

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

**Remoção de Ivermectina de matrizes aquosas aplicando
biochar de casca de amendoim**

RALF RICARDO RAMALHO JUNIOR

ITAJUBÁ
2022

Universidade Federal de Itajubá
Instituto de Física e Química
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Remoção de Ivermectina de matrizes aquosas aplicando *biochar* de casca de amendoim

Ralf Ricardo Ramalho Junior

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Sandro José de Andrade

Itajubá – MG, Brasil
Dezembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os amigos, colegas, familiares e profissionais que colaboraram com o desenvolvimento desta pesquisa, seja de forma direta ou indireta!

À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), por me permitir conquistar mais um título acadêmico, proporcionando o suporte estrutural para o desenvolvimento de mais uma pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química da Rede Mineira de Química e ao coordenador, o professor Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves.

Ao meu orientador, professor Dr. Sandro, pela coordenação do trabalho, orientação e discussões relacionadas à química analítica propriamente dita, fatores que são de muito enriquecimento.

À minha avó, Eliana, e meu pai, Ralf, por sempre me apoiarem e me ensinarem que a maior riqueza que podemos ter são os estudos.

Ao meu primo Fabiano, por todo apoio, conselhos, trilha sonora e amizade enriquecedora.

À Daniella, por nunca desistir de mim, me fornecer ótimas discussões científicas e sempre me dar suporte para seguir o trabalho até o fim.

Ao Jonas do Laboratório de Caracterização de Estruturas (LCE) pelo auxílio na caracterização do material.

À todos os funcionários dos Laboratórios de Química, Maysa, Rodrigo, Glauber, Thaianne e Tarciso, pela disposição, educação, auxílio e suporte técnico.

Por fim, à todos amigos e colegas por sempre compartilharem óticas diferentes e contribuírem construtivamente para a construção deste trabalho.

EPÍGRAFE

"Walk with the wind

Down a road

To hear a sound

To burn out loud

in silence"

Vanhalla, Markus.

RESUMO

A contaminação de matrizes no meio ambiente por compostos químicos é uma problemática inerente ao desenvolvimento humano, uma vez que a geração de resíduos químicos é proporcional ao avanço tecnocientífico da humanidade, surgindo então contaminações dos mais variados tipos e matrizes. Quanto às matrizes aquáticas, a classe dos contaminantes emergentes (CE), compostos que apresentam potencial efeito ecotoxicológico em concentrações baixas têm ganhado o foco de pesquisadores ao redor do mundo. A presença destes tipos de contaminantes ainda é agravada por sua persistência, uma vez que características físico-químicas podem contribuir para que tais compostos não se degradem naturalmente e nem por metodologias convencionais de estações de tratamento. Um exemplo de material para metodologia complementar de remoção desses contaminantes são os *biochars*. No presente trabalho, aplicaram-se amostras de *biochar* de casca de amendoim para a remoção de ivermectina, antiparasitário bastante representativo no mercado veterinário, em soluções aquosas. Para obtenção do material, aplicou-se o planejamento experimental Box-Behnken para que se explorassem tempo, temperatura de pirólise e tratamento da biomassa. O mesmo foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia em infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que representou estiramentos característicos de ligações de grupamentos orgânicos relatados na literatura; Microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que foi observado a variação morfológica dos tipos de *biochar*; Difração de raios X (DRX), que teve como resposta padrões de difração que variaram conforme o pré-tratamento da biomassa. Os ensaios de remoção foram monitorados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e demonstraram que temperaturas superiores de pirólise e o pré-tratamento com ácido fosfórico podem favorecer a remoção de ivermectina. A taxa de remoção média, em ensaios com o material cuja obtenção foi otimizada em soluções fortificadas com ivermectina foi de cerca de 85%, fator corroborado pelas características do sólido obtido.

Palavras-chave: Contaminantes Emergentes, Antiparasitário, Mercado Veterinário, *Biochar*, Remoção de contaminantes, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

ABSTRACT

The contamination of matrices in the environment by chemical compounds is a problem inherent to human development, since the generation of chemical residues is proportional to the techno-scientific advances of mankind, resulting in contamination of the most varied types of the most varied matrices. As for aquatic matrices, the class of emerging contaminants, compounds that have a potential ecotoxicological effect at low concentrations, in the order of ng L^{-1} and mg L^{-1} , have gained the focus of researchers around the world. The presence of these kind of contaminants still aggravated by their persistence, since physicochemical characteristics can contribute to the fact that these compounds don't degrade naturally or by conventional methodologies of treatment plants, culminating in the need to develop methodologies that can remove or degrade these compounds, such as the application of physical, biological or chemical methodologies. An example of material that can be applied for removal are the biochars, a type of charcoal obtained by the pyrolysis of biomass at high temperatures, producing a carbonaceous, amorphous material with characteristic porosity. In the present work, samples of biochar were applied for the removal of ivermectin, an antiparasitic quite representative in the veterinary market, in aqueous solutions. The material was obtained by Box-Behnken planning, seeking to explore biomass pretreatments. The same was characterized by the ATR-FT-IR techniques, which returned characteristic stretches of organic groups reported in the literature; SEM-EDS, in which the morphological variation of biochar types was observed; XRD, whose response was arrangements that varied according to the pre-treatment of the biomass. The removal assays were monitored by High Performance Liquid Chromatography and showed that higher pyrolysis and acidic treatment of biomass can improve the ivermectin removal. The average removal rate of the biomass pre-treated biochar, which obtaining method was optimized, was around 85%, fact that is assimilated with the characteristics of the obtained solid.

Keywords: Emerging Contaminants, Antiparasitic, Veterinary Market, Biochar, Contaminant Removal, High Performance Liquid Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA GERAL DAS AVERMECTINAS.	22
FIGURA 2 - ESTRUTURA DOS HOMÓLOGOS QUE COMPÕE A IVERMECTINA.	23
FIGURA 3 – EXEMPLOS DE INTERAÇÃO CONTAMINANTE- <i>BIOCHAR</i> .	25
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS EM IV.	31
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA RESPOSTA DA AMOSTRA PELA TÉCNICA DE MEV.	33
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE <i>BIOCHAR</i> .	42
FIGURA 7 - ESQUEMATIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DE IVM EM SOLUÇÃO AQUOSA.	48
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS BC, BCA E BCB.	50
FIGURA 9 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE <i>BIOCHAR</i> .	52
FIGURA 10 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DA CASCA DE AMENDOIM E CURVA DA DERIVADA (DTG).	54
FIGURA 11 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA E DTG DA CASCA DE AMENDOIM TRATADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO.	55
FIGURA 12 - REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO FOSFÓRICA E HIDRÓLISE ÁCIDA DE CELULOSE.	56
FIGURA 13- CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA E DTG DA CASCA DE AMENDOIM TRATADA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO.	57
FIGURA 14 - REAÇÃO DE ATAQUE À LIGAÇÃO B 1,4 GLICOSÍDICA DA CELULOSE COM TRATAMENTO ALCALINO.	58
FIGURA 15 - IMAGENS DE BC OBTIDAS POR MEV-EDS.	58
FIGURA 16 - IMAGENS DE BCA OBTIDAS POR MEV-EDS.	60
FIGURA 17 - IMAGENS DE BCB OBTIDAS POR MEV-EDS	61
FIGURA 18 – TRECHO DE CROMATOGRAMAS SELECIONADO PARA EFEITO COMPARATIVO DA RESPOSTA DE IVM EM SOLUÇÕES AQUOSA, EM METANOL E ACETONITRILA.	62
FIGURA 19 - CROMATOGRAMA OBTIDO PARA ACN COMO COMPONENTE FASE MÓVEL.	63
FIGURA 20 - CROMATOGRAMAS COMPARATIVOS PARA VALIDAÇÃO DA SELETIVIDADE DO MÉTODO.	64
FIGURA 21 - CURVA ANALÍTICA PARA A VALIDAÇÃO DA LINEARIDADE DO MÉTODO.	65
FIGURA 22 - LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO PELA RAZÃO SINAL/RUÍDO.	66
FIGURA 23 - LIMITE DE DETECÇÃO PELA RAZÃO SINAL/RUÍDO.	67

FIGURA 24 – ESPECTROS DE FTIR COMPARATIVOS QUANTO ÀS BANDAS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE BCA E BCA-600.	72
FIGURA 25 - DIFRATROGRAMA DO BCA-600	73
FIGURA 26 - IMAGEM DE BCA COM AUMENTO DE 500X.	74
FIGURA 27 - AMPLIAÇÃO DA REGIÃO 28E.	75
FIGURA 28 - AMPLIAÇÃO DA REGIÃO 28D.	75
FIGURA 29 - RESPOSTA EM EDS DA REGIÃO 26D.	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EXEMPLOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES E SEUS EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS.	19
TABELA 2 - DIFERENÇAS ESTRUTURAIS NAS AVERMECTINAS.	22
TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA CASCA DE AMENDOIM.	30
TABELA 4 - PORCENTAGEM DE COMPOSTOS INORGÂNICOS NA CASCA DE AMENDOIM.....	30
TABELA 5 - PARÂMETROS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL <i>BOX-BEHNKEN</i>	42
TABELA 6 - RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	43
TABELA 7 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS OTIMIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE IVM.	45
TABELA 8 - CLASSIFICAÇÃO DOS <i>BIOCHARS</i> RESULTANTES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN CLASSIFICADOS QUANTO AO TRATAMENTO DA BIOMASSA.	49
TABELA 9 - RESPOSTA DO MÓDULO EDS PARA AMOSTRA DE BC.	59
TABELA 10 - ELEMENTOS DETECTADOS POR EDS NA AMOSTRA DE BCA.....	60
TABELA 11 - ELEMENTOS DETECTADOS POR EDS NA AMOSTRA DE BCB.	61
TABELA 12 - RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DE IVM PARA AVALIAÇÃO DE REPETITIVIDADE.	65
TABELA 13 - RESULTADOS DOS TESTES ESTATÍSTICOS DE PRECISÃO.	66
TABELA 14 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AVALIAÇÃO DA ROBUSTEZ.	68
TABELA 15 - DADOS OBTIDOS PARA A VALIDAÇÃO DE EXATIDÃO.	69
TABELA 16 - RESULTADOS DE REMOÇÃO PARA OS <i>BIOCHARS</i> PROVENIENTES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	69
TABELA 17 - ELEMENTOS DETECTADOS POR EDS EM BCA-600 NA REGIÃO 28E.	77
TABELA 18 - RESULTADOS DE REMOÇÃO DE IVM APLICANDO BCA-600 EM SOLUÇÕES FORTIFICADAS EM TRIPLICATA.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN – Acetonitrila

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

BC – *Biochar* (sem pré-tratamento)

BCA – *Biochar* com pré-tratamento ácido

BCB – *Biochar* com pré-tratamento básico

CE – Contaminantes Emergentes

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV – Coeficiente de variação

DAD – Detector de arranjo de diodos (*Diode-array detector*)

DP – Desvio Padrão

DPR – Desvio Padrão Relativo

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

EFX – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

EPA – Agência de proteção ambiental (*Environmental Protection Agency*)

ER – Erro Relativo

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

H₂O - Água

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

IV – Infravermelho

IVM – Ivermectina

KOH – Hidróxido de Potássio

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MeOH - Metanol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

R² – Coeficiente de correlação linear

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

R_e – Recuperação do Analito

SINDAN – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Saúde Animal

USDA – Departamento de agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of agriculture*)

UV – Ultravioleta

TGA – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

MG – Material gráfico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1 Contaminantes emergentes.....	17
3.1.1 Efeitos em compartimentos aquáticos.....	18
3.2 O mercado de medicamentos veterinários.....	20
3.3 IVERMECTINA.....	21
3.4 Remoção de contaminantes.....	23
3.5 Biochar.....	24
3.5.1 Processos propostos para remoção de contaminantes com biochar.....	27
3.5.2 Casca de Amendoim como biomassa precursora de biochar.....	29
3.5.3 Caracterização de Materiais Adsorventes.....	31
3.6.5.2 Análise por FT-IR.....	31
3.6.5.3 Análise por difração de raios X.....	31
3.6.5.4 Caracterização por MEV-EDS.....	32
3.6 Validação de métodos analíticos.....	33
3.6.1 Linearidade.....	34
3.6.2 Robustez.....	35
3.6.3 Precisão.....	36
3.6.4 Exatidão.....	38
3.6.5 Limite de Detecção (LD).....	39
3.6.6 Limite de Quantificação (LQ).....	41
3.6.7 Seletividade.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Obtenção e caracterização do biochar.....	42
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho.....	44
4.1.2 Difração de Raios X.....	44
4.1.3 Análise Termogravimétrica.....	44

4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	44
4.2	Otimização das condições cromatográficas	45
4.3	Validação da Metodologia Analítica	45
4.3.1	Seletividade	46
4.3.2	Linearidade	46
4.3.3	Precisão	46
4.3.4	Exatidão	46
4.3.5	Limite de detecção	47
4.3.6	Limite de Quantificação	47
4.3.7	Robustez	47
4.4	Ensaio de Remoção	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Obtenção e caracterização do sólido	49
5.1.1	Difração de Raios X (DRX)	50
5.1.2	Espectro de Infravermelho (FTIR)	51
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TG)	53
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	58
5.2	Otimização das condições cromatográficas	61
5.3	Validação da metodologia analítica	63
5.3.1	Seletividade	63
5.3.2	Linearidade	64
5.3.3	Precisão	65
5.3.4	Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)	66
5.3.5	Robustez	67
5.3.6	Exatidão	68
5.4	Ensaio de remoção	69
5.4.1	Caracterização do biochar BCA-600	71
5.4.2	Experimentos de remoção com BCA-600	77
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. Introdução

A água é um recurso essencial para a vida no nosso planeta. Esta substância possui importância biológica, química e social no mundo, sendo considerada um recurso determinante para o progresso da sociedade. A substância possui propriedades físico-químicas essenciais para a existência de vida no planeta Terra. Seu calor específico e latente faz com que os oceanos se tornem um reservatório de calor crucial para a regulação da temperatura do planeta, sua aparência incolor permite que organismos aquáticos façam fotossíntese e outras características como densidade, tensão superficial e tipos de interação intermolecular corroboram para que esta molécula seja de importante papel para a vida. Na composição do planeta, aproximadamente 71% se dá por água. Deste percentual, conforme apresentam Veriato e colaboradores (2015), 2,5% corresponde a água doce do planeta.

No desenvolver do contexto social atual é notável que os avanços técnico-científicos foram e são fatores cruciais para a qualidade de vida e para o momento histórico que a humanidade vive. Entretanto, esses avanços têm como uma das consequências o aumento da presença de compostos químicos no meio ambiente, que podem ser introduzidos nos solos, no ar e em matrizes aquosas. Uma classe desses se trata dos contaminantes emergentes, conceituada por Montagner, Vidal e Acayaba (2017) como sendo um grupo de compostos com potencial danoso aos seres vivos e ao ambiente. Dentre os compostos classificados como contaminantes emergentes estão fármacos, produtos de uso pessoal, defensivos agrícolas, aditivos industriais entre outros.

Estes contaminantes podem ser persistentes em matrizes aquosas devido às suas propriedades físico-químicas, conforme apresentam Beretta, Moreira e Simões (2013), e este fato favorece a distribuição destes compostos no ambiente, podendo impactar, por um período prolongado, a saúde do meio ambiente. Em um cenário nacional, a presença de contaminantes nos diversos compartimentos ambientais é uma questão preocupante, uma vez que, conforme apresentam Montagner, Vidal e Acayaba (2017), o Brasil apresenta uma grande área territorial, em que há conflitos tanto no âmbito socioeconômico quanto no ambiental.

Tendo em vista que uma das principais atividades econômicas do país é a produção e exportação de alimentos, é notável que a criação de gado é um mercado importante para o Brasil. Entretanto, a incidência de doenças e parasitoses pode comprometer a produção de

alimentos derivados do animal, e assim, sua exportação, tendo um impacto econômico negativo. Desta maneira, a necessidade do controle de patologias que atingem este setor é um fator que movimenta o mercado de farmacologia veterinária. Dentre os fármacos utilizados para controle de parasitas, a ivermectina vêm ganhando interesse de pesquisadores, conforme pontua Costa e Netto (2012). O uso indiscriminado desta classe de medicamentos faz com este composto seja introduzido em compartimentos aquáticos na sua forma pura ou em forma de metabólitos, sendo de difícil degradação, de modo que tratamentos de água por sistemas convencionais não sejam eficientes na sua remoção. Desta maneira, justificando o interesse por métodos de determinação e remoção mais eficientes deste contaminante de matrizes aquosas.

Para a remoção de contaminantes, a comunidade científica tem se prontificado a desenvolver métodos que sejam eficazes para o processo. De forma geral, García-Gomez, Gortáres-Moroyoqui e Drogui (2011) classificam metodologias como tratamentos físico-químicos, processos biológicos e processos avançados. Alguns destes métodos possuem alto custo, voltando assim o interesse para métodos que sejam eficientes e menos custosos. A adsorção com materiais obtidos a partir de resíduos orgânicos é um processo considerado de baixo custo e de baixa complexidade. O *biochar* é um destes materiais, sendo amplamente aplicado na adsorção de compostos de corpos aquosos. Tan e colaboradores (2014) conceituam que o *biochar* é um material de baixo custo e de potencial de adsorção considerável, sendo que suas aplicações vêm sendo direcionadas para a remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos.

Considerando os fatos apresentados, este trabalho tem como meta estudar a aplicação de *biochar* de casca de amendoim na remoção de ivermectina de soluções aquosas, assim como as características do material.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de *biochar* de casca de amendoim como material adsorvente para a remoção de ivermectina em soluções aquosas.

2.2 Objetivos específicos

- Obter *biochar* tendo casca de amendoim como material precursor;
- Caracterizar o *biochar* por Espectrometria de reflexão atenuada de Infravermelho com transformada de Fourier, Microscopia eletrônica de varredura com detector acoplado de EDS e por difração de raios X;
- Otimizar e validar a metodologia analítica empregando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada ao detector de arranjo de diodos (DAD), considerando as especificações de validação determinadas pela ANVISA, como seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez);
- Avaliar a remoção de ivermectina usando *biochar* em soluções fortificadas com o analito;

3. Referencial teórico

3.1 Contaminantes emergentes

O progresso da humanidade na história produz diversos impactos em diversas áreas, sejam elas no âmbito antropológico ou ambiental. Os avanços científicos foram fatores determinantes e decisivos para diversos contextos históricos. Entretanto,

Os modelos de desenvolvimento adotados pelo homem para a agricultura, a pecuária, a indústria e os centros urbanos não têm levado em consideração, há muito tempo, o meio ambiente. Como resultado, diversos problemas ambientais surgem a cada momento, muitos deles praticamente irreversíveis e de extrema relevância. (GHISELLI, HARDIM. 2007, p. 695)

Desta maneira, a comunidade científica volta sua atenção em estudar a presença de compostos químicos no ambiente. Uma ramificação destes estudos envolve o trabalho de determinação e remediação de compartimentos aquáticos contaminados com compostos classificados como emergentes, uma vez que a contaminação de matrizes aquáticas é uma problemática relevante. Conforme Augusto e colaboradores (2012), no cenário nacional, a água é distribuída de modo indiretamente proporcional à densidade populacional, o que reforça a necessidade desta classe de contaminantes ser estudada afim de se reduzir seu impacto ambiental. Sposito e colaboradores (2018) definiram a classe dos contaminantes emergentes (CE) como compostos sintéticos ou de ocorrência natural que possuem potencial atividade no ambiente e, por escassez de informações, são isentos de critérios de regulamentação e normas de proteção de saúde humana.

Estes contaminantes têm efeitos ecotoxicológicos em anfíbios, peixes, moluscos, por exemplo, mesmo estando presentes nos corpos aquáticos em concentrações relativamente baixas, na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Montagner, Vidal e Acayaba (2017) listaram fármacos, cafeína, hormônios, produtos de higiene, drogas de abuso, aditivos químicos, bisfenol-A como exemplos de CE. Embora inicialmente conceituados como não incluídos em ações de regulação, os CE vêm sendo considerados em ações de monitoramento em um cenário mundial. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) possui autoridade para regulamento de contaminantes em corpos aquáticos através de iniciativas como a *Clean Water Act* e *Safe Drinking Water Act*, que juntamente ao mecanismo denominado *Unregulated Contaminant Monitoring Rule* promovem a fiscalização de empresas de abastecimento de águas em períodos

semestral ou trimestralmente. Ainda há a atualização dos contaminantes a serem monitorados pela elaboração periódica de uma lista denominada *Candidate Contaminant List*, que listam contaminantes que devem ser adicionados para monitoramento (SNYDER et al., 2010). No Brasil existe respaldo legal para monitoramento de alguns contaminantes em águas, como é o caso da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de número 430 de 2011. Nesta, há parâmetros para a presença de compostos inorgânicos e orgânicos em efluentes. Algumas ações podem ser citadas para o monitoramento de contaminantes, como a realizada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), monitorando a presença de certos fármacos em ambientes aquáticos.

No cenário nacional, os estudos sobre contaminantes emergentes, conforme resgata Montagner, Vidal e Acayaba (2017) teve início no ano de 1995, com a determinação de pesticidas no Córrego Espreado na região da cidade de Ribeirão Preto em São Paulo. Os autores trazem que no ano seguinte Stumpf e colaboradores estudaram a remoção de fármacos e hormônios em estações de tratamento de esgoto (ETE) e a presença deles em águas do rio Paraíba do Sul, no Estado do Rio de Janeiro. Estes estudos iniciaram assim o desenvolvimento de trabalhos acerca da temática no Brasil, uma vez que a grande área territorial do país, somada com a distribuição dos corpos aquáticos e com os problemas socioambientais, como a falta de saneamento básico que ainda existe.

3.1.1 Efeitos em compartimentos aquáticos

Ao discutir sobre os efeitos ecotoxicológicos que o meio ambiente tem com a exposição a contaminantes emergentes, Sposito e colaboradores (2018) ressaltaram que os efeitos danosos destes compostos químicos não se relacionam exclusivamente à sua baixa concentração, sendo que sua persistência nos compartimentos ambientais e a atividade biológica dos seres vivos sob efeitos crônicos do contato com essas substâncias são fatores que também se correlacionam com a toxicidade da presença dos CE no ambiente.

Saidulu e colaboradores (2021) apontaram que as principais fontes de CE são provenientes de efluentes domésticos, industriais, unidades de cuidado à saúde assim como efluentes provenientes de atividades agrícolas, ressaltando que o tipo de contaminação depende do contexto em que esta ocorre. Os autores ainda classificam os efeitos ecotoxicológicos de alguns contaminantes, que pode ser reorganizado na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de contaminantes emergentes e seus efeitos ecotoxicológicos.

