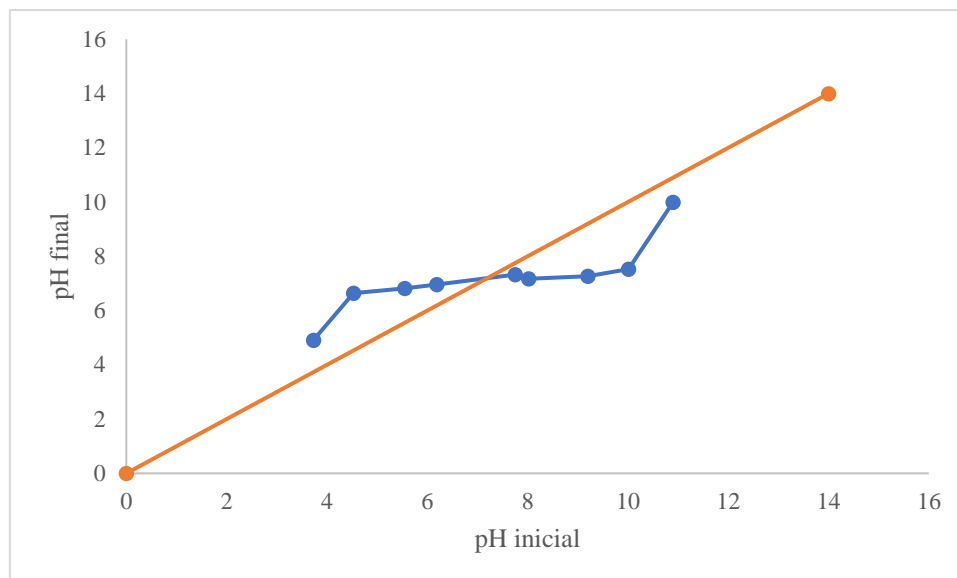


Figura 4. 2 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a determinação do pH no ponto de carga nula para o biochar em que a linha azul corresponde ao pH final em função do pH inicial, e a linha laranja corresponde a bisetriz dos quadrantes ímpares.

O pH_{pzc} determinado para a casca de castanha e o biochar foi de, respetivamente, de 5 e 7.

Foi também feita uma análise por FTIR dos adsorventes em estudo (Figura 4.3) e dos adsorventes após contacto com os poluentes (Figura 4.4 e 4.5).

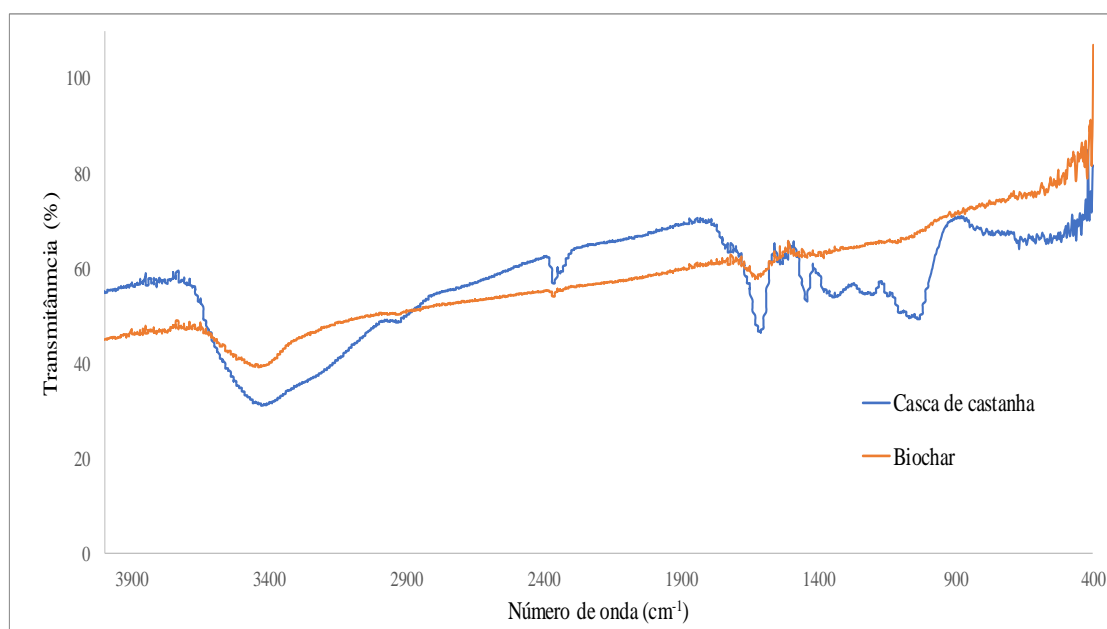


Figura 4. 3 – Espectro de infravermelho dos adsorventes em estudo.

Pela análise da Figura 4.3, é possível observar que os espectros dos dois adsorventes são bastante diferentes entre si em termos de grupos funcionais presentes, apesar de terem picos em comum. Ambos apresentam um pico na zona dos 3400 cm^{-1} que corresponde ao grupo funcional hidroxilo (O-H). Os picos correspondentes ao número de onda 1610 cm^{-1} são indicativos de uma insaturação (C=C). No caso do biochar, apenas é possível observar estes dois picos. Na casca da castanha, para além dos grupos já mencionados, observam-se outros grupos: um na zona dos 1450 cm^{-1} que corresponde a ligações C-H; outro nos 1330 cm^{-1} correspondente a ligações O-H; e outros dois na zona dos 1200 e 1030 cm^{-1} que indicam ligações C-O. O pico existente na zona do 2350 cm^{-1} corresponde ao dióxido de carbono ambiente.

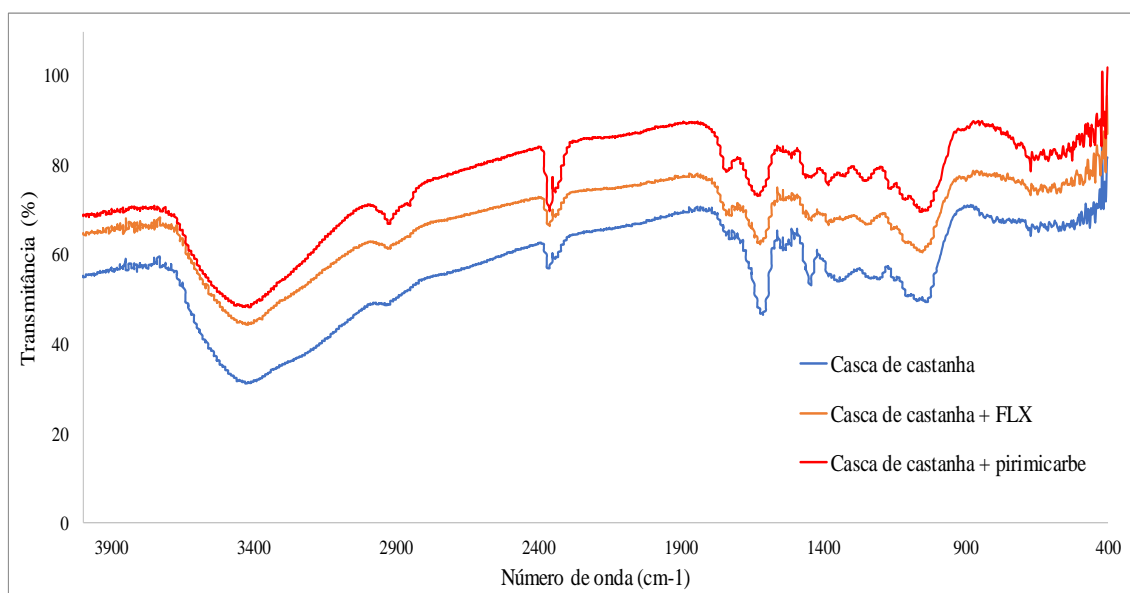


Figura 4. 4 – Espectro de infravermelho da casca de castanha em bruto, com fluoretina e com pirimicarbe.

Analisando a Figura 4.4, observa-se que os espectros são praticamente semelhantes sendo que os picos existentes são os já mencionados anteriormente para a casca de castanha.

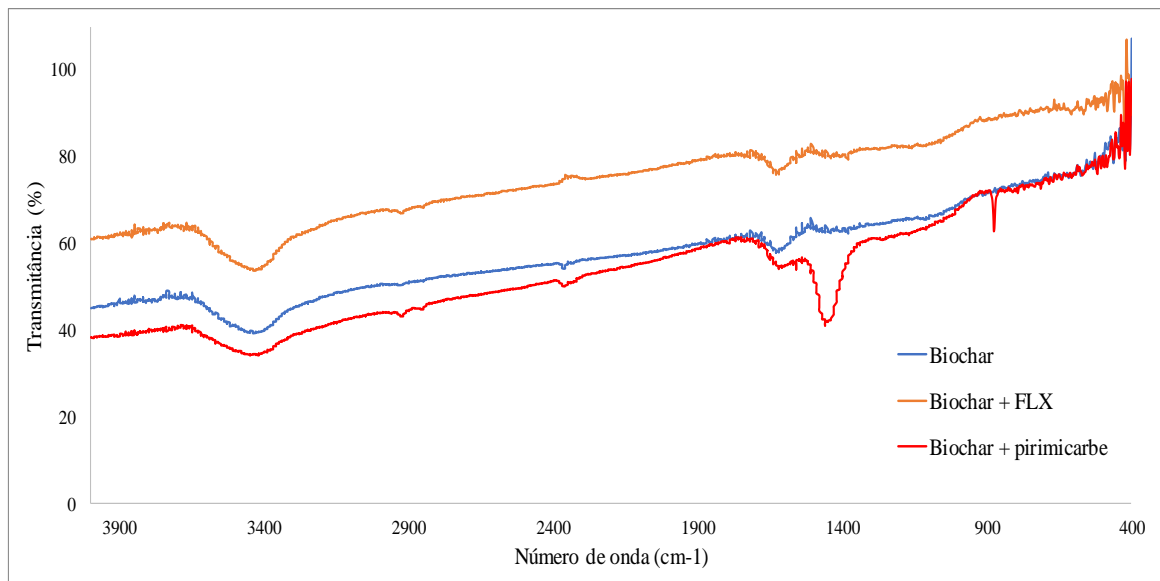


Figura 4. 5 – Espectro de infravermelho do biochar em bruto, com fluoxetina e com pirimicarbe.

O espectro do sistema biochar/fluoxetina é muito semelhante ao do biochar, pelo que os picos observados são os já mencionados para o adsorvente. É apenas possível observar dois picos diferentes no sistema biochar/pirimicarbe, um na zona dos 1450 cm^{-1} , correspondente a ligações C-H, e outro nos 876 cm^{-1} que indica uma insaturação, ou seja, ligações C=C.

4.2 Quantificação dos poluentes por HPLC

4.2.1 Pirimicarbe

4.2.1.1 Validação do método cromatográfico desenvolvido

A quantificação do pirimicarbe foi efetuada através do método da curva de calibração. As soluções padrão de pirimicarbe utilizadas para a construção da curva de calibração foram preparadas por diluição da solução *stock* em água ultrapura, numa gama de concentração entre 0,1 e 20 mg/L. Na Figura 4.6 encontra-se representado um cromatograma exemplificativo de uma solução padrão de pirimicarbe.

