

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO
A PARTIR DE ESCAMAS DE PEIXE**

SCHALINE WINCK ALBERTI

Toledo – PR
2022

SCHALINE WINCK ALBERTI

**ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO
A PARTIR DE ESCAMAS DE PEIXE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Edson Antônio da Silva

Coorientador: Fabiano Bisinella Scheufele

Toledo – PR
2022

SCHALINE WINCK ALBERTI

Adsorção de ciprofloxacina por carvão ativado produzido a partir de escama de peixe

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Edson Antonio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Carlos Eduardo Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Cleuciane Tillvitz do Nascimento

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Vilmar Steffen

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Toledo, 2 de junho de 2022

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Alberti, Schaline Winck

ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE ESCAMAS DE PEIXE / Schaline Winck Alberti; orientador Edson Antônio da Silva; coorientador Fabiano Bisinella Scheufele. -- Toledo, 2022.

93 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

1. Adsorção. 2. Poluentes emergentes,. 3. Tratamento de águas residuais. 4. Meio ambiente. I. Silva, Edson Antônio da, orient. II. Scheufele, Fabiano Bisinella , coorient. III. Título.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de entrada dos fármacos ao ambiente aquático.....	15
Figura 2 - (A) Estrutura química e (B) Geometria molecular da Ciprofloxacina.....	18
Figura 3 - Esquema de representação dos diferentes tamanhos de poros do carvão ativado.	22
Figura 4 - Representação das etapas de transferência de massa envolvidas no processo de adsorção em sólidos porosos.	27
Figura 5 - Mecanismos de difusividade classificados de acordo com a difusividade e o tamanho de poro.	28
Figura 6 - Comportamentos típicos de isotermas de adsorção	31
Figura 7 - Tipos de isoterma.....	35
Figura 8 - Formas de histereses.	36
Figura 9 - Esquema de um sistema de adsorção em leito fixo.	37
Figura 10 - Zona de transferência de massa e curva de ruptura em adsorção de leito fixo.	38
Figura 11 - Fluxograma para adsorção em coluna de leito fixo.....	47
Figura 12 - Dimensões moleculares da ciprofloxacina.	50
Figura 13 - pH_{pcz} e dissociação da molécula.	51
Figura 14 – Varredura na concentração de 10 mg L^{-1} em diferentes pH	53
Figura 15 - Teste de adsorção para seleção do adsorvente em função do pH . Condições: $T= 30^{\circ}\text{C}$,	55
Figura 16 - Microscopia eletrônica do CAEP e suas fases: (a) fase cristalina, (b) fase carbônica e (c) misto.....	56
Figura 17 - Difratoograma de raios-X da amostra de CAEP.....	57
Figura 18 -Espectrometria no infravermelho com Transformada de Fourier do CAEP, suas duas fases que o compõe (fase cristalina e carbônica) e CAEP depois da adsorção.	59
Figura 19 - Distribuição do tamanho de poros para o CAEP.	61
Figura 20 - Isoterma de fisissorção de N_2 para o CAEP.....	62
Figura 21 - Distribuição de tamanho das partículas.	63
Figura 22 - Visualização do CAEP.	64
Figura 23 - Capacidade de adsorção das fases do CAEP. Condições: $T= 30^{\circ}\text{C}$, $pH= 8$, $\omega= 250 \text{ rpm}$,.....	65

Figura 24 – (a) Dados experimentais da cinética de adsorção da ciprofloxacina e (b) modelagem cinética com os dados experimentais em 200 ppm.....	67
Figura 25 - Ajuste dos modelos de isotermas de equilíbrio nos pH's 7, 8, 9 e 10.	70
Figura 26 - Curva de ruptura da Ciprofloxacina por CAEP em coluna de leito fixo na concentração de 120, 80 e 40 mg L ⁻¹ . (Condições: T = 30 °C, pH=8, H _{leito} = 10,5 cm e Q = 4,51; 4,69 e 5,14 ml min ⁻¹).	73
Figura 27 - Modelagem das curvas de ruptura utilizando o modelo de Klinkenberg para as concentrações de 120, 80 e 40 mg L ⁻¹	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de Poluentes Emergentes.....	14
Tabela 2 - Pesquisas relacionadas a utilização de caroço de açaí, escamas de peixe e ciprofloxacina no estudo de adsorção.....	41
Tabela 3 – Teste de adsorção com e sem controle de pH. Condições: $pH_{inicial}$ 4, $C=50$ mg L^{-1} , $T=30^{\circ}C$, $V=50$ ml, controle de pH com 30min, 2h e 6h de experimento.....	54
Tabela 4 - Grupos funcionais identificados no FTIR.	60
Tabela 5 - Resultados da Fisissorção de N_2 no CAEP.	60
Tabela 6 - Modelos cinéticos para os dados experimentais.....	68
Tabela 7 - Parâmetros estimados para as isotermas aos dados de equilíbrio de adsorção da ciprofloxacina pelo CAEP.	71
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para a adsorção em coluna.....	75
Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir da modelagem matemática a partir de Klinkenberg.	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos específicos.....	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1. Contaminação de recursos hídricos por poluentes emergentes.....	14
3.2. Fármacos	15
3.3. Ciprofloxacina.....	17
3.4. Legislação	19
3.5. Tratamento de efluentes contendo fármacos	20
3.6. Adsorventes	21
3.6.1. Carvão Ativado.....	21
3.6.1.1. Escamas de peixe.....	23
3.6.2. Carbonização e Ativação	23
3.7. Adsorção	24
3.7.1. Fatores que influenciam na adsorção em reator batelada	25
3.7.2. Cinética de adsorção	26
3.7.2.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	28
3.7.2.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	29
3.7.2.3 <i>Modelo de Pseudo primeira ordem com dois sítios</i>	29
3.7.2.4. Difusão nos poros	29
3.7.3. Isotermas de equilíbrio	30
3.7.1.1. <i>Modelo de Langmuir</i>	31
3.7.1.2. <i>Modelo de Langmuir sigmoidal</i>	32
3.7.1.3. <i>Modelo de Freundlich</i>	32
3.7.1.4. <i>Modelo de BET</i>	33
3.7.1.5. <i>Modelo de Jovanovic</i>	33
3.7.1.6. <i>Classificação de isotermas</i>	34
3.8. Adsorção em leito fixo	36
3.8.1. Modelo Matemático de Klinkenberg	38
3.9. Estado da arte	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Obtenção e preparo dos materiais	42

4.1.1. Escamas de peixe.....	42
4.1.2. Adsorbato	42
4.2. Produção do carvão ativado	42
4.3. Caracterização da ciprofloxacina.....	43
4.3.1. Preparação da curva de calibração.....	43
4.3.2. Caracterização da molécula da ciprofloxacina (Simulações de dinâmica molecular).....	43
4.4. Seleção do adsorvente.....	43
4.5. Caracterização do carvão ativado.....	44
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.5.2. Difração de raios X (DRX).....	44
4.5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.5.4. Fisissorção de N ₂	45
4.5.5. Picnometria de gás hélio.....	45
4.5.6. Distribuição de tamanho das partículas	45
4.5.7. Teste de adsorção das diferentes fases do carvão.....	45
4.6. Cinética de adsorção em batelada.....	45
4.7. Equilíbrio de adsorção em batelada.....	46
4.8. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.....	46
4.9. Obtenção dos parâmetros de desempenho da coluna	47
4.10. Modelagem matemática para leito fixo	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Caracterização da molécula de ciprofloxacina (simulações de dinâmica molecular).....	50
5.2. Estabelecimento de metodologia analítica.....	52
5.3. Seleção do adsorvente.....	53
5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
5.5. Difração de raios x (DRX)	56
5.6. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	58
5.7. Fisissorção de N₂	60
5.8. Picnometria	62
5.9. Distribuição de tamanho de partículas.....	62
5.10. Teste de adsorção das diferentes fases do carvão	63
5.11. Cinética de adsorção em batelada e Modelagem cinética	65

5.12. Equilíbrio de adsorção em batelada.....	69
5.13. Adsorção em coluna de leito fixo.....	72
5.15. Modelagem matemática da adsorção em coluna de leito fixo	76
6. CONCLUSÃO.....	79
7. REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A - Curvas De Calibração Da Ciprofloxacina Em Função Do PH. ...	91

RESUMO

O uso indiscriminado de antibióticos e a disposição dos seus rejeitos sem tratamento eficaz tornaram os fármacos poluentes emergentes, por serem moléculas complexas e de difícil degradação, causando efeitos prejudiciais ao meio ambiente, e conseqüentemente à população (mesmo em baixas concentrações). Em sua grande maioria, as técnicas de tratamento convencionais de efluentes domésticos e industriais não são eficientes na eliminação de contaminantes persistentes como os fármacos. Diversos tratamentos avançados podem ser empregados para a mitigação destes tipos de poluentes, dentre eles, a adsorção possui potencial tendo em vista, especialmente, sua capacidade de tratamento de poluentes em baixas concentrações, tipicamente encontradas para estas substâncias no ambiente. Nesse sentido, com o desenvolvimento deste trabalho teve-se por objetivo o estudo da remoção da Ciprofloxacina (CIP) de soluções aquosas por meio do processo de adsorção empregando carvão ativado (CA). Inicialmente o material adsorvente foi produzido a partir de escamas de peixe, denominados: carvão ativado de escama de peixe e ativação com sal metálico (CAES) e carvão ativado com a escama de peixe pré-carbonizada (CAEP). Após a produção dos carvões ativados foram realizados ensaios em batelada para avaliar a capacidade de adsorção da Ciprofloxacina (CIP) em diferentes valores de pH: 4; 7 e 10. A partir destes resultados selecionou-se o adsorvente CAEP para realizar um estudo mais detalhado. Foram realizados experimentos de cinética (pH 8, 24 h, 100 e 200 mg L⁻¹ e 30°C) posteriormente ajustou-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-primeira ordem com dois sítios e difusão nos poros, sendo que os dois últimos descreveram o processo. O equilíbrio de adsorção – 10 concentrações diferentes de 15 a 200 mg L⁻¹, pH 7 a 10, 30 °C, 48 h e 250 rpm- (Langmuir, Freundlich, Jovanovic, Jovanovic com dois sítios, Langmuir com dois sítios, Langmuir Sigmoidal e BET) no qual a partir dos ajustes de isoterma ajustou-se uma capacidade máxima de adsorção total de 92,51 mg g⁻¹ no pH 7, com a isoterma de Jovanovic com sítios caracterizando o processo de adsorção, representando o comportamento da relação entre as concentrações de equilíbrio na fase líquida e sólida. Efetuou-se testes de adsorção em coluna de leito fixo (30°C, pH 8, vazão de ~4,6 mL min⁻¹, altura da coluna de ~10,5 cm, massa de adsorvente de 2,5 g, nas concentrações de 120, 80 e 40 mg L⁻¹) obtendo a capacidade de saturação de 40,12 mg g⁻¹ na concentração mais alta e utilizando o modelo de Klinkenberg para modelar as curvas de ruptura. Além do mais as caracterizações do carvão ativado: microscopia eletrônica de varredura - MEV, espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier - FTIR, difração de raios X (DRX), Fisissorção de N₂, picnometria, distribuição do tamanho de partículas e teste de adsorção das diferentes fases do CAEP auxiliaram na compreensão do comportamento dos dados experimentais, mostrando um carvão ativado com duas fases de diferentes composições, diversos grupos funcionais, um carvão de superfície irregular de porosidade moderada, material mais amorfo mas com presença de cristalinidade, área superficial considerável e mesoporoso, com distribuição granulométrica uniforme e tamanho favorável para a transferência de massa. Por fim, conclui-se que o CAEP é eficiente na remoção da ciprofloxacina em sistema batelada e apresentando uma eficiência média em coluna de leito fixo de 46% podendo ser mais bem adaptado em trabalhos futuros.

Palavras-chave: Poluentes emergentes, meio ambiente, tratamento de águas residuais, adsorção.

ABSTRACT

The indiscriminate use of antibiotics and the disposal of their waste without effective treatment have made drugs emerging pollutants, as they are complex molecules and difficult to degrade, causing harmful effects to the environment, and consequently to the population (even at low concentrations). Most conventional treatment techniques for domestic and industrial effluents are not efficient in eliminating persistent contaminants such as pharmaceuticals. Several advanced treatments can be used for the mitigation of these types of pollutants, among them, the adsorption has potential, especially considering its ability to treat pollutants at low concentrations, typically found for these substances in the environment. In this sense, with the development of this work, the objective was to study the removal of Ciprofloxacin (CIP) from aqueous solutions by the adsorption process using activated carbon (AC). Initially the adsorbent material was produced from fish scales, called: activated carbon of fish scale and activation with metallic salt (CAES) and activated carbon with pre-carbonized fish scale (CAEP). After the production of activated carbons, batch tests were performed to evaluate the adsorption capacity of Ciprofloxacin (CIP) at different pH values: 4, 7.5 and 10. From these results the CAEP adsorbent was selected to perform a more detailed study. Kinetic experiments were performed (pH 8, 24 h, 100 and 200 mg L⁻¹ and 30°C) and then the models of pseudo-first order, pseudo-second order, pseudo-first order with two sites and pore diffusion were adjusted, and the last two described the process. The adsorption equilibrium - 10 different concentrations from 15 to 200 mg L⁻¹, pH 7 to 10, 30 °C, 48 h and 250 rpm- (Langmuir, Freundlich, Jovanovic, Jovanovic with two sites, Langmuir with two sites, Langmuir Sigmoidal and BET) in which from the isotherm fits a maximum adsorption capacity of 92.51 mg g⁻¹ at pH 7, with the Jovanovic with two sites isotherm characterizing the adsorption process, representing the behavior of the relationship between the equilibrium concentrations in the liquid and solid phases. Adsorption tests were performed on a fixed bed column (30°C, pH 8, flow rate ~4,6 mL min⁻¹, column height ~10,5 cm, adsorbent mass 2.5 g, at concentrations of 120, 80 and 40 mg L⁻¹) obtaining a saturation capacity of 40.12 mg g⁻¹ at the highest concentration and using Klinkenberg's model to model the breakthrough curves. Furthermore the characterizations of the activated carbon: Scanning electron microscopy - SEM, fourrier transform infrared spectroscopy - FTIR, X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, pycnometry, particle size distribution and adsorption test of the different CAEP phases aided in understanding the behavior of the experimental data, showing an activated carbon with two phases of different compositions, several functional groups, an irregular surface carbon of moderate porosity, a more amorphous material but with the presence of crystallinity, considerable surface area and mesoporous, with uniform particle size distribution and favorable size for mass transfer. Finally, it is concluded that CAEP is efficient in the removal of ciprofloxacin in batch system and presenting an average efficiency in fixed bed column of 46% and can be better adapted in future works.

Keywords: Emerging pollutants, environment, wastewater treatment, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A classe dos fármacos é mundialmente utilizada devido a sua aplicabilidade no tratamento de patologias, principalmente os antibióticos pois, possuem a capacidade de inibir o crescimento e eliminar bactérias. O elevado consumo dessas substâncias afeta diretamente o meio ambiente, pois a presença desses no solo e na água é tóxica e causa perturbações no ecossistema propiciando a criação de bactérias super-resistentes. A qualidade da água é de suma importância e a contaminação dos recursos hídricos com os poluentes emergentes vem causando grande preocupação, desse modo, os efluentes que contenham fármacos em geral, em especial os antibióticos, devem ser tratados adequadamente.

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) e estações de tratamento de água (ETAs) utilizam de tratamentos físicos e biológicos, os quais, não são adequados para remover os poluentes emergentes como os antibióticos, sendo necessário fazer uso de processos alternativos, agravando a questão dos poluentes emergentes. A legislação para controle de potabilidade da água é a Portaria nº 2.914, Anexo VII e a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, no entanto, ambas não apresentam valores de referência para controle de antibióticos e nenhum outro fármaco. Se observarmos a legislação europeia a Decisão de Execução (EU) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015, esta estipula um valor máximo detectável para antibióticos de 90 ng L^{-1} . Dentre diversas opções para remoção desses poluentes, destaca-se, o uso do carvão ativado como adsorvente complementarmente ao tratamento convencional, este costuma apresentar alta eficiência na remoção de poluentes, em especial micropoluentes em concentrações traço, e é um método alternativo de baixo custo operacional (PEREIRA; PEREIRA; BOTTREL, 2018).

Apesar dos custos operacionais e de infraestrutura serem geralmente baixos para a adsorção em comparação a outros métodos de tratamento, o custo de síntese e reposição do material adsorvente costuma ser o mais expressivo sobre a viabilidade econômica do processo. No que se refere à produção de carvões ativados, para produzir um carvão de baixo custo e com alta eficiência, tem-se estudado o emprego de matérias provenientes dos resíduos industriais e agroindustriais e, preferencialmente, de origem renovável, como: carvão ativado a partir de escamas de peixe para remoção de corantes (HUANG et al., 2014), biomassa do caule da bananeira na adsorção de resíduos farmacêuticos

(KOERICH, 2016), carvão ativado a partir do bambu para remoção de pesticidas (SANTANA et al., 2017), escamas de peixe na remoção de corantes (RIBEIRO et al., 2015), caroço de açaí para remoção de amoxicilina (BERNI, 2020), cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos, caroços de pêssegos, de damasco, e muitos outros materiais carbonáceos podem ser utilizados para a produção de carvão ativado, dentre outros (FERNANDES, 2005).

O estado do Paraná é o maior produtor de peixes do Brasil, o que torna a escama um resíduo disponível em grande quantidade, estas normalmente são descartadas ou utilizadas em artesanato, mas estudos sobre sua caracterização apontam um material do tipo compósito natural que apresenta ser um biomaterial em potencial para uso na adsorção (CORTES, 2010).

Dessa forma, no presente trabalho visa-se contribuir com o estudo do processo de adsorção, utilizando carvão ativado a partir de escamas de peixe, sob diferentes rotas de síntese, como material adsorvente na remoção do antibiótico ciprofloxacina afim de avaliar o potencial de eficiência na remoção deste composto, e assim obter dados experimentais importantes, a primeiro instante, para compreender o processo de adsorção da ciprofloxacina pelo carvão ativado produzido e futuramente poder estudar outros fatores como seletividade e competição para posterior aplicação em projeto de um sistema de tratamento de água e efluentes que possuam este fármaco, dentre os quais destacamos: cinética de adsorção, equilíbrio do processo de adsorção e capacidade de adsorção em coluna de leito fixo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Nesta pesquisa teve-se como objetivo produzir um carvão ativado a partir de escama de peixe com bom desempenho na adsorção do fármaco ciprofloxacina de soluções aquosas.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o uso de um biossorvente na produção de carvões ativados;
- Avaliar a influência do pH sobre a capacidade de adsorção;
- Selecionar o melhor carvão ativado na remoção do antibiótico com base na capacidade de adsorção;
- Caracterizar o adsorvente quanto às propriedades físicas, químicas e morfológicas;
- Obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio da adsorção de CIP em sistema batelada;
- Avaliar a viabilidade técnica da remoção de ciprofloxacina de uma solução por adsorção em coluna;
- Empregar modelagem matemática para analisar o comportamento dos dados experimentais visando a descrição e compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Contaminação de recursos hídricos por poluentes emergentes

Entende-se por poluentes emergentes substâncias que apresentam toxicidade e que seus efeitos, decorrentes da presença no meio ambiente, sejam pouco conhecidos; dessa forma, não sendo totalmente monitorados pela legislação. A presença desses xenobióticos no ambiente impacta ao longo do tempo a saúde - humana, animal e ambiental, afetando a qualidade de vida (MOREIRA et al., 2013).

Na atualidade, juntamente com o crescimento da produção de substâncias químicas, se tornou colossal a liberação de poluentes no meio ambiente, dentre esses temos: produtos de higiene pessoal, de origem farmacêutica, agrotóxicos, hormônios, entre outros, alguns exemplos estão expostos na Tabela 1. Estes chegam ao ambiente aquático através de resíduos industriais, lixo doméstico, resíduos sólidos, despojamento inadequado, agricultura e pecuária, que são encaminhados a estações de tratamento de esgoto e/ou aterros sanitários e por fim atingem águas superficiais e o lençol freático (ALVES et al., 2018).

Tabela 1 - Classes de Poluentes Emergentes.

Classe		
Produtos Farmacêuticos	Produtos de higiene pessoal	Interferentes endócrinos
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	Perfumes	Aditivos industriais
Analgésicos e anti-inflamatórios	Protetor solar	Surfactantes
Contraceptivos	Repelente	Agrotóxicos
Psicofármacos	Antissépticos	Ftalatos
β -bloqueadores		Dioxinas e furanos
Meio de contrastes de raio-X		Hormônios

Fonte: Adaptado de (DA SILVA; COLLINS, 2011).

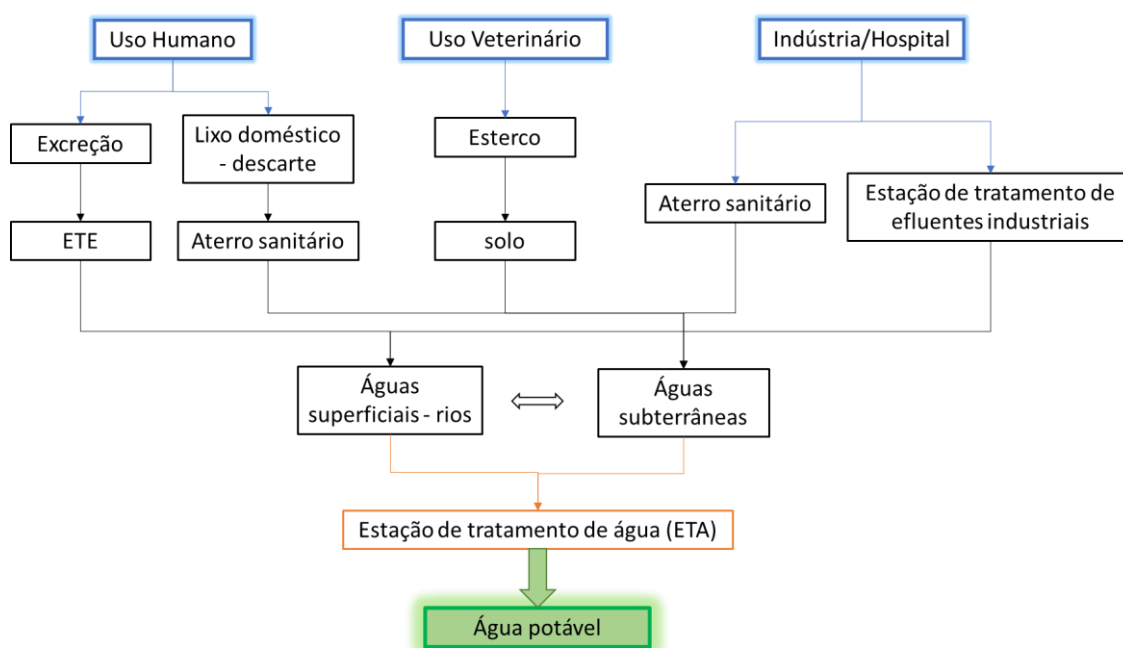
Dentre os riscos toxicológicos potenciais é possível apontar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivos (humano e animal), abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, câncer e indução a bactérias super-resistentes. Mesmo em baixa concentração (na faixa de nanograma a picograma por litro) a introdução constante dessas substâncias no meio ambiente pode causar a contaminação dos recursos hídricos e

consequentemente causar ecotoxicidade, devido a exposição crônica (DA SILVA; COLLINS, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

3.2.Fármacos

A preocupação com a classe dos fármacos tem sido crescente, pois a ampla utilização tem feito com que grande parte residual tenha como destino final as águas residuais, na Figura 1 pode-se observar as principais vias de ingresso dessas substâncias no meio aquático (BASTOS, 2016). Os fármacos são bioacumulativos, tem baixa pressão de vapor e são lipofílicos, suas propriedades físico-químicas facilitam a dispersão no meio ambiente (TORRES et al., 2012). Com a entrada desses poluentes na microbiota aquática, surgem seus derivados advindos de transformações como a fotodegradação, adsorção, absorção e hidrólise, por exemplo (BASTOS, 2016).

Figura 1 - Rotas de entrada dos fármacos ao ambiente aquático.



Fonte: Adaptado de (CERON, 2011).