Categoria	CE	Efeito ecotoxicológico
Fármacos ativos	Ibuprofeno	<ul style="list-style-type: none">• Exposição do compartimento aquático a efeitos tóxicos crônicos;• Impedimento do processo de desenvolvimento de anfíbios no estágio pós-embrionário.
	Diclofenaco	<ul style="list-style-type: none">• Redução do valor hemacrótico em peixes;
	Azitromicina	<ul style="list-style-type: none">• Possibilidade de infecção por bactérias mais resistentes.
Produtos de cuidado pessoal	Ácido salicílico	<ul style="list-style-type: none">• Estresse oxidativo em mamíferos.
Pesticidas	Atrazina	<ul style="list-style-type: none">• Efeitos no hipotálamo, inibindo a luteização de hormônios e nível de prolactina.
	Triclosan	<ul style="list-style-type: none">• Inibição do crescimento de algas.
Disruptores endócrinos	Bisfenol-A	<ul style="list-style-type: none">• Efeitos estrogênicos em roedores, podendo aumentar o risco de câncer de mama em humanos.
	1-Estrona	<ul style="list-style-type: none">• Sistema sexual e reprodutivo de peixes severamente comprometido.

Fonte: Adaptado Saidulu e colaboradores (2021).

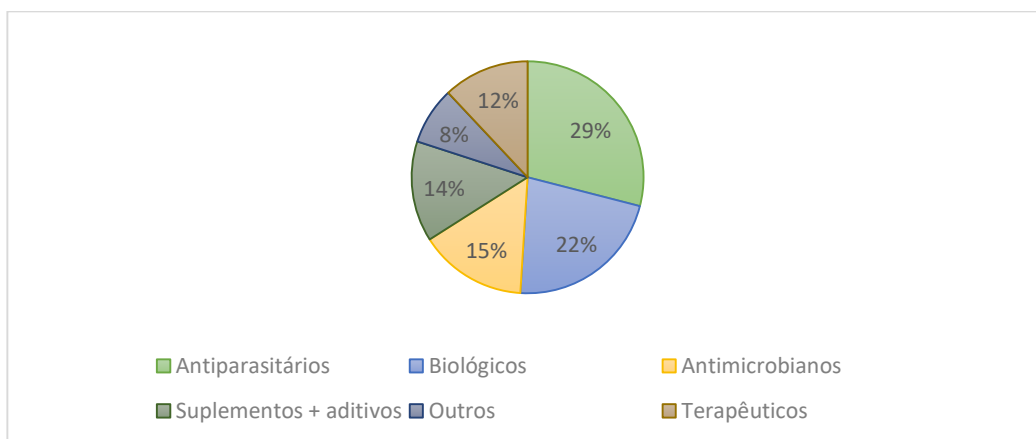
Para a contextualização deste trabalho, a discussão acerca de medicamentos veterinários é o principal foco, uma vez que uma das principais atividades econômicas do país é a criação de gado.

3.2 O mercado de medicamentos veterinários

Em um cenário nacional, uma das atividades econômicas mais significativas é a agropecuária. O país é um dos principais fornecedores mundiais de alimentos de origem animal, e a garantia de segurança alimentar é uma meta da atividade agropecuária nacional, como apresentam Costa e Netto (2012)(COSTA; NETTO, 2012)(COSTA; NETTO, 2012). Assim, a criação de gado, aves e suínos necessita da cooperação de ações que promovam condições de nutrição, criação e reprodução, como apresenta Lopes e colaboradores (2014).

Desta forma, a criação de gado, aves e suínos destinados tanto ao corte quanto ao leite têm se adaptado aos impactos da globalização, resultando em produções que demandam áreas cada vez menores. Entretanto, a concentração de animais nesta área reduzida se vê como vetor de contaminação e infecções dos animais. *“Os bovinos parasitados apresentam retardo no crescimento, queda na produção de carne e leite e baixo desempenho reprodutivo, que resultam em prejuízo para os produtores”* (LOPES et al., 2014). Sendo assim, a comercialização e viabilização de medidas preventivas e de tratamentos deve ser necessária. No âmbito do mercado de medicamentos veterinários no cenário nacional, o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Saúde Animal (SINDAN), com os dados de mercado tabulados em 2019, apresenta que 52% dos medicamentos são destinados a ruminantes, enquanto 22% são destinados para cães e gatos, 13% para aves, 11% para suínos e 2% destinado a equinos. Estes medicamentos ainda podem ser classificados, conforme Alves (2014), quanto à sua ação no animal, como antiparasitários, medicamentos com a função de tratar parasitoses do animal; antimicrobianos, que têm ação na inibição da atividade ou do crescimento microbiano; biológicos, que são medicamentos obtidos por ação intermediária de outros organismos vivos, como vacinas e soros; terapêuticos, com a função de prevenção de quadros patológicos, como hormônios sintéticos, anti-inflamatórios e analgésicos; suplementos e aditivos, com o papel de fortificação da saúde animal, como medicamentos destinados à antisepsia de ferimentos; outros, classe em que são classificados fármacos destinados ao “embelezamento” do animal, como suplementos nutricionais. Em termos de representatividade das classes de medicamentos, o SINDAN disponibiliza a representação gráfica, demonstrada no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Representatividade dos medicamentos veterinários comercializados em 2019.



Fonte: Adaptado de SINDAN (2019).

A dimensão do destino de medicamentos para a classe de animais ruminantes frisa a importância no uso destes medicamentos para a atividade econômica. Das classes apresentadas, a mais representativa é a de antiparasitários. Stromberg e colaboradores (2011), apresentaram que o uso de medicamentos denominados de lactonas macrocíclicas é uma medida que tem otimizado a atividade econômica, devido a aplicabilidade e propriedade antiparasitária.

3.3 IVERMECTINA

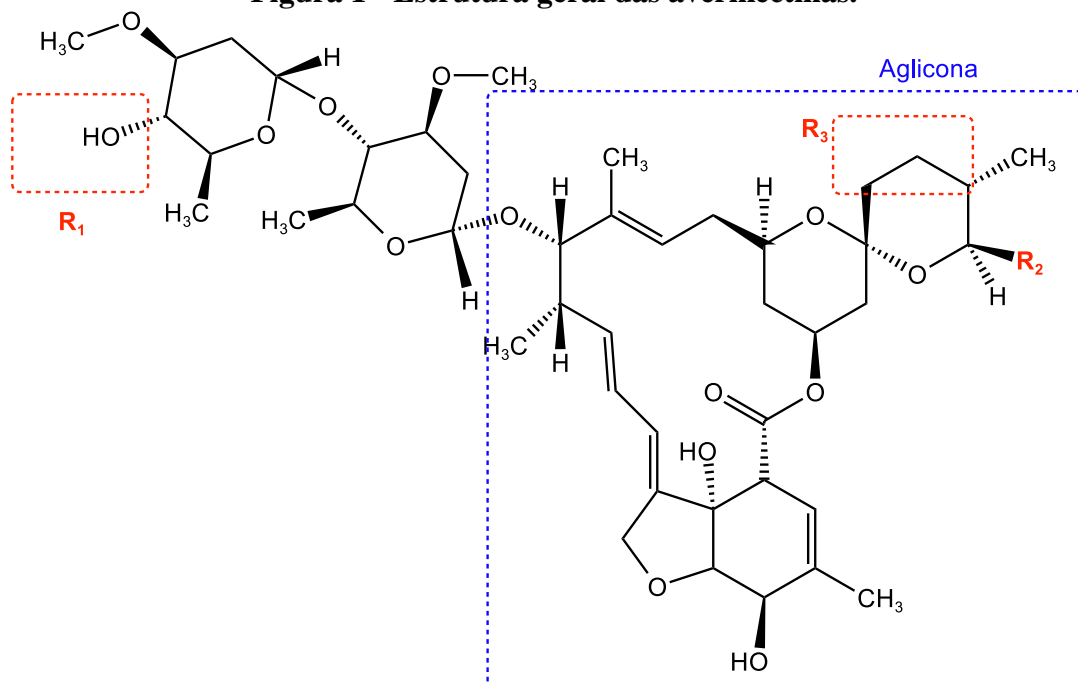
As avermectinas são um grupo de lactonas (ésteres cíclicos) macrocíclicas, compostas pela Ivermectina, Abamectina, Doramectina, Eprinomectina, Selemectina e Emamectina, conforme apresenta Alves (2014). Na década de 1970, o microbiologista Satoshi Omura, ao testar a atividade de uma amostra de cultura de bactérias contendo a espécie *Streptomyces* quanto aos efeitos antiparasitários, notou que houve efeito contra a presença de parasitas *Heligomosoides polygyrus*, em testes com camundongos (LAING; GILLAN; DEVANEY, 2017). Posteriormente foi conferida a associação da produção de ivermectina com a fermentação desta. A diferenciação na estrutura das avermectinas está representada na Tabela 2 e Figura 1.

Tabela 2 - Diferenças estruturais nas avermectinas.

Fármaco	R ₁	R ₂	R ₃
Ivermectina	-OH	-CH(CH ₃) ₂ e -CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -
Abamectina	-OH	-CH(CH ₃) ₂ e -CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-CH=CH-
Doramectina	-OH	Ciclohexil	-CH=CH-
Eprinomectina	-CH ₃ CONH	-CH(CH ₃) ₂ e -CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-CH=CH-
Emamectina	-CH ₃ NH	-CH(CH ₃) ₂ e -CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-CH=CH-
Moxidectina	Aglicona	-CH=CHCH ₂ (CH ₃) ₂	-C=C(NOCH ₃)-
Milbemicina D	Aglicona	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ -CH ₂ -

Fonte: Adaptada de Martin, Robertson e Choudhary (2021).

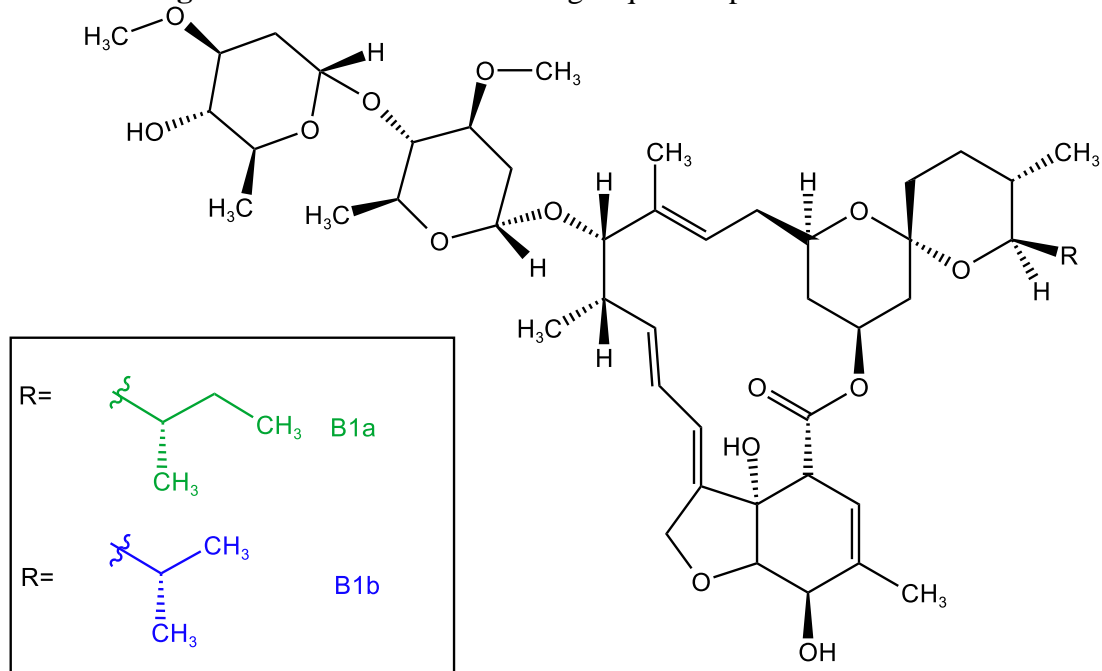
Figura 1 - Estrutura geral das avermectinas.



Fonte: Autor próprio, Kingdraw (2021).

A Ivermectina (IVM), de nome, conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) 22,23-diidroavermectina B1_a + 22,23-dihidroavermectina B1_b, é composta por uma mistura de dois homólogos, o B1_a e B1_b, ambos obtidos pela fermentação do fungo *Streptomyces avermitilis*, como apresenta Alves (2014). As respectivas estruturas dos homólogos estão representadas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura dos homólogos que compõem a Ivermectina.



Fonte: Autor, *Kingdraw* (2021).

A ivermectina é composta por cristais incolores, de fórmula molecular $C_{48}H_{74}O_{14}$; possui massa molar de $875,09 \text{ g mol}^{-1}$ referente ao homólogo B_{1a} e $861,07 \text{ g mol}^{-1}$ ao homólogo B_{1b}. O composto possui temperatura de fusão de 155°C , solubilidade em água de 4 mg L^{-1} e solubilidade superior a 25 g L^{-1} em solventes orgânicos como metanol, etanol, ambos a 20°C , conforme apresentaram Diagboya e colaboradores (2021). O medicamento tem efeito associado à ação inibitória em canais iônicos nas membranas dos parasitas (MARTIN; ROBERTSON; CHOUDHARY, 2021).

3.4 Remoção de contaminantes

A presença destes compostos em matrizes aquosas é um problema. Desta maneira, o tratamento das águas deve eficientemente contemplar a remoção ou a degradação destas moléculas. Este processo pode ser viabilizado com a aplicação de agentes oxidantes. Rivera-Utrilla e colaboradores (2013), ao discutir sobre medidas de tratamentos convencionais de águas, apresentam que uma metodologia mais difundida é o uso de cloro para a desinfecção. Entretanto, o uso desta metodologia pode ocasionar reações químicas indesejadas, como é o caso da reação de cloração destes compostos, podendo gerar subprodutos tóxicos, o que reafirma a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas para a remoção e degradação

destes. Os autores citam que de maneira geral as estações de tratamento de esgoto possuem 2 etapas de tratamento, o primeiro físico-químico e o segundo biológico, em que se forma o lodo ativado. Porém, estas etapas são ineficientes na remoção de contaminantes emergentes provenientes do meio urbano. Para a remoção e degradação destes Yadav e colaboradores (2021) listam metodologias como:

- Processos Biológicos: Metodologia em que é explorada a biodegradação de contaminantes por meio microbiológico.
- Processos de oxidação avançada: A degradação de contaminantes orgânicos acontece através de absorção na faixa do ultravioleta ou da reação de Fenton. No primeiro caso, a radiação possui energia suficiente para clivagem de ligações químicas; no segundo são exploradas a geração de radicais, espécies químicas que possuem alto potencial de oxidação, favorecendo a degradação de contaminantes.
- Remoção de contaminantes por adsorção em materiais de baixo custo: Os contaminantes de caráter orgânico podem ser removidos ou imobilizados por materiais de baixo custo devido às suas características como hidrofobicidade e tamanho molecular.

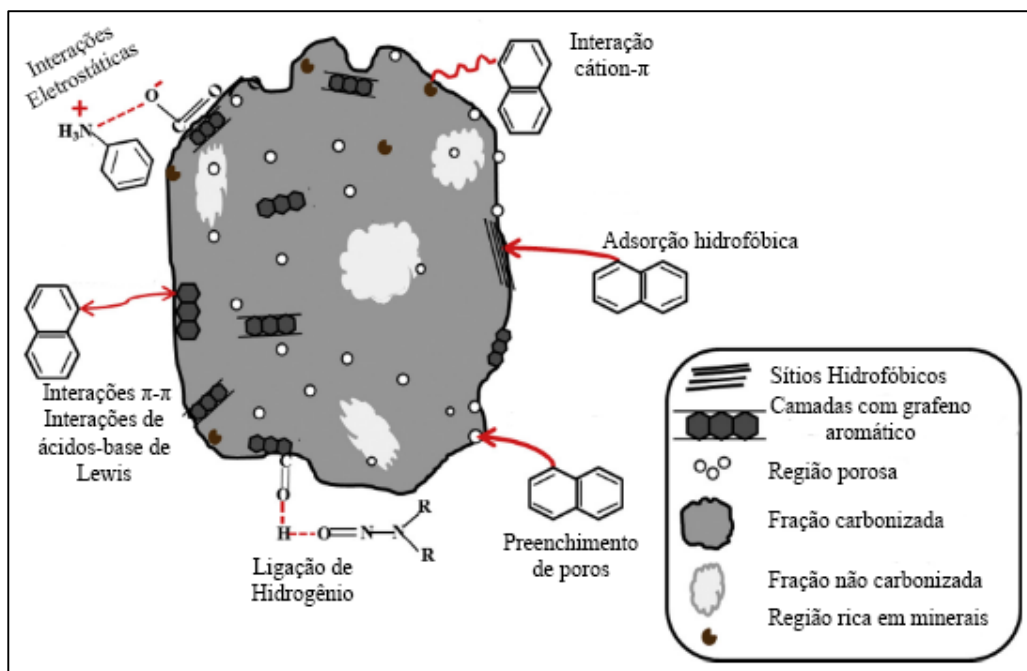
Dentre os materiais de baixo custo que podem ser empregados para a remoção/imobilização de contaminantes em compartimentos aquáticos constam o uso de materiais como carvão ativado, nanotubos de carbono, argila mineral e grafite, como exemplificado por Yadav e colaboradores (2021). Dentre estes tipos de materiais, o *biochar* vêm ganhando destaque pela versatilidade em sua aplicação, sendo amplamente utilizado para remoção de contaminantes de meio aquoso, podendo também ser aplicado como fonte de nutrientes ao solo (TAN et al., 2015).

3.5 Biochar

O *biochar* é um material altamente poroso, rico em carbono podendo conter grupos funcionais oxigenados e material mineral. Este composto pode ser obtido de diversas matérias primas, denominadas de biomassa. Em sua obtenção, a biomassa é submetida ao processo de pirólise, de modo que temperaturas elevadas promovem maior reorganização dos anéis aromáticos dos compostos orgânicos não volatilizáveis e minerais ainda presentes na matéria prima (LEHMANN; JOSEPH. 2015). Entretanto, existem fatores que determinam as

características do carvão a ser obtido, como tipo de biomassa, os processos e principalmente a temperatura, como é apresentado por Tan e colaboradores (2015). Este material vem sendo estudado amplamente e empregado para a remoção de contaminantes, uma vez que ele apresenta certas propriedades físico-químicas que permitem que o contaminante tenha diversas possibilidades de interação com o adsorvente. Os processos da remoção de metais pesados, por exemplo, se associam ao fato de que íons metálicos podem interagir física ou quimicamente com grupos químicos presentes na superfície do *biochar*, como minerais presentes (grupos fosfato, silicato ou carbonato), íons metálicos trocáveis (cálcio, potássio, magnésio, sódio) e metais ligados ao *biochar*. As interações, deste modo, podem ser de natureza eletrostática, por troca iônica, complexação, precipitação ou adsorção física ou química (GWENZI et al., 2017). Quanto a contaminantes orgânicos, a estrutura desses determina diretamente os tipos de interação com o *biochar*. Em relação a ligação com os contaminantes orgânicos, o *biochar* pode promover interações como ligação de hidrogênio, interação dipolo induzido, atrações hidrofílicas ou atração iônica, que pode ser resultado dos efeitos de pH ou de metais no *biochar*, conforme Aryee e colaboradores (2021). A Figura 3 ilustra os tipos de interação propostos pela literatura para contaminantes orgânicos.

Figura 3 – Exemplos de interação contaminante orgânico-*biochar*.



Fonte: Adaptada de Inyang e Dickenson (2015).

Dentre os estudos com o uso de *biochar* como material adsorvente, Haider e colaboradores (2021) estudaram a co-aplicação de *biochar* em associação com microrganismos para o aumento da performance no cultivo de soja e para a remediação de solos contaminados com cádmio. De modo geral, os autores constataram que a aplicação de *biochars* obtidos de palha de milho, excreta de bovinos e de galinhas amenizaram o efeito da contaminação de solos por cádmio, além de terem aplicado o material em associação com o efeito de microrganismos (*Trichoderma harzianum* L. e *Bacillus subtilis* L.), em que observaram aumento na absorção de nutrientes no cultivo de soja.

Xia e colaboradores (2021) buscaram avaliar os efeitos do tempo de colheita e a dessalinização na aplicação de *biochar* de capim-marinho (*Spartina alterniflora*) na remoção de Cádmio (Cd^{2+}). O *biochar* foi obtido da *S. alterniflora* colhida no verão, outono e inverno. A biomassa foi pirolisada para se obter o *biochar*, em que avaliou-se o pH e se caracterizou o material através de análise elementar, área superficial pelo método de adsorção de gás N_2 pelo método Brunauer, Emmett e Teller, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia em infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores constataram que os *biochars* obtidos de matéria prima colhida no verão e dessalinizada, e a colhida no inverno e sem o tratamento de dessalinização apresentaram maiores áreas superficiais, porosidade e capacidade de adsorção de Cd^{2+} , concluindo que, com concentrações na faixa de 1,5 a 3,0% de cloreto presentes na matéria-prima, é possível obter *biochars* com maior área superfície e alto grau de porosidade.

Olu-Owolabi e colaboradores (2021) destinaram seu trabalho para avaliar os potenciais de remoção de ivermectina usando compósitos de caulinita-*biochar* de sementes de mamão (*Carica papaya*) e sementes de pinha. Os compósitos, assim como a caulinita, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, difratometria de raios X e tiveram sua área superficial caracterizada, assim como capacidade de troca catiônica, pH e pH no ponto de carga zero. Em seguida, os autores fizeram um amplo estudo na remoção de ivermectina, avaliando efeitos de pH na remoção, concentração de ivermectina e temperatura do meio reacional. Foi verificado que os adsorventes de caulinita e *biochar* foram mais eficientes em remoção, e a isoterma de adsorção de Freundlich pôde descrever o fenômeno de adsorção ao ser comparado com o modelo de Langmuir, indicando assim a relação complexa entre as moléculas de ivermectina com os adsorventes. Os autores conferiram também que a concentração interfere na adsorção de modo direto,

proporcionalmente, assim como a temperatura. Entretanto, foi constatado que em temperaturas muito altas a adsorção não é favorecida. Como conclusão, os adsorventes de compósitos de caulinita e *biochar* obtiveram os melhores resultados de adsorção, de modo que o compósito de sementes de pinha-caulinita adsorveu $115,8 \mu\text{g g}^{-1}$ e o compósito de semente de mamão-caulinita, $105,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

Wang e colaboradores (2020), por sua vez, investigaram o processo de sorção de atrazina e nicosulfuron aplicando a remediação com *biochar* obtido de casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*). Foram produzidos nove *biochars* pela pirólise de casca de amendoim, nas temperaturas de 300, 450 e 600 °C, explorando tratamentos pós-pirólise, como o tratamento com água, com ácido clorídrico, ou sem tratamento. Os autores caracterizaram os compostos com as técnicas de BET-N₂, FT-IR e EFX (espectroscopia fotoeletrônica de Raios X). A cinética de sorção foi avaliada conforme o modelo de Freundlich e de modo-dual, que descreveram bem o fenômeno. Os mecanismos de sorção propostos para a interação com os contaminantes em questão consideraram a parte hidrofóbica dos *biochars*, de modo que os autores avaliaram a interação entre elétrons π , a interação entre “doadores e receptores de elétrons, ligação de hidrogênio assim como mecanismos de preenchimento de poros. É relatado pelos autores que a presença de cinzas no meio reacional pode apresentar um papel negativo no processo de sorção.