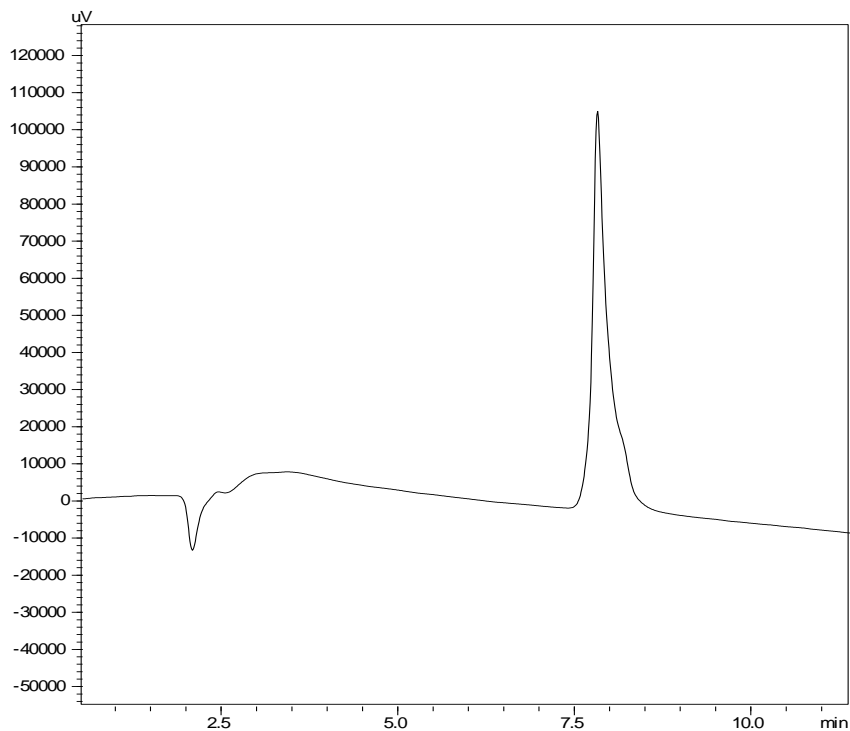


Figura 4. 6 - Cromatograma exemplificativo, a 238 nm, de uma solução padrão de pirimicarbe para uma concentração de 20 mg/L.

A representação gráfica dos valores das áreas dos sinais cromatográficos em função da concentração de pirimicarbe permitiu verificar uma boa correlação linear ($R^2 = 0,9999$) entre os referidos parâmetros, obtendo-se a seguinte equação da reta:

$$y = 92509x - 2487,1$$

O limite de deteção (L.D.) e o limite de quantificação (L.Q.) da metodologia desenvolvida foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC. O L.D. e o L.Q. foram definidos, respetivamente, como a concentração do analito que produz um sinal de 3 e 10 vezes a razão sinal/ruído do equipamento. Para o pirimicarbe obteve-se um L.D. de 0,22 mg/L e um L.Q. de 0,73 mg/L.

A repetibilidade e reprodutibilidade da metodologia desenvolvida foram igualmente avaliadas. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 encontram-se registados os resultados obtidos.

Tabela 4. 2 - Repetibilidade do método cromatográfico para a quantificação do pirimicarbe.

Concentração (mg/L)	Média	Desvio-Padrão	Coefficiente de Variação (%)
0,26	26935	1041	4
4,7	440293	34982	8
20,6	1914461	124302	7

A repetibilidade do método desenvolvido para a quantificação do pirimicarbe foi avaliada para três soluções padrão de pirimicarbe com diferentes concentrações (0,26; 4,7 e 20,6 mg/L), as quais foram injetadas em triplicado no mesmo dia. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.2 pode-se verificar que os coeficientes de variação são inferiores a 10%, concluindo-se que o método desenvolvido é repetível.

A reprodutibilidade do método foi avaliada através da análise das três soluções padrão de pirimicarbe, em três dias diferentes.

Tabela 4. 3 - Reprodutibilidade do método cromatográfico para a quantificação do pirimicarbe.

Concentração, mg/L	Média	Desvio-Padrão	Coefficiente de Variação (%)
0,27	27576	857	3
4,34	408525	32364	8
19,39	1796518	130796	7

4.2.1.2. Estudo da interferência da matriz

De forma a verificar se a casca de castanha poderia ter algum interferente que influenciasse na adsorção do pirimicarbe, realizou-se um estudo de interferência de matriz. Na Figura 4.7 encontra-se representada uma sobreposição dos cromatogramas obtidos para a casca de castanha com água e para a casca de castanha com a solução aquosa de pirimicarbe.

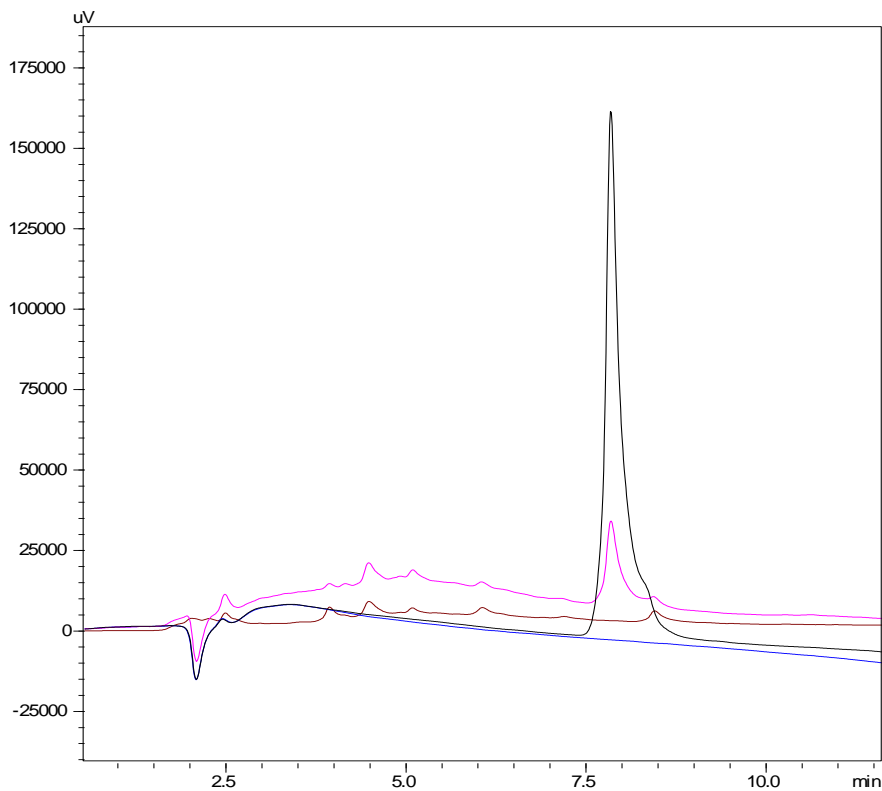


Figura 4. 7 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos a 238 nm para o ensaio sem poluente no tempo 0 min (linha azul) e 180 min (linha castanha) e com poluente para o tempo 0 min (linha preta) e 180 min (linha rosa).

De facto, é possível constatar que não existe interferência da matriz na deteção e quantificação do pirimicarbe, uma vez que nenhum dos compostos lixiviados durante o ensaio é eluído no mesmo tempo de retenção que o pirimicarbe.

4.2.2 Fluoxetina

4.2.2.1 Curva de calibração

A identificação da FLX nos materiais adsorventes foi efetuada por HPLC através do método desenvolvido por Andreia Silva *et al.* (2019). A sua quantificação foi efetuada através do método da curva de calibração utilizando soluções aquosas numa gama de concentrações entre 0,001 e 2 mg/L. Na Figura 4.8 encontra-se representado um cromatograma exemplificativo de uma solução padrão de FLX.

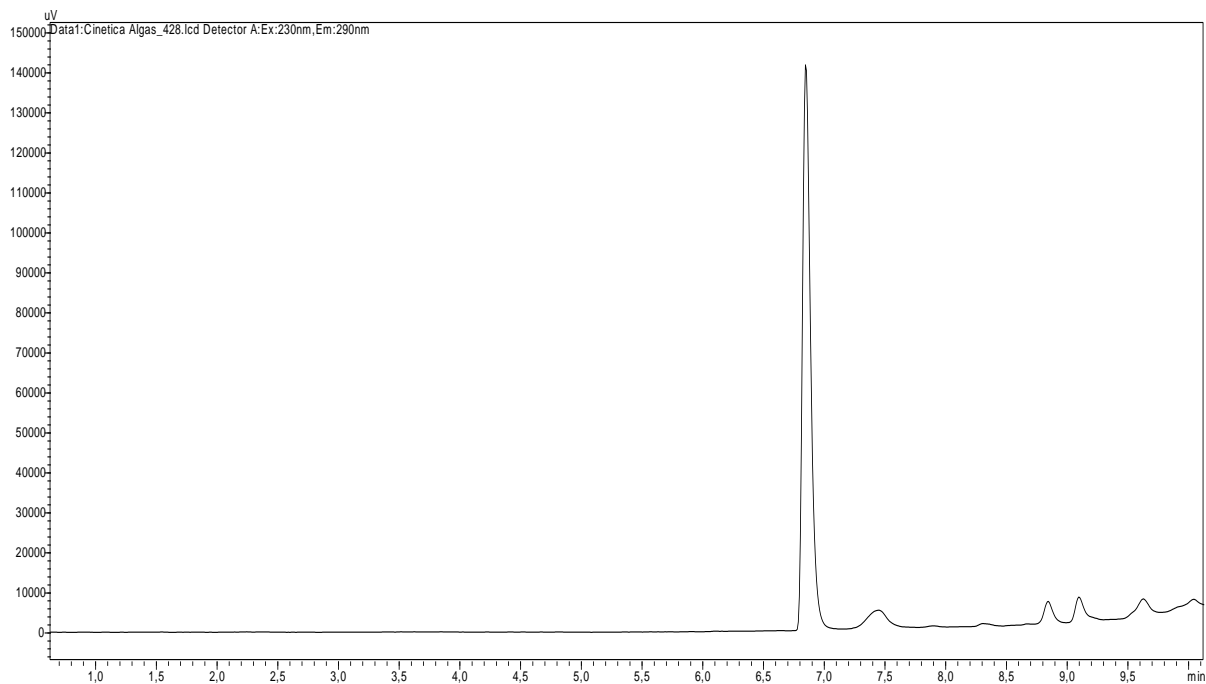


Figura 4. 8 - Cromatograma exemplificativo de uma solução padrão de fluoxetina de 2 mg/L.

A representação gráfica dos valores das áreas dos sinais cromatográficos em função da concentração de FLX permitiu verificar a existência de uma boa correlação linear ($R^2 = 1$) entre os referidos parâmetros obtendo-se a seguinte equação recta

$$y = 329222x + 954,7$$

O L.D e o L.Q. obtidos para a FLX foram de 0,011 e 0,037 mg/L, respetivamente.

4.2.2.2 Estudo da interferência da matriz

De forma a verificar se a casca de castanha poderia interferir na adsorção da fluoxetina, realizou-se um estudo de interferência de matriz. Na Figura 4.9 encontra-se representada uma sobreposição dos cromatogramas obtidos para a casca de castanha com água e para a casca de castanha com a solução aquosa de FLX.

