



**Aplicação de biocarvões para remoção de ibuprofeno por adsorção:  
Tendências na produção, condições operacionais e mecanismos**

**Victor Hugo Souza Florentino Porto**

Mestrando, Universidade Federal de Goiás - UFG, Brasil  
vhsfporto@gmail.com

**Renata Medici Frayne Cuba**

Professora Doutora, Universidade Federal de Goiás - UFG, Brasil  
renatafrayne@ufg.br

**Francisco Javier Cuba Teran**

Professor Doutor, Universidade Federal de Goiás - UFG, Brasil  
paco@ufg.br

## RESUMO

A presença de drogas como o ibuprofeno no meio ambiente tem gerado preocupação devido à sua persistência e alto risco potencial à biota local e à saúde da população exposta. Assim, métodos de remoção, como a adsorção em biocarvões, vêm recebendo notoriedade pelas altas eficiências e pelo custo reduzido de produção. Portanto, o presente estudo realizou uma revisão sistemática da literatura sobre o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo para a remoção de Ibuprofeno de meios aquosos. Foi possível constatar certo aumento na produção de trabalhos dentro do recorte temático, com preferência à utilização de resíduos agrícolas como materiais precursores. As temperaturas de pirólise na literatura variam de 200 a 900 °C, dependendo do processo. Nota-se que duas substâncias ( $H_3PO_4$  e  $NaOH$ ) são utilizadas com maior frequência em processos de ativação química e vapores superaquecidos em processos de ativação física. Em relação ao processo de adsorção, o pH adotado nos testes foi fator preponderante no processo de adsorção e, também, a maior parte dos artigos relata melhor ajuste ao modelo cinético de pseudossegunda ordem, ou seja, o processo de adsorção geralmente ocorre por quimissorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Biocarvão; Ibuprofeno

## 1. INTRODUÇÃO

Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PFCPs) constituem uma grande classe de produtos e subprodutos químicos de uso diário, diretamente atrelados a processos de antropização. Esses contaminantes emergentes — juntamente aos corantes, hormônios esteroides, surfactantes e aditivos de combustíveis — formam rotas de entrada no ambiente, principalmente, por excreções humanas e animais, bem como de descartes de efluentes industriais e hospitalares não tratados (BARCELÒ, 2003; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Os medicamentos analgésicos e anti-inflamatórios não-esteroides (AINEs), parcela dos compostos supracitados, tem ganhado maior atenção em virtude da alta incidência em corpos d'água (PATEL *et al.*, 2019), destacando-se por serem substâncias de elevado consumo, fácil acesso e sem necessidade de prescrição médica, particularmente o ibuprofeno (ácido 2-(4-isobutilfenil)propanoico), a terceira droga mais consumida do mundo (IOVINO *et al.*, 2015). Ressalta-se que a toxicidade dos metabólitos desses medicamentos pode ser superior à da molécula original (CHOPRA; KUMAR, 2020).

Com o aumento da sensibilidade e seletividade dos métodos analíticos, tem sido possível a detecção de micropoluentes mesmo em baixas concentrações ( $\mu g L^{-1}$  e  $ng L^{-1}$ ) (SILVA, 2019), uma vez que permanecem em concentrações praticamente inalteradas no ambiente devido à inserção constante, embora sujeitos a altas taxas de transformação/remoção (MESTRE *et al.*, 2007).

Visto seu baixo potencial de biodegradabilidade, a ecotoxicidade do ibuprofeno vem sendo investigada em diferentes níveis tróficos. Por exemplo, em dáfnias e peixes, quanto aos efeitos tóxicos agudo e crônico, o ibuprofeno apresentou-se como uma substância de risco ambiental (BOUISSOU-SCHURTZ *et al.*, 2014), além de afetar a reprodução de peixes, diminuindo o tempo de desova e simultaneamente aumentando o número de ovos produzidos por dia (FLIPPIN; HUGGETT; FORAN, 2007).

Kayani *et al.* (2009) observaram que a conjugação de ibuprofeno e diacilglicerol (Ibuprofeno-DAG) foi responsável por danos genotóxicos como inibição da divisão celular e não

disjunção dos cromossomos em vários pares. Também, foi identificado enquanto composto de desregulação endócrina em humanos, levando a distúrbios reprodutivos em homens (KRISTENSEN *et al.*, 2018), além de apresentar efeitos adversos nas células do fígado humano, células renais, espécies da microbiota intestinal e *A. fischeri*, mesmo em uma exposição de curto prazo (ELLEPOLA *et al.*, 2020).

Nesse tocante, métodos para remoção desses contaminantes emergentes cada vez mais têm ganhado notoriedade, salientando-se uso de biocarvões, que apresentam uma alta eficiência de remoção de micropoluentes (MESTRE *et al.*, 2009). Esses carvões produzidos a partir de biomassa são materiais altamente porosos, com uma alta área superficial e alta capacidade de adsorção, sintetizados a partir de carbonização (pirólise) ou oxidação de um precursor. Essa alta porosidade pode ser melhorada por um processo em duas etapas (carbonização e ativação), física ou química (ALVEAR-DAZA *et al.*, 2022). Como alguns processos industriais de adsorção requerem uma adequação da porosidade do adsorvente, ainda é possível combinar processos de ativação para se obter um adsorvente mais eficiente (MARSH; REINOSO 2006).