3.5.1 Processos propostos para remoção de contaminantes com *biochar*

O processo de remediação de matrizes aquosas contaminadas, com a aplicação de *biochar*, possui alguns mecanismos propostos para o processo de sorção.

3.5.1.1 Preenchimento de poros

O *biochar*, além de apresentar alto grau de carbonização, é um material de alta porosidade. Esta é caracterizada por uma rede porosa tipicamente composta por microporos, com tamanho inferior a 2nm; mesoporos, com tamanho entre 2–50 nm e macroporos, com porosidade de tamanho superior a 50 nanômetros. O volume de micro e mesoporos são os fatores mais influentes para a imobilização de contaminantes neste mecanismo proposto, conforme Zheng e colaboradores (2013). No caso em *biochars* com baixo teor de material volátil, o mecanismo de sorção por preenchimento de poros é dominante para contaminantes orgânicos (KAOSOZI et al., 2010).

3.5.1.2 Interações de natureza hidrofóbica

O processo de sorção de compostos orgânicos pode também ser feito por processos de interações de porções pouco polares entre o adsorvente e o adsorvato. Inyang e Dickenson (2015) argumentam que, com um *biochar* com baixa oxidação superficial, a interação hidrofóbica é um fator considerável para se estudar os processos de sorção de contaminantes orgânicos de polaridade relativamente baixa, por exemplo.

3.5.1.3 Interações de natureza π -compostos orgânicos

Os processos de imobilização de contaminantes orgânicos também podem acontecer através de interações entre o contaminante e ligações π , uma vez que o resultado da pirólise de biomassa é um material com alto teor de carbono, que pode estar ligado entre si na forma de compostos aromáticos, que por característica, possuem ou existe a possibilidade de formação de ligações π . Este tipo de interação está intimamente relacionado com a capacidade de compostos de caráter aromático de se comportarem como doadores de elétrons, pela presença da ligação π . Um exemplo é o trabalho de Zheng e colaboradores (2013), em que o mecanismo de sorção do contaminante se deu pelas interações entre atrazina e as porções aromáticas do *biochar* aplicado, desenvolvendo assim uma relação entre doadores e aceptores de elétrons. Ainda assim, a presença de minerais em *biochar* como Fe, Mg, K ou Ca podem justificar outro tipo de interação, em que o cátion metálico possa interagir com ligações π presentes na estrutura do contaminante (INYANG; DICKENSON, 2015).

3.5.1.4 Interações intermoleculares: Ligação de Hidrogênio

Contaminantes orgânicos também podem interagir com *biochar* através de ligação de hidrogênio. Uma vez que o *biochar* é composto em sua grande maioria por compostos ricos em carbono, como hidrocarbonetos, existe a possibilidade de interação intermolecular entre átomos de hidrogênio do *biochar* e ligantes eletronegativos presentes em sorvatos orgânicos, como F, Cl, Br, I. Um exemplo é o trabalho de Chen, Zhou e Lin (2015), em que foi aplicado *biochar* de bambu para remoção de N-nitrosodimetilamina em uma solução aquosa. O principal mecanismo de remoção apontado pelos autores foi a de ligação de hidrogênio, no caso a interação dos grupamentos nitrosos do contaminante e grupamentos carbonílicos presentes no *biochar*.

3.5.1.5 Interações de natureza Eletrostática

Outro exemplo de possíveis interações são as de natureza eletrostática. Este tipo de interação é plausível para grupos orgânicos passíveis de sofrerem ionização, tanto para o contaminante quanto para compostos presentes na superfície do *biochar*, de modo que, através deste fenômeno, podem ser desenvolvidas interações de natureza eletrostática entre sorvente-sorvato (ZHENG et al., 2013). Entretanto, este tipo de interação está sujeito a algumas condições, como a afinidade de sorvatos aniônicos por *biochar* com superfície rica em minerais, uma vez que estes podem apresentar cargas positivamente carregadas, além do efeito do pH e da força iônica nas interações eletrostáticas entre *biochar* e o sorvato orgânico (AHMAD et al., 2014).

3.5.2 Casca de Amendoim como biomassa precursora de biochar

Com a problemática de contaminação de compartimentos aquáticos, está intrínseca a questão da ineficiência de métodos convencionais neste processo. Desta maneira, é de grande interesse o desenvolvimento de métodos que, além de serem eficientes, não representem complexidade e sejam financeiramente viáveis. Desta forma, a aplicação de resíduos de origem agrícola para a remediação do ambiente tem ganhado o enfoque de pesquisas destinadas a propostas para a questão de contaminação (KWIKIMA; MATEO; CHEBUDE, 2021). Segundo os autores, o método de destinar resíduos vegetais para o processo de remoção de contaminantes em água, também denominado de biossorção, têm se tornado um método interessante, uma vez que além de apresentar um material com potencial de sorção, é uma alternativa economicamente viável, além de ser *ecofriendly*. Estes materiais têm sido aplicados para a remediação de diversos tipos de contaminantes, como a de metais pesados e a de contaminantes orgânicos. Os autores listam exemplos de biossorvente para a remediação de Cd^{2+} , como cascas de arroz, trigo, amendoim, nozes e resíduos de coco.

Um exemplo de resíduo agrícola utilizado em remediações é a aplicação da casca de amendoim (*Arachis hypogaea*) como biossorvente. O material é composto principalmente por celulose, que contribui para sua natureza cristalina, e além de componentes orgânicos que contribuem para a presença abundante de elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio, a casca de amendoim contém diversos elementos inorgânicos, como Fe, Zn, P, Al, Mg, Cu, Mn, Na, K e Ca. Johnson e colaboradores (2002), buscando elucidar qual era a composição do

material, obtiveram dados referentes a características físico-químicas, representados na Tabela 3, através do uso de técnicas de caracterização de materiais.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas da casca de amendoim.

Parâmetro	Quantidade	Parâmetro	Quantidade
Umidade	8-10%	Celulose	34-45%
Proteínas	6-7%	Solubilidade em [HCl]=0,25M	2,25%
Gorduras	1%	Porosidade	61,70%
Fibra	60-70%	Cinza	2-4%
Lignina	27-33%	Solubilidade em água	0,74%

Fonte: Johnson et al. (2002).

Quanto a presença de compostos inorgânicos, Aryee e colaboradores (2021) apresentam alguns dados, representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagem de compostos inorgânicos na casca de amendoim.

Composto	Porcentagem (%)
CaO	45,81
Fe ₂ O ₃	5,27
MgO	5,48
SiO ₂	25,5
CuO	0,104
K ₂ O	2,63
Al ₂ O ₃	2,42

Fonte: Adaptada de Aryee et al. (2021).

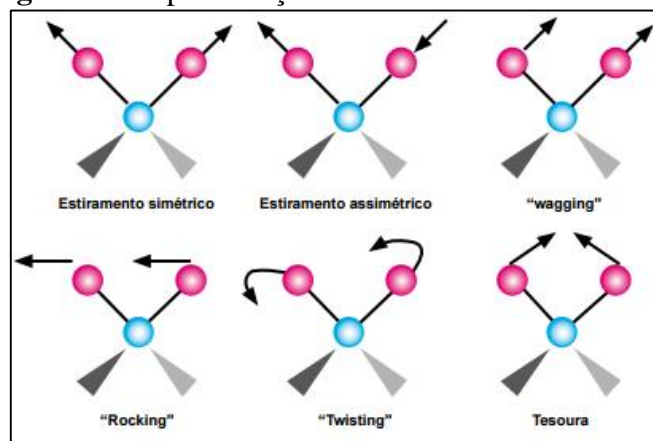
A aplicação deste material para a remoção de contaminantes em soluções aquosas está intimamente relacionada com suas características quanto material, como porosidade, área superficial, densidade e quantidade de sítios de adsorção, conforme Akcali, Ince e Guzel (2006). Entretanto, assim como na aplicação de outros materiais, a literatura também propõe métodos de modificação destes rejeitos para aplicação em remediação de água contaminadas. O objetivo se dá pelo aprimoramento de algumas de suas capacidades de remoção de contaminantes, que pode variar conforme o tipo de composto a ser imobilizado. Aryee e colaboradores (2021) apresentam que podem ser feitas modificações na casca de amendoim com pré-tratamentos ácidos, básicos ou a síntese de compostos como *biochar*. Uma vez que a produção de amendoim está intimamente relacionada com a geração deste resíduo, a escolha da biomassa tomou como base a classificação do Brasil quanto a produção mundial. De acordo com o Departamento de Agricultura norte americano, o país ocupa a posição de 13º no ranking de produção mundial de amendoim (USDA, 2021).

3.5.3 Caracterização de Materiais Adsorventes

3.6.5.2 Análise por FTIR

A caracterização através da aplicação de espectroscopia na região do infravermelho (*infrared*, de abreviação IR, do inglês) é essencial para que se saiba a presença de grupos orgânicos na amostra a ser analisada. Este tipo de análise é baseado na resposta que as ligações químicas têm quando é incidida radiação na faixa do infravermelho, gerando modos vibracionais (CANEVAROLO, 2017). Basicamente, os modos vibracionais correspondem ao grau de distorção das ligações químicas, que com a aplicação da Transformada de Fourier (*Fourier Transform*, inglês) são detectados neste tipo de equipamento. Um esquema dos modos vibracionais estão representados na Figura 4.

Figura 4 - Representação dos modos vibracionais em IV.



Fonte: Nascimento e colaboradores (2020).

Desta forma, é necessário salientar que cada molécula tem, para cada tipo de vibração nas ligações químicas, um modo vibracional característico. Em relação a materiais lignocelulósicos, existem bandas relatadas na literatura correspondentes às vibrações de estiramento axial O-H; o estiramento de ligações –CH; vibrações características de aldeídos e cetonas; vibrações características da carbonila de ácidos carboxílicos e ésteres; vibrações características de deformação axial C-N e C-O, além de bandas características de estruturas de polissacarídeos (NASCIMENTO et al., 2020).

3.6.5.3 Análise por difração de raios X

O uso da difração de raios X para a caracterização, por sua vez, fornece informações sobre o arranjo cristalino ou amorfo de compostos. Esta técnica se baseia no fenômeno de

difração dos raios X ao interagirem com os elétrons dos elementos químicos que compõe a amostra, resultando em um difratograma de raios X. Através da técnica, é possível identificar as fases cristalinas, espessura da parede de poros além da configuração das células unitárias do composto. O tamanho médio dos cristalitos pode ser calculado através da Equação de Scherrer, escrita na Equação 1.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (Eq. 1)$$

Em que λ se dá pelo comprimento de onda dos raios X; θ o ângulo de Bragg; β a largura a meia altura; K é o valor de uma constante que depende da forma do arranjo cristalino, da simetria e do tipo de reflexão. O comportamento cristalino pode ser avaliado através da relação linear representada na Equação 2.

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin(\theta) \quad (Eq. 2)$$

Neste caso,

D é o tamanho de cristalito;

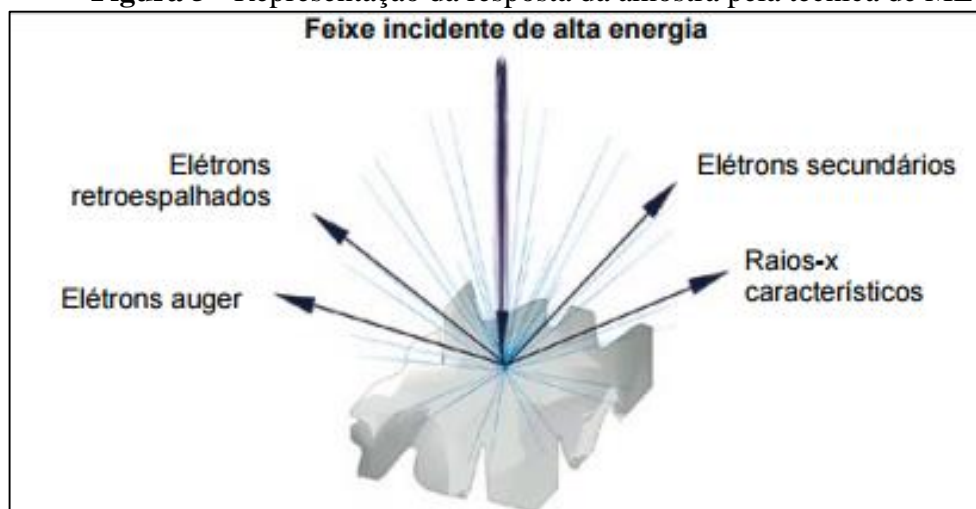
ε é a microdeformação.

Com materiais de baixa ordem cristalina, como é característico de materiais lignocelulósicos, é possível identificar picos característicos referentes a estas matérias, em difratogramas. (RIBEIRO; SASAKI; VASCONCELOS, 2020).

3.6.5.4 Caracterização por MEV-EDS

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer informações importantes sobre o arranjo do sólido a ser caracterizado, como a composição, a topografia, textura, formato tridimensional e características de sua superfície. A técnica utiliza da emissão de um feixe de elétrons que interage com a superfície do sólido, pode ser ilustrada pela Figura 5.

Figura 5 - Representação da resposta da amostra pela técnica de MEV.



Fonte: Nascimento e colaboradores (2020).

O detector por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) pode ser acoplado à câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura. Ele mede a energia associada aos elétrons e, como os elétrons de átomos diferentes possuem características energéticas diferentes, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes na superfície analisada. A homogeneidade da superfície pode ser analisada também, que permite também se verificar configuração e formação de poros.

3.6 Validação de métodos analíticos

A validação de métodos analíticos tem a importante função de determinar uma faixa de confiabilidade de um método analítico. Ela se trata de uma sequência de etapas que verificam a um método analítico quais parâmetros são atendidos, conferindo assim graus de confiabilidade ao método.

O Ministério da Saúde (2017), através da Resolução da Diretoria Colegiada 166 (RDC166) determina que “A validação deve demonstrar que o método analítico produz resultados confiáveis e é adequado à finalidade a que se destina, de forma documentada mediante critérios objetivos”. De modo que um método novo, não catalogado e reconhecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) necessita de uma validação analítica, conforme os parâmetros técnicos necessários.

Com relação a métodos cromatográficos, a resolução RDC-166 (BRASIL, 2017) reafirma os parâmetros e pontuações dos critérios predeterminados pela resolução ANVISA RE

nº 899 de 2005, e o documento do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) DOQ-CGRE-008 de 2003. Os critérios para validação conforme os órgãos são: seletividade, linearidade, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e robustez (PRESOTO; DE ALMEIDA-MURADIAN, 2008; RIBANI et al., 2004).

3.6.1 *Linearidade*

A validação da linearidade de um método analítico, em suma, corresponde a capacidade da resposta na análise química ser proporcional à concentração do analito de interesse. Esta resposta proporcional pode ser verificada apenas dentro de uma faixa específica da relação “resposta x concentração”, que determina a faixa de trabalho, conforme Ribani e colaboradores (2004), pautados nos parâmetros determinados pela Resolução do Ministério da Saúde, a RDC 166 (2017). A avaliação da linearidade do método se dá pela análise da proximidade que esta curva obtida pela relação “sinal x concentração”, denominada também de curva analítica, tem para com uma reta. A determinação da linearidade para uma análise, por corresponder à uma faixa em que a resposta “sinal x concentração” é próxima a uma relação linear, gera a equação de uma função afim, como representado pela Equação 3.

$$y = mx + q \quad (EQ.3)$$

No qual,

y corresponde ao sinal ou a resposta;

x é a concentração do composto químico de interesse;

m é o coeficiente angular;

q é o coeficiente linear.

É possível ainda, conforme Harris (2008), calcular os coeficientes da curva através da Equação 4.

$$m = \frac{n\sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n\sum(x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (EQ.4)$$

Uma outra medida referente a reta, comumente empregada para se avaliar a linearidade de uma reta é o cálculo de seu coeficiente de determinação (R^2), que pode ser calculado a partir da Equação 5.

$$R^2 = \frac{[\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 \Sigma(y_i - \bar{y})^2} \quad (EQ. 5)$$

Em que,

\bar{x} é a média dos valores medidos referentes a x;

\bar{y} é a média dos valores y;

R^2 é o coeficiente de determinação.

O nível de proximidade do coeficiente R^2 de 1,0 irá determinar uma proximidade dos pontos à reta elucidada pela Equação 3, de modo que quanto mais próximo o resultado do coeficiente de determinação estiver do valor unitário, menor é o percentual de variação dos dados experimentais (RIBANI, et al., 2004). A linearidade ainda pode ser verificada com o cálculo do coeficiente de regressão R, sendo a raiz quadrada de R^2 , em que a proximidade de 1,0 ou 1,0 indica a correlação entre as variáveis, adequando-se assim a uma reta.

A RDC 166 (BRASIL, 2017), o INMETRO (2003) e a ANVISA (2003) determinam faixas de trabalho para a validação da linearidade do método. O primeiro recomenda um coeficiente de determinação com valor acima de 0,90; o segundo, um valor para o coeficiente de determinação igual a 0,99 (ARAGÃO; VELOSO; ANDRADE, 2009).

3.6.2 Robustez

De acordo com o INMETRO (2003), a validação da robustez tem por finalidade avaliar a sensibilidade do método analítico frente a pequenas mudanças em sua metodologia. Um método considerado robusto não é afetado por uma pequena alteração de seus parâmetros. No caso de métodos cromatográficos, como na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC, em inglês), a robustez pode ser avaliada com pequenas variações, como a variação em ± 2 % dos constituintes da fase móvel; variação em $\pm 0,1$ do pH da fase móvel; ± 5 °C da temperatura da coluna (RIBANI et al., 2004).

3.6.3 Precisão

A avaliação da precisão de uma metodologia analítica está relacionada com o grau de dispersão de medidas independentes de uma mesma amostra, em condições definidas (RIBANI et al., 2004). Para que o grau de dispersão seja avaliado, a precisão de métodos analíticos está intrinsecamente relacionada com o cálculo do desvio padrão (s), que pode ser relacionado com a média das medidas através do cálculo do desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV), como ilustram as Equações 20 e 21. (ANVISA, 2004; ARAGÃO; VELOSO; ANDRADE, 2009).

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (EQ. 20)$$

$$DPR(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (EQ. 21)$$

No qual,

\bar{x} é a média das medidas;

x_i é o valor de uma medida;

$n - 1$ representa os graus de liberdade do sistema.

O CV apresenta a relação inversamente proporcional à precisão de medidas. Entretanto, ao se trabalhar com concentrações baixas de analito, o CV apresenta um crescimento (HARRIS, 2008). Desta forma, deve ser considerado também a aplicação da Equação da *Curva de Horwitz*, que redefine o CV considerando o efeito de concentrações baixas, como representa a Equação 6.

$$CV(\%) = 2^{(1-0,5 \times \log C)} \quad (EQ. 6)$$

Onde,

C é a fração do analito presente na amostra.

Desta maneira, como ainda discorre o autor, a Curva de Horwitz pode prever variações das medidas independentes quando a concentração do analito é baixa. No caso de concentrações em 1 parte por milhão, a curva consegue prever um desvio de aproximadamente 16%. No caso de análises com soluções em concentração traço (menor que 100 partes por milhão), a curva prevê um desvio aceitável de 20% (RATH et al., 2008).

Em termos práticos, a precisão pode ser conferida de diversas formas, como a repetitividade, a precisão intermediária e reprodutibilidade. Entretanto, devem ser considerados aspectos estatísticos, em que a validação do método deverá ser pautada. Para isso, são aplicados testes estatísticos de hipótese, uma vez que esta ferramenta permite, com um nível de confiança pré-definido, sustentar a veracidade de dados (INMETRO, 2003). Os testes empregados são os testes F e o teste de *t-Student*, como representam as Equações 23 e 24.

$$F_{calculado} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (EQ. 23)$$

Em que,

s_A^2 é o desvio padrão das medidas realizadas pelo primeiro analista;

s_B^2 é o desvio padrão das medidas realizadas pelo segundo analista.

O teste F avalia a razão das variâncias, de modo que, por convenção, a maior variância deve ser denominada de s_A^2 . Para o teste de hipóteses, são comparados os valores de $F_{calculado}$ com um valor $F_{tabelado}$, tabelado conforme os níveis de confiança. Ao se definir as hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_i), o teste de hipótese pode rejeitar a primeira, com um conjunto estatístico de confiança, ou não apresentar um conjunto de dados estatísticos suficientes para esta rejeição (TRIOLA, 1999). Em suma, para avaliação da precisão em termos de variância, se $F_{calculado} > F_{tabelado}$, não é possível rejeitar a hipótese nula, o que significa que a comparação de duas medidas da mesma amostra apresentam diferença estatisticamente significativa entre elas; se $F_{calculado} < F_{tabelado}$, por outro lado, é possível afirmar que as duas medidas não apresentam diferença estatística entre si (RIBANI et al., 2004). O teste *t-Student* é outra ferramenta estatística para avaliação da dispersão de dados, sendo um teste de hipóteses que considera os valores de médias amostrais (TRIOLA, 1999).

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (EQ. 24)$$

Onde,

μ é o intervalo de confiança referente à média real;

\bar{x} é a média estimada da amostra;

t é o valor do teste *t-Student*;

n é o número de medições.

Assim como o teste F, aplicado ao teste de hipóteses, ao se definir as hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_i), deve ser analisado o valor de $t_{calculado}$ e $t_{tabelado}$. No caso de médias independentes, o valor de $t_{calculado}$ deve ser calculado pela Equação 7, sendo que esta considera um desvio padrão $s_{agrupado}$, como representa a Equação 8.

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{s_{agrupado}} \sqrt{\frac{n_x \times n_y}{n_x + n_y}} \quad (EQ. 7)$$

$$s_{agrupado} = \sqrt{\frac{s_x^2(n_x - 1) + s_y^2(n_y - 1)}{n_x + n_y - 2}} \quad (EQ. 8)$$

Em que,

s_i^2 é a variância das amostras;

n_i é o número de observações.

Os graus de liberdade a serem considerados para análise se referem ao termo $n_x + n_y - 2$. Semelhante ao teste F, as hipóteses elaboradas de forma que com o valor de $t_{calculado} > t_{tabelado}$, para nível de confiança de 95%, as médias são diferentes estatisticamente; com o valor de $t_{calculado} < t_{tabelado}$, os resultados são considerados estatisticamente semelhantes.