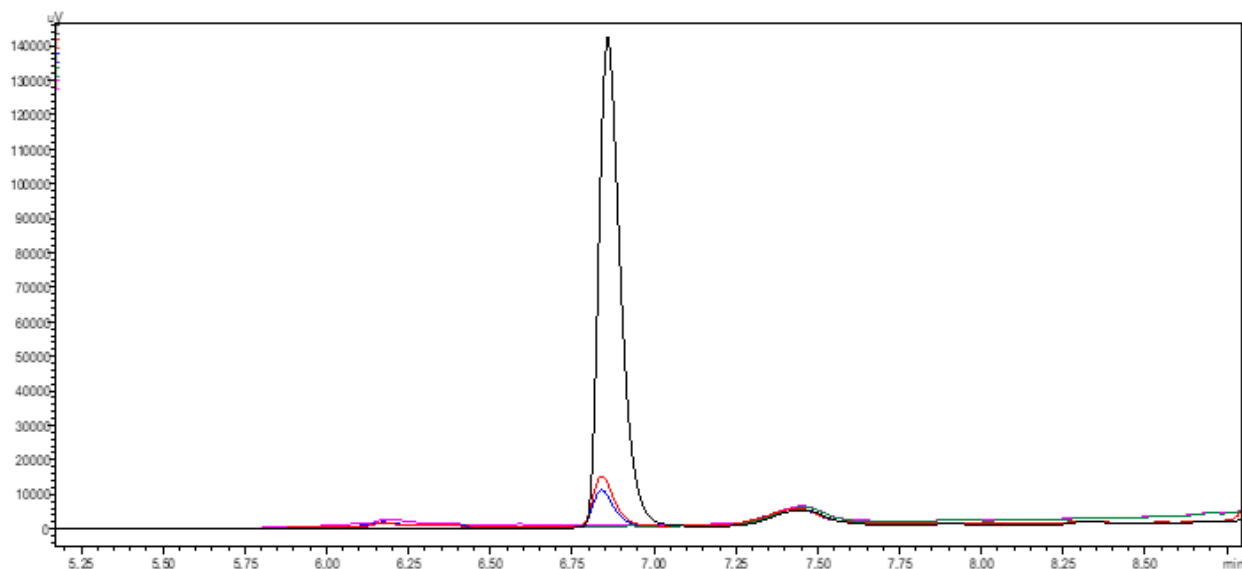


Figura 4. 9 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para o ensaio sem poluente no tempo 0 min (linha verde) e 90 min (linha rosa) e com poluente para o tempo 0 min (linha preta), 90 min (linha vermelha) e 180 min (linha azul).

Como é possível verificar, não existe qualquer interferência da matriz na deteção e quantificação da fluoxetina, uma vez que nenhum dos compostos lixiviados durante o ensaio é eluído no mesmo tempo de retenção que a fluoxetina.

4.3 Estudo preliminar – Pirimicarbe

De forma a verificar se a casca de castanha e o biochar seriam eficientes na remoção do pirimicarbe foram realizados ensaios preliminares para testar a sua capacidade de adsorção. Pela análise da Figura 4.10 pode-se concluir que a eficiência de remoção é elevada, atingindo os 86,5 % no caso do sistema casca de castanha/pirimicarbe.

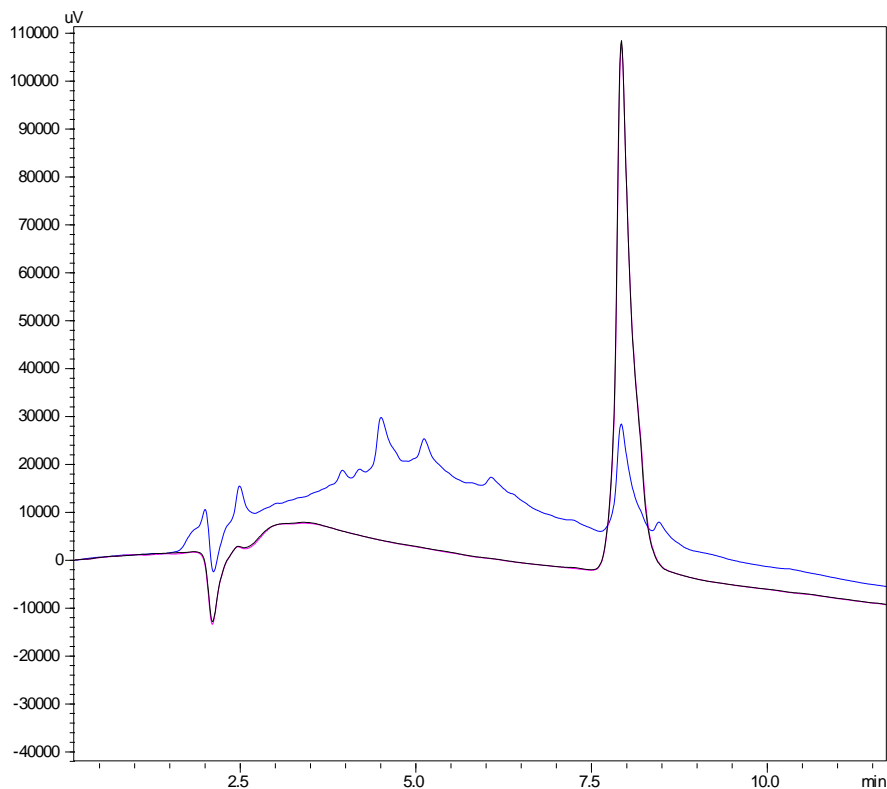


Figura 4. 10 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção para o sistema casca de castanha/pirimicarbe (linha azul) e para a solução padrão de pirimicarbe de 20 mg/L (linha preta) a 238 nm.

Relativamente ao biochar da casca de castanha, a taxa de remoção do pirimicarbe atinge aproximadamente os 22% (Figura 4.11). Apesar da eficiência do biochar ser significativamente mais baixa que o obtido para a casca de castanha, decidiu-se proceder aos estudos de cinética e equilíbrio para ambos os sistemas para sua posterior comparação.

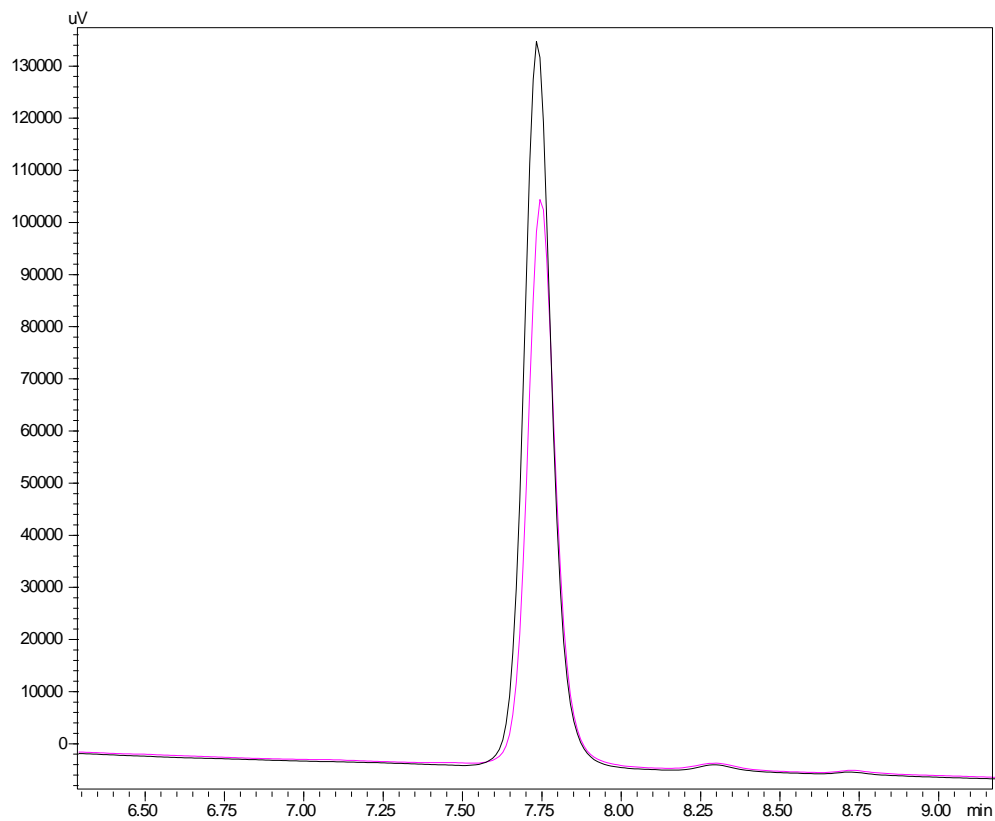


Figura 4. 11 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção para o sistema biochar/pirimicarbe (linha rosa) e para a solução padrão de pirimicarbe de 10 mg/L (linha preta) a 238 nm.

4.4 Estudo preliminar – Fluoxetina

Foi realizado um ensaio preliminar de adsorção, para testar a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção, para os poluentes em estudo (pirimicarbe e FLX), da casca de castanha e do biochar. Na Figura 4.12 encontra-se representado uma sobreposição dos cromatogramas obtidos para o sistema de adsorção casca de castanha/FLX.

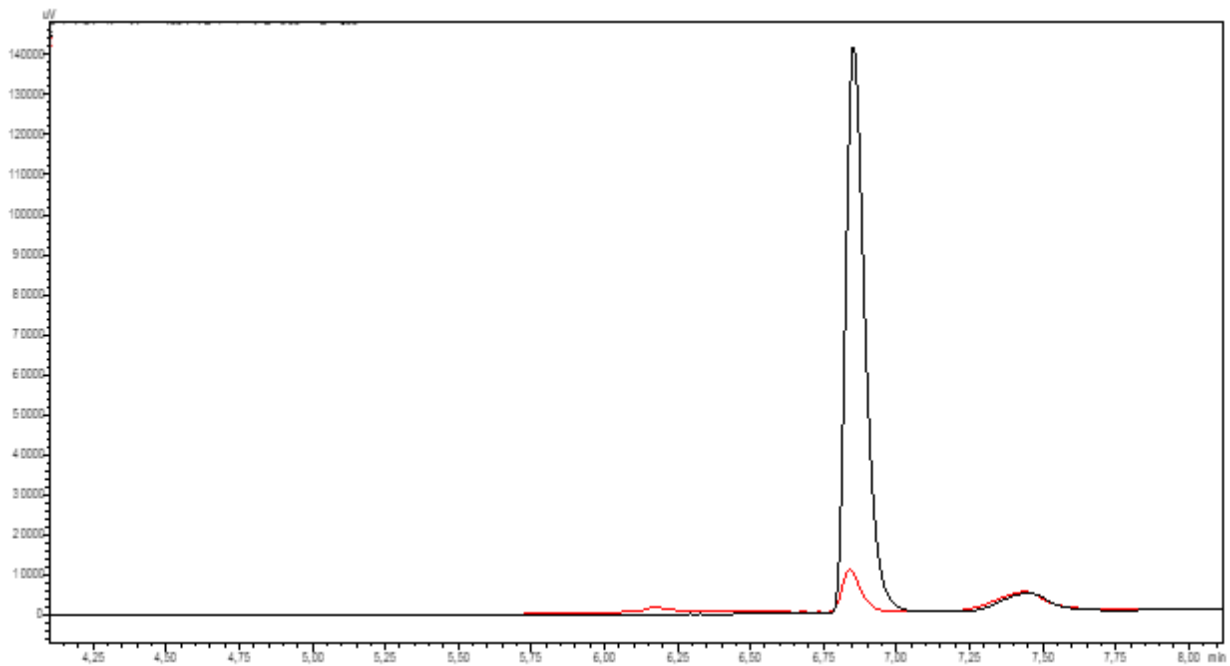


Figura 4. 12 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção do sistema casca de castanha/fluoxetina (linha vermelha) e para a solução padrão de fluoxetina de 2 mg/L (linha preta).