Assim, o presente trabalho teve por objetivo a realização de um levantamento acerca da produção de adsorventes com materiais de baixo custo, derivados de biomassa, para adsorção de ibuprofeno, no intuito de analisar o estado da arte e a evolução da produção científica sobre o tema, bem como os principais tipos de pesquisas realizadas e possíveis aplicações, além das formas de publicação dos resultados.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Estratégia de busca e critérios de elegibilidade

No intuito de verificar o estado da arte da produção de biocarvões, nacional e internacional, o presente estudo adotou a metodologia de *Mapping Study*. A técnica consiste no levantamento sistemático de bases de dados científicos para qualificar e quantificar os dados coletados. Dessa forma, foi possível realizar uma análise bibliométrica das publicações científicas acerca da produção de biocarvões utilizados para a remoção de ibuprofeno por adsorção em meio líquido (FU; WANG; HO, 2013; DEUS; BATTISTELLE; SILVA, 2015).

As buscas sistematizadas foram realizadas nas bases de dados científicas do Scopus [Editora Elsevier] e Web of Science [Coleção Principal (*Clarivate Analytics*)], no período de 27 de outubro de 2021 a 01º de novembro de 2022. No campo *Article title*, *Abstract*, *Keywords* foram adotadas as combinações de palavras-chave: *Adsorção*, *Ibuprofeno* e *Biocarvão*, bem como suas respectivas traduções em inglês; utilizando-se a expressão booleana *AND* em ambas as bases, sem qualquer restrição temporal. A partir dos artigos obtidos realizou-se a seleção aplicando os seguintes Critérios de Inclusão: (i) Artigos em inglês ou português; (ii) Artigos que tratem da produção de biocarvões; (iii) Artigos que adotaram adsorção como método de remoção de ibuprofeno.

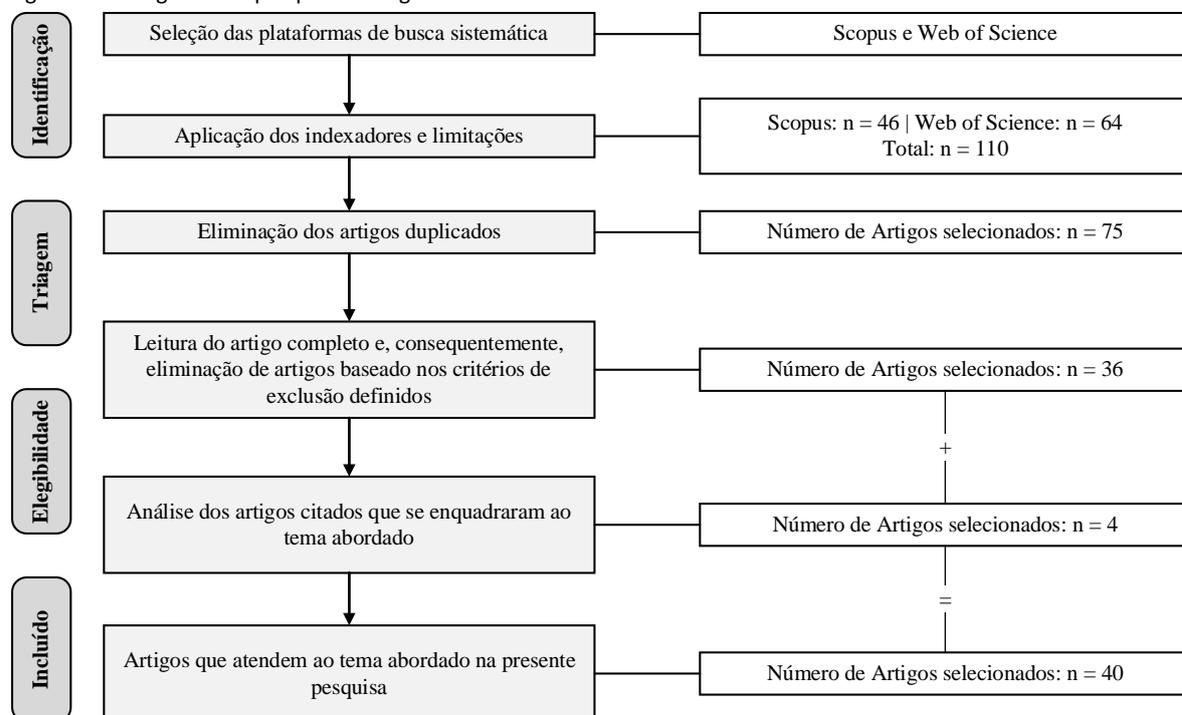
## 2.2. Processo de revisão

As duplicatas foram excluídas utilizando o *software RStudio*<sup>®</sup>. Então, analisando os títulos e o conteúdo dos resumos dos artigos foram aplicados os Critérios de Exclusão no intuito de delimitar o tema tratado, sendo esses: (i) Artigos em que não se produziu o adsorvente utilizado; (ii) Artigos em que não se utilizou biomassa para a produção do biocarvão; (iii) Artigos que não utilizaram o ibuprofeno como, pelo menos, um dos adsorbatos.