3.6.4 Exatidão

A exatidão tem por finalidade validar a “proximidade do valor verdadeiro”, conforme Harris (2008). Ainda conforme o autor, existem diversas maneiras para se verificar a exatidão:

- A análise de *material de referência-padrão* em uma matriz semelhante à amostra a ser analisada;
- Comparação de resultados de dois ou mais métodos analíticos diferentes, em que estes devem concordar dentro dos limites de precisão esperada de cada método;
- Análise de um branco “contaminado” com uma concentração conhecida do analito, sendo que a matriz deve ser o mesmo analito. Normalmente são empregadas análises em três níveis de concentração, realizadas em triplicata, varrendo a faixa de 0,5 a 1,5 vezes o valor esperado da concentração da amostra.

- Análise de ensaios realizados através da adições de padrão do analito à amostra desconhecida.

Uma vez que os materiais de referência não cobrem a vasta gama de analitos, o método mais utilizado para se verificar a exatidão é o de adições-padrão, que são avaliados através da recuperação do analito (R_e), cujo o cálculo está representado na Equação 9.

$$R_e(\%) = \frac{x_{estimado} - x_{real}}{x_{real}} \times 100 \quad (EQ. 9)$$

Em que,

$x_{estimado}$ é o valor estimado ou a média dos valores obtidos;

x_{real} é o valor real.

Os valores de recuperação são considerados aceitáveis quando R_e resulta na faixa entre 60-115%, em relação a concentrações iguais ou superiores à 10^{-6} , e R_e 40-120% para concentrações iguais ou maiores a 10^{-7} (BRITO, et al., 2003).

3.6.5 Limite de Detecção (LD)

A avaliação do LD, conforme Harris (2008), busca avaliar a menor quantidade do composto de interesse que se diferencie “significativamente” de um controle negativo, de modo que o limite corresponde a menor concentração do analito detectado no método, mas não necessariamente mensurável pelo mesmo. Existem três maneiras de se chegar ao valor do LD, como é listado por Ribani e colaboradores (2004).

3.6.5.1 Método baseado em parâmetros da curva analítica

Este método leva em consideração a equação da reta, relacionada com a linearidade do método. Desta forma, a Equação 10 representa o cálculo de LD.

$$LD = 3,3 \frac{s_y}{S} \quad (EQ. 10)$$

Em que,

s_y é o desvio padrão estimado da resposta analítica, que pode ser calculado pela Equação 11 e 12;

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}} \quad (\text{EQ. 11})$$

$$d_i = y_i - y = y_i - mx_i + q \quad (\text{EQ. 12})$$

Onde,

m é o coeficiente angular da curva analítica.

s_y é a estimativa do desvio padrão da resposta;

S é a sensibilidade da curva analítica (representada pelo coeficiente angular, m);

y_i é valor da variável estimada;

y é valor da variável real;

x_i é valor da variável estimada;

d_i é o desvio vertical;

$n - 2$ é o termo correspondente aos graus de liberdade.

Para se obter os dados requeridos neste método, aconselha-se o uso de *softwares* como Microsoft Excel[®] ou Microcal Origin[®].

3.6.5.2 Método visual

O método é utilizado para a determinação do LD quando há a adição de concentrações conhecidas do analito, de modo que seja possível a distinção entre o sinal analítico e o sinal do ruído através da visualização da menor concentração detectável.

3.6.5.3 Método da relação sinal-ruído

Esta metodologia tem sua aplicação restrita a procedimentos que mostram o ruído da linha de base. Desta forma, a determinação da relação sinal-ruído é feita com a comparação entre as medições do sinal analítico de soluções com baixa concentração do analito e a resposta analítica de um controle (matriz sem o composto de interesse). A razão sinal-ruído de 3:1 ou 2:1 são proporções aceitas para a estimativa do LD (RIBANI et al., 2004).

3.6.6 *Limite de Quantificação (LQ)*

A validação do Limite de Quantificação consiste na avaliação da menor quantidade passiva de detecção com um nível de precisão e exatidão aceitáveis, conforme Harris (2008). A verificação do LQ utiliza dos mesmos critérios no procedimento para o LD, porém com uma razão sinal-ruído com proporção de 10:1. Esta verificação também pode ser feita com parâmetros da curva analítica, como ilustra a Equação 13.

$$LQ = 10 \times \frac{S_y}{S} \quad (EQ. 13)$$

3.6.7 *Seletividade*

A seletividade de um método cromatográfico tem a finalidade de se avaliar a distinção dos sinais analíticos produzidos em uma amostra complexa, que podem interferir na sua determinação. (ANVISA, 2004). Desta maneira, é garantido pela seletividade que o sinal de resposta seja exclusivamente do analito, tornando esta etapa extremamente determinante para a determinação de outras etapas de validação, conforme Ribani e colaboradores (2004).

Os autores pontuam que uma maneira de se verificar a seletividade de um método é a comparação direta de uma amostra livre do composto químico em estudo, denominado de controle do método, com uma matriz fortificada com o analito, em que, em métodos de separação, não deve haver entre o controle e a matriz fortificada respostas em um tempo de retenção semelhante ao da substância em estudo.

4. Materiais e métodos

4.1 Obtenção e caracterização do *biochar*

Uma vez que são relatadas na literatura diversas temperaturas de pirólise, tratamentos, tempos de pirólise, matérias primas, optou-se por explorar estes fatores, aplicando a metodologia de experimento *Box-Behnken*, considerando as variáveis da Tabela 5.

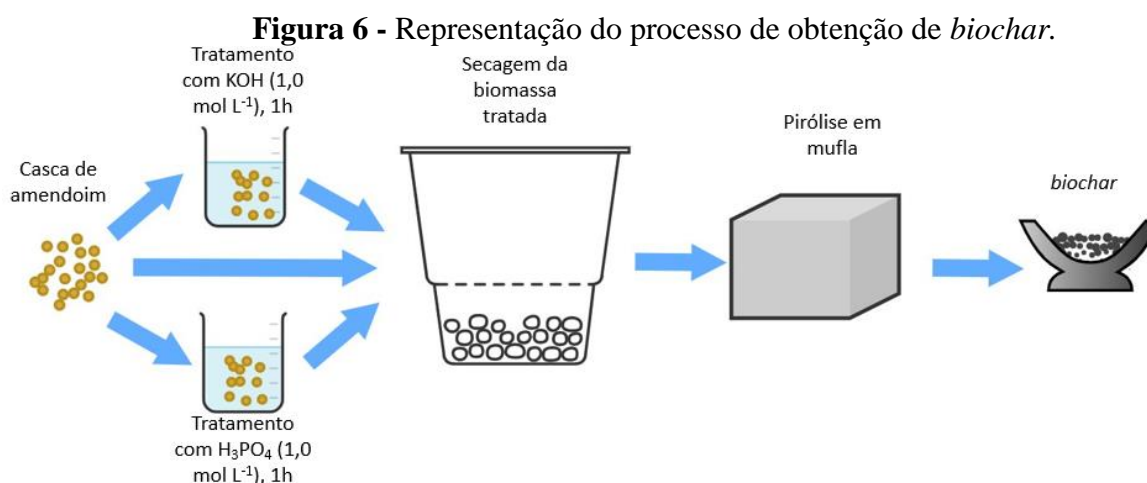
Tabela 5 - Parâmetros do planejamento experimental *Box-Behnken*.

Código no planejamento	Temperatura de pirólise (°C)	Tempo de pirólise (h)	Pré-tratamentos
-1	300	2h	H ₃ PO ₄ (1,0 mol L ⁻¹ ; 1h)
0	400	3h	Sem tratamento
+1	500	4h	KOH (1,0 mol L ⁻¹ ; 1h)

Fonte: Próprio autor (2021).

A obtenção dos materiais foi realizada com a massa aproximada de 30g de casca de amendoim da espécie *Arachis hypogaea* L, obtidas de resíduos do mercado municipal de Itajubá, Minas Gerais. Para a escolha dos pré-tratamentos foram selecionados tratamentos da biomassa com ácido e com base. Foram selecionados tratamentos para a biomassa com ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de potássio (KOH), em que a casca de amendoim seguiu para os tratamentos sem quaisquer tratamento mecânico como maceração ou trituração.

O procedimento de tratamentos se deu pelo contato da biomassa com uma solução de concentração 1,0 mol L⁻¹ por 1h, seguido de um processo de secagem e um posterior processo de pirólise. Os *biochar* sem pré-tratamento foram obtidos através da pirólise direta da casca de amendoim. Os processos de obtenção do material estão representados na Figura 6.



Fonte: Autor próprio (2022).

O resultado do planejamento experimental considera a combinação de nove variáveis combinadas de 3 em 3 com a repetição do experimento de nível 0, resultando em 15 experimentos propostos, como consta na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado do planejamento experimental.

Experimento	Temperatura de pirólise	Tempo de pirólise	Pré-tratamentos
1	-1	+1	0
2	-1	-1	0
3	0	+1	-1
4	+1	-1	0
5	+1	0	-1
6	-1	0	+1
7	0	0	0
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	+1
12	0	0	0
13	-1	0	-1
14	0	0	0
15	+1	+1	0

Fonte: Autor próprio (2021).

Dos *biochars* obtidos do planejamento, é possível notar que os tipos de material sugeridos no planejamento contam com variações em termos de temperatura, tempo e no processo de tratamento da biomassa (como sendo pré-tratada com ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou sem nenhum tratamento prévio de biomassa). Também é possível observar que há três obtidos nas mesmas condições, correspondendo aos experimentos de ponto central, com temperatura de 400 °C, obtido por 3h de pirólise e sem pré-tratamento (experimentos 7, 12 e 14).

A caracterização dos materiais foi feita através de Espectroscopia na faixa de Infravermelho, Microscopia Eletrônica; Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difração de raios X. As caracterizações foram realizadas com amostragens agrupadas dos *biochars* pré-tratados e sem tratamento, gerando-se assim 3 amostragens: Amostragem sem pré tratamento (BC); Amostragem de *biochars* de casca de amendoim pré-tratada com H₃PO₄ (1,0 mol L⁻¹) (BCA); Amostragem de *biochars* de casca de amendoim pré-tratada com KOH (1,0 mol L⁻¹) (BCB).

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

Para a caracterização do material obtido dos ensaios de pirólise, utilizou-se o espectrômetro na faixa de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com modulo acoplado de reflexão total atenuada (ATR), modelo PerkinElmer Spectrum 100®, presente na Central Analítica do Centro de Estudos em Química (CEQ) da Universidade Federal de Itajubá. As amostras de BC, BCA e BCB foram previamente maceradas com almofariz e pistilo de ágata, até que o tamanho de partícula reduzisse macroscopicamente a um pó fino uniforme. A varredura em infravermelho foi feita com a resolução de 4 cm^{-1} com 32 escaneamentos, na faixa de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

4.1.2 Difração de Raios X

Para que fossem analisados estruturas e arranjos cristalinos nos materiais, esses foram caracterizados pela técnica de Difração de raios X, em um difratrômetro X'pert PRO PANalytical®, do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de Itajubá. A metodologia selecionada baseou-se no método utilizado por Tomul e colaboradores (2020), com o uso de 40 kV de voltagem e 40 mA de corrente. A faixa de varredura foi realizada com a variação angular de 10 a 90°, com o passo de 10° por minuto.

4.1.3 Análise Termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica, o material obtido foi analisado por um analisador térmico Shimadzu TG-50® do Laboratório de Alta Tensão (LAT) da Universidade Federal de Itajubá, em que foram categorizados três amostras: casca de amendoim pré-tratada com H_3PO_4 e KOH; casca de amendoim *in natura*. A metodologia escolhida foi baseada na utilizada por Wang e colaboradores (2020), em que foi analisada uma variação de 20 – 800 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Com a finalidade de se verificar a morfologia estrutural da superfície dos *biochars*, o material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva – do inglês Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), no equipamento Carl Zeiss EVO-MA 15® do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de Itajubá. As informações morfológicas foram

fornecidas por MEV, uma vez que informações semi quantitativas de distribuição elementar na superfície do composto pôde ser fornecido por EDS. As ampliações selecionadas foram de 1000 e 4000 vezes.

4.2 Otimização das condições cromatográficas

As condições cromatográficas foram otimizadas baseadas nas condições propostas por Costa e Netto (2012). Os autores analisaram a presença de ivermectina utilizando HPLC, com o módulo com detector de arranjo de diodos (DAD), o que resultou em alguns comprimentos de onda de interesse, como 238, 246, 254 e 260 nm. Os autores utilizaram a eluição em modo gradiente, variando-se a composição de água e metanol, das proporções 50:50 para 100:0, utilizando uma coluna C₈ para a separação. Baseando-se nestas condições, foram injetadas soluções do analito, com concentração 5 mg L⁻¹ em água (H₂O), metanol (meOH) e acetonitrila (ACN), dispostas em vials diferentes para as análises, no cromatógrafo líquido de alta eficiência Agilent Infinity Series 1200[®]. Como resultado deste teste preliminar, a situação que melhor apresentou um sinal para IVM foi com ACN como solvente para a solução estoque. Desta maneira, as condições cromatográficas para a resposta deste sinal, que também foram adotadas para as análises neste trabalho, podem ser representadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições cromatográficas otimizadas para determinação de IVM.

Parâmetro	Condição
Coluna cromatográfica	Zorbax SB-C8
FM (modo isocrático)	ACN:H ₂ O (90:10 v/v)
Vazão	0,200 mL.min ⁻¹
Volume de injeção	10 µL
Temperatura da coluna	40 °C
Tempo de corrida	20 min
Comprimento de Onda (detector UV-Vis)	λ = 246 nm

Fonte: Adaptada de Costa e Netto (2012), Olu-Owolabi e colaboradores (2020).

4.3 Validação da Metodologia Analítica

A validação da metodologia cromatográfica foi feita considerando os parâmetros baseados em diretrizes propostos pela resolução RDC 166 (BRASIL, 2017) ANVISA (2004);

INMETRO (2003); Ribani e colaboradores (2004) e Harris (2008), sendo avaliados critérios como seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez.

4.3.1 Seletividade

Para avaliação da seletividade do método, foi preparada uma solução de concentração de 1,0 mg L⁻¹ de IVM em ACN partindo da diluição de seu estoque de 100 mg L⁻¹. Desta maneira, a seletividade abordou a comparação entre o cromatograma resultante desta solução com um ensaio obtido utilizando-se apenas com ACN e *biochar*, para verificar se algum tipo de interferente nas matrizes pode eluir no mesmo tempo de eluição do analito de interesse.

4.3.2 Linearidade

Para a avaliação da linearidade do método, adotou-se do método de padrão externo, através da diluição de uma solução estoque do analito (100 mg L⁻¹ em ACN). As soluções obtidas foram de concentrações de 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mg L⁻¹ preparadas em ACN e água, de proporção 90:10 (v/v). Os dois pontos mais diluídos foram selecionados para que também fossem avaliados os limites de quantificação e detecção. Para a construção da curva de linearidade, as amostras foram analisadas em triplicatas no cromatógrafo líquido de alta eficiência. Os dados foram tratados através do *Software* Microsoft Excel[®], podendo mostrar a equação de reta obtida e o fator R².

4.3.3 Precisão

Para a avaliação da precisão, foram preparadas 10 soluções de Ivermectina em ACN com a concentração de 1,0 mg L⁻¹. No entanto, o preparo destas soluções foi realizado por dois analistas diferentes, e levados para a análise cromatográfica. Os dados gerados foram estatisticamente avaliados, através dos desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV), ainda sendo aplicados os testes *t-Student* e teste de hipótese F, ambos com 95% de nível de confiança, para avaliação da precisão.

4.3.4 Exatidão

A análise da exatidão foi realizada considerando-se ensaios de recuperação analítica. Foram preparadas soluções em triplicata de concentrações 0,1, 1,0 e 6,0 mg L⁻¹ de IVM em

ACN. Em cada nível de concentração, foi avaliada a recuperação (R_e), que é obtida com base na curva de calibração do método.

4.3.5 Limite de detecção

O limite de detecção foi determinado através da metodologia visual apresentado por Ribani e colaboradores (2004). Desta forma, o limite é determinado quando a razão entre a altura do pico do analito e o ruído de maior pico, mais próximo do tempo de retenção, obedece a razão de 3:1.

4.3.6 Limite de Quantificação

O limite de quantificação foi determinado através do método visual apresentado por Ribani e colaboradores (2004). Por este método, a razão entre a altura do pico do analito e do ruído de maior pico deve seguir a proporção de 10:1.

4.3.7 Robustez

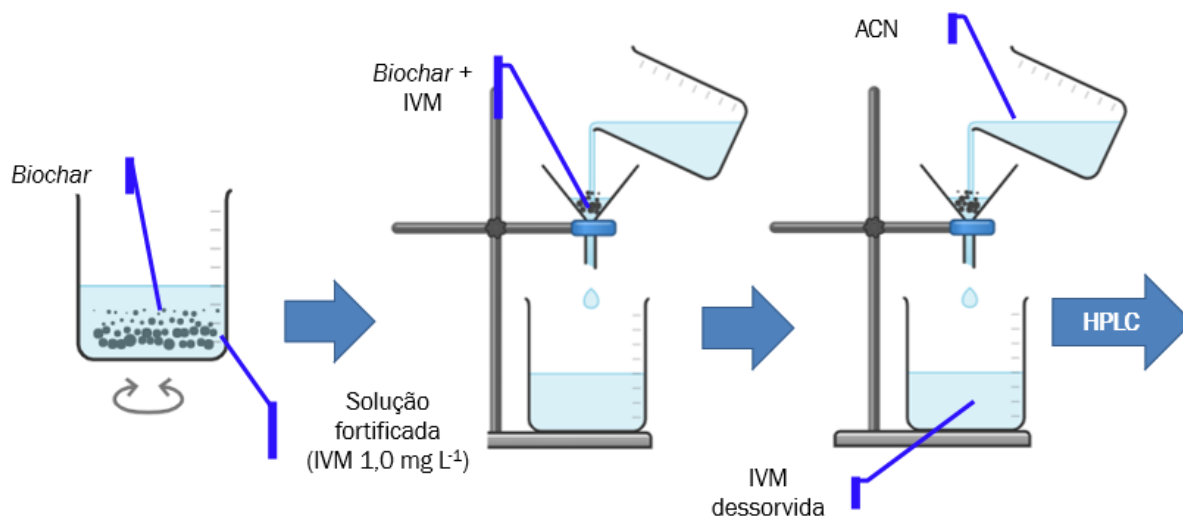
Para avaliação da robustez, foi preparada uma solução com concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ do analito em ACN. Para a avaliação deste critério, foram considerados quatro condições cromatográficas: vazão, temperatura da coluna cromatográfica, comprimento de onda do detector, proporção na fase móvel. Desta maneira, através da variação em $\pm 5\%$ das condições cromatográficas mencionadas anteriormente, buscou-se averiguar a robustez do método cromatográfico.

4.4 Ensaios de Remoção

Com o intuito de se avaliar a remoção de IVM em água, a solução para o ensaio foi feita partindo-se da dissolução de 1 mL da solução estoque, de concentração 100 mg L^{-1} em ACN, em 100 mL de água destilada. Uma vez que a solubilidade do composto em água é de 4 mg L^{-1} , a concentração da solução para a remoção foi elaborada dentro dos limites de sua solubilidade em meio aquoso, sendo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Estipulou-se a massa de *biochar*, para ensaios de 0,10 g. Essa massa foi adicionada ao sistema que ficou sob agitação constante após a adição durante 30 minutos. Após esse tempo o experimento se segue: em um primeiro momento, a solução foi filtrada com funil de Büchner com vidro sinterizado de porosidade nº 3, separando-se a fase aquosa da fase sólida; em um segundo momento foi realizada a extração da ivermectina adsorvida no *biochar*, com a aplicação de 10 mL de ACN no processo, de modo

que foi feita a concentração em 10 vezes da solução com o analito, chegando em 10 mg L^{-1} em ACN; por fim é feita a filtração da solução em ACN resultante em vials e segue-se para a análise cromatográfica. O procedimento está esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Esquematização dos experimentos de remoção de IVM em solução aquosa.



Fonte: Autor próprio, 2022.

5. Resultados e discussões

5.1 Obtenção e caracterização do sólido

As amostras de *biochar* obtidas provenientes do planejamento experimental podem ser classificadas conforme os pré-tratamentos da biomassa, como representado na Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação dos *biochars* resultantes do planejamento experimental Box-Behnken classificados quanto ao tratamento da biomassa.

Experimento	Parâmetros de pirólise	Pré-tratamentos
3	(400 °C, 4h)	Tratamento com H ₃ PO ₄
5	(500 °C, 2h)	
9	(400 °C, 2h)	
13	(400 °C, 3h)	
6	(300 °C, 3h)	Tratamento com KOH
8	(500 °C, 3h)	
10	(400 °C, 2h)	
11	(400 °C, 4h)	
1	(300 °C, 4h)	Biomassa sem tratamento
2	(300 °C, 2h)	
4	(500 °C, 2h)	
7	(400 °C, 3h)	
12	(400 °C, 3h)	
14	(400 °C, 3h)	
15	(500 °C, 4h)	

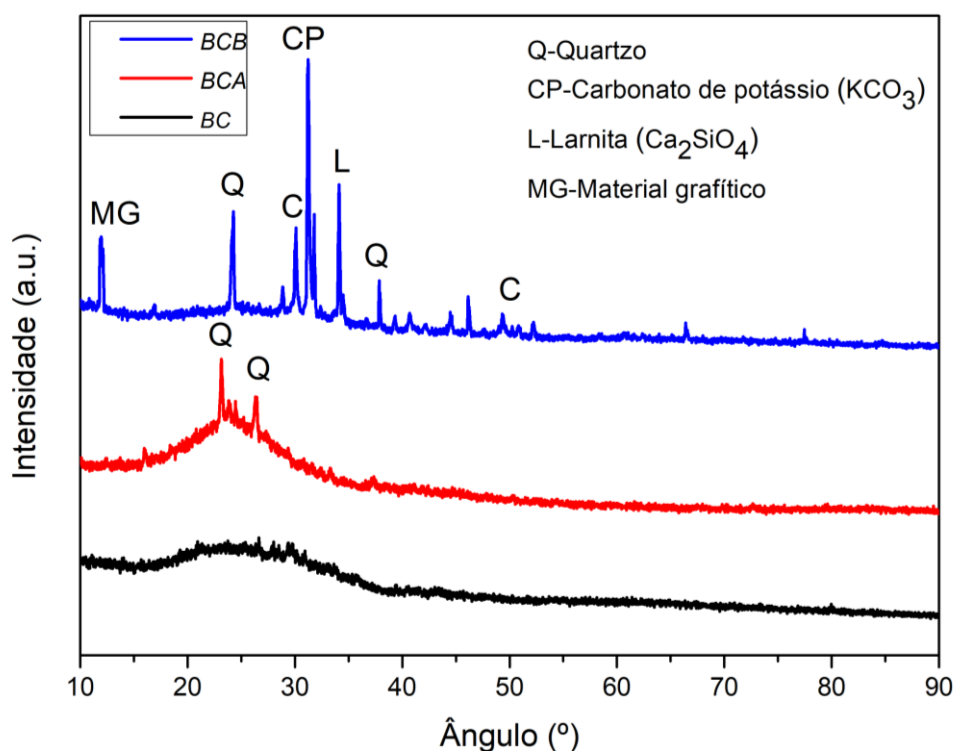
Fonte: Autor próprio (2021).