As indústrias farmacêuticas têm representado uma grande fonte problemática de poluição devido a descarga muito alta de efluentes contendo fármacos (GUO et al., 2018). Na Índia relatou-se altos índices de ciprofloxacina ($31 \mu\text{g L}^{-1}$) nas estações de tratamento de efluentes residuais farmacêuticos onde se recebe efluentes de aproximadamente 90 fabricantes de medicamentos (LARSSON; DE PEDRO; PAXEUS, 2007). No Brasil a presença de antibióticos em águas residuais, superficiais e bruta (esgoto) tem sido

detectada. no Rio de Janeiro ocorreu a identificação de ciprofloxacina, norfloxacina e sulfametoxazol em afluentes com concentrações variando de < 100 (ng mL^{-1}) a >100 ng mL^{-1} (BRANCO et al., 2021). No estudo realizado por Batista et al. (2021), com água de esgoto em Foz do Iguaçu e Matelândia-PR detectou-se concentrações de ciprofloxacina variando entre $0,0046 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,0192 \mu\text{g mL}^{-1}$. Essa constante carga elevada exerce a propagação de genes de resistência a antibióticos, o que reforça a importância da remoção desses poluentes do ambiente (KRISTIANSSON et al., 2011; LI et al., 2011).

Quando se trata de uso humano os fármacos são resistentes a fim de servir para seu propósito medicinal, mantendo suas propriedades, no entanto, cerca de 50% a 90% é excretado com sua composição inalterada. O efluente gerado é encaminhado para as estações de tratamento de esgoto (ETE), no qual, o processo convencional de tratamento da água não retira completamente esses poluentes e acabam sendo encaminhados para o ambiente (CERON, 2011). A presença desses compostos interagindo com a biota interfere na fisiologia, metabolismo e comportamento das espécies, se tornando um problema a nível mundial, sendo desse modo, importante o descarte correto e tratamento dos efluentes para remoção desses poluentes (BELISÁRIO et al., 2009).

De acordo com Kümmerer (2001), alguns fármacos como antibióticos e estrogênios necessitam de mais atenção, isto porque, a presença de antibiótico mesmo em baixas concentrações pode originar bactérias resistentes no meio ambiente. Já a presença de estrogênios interfere diretamente no sistema reprodutivo de organismos aquáticos.

Keith (1976) descreve um simpósio internacional sobre identificação e análise de poluentes orgânicos na água, no qual, cita que pesquisadores detectaram pela primeira vez a presença de fármacos no meio ambiente nos anos 70, em estações de tratamento de esgoto (ETE) nos Estados Unidos. Desde então a comunidade científica iniciou estudos detectando a presença de fármacos poluentes em vários lugares. No Brasil, em 1997, detectou-se antilipêmicos, anti-inflamatórios e alguns metabólitos em efluentes e águas de rios do estado do Rio de Janeiro (STUMPF et al., 1999).

Dentro os antibióticos mais descritos destacam-se azitromicina, claritromicina e a ciprofloxacina, que juntamente com os anti-inflamatórios são as classes que mais permanecem no ambiente. É importante evidenciar que a ciprofloxacina é um dos fármacos com maior concentração detectada e com uma taxa de remoção (tratamento de água e efluentes) entre 35-79%, em Portugal e na Espanha (LEAL, 2020; PEREIRA et al., 2016).

Velupandian et al. (2018) realizou um compilado de substâncias encontradas em águas superficiais e aquíferos em Nova Delhi - Índia, possuindo uma frequência $> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, dentre eles tem-se: antifúngicos (fluconazol, cetoconazol, itraconazol, clotrimazol, miconazol, terbinafina, voriconazol, tinidazol e metronidazol), antibióticos (ofloxacina, esparfloxacina, azitromicina, norfloxacina, ciprofloxacina, eritromicina, moxifloxacina e amoxicilina), aminoglicosídeos (canamicina, tobramicina, estreptomina, amicacina, netilmicina, neomicina e gentamicina) e outros como ibuprofeno, diclofenaco, cetirizina e amlodipina.

Pomati et al. (2006) estudaram os efeitos ecotoxicológicos de uma mistura de fármacos (atenolol, bezafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol e sulfametoxazol) na concentração de 10 a 1.000 ng L^{-1} , constatando que tais influenciam na inibição do crescimento de células dos rins de embriões humanos, reduzindo cerca de 30% do tamanho do órgão. Já a pesquisa desenvolvida por Lonappan et al. (2016) estudou sobre os efeitos do diclofenaco em concentrações inferiores a 100 ng L^{-1} , observando efeitos adversos na estrutura e função de comunidade de biofilmes de rios. Outro estudo com diclofenaco observaram necrose tubular no rim, hiperplasia, fusão das vilosidades no intestino de trutas arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) e alterações nos genes de controle do metabolismo (MEHINTO; HILL; TYLER, 2010).

De acordo com o estudo realizado por Lemaire et al. (2018), ensaios pré-clínicos com camundongos demonstraram que o uso de ciprofloxacina aumenta a susceptibilidade à dissecação e ruptura aórtica, isso está relacionado aos efeitos causados pela classe das fluoroquinolonas. Eventos como aneurisma da aorta e dissecação aórtica são raros e ocorrem de 3-30 por 100000 pessoas por ano.

Em relação a toda ecotoxicidade e seus efeitos, muito ainda se desconhece o que ressalta a importância da pesquisa e preocupação para remoção desses poluentes do ambiente para que chegue a microbiota aquática de forma segura e consequentemente água potável para consumo humano, evitando desse modo, problemas gravíssimos no futuro.

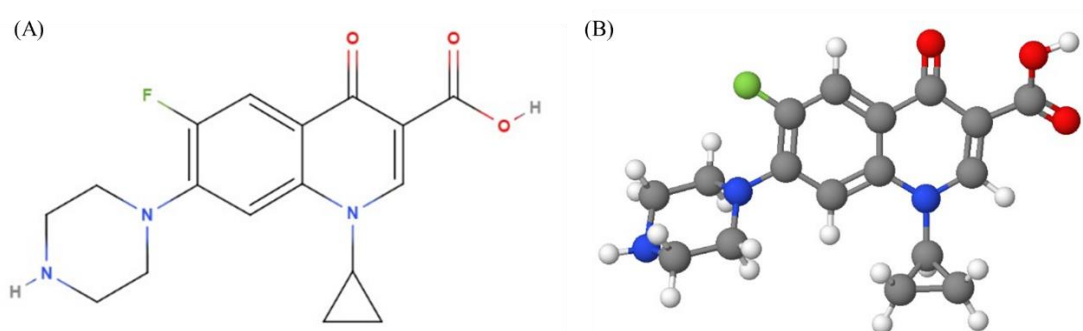
3.3.Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico de amplo espectro, agindo principalmente contra bactérias gram-negativas. Este fármaco faz parte das quinolonas fluoradas e seu principal mecanismo de ação é por inibição do DNA girase bacteriana, sua potência/

concentração inibitória mínima (MCI_{90} – concentração necessária para inibir o crescimento bacteriano) é de $MCI_{90} \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$ contra todas as espécies de *Enterobacteriaceae* (CAMPOLI-RICHARDS et al., 1988 e DA SILVA, 2003).

A CIP possui fórmula estrutural $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, peso molecular $331,34 \text{ g mol}^{-1}$, na Figura 2 está representado sua estrutura química e geometria molecular. Apresenta uma área superficial polar topológica de $72,9 \text{ \AA}^2$, se encontra na forma de um pó cristalino amarelo claro, alta solubilidade em água $\approx 36 \text{ mg mL}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, deve ser armazenada em recipientes herméticos e resistentes à luz entre $2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (NCBI, 2021).

Figura 2 - (A) Estrutura química e (B) Geometria molecular da Ciprofloxacina.



Fonte: O autor (2021).

As indicações de uso da ciprofloxacina em adultos são para infecções no trato respiratório, otite média, sinusite, olhos, rins e/ou trato urinário, órgãos genitais, trato gastrointestinal, trato biliar, peritonite, pele e tecidos moles, ossos e articulações e sepse. Para uso em crianças a CIP é utilizada no tratamento de irritações pulmonar aguda de fibrose cística. A eficácia clínica é de 81,9 a 94,2%, variando de acordo com o tipo de microrganismo que causa a infecção (BAYER, 2016).

Dentre as reações adversas baseadas em estudos clínicos, tem-se: infecções e infestações, distúrbios do sistema sanguíneo e linfático, distúrbios do sistema imunológico, distúrbios metabólicos e nutricionais, distúrbios psiquiátricos, distúrbios do sistema nervoso, distúrbios visuais/audição e labirinto, distúrbios cardíacos/vasculares, distúrbios respiratórios, torácicos e mediastínicos, distúrbios gastrintestinais, distúrbios hepatobiliares, distúrbios da pele e dos tecidos subcutâneos, distúrbios ósseos e do tecido conectivo e musculoesquelético, distúrbios renais e urinário; estas reações podem ser

incomum à muito raras. Já reações mais comuns podem-se citar – vômito, aumento transitório das transaminases, rash cutâneo, náusea e diarreia (BAYER, 2016).

3.4.Legislação

A portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, regulamenta os procedimentos de controle e potabilidade da qualidade da água para o consumo humano. Na qual, são monitorados padrões de turbidez, pH, coloração, temperatura, cianotoxinas, radioatividade, organoléptico, cianobactérias, microbiológicos e substâncias químicas como alguns metais e agrotóxicos; no entanto, poluentes como os fármacos não são controlados (BRASIL, 2011).

A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre condições e padrões de lançamentos de efluentes, sendo elas: pH, temperatura, materiais sedimentáveis, regime de vazão máxima diária, óleos e graxas, óleos minerais, óleos vegetais e gorduras animais, materiais flutuantes, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e padrões inorgânicos (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, 2011). Novamente a legislação não considera um limite para a presença de fármacos.

Ou seja, o fato de que essas substâncias não sejam consideradas pela legislação como um padrão para potabilidade da água e lançamento de efluentes faz com que essa classe se torne um poluente emergente e favoreça a poluição do ambiente aquático e conseqüentemente afete a saúde humana e animal.

No entanto, a Constituição da República Federativa do Brasil de 1998 (CF/88) assim como nos tratados de declarações de Direito Internacional, reconhecem o direito à saúde sobretudo no que se refere a proteção dos direitos humanos (BRASIL, 1988). Isso ressalta a importância das pesquisas sobre a ecotoxicidade desses poluentes, para serem incluídos e monitorados pela legislação.

Na Decisão de Execução (EU) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015, a qual monitora as substâncias no domínio da política de água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, entrou em vigor uma lista de vigilância das substâncias a serem fiscalizadas, no qual, o limite máximo de detecção aceitável varia de acordo com a substância (de 0,035 a 6000 ng L⁻¹); para antibióticos o limite é de 90 ng L⁻¹. Dentre as substâncias listadas tem-se: 17-alfa-etinilestradiol (EE2), 17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1), diclofenaco, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol, 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo, Antibióticos da família dos macrólidos – (eritromicina,

claritromicina e azitromicina), metiocarbe, neonicotinoides, oxadiazão e trialato (UE, 2015).

3.5. Tratamento de efluentes contendo fármacos

Usualmente a técnica convencional utilizada para o tratamento de água (ETA) é composta por coagulação – realizado com sal de alumínio ou ferro, e floculação. Nesta etapa é realizado a retirada das impurezas com a ação do coagulante, posteriormente tem-se a decantação e a água é encaminhada para a filtração. Após a água passa por cloração e fluoretação e finalmente é encaminhada para consumo humano (CAESB, 2021).

Já nas estações de tratamento de esgoto (ETE) o efluente passa pelo gradeamento e caixas de areia/desarenador para retirada dos resíduos sólidos, posteriormente o efluente é encaminhado para um reator anaeróbio para degradação da matéria orgânica e em seguida passa por um filtro biológico aerado. Após ocorre a decantação e desinfecção para remoção de vírus, bactérias e outro microrganismos, logo depois o efluente tratado é despejado em águas superficiais e o lodo é enviado para aterro sanitário (SAMAE, 2019).

Esses métodos são eficazes para remoção de sólidos, controle de turbidez, coloração da água e controle de pH, no entanto, são ineficientes para remoção de poluentes emergentes - como os fármacos. Desse modo é necessário a inclusão de um tratamento terciário para potabilização da água, tais como: ozonização, adsorção em carvão ativado, membranas, processos de troca iônica, fotodegradação, processos eletroquímicos, ultrafiltração e nanofiltração, entre outros (SOARES; SOUZA E SOUZA, 2020).

Estudos relatam a presença de fármacos residuais após tratamento convencional. Ragassi et al. (2020), observou a porcentagem de remoção de anti-inflamatórios em estações de tratamentos de esgoto em Dracena – SP durante 1 ano comparando o esgoto bruto e o efluente tratado, comprovando que tais não são removidos por completos, apresentando uma remoção de 0 a 91% variando conforme o fármaco e a estação do ano (temporada de chuva e seca). Outro estudo investigou a presença de reguladores lipídicos em estação de tratamento de água na Cidade de Belém-PA, o qual apresenta uma remoção média anual de 5 a 52%, conforme o medicamento, demonstrando mais uma vez a deficiência do sistema de tratamento (CHAVES et al., 2021). Antibióticos, anticonvulsivos, cafeína e outros fármacos também foram detectados tanto em águas

subterrâneas e superficiais como em água para consumo humano (GAFFNEY et al., 2014).

A adsorção se destaca entre os métodos de separação, apesar de não remover 100% esses poluentes, apresenta alta seletividade, é eficaz e econômica, podendo atingir níveis seguros de poluentes. Esta técnica consiste na separação de componentes de uma mistura a partir da transferência de massa, sendo um adsorbato (composto diluído em fase líquida) e o adsorvente (sólido com capacidade de adsorção) (BELISÁRIO et al., 2009; MALL et al., 2005).

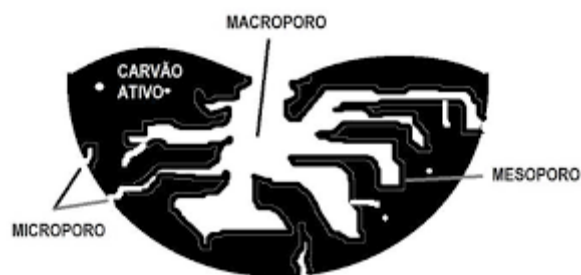
3.6. Adsorventes

Segundo a (IUPAC, 1990), o adsorvente é um material sólido capaz de adsorver uma substância em uma camada superficial. Os adsorventes são materiais que possuem área superficial elevada e apresentam porosidade, essas características são essenciais para a produção de adsorventes, dentre os mais utilizados encontra-se: zeólitas, sílica gel, alumina ativada e carvão ativado (MOREIRA, 2010). Fatores como volume/distribuição do tamanho de poros e grupos funcionais também influenciam na produção de materiais adsorventes eficientes (Do NASCIMENTO et al., 2014). Esses materiais podem ser naturais ou sintéticos e sua estrutura amorfa, semi-cristalina, cristalina (RUTHVEN, 1984).

3.6.1. Carvão Ativado

O carvão ativado é comumente utilizado por apresentar resistência mecânica e química, área superficial específica, alta porosidade, capacidade de remoção de íons metálicos e afinidade por compostos poluentes como agrotóxicos, corantes e metais (MOREIRA, 2010). Este pode ser encontrado na forma de pó ou granulado, e seu mecanismo se dá pela adsorção (química ou física), no qual, a substância contaminante é adsorvida na superfície. A estrutura do carvão ativado consiste em microcristais de grafite empilhados aleatoriamente a fim de formar os poros que usualmente são divididos em três e são classificados como: microporoso ($\varnothing < 2\text{nm}$), mesoporoso ($2\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$) e macroporoso ($\varnothing > 50\text{nm}$), – Figura 3 (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015).

Figura 3 - Esquema de representação dos diferentes tamanhos de poros do carvão ativado.



Fonte: (MARTINI, 2017).

Os microporos constituem a maior proporção da superfície interna do carvão, contribuindo para o volume total de poros, e é responsável pela maior parte de adsorção de gases. Já para adsorção de moléculas orgânicas em fase líquida, a presença de mesoporos é bastante relevante, pois pode atuar tanto como vias de acesso quanto como poros de retenção do adsorbato, dependendo do tamanho relativo entre os poros e as dimensões moleculares. Os macroporos operam como vias até os mesoporos e microporos. A capacidade de adsorção é influenciada pela forma e o tamanho das partículas (WU, 2004).

A matéria-prima para produção do carvão ativado precisa ser rica para favorecer a construção de um sólido poroso (Do NASCIMENTO, 2019). Resíduos agroindustriais são materiais potenciais para a produção dos carvões e vem sendo amplamente empregados devido sua abundância e baixo custo, além de ser um destino ecológico com propósito sustentável. Em geral, o carvão ativado, é um material carbonáceo sólido e sua produção é dividida em carbonização e ativação. Pode ser utilizado na remoção de corantes, odores, purificação de processos, purificação da água (potável e residual), na indústria têxtil, cosmética e farmacêutica ((DO NASCIMENTO et al., 2014; RIBEIRO, 2014; WU, 2004).

Dentre os resíduos agroindustriais utilizados para fabricação de carvões ativados tem-se: pirólise da palha de milho para remoção de atrazina e carbendazim (Do NASCIMENTO et al., 2019), caroço de açaí para remoção de amoxicilina e cefalexina (BERNI, 2020), escama de peixe para remoção de corante reativo azul 5G (RIBEIRO, 2014), pseudocaule da bananeira para remoção de ciprofloxacina (KOERICH, 2016), bambu para remoção de pesticidas (SANTANA et al., 2017), escama de peixe para remoção de 2,4-D (ALBERTI, 2019), bagaço de cana-de-açúcar para remoção de ciprofloxacina (BATISTA et al., 2019), casca de coco para remoção de corante (MÓDENES et al., 2015), e outros.

3.6.1.1. Escamas de peixe

No Brasil, a piscicultura tem avançado nos últimos anos, em 2020 cresceu 5,93% obtendo uma produção de 802.930 toneladas, desde o ano de 2014 o setor cresceu 38,70%. De toda a produção a tilápia é o principal, registrando 486.155 toneladas com acréscimo de 12,5%, tornando o Brasil o quarto maior produtor de tilápia sendo a região Sul responsável por 44% da produção. O estado do Paraná é o líder com crescimento superior à média nacional alcançando 18,7% com 154.200 toneladas em 2019, representando 57% da produção brasileira de tilápias, chegando a um volume de 166 mil toneladas em 2020 – 19% a mais em relação ao ano de 2019 (AEN, 2020; SNA, 2021 e SistemaOCEPAR, 2021).

Geralmente, as escamas são descartadas no lixo ou destinadas ao artesanato, no entanto, como estão presente em abundância e sua composição (orgânica e inorgânica) favorecem interações com solutos no meio aquoso a tornam um potencial material adsorvente para a comunidade científica. (RIBEIRO, 2014 e SANTOS, 2016).

As escamas possuem duas fases em sua composição - uma fase orgânica composta por colágeno rica em cálcio e outra fase inorgânica constituída por hidroxiapatita. A hidroxiapatita é capaz de adsorver espécies químicas, principalmente metais, sua estrutura permite a substituição de seus íons e assim manter a eletro neutralidade. Já o colágeno possui maior biocompatibilidade, além de ser um composto altamente carbonáceo favorecendo a produção de carvão (CORTES, 2010).

3.6.2. Carbonização e Ativação

Para produzir um carvão ativado são necessárias duas etapas: a carbonização da matéria-prima e a ativação que pode ser química ou física. A carbonização ocorre em altas temperaturas (até 600 °C) com a finalidade de eliminar a maior parte da matéria volátil como CO₂, CO, H₂ e CH₄, e criar uma porosidade inicial no material. No processo de ativação do carvão deseja-se torná-lo adequado, para favorecer o processo de adsorção, quanto à algumas características como: distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química e resistência mecânica.

A ativação física ocorre após a carbonização, na faixa de temperatura de 800 °C à 1000 °C, com o uso de gases de oxidação como CO₂ e vapor de água para desenvolvimento da porosidade e área superficial (LI et al., 2008 e MOHAN; PITTMAN, 2006). A ativação química utiliza impregnações de substâncias inorgânicas, como os metais – ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄) e

hidróxidos de metais alcalinos, antes da carbonização e a ativação após ocorre em temperaturas mais altas (200 à 800 °C) (MACÊDO, 2012 e MOHAN; PITTMAN, 2006). A ativação física produz uma estrutura tipo fenda bastante fina apropriada para adsorção de gases, já a ativação química gera poros grandes mais apropriados para adsorção em fase líquida (FERNANDES, 2005). A vantagem da ativação química é o baixo custo de energia e temperaturas menores, contudo o processo físico gera menos subprodutos em baixas concentrações como CO e CO₂ (KAWAHIGASHI, 2012).

Para se obter um carvão ativado de qualidade é importante avaliar a taxa de aquecimento, fluxo de gás de arraste e a composição do material precursor, tudo isso irá influenciar no tipo de reação e conseqüentemente no produto final, determinando propriedades superficiais e textura (MACÊDO, 2012).

3.7. Adsorção

O processo de adsorção (Figura 4) consiste na transferência de massa de um fluido (líquido ou gás) para uma superfície sólida, no qual, a substância a ser removida é denominada adsorbato e o sólido adsorvente (FOUST, 1982). As características físico-químicas do adsorbato e adsorvente são fundamentais no processo de adsorção, determinando a eficiência do método (Do NASCIMENTO et al., 2019). A interação do processo pode ocorrer de duas maneiras – adsorção física ou química.

Na sorção física as forças envolvidas são mais fracas, por causa das interações moleculares como as forças de Van der Waals e o processo é reversível (dessorção) permitindo a recuperação do material adsorvente e do adsorbato. O calor envolvido na fisissorção está situado abaixo de 40 kJ mol⁻¹ e pode ocorrer em mono ou multicamadas. Já na sorção química, ocorre uma ligação entre a molécula do adsorbato com os grupos funcionais presente na superfície do adsorvente (adsorção localizada em sítios ativos), desse modo, sendo um processo irreversível; o calor da quimissorção é de ordem acima de 83 kJ mol⁻¹ e ocorre em uma única camada (Do NASCIMENTO et al., 2014 e RUTHVEN, 1984).

Este método viabiliza o tratamento de efluentes, pois, é possível recuperar o adsorbato, reduzir o volume e o condicionamento correto dos resíduos em menor volume. Além de que, o processo de dessorção permite a reutilização do sistema, sendo assim, um procedimento vantajoso e viável (MARIN et al., 2014). O sistema de adsorção pode ocorrer em reator batelada e em coluna de leito fixo. O modo batelada opera com uma quantidade fixa de fluido e adsorvente, os quais, são combinados e mantidos sob

condições controladas de temperatura, agitação, pH e tempo. E a coluna de leito fixo opera em modo contínuo, para isto, o adsorvente é empacotado em uma coluna de adsorção, a qual é denominada leito, e a solução de alimentação contendo o adsorbato passa pela coluna. Neste são controladas as condições de vazão volumétrica, concentração inicial, temperatura e pH (DO NASCIMENTO, 2019).

O reator em batelada é um sistema limitado a pequenos volumes e não permitem operar em sistema contínuo, além de gerar elevados custos de limpeza e descartes. Já a coluna em leito fixo traz vantagens pois a concentração de alimentação é sempre a mesma, ou seja, há um fluxo contínuo de massa fazendo com que resulte na manutenção da força motriz elevada, ao contrário do sistema batelada em que a transferência de massa de massa e taxa de adsorção diminuem durante o processo, devido à queda de concentração ao longo do tempo de operação; além de permitir a dessorção e reutilização do sistema (DO NASCIMENTO et al., 2020).

3.7.1. Fatores que influenciam na adsorção em reator batelada

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores como parâmetros morfológicos e texturais, estabilidade mecânica e térmica, área específica, grupos funcionais na superfície do adsorvente, distribuição e tamanho de poros, polaridade, tamanho da molécula do adsorbato, solubilidade, temperatura, pH e ponto de carga zero (pH_{pcz}), velocidade de agitação, densidade e equilíbrio das espécies (Do NASCIMENTO et al., 2014 e SALAME; BANDOSZ, 2003).

O pH juntamente com os grupos funcionais determinam a natureza e a concentração iônica das espécies do adsorbato, portanto, influenciam diretamente na adsorção de íons metálicos, compostos orgânicos e inorgânicos (BANSAL; GOYAL, 2005). A superfície do adsorvente pode se tornar carregada positivamente ou negativamente em função do pH, isso é definido a partir do pH_{pcz} – valor no qual a carga residual de superfície do adsorvente é nula. Valores inferiores ao pH_{pcz} a carga residual superficial se torna positiva e para valores superiores a carga é negativa, favorecendo a adsorção de ânions e cátions, respectivamente, por meio de interações eletrostáticas. É importante que as cargas do adsorbato e adsorvente sejam opostas para que ocorra atração e conseqüentemente interação eletrostática entre ambos quando estiverem carregados, do contrário, haverá repulsão e o processo de adsorção é desfavorecido (Do NASCIMENTO et al., 2014).