Posteriormente, pela leitura na íntegra dos artigos buscou-se responder algumas questões estabelecidas acerca do tema: (i) Quais os tipos de materiais precursores mais utilizados no preparo de biocarvões?; (ii) Quais os tipos e metodologias de ativação comumente empregados no processo de produção dos biocarvões?; (iii) Quais são as condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção e quais modelos descrevem processo?.

De posse da metodologia proposta por Aria e Cucurullo (2017), foi realizada a análise dos metadados no *software RStudio*<sup>®</sup>, no pacote *Bibliometrix*, que consiste em uma ferramenta para pesquisa quantitativa em ciéncia e bibliometria. Ainda, pela análise dos metadados foram incluídos os artigos mais citados, que também atendiam aos critérios supracitados, além de avaliar se estes respondiam as perguntas de pesquisa estabelecidas. A Figura 1 sumariza as etapas para a elaboração do presente estudo.

Figura 1 - Fluxograma da pesquisa bibliográfica.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Por fim, verificou-se o quantitativo de artigos e os fatores de impacto dos dados resultantes da pesquisa pelo *Journal Citation Report, Institute for Scientific Information 2020*

(JCR) e pelo *SCImago Journal & Country Rank 2021* (SJ), no intuito de verificar a relevância de cada publicação (CARVALHO; LONGARAY, 2021).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise bibliométrica

A aplicação das palavras-chave nas bases de dados retornou um total de 110 artigos, que após a filtragem de duplicatas foram reduzidos para 75 artigos. Posteriormente, foram aplicados os critérios de inclusão e exclusão resultando em 36 artigos com a adição de mais 4 artigos, resultantes da análise dos metadados.

Foram elencados vinte e quatro periódicos dentre as publicações levantadas, dos quais apenas 9 possuíam mais de um artigo publicado. Os periódicos com a maior quantidade de publicações, quatro publicações por periódicos, foram: *Chemical Engineering Journal*, *Journal of Environmental Chemical Engineering* e *Process Safety and Environmental Protection*. Os fatores de impacto de cada periódico pelo *Journal Citation Report 2020* (JCR) e pelo *SCImago Journal & Country Rank 2021* (SJ) podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Portfólio bibliográfico quanto à origem das publicações.

Periódicos	Número de publicações	Referências	JCR	SJ
Chemical Engineering Journal	4	Dubey <i>et al.</i> (2010); Baccar <i>et al.</i> (2012); Essandoh <i>et al.</i> (2015); Jung <i>et al.</i> (2015).	13,273	2,42
Journal of Environmental Chemical Engineering	4'	Chakraborty <i>et al.</i> (2018b); Lima <i>et al.</i> (2020); Choudhary; Philip (2022); Shin <i>et al.</i> (2022).	5,909	1,04
Process Safety and Environmental Protection	4	Chakraborty <i>et al.</i> (2018a); Chakraborty <i>et al.</i> (2019); Turk Sekulic <i>et al.</i> (2019); Show <i>et al.</i> (2021a).	6,158	1,26
Biomass Conversion and Biorefinery	3	Show; Karmakar; Halder (2022); Alvear-Daza <i>et al.</i> (2022); Show <i>et al.</i> (2022).	4,987	0,55
Bioresource Technology	2	Mestre <i>et al.</i> (2009); Naima <i>et al.</i> (2022).	9,642	2,35
Environmental Science and Pollution Research	2	Oh; Seo (2016); Du <i>et al.</i> (2021).	4,223	0,83
Journal of Hazardous Materials	2	Jung <i>et al.</i> (2013); Shin <i>et al.</i> (2020).	10,588	1,99
Journal of Water Process Engineering	2	Chakraborty <i>et al.</i> (2020); Yang <i>et al.</i> (2022).	5,485	1,03
Science of the Total Environment	2	Ocampo-Perez <i>et al.</i> (2019); Delgado-Moreno <i>et al.</i> (2021).	7,963	1,81
Adsorption Science & Technology	1	Ai <i>et al.</i> (2020)	4,232	0,63
Carbon	1	Mestre <i>et al.</i> (2007)	9,594	1,99



Chemosphere	1	Pap <i>et al.</i> (2021)	7,086	1,51
Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects	1	Moreno-Perez <i>et al.</i> (2021)	4,539	0,76
Ecological Engineering	1	Mondal; Aikat; Halder (2016)	4,035	1,02
Environmental Engineering Science	1	Nguyen <i>et al.</i> (2021)	1,907	0,46
Environmental Pollution	1	Shin <i>et al.</i> (2021)	8,071	1,95
Industrial & Engineering Chemistry Research	1	Yu <i>et al.</i> (2020)	3,764	0,82
International Journal of Energy Research	1	Ganesan <i>et al.</i> (2021)	5,164	0,81
International Journal of Pharmacology	1	Salem; Yakoot (2016)	0,751	Não possui
Journal of Environmental Management	1	Mondal <i>et al.</i> (2016);	6,789	1,48
Journal of Membrane Science	1	Kim <i>et al.</i> (2019)	8,742	1,77
Materials Research Express	1	Yudha <i>et al.</i> (2019)	1,62	0,4
RSC Advances	1	Chakraborty; Halder (2020)	3,361	0,67
Water (Switzerland)	1	Mojiri; Kazeroon; Gholami (2019)	3,103	0,72

JCR: Journal Citations Report (2020); SJR: SCImago Journal & Country Rank (2021).