Partindo-se do agrupamento das amostras com relação ao tratamento da biomassa, chegaram-se à três pools de amostras, BC (referente aos *biochars* com biomassa sem tratamento), BCA (*biochars* obtidos de biomassa tratada com H₃PO₄) e BCB (*biochars* obtidos de biomassa tratada com KOH). Com as amostras de BC, BCB e BCA foram feitas as análises para caracterização do material antes do procedimento de remoção de IVM.

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos pela caracterização por DRX estão representados na Figura 9.

Figura 8 - Difratograma das amostras de biochar agrupadas segundo o pré-tratamento da biomassa BC (sem tratamento), BCA (com tratamento ácido) e BCB (com tratamento alcalino).



Fonte: Autor próprio, 2022.

Das respostas apresentados na figura, a amostra de BC demonstra um difratograma característico de estruturas amorfas. A amostra de BCA, cuja biomassa foi pré tratada com ácido fosfórico ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), apresentou picos em (2θ) com valores de $23,15^\circ$ e $26,30^\circ$, característicos da presença de quartzo (SiO_2), como caracterizam Das e colaboradores (2021) e Zhang e colaboradores (2021). A amostra de BCB foi a que apresentou mais picos característicos de arranjos cristalinos; a região de $11,93^\circ$ pode ser associada, conforme Johra, Lee e Jung (2014) à materiais de característica grafitica (MG), como o óxido de grafeno. Os sinais em $24,24^\circ$ e $37,85^\circ$ podem ser atribuídos à sinais característicos de quartzo (Q), mineral formado por dióxido de silício, conforme Das e colaboradores (2021) e Ahn (2012); os picos

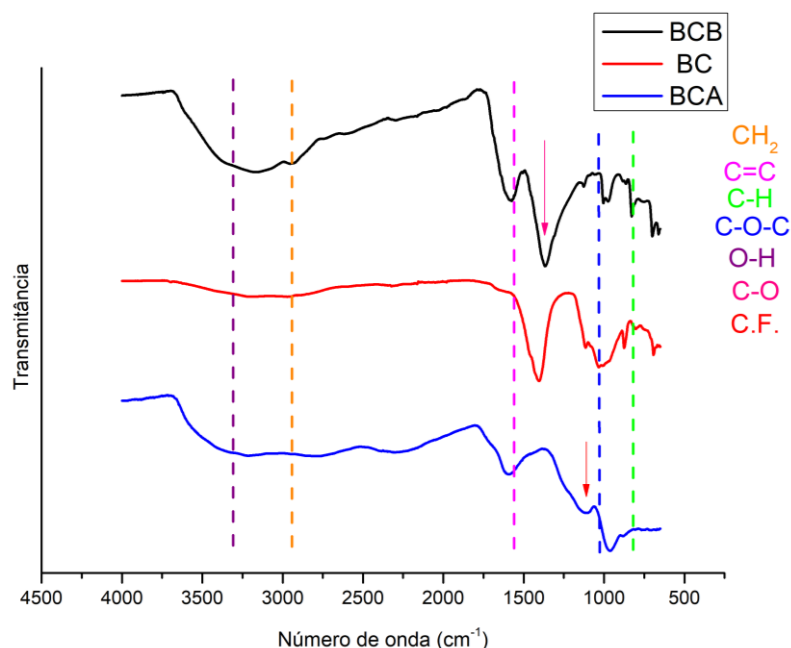
em 30,09° e 49,27° podem ser atribuídos à presença do mineral calcita (C), formado pela forma cristalina de carbonato de cálcio, segundo Zhang e colaboradores (2021); o sinal na angulação de 31,19° pode ser atribuída ao carbonato de potássio (CP), conforme Azargohar e Dalai (2006). Em 34,21° pode ser associada à presença de larnita, mineral formado por Ca_2SiO_4 , como apresentam Zhang e colaboradores (2021).

A análise por DRX mostrou que BCB teve maior grau de arranjo cristalino com a detecção de fases que indicam a presença de minerais de CaCO_3 (Calcita, C), Ca_2SiO_4 (Larnita, L), Quartzo (SiO_2 , Q), Carbonato de potássio (K_2CO_3 , CP) e ainda um sinal que pode ser associado a materiais de arranjo grafítico, como o óxido de grafeno (MG). Segundo Xu e colaboradores (2013), a presença de minerais em *biochars* pode desenvolver um importante papel na adsorção de contaminantes, uma vez que podem atuar como sítios de adsorção adicionais ao material.

5.1.2 Espectro de Infravermelho (FTIR)

Buscando-se avaliar os efeitos dos de tratamentos da biomassa e sua influência no *biochar*, foram feitas as caracterizações dos sólidos. Os espectros de absorção obtidos por FT-IR dos *biochars* foram obtidos por amostras representativas agrupadas. A amostragem de *biochar* sem tratamento está representada na Figura 9.

Figura 9 - Espectros Infravermelho das amostras de *biochar* agrupadas quanto a pré-tratamento de biomassa BC (sem tratamento), BCA (com tratamento ácido) e BCB (com tratamento alcalino).



Fonte: Autor próprio, 2022.

A figura ilustra o espectro vibracional dos grupos presentes no biocarvão sintetizado com a biomassa sem tratamento prévio (BC). A banda na região próxima à 2900cm^{-1} é característica do estiramento CH_2 , representativa da existência de biopolímeros como celulose, hemicelulose e lignina (WANG et al., 2020); as bandas na faixa próxima aos números de onda 1100 e 1000 cm^{-1} são características do estiramento C-O-C de compostos celulósicos; a banda na região de aproximadamente 1439 cm^{-1} pode ser associada com a presença de carbonatos, uma vez que pode ser associada ao estiramento C-O (CHENG; SUN; WU, 2019) bandas com número de onda aproximados de $885\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ indicam o estiramento C-H de compostos aromáticos (ARYEE et al., 2021).

Para o *biochar* obtido com o pré-tratamento de biomassa em ácido (BCA), nota-se que a banda na região 1590 cm^{-1} sinaliza o estiramento C=C característicos de compostos aromáticos, de modo que a resposta se vê mais intensa que a amostra de BC, podendo ser associada ao surgimento de compostos alifáticos gerados por hidrólise; a banda próxima à região de 1100 cm^{-1} representa o estiramento C-O de compostos de natureza fenólica, alcoólica ou de um ácido carboxílico; nota-se o desaparecimento da resposta em 1439 cm^{-1} , fator que pode ser associado à reatividade de carbonatos em meios com pH ácido; na região próxima à

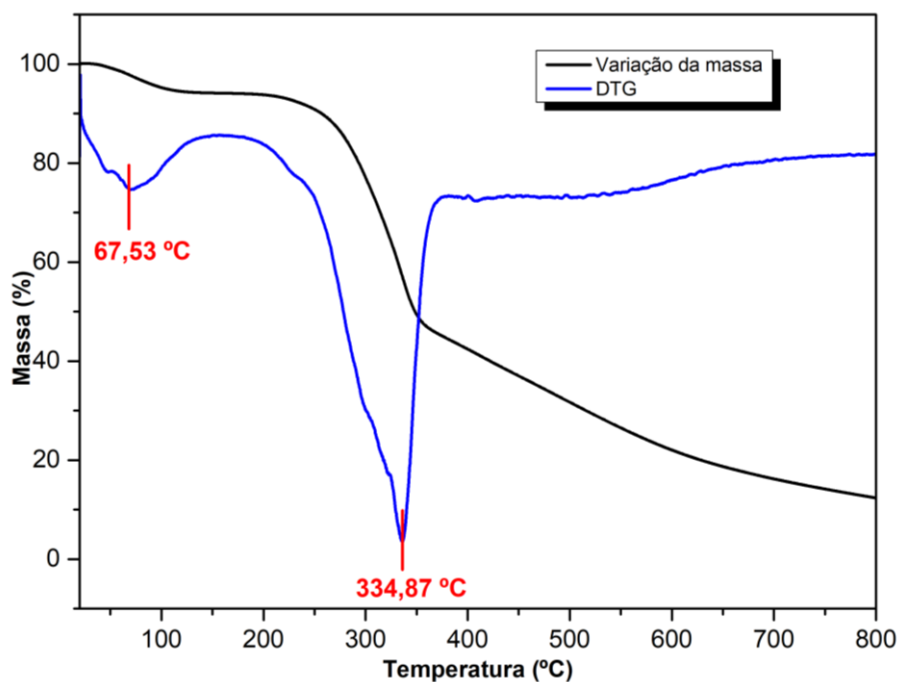
885 cm^{-1} novamente está caracterizado o estiramento C-H, segundo Aryee e colaboradores (2021); as bandas próximas à 1000 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} podem ainda sinalizar o recobrimento do *biochar* com grupos fosforados (C.F.), uma vez que podem se relacionar à presença de fosfato em sua superfície (TROMMER; DOS SANTOS; BERGMANN, 2007).

No espectro de infravermelho da amostra de *biochar* com pré tratamento alcalino (BCB) nota-se algumas bandas em comum com os outros biocarvões representados anteriormente. A banda na região de 3169 cm^{-1} representa o estiramento O-H, indicando a presença de funções alcoólicas ou fenólicas (TOMUL et al., 2020); as bandas em 2900 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} representam estiramentos C-CH₂ em biopolímeros; a banda em 1500 cm^{-1} caracteriza o estiramento C=C de grupos aromáticos, de modo que também pode ser associado pelo surgimento de grupos aromáticos após o tratamento alcalino; também é possível associar a resposta em 1439 cm^{-1} à presença de carbonatos na amostra, podendo ser associado com o resultado obtido por DRX, indicando a presença de Calcita na amostra (CHENG; SUN; WU, 2019); as bandas na faixa de 1000-1100 cm^{-1} sinalizam o estiramento C-O-C da celulose; as bandas na região próxima de 870 cm^{-1} são características da distorção C-H.

5.1.3 *Análise Termogravimétrica (TG)*

O resultado da análise térmica da casca de amendoim sem pré-tratamento está representado na Figura 10.

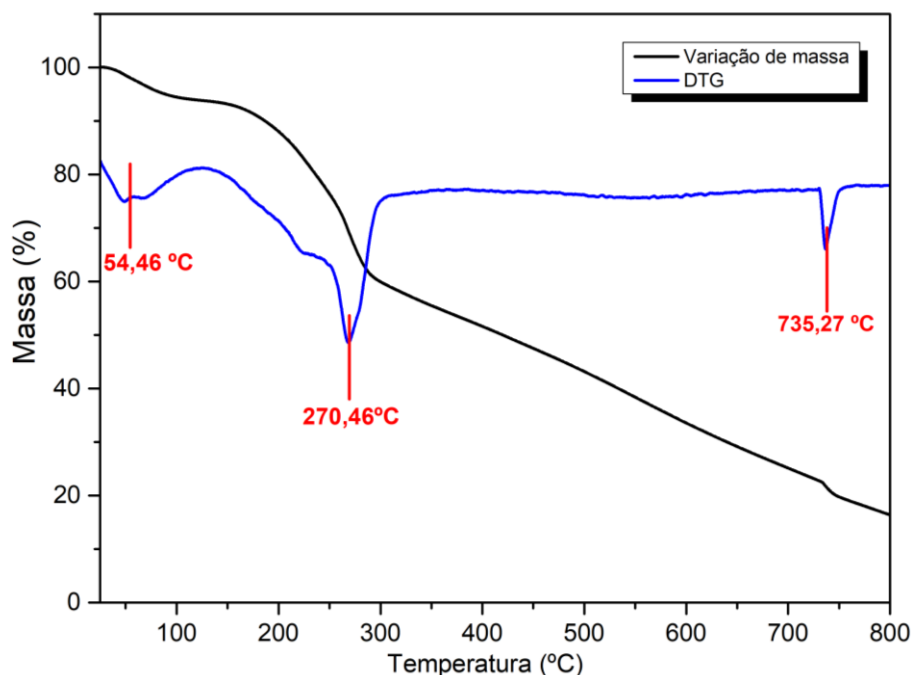
Figura 10 - Curvas de análise térmica da casca de amendoim e curva da derivada (DTG).



Fonte: Autor próprio, 2022.

Pela análise dos eventos térmicos demonstrados pela curva de DTG, é possível associar os fenômenos com os resultados obtidos por Wang e colaboradores (2020). Nas temperaturas próximas à 67,53 °C pode se associar à volatilização de água adsorvida na biomassa; a degradação térmica de hemicelulose e celulose acontecem nas faixas de temperatura de 220-300 °C e 300-340 °C, respectivamente segundo os autores, de forma que o evento térmico identificado para a casca de amendoim aconteceu na faixa de 334,87 °C, correspondendo a uma variação de 45,40% da massa. Os gráficos de análise térmica obtidos para a casca de amendoim tratada com H_3PO_4 estão representadas nas Figuras 11.

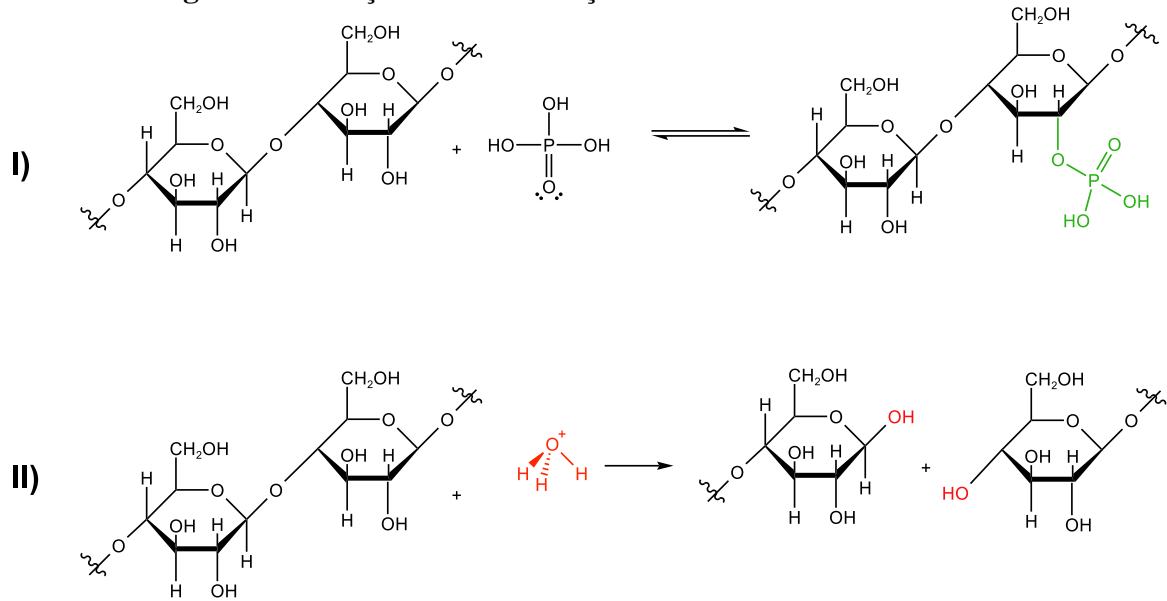
Figura 11 - Curvas de análise térmica e DTG da casca de amendoim tratada com ácido fosfórico.



Fonte: Autor próprio, 2022.

Com o cálculo da curva da primeira derivada da função de TGA, a curva (DTG), é possível identificar os eventos térmicos do experimento, em que os eventos em 54,46 °C pode ser associado, segundo Wang e colaboradores(2020), à perda de água adsorvida no material. O evento de temperatura média de 270,46°C, com variação de aproximadamente 34,55% da massa do material, pode ser associada com a degradação térmica da celulose e hemicelulose. A discrepância nos valores de variação de massa entre a biomassa sem tratamento e a tratada com ácido pode ser associada ao possível ataque ao material lignocelulósico pelo ácido, proporcionando dois tipos de reação conforme Zhang e colaboradores (2010), como sendo a formação ésteres fosforados e, em situações de excesso de ácido, a hidrólise ácida da glicose, reações representadas na Figura 12.

Figura 12 - Reações de esterificação fosfórica e hidrólise ácida de celulose.

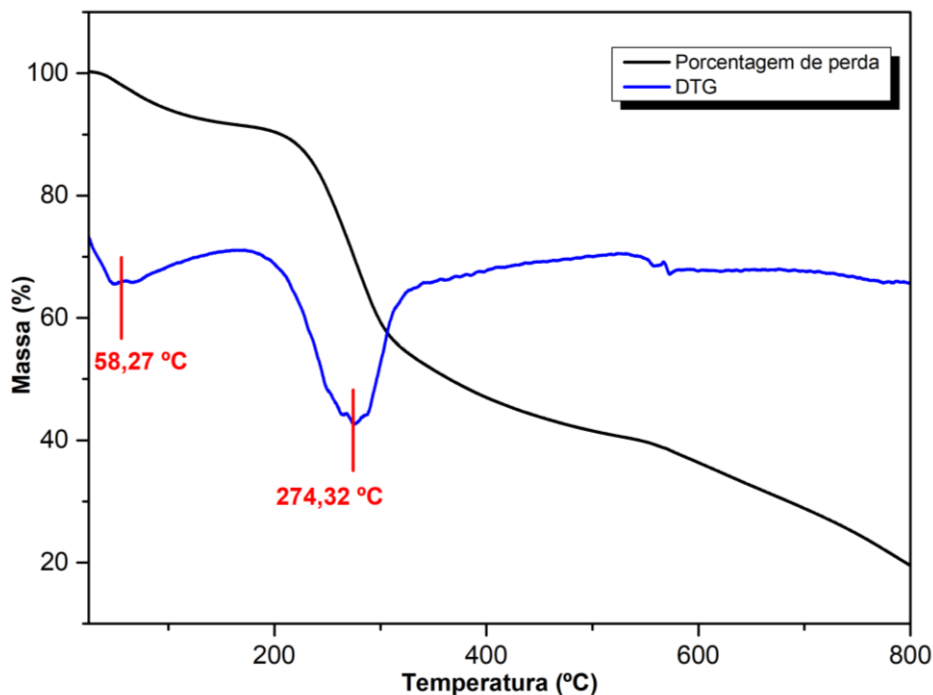


Fonte: Adaptada de Zhang e colaboradores (2009), Rinaldi e Schüth (2009).

Por fim, o terceiro evento térmico indicado na temperatura de 735,27 °C pode indicar a decomposição térmica de carbonatos, mais precisamente de calcita (CaCO_3), conforme Kasozi, Nkedi-Kizza e Harris (2009). A possível presença do composto na amostra de BCA pode estar associada com o não contato entre o ácido com o carbonato referido, uma vez que para o tratamento a casca foi tratada sem alterações mecânicas.

O experimento de termogravimetria da biomassa tratada com KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 1h está representado na Figura 13.

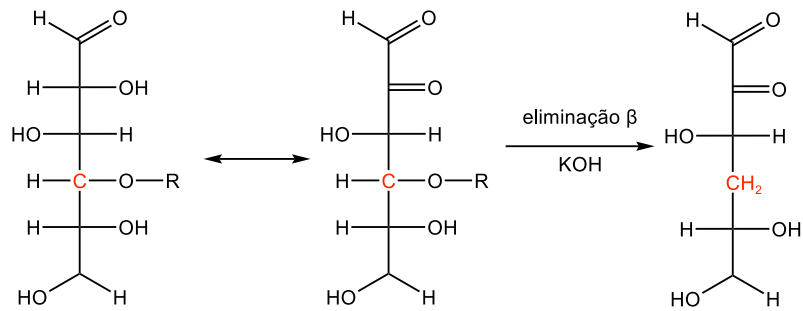
Figura 13- Curvas de análise térmica e DTG da casca de amendoim tratada com hidróxido de potássio.



Fonte: Autor próprio, 2022.

Similarmente aos resultados demonstrados para a biomassa pré-tratada com ácido fosfórico, é possível associar o evento em 58,27 °C com a perda de água adsorvida no material, assim como o evento de 274,32 °C sendo correspondente à degradação térmica de celulose e hemicelulose, com variação percentual de massa de 37,99% do material inicial. O evento térmico em 570 °C pode estar associado com a inversão das fases de α -quartzo para β -quartzo. A ausência de evento térmico referente à degradação térmica de CaCO_3 pode corroborar com a ocorrência cristalina do material identificado por DRX. Ao se traçar um paralelo, pode-se associar o fenômeno de degradação de material ligno-celulósico com a possível reação de eliminação β no monômero de hexose devido à presença do hidróxido de potássio que, ao ocorrer no carbono C-4, favorece o rompimento de porção da cadeia polimérica, como sugeriram Pavasars e colaboradores (2003), reação esquematizada na Figura 14.

Figura 14 - Reação de eliminação no carbono β que faz a ligação 1,4 glicosídica da celulose com tratamento alcalino.

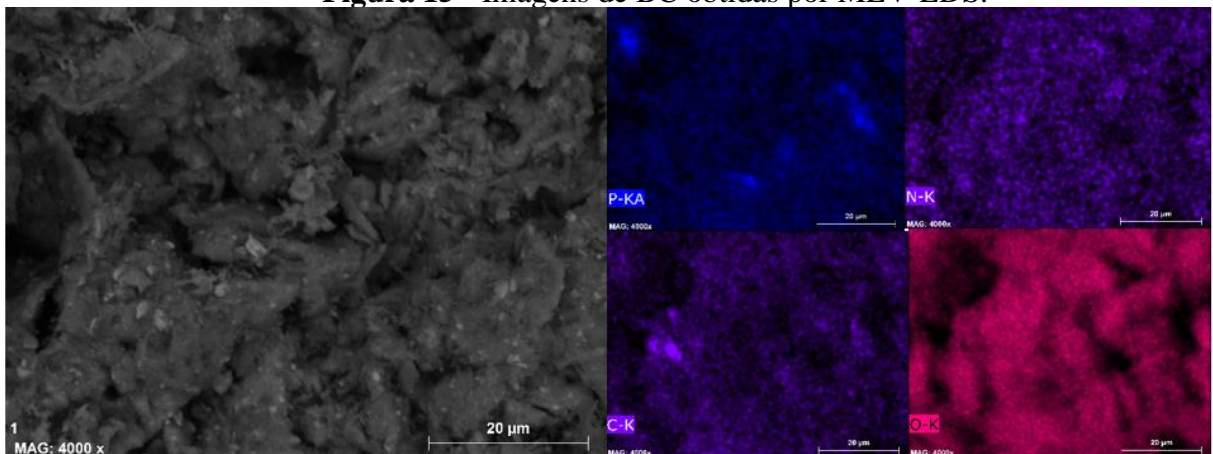


Fonte: Adaptada de Pavasars et al. (2003).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Para estudar informações estruturais e de distribuição elementar nas amostras de BC, BCA e BCB, foram feitas imagens por MEV acoplada com módulo de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens obtidas por MEV-EDS estão representadas nas Figuras 15, 16 e 17.