A temperatura afeta a velocidade e capacidade de adsorção ocasionando aumento da energia cinética, mobilidade das partículas, diminuição da densidade e viscosidade influenciando na taxa de difusão no filme estagnado em torno da partícula (camada limite) e intrapartícula (nos canais da estrutura porosa). Para a eficiência do processo de adsorção a natureza físico-química do adsorvente e do adsorbato são fatores determinantes, sendo importantes que apresentem afinidade como, o tamanho dos poros serem adequados para a espécie a ser adsorvida (Do NASCIMENTO et al., 2014).

Para aumentar a eficiência da adsorção, em alguns estudos, são realizadas impregnações de metais na superfície do carvão (ALVES et al., 2014). Carvões ativados impregnados demonstram sucesso na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, isso ocorre, porque a impregnação aumenta as concentrações de grupos funcionais na superfície do carvão causando, desse modo, maior interação entre o adsorbato e o adsorvente ((KOERICH, 2016; ROH et al., 2018; SPENASSATTO, 2019).

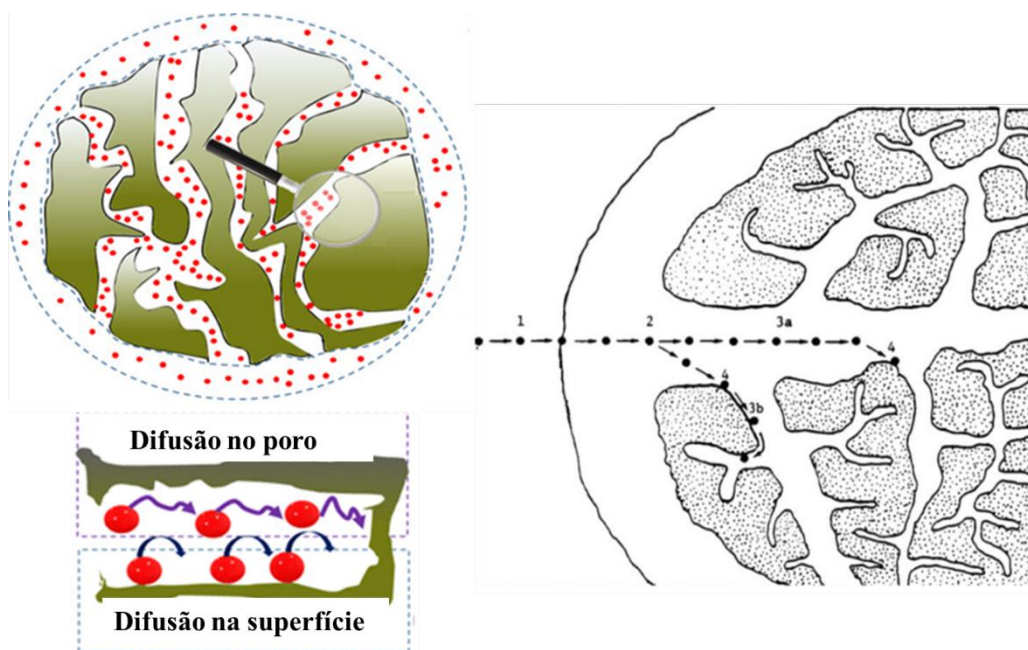
3.7.2. Cinética de adsorção

A cinética descreve o comportamento da remoção do adsorbato da fase fluida em função do tempo até atingir um equilíbrio dinâmico, este ponto determina a capacidade de adsorção no equilíbrio e a viabilidade do processo (RUTHVEN, 1984 e SCHEUFELE, 2014).

Weber e Smith (1986) retratam a cinética de adsorção em uma sequência de estágios – Figura 4:

1. Transporte de massa convectivo/difusivo na solução – as moléculas de adsorbato são transportadas do seio da solução até a camada limite de líquido por convecção e difusão mássica;
2. Difusão através da camada do filme externo – transporte da massa externa através do filme estagnado (camada limite formada pelos efeitos viscosos em torno na partícula) até a entrada dos poros do adsorvente;
3. Difusão nos poros – a molécula é movimentada no interior dos poros por:
(a) difusão pelo líquido intra-poro e (b) difusão interna superficial, ou seja, ao longo da superfície do adsorvente;
4. Adsorção – interação do adsorbato com um sítio ativo disponível.

Figura 4 - Representação das etapas de transferência de massa envolvidas no processo de adsorção em sólidos porosos.



Fonte: Adaptado de Inglezakis et al. (2020) e Weber; Smith (1986).

As duas primeiras etapas são afetadas pela concentração do adsorbato e agitação do meio, podendo acelerar a transferência de massa, isto depende de condições fluidodinâmicas adequadas da fase líquida e difusão intrapartícula. A terceira etapa é comumente determinante pois pode limitar o processo de adsorção especialmente para sólidos altamente porosos (Do NASCIMENTO et al., 2014).

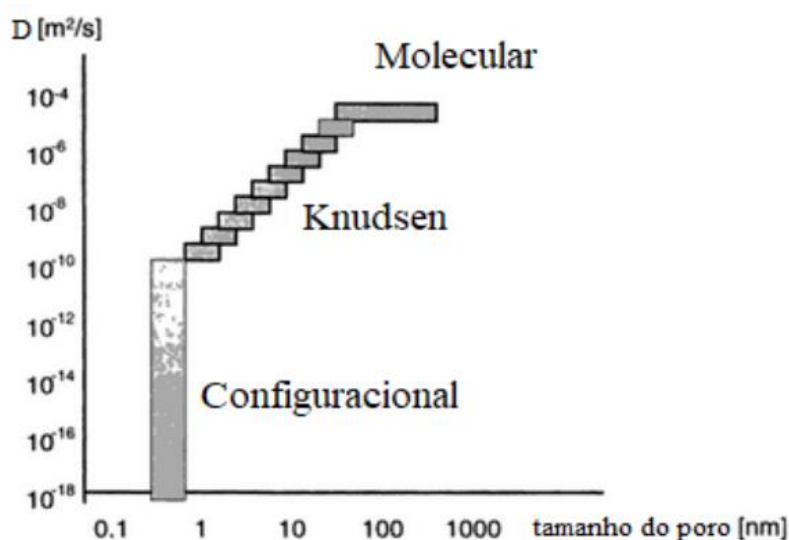
Para a ampliação do processo em escala industrial é fundamental estudar a cinética de adsorção (SAUSEN, 2017). A modelagem cinética retrata a remoção do adsorbato em relação ao tempo – diversos modelos descrevem os mecanismos de transferência de massa, sendo os mais utilizados o de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem os quais são modelos reacionais. Adicionalmente, modelos fenomenológicos que descrevem os processos de transferência de massa também são reportados na literatura, sendo estes modelos difusionais (KUMAR; MOHAN, 2011; RUTHVEN, 1984).

As diferentes taxas de difusão no interior do adsorvente definem os mecanismos envolvidos na cinética, sendo afetada por diferentes campos de energia definindo o equilíbrio da adsorção e a difusão. A difusividade efetiva está relacionada ao transporte e movimentações das moléculas no sistema, na Figura 5 podemos observar a relação da difusividade nos poros com o tamanho do poro do adsorvente, sendo estas classificadas

em configuracional, knudsen e molecular (CERUTTI, 2007; CYBULSKI et al., 2001; JÚNIOR, 2018; RUTHVEN, 1984).

A difusão configuracional ocorre nos microporos quando a geometria da molécula é ligeiramente semelhante ao tamanho do poro. Sendo assim o transporte molecular depende de muitos fatores como a concentração, temperatura, interações entre as moléculas e as paredes dos poros. A difusão de knudsen apresenta caminho médios livres ocorrendo colisões das moléculas com a parede do sólido causando resistência difusional, transportando as moléculas mais leves rapidamente. Já a difusão molecular ocorre nos macroporos quando o diâmetro do poro é maior que o caminho livre médio das moléculas ocasionando colisão entre as moléculas dificultando o deslocamento (JÚNIOR, 2018).

Figura 5 - Mecanismos de difusividade classificados de acordo com a difusividade e o tamanho de poro.



Fonte: (CYBULSKI et al., 2001; JÚNIOR, 2018).

A passagem do processo de adsorção do modo batelada para sistema contínuo depende dos conhecimentos cinéticos, esses modelos descrevem o efeito das interações entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato (MENDES, 2016).

3.7.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Lagergren (1898), propôs um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, no qual, a transferência de massa na superfície do sólido pode ser um fator dominante causando resistência. Assumindo que a diferença na concentração de saturação e número de sítios ativos do sólido são proporcionais a velocidade de remoção do adsorbato, Lagergren (1898), elaborou uma expressão para representar o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual é representado pela Equação 1.

$$q = q_e(1 - \exp(k_1 * t)) \quad (1)$$

Em que:

q – concentração por unidade de massa de soluto adsorvido (mg g^{-1});

q_e – concentração por unidade de massa adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1});

k_1 – constante cinética de taxa de adsorção (min^{-1}).

3.7.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido para mecanismos que apresentem forças não lineares, considerando que a taxa de adsorção é dependente da concentração adsorvida e no equilíbrio. A Equação 2 representa a expressão desenvolvida por (HO; MCKAY, 1999) para o modelo não linear de pseudo-segunda ordem.

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

No qual, k_2 é a constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.7.2.3 Modelo de Pseudo primeira ordem com dois sítios

O modelo de pseudo-primeira ordem com dois sítios é um modelo empírico adaptado do modelo de pseudo primeira ordem o complementando com a adsorção em duas fases assumindo que há a presença de dois sítios de ligação, portanto, apresentando duas constantes de afinidade (k_{s1} e k_{s2}) e duas capacidades de adsorção (q_{s1} e q_{s2}), respectivamente para cada sítio. A Equação 3 expressa o modelo:

$$q = q_{s1}(1 - \exp(-k_{s1}t)) + q_{s2}(1 - \exp(-k_{s2}t)) \quad (3)$$

3.7.2.4. Difusão nos poros

Este modelo é representado pela Lei de Fick e é análoga ao processo de difusão e é baseado no coeficiente de difusão constante, processo isotérmico, partícula esférica, resistência a transferência de massa do filme líquido negligenciável, sólido microporoso. a Equação 4 representa o modelo (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4)$$

Em que:

D_{ef} – Coeficiente de difusão efetivo da partícula ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

q – concentração do adsorbato no sólido (mg g^{-1}).

Considerando a difusividade constante a Equação 4 é simplificada e expressa pela Equação 5:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5)$$

Se a sorção de adsorbato pelo adsorvente for pequena em relação a quantidade total de adsorbato introduzida no sistema, a concentração de adsorbato no sistema permanecera constante após a mudança inicial da etapa e, portanto, pode-se aplicar as seguintes condições iniciais e de contorno dadas pela Equações 6 respectivamente:

$$q(r, 0) = q_0, q(R, t) = q_{eq}, \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (6)$$

Aplicando as condições iniciais e de contorno na Equação 5 tem-se a expressão de difusão, Equação 7:

$$\frac{\bar{q} - q_{eq}}{q_0 - q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R^2} \right) \quad (7)$$

Em que:

D_{ef} - Coeficiente de difusão efetivo da partícula ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

q - Concentração média do adsorbato nos microporos (mg g^{-1});

q_0 - Concentração inicial do adsorbato nos microporos (mg g^{-1});

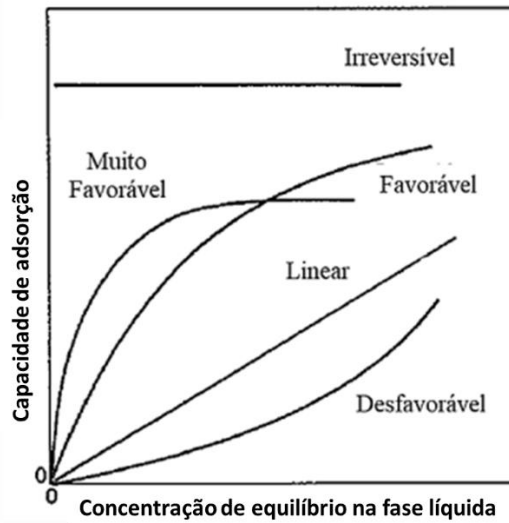
q_{eq} - Concentração de equilíbrio do adsorbato nos microporos (mg g^{-1});

R - Raio da partícula (cm).

3.7.3. Isotermas de equilíbrio

O equilíbrio no processo de adsorção em sistema batelada ocorre quando o fluido contendo o adsorbato entra em contato com o adsorvente por tempo suficiente para que a concentração do adsorbato na solução e na sólido não se alterem. As isotermas descrevem a operação e aplicabilidade do sistema e isso pode ser descrito graficamente quando se realiza o processo a temperatura constante, o gráfico obtido expressa a relação entre a concentração do adsorbato no sólido em função da concentração do adsorbato na solução quando o sistema está em equilíbrio (C_e vs q_e) (FERREIRA, 2013 e STOFELA, 2014). Os comportamentos típicos das isotermas são apresentados na Figura 6. A isoterma linear mostra a proporcionalidade entre a capacidade de adsorção com a concentração de equilíbrio. As isotermas extremamente favoráveis demonstram uma alta capacidade de retenção de adsorbato pelo sólido, em oposição, a isoterma desfavorável retrata a baixa capacidade de adsorção (McCABE et al., 1993).

Figura 6 - Comportamentos típicos de isotermas de adsorção



Fonte: (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

3.7.1.1. Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada, sobre sítios equivalentes energeticamente, considerando um limite de adsorção para a fase sólida (q_{\max}), na qual as moléculas são adsorvidas desprezando qualquer força de interação sobre estas (LANGMUIR, 1918). Na Equação 8 é apresentado o modelo matemático que representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (8)$$

Em que:

q_e - concentração do soluto adsorvido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{\max} - capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K - constante de afinidade adsorvato/adsorvente (constante de Langmuir) (L mg^{-1});

C_e - concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

Tem-se também modelos prevendo mais tipos de sítios de ligação, como, o modelo de Langmuir com dois sítios (Equação 9) o adsorvente pode apresentar sítios de ligação heterogêneos em sua superfície (MYERS, 1983; RUDZINSKI; WOJCIECHOWSKI, 1977).

$$q = \frac{q_{m1} K_1 C_e}{(1 + K_1 C_e)} + \frac{q_{m2} K_2 C_e}{(1 + K_2 C_e)} \quad (9)$$

3.7.1.2. Modelo de Langmuir sigmoidal

O modelo sigmoidal é uma função matemática simples usada para representar a relação entrada-saída entre as variáveis do processo. Esse modelo é baseado na isoterma de Langmuir, uma vez que a forma sigmoidal retrata os modelos de isoterma do tipo IV e V (para mais informações vide item 3.7.3.6.), estas são isotermas com comportamentos de interações adsorptivas e entre as moléculas (IV) e de baixa afinidade no sistema (V), sendo assim auxilia na caracterização de interação adsorbato-molécula e molécula-molécula em baixas concentrações (INGLEZAKIS; POULOPOULOS; KAZEMIAN, 2018). A Equação 10 representa a expressão desenvolvida por (LIMOUSIN et al., 2007) para descrever o modelo.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e + \frac{S}{C_e}} \quad (10)$$

Em que:

q_e – concentração de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ – capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

C_e – concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1});

k_L – constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1});

S – constante de limitação da adsorção em baixas concentrações (mg L^{-1}).

3.7.1.3. Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a concentração de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (FREUNDLICH, 1907). A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo é expresso pela Equação 11.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Em que:

q_e = concentração adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F e n = são as constantes de Freundlich.

A faixa de inclinação de 0 e 1 indica capacidade de ou a heterogeneidade da superfície, se tornando mais heterogênea em valores próximo a 0 e para n acima de $1/n$ é

indicativo de adsorção cooperativa (FOO; HAMEED, 2010). Matematicamente, o modelo de Freundlich permite a existência de uma cobertura superficial infinita, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios ativos de adsorção com energias diferentes (RIBEIRO, 2014), sendo, portanto, comumente associado à adsorção em multicamadas.

3.7.1.4. Modelo de BET

Este modelo foi proposto por Brunauer et al. (1938), sendo uma adaptação do modelo de Langmuir (adsorbato se liga à sítios ativos na superfície do adsorbente), no entanto, considerando a adsorção em multicamadas por meio de interações adsorbato-adsorbato (SCHEUFELE et al., 2016). A Equação 12 descreve a isoterma de BET:

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]} \quad (12)$$

Sendo:

q_m – capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g^{-1});

K_S – constante de equilíbrio para adsorção em monocamada (i.e. análogo à constante de afinidade de Langmuir) (L mg^{-1});

K_L - constante de equilíbrio de adsorção em multicamada (L mg^{-1}).

3.7.1.5. Modelo de Jovanovic

A isoterma de Jovanovic admite que todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia não ocorrendo interações entre adsorbato-adsorbato (MYERS, 1983). O modelo é derivado para uma adsorção em uma superfície sólida homogênea, fenômeno não-específico, sem interações laterais cobrindo a superfície com uma monocamada de soluto (FONTAN, 2005). A Equação 13 representa o modelo.

$$q = q_{mJ}[1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (13)$$

No qual:

q_{mJ} é a capacidade de adsorção;

K_J a constante de afinidade de Jovanovic.

Adaptou-se a isoterma de Jovanovic de forma empírica para prever dois sítios (Equação 14).

$$q = q_{mJ1}(1 - e^{-B_{J1}U_r}) + q_{mJ2}(1 - e^{-B_{J2}U_r}) \quad (14)$$

3.7.1.6. Classificação de isotermas

A classificação dessas isotermas é utilizada para caracterizar a estrutura textural (área específica e diâmetro de poros) do adsorvente, isto a partir de dados experimentais da adsorção do nitrogênio em baixas temperaturas podendo classificar o adsorvente em função dos tipos (macroporos, mesoporos e microporos), A IUPAC apresentou uma classificação das isotermas em seis tipos, assim, em função deste comportamento é possível obter informações importantes sobre o processo de adsorção, tal como, indicações sobre a porosidade e se a adsorção ocorre em monocamada ou multicamada (SING, 1982). No entanto várias características isotérmicas foram identificadas nos últimos anos, (THOMMES et al., 2015) aprimoraram a classificação original que é mostrada na Figura 7.

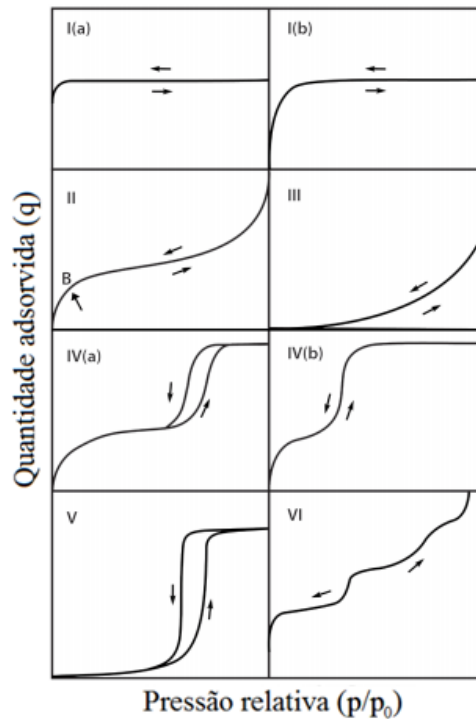
Sing (1982) e Thommes et al. (2015) descrevem os tipos de isotermas como:

A isoterma do tipo I é comumente observada em sólidos microporosos e que possuem áreas específicas externas pequenas, é normalmente encontrada em sistemas de quimissorção. O tipo I(a) é comum em materiais que apresentam microporos estreitos e o tipo I(b) apresenta uma distribuição de poros mais ampla de microporos à possivelmente mesoporos estreitos.

As isotermas do tipo II são caracterizadas pela formação de múltiplas camadas e é a forma obtida em sólidos macroporosos ou não porosos; o ponto B indica o momento, no qual, a adsorção em monocamada se completa iniciando a adsorção em multicamada. As isotermas do tipo III são observadas em sólidos não porosos e apresenta formação de múltiplas camadas, no entanto, não exhibe o ponto B. Esse tipo de isoterma não é comum e ocorre devido a interação fraca entre o adsorbato e adsorvente.

A isoterma do tipo IV ocorre em adsorventes mesoporosos, esse comportamento é devido as interações adsorptivas e interações entre as moléculas, a parte inicial dessa isoterma esta atribuída a adsorção em multicamada, assim como as isotermas II. No tipo IV(a) a isoterma apresenta um fenômeno chamado de histerese, que está associado a condensação capilar que ocorre nos mesoporos (2 a 50 nm), isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica. Já o tipo IV(b) ocorre com adsorventes que tem mesoporos de largura menor, mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.

Figura 7 - Tipos de isoterma.

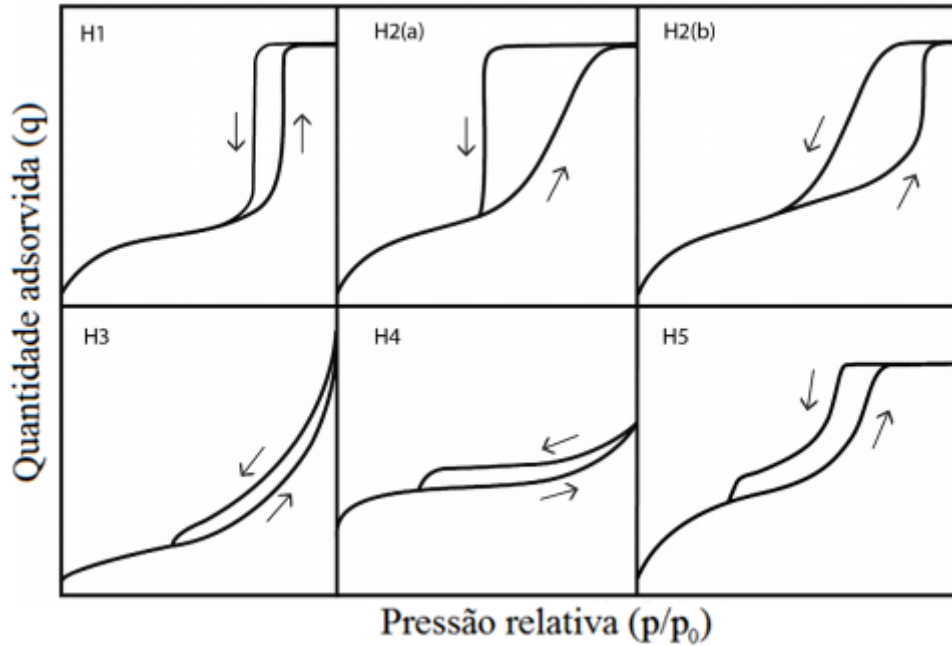


Fonte: Adaptado de (THOMMES et al., 2015)

As isotermas do tipo V são incomuns, assim como as isotermas do tipo III, apontando a baixa afinidade no sistema. As isotermas do tipo VI representam uma adsorção em multicamadas de forma gradual em um sólido não poroso. Os degraus demonstram a capacidade adsortiva em cada camada e a nitidez da etapa depende do sistema e da temperatura.

As histereses de adsorção aparecem nas multicamadas, assim como dito anteriormente, e podem ser classificadas em seis tipos – Figura 8. Histereses são como loops de adsorção e dessorção, cada tipo está relacionado a estrutura de poros e mecanismo de adsorção subjacente (THOMMES et al. (2015).

Figura 8 - Formas de histereses.



Fonte: Adaptado de (THOMMES et al., 2015).

O tipo H1 é associado a materiais que apresentam uma faixa estreita de mesoporos uniformes, os efeitos de rede são mínimos e o loop é estreito e íngreme. O tipo H2 não apresenta uma distribuição de poros definidas, são estruturas mais complexas podendo ser estreitos e largos. O tipo H2(a) apresenta um ramo de desorção íngreme que está associado ao bloqueio de poros em um faixa estreita de gargalos; e o tipo H2(b) são notados em materiais mesoporosos ordenados e o loop também está associado ao bloqueio, no entanto, a distribuição do tamanho das larguras dos gargalos são maiores (THOMMES et al., 2015).

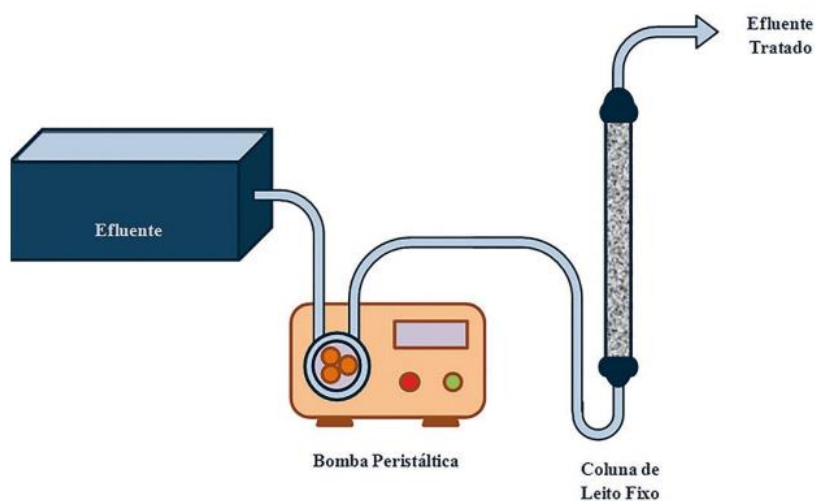
O tipo H3 é observado em materiais com poros em forma de placa – poros com forma de fenda e rede de poros macroporosos não preenchidos completamente. O tipo H4 está associado a poros em forma de fenda. E o tipo H5 está associado a estruturas de mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, no entanto, são incomuns (THOMMES et al., 2015).