Fonte: Elaborado pelos autores.

Para os valores referentes ao JCR o valor médio é de 5,874 com desvio padrão de 3,060. Já para os dados do SJR obteve-se um valor médio de 1,178 com um desvio padrão de 0,662. Em ambas as classificações o periódico *Chemical Engineering Journal* possui a melhor classificação dentre os fatores de impacto estudados (13,273 [JCR] e 2,42 [SJR]), além de ser uma das opções mais procuradas, como supracitado. Nota-se que apenas 1 dos periódicos não possui classificação pelo SRJ (*International Journal of Pharmacology*).

Quanto aos países com maior número de publicações tem-se: Índia em primeiro lugar (11 publicações); China e EUA em segundo (5 publicações cada); Coreia em quarto (4 publicações); seguido por Brasil, Portugal e Reino Unido (2 publicações cada), sendo o inglês o idioma predominante para todas as publicações, preferencialmente à língua oficial no país de origem dos autores. Vale salientar que o idioma escolhido para a publicação pode afetar diretamente o impacto, devido uma circulação mais ampla e públicos potenciais maiores, o que por si só pode constituir um incentivo para publicar em inglês, como se esse idioma possuísse uma certa “neutralidade” (DAHLER-LARSEN, 2018).

Quanto aos autores que mais publicaram dentre os artigos analisados, verifica-se que Halder, G. foi o autor com maior número de participações em publicações (10 participações). Com 5 participações, Chakraborty, P. e Show, S. aparecem em segundo lugar dentre os autores mais relevantes, visto que todas as publicações de Chakraborty, P. ocorreram em conjunto com Halder, G. Prosseguindo, Yoon, Y., Kim S., Lee Y. e Shin J. aparecem em terceiro lugar, com 3 participações em publicações cada.

Desses, nota-se uma tendência na escolha de palavras-chave, o que pode ter influenciado o recorte realizado pela presente pesquisa. Por exemplo, quanto aos textos com participação de Halder, G. a presença dos termos “Ibuprofeno” acontece em 9 das 10 publicações e “Cinética” acontece em 8 das 10, dentre as palavras-chave “plus”, conforme verificado na análise dos metadados, visto que a publicação no periódico *RSC Advances* não possui palavras-chave.

A distribuição temporal das publicações variou de 2007 a 2022, com um aumento na quantidade de publicações a partir de 2015, verificando-se lacunas no número de publicações em alguns anos (2008, 2011, 2014 e 2017). O ano com maior número de publicações sobre o recorte temático foi 2021 (8 publicações/ano), seguido por 2022 (7 publicações/ano) e 2019 e 2020 (cada um com 6 publicações/ano). Vale salientar que a pandemia da COVID-19 pode justificar o decréscimo no número de publicações de 2022, que se encontrava em uma crescente, uma vez que o distanciamento social foi adotado em diversos países como medida de controle do avanço da doença, paralisando ou postergando diversas pesquisas (KÖPSEL; KIIPPER; PECK, 2021).

### 3.2. Produção dos biocarvões

Devido ao seu design e operação relativamente simples, custo-benefício e eficiência energética, a síntese de carvões gerados a partir de biomassa (biocarvões) para a adsorção de contaminantes é uma das aplicações para resíduos de diversos processos oriundos de atividades humanas (KYZAS *et al.*, 2013).

Os sólidos advindos do processo de pirólise são altamente reconhecidos pelas suas aplicações agrícolas e ambientais eficazes, por contribuírem para a redução da emissão de gases de efeito estufa pelo sequestro de carbono (MUBARAK *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2015).

Na Tabela 2 encontram-se apresentadas os materiais utilizados como precursores dos biocarvões levantados e suas respectivas temperaturas e tempos de carbonização.

Tabela 2. Materiais precursores utilizados e condições de preparo dos adsorventes encontrados.

Material precursor	Temperatura de Queima (°C)	Tempo de queima	Autores
Resíduo de chá verde	200	12 h	Yudha <i>et al.</i> (2019)
Palha de arroz	220	8 h	Yu <i>et al.</i> (2020)
Chips de pinho torrado	300	15 min	Jung <i>et al.</i> (2013)
			Jung <i>et al.</i> (2015)
			Kim <i>et al.</i> (2019)
Losna branca ( <i>P. hysterophorus</i> )		1 h	Mondal; Aikat; Halder (2016)
Bagaço de cana	400	1 h	Chakraborty <i>et al.</i> (2018b)
Folhas de Agupés ( <i>Eichhornia crassipes</i> )			Lima <i>et al.</i> (2020)
Torta de bagaço de azeitona	450	30 min	Baccar <i>et al.</i> (2012)
Casca de coco		2 h	Chakraborty <i>et al.</i> (2019)
Artemísia ( <i>Artemisia vulgaris</i> )		1 h	Dubey <i>et al.</i> (2010)
Casca de feijão mungo	550	1 h	Mondal <i>et al.</i> (2016)
Cascas de Amêndoas ( <i>Terminalia katappa</i> )			Show <i>et al.</i> (2021)
Resíduos de sementes de <i>Tamarindus indica</i>			Show <i>et al.</i> (2022)
Erva-de-jacaré ( <i>Alternanthera philoxeroides</i> )	600	1 h	Du <i>et al.</i> (2021)
Ossos bovinos		2 h	Moreno-Perez <i>et al.</i> (2021)
Folhas caídas de plátano			Yang <i>et al.</i> (2022)
Casca de Bael ( <i>Aegle marmelos</i> )	650	1 h	Chakraborty <i>et al.</i> (2018a)
Talo de pimenta	700	-	Naima <i>et al.</i> (2022)
Sementes de Tâmara		1 h	Chakraborty <i>et al.</i> (2020)