Figura 15 - Imagens de BC obtidas por MEV-EDS.



Fonte: Autor próprio, 2022.

Tabela 9 - Resposta do módulo EDS para amostra de BC.

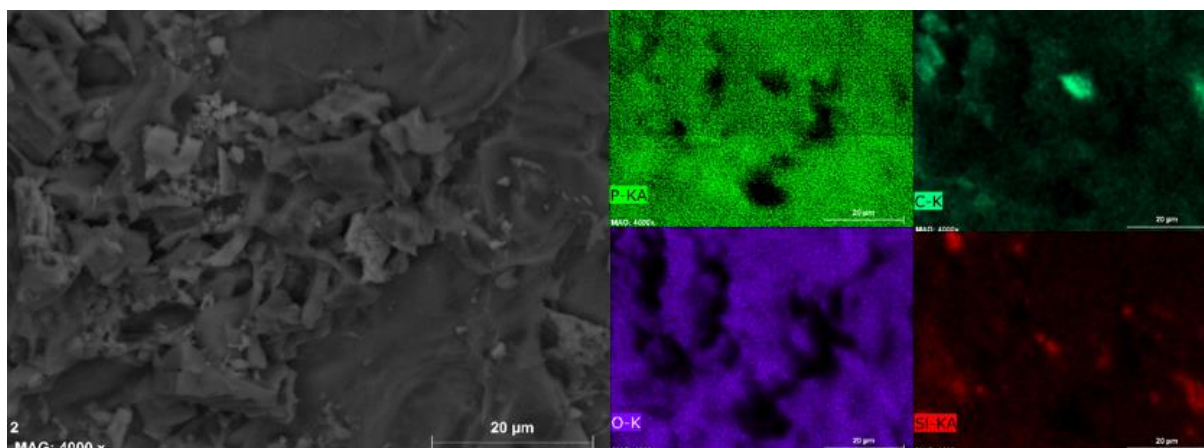
Elemento Detectado
Carbono
Oxigênio
Magnésio
Alumínio
Silício
Fósforo
Potássio
Cálcio
Titânio
Ferro
Nitrogênio

Fonte: Autor próprio, 2022.

Na amostra de BC, como mostrado pela Tabela 9, foram encontrados elementos químicos que podem ser relacionados com o material precursor, indicados com a distribuição de C, O, N, P, Si e S. Quanto ao material inorgânico encontrado, foi associado ao tipo característico da biomassa precursora, como Ca, Al, Fe, Mg, como apresentaram Aryee e colaboradores (2021). A presença de Ti na amostra pode ter como origem métodos de fertilização de vegetais, que utilizam compostos do metal para aprimoramento do crescimento e produção do vegetal. A presença deste material na superfície da casca de amendoim é relacionada com a baixa “mobilidade” do metal no sistema biológico de plantas (DUMON; ERNST, 1988).

No *biochar* sem pré-tratamento podem ser associados grupos orgânicos aromáticos, como apresenta o espectro em FTIR, além da possibilidade de minerais. Embora com aspecto amorfo e de baixa definição de porosidade na figura analisada, a presença de grupos aromáticos e grupos funcionais oxigenados derivados de lignocelulósicos, detectados por FTIR, podem elucidar as interações para a remoção de ivermectina.

Figura 16 - Imagens de BCA obtidas por MEV-EDS.



Fonte: Autor próprio, 2022.

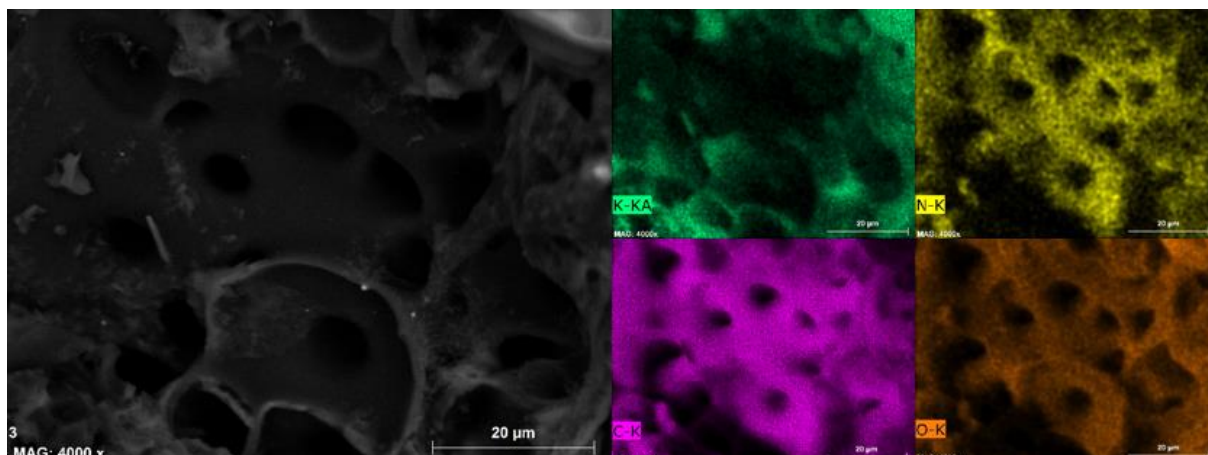
Tabela 10 - Elementos detectados por EDS na amostra de BCA.

Elemento Detectado
Carbono
Oxigênio
Sódio
Alumínio
Silício
Fósforo
Potássio
Cálcio
Ferro

Fonte: Autor próprio, 2022.

Na Figura 16, está apresentada as imagens da amostra de BCA, um material com porosidade não definida na ampliação analisada e com ausência de Titânio detectada no *biochar* da biomassa sem tratamento, o que pode ser associado à possível lixiviação de Ti por suas características anfóteras. Pela análise em DRX foi possível correlacionar a presença de silício com a ocorrência de arranjos de sílica (SiO_2) nos materiais analisados. Os compostos detectados por FT-IR além de poderem ser associados a materiais carbonáceos, como biopolímeros e estruturas aromáticas, corroboram com a funcionalização do *biochar* com grupos fosforados, como indica a presença de fósforo na superfície do sólido por EDS e a banda presente na região de 1000 e 1200 cm^{-1} no espectro de infravermelho, indicando compostos carbonáceo-fosforados nos *biochars* de biomassa de tratamento ácido.

Figura 17 - Imagens de BCB obtidas por MEV-EDS



Fonte: Autor próprio, 2022.

Tabela 11 - Elementos detectados por EDS na amostra de BCB.

Elemento Detectado
Carbono
Oxigênio
Nitrogênio
Potássio

Fonte: Autor próprio, 2022.

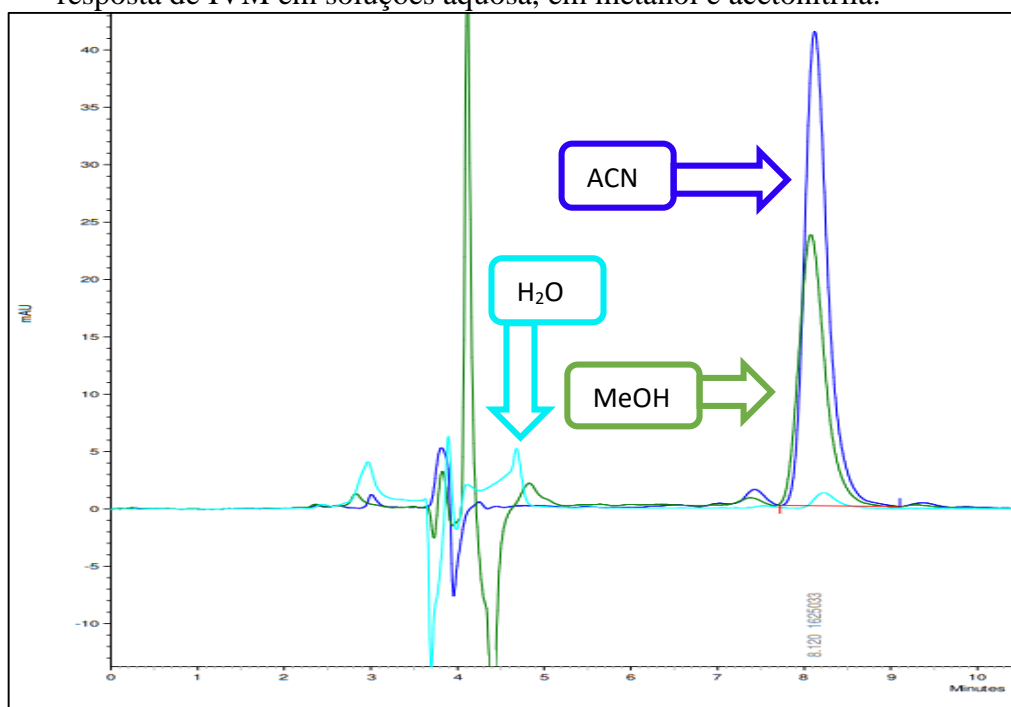
O tratamento com KOH da biomassa tem a capacidade de produzir um material de porosidade mais definida, conforme pode ser observado nas imagens obtidos por MEV. O tratamento com a base, além de promover a possível lixiviação dos demais elementos detectados nas amostras de BC e BCA, ainda pode favorecer a formação de carboxilatos, além da presença de grupos oxigenados protonados como álcoois e fenóis, que podem atuar como sítios de interação entre ivermectina e BCB, além de ter apresentada uma formação mais homogênea de poros, o que pode favorecer a interação por preenchimento de poros, e da presença de ocorrências cristalinas em sua superfície, que podem favorecer interações ivermectina-*biochar*.

5.2 Otimização das condições cromatográficas

As condições cromatográficas foram elaboradas conforme relatos da literatura, embasando-se em trabalhos como o de Olu-owolabi e colaboradores (2020), Costa e Netto (2012) e Bosco (2012). Posteriormente, para a otimização das determinações, foram realizados ensaios exploratórios inicialmente. Foram exploradas análises com o analito, em solução com

a concentração de 5 mg L^{-1} utilizando fase móvel com composição de 100% de água, 100% acetonitrila (ACN) e 100% metanol (MeOH). Os cromatogramas, cujos dados e representações gráficas foram obtidos apartir dos softwares OpenLab® e OpenChrom® estão representados na Figuras 18.

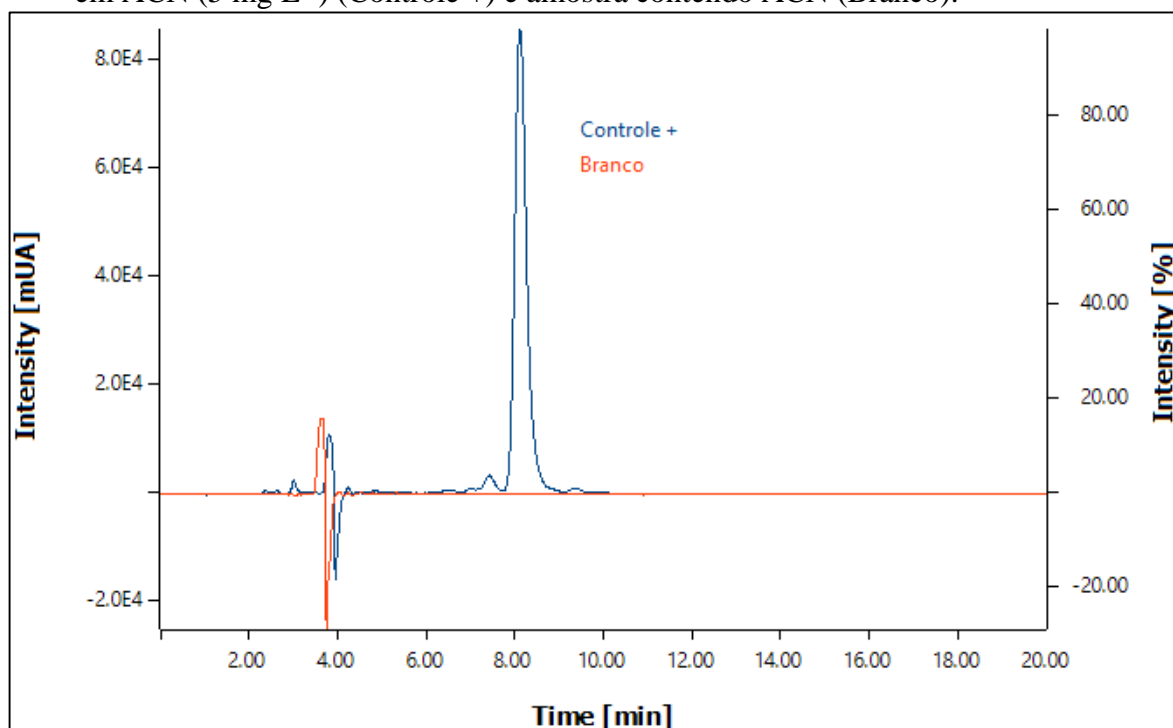
Figura 18 – Trecho de cromatogramas selecionado para efeito comparativo da resposta de IVM em soluções aquosa, em metanol e acetonitrila.



Fonte: Autor próprio, 2021.

Tendo em evidência os cromatogramas apresentados, escolheu-se o trabalho com soluções de ACN, uma vez que a solubilidade baixa de IVM em água demanda o uso de solventes apolares, e em razão da resposta no sinal obtido com o uso de ACN, escolheu-se o trabalho com este solvente. Desta maneira, as etapas de validação de metodologia analítica seguiram com soluções feitas de IVM em ACN, já que a ivermectina possui solubilidade alta em solventes orgânicos. O cromatograma na Figura 9 determinam o uso desta metodologia como seletiva, uma vez que a realização de uma análise cromatográfica com um Controle positivo (contendo IVM) e um Controle negativo (vial com ACN) foi realizada e resultou na ausência de resposta do solvente na região característica do analito, determinando o tempo de retenção (T_R) de 8,12 minutos da IVM.

Figura 19 - Cromatogramas obtidos com injeção de amostras contendo ivermectina em ACN (5 mg L^{-1}) (Controle +) e amostra contendo ACN (Branco).



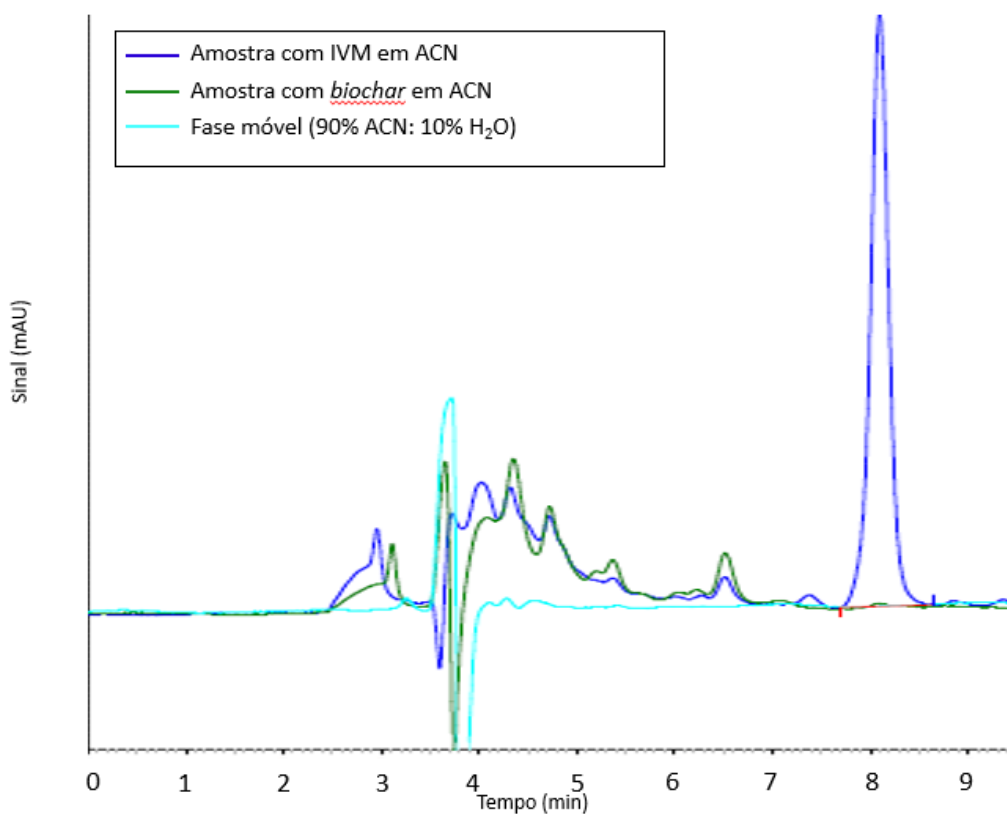
Fonte: Autor próprio, 2021.

5.3 Validação da metodologia analítica

5.3.1 Seletividade

A seletividade do método foi verificada pela comparação dos cromatogramas obtidos com o analito em concentração de 8 mg L^{-1} , com detecção por DAD, na faixa de 246 nm, com os cromatogramas obtidos por controles negativos do método, a fase móvel e *biochar* em meio aquoso. Todos os ensaios foram realizados com as mesmas condições cromatográficas afim de se validar a seletividade do método. Os cromatogramas estão representados na Figura 20.

Figura 20 - Cromatogramas comparativos para validação da seletividade do método.

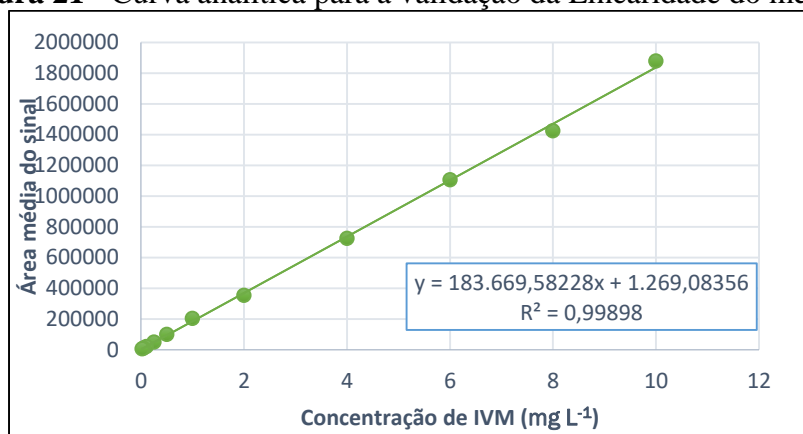


Fonte: Autor próprio, 2022.

5.3.2 *Linearidade*

Para a realização da linearidade, realizou-se a curva analítica com soluções de Ivermectina em acetonitrila nas concentrações de 0,025; 0,050; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mg L⁻¹. A curva obtida está representada na Figura 21, em que também contém a equação da reta bem como seu coeficiente de correlação (R²).

Figura 21 - Curva analítica para a validação da Linearidade do método.



Fonte: Autor próprio, 2021.

Nota-se que o valor de R^2 é de aproximadamente 0,9989, que resulta num coeficiente de correlação R de 0,9995, sendo aceitável pelas normativas dos órgãos ANVISA e INMETRO, definindo-se assim a faixa linear para o trabalho.

5.3.3 Precisão

Os ensaios de precisão foram realizados com a determinação de IVM em dez soluções de concentração de 1,0 mg L⁻¹ em ACN. Para avaliação da repetitividade, realizou-se a análise entre medições de dois analistas diferentes, em que os resultados estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados das determinações de IVM para avaliação de repetitividade.

Fatores	Analista 1	Analista 2
[IVM] _{média} = 1,0 mg L ⁻¹	1,13	1,14
Recuperação média (%)	112,67	113,64
Erro Relativo (%)	12,67	13,64
Desvio Padrão	0,04	0,06
Coefficiente de Variação (%)	3,39	4,96
Resultado da Eq. de Horwitz	15,71	15,69

Fonte: Autor próprio, 2021.

Foram aplicados os testes *t-Student* e teste *F* para se avaliar a semelhança estatística das medidas. A Tabela 13 representa os resultados.

Tabela 13 - Resultados dos testes estatísticos de precisão.

	Teste <i>t-Student</i>	Teste F
Valor calculado	0,44	2,18
Valor crítico	2,10	3,18

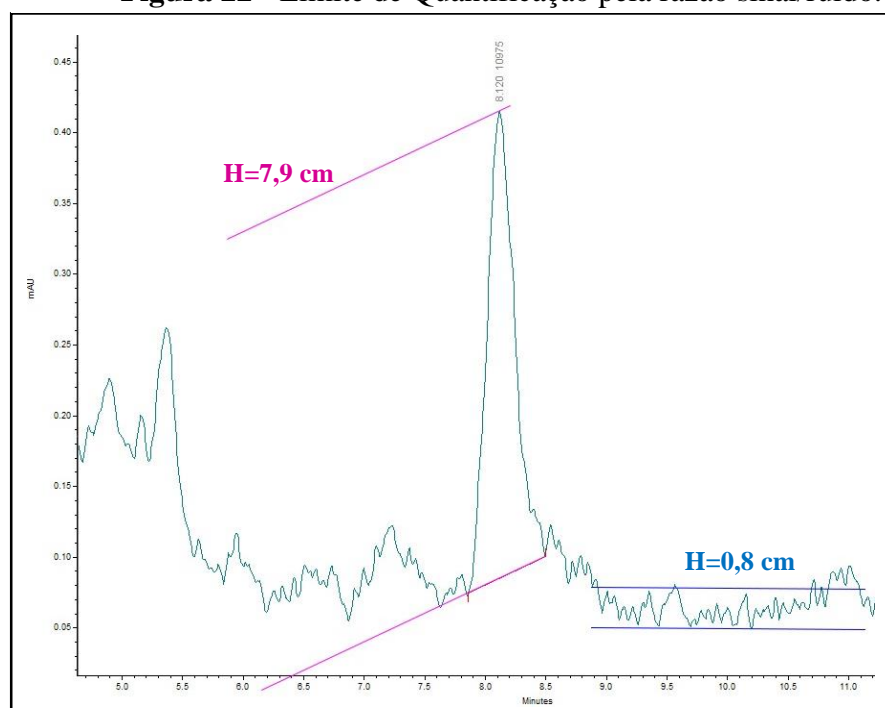
Fonte: Autor próprio, 2021.

Desta forma, nota-se que os valores de *t-Student* e F calculados são inferiores aos valores críticos em ambos os testes, com o nível de confiança em 95%, rejeitando-se, desta maneira, a hipótese de que as duas medidas são estatisticamente diferentes. Assim, é possível afirmar que não existe diferença estatística significativa entre as determinações feitas pelos dois analistas.