3.8. Adsorção em leito fixo

O sistema em leito fixo é composto por uma coluna empacotada com o material adsorvente, no qual, o fluido contendo o adsorvente passa pela coluna em uma corrente de fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante. O fluxo ascendente favorece a minimização de caminhos preferenciais causados pela força da gravidade e evita a compactação do leito, desse modo, sendo mais adequado. A Figura 9 esquematiza a adsorção em coluna - podemos observar uma bomba ligada ao recipiente contendo o

efluente, esta auxilia no fluxo contínuo do adsorbato passando pela coluna e o fluido saindo tratado (MEZZARI, 2002; Do NASCIMENTO et al., 2020 e SAUSEN, 2017).

Figura 9 - Esquema de um sistema de adsorção em leito fixo.



Fonte: (DO NASCIMENTO et al., 2020).

O processo operacional de adsorção em coluna é mais simples e vantajoso, proporcionando alta eficácia de remoção, melhor aproveitamento do material adsorvente, economicamente viável, permite operação contínua em ciclos de adsorção-dessorção e possibilita realizar o *scale-up* de nível laboratorial para industrial (BORBA et al., 2008; MARIN et al., 2014 e SCHEUFELE, 2014).

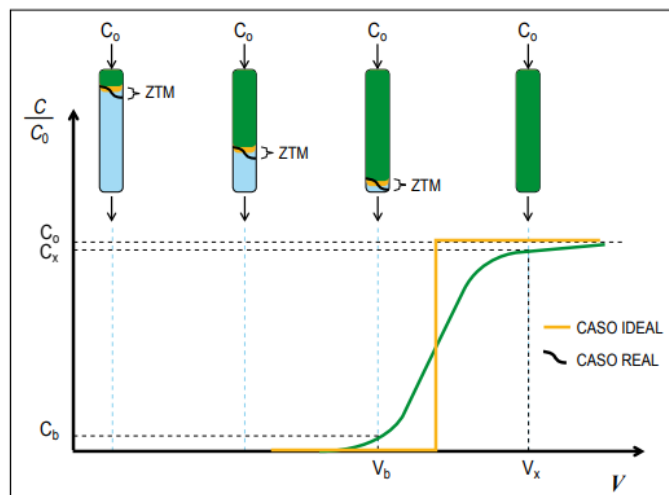
No início o processo de equilíbrio é lento, uma vez que, é construído por camadas conforme há entrada e saída do efluente, ocorrendo ao mesmo tempo camadas adsorventes livres e saturadas até a concentração de adsorbato aumentar e as partículas de adsorventes estarem saturadas, ou seja, quando toda coluna esta preenchida. Visto que a concentração de efluentes sobe ao longo do processo indo de zero a igual a solução inicial é possível elaborar um gráfico da concentração em função de tempo – este é denominado curva de ruptura e possui uma forma sigmoidal (Do NASCIMENTO et al., 2020). O tempo de ruptura é comumente definido no tempo correspondente quando a concentração na saída alcança um determinado valor, por exemplo, quando a razão $C/C_F = 0,05$. No entanto, deve-se ressaltar que este valor é uma convenção, sendo que para situações reais é importante considerar como ruptura a concentração aceitável para determinada substância (e.g. legislação).

Para avaliar a dinâmica da coluna é necessário a obtenção da curva de ruptura e avaliar alguns parâmetros, dentre eles: a Zona de Transferência de Massa – zona onde ocorre a adsorção, se desenvolvendo entre a seção da coluna saturada e a seção que não

saturada. A eficiência da coluna depende do comprimento e a forma como a ZTM ocorre, quanto mais aberto for o formato da curva maior é a resistência à transferência de massa (DO NASCIMENTO et al., 2014). A zona de transferência de massa (ZTM) é equivalente à altura não utilizável do leito ($H_{UNB} - cm$).

Em sistemas que não há resistência a transferência de massa o comprimento da zona de transferência de massa é igual a zero (caso ideal). No entanto, um caso real apresenta limitações no processo de adsorção e o comportamento da zona de transferência de massa (ZTM) é sigmoideal, assim como demonstrado na Figura 10 (SAUSEN, 201717; DO NASCIMENTO et al., 2020 e ÇENÇEN; AKTAS, 2012). O desempenho da coluna está relacionado a ZTM, esta se encontra entre a região saturada e não saturada, sendo onde ocorre a maior parte de transferência de massa. Quanto mais aberta a curva de ruptura maior é a resistência a transferência de massa, o ideal é que essa região seja pequena (Do NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 10 - Zona de transferência de massa e curva de ruptura em adsorção de leito fixo.



Fonte: (DO NASCIMENTO et al., 2020).

A eficiência da adsorção em coluna depende diretamente do tempo de contato e pela vazão do fluido. O tempo de residência diminui com o aumento da vazão, com isso, o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente é menor. A capacidade total de adsorção pode ser obtida a partir dos dados experimentais da curva de ruptura MARIN et al., 2014 e SCHEUFELE, 2014).

3.8.1. Modelo Matemático de Klinkenberg

O modelo de Klinkenberg para descrever a adsorção em coluna de leito fixo, tem sua isoterma representada pela Lei de Henry ($q = H_e C$), considerando que não há

dispersão axial na coluna e a taxa de adsorção é dada pelo modelo matemático força motriz linear (*Linear driving force* – LDF). Desse modo, considerando que no balanço de massa da fase móvel tem-se a resistência à transferência de massa entre as fases móvel e estacionária e tendo em conta um filme líquido ao redor das partículas, isto pode ser descrito pela Equação 15 e 16.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s(q_F - q) = k_F H_e(C - C^*) \quad (15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (16)$$

O modelo sumarizado por Ruthven e discutido em detalhes por Klinkenberg apresenta uma solução aproximada definida pela Equação 17:

$$\frac{c}{c_F} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (17)$$

Em que:

$$\tau = k_F \left(t - \frac{z}{u} \right) \quad \text{e} \quad \xi = \frac{H_e k_F z}{u} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

No qual:

k_F – coeficiente de transferência de massa no filme externo;

u – é a velocidade intersticial;

H_e – é a constante de equilíbrio de adsorção para uma isoterma de adsorção linear;

τ coordenada de posição adimensional;

ξ a coordenada de tempo adimensional;

erf é a função.

(CREMASCO, 2016; GUTIÉRREZ ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014; KLINKENBERG ADRIAAN, 1948; LIMA, 2010; RUTHVEN, 1984).

3.9. Estado da arte

Diversas pesquisas têm estudado diferentes tipos de adsorventes na remoção da ciprofloxacina e diferentes adsorbatos utilizando carvão ativado de escamas de peixe, a Tabela 2 apresenta diferentes tipos de carvões ativados aplicados na adsorção de ciprofloxacina. Trabalhos com escamas de peixe já foram realizados (com outros adsorbatos), potencializando a possibilidade para ser utilizado na remoção de ciprofloxacina (CIP). Deste modo, pretende-se aplicar escama de peixe como material precursor para a produção de carvão ativado, sendo subproduto da indústria e potencial adsorvente utilizando-o na remoção do antibiótico ciprofloxacina, a fim de obter-se o carvão com mais eficácia na adsorção deste poluente.

Chandrasekaran et al., (2020), desenvolveu um carvão ativado com algaroba (planta nativa do Peru) apresentou uma capacidade de remoção considerável, atuando sob pH 4 e a 40 °C. Em relação ao carvão ativado de pseudocaule da bananeira (um resíduo de fácil acesso e baixo custo) desenvolvido por Spenassatto (2019), condição de trabalho no pH 4 e 30°C, ao carvão ativado de Kumar et al., (2022) a partir de conchas de *Sterculia villosa* em pH 4 e 40°C, estes apresentam menor capacidade adsorptiva em relação ao carvão ativado de algaroba, mesmo atuando em pH igual a 4 e na temperatura de melhor eficiência do carvão (30 a 40°C). Condições operacionais que ocorrem numa faixa de pH ácido (pH 4) e temperaturas elevadas dificultam a aplicação de tais adsorventes nas estações de tratamento de água (i.e. pH próximo a neutralidade e temperatura ambiente), isto porque seria necessário a adaptação do processo para tal implementação, logo, além de ter que adaptar todo o processo também iria encarecer muito tornando inviável utilizar tais carvões como complementação no tratamento de água e efluentes. Já o trabalho de Zhang et al., (2017) com carvão ativado proveniente de casca de arroz na condição de operação no pH 7,92 e 25 °C, trabalha em uma região mais conveniente ao já encontrado, no entanto, ter um pH específico para a adsorção exige que sempre ocorra a correção de tal parâmetro. Em relação ao carvão ativado de lodo ativado de Gupta e Garg, (2019), este não é eficiente na adsorção de ciprofloxacina, proveniente de falta de afinidade com a CIP, levantando a questão de como seria a aplicabilidade deste em sistemas com competição e seletividade.

No mais, espera-se que a escama de peixe como material precursor de adsorvente atue em uma faixa de pH na região de neutralidade, proporcionando uma maior amplitude para trabalho, além de ser um material da agroindústria e, portanto, acessível.

Tabela 2 - Pesquisas relacionadas a utilização de caroço de açaí, escamas de peixe e ciprofloxacina no estudo de adsorção.

Carvão ativado	Tipo de reator	Condições operacionais	Capacidade de remoção	Referências
Prosopis Juliflora (Algaroba)	Batelada	24 h pH – 4 C0 (mg/L) -100 a 500 T (°C) – 40 HL (cm) – 4	250 mg g ⁻¹	(CHANDRA SEKARAN et al., 2020)
Lodo ativado	Coluna de leito fixo	Di (cm) – 1,3 pH - 7 Q (mL min ⁻¹) – 1,5 C0 (mg L ⁻¹) – 50	14 mg g ⁻¹	(GUPTA; GARG, 2019)
Pseudocaule da bananeira	Batelada	30°C, 24 h e pH 4	114,53 mg g ⁻¹	(KOERICH, 2016)
Pseudocaule da bananeira	Coluna de leito fixo	30 cm, 3 mL min ⁻¹ , 30°C e pH 4	151,33 mg g ⁻¹	(SPENASSA TTO, 2019)
conchas de Sterculia villosa	Batelada	150 rpm 24 h pH 6 C0 (mg L ⁻¹) – 100 T(°C) – 40	81,97 mg g ⁻¹	(KUMAR et al., 2022)
Casca de arroz	Batelada	5,2 h C0 (mg L ⁻¹) – 314,8 pH 7,92 T (°C) – 25 120 rpm	461,94 mg g ⁻¹	(ZHANG et al., 2017)

Fonte: o Autor (2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Obtenção e preparo dos materiais

4.1.1. Escamas de peixe

As escamas de peixe da espécie *Oreochromis niloticus* (Tilápia) foram doadas pela Cooperativa COPISCES, localizada na cidade de Toledo-PR.

Inicialmente as escamas foram lavadas em água corrente, em seguida, colocadas em contato com solução de hipoclorito de sódio 5% durante 24 horas. Após esse período, imersas em água destilada. Após a lavagem, secou-se as escamas em estufas a 60 °C até a obtenção de massa constante e, posteriormente foram armazenadas.

4.1.2. Adsorbato

O princípio ativo da ciprofloxacina utilizado para os experimentos possui grau de pureza de 98,54% e foi obtido de uma empresa de manipulação de fármacos, localizado na cidade de Guarapuava/PR.

4.2. Produção do carvão ativado

Produziu-se dois carvões ativados a partir de escamas de peixes – CAES (carvão ativo de escama de peixe) e CAEP (carvão ativo pré-carbonizado). Para a produção do CAES, primeiramente a escama passou por uma ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$), no qual, foram impregnadas com a solução do agente ativante (1 mol L^{-1}), por 6 h na proporção 1:4 ($m_{\text{precursor}}/V_{\text{ativante}}$). E posteriormente seguiu-se o procedimento padrão, que será descrito a seguir.

Ambos os carvões (CAEP e CAES) passaram pelo mesmo método de produção, a diferença está na impregnação das escamas do CAES. Procedimento de produção: Primeiramente a escama foi pré-carbonizada a 330 °C por 3 horas em ar atmosférico. Posteriormente, misturou-se o pó originado com KOH na relação de peso 1:1 e realizou a ativação sob atmosfera inerte de nitrogênio a 950 °C por 1 h (Forno FIVE PQ 10P – EDG), sendo a rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Após a ativação, lavou-se o produto com HCl (5 mol L^{-1}) e água corrente até que o valor de pH se torne neutro, e em seguida, aquecido em um forno a 120°C por 24 h para estabilizar a massa (HUANG et al., 2014).

4.3. Caracterização da ciprofloxacina

4.3.1. Preparação da curva de calibração

Preparou-se cinco concentrações diferentes (1, 3, 5, 8 e 10 mg L⁻¹) de ciprofloxacina com água destilada, a concentração do fármaco na fase líquida foi determinada pela leitura em espectrômetro de absorção molecular no ultravioleta (UV), com o auxílio de cubetas de quartzo, o comprimento determinado característico da máxima absorbância do composto foi determinada por meio de uma varredura entre 200 a 350 nm. A relação entre a absorbância e a concentração foi obtida através da construção de uma curva de calibração, dentro do intervalo linear da lei de Lambert-Beer.

4.3.2. Caracterização da molécula da ciprofloxacina (Simulações de dinâmica molecular)

As propriedades estruturais (geometria molecular) e cálculo de especiação e solubilidade foram realizados por meio de simulações de dinâmica molecular no Software Marvin 17.28 (CHEMAXON, 2021).

4.4. Seleção do adsorvente

Realizou-se experimentos de adsorção em sistema batelada, com os dois carvões produzidos (CAES e CAEP), para selecionar o sólido com maior capacidade de adsorção. Os experimentos foram conduzidos nos pHs 4; 7,5 e 10 (controlou-se o pH ao decorrer do experimento pela adição de gotas de solução ácida HCl (1 mol L⁻¹) ou básica NaOH (1 mol L⁻¹). Frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de Ciprofloxacina (50 mg L⁻¹) com pH previamente ajustado foram colocados em contato com 50 mg de carvão ativado. Manteve-se todos os ensaios sob agitação e temperatura controlada (30 °C) em mesa orbital agitadora tipo *shaker* durante 24 h para atingir o equilíbrio. Posteriormente, retirou-se alíquotas da solução para determinação da concentração final, estas foram filtradas com filtros de nylon (25 mm e 0,45 µm) para retenção do carvão, e a concentração residual de Ciprofloxacina na fase líquida foi determinada a partir de UV-VIS. Para o cálculo a quantidade de ciprofloxacina adsorvida foi empregado a Equação 18:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (18)$$

Em que:

q - concentração de soluto adsorvida pelo adsorvente (mg g⁻¹);

C_0 e C_e - concentrações iniciais e finais de soluto em solução (mg L^{-1}), respectivamente;

V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente utilizada em cada ensaio (g).

Após a triagem do melhor carvão ativado (*i.e.* com base na capacidade de adsorção mg g^{-1}) para a remoção de CIP, prosseguiu-se com a caracterização deste, bem como estudos de adsorção (cinética e equilíbrio em sistema batelada e, posteriormente, ensaios de adsorção em coluna de leito fixo).

4.5. Caracterização do carvão ativado

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se as micrografias das escamas *in natura* e do carvão ativado produzido em microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas em um porta-amostra por uma fita adesiva de carbono.

4.5.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro de Bruker (D2-Phaser) nas seguintes condições, o modo de varredura contínuo, radiação $\text{Cu-K}\alpha$, filtro de Níquel, operando à voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. Realizou-se a varredura em 2θ , com velocidade de $0,02^\circ/\text{s}$ ao passo de 1,0 s no intervalo de $5-80^\circ$. A análise realizada em amostras das frações do CAEP separadas.

4.5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície no carvão ativado foi feita por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho das diferentes fases do CAEP (fase branca e fase preta) e do carvão após adsorção. As amostras foram pastilhadas com brometo de potássio (KBr) e misturadas até que ocorresse a formação de um fino filme. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (PerkinElmer – Frontier) operando na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

4.5.4. Fisissorção de N₂

Visando avaliar as propriedades texturais do carvão ativado produzido realizou-se a análise de fisissorção de N₂. O método consiste na obtenção das isotermas de adsorção física de N₂(77K) em um adsortômetro. As isotermas foram obtidas em uma faixa de pressão relativa de 10⁻⁶ a 1, onde os parâmetros determinados foram os seguintes: a área específica (A_{sup}), o volume total de poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (d_p).

4.5.5. Picnometria de gás hélio

Com auxílio de espátula metálica uma porção da amostra foi coletada (~4 g) e pesada em uma capsula de Al (~11 mL) utilizando balança analítica deixando espaço de cerca de 1,5 cm da borda do copinho. Em seguida o copinho foi levado ao equipamento para análise. O picnômetro utilizado com 20 purgas e 10 corridas a 19,5 psi com uma taxa de equilíbrio de 0,005 psi min⁻¹. Esta análise foi realizada na Unicamp no laboratório LRAC.

4.5.6. Distribuição de tamanho das partículas

A distribuição foi realizada no equipamento Analisador de Distribuição de Tamanho de Partículas com sistema de difração de raios laser, HORIBA, modelo PARTICA LA-960A. A análise foi realizada diretamente com o pó seco com intervalo de medição entre 0,1 µm a 5000 µm. A análise foi realizada na UTFPR -TD.

4.5.7. Teste de adsorção das diferentes fases do carvão

A fim de determinar qual fase do carvão tem maior capacidade de adsorção (fase cristalina ou fase carbonácea) realizou-se um experimento de adsorção por 48 h sob as seguintes condições: 30 °C, solução de CIP a 200 mg L⁻¹, 250 rpm em frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de solução de Ciprofloxacina e 100 mg de carvões ativados (com as fases separadas – branca (inorgânica) e preta (carbonácea). A predominante separação das fases foi visual e realizada manualmente.

4.6. Cinética de adsorção em batelada

O experimento de cinética de adsorção foi realizado em um Erlenmeyer dentro de um banho termostático para controle de temperatura. Testou-se duas concentrações iniciais de CIP (100 e 200 mg L⁻¹), para obtenção do tempo de equilíbrio. Durante os experimentos cinéticos foram retiradas amostras periodicamente coletadas em tempos

predeterminados durante as 24 h de experimento. Posteriormente submeteu-se as amostras, à leitura em UV-VIS para determinação das concentrações remanescentes na fase líquida. Calculou-se a quantidade adsorvida através da Equação 18. Realizou-se ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de pseudo-primeira ordem com dois sítios e difusão nos poros.

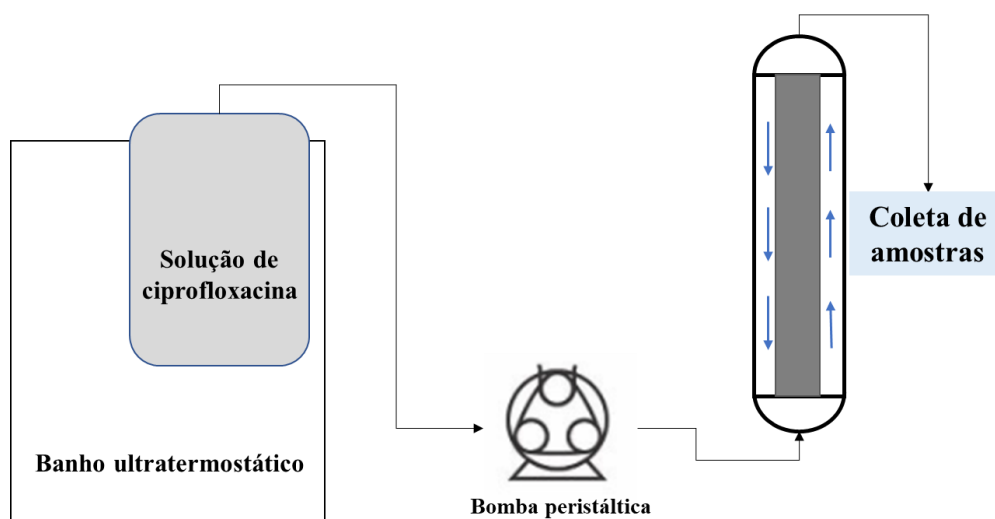
4.7. Equilíbrio de adsorção em batelada

Os dados de equilíbrio foram obtidos a partir de experimentos em reator batelada. Foram preparadas soluções de CIP com diferentes concentrações de CIP (15, 30, 55, 75, 90, 130, 150, 165, 180 e 200 mg L⁻¹). Em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de solução de Ciprofloxacina foram colocados em contato com 100 mg de carvão ativado por um período de 48 h a 250 rpm e 30°C, em 4 diferentes pH's (7, 8, 9 e 10). Foram determinadas as concentrações iniciais e finais da solução de Ciprofloxacina e calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio utilizando a Equação (18). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Jovanovic, Jovanovic com dois sítios, Langmuir com dois sítios, Langmuir Sigmoidal e BET. Utilizou-se o método de otimização de (NELDER; MEADF, 1965)

4.8. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo

Após finalizar os experimentos em batelada, realizou-se três experimentos de adsorção da ciprofloxacina em coluna de leito fixo, conforme esquema ilustrado na Figura 11. O experimento foi realizado a uma temperatura de 30 °C, para isso, acoplou-se a coluna a um banho ultra termostático a fim de controlar a temperatura. A coluna foi empacotada com uma massa de 2,5 g de carvão (~10,5 cm de altura do leito), a solução de alimentação com uma concentração de 120 mg L⁻¹, 80 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, pH inicial igual a 8 e uma vazão de 4,6 ml min⁻¹. Amostras da solução na saída da coluna foram coletadas em tempos pré-definidos até a saturação do adsorvente, e a concentração foi determinada por UV-VIS. Em todas as coletas verificou-se a vazão e o pH a fim de acompanhar as variações. Os experimentos foram finalizados quando se obteve uma razão de C/C₀ de aproximadamente 0,8.

Figura 11 - Fluxograma para adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: O autor (2021).

4.9. Obtenção dos parâmetros de desempenho da coluna

A partir dos resultados obtidos pelos experimentos de adsorção em coluna de leito fixo foram construídas curvas de ruptura (C/C_0) versus tempo (min) para cada corrida avaliada. Com base nas curvas obtidas podem ser determinados os parâmetros de desempenho da coluna – tempo total (t_t - min), tempo útil (t_u - min), tempo de ruptura (t_b - min), altura útil do leito (H_u - cm), zona de transferência de massa (ZTM), capacidade de remoção – quantidade removida durante a etapa de adsorção (q_r - mg g⁻¹), capacidade útil (q_b - mg g⁻¹) e a eficiência do leito (η). O tempo de ruptura (t_b) será considerado a razão $C_{CIP}/C_0 = 0,01$.

O balanço de massa utilizado para calcular a quantidade adsorvida no tempo de ruptura e total é representado pela Equação 19 e 20, respectivamente.

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt - \frac{V_T \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (19)$$

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt - \frac{V_T \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (20)$$

Onde:

q_b – capacidade útil (mg g⁻¹);

C_0 – concentração de adsorbato na solução de alimentação (mg L⁻¹);

Q – vazão de alimentação (L min⁻¹);

m_{ads} – massa de adsorvente (g);

C_t – concentração de soluto na solução de saída (mg L⁻¹);

V_T - volume do leito (L);

- ε – porosidade do leito (-);
 t_b – tempo de ruptura (min).
 q_{eq} - capacidade de saturação (mg g^{-1});
 t_t – tempo total de operação da coluna (min).

O tempo total é proporcional a capacidade máxima de adsorção do leito e a área total acima da curva de ruptura. O limite superior da integral de t_t é equivalente ao tempo no qual a o valor da razão C/C_0 é igual a 0,8, segundo a Equação 21. O tempo útil é expresso pelo tempo de operação da coluna até o ponto de ruptura – Equação 22.

$$t_t = \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (21)$$

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (22)$$

A altura útil é o comprimento do leito utilizável até o ponto de ruptura, para o seu cálculo será utilizado a Equação 23.