Como se pode observar pela análise da Figura 4.12, a eficiência de remoção para o sistema casca de castanha/FLX é elevada, atingindo-se uma percentagem de 98,4%.

Na Figura 4.13 encontra-se representado uma sobreposição dos cromatogramas para o ensaio preliminar do sistema de adsorção biochar/FLX.

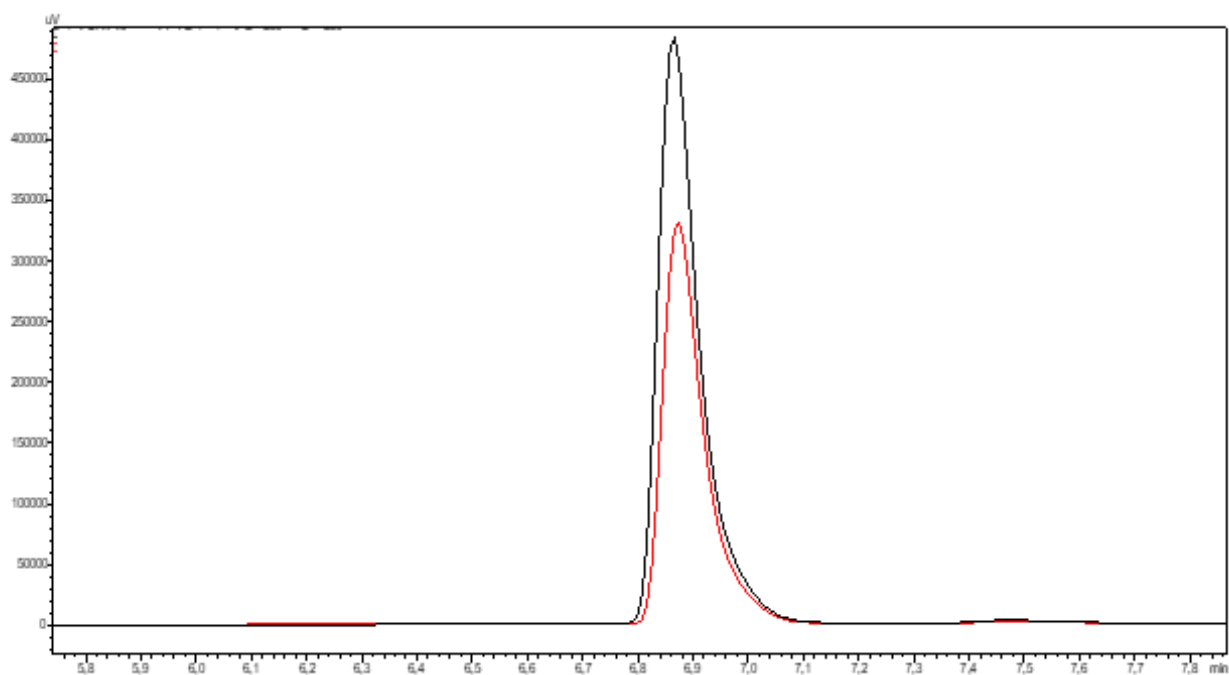


Figura 4. 13 - Cromatograma exemplificativo do ensaio preliminar de adsorção do sistema biochar/FLX (linha vermelha) e para a solução padrão de fluoxetina de 10 mg/L (linha preta).

No caso do sistema biochar/FLX, a taxa de remoção é menor, atingindo apenas os 33% (Figura 4.13). Apesar da diferença significativa nas taxas de remoção da FLX para os diferentes sistemas de adsorção considerou-se viável prosseguir para estudos de cinética e de equilíbrio para permitir uma comparação dos sistemas.

4.4 Estudo de cinética - Pirimicarbe

Na Figura 4.14 encontram-se representados os resultados obtidos no estudo de cinética (velocidade de adsorção) para o sistema casca de castanha/pirimicarbe, assim como os modelos ajustados aos dados obtidos.

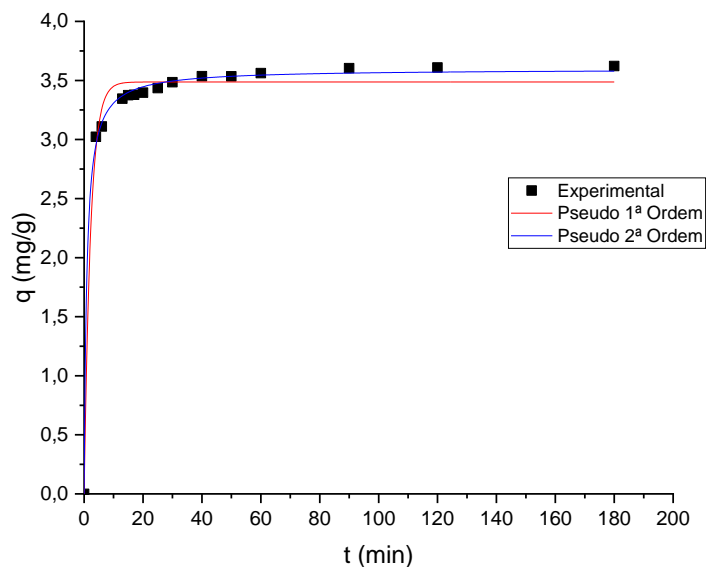


Figura 4. 14 - Ajustes dos modelos de cinética de pseudo- 1ª e 2ª ordem de sorção para o sistema casca de castanha /pirimicarbe.

Da observação dos dados representados, é possível distinguir duas fases de adsorção: (i) fase 1 (0-30 min) onde se verifica um aumento rápido da capacidade de adsorção da casca de castanha atingindo-se uma eficiência de remoção de 81,5%; (ii) fase 2 ou fase lenta (30-180 min) onde esta ascende aos 86,9%, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 3,62 mg/g.

Na Figura 4.15 encontram-se representados os resultados obtidos no estudo cinético para o sistema biochar/pirimicarbe e respetivos modelos ajustados.

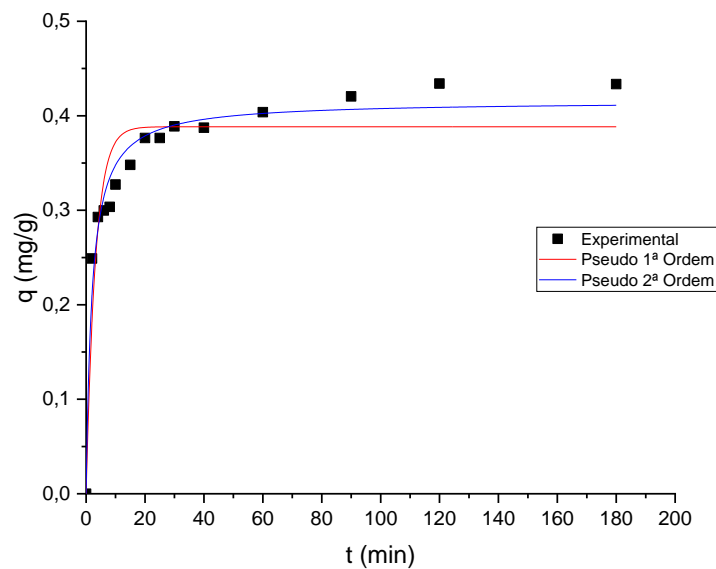


Figura 4. 15 - Ajustes dos modelos de cinética de pseudo- 1ª e 2ª ordem de sorção para o sistema biochar/pirimicarbe.

Através da análise da Figura 4.15 é possível concluir que a remoção de pirimicarbe pelo biochar não é eficiente uma vez que a percentagem de remoção do poluente, após os 180 minutos, é de apenas 12%, correspondendo a uma capacidade de 0,43 mg/g.

Na Tabela 4.4 encontram-se os parâmetros obtidos para cada um dos modelos cinéticos aplicados anteriormente e respetivos erros padrão, assim como os parâmetros R^2 e *Reduced Chi-Squared* referentes ao ajuste.

Tabela 4. 4 - Valores dos parâmetros obtidos, para os modelos cinéticos aplicados na adsorção do pirimicarbe.

Adsorvente	Parâmetros	Pseudo- 1^a Ordem	Parâmetros	Pseudo- 2^a Ordem
Casca de castanha	q (mg/g)	3,48 ± 0,03	q (mg/g)	3,59 ± 0,01
	k ₁ (min ⁻¹)	0,45 ± 0,04	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,31 ± 0,02
	R ²	0,987	R ²	0,998
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,01084	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00143
Biochar	q (mg/g)	0,38 ± 0,01	q (mg/g)	0,415 ± 0,008
	k ₁ (min ⁻¹)	0,31 ± 0,05	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,20 ± 0,01
	R ²	0,893	R ²	0,969
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00135	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00039

Com base nos parâmetros determinados (Tabela 4.4) considerou-se que, para ambos os sistemas de adsorção, o modelo de Pseudo- 2^a ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais devido, à proximidade do R² ao valor 1 e ao facto do *Reduced Chi-Squared* apresentar um valor menor em relação ao modelo de 1^a ordem.

4.5 Estudo de cinética – Fluoxetina

Na Figura 4.16 encontra-se representado os resultados obtidos no estudo de cinética para o sistema casca de castanha de castanha/FLX, assim como os modelos ajustados aos dados obtidos.

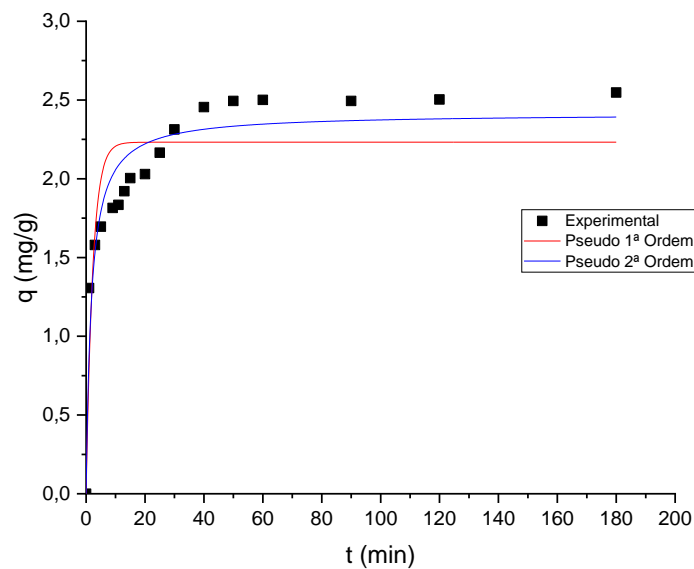


Figura 4. 16 - Ajuste dos modelos de cinética de pseudo- 1ª e 2ª ordem de sorção para o sistema casca de castanha /fluoxetina.

Através da análise dos resultados verificou-se a existência de duas fases: (i) uma fase inicial (0-30 min) onde se observa um aumento rápido da capacidade de adsorção da casca de castanha, atingindo-se uma eficiência de remoção de 81,98%; (ii) uma fase lenta (30-180 min) onde a capacidade de adsorção ascendeu aos 92,62%, correspondendo a um q de 2,55mg/g.