5.3.4 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Para a determinação dos LQ e LD, foram avaliadas soluções de IVM nas concentrações de 0,050 e 0,025 mg L⁻¹, através do método visual, apresentada por Ribani e colaboradores (2004), em que são analisadas as razões sinal-ruído nos cromatogramas do analito. Os resultados estão representados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Limite de Quantificação pela razão sinal/ruído.

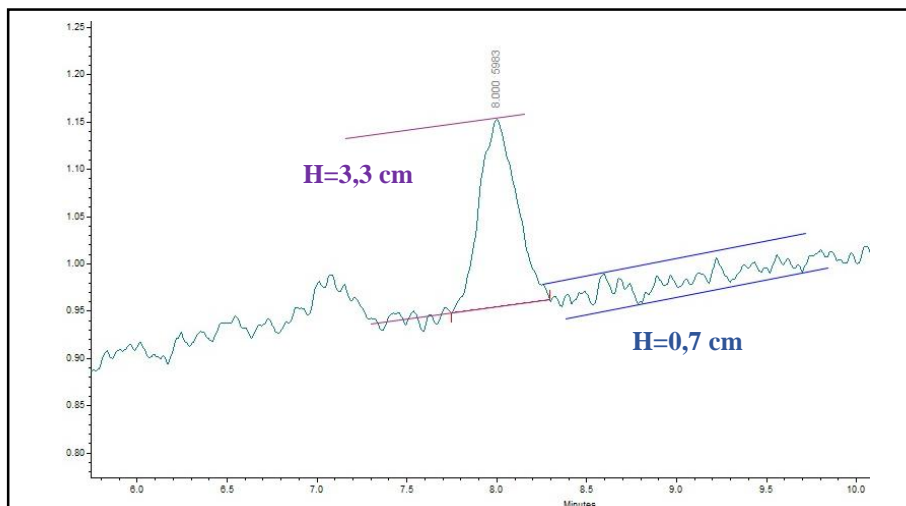


Fonte: Autor próprio, 2021.

A análise para o LQ pelo método visual levou em consideração a altura (H) do sinal cromatográfico e sua razão com a altura média do ruído (destacado em azul). A validação da razão sinal ruído resultou em uma razão próxima de 10:1, valor que se aproxima do teórico

esperado, na proporção de 10:1. Desta forma, a concentração correspondente ao limite validade é a de 0,05 mg L⁻¹.

Figura 23 - Limite de Detecção pela razão sinal/ruído.



Fonte: Autor próprio, 2021.

De modo análogo, a análise para o LD considerou a altura do pico analítico de 3,3 e a altura média do ruído de 0,7, assim resultando em uma razão próxima de 5:1, valor que se aproxima do teórico esperado, na proporção de 3:1. Desta forma, a concentração correspondente ao limite validade é a de 0,025 mg L⁻¹.

5.3.5 *Robustez*

Para avaliação da robustez do método analítico, foram estudadas as variações em 5% na vazão, temperatura da coluna cromatográfica, comprimento de onda do detector e composição da fase móvel, considerando-se a concentração de 1,0 mg L⁻¹ de IVM em ACN. Os resultados estão representados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados obtidos para avaliação da robustez.

Variações	Concentração Média	Recuperação (%)	ER (%)	Coefficiente De Variação
Vazão 0,19 mL min ⁻¹	1,14	113,75	13,75	0,48
Vazão 0,21 mL min ⁻¹	1,03	103,23	3,23	0,37
Temperatura: 38°C	1,09	108,81	8,81	0,63
Temperatura: 42°C	1,10	109,56	9,56	0,14
Comprimento de onda: 234nm	0,91	90,61	-9,39	0,29
Comprimento de onda: 258 nm	0,43	43,17	-56,83	0,42
FM (94,5% ACN: 5,5 % H ₂ O)	1,07	106,95	6,95	0,61
FM (85,5% ACN: 9,5 H ₂ O)	1,09	108,96	8,96	0,16
FM (90,5% ACN: 9,5% H ₂ O)	1,10	109,56	9,56	0,28
FM (89,5% ACN: 10,5 % H ₂ O)	1,10	110,04	10,04	0,78

Fonte: Autor próprio, 2021.

A robustez do método, para detecção de IVM, está na faixa de 43,17 a 113,75%, com um CV entre 0,14 e 0,78%, com ER inferior a 14%. As variações, ao serem conferidas com os valores estipulados não apresentam variações significativas, podendo ser considerado um método robustos frente a pequenas variações nas condições cromatográficas, exceto com variações no comprimento de onda, em que a resposta com valores de ER rejeitados para avaliação da robustez em alterações neste parâmetro.

5.3.6 Exatidão

A validação da exatidão do método analítico foi realizada avaliando-se os ensaios e recuperação do analito. Os resultados dos ensaios de recuperação estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados obtidos para a validação de exatidão.

Concentração (mg L ⁻¹)	teórica	Concentração estimada (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão	ER (%)	Recuperação (%)
0,1		0,11	0,004	7,95	107,95
		0,11		9,45	109,45
		0,11		10,09	110,09
1,0		1,11	0,08	10,77	110,77
		1,09		9,03	109,03
		1,11		10,59	110,59
6,0		6,57	0,09	9,51	109,51
		6,73		12,09	112,09
		6,76		12,61	112,61

Fonte: Autor próprio, 2021.

Desta forma, com os resultados representados observa-se que a exatidão para a determinação de Ivermectina se dá na faixa de 107,95 a 112,62%, com um ER inferior a 13%, ainda com desvio padrão entre 0,001 – 0,099 e o coeficiente de variação entre 0,86 – 1,50%.

5.4 Ensaios de remoção

Com o planejamento *Box-Behnken* foram sintetizados 15 tipos de *biochar*, e portanto, 15 rendimentos de remoção. Os resultados de recuperação estão representados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados de remoção para os *biochars* provenientes do planejamento experimental.

Ensaios com biochar	Pré-tratamento de <i>biochar</i>	Área	Concentração mg/L	Recuperação
1	KOH (2h, 400 °C)	793881	4,32	43,18
2	H ₃ PO ₄ (3h, 300 °C)	802778	4,37	43,66
3	KOH (3h, 300 °C)	431429	2,34	23,46
4	Sem trat. (2h, 300 °C)	335084	1,82	18,21
5	KOH (4h, 400 °C)	986980	5,37	53,69
6	KOH. (3h, 500 °C)	840834	4,57	45,74
7	H ₃ PO ₄ (2h, 400 °C)	708502	3,85	38,53
8	H ₃ PO ₄ (4h, 400 °C)	906047	4,93	49,28
9	H ₃ PO ₄ (3h, 500 °C)	1000373	5,44	54,42
10	Sem trat. (2h, 400 °C)	357944	1,95	19,46
11	Sem trat. (3h, 500 °C)	406472	2,21	22,10
12	Sem trat. (4h, 300 °C)	780316	4,24	42,44
13	Ponto Central (400	594837	3,23	32,35
14	°C, 3h)	634649	3,45	34,52
15		449375	2,44	24,43

Fonte: Autor próprio, 2021.

O perfil de remoção observado pode ser associado com a temperatura e tempo de pirólise da biomassa, de modo que esses fatores podem influenciar nos compostos químicos na superfície do *biochar* e, por sua vez, na remoção do fármaco.

Quanto aos parâmetros avaliados e às respostas, é possível sintetizar seus efeitos na remoção de IVM das soluções aquosas. Quanto ao tempo de pirólise, é possível associar que todos os experimentos com tempos maiores do tratamento térmico favoreceram aprimoramento na taxa de remoção, como observável nos experimentos 1 (KOH, 2h, 400 °C) e 5 (KOH, 4h, 400 °C), com o aumento de 43,5% para 47,2%; nos experimentos 4 (Sem trat., 2h, 300 °C) e 12 (Sem trat., 4h, 300 °C), com o aumento de 18,2% para 42,4%; nos experimentos 7 (H₃PO₄, 2h, 400 °C) e 8 (H₃PO₄, 4h, 400 °C), com o aumento de 38,5% para 49,3%.

Com relação ao parâmetro aumento na temperatura de pirólise, é observado que temperaturas maiores podem favorecer um melhor rendimento na remoção, como nos casos dos 2 (H₃PO₄, 3h, 300 °C) e 9 (H₃PO₄, 3h, 500 °C), com o aumento de 43,7% para 54,4%; 3 (KOH, 3h, 300°C) e 6 (KOH, 3h, 500%) com aumento de 23,5% para 45,7%. Entretanto, ao se tratar da casca de amendoim sem tratamento químico, o parâmetro de aumento de temperatura não demonstrou efeito análogo, como observável pelos experimentos 13, 14 e 15 (casca sem tratamento, 3h, 400 °C) com remoção de 30,4%, ao ser comparado com o experimento 11 (casca sem tratamento, 3h, 500 °C), de remoção de 22,1%.

Ao serem comparados os parâmetros de tratamento da biomassa, é possível avaliar que entre os experimentos 6 (KOH, 3h, 500 °C), 9 (H₃PO₄, 3h, 500 °C) e 11 (casca sem tratamento, 3h, 500 °C), o tratamento ácido promove o melhor rendimento de remoção, de 54,4% frente ao de 45,7% do *biochar* com a biomassa tratada com KOH e 22,1% do *biochar* obtido da biomassa sem tratamento químico.

Pelos resultados obtidos é possível associar o tempo e a temperatura de pirólise, bem como tratamento da biomassa como procedimentos favoráveis para remoção de IVM, de modo que melhores condições podem ser associadas com as temperaturas mais elevadas do planejamento de experimento.

Quanto ao tempo de pirólise, pode-se associar maiores valores desse com maiores taxas de remoção de IVM. Com base nessas evidências é possível associar maiores temperaturas de pirólise com maior o potencial de adsorção, como relatado por Wang e colaboradores (2020). Os valores baixos de recuperação podem estar relacionados com tempos curtos e temperaturas

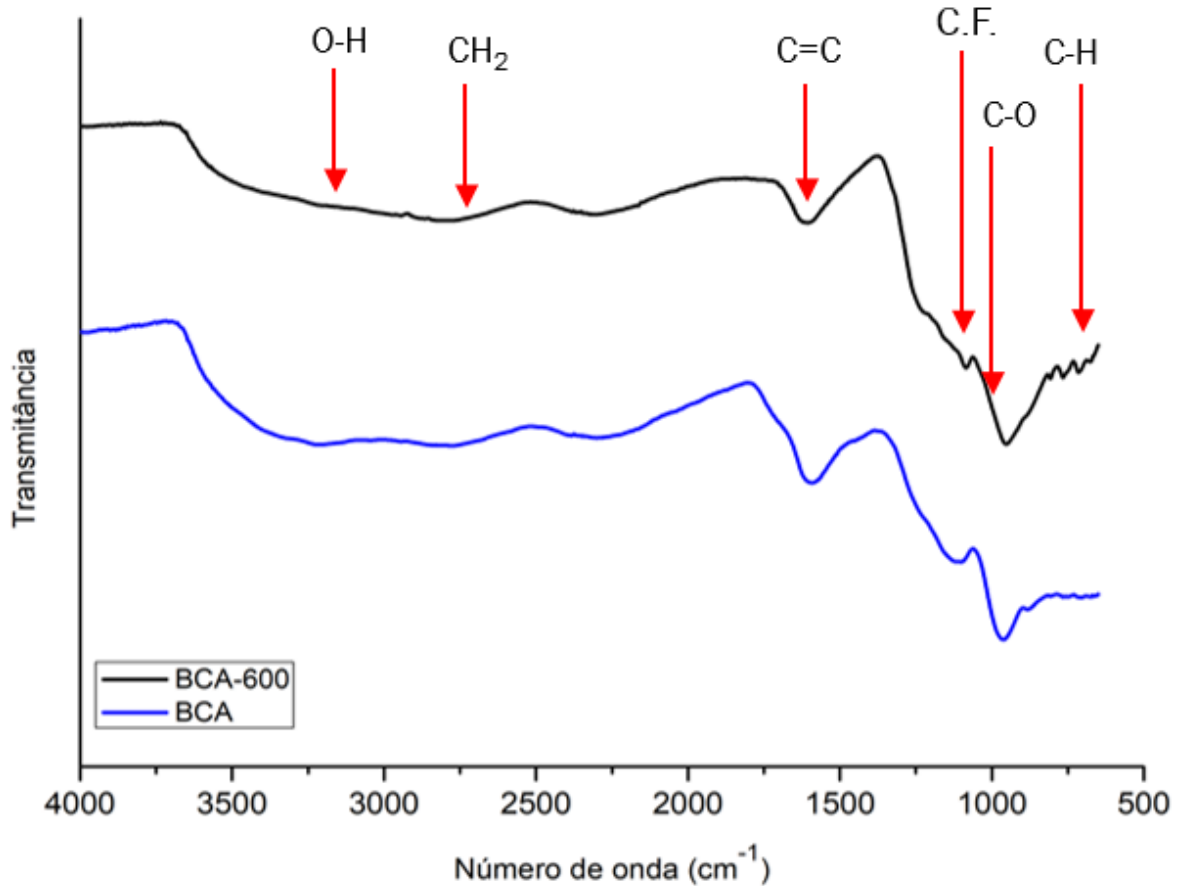
baixas no processo de pirólise, uma vez que não promovem a conversão do material carbônico com tanta eficiência como sugerem Lehman e Joseph (2015).

Em um retorno a literatura, Wang e colaboradores (2020) estudaram o processo de sorção de atrazina e nicosulfuron aplicando a remediação com *biochar* obtido de cascas de amendoim. Os autores observaram que os compostos obtidos em temperaturas elevadas apresentavam grupos funcionais que favoreciam a remoção dos contaminantes estudados. Baseando-se neste relato e nas observações obtidas dos experimentos planejados, optou-se por se explorar um *biochar* relacionado às condições de melhor rendimento de remoção, mas desta vez à temperatura de 600 °C (BCA-600), com tempo de pirólise de 3h e pré-tratamento de biomassa com H₃PO₄ (1mol L⁻¹ por uma hora, seguido de secagem).

5.4.1 Caracterização do biochar BCA-600

Tendo em vista os resultados obtidos com BCA-600, surgiu o interesse de se explorarem as características do material com ensaios de caracterização do mesmo. Ao ser obtido o espectro de infravermelho do material obtido pela nova metodologia, foi possível fazer um breve comparativo dos espectros de BCA e BCA-600, na Figura 25. É possível observar que o perfil das bandas se mantêm, tratando-se da mesma metodologia de tratamento de biomassa, aparentemente, favoreceram-se praticamente os mesmos grupos funcionais presentes na superfície do *biochar*. A presença de bandas na faixa de 750 a 600 cm⁻¹ podem ser associadas ao estiramento para fora do plano da ligação C-H de material orgânico aromático (BHADURI et al., 2016). O espectro detalhado de BCA-600 está representado na Figura 24.

Figura 24 – Espectros de FTIR comparativos quanto às bandas presentes nas amostras da amostra de *biochars* agrupado com tratamento ácido da biomassa (BCA) e *biochar* obtido com tratamento ácido da biomassa, com 600 °C por 3h (BCA-600).

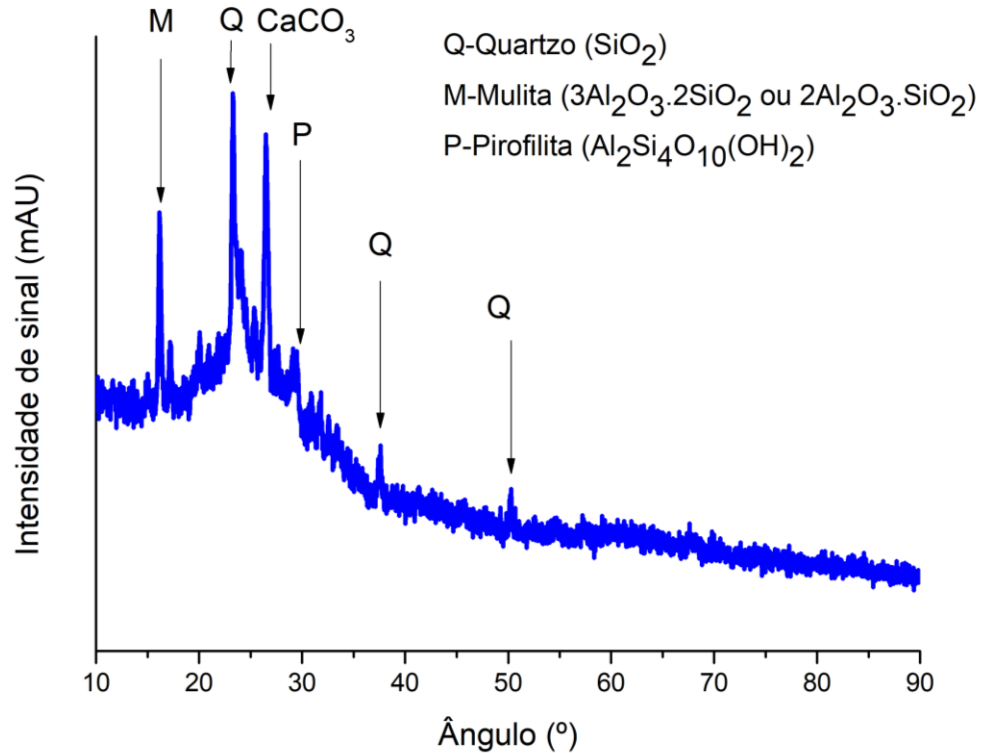


Fonte: Autor próprio, 2022.

Pode se fazer a associação com o espectro obtido das amostragens de *biochar*, como a banda na região de 3500 – 3200 cm^{-1} correspondendo ao estiramento O-H; a banda na região 2750 cm^{-1} correspondendo ao estiramento C-CH₂ de biopolímeros; a banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} podem ser associadas à ligações C=C de natureza aromática; fazendo destaque à banda próxima a 1100 cm^{-1} podendo ser associada ao estiramento característico de esteres fosforados (TURK SEKULIC et al., 2019).

Para informações morfológicas e de arranjo do material, foram realizados ensaios de MEV-EDS e DRX, com as condições anteriormente apresentadas. A Figura 25 apresenta o difratograma do material.

Figura 25 - Difratrograma obtido com análise da amostra de *biochar* obtido com tratamento ácido da biomassa, com 600 °C por 3h (BCA-600).

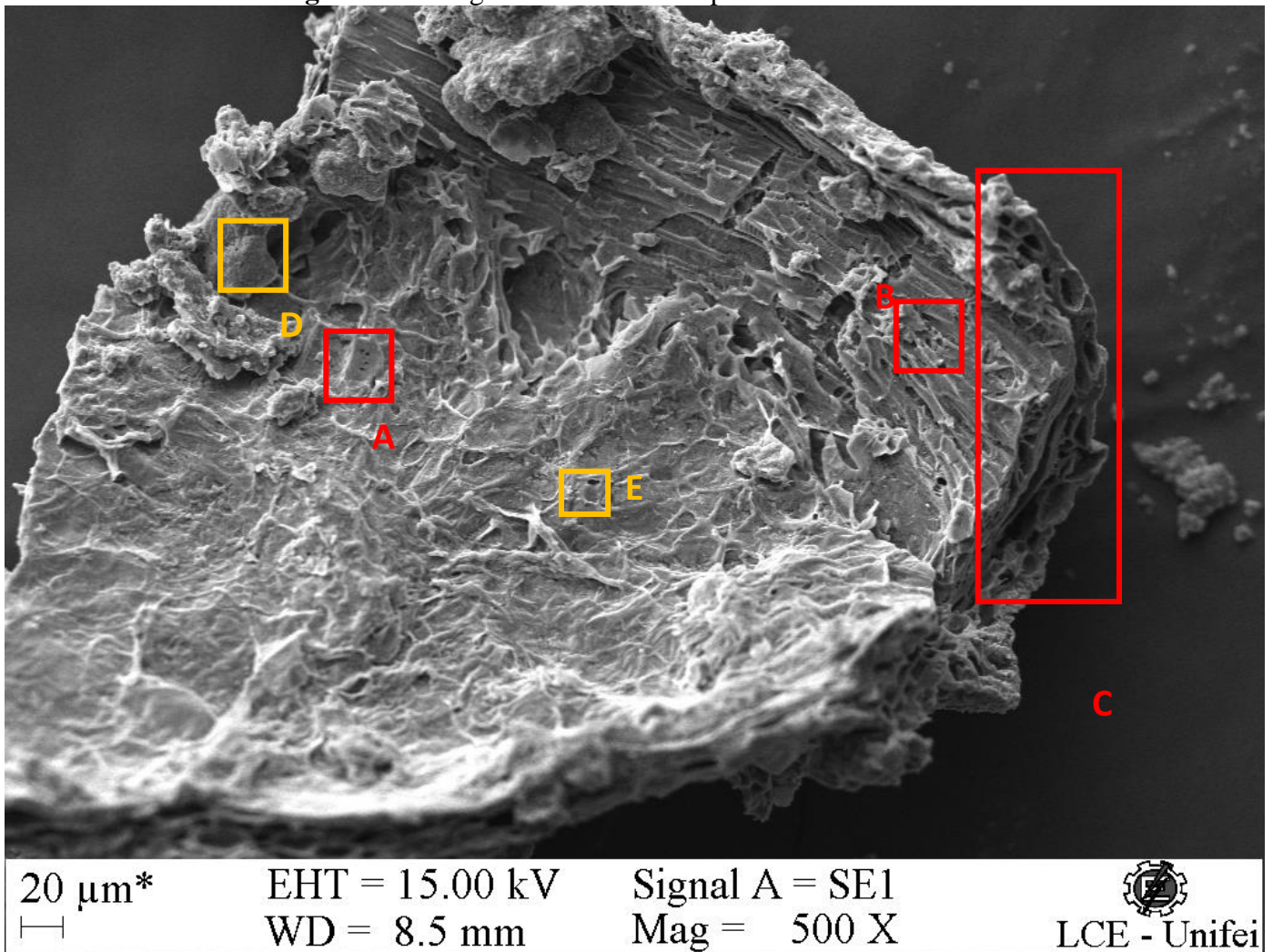


Fonte: Autor próprio, 2022.

Pelo difratograma obtido é possível observar sinais indicando a presença de quartzo (SiO₂) em 23,32°, 37,51°, 50,30°; carbonato de cálcio (CaCO₃) em 26,50°; mulita (M), alumínio silicato que pode variar em composição podendo ser 3Al₂O₃.2SiO₂ ou 2Al₂O₃.SiO₂, na região de 16,19°; pirofilita (P), mineral de estrutura Al₂Si₄O₁₀(OH)₂, na região de 29,11° (WAQAS, et al., 2018; TAGLIAFERRO, et al., 2020; ZHANG, et al., 2021; AYALA-LANDEROS et al., 2016). Com o interesse de se explorar mais sobre o material, o ensaio de DRX foi realizado com um passo de 0,01 ° min⁻¹.