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (23)$$

A zona de transferência de massa (*ZTM*) será calcula através da Equação 24.

$$H_t = H_u + H_{UNB} \quad (24)$$

Em que:

H_t é a altura total da coluna (cm);

H_u é a altura útil da coluna (cm).

Para calcular a eficiência (η) da coluna é necessário relacionar a quantidade adsorvida até o ponto de ruptura (q_b) e a quantidade total adsorvida até o ponto final de operação da coluna (q_r), a expressão é representada pela Equação 25.

$$\eta = \frac{q_b}{q_r} 100 \quad (25)$$

Para representar o processo de adsorção em coluna de leito fixo tem-se dois grupos de parâmetros: primeiramente estão os que são obtidos experimentalmente -densidade do leito (ρ_L), porosidade do leiro (ε), velocidade intersticial (u_0), altura total do leito (H_T) e vazão (Q). Para calcular a densidade do leito (ρ_L) será utilizado a Equação 26, onde m é a massa de carvão utilizada no empacotamento da coluna (g).

$$\rho_L = \frac{m}{V_L} \quad (26)$$

Para calcular a porosidade do leito (Equação 27), obteve-se o volume de vazios (V_v) a partir da diferença entre o volume total (V_T) e o volume ocupado pelo carvão na coluna (V_L).

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_T} = \frac{V_T - V_L}{V_T} \quad (27)$$

A velocidade intersticial (u_0) de entrada da solução de ciprofloxacina na coluna será calculada a partir da Equação 28 Onde A_L é a área da seção transversal ao fluxo (cm^2).

$$u_0 = \frac{Q}{\varepsilon A_L} \quad (28)$$

4.10. Modelagem matemática para leito fixo

Utilizou-se o modelo de Klinkengber para ajustar os dados experimentais, empregando a Equação 17. O software Maple foi utilizado para o ajuste do modelo.

A constante de equilíbrio de adsorção de Henry (H_e) e o coeficiente de transferência de massa (k_F) foram estimados utilizando os dados experimentais das curvas de ruptura e seguindo a função objetivo (Equação 29).

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(\frac{C_{out}^{exp}}{C_0} - \frac{C_{out}^{mod}}{C_0} \right)^2 \quad (29)$$

Onde:

C_{out}^{exp} – concentração experimental na saída da coluna;

C_{out}^{mod} – concentração determinada pela solução do modelo na saída da coluna;

C_0 – concentração de alimentação na entrada da coluna;

n_{exp} – número de pontos experimentais.

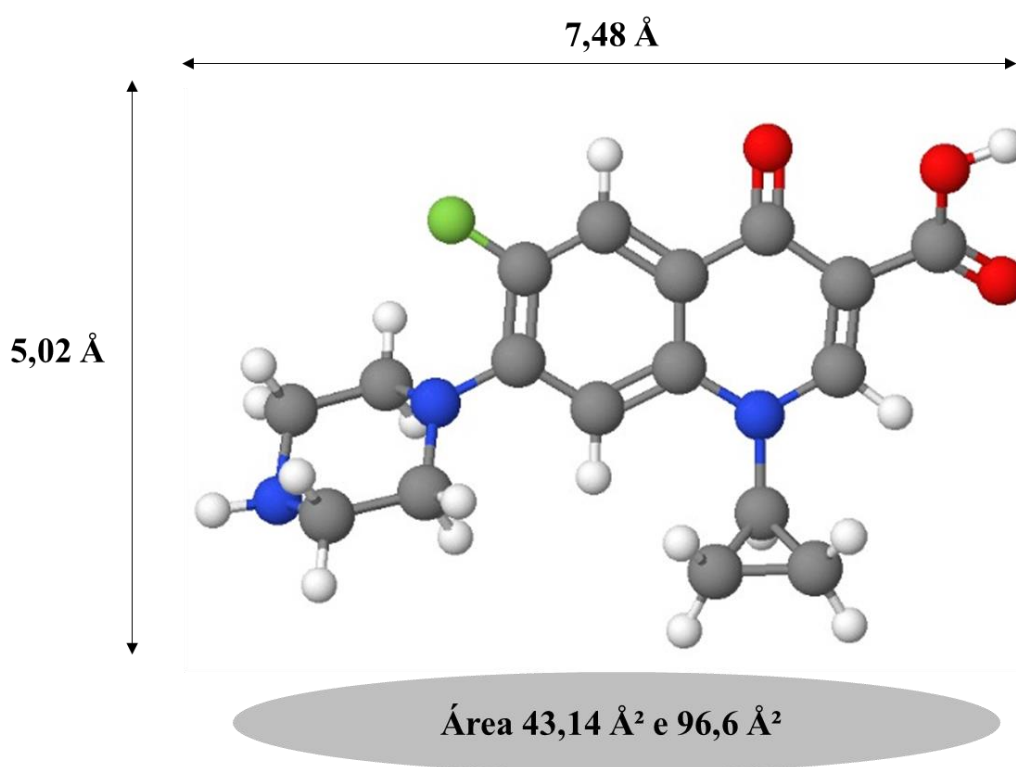
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da molécula de ciprofloxacina (simulações de dinâmica molecular)

Utilizando de simulações de dinâmica molecular, estimou-se os parâmetros geométricos (Figura 12) da ciprofloxacina e o diagrama de especiação em função do pH (Figura 13). Obteve-se os parâmetros geométricos da molécula: mínima e máxima área de projeção molecular (43,14 e 96,6 Å², respectivamente), assim como os diâmetros moleculares: 5,02 Å (mínimo) e 7,48 Å (máximo).

O tamanho da molécula impacta diretamente no processo de adsorção, influenciando na taxa de adsorção quando há transporte intrapartícula e a geometria pode impedir o processo caso o diâmetro dos poros apresente dimensões similares ou até menores.

Figura 12 - Dimensões moleculares da ciprofloxacina.

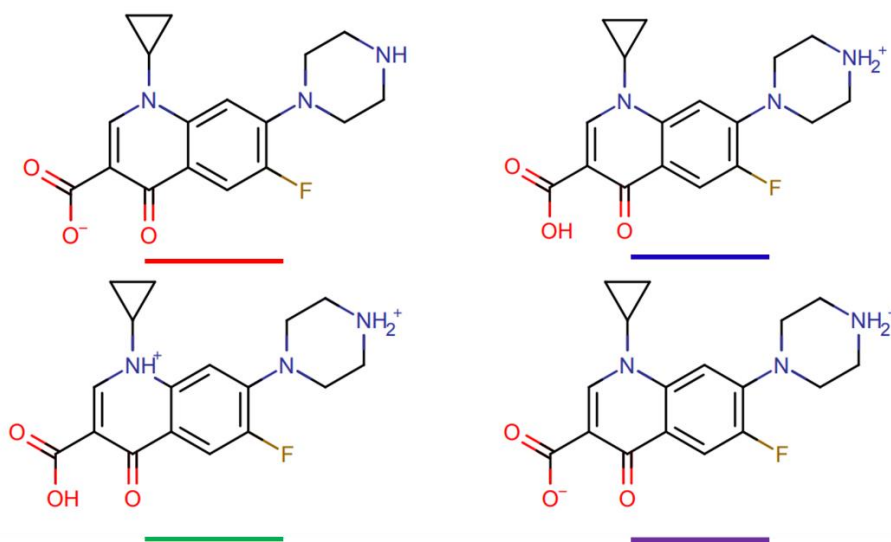
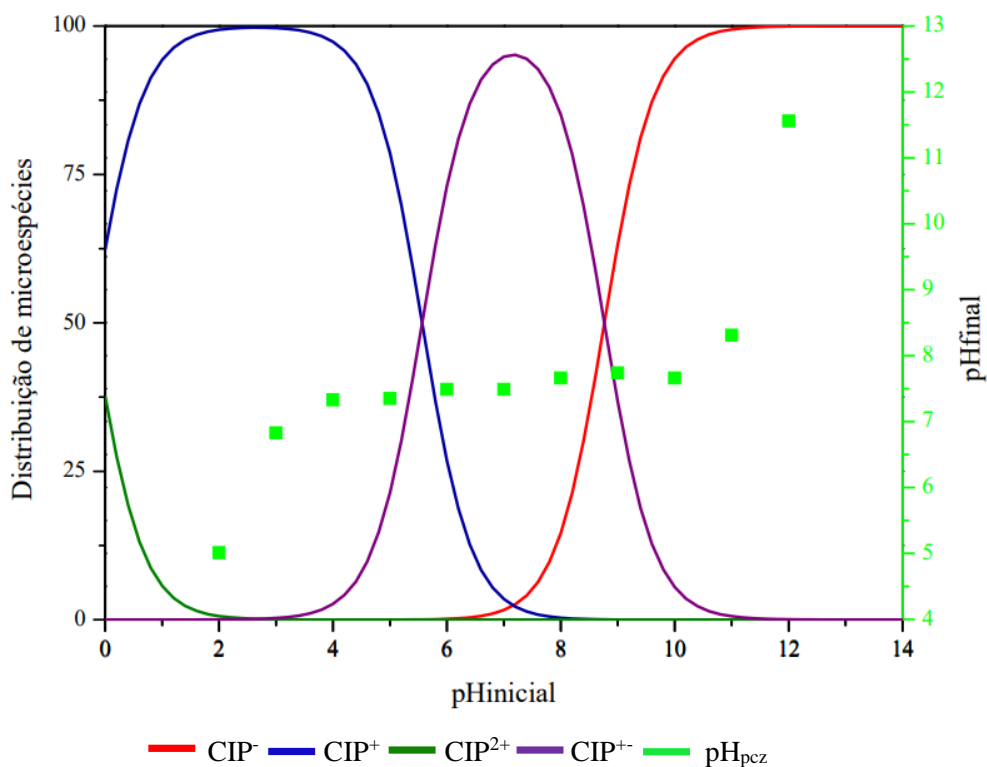


Fonte: O autor (2021).

Outro ponto a ser analisado são os perfis de carga e especiação, de acordo com a Figura 13 podemos observar que existem três frações de cada espécie de CIP que variam conforme o pH. A molécula de ciprofloxacina possui uma estrutura zwitteriônica,

tornando-se altamente solúvel em ácidos e bases; nota-se a presença de dois pontos protonáveis ($pka_1 \approx 5,09$ e $pka_2 \approx 8,89$) sendo inicialmente em pH ácido correspondente à molécula de ácido carboxílico e em pH básico passa para um grupo de amina terciária (ROCA JALIL et al., 2015).

Figura 13 - pH_{pcz} e dissociação da molécula.



Fonte: O autor (2021).

Devido aos dois sítios de ligação de prótons (amina e o grupo carboxila) é possível observar quatro formas de protonação, as microespécies existentes são: catiônica (encontrada em pH inferior a 6,1 devido a protonação do grupo amina), aniônica (pH

acima de 8,7 devido a perda de um próton do grupo carboxila), *zwitterion* e neutra, entre os pH 6,1 e 8,7 ocorre a protonação do grupo amina e desprotonação do grupo carboxila (CZYRSKI, 2022; JIANG et al., 2013).

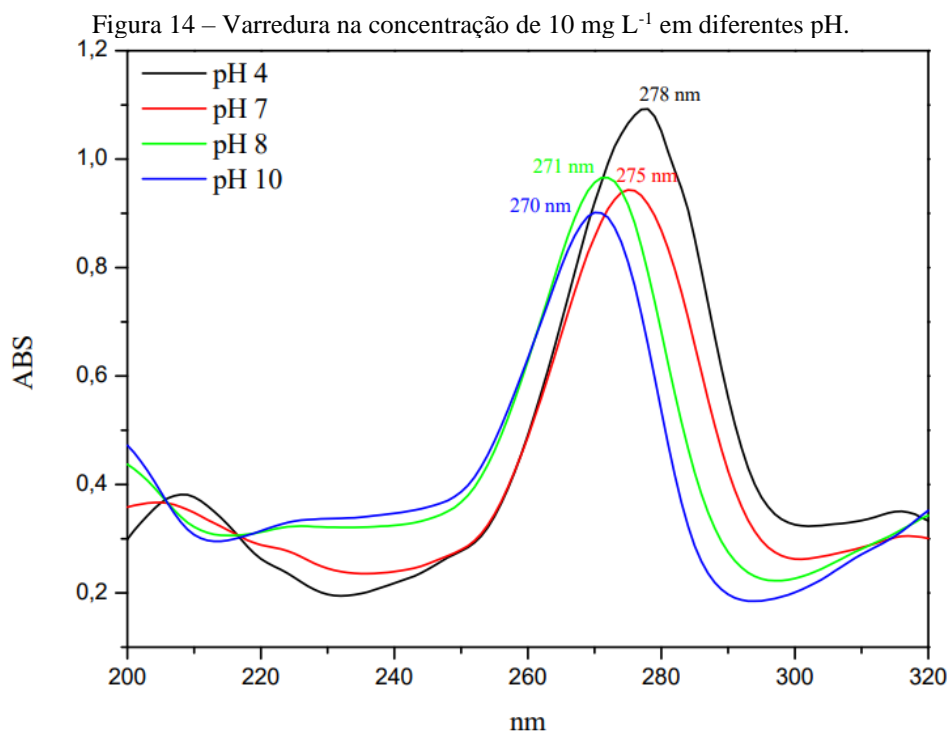
Dessa forma, se torna interessante investigar três pontos de pH's no processo de adsorção (4, 7 e 10) – vide Figura 15. O pH_{pcz} apresentado é referente ao adsorvente que melhor se destacou (CAEP), dispondo de um valor igual a 7,5 tornando a carga superficial negativa para pHs maiores e carga positiva para pHs ácidos (ALBERTI, 2019). Com base na distribuição das microespécies é possível compreender a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, explicando parte do mecanismo de adsorção – isso será mais discutido no item 5.3 na seleção de adsorventes.

5.2. Estabelecimento de metodologia analítica

Tendo conhecimento da dinâmica molecular da ciprofloxacina estabeleceu-se uma metodologia analítica para a quantificação da CIP por espectrometria UV-VIS. Realizou-se varreduras na faixa de absorção molecular na região UV com diferentes concentrações de soluções e em diferentes pHs a fim de analisar o perfil e a dependência do pH e desse modo obter-se as curvas de calibração para quantificação da CIP – Figura 14.

Durante a varredura notou-se que ocorria pequenas variações no pico de absorção, sendo necessário a construção de diferentes curvas de calibração: para o pH 4 o comprimento de onda ($\lambda = 278$ nm) e $y = 0,1209x - 0,0286$; pH 7 $\lambda = 275$ nm e $y = 0,095x - 0,004$; pH 8 $\lambda = 271$ nm e $y = 0,0969x + 0,01$; e pH 9 e 10 $\lambda = 270$ nm e $y = 0,0903x - 0,006$. As curvas de calibração podem ser visualizadas no Apêndice A.

Essa variação no pico de absorção se dá devido a distribuição de microespécies, como visto na Figura 13, a absorção ultravioleta e visível depende dos arranjos e íons nas moléculas, logo, o pico de absorção é influenciado pelo tipo de ligação existente pois cada grupo funcional emite uma energia e vibração diferente. Além do mais, a capacidade de absorção de radiação em um dado comprimento de onda é alterada se estiver ocorrendo interações eletrostáticas (LANGLOIS et al., 2005 e SVANBERG, 2004))



Fonte: O autor (2021).

5.3. Seleção do adsorvente

Como observado na Figura 13 a molécula de ciprofloxacina possui dois pontos protonáveis, apresentando formas aniônica, catiônica e zwitterion, a mudança da molécula de CIP varia de acordo como pH. A produção dos carvões CAEP e CAES ocorreu com ativação básica (KOH) o deixando carregado com grupos funcionais básicos (vide item 5.6 FTIR). Ambas as situações favorecem para que no momento de adsorção ocorra o favorecimento de trocas iônicas, pois o carvão libera íons para o meio no sistema batelada ocorrendo as trocas porque consequentemente com a liberação dos íons fosfato (sendo importante a filtração do meio aquoso para reter o fósforo) o pH do meio é alterado influenciando na forma da molécula de CIP, tal ocorrência é mostrada na Tabela 3, no qual, realizou-se testes de adsorção com e sem controle do pH da solução. Nota-se que quando não se controlou o pH durante o processo, este subiu consideravelmente, para o CAEP o pH foi de 4 para 7,89 e no CAES de 4 para 10,02 enquanto no controle (sem carvão) o pH do meio continuou quase de inalterado. Além do mais, quando se fez a correção do meio observa-se que no final do processo o pH ficou próximo do inicial, demonstrando que a correção do pH se faz necessária para a execução da adsorção para analisar corretamente a capacidade adsortiva em relação ao pH. Como a correção do pH foi realizada em apenas 3 momentos apenas se aproximou do pH inicial mostrando a

necessidade de averiguar o pH até que este seja constante. Nota-se que a capacidade de adsorção na etapa de controle diminui, isto porque o experimento está ocorrendo abaixo do pH 6 onde começa a ser desfavorável a adsorção, sendo a faixa de pH favorável em torno de 7,5 a 8.

Tabela 3 – Teste de adsorção com e sem controle de pH. Condições: $pH_{inicial}$ 4, $C=50 \text{ mg L}^{-1}$, $T=30^{\circ}\text{C}$, $V=50 \text{ ml}$, controle de pH com 30min, 2h e 6h de experimento.

		ABS	Fator diluição	m (g)	C (mg L^{-1})	q (mg g^{-1})	pH _{final}
Sem controle de pH	Controle	0,823	8	--	56,35	--	5,52
	CAEP	0,530	8	0,0506	36,96	19,16	7,89
	CAES	0,432	8	0,0548	30,48	23,61	10,02
Com controle de pH	Controle	0,668	8	--	46,09	--	4,16
	CAEP	0,491	8	0,0546	34,38	10,72	5,87
	CAES	0,562	8	0,0542	39,08	6,470	6,23

Fonte: o Autor (2021).

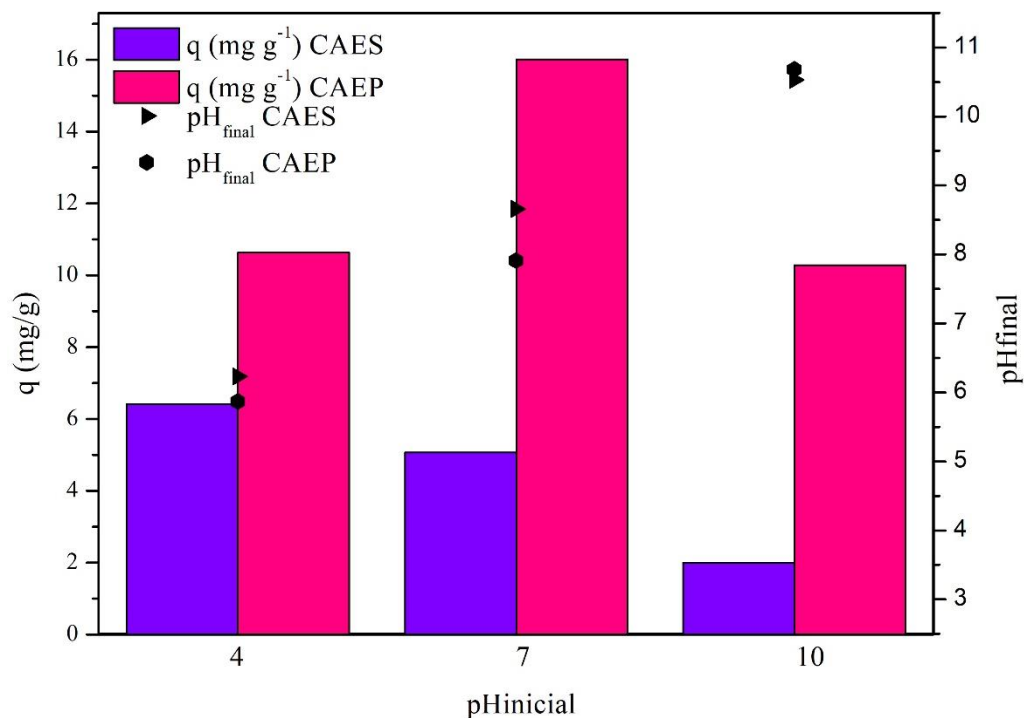
A princípio realizou-se um teste preliminar de adsorção a fim de se escolher o adsorvente que melhor se destaca em capacidade adsorptiva, na Figura 15 podemos analisar a comparação entre os dois carvões testados em três pHs, bem como o pH_{final} da solução. O aumento ou diminuição do pH no meio se dá devido ao modo de preparo do carvão utilizado no ensaio, portanto, pode-se dizer que após as primeiras horas a adsorção ocorreu na faixa do pH_{final}.

Os carvões preparados com a escama de peixe - CAES e CAEP, apresentaram uma capacidade de adsorção de $6,41 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 4 e $16,01 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 7, respectivamente. Desse modo, podemos destacar o CAEP como material adsorvente para a remoção de ciprofloxacina mediante a comparação analisada via Figura 15, nota-se também que o pH do meio ficou em torno de 8 (i.e. importante destaque para as próximas adsorções).

A faixa do ponto de carga zero do CAEP é ampla, estando na região de neutralidade entre os pHs 4 a 10 e apresentando carga residual nula em 7,5. Como em pH a partir de 10 a carga superficial do carvão fica mais evidente (carregada negativamente) e o caráter da molécula de ciprofloxacina nesse ponto apresenta um grupo COO⁻ o qual lhe dá uma carga negativa, fazendo com que desse modo comece a ocorrer uma repulsão entre o adsorbato e o adsorvente. A mesma circunstância ocorre com a solução em pH 4 onde o carvão está carregado positivamente e a ciprofloxacina com carga positiva devido ao grupo NH²⁺. Isto explica o favorecimento da adsorção em torno do pH 8 quando há

presença dos dois grupos (onde a molécula apresenta a microespécie zwitteriônica) e a superfície do carvão está próxima ao pH_{pcz}.

Figura 15 - Teste de adsorção para seleção do adsorvente em função do pH. Condições: T= 30°C, $\omega= 250\text{rpm}$ e t= 24h).



Fonte: O autor (2021).

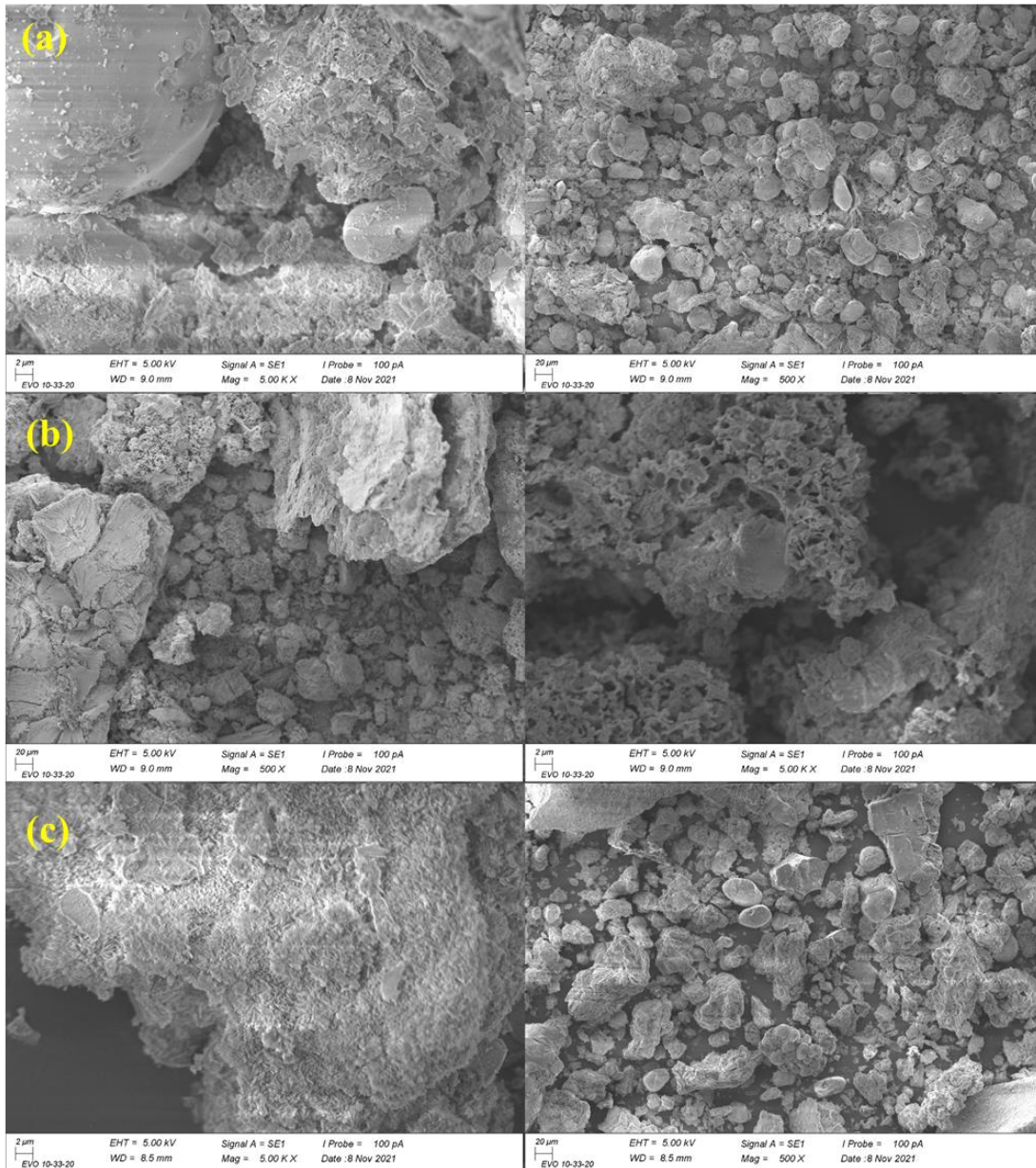
Além do mais, este resultado ressalta uma praticidade, tendo em vista que valores próximos à neutralidade são comumente encontrados nos corpos hídricos. Deve-se ressaltar ainda que o CAEP apresenta uma larga faixa de pH com potencial de adsorção, o que proporciona a este adsorvente uma versatilidade de operação em função desta variável. Tendo em vista o desempenho do CAEP deu-se continuidade nos demais experimentos utilizando-o.