A Figura 4.17 apresenta a representação gráfica dos resultados obtidos no estudo cinético para o sistema biochar/FLX e os respetivos modelos ajustados.

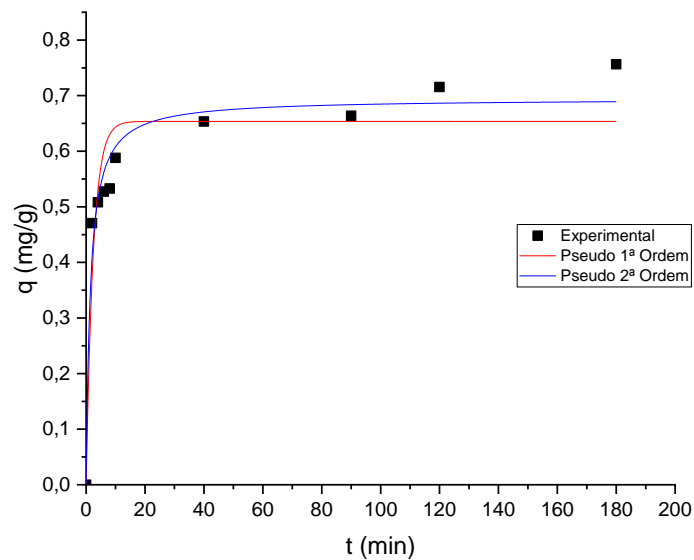


Figura 4. 17 - Ajuste dos modelos de cinética de pseudo- 1ª e 2ª ordem de sorção para o sistema biochar/fluoxetina.

Através da análise da Figura 4.17, verificou-se que a remoção da FLX pelo biochar não é tão eficiente comparativamente com o sistema da casca de castanha da castanha/FLX. De facto, ao fim dos 180 minutos de ensaio, o biochar atingiu uma taxa de remoção de FLX de cerca de 17%, correspondendo a uma capacidade de remoção, q , de 0,75mg/g.

Na Tabela 4.5 encontram-se os parâmetros obtidos para cada um dos modelos cinéticos aplicados nos sistemas casca de castanha ou biochar/FLX, e respetivos parâmetros estatísticos.

Tabela 4. 5 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos cinéticos aplicados na adsorção da fluoxetina.

Adsorvente	Parâmetros	Pseudo- 1 ^a Ordem	Parâmetros	Pseudo- 2 ^a Ordem
Casca de castanha	q (mg/g)	2,23 ± 0,08	q (mg/g)	2,41 ± 0,07
	k ₁ (min ⁻¹)	0,4 ± 0,1	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,23 ± 0,05
	R ²	0,804	R ²	0,916
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,0840	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,0359
Biochar	q (mg/g)	0,65 ± 0,03	q (mg/g)	0,69 ± 0,02
	k ₁ (min ⁻¹)	0,4 ± 0,1	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,0 ± 0,2
	R ²	0,893	R ²	0,962
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00538	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00189

Através da análise da Tabela 4.5, é possível concluir que o modelo Pseudo- 2^a Ordem é o que melhor se ajusta a ambos os sistemas em estudo para a adsorção da FLX. Os parâmetros estatísticos obtidos para o modelo de 2^a ordem são significativamente melhores, comparativamente ao modelo de 1^a ordem, com um R² mais próximo de 1 e com um valor do *Reduced Chi-Squared* mais reduzido.

4.6 Estudo de equilíbrio – Pirimicarbe

Os ensaios de equilíbrio permitem determinar a relação existente no equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração na fase líquida para os sistemas em estudo. No caso do pirimicarbe, foram utilizados os modelos de Langmuir e de Freundlich nos ajustes aos resultados experimentais obtidos para descrever as isotérmicas de equilíbrio de ambos os adsorventes (Figuras 4.18 e 4.19).

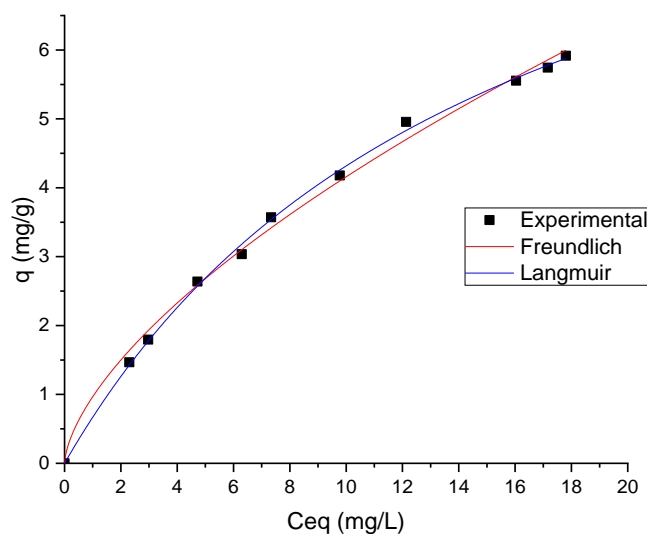


Figura 4. 18 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema casca de castanha/pirimicarbe.

No caso do biochar (Figura 4.19) apenas foi possível ajustar o modelo de Freundlich aos resultados obtidos devido ao formato da isotérmica.

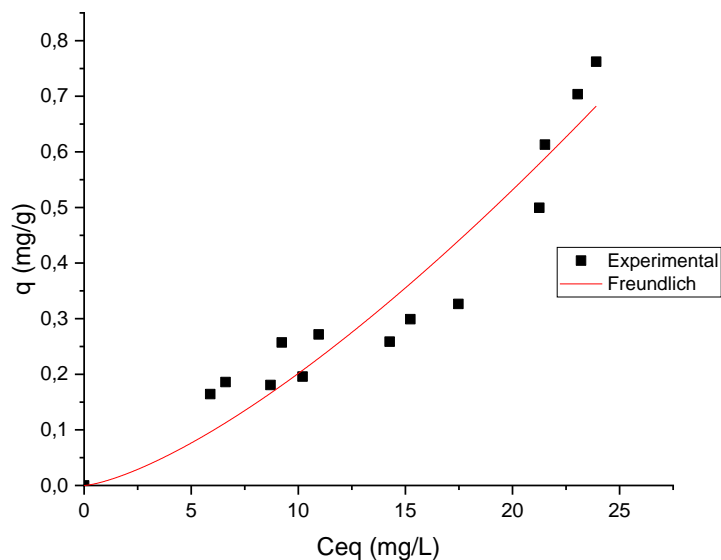


Figura 4. 19 - Ajuste do modelo de equilíbrio de Freundlich para o sistema biochar/pirimicarbe.

A escolha do modelo de equilíbrio que melhor se ajusta aos resultados obtidos foi efetuada com base nos parâmetros estatísticos obtidos pelo software Origin[®]. Na Tabela

4.6 encontram-se os parâmetros obtidos para cada um dos modelos aplicados nos dois adsorventes em estudo, casca de castanha e biochar e respetivos parâmetros estatísticos.

Tabela 4. 6 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção do pirimicarbe.

Adsorvente	Parâmetros	Langmuir	Parâmetros	Freundlich
Casca de castanha	qm (mg/g)	10,9 ± 0,3	$k_f [(mg/g) \cdot (L \cdot mg)^{1/n}]$	0,96 ± 0,05
	k_l (L/mg)	0,065 ± 0,003	n	1,57 ± 0,05
	R^2	0,998	R^2	0,995
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00608	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,01903
Biochar	qm (mg/g)	Não Ajustável	$k_f [(mg/g) \cdot (L \cdot mg)^{1/n}]$	0,008 ± 0,004
	k_l (L/mg)		n	0,71 ± 0,09
	R^2		R^2	0,912
	<i>Reduced Chi-Squared</i>		<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,0047

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 4.6) é possível verificar que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais para o caso do sistema casca de castanha/pirimicarbe. Como ambos apresentam coeficientes de determinação muito próximos da unidade, o fator determinante foi o *Reduced Chi-Squared*, neste caso o que apresenta o valor mais reduzido (Langmuir – 0,00608). Para o sistema biochar/pirimicarbe o modelo de Freundlich é o mais adequado ($R^2 = 0,912$ e *Reduced Chi-Squared* = 0,0047), visto que não foi possível obter um ajuste do modelo de Langmuir pois este não permite ajustes a isotérmicas desfavoráveis. É possível concluir que, a casca

de castanha, é significativamente melhor na remoção de pirimicarbe, comparativamente ao biochar. A capacidade de adsorção para o sistema com biochar foi de, aproximadamente, 0,76 mg/g (valor referente ao ponto experimental com concentração de equilíbrio de 23,9 mg/L), cerca de 15 vezes inferior há obtida pelo ajuste de Langmuir para o sistema com casca de castanha (10,9 mg/g).

4.7 Estudo de equilíbrio - Fluoxetina

Tal como descrito anteriormente para o pirimicarbe, os modelos utilizados nos ajustes aos resultados experimentais obtidos foram os da isotérmica de Langmuir e de Freundlich para ambos os adsorventes (Figura 4.20 e 4.21).

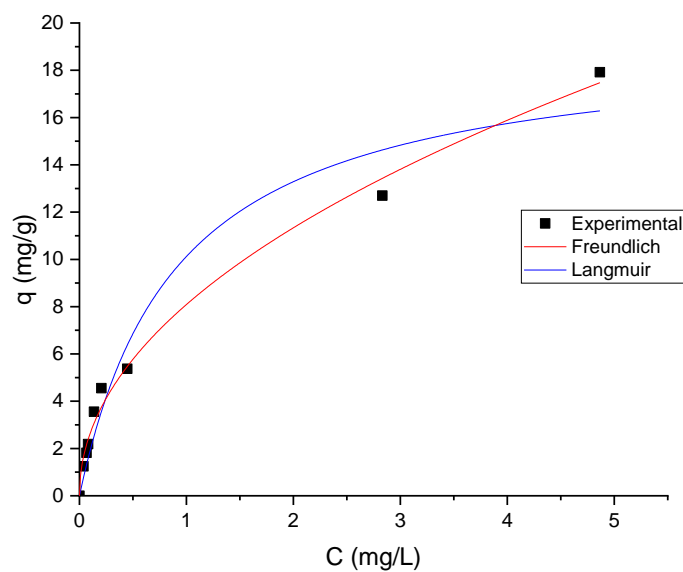


Figura 4. 20 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema casca de castanha /fluoxetina.

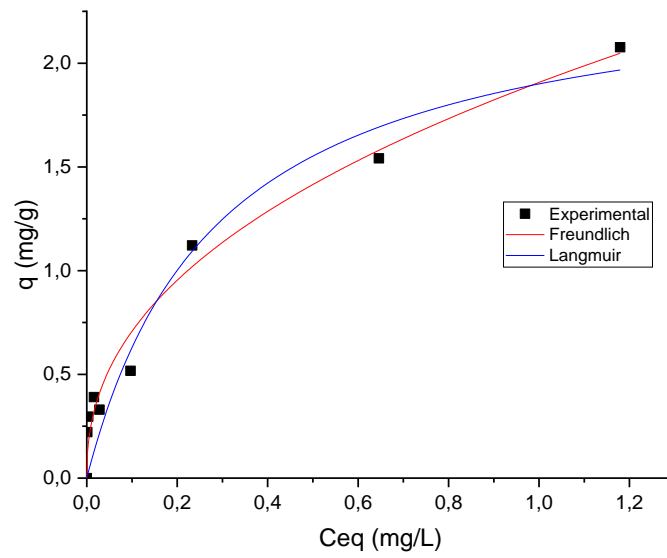


Figura 4. 21 - Ajustes dos modelos de equilíbrio, Langmuir e Freundlich, para o sistema biochar/fluoxetina.