Sementes de Tâmara			Chakraborty; Halder (2020)
Resíduos de pó de cortiça			Mestre <i>et al.</i> (2007)
Resíduos de pó de cortiça			Mestre <i>et al.</i> (2009)
Borra de café		1,5 h	Shin <i>et al.</i> (2022)
Resíduos agrícolas (Quitosana)			Mojiri; Kazeroon; Gholami (2019)
Borra de café	800	2 h	Shin <i>et al.</i> (2020)
Borra de café			Shin <i>et al.</i> (2021)
Biomassa de casca de amendoim	900	2 h	Nguyen <i>et al.</i> (2021)
Lascas de madeira de pinho	110-120   425	20 - 30 s	Essandoh <i>et al.</i> (2015)
Grãos de cereja	180   500	45 min   1 h	Pap <i>et al.</i> (2021)
Ameixeira-europeia ( <i>Prunus domestica</i> L.)	180   500	45 min   1 h	Sekulic <i>et al.</i> (2019)
Pó de casca de laranja	200   200 > 600   600	12   6   2 h	Ai <i>et al.</i> (2020)
Caule de camará ( <i>Lantana camara</i> )	200   700	1   2 h	Ganesan <i>et al.</i> (2021)
Resíduo da extração de óleo de palma	250; 450; 750	30 min	Choudhary; Philip (2022)
Podas de oliveiras (P); Resíduos húmidos do moinho de azeitona sem caroço e reprocessados (OMW); Caroço de azeitona (S)	300(S + P); 500 (S + P); 190 (OMW); 240 (OMW)	1 h (S+P); 6 h (OMW)	Delgado-Moreno <i>et al.</i> (2021)
Casca de semente de girassol	300-600	1 h	Alvear-Daza <i>et al.</i> (2022)
Biossólidos de águas residuárias (BS); Folhas caídas (carvalho) (FL); Borra de café usada (CF); Talos de milho (CS); Palha de arroz (RS).	400 (BS); 550 (FL; CF; CS); 400; 550; 700; 900 (RS)	4 h	Oh; Seo (2016)
Palha de arroz	400 - 600	1 h	Salem; Yakoot (2016)
Sementes de Pimenta	450; 550; 600	2 h	Ocampo-Perez <i>et al.</i> (2019)
Sementes de Tamarindo	-	-	Show; Karmakar; Halder (2022)

(|): Indica processo em etapas; (>): Indica aquecimento gradual; (-): Indica rampa de temperaturas.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Como observado, 72,50% (29 publicações) dos trabalhos empregaram apenas uma temperatura para a pirólise dos adsorventes produzidos, os processos de queima verificados foram: Carbonização hidrotermal (YUDHA *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2020); Torrefação (JUNG *et al.*, 2013; JUNG *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2019; MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016); Carbonização instantânea (BACCAR *et al.*, 2012); Pirólise rápida com pré-aquecimento (ESSANDOH *et al.*, 2015) e o restante Pirólise lenta (21 publicações), com temperaturas variando de 200 °C a 900 °C. Enquanto 4 publicações utilizaram pirólise em estágios para produzir seus adsorventes (SEKULIC *et al.*, 2019; Ai *et al.*, 2020; GANESAN *et al.*, 2021; Pap *et al.*, 2021).

Alguns desses estudos buscaram analisar quais as melhores temperaturas de queima para o material precursor (OH; SEO, 2016; SALEM; YAKOOT, 2016; OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2019; DELGADO-MORENO *et al.*, 2021; ALVEAR-DAZA *et al.*, 2022; CHOUDHARY; PHILIP, 2022). Ainda, apenas um dos estudos não especificou a temperatura ou o tempo de queima na metodologia (SHOW; KARMAKAR; HALDER, 2022).

Excetuando duas publicações que utilizaram biossólidos de águas residuais (BS) como um de seus materiais precursores (OH; SEO, 2016) e ossos bovinos (MORENO-PEREZ *et al.*, 2021) na produção dos adsorventes, os materiais precursores elencados nas publicações são em sua maioria de origem agrícola. Os resíduos agrícolas recebem maior atenção devido à sua ampla e abundante disponibilidade, independentemente da região (VADIVELAN; KUMAR, 2005). Já materiais muito heterogêneos, como biossólidos de estações de tratamento, podem interferir

no processo de adsorção devido à presença de diferentes grupos funcionais na superfície do adsorvente, ou mesmo contaminantes em sua composição (KACAN, 2016).