5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 16 mostra o MEV do CAEP (em sua composição mista) – Figura 16C, e suas fases cristalina e carbônica – Figura 16 A e B respectivamente. A fase cristalina é mais densa, menos porosa e um pouco rugosa enquanto a fase carbônica é bastante porosa e irregular, nota-se que é possível observar que há presença de fase inorgânica na fase carbônica e vice-versa. Quando observado o CAEP com ambas as fases se nota a mistura claramente, resultando em um carvão irregular, denso e de porosidade moderada. Esta análise ressalta a veracidade do porquê a fase carbônica possui maior capacidade de

adsorção, como mostrado no item 5.9, além do mais, auxilia na confirmação de que a fase carbônica proveniente em grande parte do colágeno da escama e a fase cristalina da hidroxiapatita contribuindo, desse modo, com a presença de grupos funcionais e não em estrutura porosa.

Figura 16 - Microscopia eletrônica do CAEP e suas fases: (a) fase cristalina, (b) fase carbônica e (c) misto.

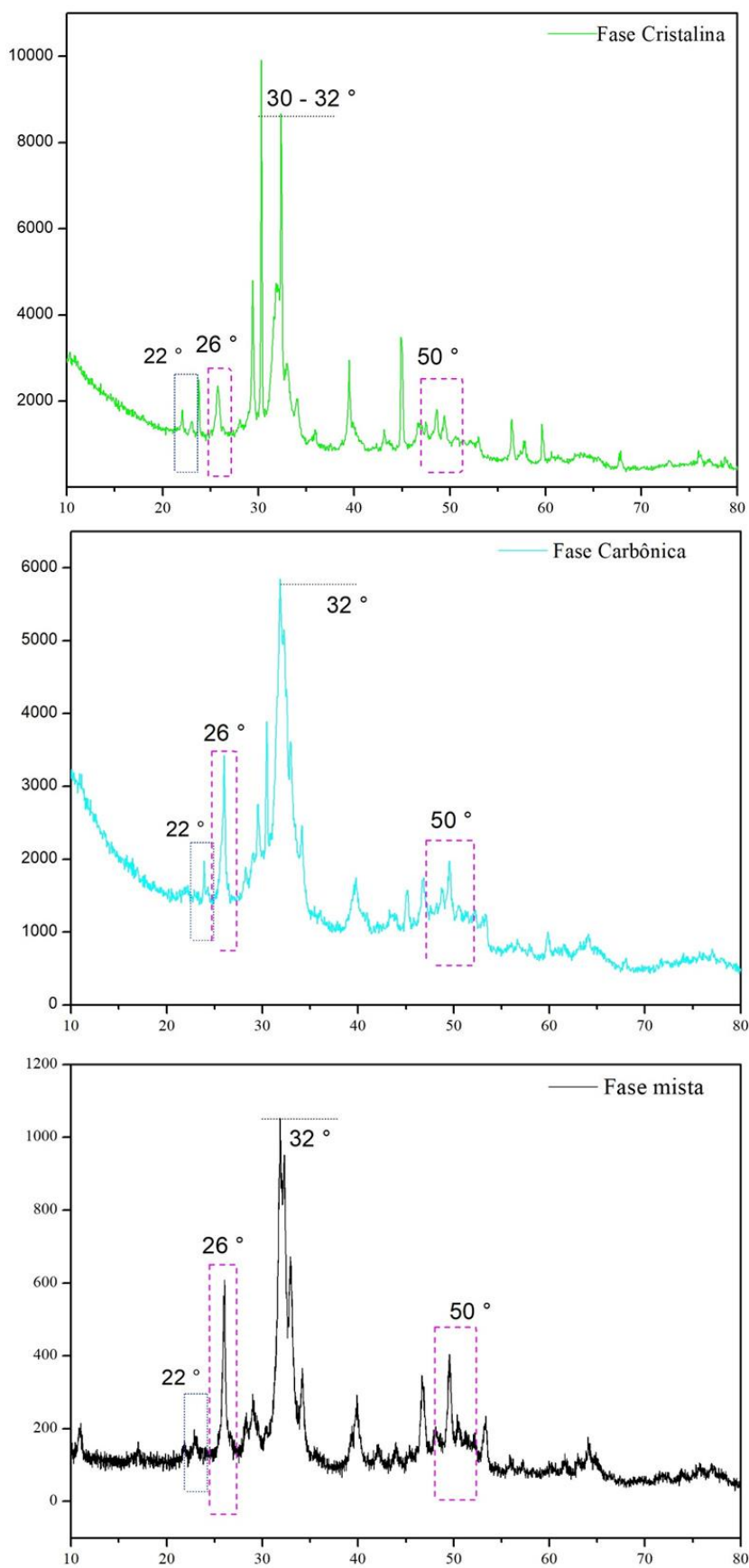


Fonte: O autor (2022).

5.5. Difração de raios x (DRX)

Para avaliar composição da amostra de CAEP, utiliza-se o DRX, a Figura (17) apresenta o difratograma obtido.

Figura 17 - Difratoograma de raios-X da amostra de CAEP.



Fonte: O autor (2022).

Neste estudo, a faixa de interesse, é entre 20-50°. Segundo CHAGAS (2013), o ponto em 22°, aproximadamente, pode ser referente à grupamentos hidroxil e aminos provenientes do colágeno presente na amostra, porém em baixa intensidade. A disposição e intensidade dos halos na região entre 26,07° e 49,59° são relativos à presença de estruturas apatitas de baixa cristalinidade (OLIVEIRA, 2009), o pico de maior intensidade em 30 a 32°, 40° e 46° corresponde a fase cristalina de HA (hidroxiapatita) proveniente da fase inorgânica da escama (CAMPOS, 2012; IKOMA et al., 2003; RIBEIRO et al., 2015). Com a distribuição dos picos referentes a materiais cristalinos e a presença de picos do colágeno pode-se dizer que o CAEP é um material semi-cristalino. Nota-se que a separação das fases não é 100% e que há a presença de colágeno na fase cristalina e apatitas na fase carbônica.

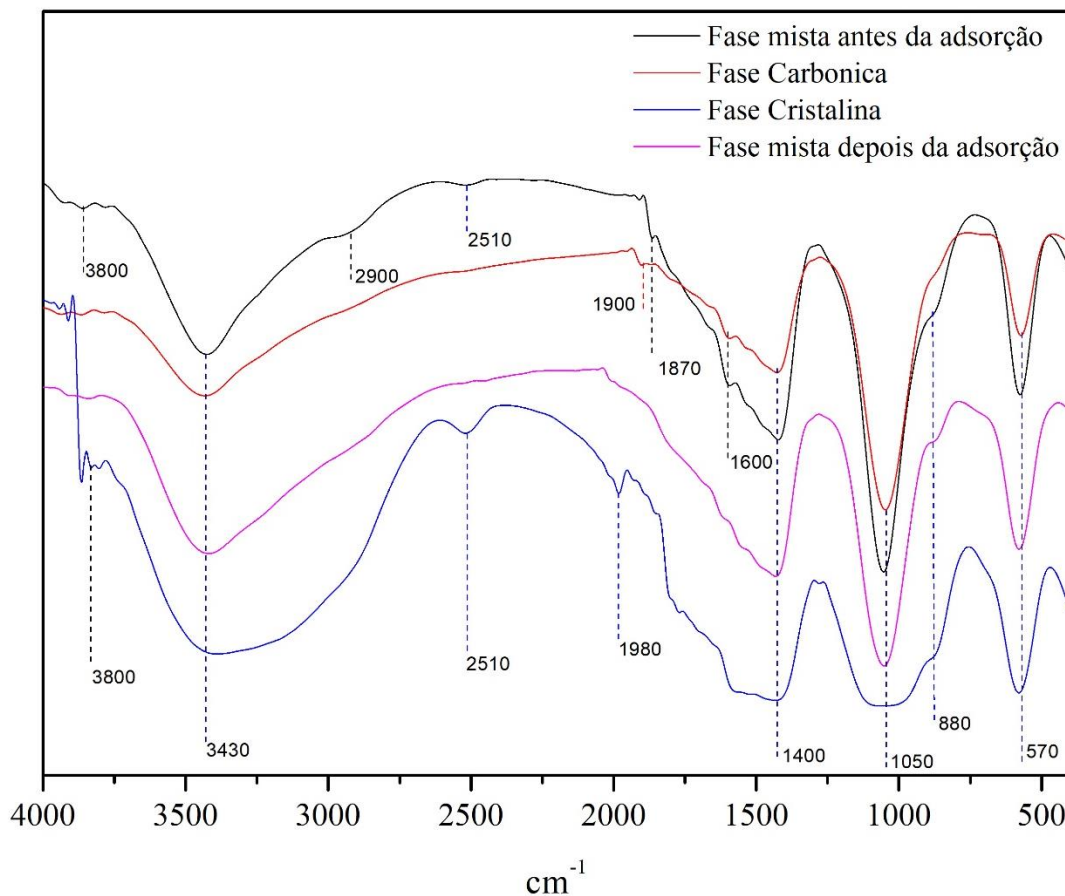
De acordo com Ribeiro (2014), em seu estudo com escamas in natura também identificou picos em 26, 40, 46 e 54° referentes a fase inorgânica, e em 22° um pico mais intenso reforçando a presença do colágeno, definindo a escama como material amorfo. Desse modo, observa-se que o tratamento utilizado para a ativação da escama não causou danos aparentes à composição do carvão, apesar de não observarmos muito a presença do colágeno nessa análise. Outro ponto que vale ressaltar, é que a ativação com KOH auxiliou na formação de estruturas mais cristalinas do produto final.

5.6. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a espectroscopia de infravermelho do CAEP antes e depois da adsorção, e também das fases carbônicas e cristalinas antes da adsorção conforme a Figura 18, a fim de caracterizar quimicamente o carvão ativado (identificar os grupos funcionais na superfície do carvão), bem como investigar as possíveis interações moleculares envolvidas no processo de adsorção.

Na Tabela 4 está representado o resumo dos possíveis grupos funcionais identificados nos espectros. Primeiramente observa-se uma pequena banda em 3800cm⁻¹ no CAEP antes e depois da adsorção e na fase cristalina sendo um pouco maior que está relacionada a amidas, em todos os espectros tem-se uma banda larga em média (3400 a 3800 cm⁻¹) no ponto 3430 cm⁻¹ que é associada a ligações O-H e/ou amidas associadas a estruturas de aminoácidos. Ainda na fase mista tem-se em 2900 cm⁻¹ um pico quase imperceptível relacionado a ligações C-H. Em 2510 cm⁻¹ um pico mais intenso na fase cristalina e menos intenso na fase mista que pode estar relacionado a ligações de hidrogênio e ligações N-H.

Figura 18 -Espectrometria no infravermelho com Transformada de Fourier do CAEP, suas duas fases que o compõe (fase cristalina e carbônica) e CAEP depois da adsorção.



Fonte: O autor (2022).

Em 1980 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} e 1870 cm^{-1} nas fases mista, carbônica e cristalina (sendo mais notável nesta) têm-se ligações P-H associadas à estrutura de hidroxiapatita, este pico após a adsorção não está presente, isso provavelmente se deve a sua lixiviação para o meio aquoso (RIBEIRO, 2014). O pico em 1600 cm^{-1} , nas fases mista e carbônica, corresponde a água absorvida, ligações C=O, C=C, amidas e CO_3^{2-} . A banda em 1400 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 880 cm^{-1} e 570 cm^{-1} , estão relacionadas a amidas primárias, carbonatos, ligações C-N, C-O, C-C, C-OH e C-O-C, éter aromático, deformação de anel fenil, ligações com cloro e halogênios.

Em 1400 cm^{-1} a banda é mais ampla na fase cristalina e após a adsorção, sendo um ponto com muitos grupos funcionais pode indicar um possível local de sítio ativo, no qual, ocorre interações entre adsorbato e adsorvente. Tais interações podem estar ocorrendo via ponte de hidrogênio, principalmente entre os grupos amida do colágeno com o carboxilato da CIP (tendo em vista que esta é a espécie majoritária no pH 8).

Tabela 4 - Grupos funcionais identificados no FTIR.

cm⁻¹	Grupamento	Referências
3430-3800	O-H, amidas	(DOVBESHKO et al., 2000; SUN et al., 2004)
2900	C-H	(YANG et al., 2007)
2510	Ligação de hidrogênio, NH	(MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008)
1980,1900, 1870	P-H	(MOPOUNG; AMORNSAKCHAI, 2016)
1600	Água absorvida, C=O, C=C, Amida, carbonato	(NADEEM; ANSARI; KHALID, 2008; RIBEIRO et al., 2018; SUN et al., 2004; YANG et al., 2007)
1400	Amidas I, Grupos carbonatos, C-N	(RIBEIRO et al., 2018)
1050	C-O, C-C, C-OH, C-O-C Éter aromático (anel-O-CH ₂)	(LORDELLO, 2017; SUN et al., 2004)
880	CO ₃ ²⁻	(RIBEIRO et al., 2018)
570	Deformação do anel fenil, ligações com cloro, amidas, halogênios	(LORDELLO, 2017; MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008)

Fonte: O autor (2022).

5.7. Fisissorção de N₂

Realizou-se a fisissorção em N₂ a fim de se conhecer a área superficial ($A_{\text{superficial}}$), área de microporos ($A_{\text{microporos}}$), volume total de poros (V_{Total}), volume de microporos ($V_{\text{microporos}}$) e diâmetro médio dos poros ($d\bar{p}$). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 5 - Resultados da Fisissorção de N₂ no CAEP.

$A_{\text{superficial}}$ (m ² g ⁻¹)	$A_{\text{microporos}}$ (m ² g ⁻¹)	V_{Total} (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{microporos}}$ (cm ³ g ⁻¹)	$d\bar{p}$ (nm)
72,13	90,28	0,1327	0,03208	7,244

Fonte: O autor (2022).

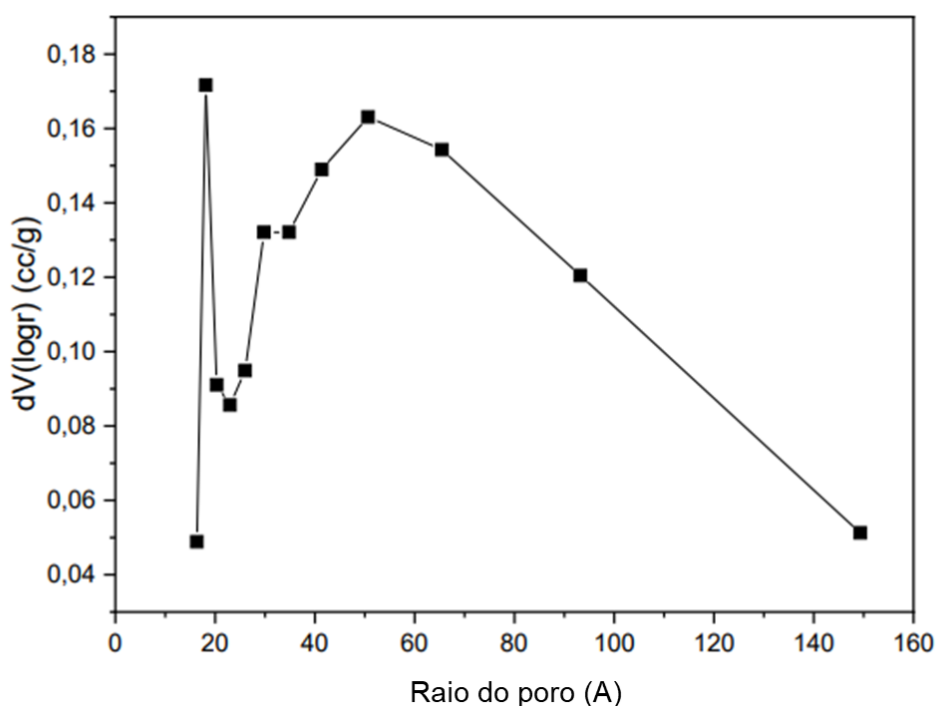
Esses valores são consideravelmente baixos em relação à literatura: 2273 m² g⁻¹ (área superficial) e 2,74 cm³ g⁻¹ (volume total) (HUANG et al., 2014). No entanto, quando comparado com a escama in natura 23,57 m² g⁻¹ e 0,0310 m³ g⁻¹ (RIBEIRO, 2014) constata-se que o carvão ativado a partir das escamas possui alto potencial como material adsorvente, sendo dependente da metodologia realizada para obter-se uma área significativa.

Avaliando o diâmetro médio dos poros (7,244 nm → 72,44 Å) pode-se classificá-los como mesoporos (IUPAC, 1990). A Figura 19 mostra a distribuição dos poros de

acordo com o raio, na qual podemos observar a longa faixa de mesoporos e a presença dos microporos, que de acordo com a Tabela 6 possui uma grande área em relação a área superficial externa.

Em comparação com HUANG et al (2014) que obtiveram 4,47 nm (carvão ativado de escama de peixe) e 3,14 nm (carvão comercial) o diâmetro médio obtido neste trabalho foi significativamente maior, confirmando desse modo, o seu potencial.

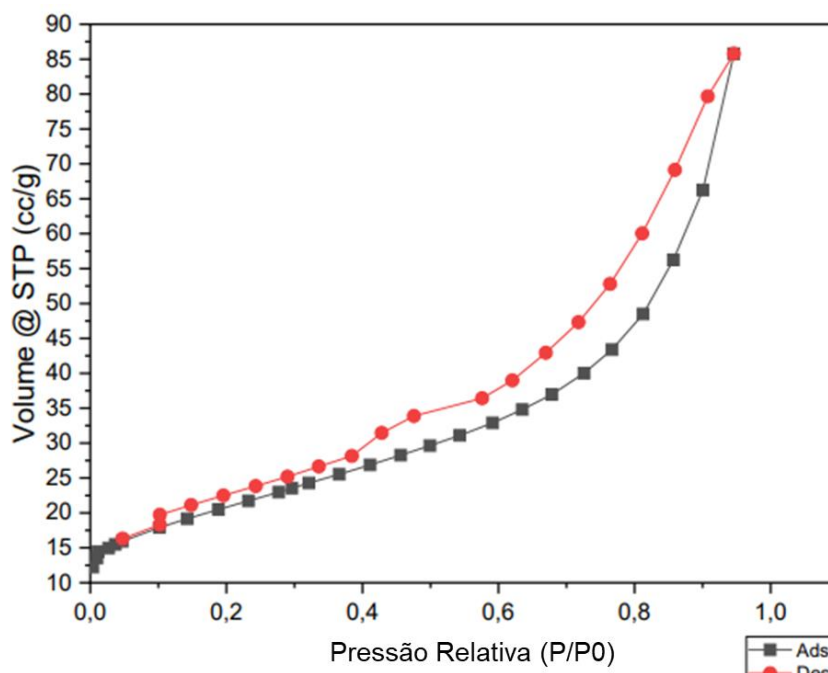
Figura 19 - Distribuição do tamanho de poros para o CAEP.



Fonte: O autor, 2022.

Na Figura 20 tem-se a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do CAEP, sendo que o seu formato se caracteriza como tipo IV (Figura 7) segundo a classificação de Thommes et al., (2015), apresentando comportamento de histerese que está associado com condensação capilar que ocorre em adsorventes mesoporosos. Além disso, a isoterma apresentou histerese do tipo H3 (Figura 8), que está relacionado a poros em formato de fenda (SING, 1982).

Figura 20 - Isoterma de fisissorção de N2 para o CAEP.



Fonte: O autor, 2022.

5.8. Picnometria

A densidade está relacionada com a porosidade do material, visto que, quanto mais poroso a densidade aparente é reduzida, esta é determinada no ar. E a densidade real é medida no vácuo (HEYLMANN et al., 2021).

A densidade do CAEP foi de $2,5200 \pm 0,0018 \text{ g cm}^{-3}$. (BAZARIAN, 2015) determinou a densidade das escamas de tilápia *in natura*, sendo esta de $1,8 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$. Feroldi e colaboradores (2017), utilizando carvão ativado comercial provenientes de cascas de babaçu da Brascarbo Agroindustrial Ltda obteve uma densidade aparente de $2,704 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$ enquanto Fortaleza et al., (2019) com carvão ativado a base de madeira de Sumaúma e Mumuré apresentou densidades de $0,4302 \pm 0,0157 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,5276 \pm 0,0251 \text{ g cm}^{-3}$.

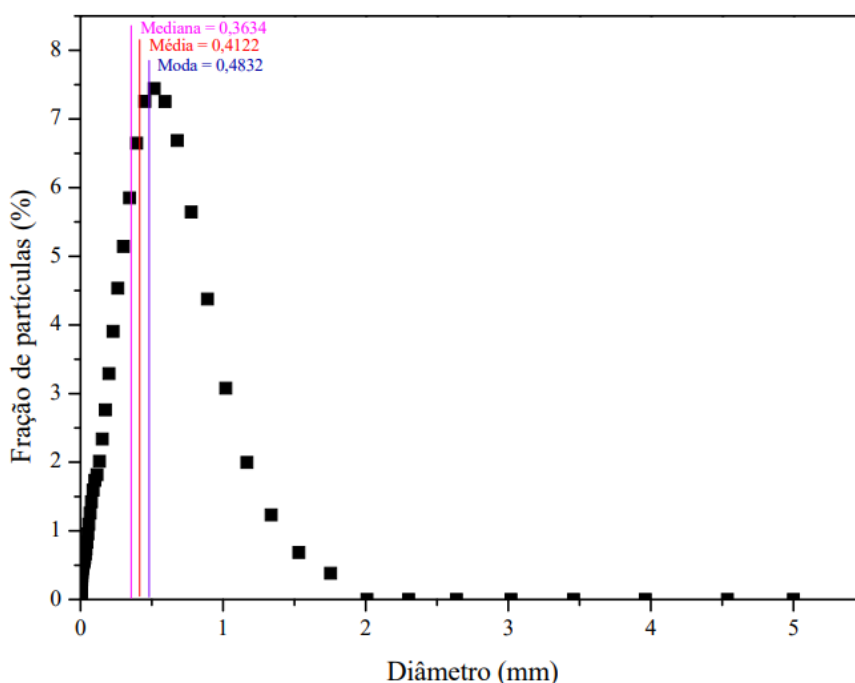
5.9. Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas do carvão influencia diretamente na capacidade adsorptiva, ou seja, o potencial de adsorção diminui com o aumento do tamanho das partículas. De acordo com a literatura, estudos mostram que quanto maior o tamanho das partículas, maior a resistência à transferência de massa, o que significa que as moléculas terão mais dificuldade em se difundir nos poros do carvão e acessar os sítios

de ligação. No entanto, isto não significa que quanto menor a partícula melhor a adsorção, deve-se levar em conta o tamanho do diâmetro na eficiência de remoção, manipulação do material e aplicação em coluna (DUARTE; MALDONADO-HÓDAR; MADEIRA, 2012; JUNIOR et al., 2009).

Pesquisas que realizaram a comparação granulométrica como um dos parâmetros para avaliar a capacidade de adsorção, mostraram que os diâmetros (d) com maior eficiência são aqueles com $d < 0,5$ mm (DUARTE; MALDONADO-HÓDAR; MADEIRA, 2012; JUNIOR et al., 2009; STREIT et al., 2021; ZIMMERMAN et al., 2005). Assim, na Figura 21 é apresentada a distribuição de tamanho de partícula CAEP.

Figura 21 - Distribuição de tamanho das partículas.