Tabela 4. 7 - Valores dos parâmetros obtidos para os modelos de equilíbrio aplicados na adsorção da fluoxetina.

Adsorvente	Parâmetros	Langmuir	Parâmetros	Freundlich
Casca de castanha	qm (mg/g)	19 ± 1	k _f [(mg/g). (L.mg) ^{1/n}]	8,0, ± 0,2
	k _l (L/mg)	1,0 ± 0,3	n	2,05 ± 0,09
	R ²	0,963	R ²	0,993
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	1,46	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,28
Biochar	qm (mg/g)	2,4 ± 0,3	k _f [(mg/g). (L.mg) ^{1/n}]	1,90 ± 0,08
	k _l (L/mg)	3 ± 1	n	2,3 ± 0,2
	R ²	0,938	R ²	0,977
	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,034	<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,012

Através da análise da Tabela 4.7 é possível concluir que, para ambos os adsorventes, o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais é o modelo de Freundlich, pois apresenta um valor de *Reduced Chi-Squared* mais baixo e um coeficiente de determinação, R², mais próximo de 1, comparativamente ao modelo de Langmuir. Mais uma vez, a casca de castanha, mostrou ser o adsorvente mais eficiente, com uma capacidade de adsorção de, aproximadamente, 17,9 mg/g, bastante superior à do biochar (cerca de 2,08 mg/g).

4.8 Estudo da influência do pH – Pirimicarbe

Foram realizados ensaios experimentais de forma a avaliar a influência do pH na remoção dos poluentes e consequente capacidade de adsorção. Nas Figuras 4.22 e 4.23 encontra-se representada a capacidade de adsorção do pirimicarbe em função do pH para a casca de castanha e para o biochar, respetivamente.

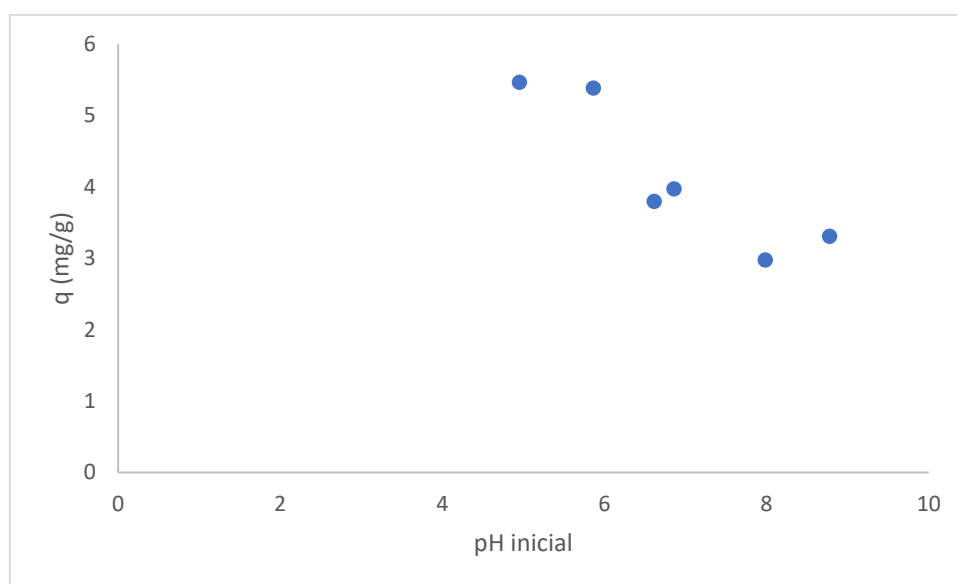


Figura 4. 22 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema casca de castanha/pirimicarbe.

Pela análise da Figura 4.22 é possível observar uma tendência do aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Sendo o pK_a do pirimicarbe 4,53 e o pH_{pzc} da casca de castanha 5, seria de esperar que a capacidade máxima de adsorção estivesse na zona entre estes dois valores, o que se verifica ($q = 5,46 \text{ mg/g}$ e $pH = 4,95$).

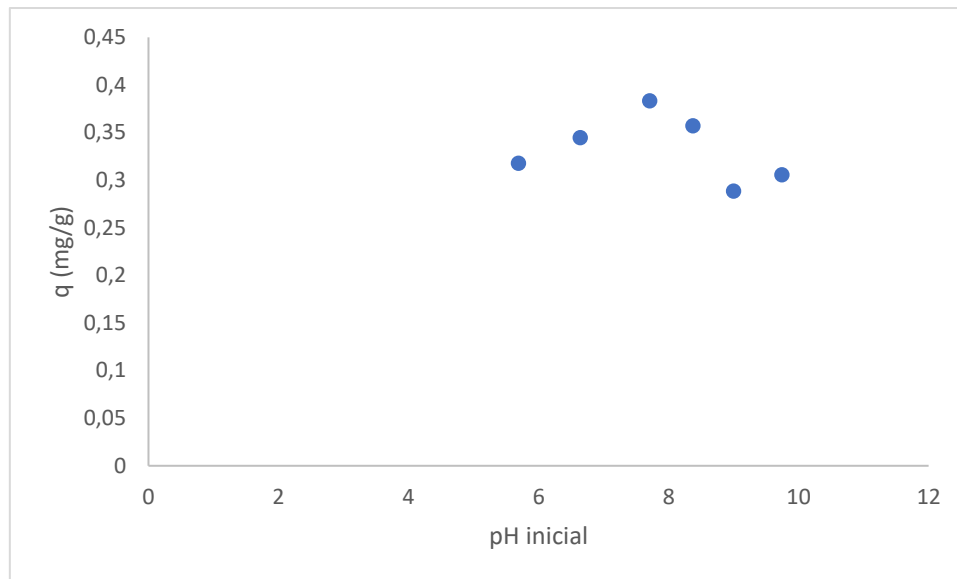


Figura 4. 23 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema biochar/pirimicarbe.

Relativamente ao sistema biochar/pirimicarbe (Figura 4.23), o pH parece não exercer uma grande influência na capacidade de adsorção, não se observando qualquer tendência. De facto, os valores das capacidades de adsorção são baixos e as diferenças entre as capacidades obtidas para os diferentes valores de pH não são significativas. No entanto, era de esperar que a capacidade máxima estivesse compreendida entre a zona de valores 4.53-7, o que não se verifica, obtendo-se um valor máximo de capacidade (0,38 mg/g) para um valor superior a $\text{pH} = 7$.

4.9 Estudo da influência do pH – Fluoxetina

Nas Figuras 4.24 e 4.25 encontra-se representado a capacidade de adsorção da FLX em função do pH para a casca de castanha e para o biochar, respetivamente.

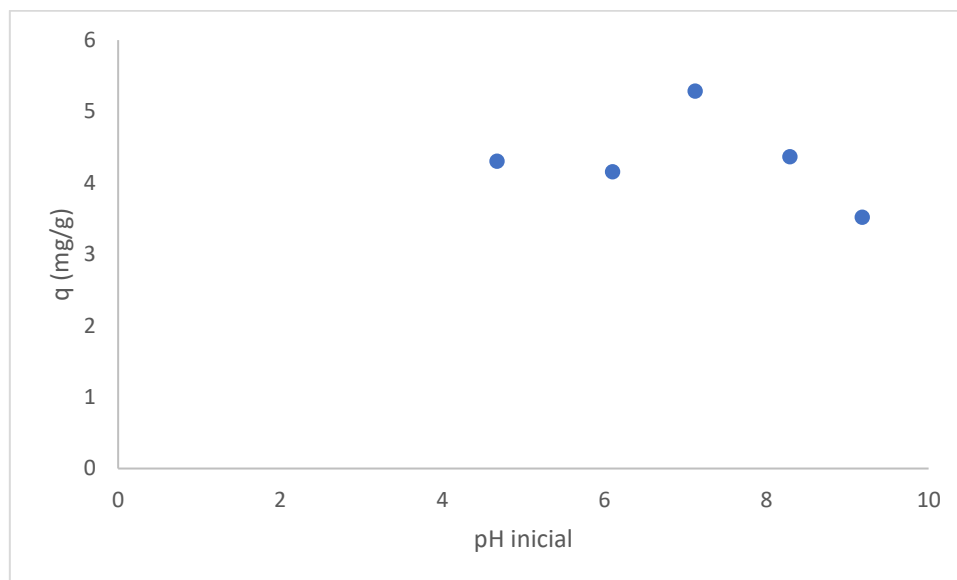


Figura 4. 24 -Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema casca de castanha /fluoxetina.

Analisando a Figura 4.24, não parece haver uma grande influência do pH na adsorção da fluoxetina, observando-se 3 valores, com pH diferente, praticamente com a mesma capacidade de adsorção. Apesar disto, era esperada uma capacidade máxima entre a zona dos valores 5 e 9,8, que corresponde, respetivamente, ao pH_{pzc} da casca de castanha e o pKa da fluoxetina. Com efeito, verifica-se este pressuposto, tendo-se obtido uma capacidade de 5,28 mg/g para um pH de 7,12.

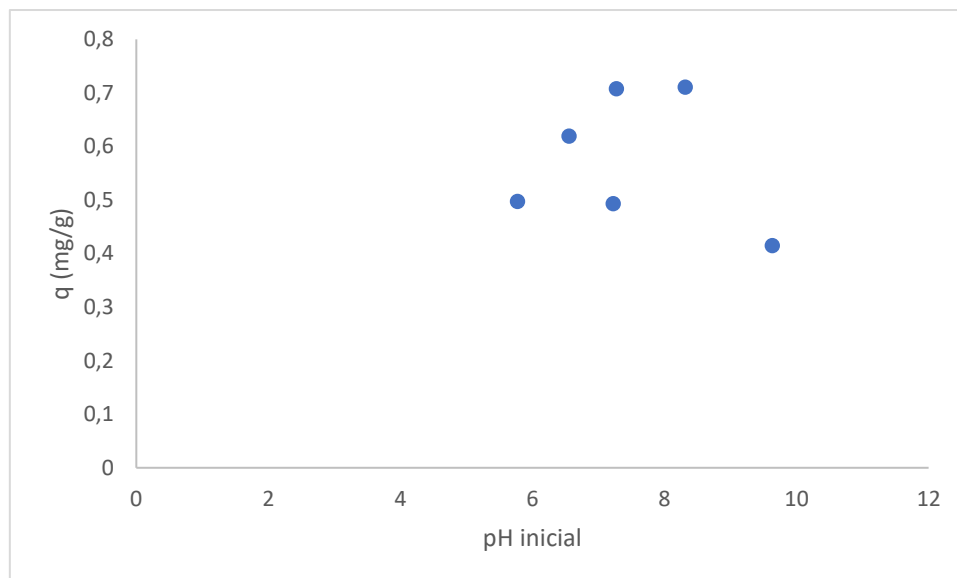


Figura 4. 25 - Influência do pH na capacidade de adsorção para o sistema biochar/fluoxetina.