Ainda, alguns dos materiais precursores elencados foram utilizados em mais de um trabalho, entre eles: palha de arroz; borra de café; resíduos de pinho; resíduos do processamento de azeitonas; resíduos de pó de cortiça; chips de pinho torrado e sementes de tâmara. Destes pode-se verificar variações no trato do material precursor, no processo de carbonização, nas temperaturas utilizadas e nos tempos de queima, indicando uma alta versatilidade e adaptabilidade desses materiais na manufatura de novos produtos.

### 3.3. Processo de ativação

Em princípio, qualquer material carbonáceo pode ser convertido em carvão ativado, resultando em subprodutos com características únicas, diretamente influenciadas pelo material precursor, agente ativante e condições de carbonização e ativação. Embora o processo de pirólise contribua de forma independente para a porosidade do adsorvente, seu potencial pode ser limitado, uma vez que esses poros estão preenchidos total ou parcialmente por alcatrão, produtos de decomposição ou parcialmente fechados por carbono desordenado, evidenciando a necessidade da ativação para desobstrução dos poros formados (BANSAL; GOYAL, 2005).

Ácidos e hidróxidos alcalinos, por exemplo, são dois dos ativantes químicos mais utilizados para a desobstrução desses poros. Nos precursores lignocelulósicos o primeiro induz a despolimerização, seguida pela desidratação e condensação do material precursor, enquanto o segundo causa fragmentação da celulose, da lignina e da hemicelulose, promovendo alta porosidade durante a etapa de impregnação (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Em termos de ativantes físicos, verifica-se o uso de atmosferas de CO<sub>2</sub> ou vapor superaquecido, preferíveis ao uso de atmosferas de O<sub>2</sub> devido à alta entalpia exotérmica, dificultando o controle da temperatura de reação. Contudo, aqueles requerem a injeção de calor externo, o que permite um controle mais exato das condições experimentais (ANIA; RAYMUNDO-PIÑERO, 2019).

No que se refere à ativação física dos biocarvões analisados, 8 publicações apresentam adsorventes ativados por vapor superaquecido, único agente ativante físico detectado na pesquisa, sendo que a ativação sempre ocorreu após a pirólise do material. Denota-se que em dois desses adsorventes ocorreu a ativação química prévia, seguida da ativação física (MESTRE *et al.*, 2007; MESTRE *et al.*, 2009).

Daqueles que utilizaram agentes ativantes químicos, alguns compostos se destacaram como o Ácido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), utilizado como pelo menos um dos ativantes em 25% das publicações, enquanto outros 25% utilizaram Hidróxido de Sódio (NaOH) para ativar pelo menos um dos adsorventes, seguido ou não de lavagem com ácido clorídrico (HCl). Outros agentes químicos foram empregados com menor frequência, incluindo: ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); ácido clorídrico (HCl); carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); ferrato de potássio (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>); acetona.

Também, foram constatadas algumas modificações na superfície de adsorventes no intuito de tornar o material magnético (DUBEY *et al.*, 2010; CHAKRABORTY; HALDER, 2020; DELGADO-MORENO *et al.*, 2021), além de imobilizações do material adsorvente em alginato

para facilitar a separação dos sólidos de dentro da solução (DELGADO-MORENO *et al.*, 2021; SHOW *et al.*, 2022).

### 3.4. Adsorção de ibuprofeno

Dos fatores que possam afetar o processo de adsorção especificamente destacam-se: as propriedades do adsorvente, a dosagem de adsorvente adotada, o tempo de contato do adsorbato com o adsorvente e o pH da solução. Já quanto às características relacionadas ao adsorbato tem-se: a hidrofobicidade da molécula, o tamanho molecular, a estrutura molecular, os grupos funcionais e a estrutura do complexo (LUO *et al.*, 2014).

Dessa forma, verificou-se que o pH da solução foi fator preponderante nos processos de adsorção de ibuprofeno, pois altera a carga superficial do adsorvente e a distribuição das espécies (moleculares e aniônicas) do composto na solução ao mesmo tempo. A capacidade de adsorção de ibuprofeno tende a aumentar em circunstâncias ácidas (pH 2,0 - 6,0), eventualmente se estabilizando. No entanto, à medida que o pH aumenta para configurações mais alcalinas, a capacidade de adsorção tende a diminuir (MESTRE *et al.*, 2007; BACCAR *et al.*, 2012; Al *et al.*, 2020).

Sabe-se que a superfície dos biocarvões é neutra em  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ , carregada negativamente em pH maior que  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , e carregada positivamente em pH abaixo de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , enquanto o adsorbato tem suas cargas determinadas pelos valores de  $\text{pK}_a$ . Dado que o ibuprofeno é um fármaco ácido, a molécula apresenta cargas neutras em pH abaixo do valor de  $\text{pK}_a$  e carga negativa quando o pH está acima do valor de  $\text{pK}_a$ , devido à dissociação das moléculas do fármaco em ânions carboxilato. Assim, a adsorção de fármacos em carvão ativado pode ser parcialmente controlada por outras interações além dos elétrons  $\pi$ , considerando as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e mecanismo hidrofóbico-hidrofóbico para explicar os dados experimentais do processo (BACCAR *et al.*, 2012).