Fonte: O autor (2022).

A partir desses dados, é possível verificar que o tamanho médio das partículas é de 0,4122 mm, com o maior percentual variando entre 0,01-2 mm, o que representa uma boa distribuição granulométrica -uniforme e de faixa estreita, o que pode explicar, em parte, a eficiência do CAEP que apesar de ter diversas granulometrias estas não variam em grande escala.

5.10. Teste de adsorção das diferentes fases do carvão

Como mostrado na Figura 22, o CAEP, possui duas fases – carbonácea e cristalina, além da mistura entre elas – sendo um carvão heterogêneo. A fim de compreender melhor

o processo de adsorção realizou-se um teste de adsorção com cada uma das fases para analisar qual possui maior capacidade adsorptiva. Os finos não foram removidos devido a quantidade de carvão produzida. O rendimento global de produção do CAEP, considerando todas as etapas é de 38,27%. Este valor é bastante influenciado pela etapa de lavagem do material para se alcançar o pH constante, ocasionando perda de material.

Figura 22 - Visualização do CAEP.

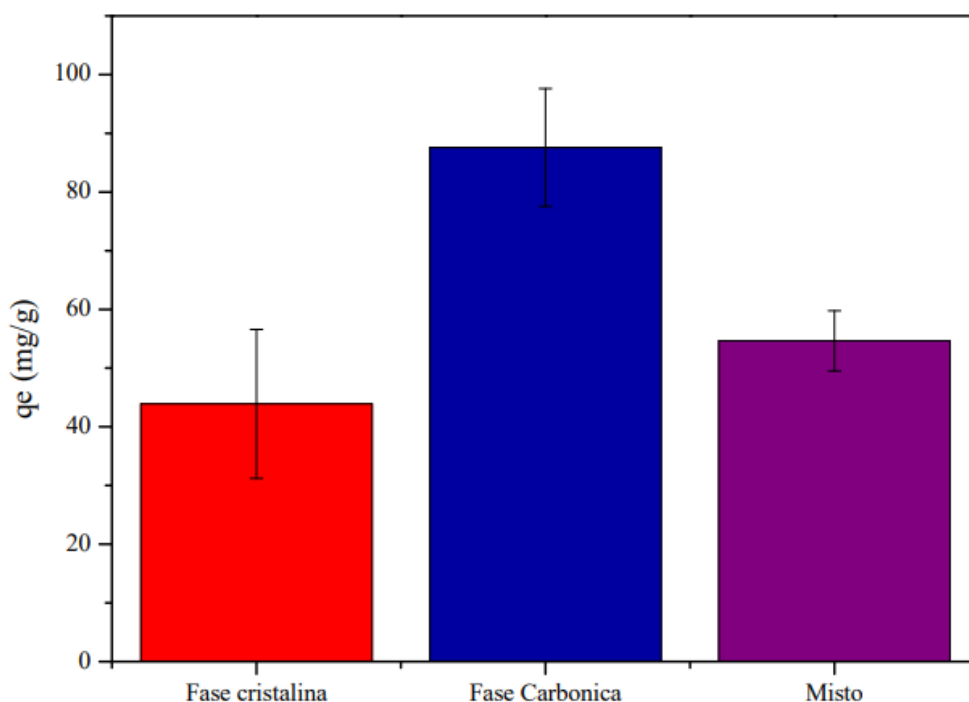


Fonte: O autor (2021).

A formação de duas fases se dá devido a composição da escama (colágeno e hidroxiapatita). A parte cristalina – hidroxiapatita, condiciona uma maior eletroneutralidade em virtude de sua estrutura que permite a substituição de seus íons Ca(II) , PO_4^{3-} e OH^- (CORTES, 2010), e portanto, apesar de ser um material em potencial na adsorção de íons metálicos não apresentou tanta afinidade na remoção da ciprofloxacina, de outro modo, a fração carbônica demonstrou alta eficiência - como mostra a Figura 23.

O colágeno é comumente utilizado na indústria farmacêutica e em cosméticos, por ser uma fonte de carbono apresenta grande afinidade com outros compostos orgânicos (HUANG et al., 2014 e RIBEIRO, 2014), o que pode explicar por se destacar na adsorção do antibiótico em questão.

Figura 23 - Capacidade de adsorção das fases do CAEP. Condições: T= 30°C, pH= 8, ω = 250 rpm, C= 200 mg L⁻¹ e t= 48h).



Fonte: O autor (2021).

Enquanto a fase carbonácea adsorve 87,6 mg g⁻¹ a cristalina adsorve apenas 43,9 mg g⁻¹, isto é, 50,1% a menos. Percebe-se que se obtivéssemos apenas a fase de carbono seria possível realizar uma adsorção mais eficiente, contudo, não é viável fazer essa separação. De acordo como FTIR o CAEP possui bastante ligações C-H e C=C como mostrado na Figura 18, também como discutido no item 5.6 pode-se observar a maior presença de grupos da apatita no carvão na fase cristalina. A fase mista removeu 54,65 mg g⁻¹, esse valor pode variar de acordo com a fração que for selecionada para o processo de adsorção, no entanto, apesar de ser menor a capacidade de adsorção em relação a fase carbônica não é viável a separação sendo que a fase mista adsorvente relativamente bem contribuindo com grupos funcionais para auxiliar na afinidade.

5.11. Cinética de adsorção em batelada e Modelagem cinética

Na Figura 24 (a) estão apresentadas as cinéticas de adsorção da ciprofloxacina pelo carvão ativado CAEP nas concentrações iniciais de 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹. Observa-se que o tempo de equilíbrio foi de 15 h e 12 h respectivamente, e obteve-se uma capacidade de adsorção de $q = 64,7 \text{ mg g}^{-1}$ (200 mg L⁻¹), removendo 68,9% do antibiótico do meio aquoso. Nota-se que a adsorção foi favorecida pela relação força-motriz, que em

uma concentração mais elevada aumentou o poder de remoção em 22,5% - $q_{(100\text{mg L}^{-1})} = 55,04 \text{ mg g}^{-1}$. A variação na barra de erros pode ser devido a composição mista do CAEP, na qual uma das fases (a carbonácea) é responsável pela maior parte da adsorção, sendo assim como o carvão é pesado de modo aleatório (*i.e.* pois as fases estão misturadas) a fração de cada fase pode variar de um experimento para outro.

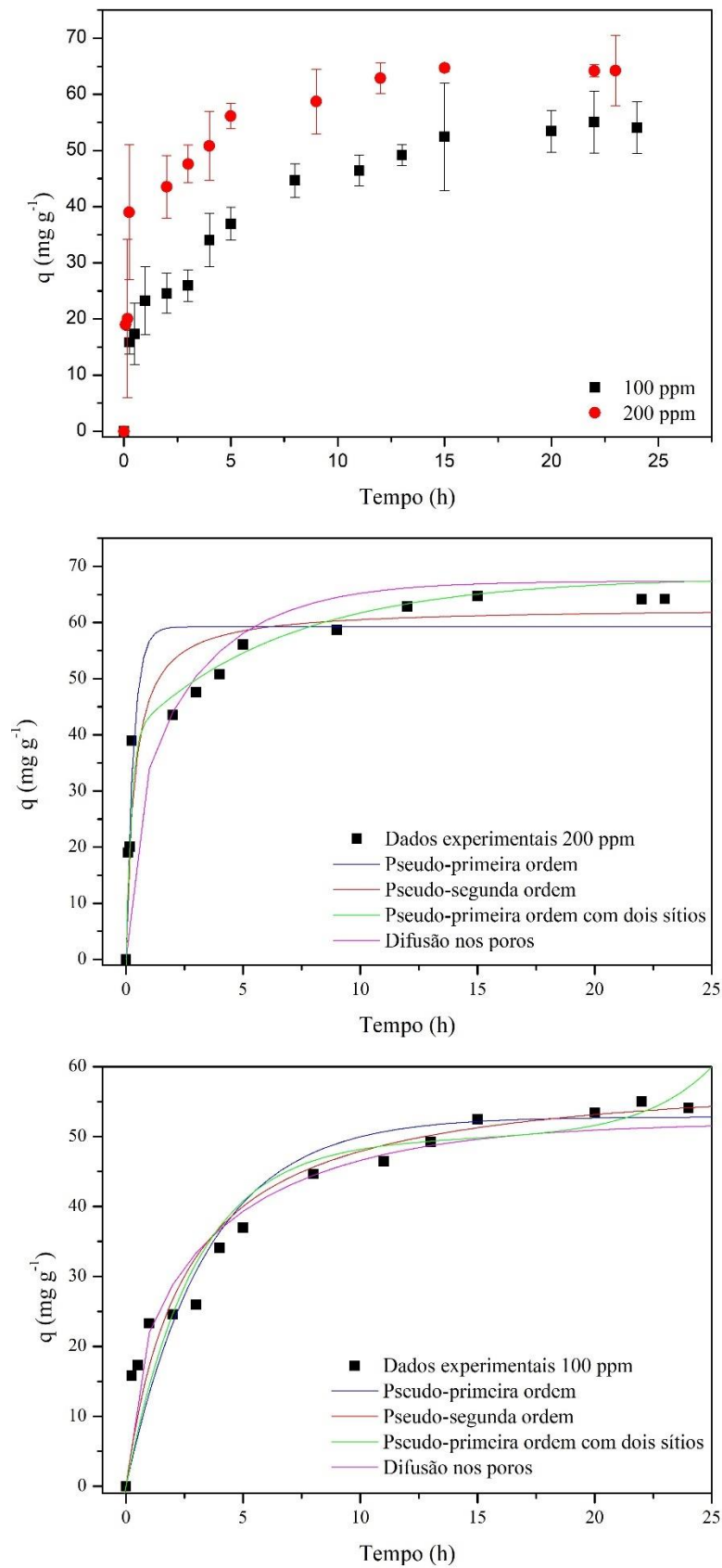
Comparando o tempo de equilíbrio na adsorção da ciprofloxacina com outras pesquisas, temos: Sausen, (2017) estudou a remoção de ciprofloxacina com resina de troca iônica e obteve o equilíbrio cinético entre 24-25h (~1500min); outra pesquisa na adsorção de CIP em batelada utilizando de carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira alcançou o tempo de equilíbrio cinético com 20 h (KOERICH, 2016). Já para trabalhos que utilizaram da escama de peixe como precursor adsorvente temos: Alberti (2019), removendo agrotóxico (2,4-D) obteve o equilíbrio cinético a partir de 6 h de experimento.

A carga superficial do carvão (pH_{Hpcz}) e as formas de especiação da molécula de ciprofloxacina fazem com que a região de trabalho seja limitada, sendo que em pH abaixo de e pH acima de 10 a afinidade entre ambos seja reduzida. No entanto, a faixa do pH entre 7 a 10 é de fácil manuseio e se encontra naturalmente no dia a dia, desse modo, podendo ser aplicada sem complexidade.

Os quatro modelos cinéticos testados (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-primeira ordem com dois sítios e difusão nos poros) estão representados graficamente na Figura 24 (b e c) e os parâmetros na Tabela 6.

O modelo que mais se alinhou com os dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem com dois sítios. As constantes de afinidades ks_1 e ks_2 nos mostra que a adsorção ocorre mais rapidamente a primeiro momento e depois mais lentamente. Desse modo, a etapa limitante do processo adsorativo se encontra na resistência a transferência de massa em um dos sítios de ligação do sólido adsorvente. Como o CAEP apresenta duas fases (carbônica e cristalina) é coerente a presença de dois sítios de ligação, pois as duas fases apresentam capacidade adsorativa como mostrado pelo teste de adsorção no item 5.10.

Figura 24 – (a) Dados experimentais da cinética de adsorção da ciprofloxacina e (b) modelagem cinética com os dados experimentais em 200 ppm (Condições: $T= 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8$, $\omega= 700 \text{ rpm}$ e $t= 24\text{h}$).



Fonte: O autor (2021).

O modelo de difusão nos poros juntamente com o de pseudo-primeira ordem com dois sítios auxilia na descrição dos mecanismos presentes, ressaltando e explicando o porquê da resistência na transferência de massa.

Tabela 6 - Modelos cinéticos para os dados experimentais.

Dados experimentais 200 ppm				
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem com dois sítios	Difusão nos poros
q (mg g⁻¹)	58,43	62,65	q _{s1} = 39,51 q _{s2} = 28,54	67,36
Constante de afinidade	0,051 min ⁻¹	7,53×10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ min ⁻¹	k _{s1} = 8,32×10 ⁻² min ⁻¹ k _{s2} = 2,50×10 ⁻³ min ⁻¹	--
Difusividade	--	--	--	2,80×10 ⁻⁷ cm ² min ⁻¹
R²	0,9995	0,9996	0,9998	0,9997
AIC	89,7967	84,8869	78,4334	85,3892
Dados experimentais 100 ppm				
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem com dois sítios	Difusão nos poros
q (mg g⁻¹)	52,82	59,65	q _{s1} = 15,45 q _{s2} = 42,17	53,77
Constante de afinidade	0,005 min ⁻¹	1,17×10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ min ⁻¹	k _{s1} =0,1726 min ⁻¹ k _{s2} =0,002275 min ⁻¹	--
Difusividade	--	--	--	1,02×10 ⁻⁷ cm ² min ⁻¹
R²	0,9997	0,9998	0,9999	0,9999
AIC	95,2857	88,6236	58,1049	73,4818

Fonte: O autor (2021).

O modelo de difusão nos poros auxilia na descrição do processo de adsorção apontando o porquê da resistência na transferência de massa nos sítios de ligação. O modelo cinético de difusão nos poros apresentou uma difusividade de 2,80×10⁻⁷ cm² min⁻¹ para 200 ppm e 1,02×10⁻⁷ cm² min⁻¹ para 100 ppm, sendo coerente com as concentrações. A difusão nos poros segue a Lei de Fick, ou seja, o adsorbato se difunde no líquido preenchendo os poros do adsorvente e por fim é adsorvido. Sendo assim podemos dizer que a etapa limitante do processo é a movimentação da molécula no interior dos poros pela difusão líquido intra-poro e ao longo da superfície, todas essas afirmações são conformadas pelas análises de fisissorção e pela distribuição de porosidade observada no MEV (DO NASCIMENTO et al., 2014; SIQUEIRA; SILVA, 2011; WEBER; SMITH, 1986).

Como definido pela análise de fisissorção de N₂ o diâmetro médio do poro do CAEP é 7,244 nm e a difusividade efetiva é de 2,80×10⁻¹¹ m² min⁻¹ e 1,02×10⁻¹¹ m² min⁻¹, desse modo o mecanismo difusivo classificado é o configuracional. Ou seja, a difusão

nos microporos é limitante, pois o diâmetro do microporo é ligeiramente superior ao da molécula de adsorbato. Sendo assim o transporte molecular depende de muitos fatores como a concentração, temperatura e sistema dos canais de poros e geometria da molécula de adsorbato.

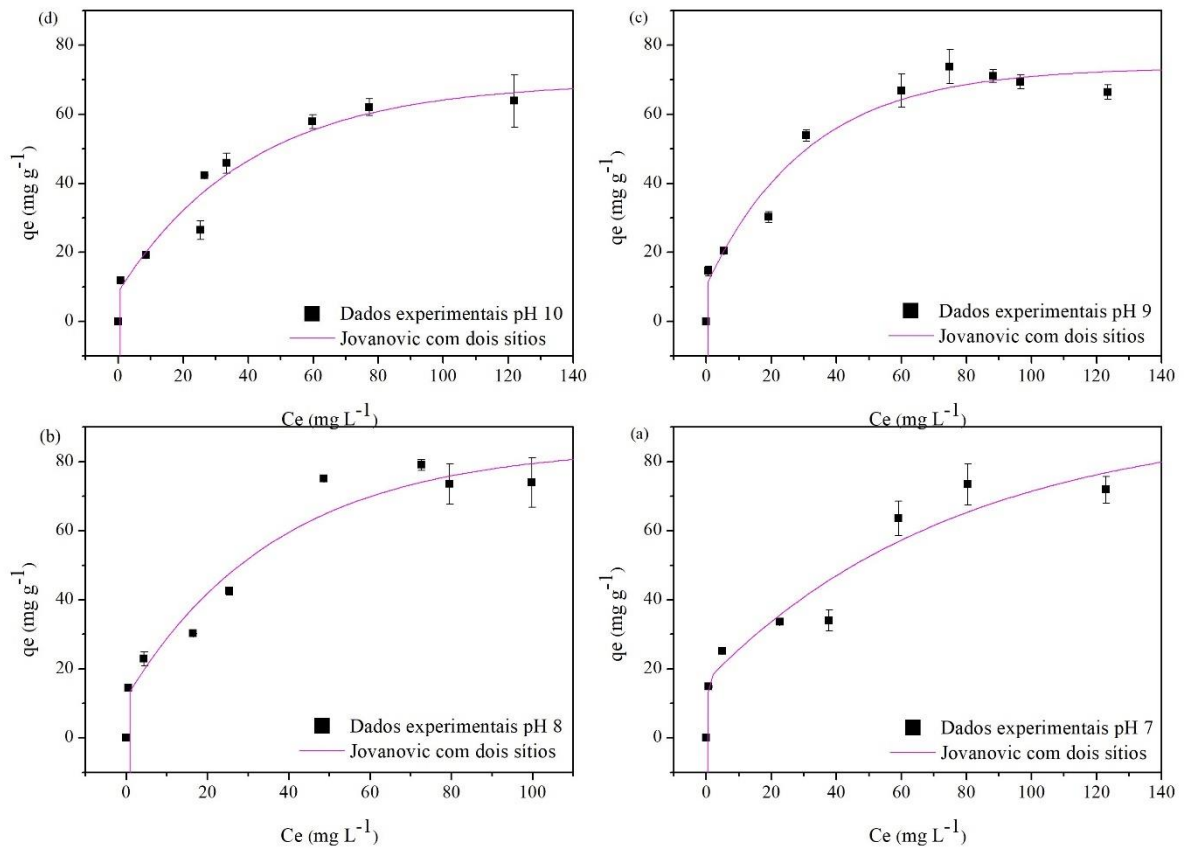
Quando a concentração do adsorbato for alta pode influenciar devido à proximidade das partículas ocorrendo interações entre elas resultando em uma grande movimentação ou no caso de baixas concentrações que a difusividade fica dependente em razão da relação força-motriz. A temperatura implica diretamente na energia de ativação/cinética das moléculas. E a cavidade no carvão até os sítios de ligação acarreta diretamente na movimentação da molécula em seu interior (devido a geometria da partícula), sendo assim, a difusividade é menor em partículas grandes em poros estreitos (JÚNIOR, 2018). Como mostrado pela fisissorção tem-se uma significativa área de microporos ($90,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) confirmando que a difusão nos microporos e suas configurações influenciam diretamente na capacidade de adsorção.

5.12. Equilíbrio de adsorção em batelada

A partir dos dados cinéticos definiu-se o tempo de 48 horas para realizar os experimentos de equilíbrio (isto porque a cinética ocorreu sob agitação mecânica e o equilíbrio em *shaker*), cujos resultados são apresentados na Figura 25, obtendo -se uma relação entre C_e e q_e que expressa o comportamento da isoterma de adsorção, esta possui um perfil favorável apesar de sua forma sigmoideal. Uma isoterma de adsorção sigmoideal é causada pelas interações de atração entre as espécies adsorvidas, assim como o tipo IV e V (vide Figura 7 – item 3.7.3.) (BUTTERSACK, 2019).

O comportamento de isotermas sigmoideais é comumente obtida em sistemas de troca iônica, Wernke et al. (2021), estudou a adsorção do antibiótico cefalexina de meios aquosos com carvão ativado (composição - Nanopartículas de Ag e CuO decoradas em óxido de grafeno) e também obteve uma isoterma com esse comportamento, a qual se adaptou ao modelo de SIPS. Soares et al. (2019), no estudo da remoção de ciprofloxacina de fase aquosa utilizando nanossorventes magnéticos com cascas hídricas siliciosas de ácido algínico e carragenina, igualmente obteve isoterma sigmoideal, no entanto, essa se adequou ao modelo de Dubinin-Radushkevich. Do mesmo modo, Wang et al. (2020), obteve uma isoterma com forma sigmoideal no estudo na remoção de traços de mercúrio de águas superficiais utilizando um composto de sulfeto de ferro suportando por hidróxido duplo de camada de Mg_2Al , se ajustando ao modelo de Langmuir Sigmoideal.

Figura 25 - Ajuste dos modelos de isotermas de equilíbrio nos pH's 7, 8, 9 e 10.
(Condições: T= 30°C, ω = 250 rpm e t= 48h).



Fonte: O autor (2021).

A partir dos dados de equilíbrio de adsorção realizou-se os ajustes de isotermas, com o auxílio do software Maple, para melhor compreensão do mecanismo de adsorção – Langmuir, Freundlich, Jovanovic, Jovanovic com dois sítios, Langmuir com dois sítios, Langmuir Sigmoidal, todos dispostos na Tabela 7, juntamente com os valores dos parâmetros estimados. Com base no coeficiente de correlação (R^2), AIC e erro médio pode-se se dizer que o modelo de Jovanovic com dois sítios é o que melhor se ajusta ao processo de adsorção.

Testou-se também a isoterma de BET, a qual considera que se inicia a adsorção em multicamada quando é atingido a capacidade máxima de adsorção em monocamada, no entanto, os parâmetros de capacidade de adsorção e constantes de afinidade ($K_{smonocamada}$ e $K_{Lmulticamada}$) se reduziram a de Langmuir, portanto, pode-se afirmar que o mecanismo que está ocorrendo é em monocamada.

Como apresentado na Tabela 7, o modelo de Jovanovic com dois sítios é o que melhor se ajustou os dados experimentais, na Figura 25 podemos observar o ajustes do modelos aos dados experimentais (ce versus qe) do pH 7 ao 10 .

Tabela 7 - Parâmetros estimados para as isotermas aos dados de equilíbrio de adsorção da ciprofloxacina pelo CAEP.

Modelos	Parâmetros	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	99,878	101,765	86,374	84,099
	K (L mg ⁻¹)	0,024	0,036	0,046	0,031
	R ²	0,936	0,961	0,965	0,960
	Erro médio	30,428	24,647	18,552	20,176
	AIC	49,436	53,848	57,569	48,768
Freundlich	K _F	11,066	12,731	14,249	10,103
	n _F	0,400	0,405	0,351	0,402
	R ²	0,941	0,956	0,950	0,951
	Erro médio	18,980	14,467	14,837	16,725
	AIC	45,914	52,604	58,558	48,798
Jovanovic	q_{mJ} (mg g ⁻¹)	78,917	80,253	71,768	66,518
	B _J (L mg ⁻¹)	0,024	0,037	0,041	0,032
	R ²	0,941	0,982	0,984	0,966
	Erro médio	30,490	24,718	18,923	20,854
	AIC	49,622	53,337	56,420	48,439
Jovanovic com dois sítios	q_{mJ1} (mg g ⁻¹)	76,049	72,686	63,142	60,751
	B _{J1} (L mg ⁻¹)	0,013	0,027	0,032	0,024
	q_{mJ2} (mg g ⁻¹)	16,464	11,807	10,388	8,598
	B _{J2} (L mg ⁻¹)	2,457	51,524	69,072	41,5821
	R ²	0,9564	0,9862	0,9866	0,9701
	Erro médio	12,1882	261,881	9,214	11,4546
Langmuir com dois sítios	AIC	43,7476	48,543	51,123	44,9056
	q_{m1} (mg g ⁻¹)	119,887	102,630	81,752	82,732
	b ₁ (L mg ⁻¹)	0,008	0,020	0,030	0,021
	q_{m2} (mg g ⁻¹)	16,611	12,022	10,213	8,424
	b ₂ (L mg ⁻¹)	9,511	5152,41	6907,17	4158,21
	R ²	0,9535	0,9736	0,9786	0,9652
	Erro médio	13,0952	11,5279	11,0178	12,811
AIC	48,1865	53,974	58,1513	50,0992	
Langmuir Sigmoidal	q_{m1} (mg g ⁻¹)	78,921	81,336	73,025	66,148
	b ₁ (L mg ⁻¹)	99,252	228,741	270,614	190,636
	b ₂ (mg L ⁻¹)	99988	99987,6	99948,9	99978,7
	R ²	0,942	0,971	0,976	0,962
	Erro médio	37,528	27,971	23,788	26,427
	AIC	56,342	60,459	64,378	55,719

Fonte: O autor (2021).