Por análise da Figura 4.25, pode-se observar que parece haver uma tendência para o aumento da capacidade de adsorção com o aumento do pH. Para o sistema biochar/fluoxetina, obteve-se uma capacidade máxima de 0,71 mg/g para um pH de 8,31, o que era expectável uma vez que se devia verificar essa capacidade na zona entre os valores 7 (pH_{pzc} do biochar) e 9,8 (pK_a da fluoxetina).

4.10 Ensaios em coluna

De acordo com os resultados dos ensaios de cinética e equilíbrio (em sistema fechado) apresentados nas secções anteriores, o adsorvente mais promissor é a casca de castanha. Com efeito, foram realizados ensaios em fluxo contínuo usando uma coluna de leito fixo para avaliar a sua *performance* em condições mais próximas da aplicação real. Tal como fazia antever a breve descrição apresentada no Capítulo 2, não foi possível o ajuste do modelo de Thomas aos resultados experimentais obtidos, tendo o modelo de Yan se revelado adequado à representação dos resultados experimentais dos sistemas casca de castanha/pirimicarbe (Figura 4.26) e casca de castanha/fluoxetina (Figura 4.27). Os respetivos parâmetros do modelo e correspondentes dados estatísticos estão apresentados na Tabela 4.8.

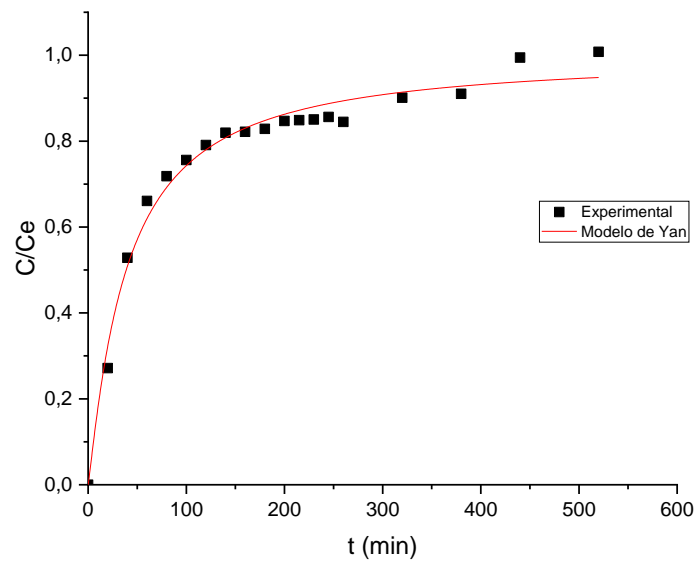


Figura 4. 26 - Ajuste do modelo de Yan para o ensaio em coluna usando o pirimicarbe.

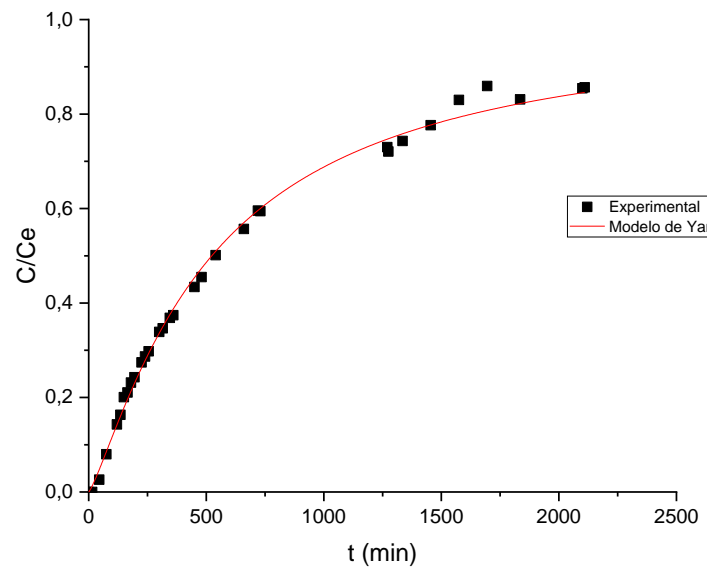


Figura 4. 27 - Ajuste do modelo de Yan para o ensaio em coluna do sistema casca de castanha/fluoxetina.

Tabela 4. 8 - Valores dos parâmetros obtidos, através do software Origin, para o modelo de Yan para os ensaios em coluna com a fluoxetina e o pirimicarbe.

Parâmetros	Pirimicarbe	Fluoxetina
q_0 (mg/g)	$1,30 \pm 0,08$	$12,9 \pm 0,2$
a	$1,12 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,02$
R^2	0,983	0,996
<i>Reduced Chi-Squared</i>	0,00109	0,000297

Analisando a Tabela 4.8, é possível concluir que para o ensaio com o pirimicarbe obteve-se um valor de 1,30 mg/g, cerca de 3,6 vezes inferior ao previsto pela isotérmica de Langmuir (4,67 mg/g) em equilíbrio com a concentração de entrada da coluna (11,52 mg/L). A capacidade máxima de adsorção para o ensaio em coluna com a FLX foi de 12,9 mg/g, inferior ao previsto pela isotérmica de Freundlich (23,3 mg/g) em equilíbrio com a concentração de entrada na coluna (8,97 mg/L). Esta diferença pode dever-se ao facto de ter sido feita uma extrapolação da isotérmica de Freundlich que não contempla o valor de concentração 8,97 mg/L. Este afastamento entre os valores previstos e obtidos pode estar relacionado com facto de no caso do pirimicarbe, o modelo de Yan não conseguir representar bem os últimos pontos experimentais. E no caso da fluoxetina, pelo facto de não se ter atingido a saturação.

4.11 Discussão final e comparação com literatura

Nos últimos anos têm vindo a ser realizados vários estudos sobre a adsorção de pesticidas e fármacos. Neste trabalho, o pesticida em estudo foi o pirimicarbe e o fármaco selecionado foi a fluoxetina. A casca de castanha apresenta resultados bastante promissores para a remoção de ambos os poluentes. Por outro lado, o biochar da casca de castanha apresenta taxas de remoção e capacidades de adsorção baixas, o que se pode dever ao facto da casca de castanha, depois de triturada, apresentar pilosidades que aumentam a capacidade deste adsorvente remover mais eficazmente os poluentes.

A adsorção de pirimicarbe não é alvo de estudo frequente pelo que, na Tabela 4.9, se faz a comparação das capacidades máximas de adsorção da casca de castanha para diferentes pesticidas. O estudo da adsorção da fluoxetina é um tema mais frequente, comparando-se na Tabela 4.10 a capacidade de adsorção máxima para diferentes adsorventes. As capacidades máximas de adsorção consideradas foram as previstas pela isotérmica de Langmuir, excepto no caso do sistema biochar/pirimicarbe em que se apresenta o valor de capacidade de adsorção obtido para uma concentração de equilíbrio de 23,9 mg/L.

Tabela 4. 9 - Comparação da capacidade máxima de adsorção para diferentes pesticidas, com diferentes adsorventes derivados da casca de castanha.

Adsorvente	Pesticida	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Referência
Casca de castanha sujeita a pré-tratamento ácido	Imidicloprida	8,5	Cobas <i>et al.</i> , 2016
	Acetamiprida	4,69	
	Tiametoxan	14,3	
Casca de castanha	Pirimicarbe	10,9	Estudo atual
Biochar Casca de castanha	Pirimicarbe	0,76*	

* correspondente ao ponto de concentração de equilíbrio de 23,9 mg/L.

O uso da casca de castanha para remoção de pesticidas tem sido um tema em estudo. É possível observar, na Tabela 4.9, que os valores das capacidades máximas de adsorção são relativamente próximos entre si para todos os pesticidas.

A adsorção da FLX é um tema amplamente estudado, sendo possível concluir, pela observação da Tabela 4.10, que a casca de castanha apresenta um resultado muito interessante para a capacidade máxima de adsorção, com um valor de 19 mg/g, cerca de 3 vezes superior ao biochar mais promissor do estudo efetuado por Fernandes *et al.* (2019). No entanto, o biochar da casca de castanha apenas conseguiu atingir uma capacidade máxima de 2,4 mg/g. Comparativamente ao carvão ativado comercial (PBF4), a casca de castanha apresenta um valor bastante inferior mas, em termos económicos, é mais vantajosa uma vez que é um resíduo.

Tabela 4. 10 - Comparação da capacidade máxima de adsorção para a fluoxetina, com diferentes adsorventes.

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Referência
Biochar de Eucalipto	6,41	Fernandes <i>et al.</i> , 2019
Biochar de Marmeleiro	3,41	
Biochar de Vinha	3,38	
Biochar de Nogueira	3,85	
Carvão ativado	96,2	Jaria <i>et al.</i> , 2015
Casca de castanha	19	Estudo atual
Biochar de casca de castanha	2,4	

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A casca de castanha e o seu biochar foram utilizados neste trabalho para avaliar as capacidades de adsorção de um pesticida (pirimicarbe) e de um fármaco (fluoxetina). A casca de castanha foi escolhida como potencial adsorvente com vista a valorizar um resíduo da indústria processadora da castanha que tem um forte impacto na economia nacional. Para estudar o processo de adsorção foram realizados estudos de cinética e equilíbrio para comparação dos dois adsorventes. Foram assim determinados os teores de humidade, matéria volátil e cinzas, bem como o pH_{pzc} e uma análise de FTIR.

Para todos os sistemas, o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo- 2ª Ordem. Verificou-se um tempo de equilíbrio de 60 minutos para os sistemas, usando a casca de castanha. Os tempos de equilíbrios ascenderam aos 120 min para o sistema biochar/pirimicarbe e aos 180 minutos para o sistema biochar/fluoxetina.

Nos ensaios de equilíbrio verificou-se que para o sistema casca de castanha/pirimicarbe o melhor ajuste foi obtido com a isotérmica de Langmuir, com um valor de capacidade máxima de adsorção de 10,9 mg/g. Todos os outros se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. Dos sistemas com fluoxetina, o que apresentou o melhor resultado foi a casca de castanha, obtendo-se uma capacidade de 17,9 mg/g. No caso do sistema biochar/fluoxetina, a capacidade mais alta medida experimentalmente foi bastante inferior (2,07 mg/g). Por fim, no sistema biochar/pirimicarbe a capacidade mais alta obtida foi de apenas 0,76 mg/g.

Além disso, realizou-se um ensaio em coluna com a casca de castanha, visto ser o adsorvente mais promissor, obtendo-se para o sistema com o pirimicarbe uma capacidade máxima de adsorção de 1,30 mg/g, cerca de 3,6 vezes inferior ao previsto pela isotérmica de Langmuir (4,67 mg/g em equilíbrio com uma concentração de entrada na coluna de 11,52 mg/L). No caso do sistema com a fluoxetina obteve-se uma capacidade máxima de 12,9 mg/g, um valor relativamente inferior ao previsto, por extrapolação, pelo modelo de Freundlich (23,33 mg/g em equilíbrio com uma concentração de entrada na coluna de 8,97 mg/L).