Para que fossem investigadas características estruturais do material, o mesmo foi metalizado com uma camada de aproximadamente 150 Å, com o revestidor Shimadzu *Ion Coater IC-50*[®], e assim foram obtidas imagens por MEV-EDS, como representa a Figura 26.

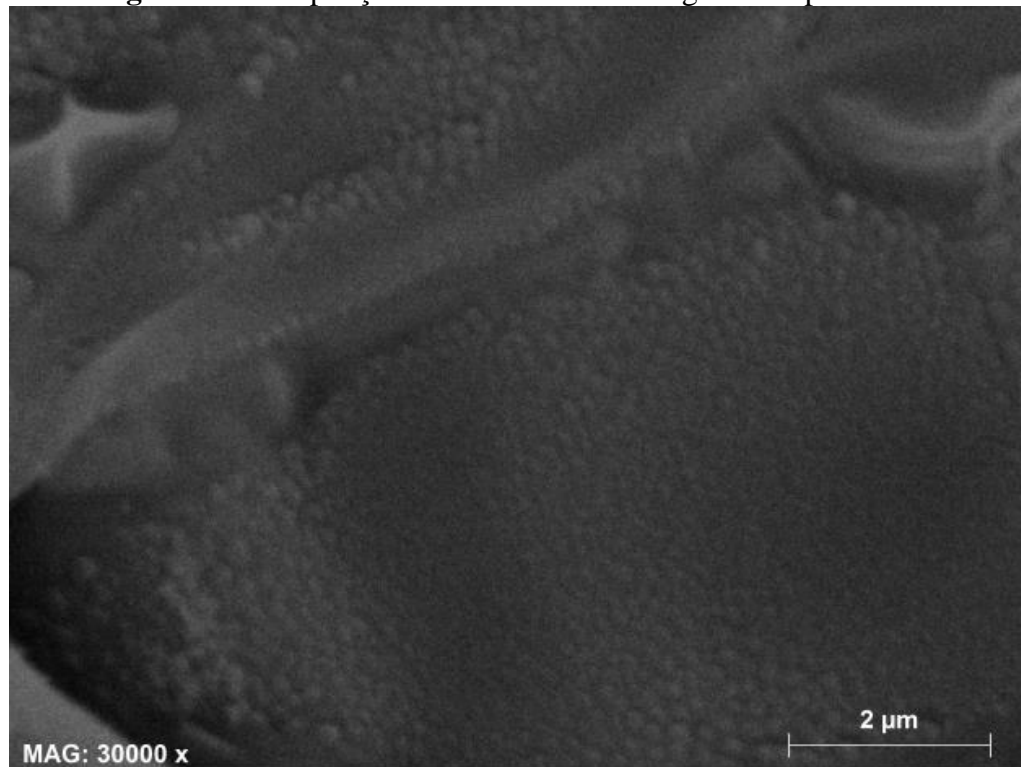
Figura 26 - Imagem de BCA obtido por MEV-EDS com aumento de 500x.



Fonte: Autor próprio, 2022.

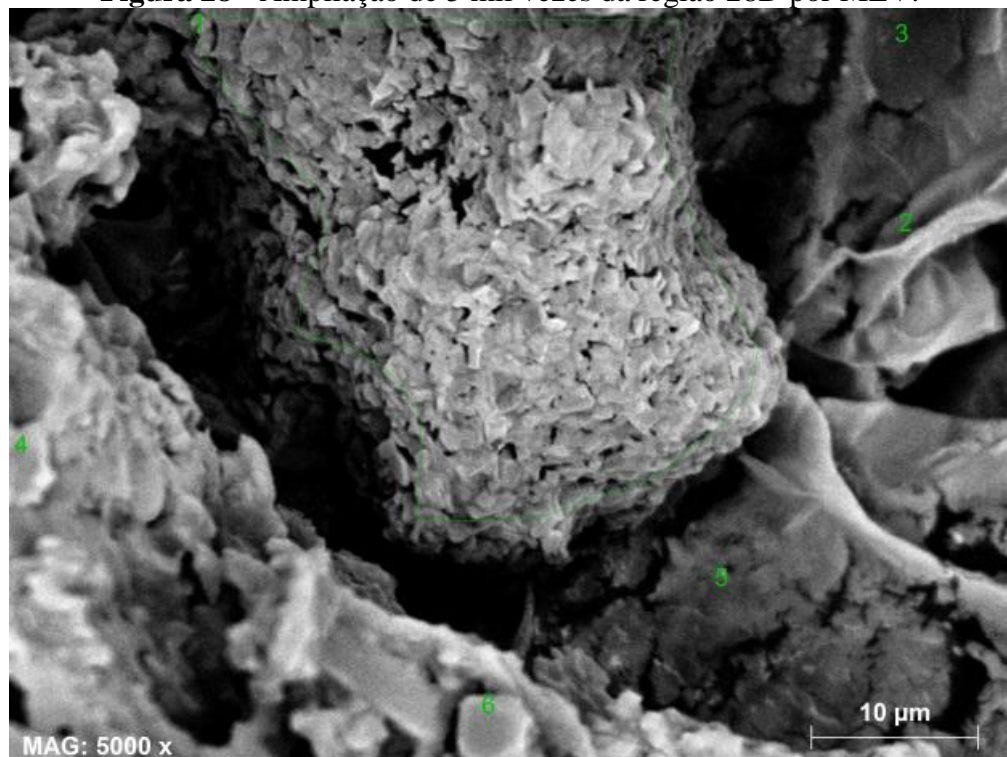
Obtida por elétrons secundários, a imagem corrobora com a formação de poros que variam em sua espessura no material, com diâmetros na faixa de 1,43 a 12,5 μm, como destacados por nas regiões 26A, 26B e 26C. Foram escolhidas as regiões 26D e 26E para ampliação e análise por EDS.

Figura 27 – Ampliação de 30 mil vezes da região 28E por MEV.



Fonte: Autor próprio, 2022.

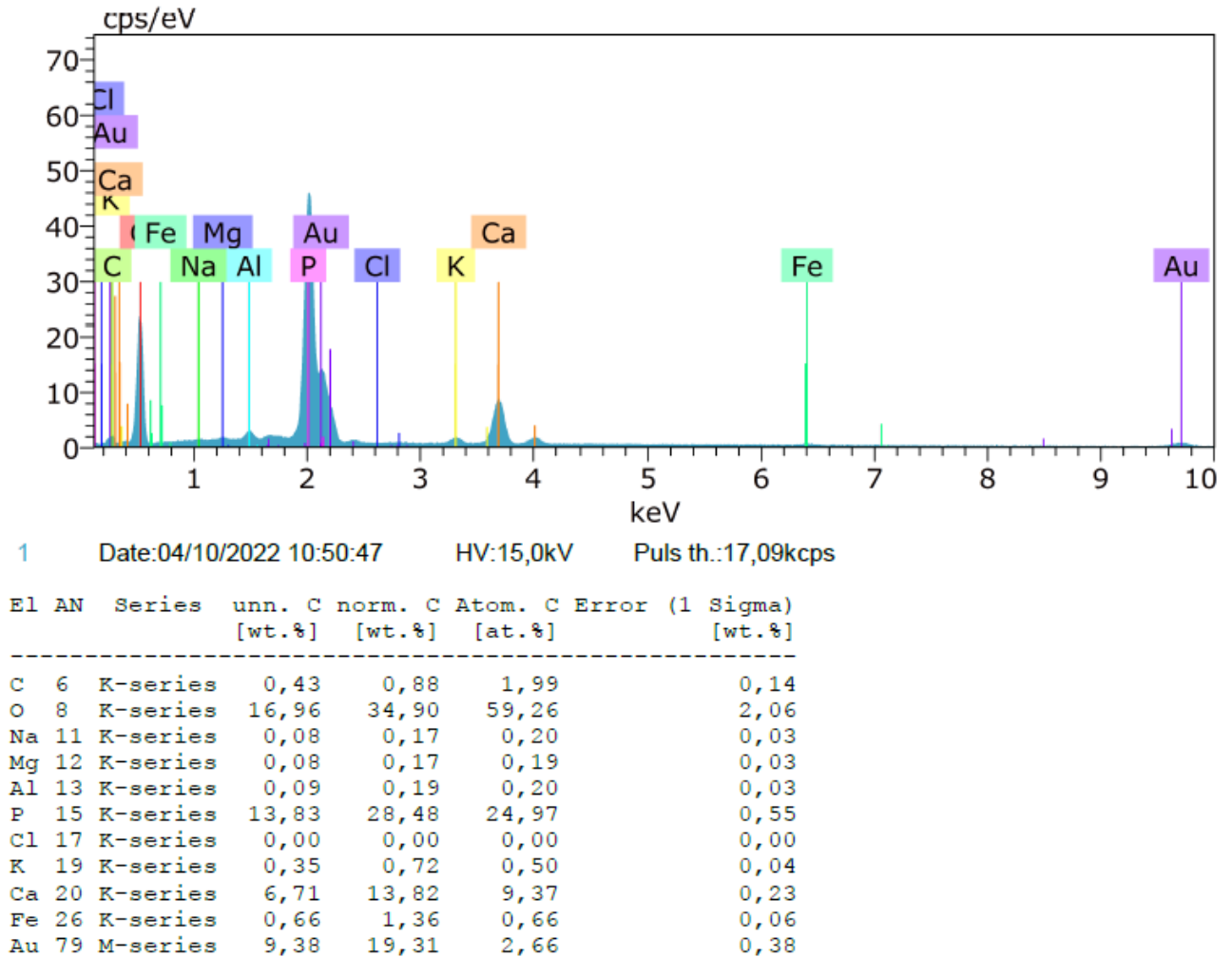
Figura 28 - Ampliação de 5 mil vezes da região 28D por MEV.



Fonte: Autor próprio, 2022.

A Figura 27 demonstra a possível formação de poros de dimensão menor que 1 μm , enquanto na Figura 28 é possível identificar um aglomerado do material, indicando a formação de poros extra cristalinos, cuja composição obtida por EDS pode ser verificada na Figura 29.

Figura 29 - Resposta em EDS pontual selecionada na região 26D.



Fonte: Autor próprio, 2022.

O mapeamento das regiões destacadas indicou, por EDS, a presença dos elementos representados na Tabela 17.

Tabela 17 - Elementos detectados por EDS em BCA-600 na região 28E.

Elemento detectado
Cálcio
Potássio
Enxofre
Fósforo
Ferro
Alumínio
Carbono
Oxigênio
Magnésio
Sódio
Silício

Fonte: Autor próprio, 2022.

A detecção dos elementos por EDS corrobora a com os elementos presentes nos arranjos cristalinos detectados no material por DRX, e a devida presença destes compostos, além da porosidade e possível presença de grupos funcionais na superfície do material, como a ocorrência de ésteres fosforados pelo tratamento da biomassa em meio ácido, pode ainda ser associada com o fenômeno de remoção do analito observado nos ensaios.

5.4.2 Experimentos de remoção com BCA-600

Com a intenção de se explorar melhor as propriedades de BCA-600 quanto aos efeitos da temperatura e do tratamento de biomassa na remoção de ivermectina, foi realizado o ensaios em triplicata conforme a metodologia previamente descrita, com soluções aquosas fortificadas com IVM na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados estão esquematizados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados de remoção de IVM aplicando BCA-600 em soluções fortificadas em triplicata.

Amostra	Concentração estimada (mg L^{-1})	Recuperação	Coefficiente de variação (%)	Recuperação média	Resultado Eq. Horwitz (%)
BCA-A	6,58	65,82	0,080	84,70	12,05
BCA-B	8,69	83,25	0,028		11,55
BCA-C	10,14	101,36	0,244		11,29

Fonte: Autor próprio, 2022.

Com os resultados observados, é possível notar que a taxa de remoção média de ivermectina, empregando *biochar* de casca de amendoim pré-tratada com ácido fosfórico (1M) por 1 hora é de, em média, 84,70%, em experimentos de remoção de 30 minutos. Embora tenha-

se apresentado a faixa de remoção média superior a 80%, cabe salientar que os valores obtidos se relacionam com um coeficiente de variação na faixa de 0,03 a 0,24%, entretanto, ao se aplicar a equação de Horwitz, a faixa de variação está no valor de variabilidade aceito para a escala de concentração (mg L^{-1}), que é de $\pm 16\%$.

6. Considerações finais

No presente trabalho, a obtenção e aplicação de *biochar*, de amendoim foi destinada para a remoção de ivermectina em meio aquoso. O desenvolvimento do mesmo se deu pela obtenção, caracterização do material, otimização e validação da metodologia analítica e aplicação na remoção de IVM.

O planejamento *Box-Behnken* foi utilizado para os estudos sobre quais parâmetros podem influenciar na performance de remoção do *biochar*. Foram considerados três parâmetros no planejamento fatorial: temperatura de pirólise, tempo de pirólise e pré-tratamento da biomassa. As caracterizações demonstraram um material majoritariamente amorfo quando a biomassa não foi tratada, com porosidade parcial se a mesma foi tratada com o ácido e com uma maior formação de poros quando a biomassa foi tratada com KOH. Com os estudos acerca de BCA-600, material com condições de temperatura e tratamento da casca de amendoim otimizados, foi possível notar que há formação de poros de forma heterogênea na superfície do material. Os resultados de DRX corroboraram com ocorrências de arranjo cristalino de silicatos e alumino silicatos em BCA-600, e a presença de fósforo em EDS sugere a formação de ésteres fosforados no tratamento da biomassa com o ácido, conforme indicam trabalhos da literatura.

O comparativo entre BCA e BCA-600, ao ser feito, aponta um mesmo perfil de grupos funcionais proporcionados como é notável por FTIR, e como indica o DRX, é BCA-600. De modo que a presença de arranjos cristalinos, quanto o favorecimento da formação ésteres-fosforados quanto a de material de caráter aromático podem favorecer interações entre IVM e o composto. Os resultados na aplicação de BCA-600 na remoção de IVM apontam uma taxa de remoção média de 84,70% de remoção, indicando que a aplicação do *biochar* de casca de amendoim pré-tratada com ácido fosfórico pode ser realizada para a remoção de ivermectina em matrizes aquosas.

7. Referências bibliográficas

- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- ABAZARI, M. et al. Synthesis and evaluation of a new three-metallic high-performance Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization: experimental and computational studies. **Polymer Bulletin**, v. 79, n. 9, p. 7265–7280, 2022.
- AKCALI, I. D.; INCE, A.; GUZEL, E. Selected physical properties of peanuts. **International Journal of Food Properties**, v. 9, n. 1, p. 25–37, 2006.
- ALVES, N. M. A. **Otimização e Validação de metodologia para determinação de Ivermectina em amostras de leite**. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em tecnologias química e biológica, Universidade de Brasília. Brasília-DF, p. 42. 2014.
- ANVISA – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Guia para qualidade em química analítica: Uma assistência a acreditação, v.1, 2004.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899, 29/05/2003**.
- ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. D. C.; ANDRADE, J. B. Validation of chromatographic methods- An experiment using HPLC and Green Chemistry in methylxanthines determination. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2476–2481, 2009.
- ARYEE, A. A. et al. A review on functionalized adsorbents based on peanut husk for the sequestration of pollutants in wastewater: Modification methods and adsorption study. **Journal of Cleaner Production**, v. 310, n. May, p. 127502, 2021.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.
- AUGUSTO, G. S. et al. O contexto global e nacional frente aos desafios do acesso adequado à água para consumo humano. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1511, 2012.
- AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Biochar as a precursor of activated carbon. Applied Biochemistry and Biotechnology. **Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, v. 131, n. 1–3, p. 762–773, 2006.

BERETTA, M.; MOREIRA, J. C.; SIMÕES, E. Contaminantes Emergentes. [Entrevista concedida à revista de Química Industrial. **Revista de Química Industrial**. N. 738, p. 4-13. 2013.

BHADURI, D. et al. Restoration of carbon and microbial activity in salt-induced soil by application of peanut shell biochar during short-term incubation study. **Chemosphere**, v. 148, p. 86–98, 2016.

BOSCO, S. M. D. **Degradação de ivermectina por processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Saneamento Básico, Universidade de Campinas. Campinas-SP. 2012.

BRITO, N. M.; et al. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.129-146, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução RDC nº166, de 24 de Julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e da outras providências. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>. Acesso em: 20 mai. 2022.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.

CAI, X. et al. Titanium dioxide-coated biochar composites as adsorptive and photocatalytic degradation materials for the removal of aqueous organic pollutants. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 3, p. 783–791, 2018.

CANEVAROLO, S. V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber, São Paulo**, v. 430, n. 2004, 2004.

CHENG, M.; SUN, S.; WU, P. Microdynamic changes of moisture-induced crystallization of amorphous calcium carbonate revealed: Via in situ FTIR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 39, p. 21882–21889, 2019.

CHEN, C.; ZHOU, W.; LIN, D. Sorption characteristics of N-nitrosodimethylamine onto biochar from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 359–366, 2015.

COSTA, F. M.; NETTO, A. D. P. Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de Ivermectina em medicamentos de uso veterinário. **Química Nova**, v. 35, n. 3,

p. 616–622, 2012.

DE ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. D. C.; DE ANDRADE, J. B. Validation of chromatographic methods- An experiment using HPLC and Green Chemistry in methylxanthines determination. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2476–2481, 2009.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187- 439, jan. 2001.

DIAGBOYA, P. N. et al. Empirical assessment and reusability of an eco-friendly amine-functionalized SBA-15 adsorbent for aqueous ivermectin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 6, p. 2365–2373, 2021.

DOS SANTOS, B. A. **Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos**. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

DUMON, J. C.; ERNST, W. H. O. Titanium in Plants. **Journal of Plant Physiology**, v. 133, n. 2, p. 203–209, 1988.

DUARTE, H. A. Água – Uma Visão Integrada. **Química Nova na Escola**, v. 8, p. 4–8, 2014.

GARCÍA-GÓMEZ, C., GORTÁRES-MOROYOQUI P., DROGUI, P. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. **Química Viva**, v. 10, n. 2, p. 96–105, 2011.

GHISELLI, G. J.; W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 2017.

HAIDER, F. U. et al. Co-application of biochar and microorganisms improves soybean performance and remediate cadmium-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 214, p. 112112, 2021.

HAO, F. et al. Molecular structure of corn-cob-derived Biochars and the mechanism of Atrazine sorption. **Agronomy Journal**, v. 105, n. 3, p. 773–782, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 8º ed., 2008.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of hazardous materials*, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos DOQ-CGCRE-008, Revisão: 01 – março de 2003.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232–240, 2015.

JOHNSON, P. D. et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 471–480, 2002.

JOHRA, F. T.; LEE, J. W.; JUNG, W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2883–2887, 2014.

KASOZI, G. N. et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6189–6195, 2010.

KASOZI, G. N.; NKEDI-KIZZA, P.; HARRIS, W. G. Varied Carbon Content of Organic Matter in Histosols, Spodosols, and Carbonatic Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 4, p. 1313–1318, 2009.

KWIKIMA, M. M.; MATEO, S.; CHEBUDE, Y. Potentials of agricultural wastes as the ultimate alternative adsorbent for cadmium removal from wastewater. A review. **Scientific African**, v. 13, p. e00934, 2021.

LAING, R.; GILLAN, V.; DEVANEY, E. Ivermectin – Old Drug, New Tricks? **Trends in Parasitology**, v. 33, n. 6, p. 463–472, 2017.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. Routledge, 2015.

LEVINE, I. N. **Físico-Química**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Vol. 2.

MARTIN, R. J.; ROBERTSON, A. P.; CHOUDHARY, S. Ivermectin: An Anthelmintic, an Insecticide, and Much More. **Trends in Parasitology**, v. 37, n. 1, p. 48–64, 2021.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: 2020.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, out./dez. 2008.

PRESOTO, A. E. F.; DE ALMEIDA-MURADIAN, L. B. Validação de métodos cromatográficos por CLAE para análise das vitaminas B1, B2, B6 e niacina naturalmente presentes em farinha de cereais. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 498–502, 2008.

RAJAPAKSHA, A. U. et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276–291, 2016.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 588-592, 2005.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1906.

RATH, S.; PASCHOAL, J. A. R.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos

cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v.31, n.5, p.1190-1198, 2008.

RESHETNIKOV, S.; KURZINA, I. Investigation of adsorption of water vapor on porous aluminium oxide material. **Materials Science and Engineering**, v. 597, n. 1, 2019.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, T. S.; SASAKI, J. M.; VASCONCELOS, I. F. Structural disorder of ball-milled, nanosized, Fe-doped SnO₂:X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy characterization. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2630-2636, 2012.

RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. **ChemSusChem**, v. 2, n. 12, p. 1096–1107, 2009.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

SAIDULU, D. et al. A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105282, 2021.

SPOSITO, J. C. V. et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, 2018.

STROMBERG, B. E. et al. *Cooperia punctata*: Effect on cattle productivity? **Veterinary Parasitology**, v. 183, n. 3–4, p. 284–291, 2012.

TAGLIAFERRO, A. et al. Introducing the novel mixed gaussian-lorentzian lineshape in the analysis of the raman signal of biochar. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1–19, 2020.

TAN, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, jul. 2005.

TOMUL, F. et al. Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. **Science of the Total Environment**, v. 726, 2020.

TRIOLA, Mario F. Introdução a estatística: livros técnicos e científicos. **Editores SA, Rio**, 1999.

TURK SEKULIC, M. et al. Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 125, p. 50–63, 2019.

USDA (**United States Department of Agriculture**). Foreign Agricultural Service. Disponível em: <https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?startrow=11&cropid=2221000&sel_year=2021&rankby=Production>. Acesso em: 15 set. 2021.

VERIATO, M. K. L.; BARROS, H. M. M.; SOUZA, L. P. E. Água : Escassez , crise e perspectivas para 2050 Water : Scarcity , crisis and prospects for 2050. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, p. 17- 22, 2015.

WAQAS, M. et al. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, n. April, p. 477–488, 2018.

WANG, P. et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of the Total Environment**, v. 702, n. 2, p. 134767, 2020.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, p. 264-270. Jun. 1955.

XIA, H. et al. Effects of harvest time and desalination of feedstock on *Spartina alterniflora* biochar and its efficiency for Cd²⁺ removal from aqueous solution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, n. September 2020, p. 111309, 2021.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 955–961, 2013.

XU, G. et al. Adsorption model development for mass transport characteristics of MFEP structure by physisorption method. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. 15, p. 922-931, 2018.

YADAV, D. et al. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, v. 272, p. 129492, 2021.

ZHANG, J. et al. Dissolution of microcrystalline cellulose in phosphoric acid-molecular changes and kinetics. **Molecules**, v. 14, n. 12, p. 5027–5041, 2009.

ZHANG, Y. et al. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by KOH-modified peanut shell-derived biochar. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2021.

ZHANG, J. et al. Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 5, p. 613–619, 2010.

ZHENG, H. et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 60–67, 2013.