Foram identificadas 2 publicações (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2019; MORENO-PEREZ *et al.*, 2021) aplicando uma metodologia relativamente nova para mensurar a cinética dos processos, sendo essa o Modelo Tridimensional de Volume de Poros e Difusão de Superfície (3D-PVSDM), que define o transporte de massa por uma equação diferencial ordinária, descrevendo a curva de decaimento, e uma equação diferencial parcial obtendo um balanço de massa e descrevendo o transporte de massa dentro da partícula.

Já utilizando o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para testar a adequação dos dados experimentais ao modelo, 29 das publicações analisadas relataram melhor representação pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem em pelo menos um dos adsorventes produzidos. Este modelo cinético empírico comumente descreve as taxas de adsorção envolvidas em processos de quimissorção, mas deve ser avaliado com cautela devido à possibilidade de aplicações incorretas com transformações matemáticas de linearização, cuja aplicação tem sido criticada (SIMONIN, 2016).

Em relação ao equilíbrio de adsorção, 18 publicações relataram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich em pelo menos um de seus adsorventes, enquanto 17 relataram melhor representação pelo modelo de Langmuir. Apesar dos adsorventes apresentarem melhores

ajustes pelo valor de  $R^2$  para um determinado modelo não significa que eles sejam “mal representados” por outros, apenas que determinados modelos representam melhor um maior número de dados experimentais, tal que os valores obtidos em cada estudo são relativamente próximos para os diferentes modelos estudados.

Um total de 21 publicações elaboraram algum tipo de análise termodinâmica, tal que em temperaturas próximas à temperatura ambiente (20 °C - 25 °C) os valores obtidos para a  $\Delta G^\circ$  (Energia livre de Gibbs) são negativos, em alguns casos se tornando positivos com o aumento da temperatura. Dessas, 7 publicações retornaram, simultaneamente, valores negativos para entalpia e para a entropia do processo, enquanto outras 7 retornaram valores positivos para os mesmos parâmetros. O primeiro resultado indica uma natureza exotérmica do processo de adsorção, acionado pela entalpia, com baixo grau de liberdade e ligações mais lentas, além de uma espontaneidade e favorabilidade a temperaturas mais baixas. Já o segundo indica natureza endotérmica, com afinidade entre o ibuprofeno e o biocarvão e alto grau de liberdade.

Uma possível explicação para os dados convergentes é que moléculas de fármacos são bem solvatadas quando em solução aquosa. Dessa forma, para que sejam adsorvidas, essas precisam perder parte de sua bainha de hidratação, requerendo energia (fenômeno endotérmico). Essa endotermicidade é praticamente igual à exotermicidade das moléculas que se ligam à superfície. Consequentemente, o processo global de adsorção é quase atérmico (BACCAR *et al.*, 2012).

#### 4. CONCLUSÕES

Pelo levantamento bibliométrico realizado, os objetivos propostos para a pesquisa foram alcançados. Notou-se que o preparo de adsorventes para remoção de poluentes tem se tornado uma alternativa cada vez mais interessante, verificado pelo aumento de publicações acerca do tema nos últimos anos seis anos. Nota-se que devido à frequente participação de alguns dos autores nas publicações encontradas, há uma tendência ao uso de determinadas palavras-chave, o que pode ter influenciado os resultados encontrados no levantamento sistemático.

Pela análise verificou-se uma utilização massiva de resíduos agrícolas como precursores no preparo de adsorventes. Apesar das particularidades de cada estudo, os métodos de preparo desses adsorventes mostraram certas tendências na escolha de materiais precursores, no tempo de queima dos adsorventes e na escolha da temperatura de pirólise. Quanto aos métodos de ativação, quando ocorreram, foram em sua maioria por ativação química com a utilização de agentes específicos, acentuando uma preferência em relação aos ativantes físicos.

Quanto aos processos de adsorção nota-se que o pH é fator preponderante para a adsorção do ibuprofeno ocorrer, com melhores resultados ocorrendo em faixas mais ácidas. Já os mecanismos de adsorção indicam uma natureza química quanto às ligações adsorbato-adsorvente, sem muita interferência da temperatura no processo de adsorção.