Como a adsorção é um processo que pode depender do pH, foram realizados estudos para perceber se haveria alguma influência deste fator. Para o sistema casca de castanha/pirimicarbe observou-se que a diminuição do pH levava a um aumento da capacidade de adsorção. Era de esperar para este sistema um q máximo para valores de pH entre 4,53 e 5, o que se verificou. Relativamente ao biochar/pirimicarbe, o pH não exerceu uma grande influência na capacidade de adsorção. No entanto, era de esperar um valor de capacidade máxima na zona de pH entre 4,53-7, o que não se ocorreu. No caso dos sistemas com a fluoxetina, apenas parece haver uma tendência no sistema biochar/fluoxetina (aumento da capacidade com o aumento do pH). Em ambos os sistemas, verificou-se, como esperado, uma capacidade máxima de adsorção na zona de pH entre 5 e 9,8 para o sistema com casca de castanha e entre 7 e 9,8 para o com biochar.

Em suma, o adsorvente mais promissor é a casca de castanha pelo que se deve estudar a sua capacidade de adsorção para outros poluentes que estejam mais presentes nos ecossistemas aquáticos. Será necessário, para otimizar o processo de adsorção, estudar outros parâmetros experimentais que possam influenciar a capacidade de adsorção da casca de castanha. As perspetivas futuras passam pela otimização de condições de operação no que se refere a uma possível aplicação da casca de castanha em barreiras permeáveis reativas em solos contaminados com pirimicarbe, bem como pelo estudo com águas residuais reais contaminadas com fluoxetina.

Referências Bibliográficas

Andrade, J, Oliveira, M, Silva, M, Vieira, M (2018). Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review Industrial & Engineering Chemistry Research 57,3103-3127.

Beesley, L, Moreno-Jiménez, E, Gomez-Eyles, J, Harris, E, Robinson, B, Sizmur, T (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. Environmental Pollution 159, 3269-3282.

Boucher, M, Chaala, A, Pakdel, H, Roy, C (2000). Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. Biomass and Bioenergy 19 (5), 351-361.

Braga, N (2014). Valorização de subprodutos de *Castanea sativa*: casca de castanha e ouriço. Dissertação de Mestrado em Controlo de Qualidade. Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto. 73pp.

Braga, N, Rodrigues, F, Oliveira, MB (2014). *Castanea sativa* by-products: a review on added value and sustainable application. Natural Product Research 29, 1-18.

Business Insider. Something startling is going on with antidepressant use around the world. Feb 4, 2016. <https://www.businessinsider.com/countries-largest-antidepressant-drug-users-2016-2> (Acedido em 15 de setembro de 2019).

Carocho, M, Calleha, R, Queiroz, M, Bento, A, Morales, P, Sokovic, M, Ferreira, I (2014). Infusions and decoctions of *Castanea sativa* flowers as effective antitumor and antimicrobial matrices. Industrial Crops and Products 62, 42-46.

Castillo, M, Gonzalez, C, Miralles, A (2011). 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 Bional Chem 400 (5), 1315-1328.

Chen, G, Andries, J, Luo, Z, Spliethoff, H (2003). Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. Energy Conversion and Management 44 (11), 1875-1884.

- Cobas, M, Meijide, J, Sanromán, M, Pazos, M (2016). Chestnut shells to mitigate pesticide contamination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61, 166-173.
- Demirkesen, I, Mert, B, Sumnu, G, Sahin, S (2010). Utilization of Chestnut flour in gluten-free bread formulations. *Journal of Food Engineering* 101 (3), 329-336.
- Fernandes, MJ, Moreira, M, Paíga, P, Dias, D, Bernardo, M, Carvalho, M, Lapa, N, Fonseca, I, Morais, S, Figueiredo, S, Delerue-Matos, C (2019). Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine, *Bioresource Technology* 292.
- Fernandes, V, Domingues, V, Mateus, N, Delerue-Matos, C (2012). Pesticide residues in Portuguese strawberries grown in 2009-2010 using integrated pest management and organic farming, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (9), 4184-4192.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/en/#home> (acedido em 2 de setembro de 2019).
- Freundlich, H (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U, 385.
- Ho, Y, McKay, G (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Inguanzo, M, Domínguez, A, Menéndez, J, Blanco, C, Pis, J (2002). On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (1), 209-222.
- Jaria, G, Calisto, V, Gil, M, Otero, M, Esteves, V (2015), Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge, *Journal of Colloid and Interface Science* 448 32-40.
- Lagergren, S (1898). On the theory of so-called adsorption dissolved substances.
- Langmuir, I (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-1403.

Memom, G, Bhangar, M, Akhtar, M (2007). The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 33-40.

Mohan, D, Sarswat, A, Ok, Y, Pittman Jr, C (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology* 160, 191-202.

Oliveira, F, Patel, A, Jaisi, D, Adhikari, S, Lu, H, Khanal, S (2017). Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology* 246, 110-122.

Rivera-Utrilla, J, Bautista-Toledo, I, Ferro-García, MA, Moreno-Castilla, C (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 1209-1215.

Sabio, E, Álvarez-Murillo, A, Román, S, Ledesma, B (2016). Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Management* 47 (A), 122-132.

Sánchez-Martín, J, Beltrán-Heredia, J, Gragera-Carvajal, J (2011). *Caesalpinia spinosa* and *Castanea sativa* tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal. *Industrial Crop and Products* 34 (1), 1238-1240. Cha, J, Park, S, Jung, S, Ryu, C, Jeon, J, Shin, M, Park, Y (2016). Production and utilization of a Biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40, 1-15.

Shafaghat, H, Rezaei, P, Daud, Wan (2016). Catalytic hydrodeoxygenation of simulated phenolic bio-oil to cycloalkanes and aromatic hydrocarbons over bifunctional metal/acid catalysts of Ni/HBeta, Fe/HBeta and NiFe/HBeta. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 35, 268-276.

Silva, A, Stawinski, W, Romacho, J, Lúcia H.M.L.M. Santos, L, Figueiredo, S, Freitas, O, Delerue-Matos, C (2018). Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine, *Environmental Science and Pollution Research* 25, 17066-17076.

Silva, A, Stawinski, W, Romacho, J, Lúcia H.M.L.M. Santos, L, Figueiredo, S, Freitas, O, Delerue-Matos, C (2019) Adsorption of Fluoxetine and Venlafaxine onto Marine Seaweed *Bifurcaria bifurcate*, Environmental Engineering Science 00 (00).

Taghizadeh-Toosi, A, Clough, T, Condrón, L, Sherlock, R, Anderson, C, Craigie, R (2011). Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches. Journal of Environmental Quality 40, 468-476.

Thomas, C (1944). Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. Journal of the American Chemical Society 66, 1664-1666.

Yan, G, Viraraghavan, T, Chen, M (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. Adsorption Science & Technology 19, 25-43.

APÊNDICE A

Numa fase inicial do trabalho foi necessário desenvolver e otimizar um método cromatográfico para a quantificação do pirimicarbe. Foram testados vários métodos tendo-se variado diferentes condições cromatográficas com o intuito de obter picos cromatográficos com maior resolução e sensibilidade. Dos vários métodos cromatográficos testados, e tendo em consideração a sensibilidade da deteção (área do pico), o tempo de retenção do pirimicarbe e o tempo total da corrida cromatográfica, foram escolhidos três métodos cromatográficos para comparação (Figura A.1). As condições dos métodos escolhidos encontram-se descritos Tabela A.1.

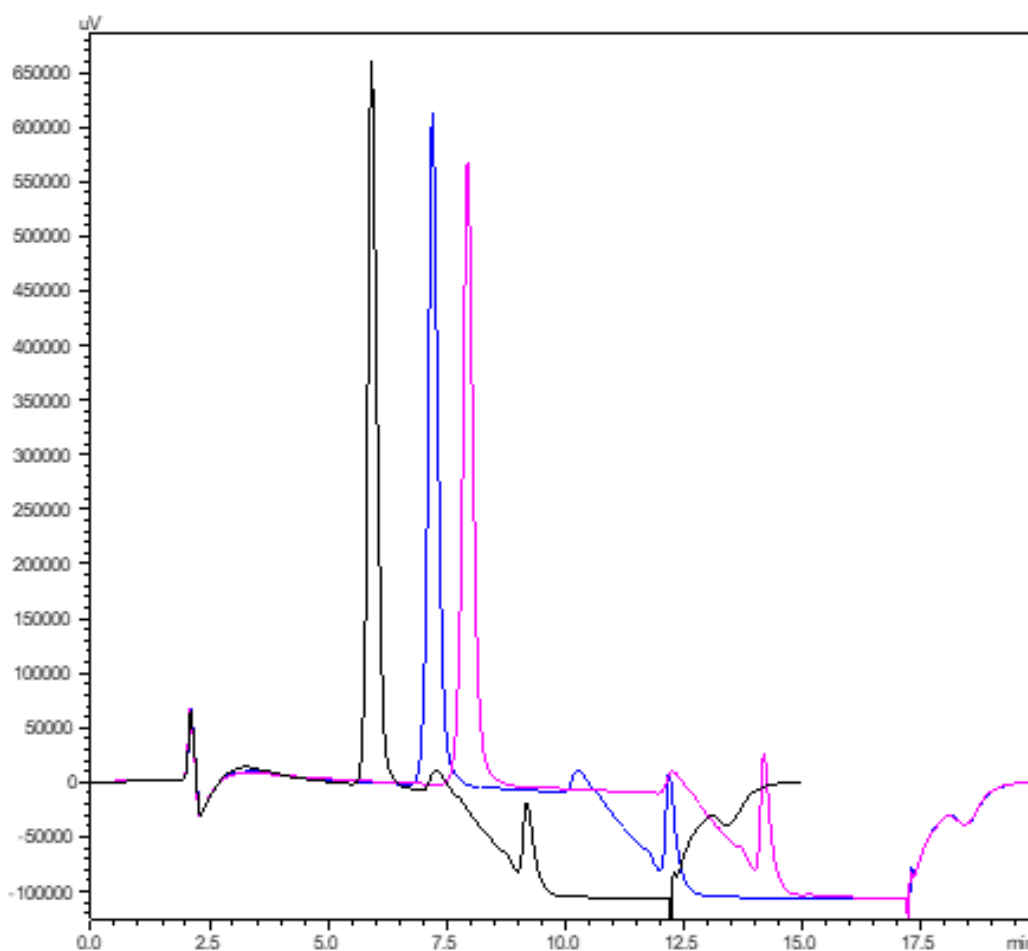


Figura A. 1 - Sobreposição dos métodos cromatográficos escolhidos a 238 nm para uma solução padrão de pirimicarbe de 10 mg/L; método 5 (linha rosa), método 6 (linha azul) e método 7 (linha preta).

Através da análise da Figura A.1 pode-se concluir que para os três métodos selecionados o pico do pirimicarbe está bem definido. No entanto, para o método 7 observa-se que o

pirimicarbe está a ser eluído próximo da zona em que há uma variação mais acentuada da linha de base o que poderá dificultar a sua quantificação posteriormente. Comparando o método 5 e 6 decidiu-se adotar o método 5 pois o pirimicarbe sai num ponto mediano do tempo total da corrida cromatográfica.

Tabela A. 1 - Comparação das condições cromatográficas dos métodos 5, 6 e 7.

Método 5		Método 6		Método 7	
Tempo (min)	% ACN (Eluente B)	Tempo (min)	% ACN (Eluente B)	Tempo (min)	% ACN (Eluente B)
0-10	5-40	0-8	5-40	0-5	5-40
10-12	40-100	8-10	40-100	5-7	40-100
12-15	100	10-15	100	7-10	100
15-16	100-5	15-16	100-5	10-11	100-5
16-20	5	16-20	5	11-15	5