## 5. REFERÊNCIAS

- AI, T.; JIANG, X.; ZHONG, Z.; LI, D.; DAI, S. Methanol-modified ultra-fine magnetic orange peel powder biochar as an effective adsorbent for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole from water. **Adsorption Science and Technology**, v. 38, n. 7-8, p. 304-321, 10 ago. 2020.
- ALVEAR-DAZA, J.J.; CÁÑNEVA, A.; DONADELLI, J.A. MANRIQUE-HOLGUÍN, M.; RENGIFO-HERRERA, J.A.; PIZZIO, L.R. Removal of diclofenac and ibuprofen on mesoporous activated carbon from agro-industrial wastes prepared by optimized synthesis employing a central composite design. **Biomass Conv. Bioref.** 15 jan. 2022.
- ANIA, C.O.; RAYMUNDO-PIÑERO, E. Nanoporous Carbons with Tuned Porosity. In: KANEKO, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Nanoporous Materials for Gas Storage. **Springer Singapore**, 2019. Cap. 5. p. 91-135.
- AQUINO, S. F. D.; BRANDT, E. M. F.; E CHERNICHARO, C. A. D. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]**, v. 18, n. 03, pp. 187-204. 2013.
- ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**. v. 11, n. 4, p. 959-975, nov. 2017.
- BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, p. 310-317, nov. 2012.
- BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor & Francis, Boca Raton, FL. 2005.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. xiv-xvi., nov. 2003.
- BOUISSOU-SCHURTZ, C.; HOUETO, P.; GUERBET, M.; BACHELOT, M.; CASELLAS, C.; MAUCLAIRE, A.-C.; PANETIER, P.; DELVAL, C.; MASSET, D. Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey. **Regulatory Toxicology And Pharmacology**, v. 69, n. 3, p. 296-303, ago. 2014.
- CARVALHO, J.; LONGARAY, A.A. Priorização de projetos de recursos hídricos sob a perspectiva de modelos de apoio à decisão multicritério: uma revisão sistemática. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 6, p. 1155-1171, dez. 2021.
- CHOPRA, S.; KUMAR, D. Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. **Heliyon**, 6(6), e04087. 2020.
- DAHLER-LARSEN, P. Making citations of publications in languages other than English visible: on the feasibility of a plote-index. **Research Evaluation**, v. 27, n. 3, p. 212-221, 11 abr. 2018.
- DEUS, R.M.; BATTISTELLE, R.A.G.; SILVA, G.H.R. Resíduos sólidos no Brasil: contexto, lacunas e tendências. **Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]**. v. 20, n. 4, p. 685-698, dez. 2015.
- ELLEPOLA, N.; OGAS, T.; TURNER, D. N.; GURUNG, R.; MALDONADO-TORRES, S.; TELLO-ABURTO, R.; PATIDAR, P. L.; ROGELJ, S.; PIYASENA, M. E.; RUBASINGHEGE, G. A toxicological study on photo-degradation products of environmental ibuprofen: ecological and human health implications. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 188, p. 109892, jan. 2020.
- FLIPPIN, J. L.; HUGGETT, D.; FORAN, C. M. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. **Aquatic Toxicology**, 81(1), 73-78. 2007.
- FU, H.-Z.; WANG, M.-H.; HO, Y.-S. Mapping of drinking water research: a bibliometric analysis of research output during 1992-2011. **Science Of The Total Environment**, v. 443, p. 757-765, jan. 2013.



- IOVINO, P.; Canzano, S.; Capasso, S.; Erto, A.; Musmarra, D. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, 277, 360–367. 2015.
- KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal Of Environmental Management**, v. 166, p. 116-123, jan. 2016.
- KAYANI, M. A.; PARRY, J. M.; VICKERY, S.; DODDS, P. F. *In vitro* genotoxic assessment of xenobiotic diacylglycerols in an in vitro micronucleus assay. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, 50(4), 277–284. 2009.
- KÖPSEL, V.; KIIPPER, G. d. M.; PECK, M. A. Stakeholder engagement vs. social distancing —how does the Covid-19 pandemic affect participatory research in EU marine science projects? **Maritime Studies**, v. 20, n. 2, p. 189-205, 14 mai. 2021.
- KRISTENSEN, D. M. DESDOITS-LETHIMONIER, C.; MACKEY, A. L.; DALGAARD, M. D.; MASI, F. D.; MUNKBØL, C. H.; STYRISHAVE, B.; ANTIGNAC, J.-F.; BIZEC, B. L.; PLATEL, C.; HAY-SCHMIDT, A.; JENSEN, T. K.; LESNÉ, L.; MAZAUD-GUITTOT, S.; KRISTIANSEN, K.; BRUNAK, S.; KJAER, M.; JUUL, A.; JÉGOU, B. Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 115, n. 4, p. 1-10, 8 jan. 2018.
- KYZAS, G.Z.; KOSTOGLU, M.; LAZARIDIS, N.K.; LAMBROPOULOU, D.A.; BIKIARIS, D. N. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 248-258, abr. 2013.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science Of The Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, mar. 2014.
- MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. 1st Edition. Elsevier. ISBN: 978008044463, p. 554. 12 jul. 2006.
- MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 1979-1988, set. 2007.
- MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; PARRA, J.B.; CARVALHO, A.P.; ANIA, C.O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, mar. 2009.
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, jul. 2004.
- MUBARAK, N.M.; KUNDU, A.; SAHU, J.N.; ABDULLAH, E.C.; JAYAKUMAR, N.S. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl<sub>3</sub> by microwave heating technique. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 265-275, fev. 2014.
- PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 6, p. 3510-3673, 4 mar. 2019.
- SILVA, R. F. d. **Avaliação de risco ambiental de fármacos**. Tese (Doutorado em Sistemas de Gestão Sustentáveis). Universidade Federal Fluminense, Brasil. 222 f. Niterói, 2019.
- SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263,
- VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, jun. 2005.



XIE, T., REDDY, K.R., WANG, C., YARGICOGU, E., SPOKAS, K. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, v. 45, n. 9, p. 939-969, 13 jan. 2015.