Nota-se no gráfico que os dados experimentais apresentaram maior forma sigmoidal no pH 7 provavelmente pela molécula de CIP estar em sua forma zwitterion e neutra favorecendo as trocas iônicas. Observando o comportamento dos demais e valores

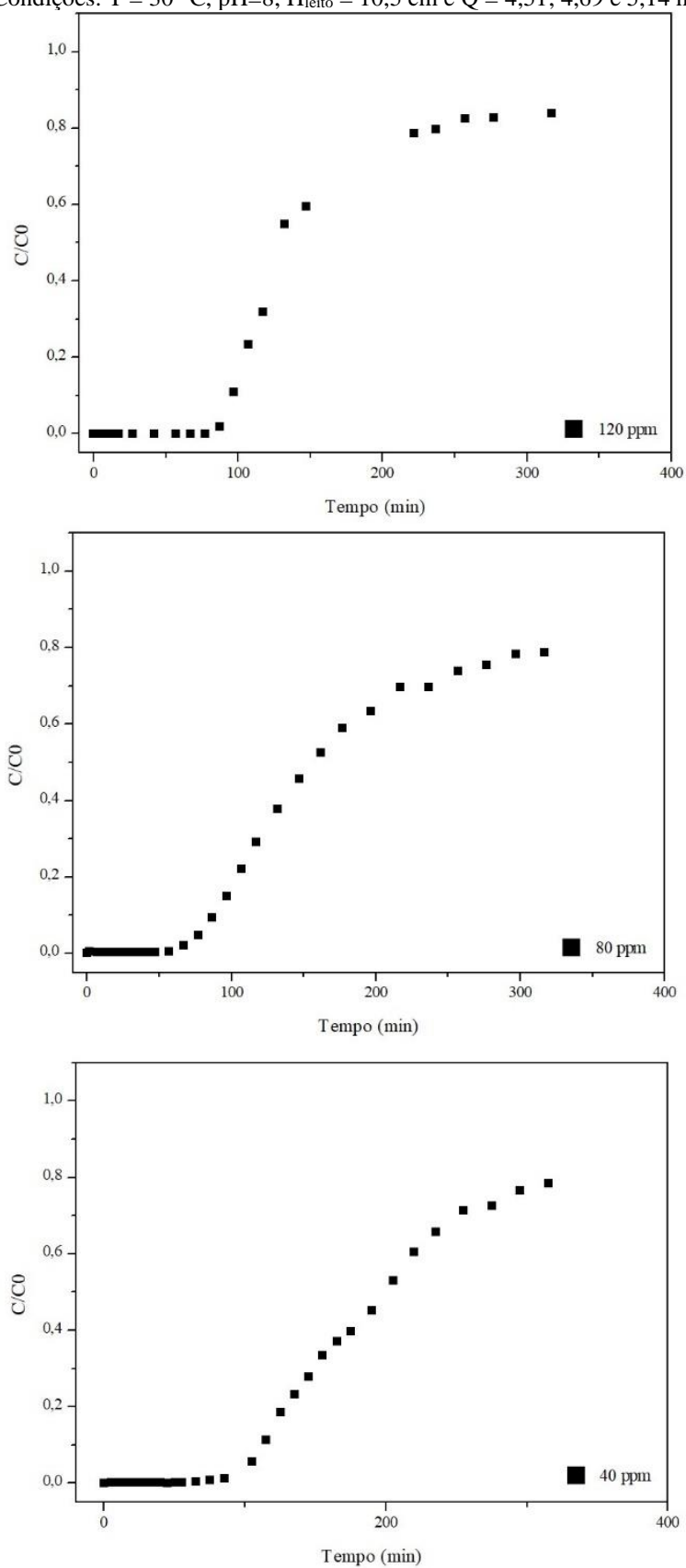
obtidos pode-se dizer que Jovanovic com dois sítios caracteriza o processo auxiliando na explicação do comportamento sigmoidal. apresentando capacidades máxima de adsorção para o pH 7 mg g^{-1} a 76,05 no primeiro sítio e de 16,46 mg g^{-1} no segundo sítio, totalizando 95,51 mg g^{-1} . Nos pH's 8, 9 e 10 apresentou-se uma capacidade total de 84,49; 73,53 e 69,35 mg g^{-1} , respectivamente. Apesar do pH 7 se destacar na capacidade de adsorção, os demais pH's apresentam grande afinidade, quando observado as constantes de afinidade o pH 9 tem maior favorecimento, quanto maior a afinidade do sólido com o adsorvato melhor será a adsorção quando o sistema estiver em baixas concentrações. Desse modo, verifica-se a versatilidade do CAEP podendo ser utilizado em sistemas com uma ampla faixa de pH (7 a 10) de fácil manuseio. Em grande maioria o que descreve o processo é a adsorção por monocamada (Jovanovic) com troca iônica em baixas concentrações.

Comparando a capacidade de adsorção da ciprofloxacina com outras pesquisas, temos: Sausen, (2017) estudou a remoção de ciprofloxacina com resina de troca iônica e obteve uma capacidade de adsorção de 510,64 mg g^{-1} com um pH abaixo de 6; outra pesquisa na adsorção de CIP em batelada utilizando de carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira alcançou um $q = 114,53 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 4 (KOERICH, 2016). Já para trabalhos que utilizaram da escama de peixe como precursor adsorvente temos: Alberti, (2019) removendo agrotóxico (2,4-D) e obtendo uma capacidade de adsorção igual a 11,49 mg g^{-1} em pH 6,5; tem-se também adsorção de corantes com $q = 555,55 \text{ mg g}^{-1}$ e pH 7,07 e 1050,72 mg g^{-1} e pH 11 (HUANG et al., 2014).

5.13. Adsorção em coluna de leito fixo

Com o experimento de adsorção de ciprofloxacina pelo CAEP em colunas de leito fixo foi possível averiguar a capacidade de adsorção e a possibilidade de operação em coluna. Definiu-se o tempo total de operação com a razão $C/C_0 = 0,8$ devido a geração de resíduos e ao tempo que levaria para atingir o equilíbrio. Foi determinado a capacidade de adsorção a partir dos dados experimentais da curva de ruptura (Equação 21) e também o valor estimado a partir da isoterma de Jovanovic (considerando a concentração de alimentação de 120 mg L^{-1}) sendo essas de 40,12 mg g^{-1} (experimental) e 79,41 mg g^{-1} (isoterma); na Figura 26, podemos observar a curva de ruptura. Essa queda de 49,47% na capacidade de adsorção pode ser explicada pelo fato de que os dois experimentos (batelada e coluna) ocorreram com carvões produzidos em etapas diferentes, além do mais, do tempo em qual as escamas ficaram armazenadas antes de serem transformadas em carvão ativado pode ter impactado nas propriedades do material adsorvativo.

Figura 26 - Curva de ruptura da Ciprofloxacina por CAEP em coluna de leito fixo na concentração de 120, 80 e 40 mg L⁻¹. (Condições: T = 30 °C, pH=8, H_{leito} = 10,5 cm e Q = 4,51; 4,69 e 5,14 ml min⁻¹).



Fonte: O autor (2021).

Ademais, como é um processo dinâmico, na coluna atinge-se um pseudo-equilíbrio (a condição de equilíbrio é diferente na batelada e na coluna), isso ocorre pois o carvão libera íons para o meio no sistema batelada enquanto na coluna os íons são retirados da coluna, ou seja, são arrastados para fora, dessa forma a troca iônica não pode influenciar no processo podendo afetar diretamente a capacidade de adsorção, tempo de ruptura e outros parâmetros da coluna. A capacidade de saturação na concentração de 80 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ são, respectivamente, de 28,34 mg g⁻¹ (62,76% menor) e 19,12 mg g⁻¹ (70,09 % menor). Nota-se que a diminuição da concentração afeta consideravelmente a capacidade de adsorção, ou seja, a elevação da concentração aumenta a capacidade de adsorção. Isso ocorre devido a relação força-motriz que aumenta conforme a concentração (KOERICH, 2016).

O formato das curvas de ruptura mostra a formação da ZTM devido ao comportamento não ideal do leito associado às resistências à transferência de massa na coluna. Nota-se que conforme a concentração de alimentação diminui a resistência aumenta, o que pode estar sendo causado pela difusão nos microporos e a relação força-motriz.

5.14. Obtenção dos parâmetros de desempenho da coluna

Com base nas curvas de ruptura da Figura 26 pode-se determinar os parâmetros operacionais envolvidos no desenvolvimento de coluna de leito fixo para cada concentração, Tabela 8. Nota-se que a concentração influencia diretamente na capacidade de adsorção sendo essa maior em elevadas concentrações. A concentração também influencia diretamente no tempo total de operação da coluna, quanto maior a concentração menor o tempo de uso (t_t).

O tempo de ruptura (t_b) foi considerado $C/C_0 = 0,01$ pois os antibióticos mesmo em pequenas concentrações no meio ambiente já apresentam nocividade. Neste caso o tipo do carvão (heterogêneo) implica na construção da coluna pois apresenta finos e diferentes granulometria, apesar de utilizar a mesma massa para montar a coluna no fim os carvões se acomodam de forma diferente, desse modo, gerando pequenas diferenças na altura total da coluna (H_t); conseqüentemente intervêm diretamente na altura útil (H_u) e na zona de transferência de massa (H_{UNB}) e estas por sua vez interferem na eficiência, porosidade, densidade do leito e velocidade intersticial. Estas interferências podem ser observadas quando analisamos os parâmetros da coluna em 80 mg L⁻¹, esta coluna provavelmente esta com maior proporção de fase inorgânica (cristalina) reduzindo a eficiência consideravelmente, nota-se que a zona de transferência de massa está com

maior resistência em relação as outras duas colunas, por fim, confirmando que a proporção das fases impacta nos parâmetros da coluna.

A capacidade de saturação para o CAEP foi de 40,12 mg g⁻¹, na literatura encontra-se pesquisas com adsorção em coluna de leito fixo na remoção de ciprofloxacina utilizando carvão ativado derivado de lodo ativado com q_e = 15,84 mg g⁻¹ (C=50 mg L⁻¹, altura do leito – 4 cm, fluxo – 1,5 mL min⁻¹ e pH 7) (GUPTA; GARG, 2019). Peñafiel et al. (2021), utilizou biossorvente do bagaço de cana-de-açúcar obtendo uma capacidade de saturação de 9,47 mg g⁻¹ (fluxo – 3 mL min⁻¹, altura do leito 14 cm, C – 10 mg L⁻¹). Spenassatto (2019), utilizando carvão ativado do pseudocaule da bananeira obteve um q_e – 140,30 mg g⁻¹ (C – 200 mg L⁻¹, fluxo – 3 mL min⁻¹, 0,75 g de carvão).

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para a adsorção em coluna.

Parâmetros	40 mg L⁻¹	80 mg L⁻¹	120 mg L⁻¹
q_b (mg g⁻¹)	9,02	11,28	21,29
q_r (mg g⁻¹)	19,12	28,34	40,12
t_t (min)	219,44	190,40	180,88
t_u (min)	104,26	76,31	96,46
t_b (min)	85,23	60,26	87,17
H_u (cm)	5,19	4,09	5,07
H_{UNB} (cm)	5,71	6,11	4,43
H_t (cm)	10,90	10,20	9,50
η (%)	47,18	39,80	53,07
ρ_L (g cm⁻³)	1,4471	0,6583	1,1722
ε	0,7926	0,5234	0,7084
μ₀ (cm min⁻¹)	8,4055	11,4139	8,3132

Fonte: o autor, 2022.

A capacidade de saturação para o CAEP foi de 40,12 mg g⁻¹, na literatura encontra-se pesquisas com adsorção em coluna de leito fixo na remoção de ciprofloxacina utilizando carvão ativado derivado de lodo ativado com q_e = 15,84 mg g⁻¹ (C=50 mg L⁻¹, altura do leito – 4 cm, fluxo – 1,5 mL min⁻¹ e pH 7) (GUPTA; GARG, 2019). Peñafiel et al., (2021) utilizou biossorvente do bagaço de cana-de-açúcar obtendo uma capacidade de saturação de 9,47 mg g⁻¹ (fluxo – 3 mL min⁻¹, altura do leito 14 cm, C – 10 mg L⁻¹). Spenassatto (2019), utilizando carvão ativado do pseudocaule da bananeira obteve um q_e – 140,30 mg g⁻¹ (C – 200 mg L⁻¹, fluxo – 3 mL min⁻¹, 0,75 g de carvão).

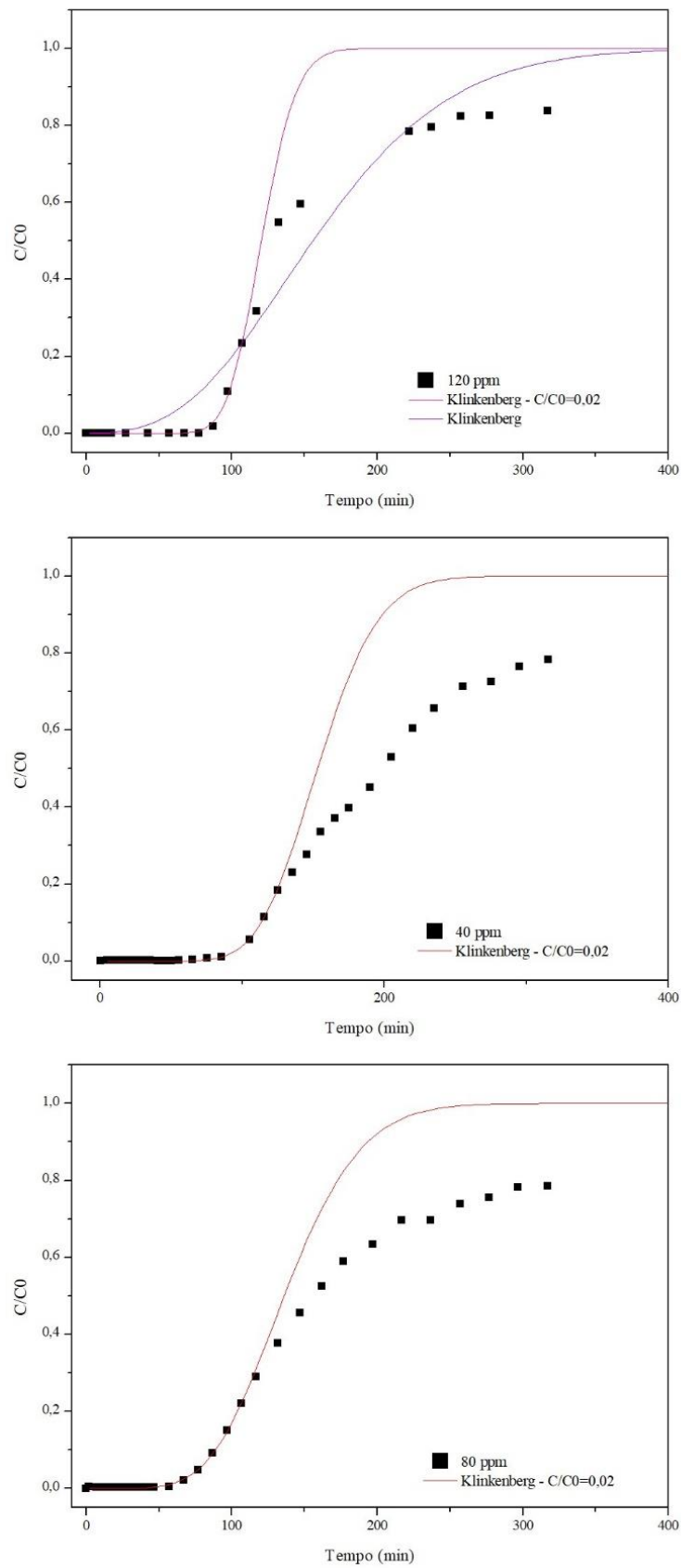
5.15. Modelagem matemática da adsorção em coluna de leito fixo

Como visto na Figura 27 para concentração de 120 mg L^{-1} inicialmente realizou-se o ajuste para descrever o comportamento de toda a curva, assim utilizou-se todos os dados experimentais para fazer o ajuste, no entanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios, em especial para descrever a parte final da adsorção pois não prevê a presença de dois sítios de ligação e as diferentes afinidades. Isso pode estar ocorrendo pela presença de dois tipos de sítios com taxas de adsorção diferente, como foi verificado no ajuste dos dados cinéticos em batelada. Assim, optou-se em utilizar o modelo somente para prever o comportamento dos tempos de ruptura e para tanto utilizou-se no ajuste somente os dados experimentais $C/C_0 = 0,2$. Além do mais a proporção das fases do carvão e o fato construção da coluna ser com diferentes tamanhos de granulometria do carvão e presença de finos influencia diretamente na capacidade de adsorção.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos a partir do modelo. Primeiramente, o tempo de ruptura para cada uma das três corridas sendo estes de 80,35; 57,58 e 85,34 min respectivamente em ordem decrescente. Podemos notar que o desvio padrão varia bastante conforme a mudança de concentração, provavelmente isso se dá pelo valor de C/C_0 não ter sido exato em 0,2 influenciando diretamente, além de experimentalmente considerou-se como tempo de ruptura em $C/C_0 = 0,01$. Os valores do tempo de ruptura experimental podem ser vistos na Tabela 9.

O coeficiente de transferência de massa é crescente com o aumento da concentração, desse modo, ressaltando que com a transferência de massa é favorecida pela força motriz. A constante de Henry (H_e) diz sobre a relação de equilíbrio de adsorção para uma isoterma de adsorção linear e representa fisicamente uma situação em que não há competição na superfície dos sítios devido à diluição da fase adsorvida (LIMA, 2010).

Figura 27 - Modelagem das curvas de ruptura utilizando o modelo de Klinkenberg para as concentrações de 120, 80 e 40 mg L⁻¹.



Fonte: O autor (2022).

Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir da modelagem matemática a partir de Klinkenberg.

	$t_{b\text{modelo}}$	Desvio padrão t_b	k_F (min^{-1})	H_e
120 (mg L⁻¹)	80,3536	4,8200	0,6667	255,0894
80 (mg L⁻¹)	57,5823	1,8934	0,1640	169,8798
40 (mg L⁻¹)	85,3487	0,0839	0,2751	452,2049

Fonte: O autor (2022).

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que o CAEP possui potencial na remoção da Ciprofloxacina de meios aquosos, demonstrando características desejáveis para um material adsorvente, como cinética favorável e afinidade adsorbato-adsorvente. Desta forma, o CAEP demonstra eficiência na remoção do antibiótico da água, com uma capacidade experimental de $80,25 \text{ mg g}^{-1}$, pH 8,0 em 30°C , podendo atuar na faixa de pH de 7 a 10. Além disso, escama de peixe como material precursor para preparo do carvão ativado configura-se como uma boa alternativa, sendo um material abundante na região, de fácil acesso e de baixo custo apresenta um alto potencial para ser empregado no tratamento de águas. Ademais, a faixa de trabalho que pode ser empregada para o processo de adsorção é vantajosa, pois a maioria do efluentes industriais e água estão dentro desta margem, 30°C e $4 < \text{pH} < 10$. Como pode ser visto as duas fases possuem grande influência tanto em batelada como na adsorção em coluna de leito fixo. Para melhorar a capacidade de adsorção da ciprofloxacina o que poderia ser feito é o desenvolvimento na do carvão a partir das escamas de peixe realizando uma calcinação para retirada de cálcio (presente na hidroxiapatita) das escamas antes de produzir o carvão a fim de favorecer a formação da fase carbonácea e também poderia ser realizado um planejamento experimental para ativação com KOH, possivelmente diminuindo a proporção escama pré-carbonizada:KOH. Desse modo elevando a afinidade da CIP com o carvão, podendo ser retirado os finos e aprimorando o desempenho e eficiência da coluna e podendo até reduzir a resistência na transferência de massa.

7. REFERÊNCIAS

- AEN, A. DE NOTÍCIAS DO P. **Paraná amplia liderança em piscicultura de cultivo.** Disponível em:
<<https://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=105826>>. Acesso em: 15 ago. 2021.
- ALBERTI, S. W. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Escamas de Peixe para Remoção de 2,4-D de Meios Aquosos.** Trabalho de Conclusão de Curso—Toledo - PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, nov. 2019.
- ALVES, A. T. A. et al. XIV Simpósio De Recursos Hídricos Do Nordeste Contaminantes Emergentes : Uma Revisão De Literatura Sobre A Contaminação Do Solo E Mobilidade De Poluentes Em Meio Poroso. n. 81, p. 1–8, 2018.
- ALVES, C. L. et al. Impregnação de metais em carvão ativado para aplicação bactericida. **VIII Encontro Internacional de Produção Científica**, p. 2–5, 2014.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption.** 1º Ed ed. Boca Raton - Flórida: Taylor & Francis, 2005.
- BASTOS, S. G. G. Avaliação de Ecotoxicidade Usando Microalgas como Complemento de Estudos para a Remoção de Psicofármacos em ETARs. 2016.
- BATISTA, A. P. et al. Avaliação Da Presença De Ciprofloxacino, Sulfametoxazol E Cafeína Em Água De Esgoto De Foz Do Iguaçu E Matelândia - Pr / Evaluation Of The Presence Of Ciprofloxacin, Sulfamethoxazole And Caffeine In Sewage Water From Foz Do Iguaçu And Matelândia – Pr. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 21374–21385, fev. 2021.
- BATISTA, D. B. et al. Avaliação do Processo de Adsorção do Antibiótico Ciprofloxacino em Bagaço de Cana-de-Açúcar. **II Workshop de Tecnologias Limpas**, p. 1–2, 2019.
- BAYER, S. A. **Cloridrato de ciprofloxacino Science for a Better Life - Bayer** Leverkusen - Alemanha, 2016. Disponível em:
<http://200.199.142.163:8002/FOTOS_TRATADAS_SITE_14-03-2016/bulas/3087.pdf>
- BAZARIAN, G. **Caracterização da Escama de Tilápia (*Oreochromis niloticus*) e Avaliação do seu Potencial de Sorção de Íons Cu(II).** Dissertação—Toledo - PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, 2015.
- BELISÁRIO, M. et al. O Emprego de Resíduos Naturais no Tratamento de Efluentes Contaminados com Fármacos Poluentes. **Inter Science Place - Revista Científica Internacional**, v. 10, 2009.
- BERNI, J. V. **Produção de Adsorventes Derivados do Carvão de Açai para Remoção de Amoxicilina e Cefalexina de Soluções Aquosas.** Tese de Doutorado—Maringá - PR: Universidade Estadual de Maringá, fev. 2020.

BORBA, C. E. et al. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366–372, 2008.

BRANCO, N. M. C. et al. Ocorrência de antimicrobianos em águas superficiais e residuais do Município do Rio de Janeiro: uma questão de vulnerabilidade ambiental e de saúde pública. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p. e415101019000, 15 ago. 2021.

BRASIL. **Portaria MS Nº 2914/2011Diário Oficial da União**, 2011.

BRUNAEUR, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multomolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–316, 1938.

BUTTERSACK, C. Modeling of type IV and v sigmoidal adsorption isotherms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 10, p. 5614–5626, 2019.

CAESB, C. DE S. A. DO D. F. **Como a água é tratada**. Disponível em: <<https://www.caesb.df.gov.br/como-a-agua-e-tratada.html>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

CAMPOLI-RICHARDS, D. M. et al. Ciprofloxacin: A Review of its Antibacterial Activity, Pharmacokinetic Properties and Therapeutic Use. **Drug Evaluation**, v. 35, n. 4, p. 373–447, 1988.

CAMPOS, D. M. **Cultivo de Células Osteoprogenitoras em Compósito 3-D Hidroxiapatita-Colágeno sob Condições Estática e Dinâmica**. Tese de Doutorado—Rio de Janeiro - RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

ÇENÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment**. 2. ed. Istanbul: Wiley, 2012. v. 4

CERON, L. P. Contaminação de água por descarte de fármacos. **Revista Tae**, n. 1, 2011.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre**. Doutorado—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

CHANDRASEKARAN, A. et al. Adsorptive removal of Ciprofloxacin and Amoxicillin from single and binary aqueous systems using acid-activated carbon from *Prosopis juliflora*. **Environmental Research**, v. 188, 1 set. 2020.

CHAVES, J. R. DAS et al. Investigação de cafeína, Genfibrozila, Bezafibrato, Metformina, Prometazina e Loratadina em águas de sistema de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 6, p. 1143–1154, dez. 2021.

CHEMAXON, LTD. **Software solutions and services for chemistry & biology**, 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução Nº 430, De 13 De Maio De 2011. p. 8, 2011.

CORTES, G. K. DA R. **Síntese e caracterização de híbridos à base de algianto de sódio e escamas de peixe para uso na remoção de espécies poluentes**. Dissertação de Mestrado—São Cristóvão - SE: Universidade Federal de Sergipe, 2010.

CREMASCO, M. A. Modelo Simplificado Para A Descrição Da Adsorção De Aminoácidos Aromáticos Em Leito Fixo. **COBEQ 2016**, set. 2016.

CYBULSKI, A. et al. **Fine chemicals manufacture : technology and engineering**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2001.

CZYRSKI, A. The spectrophotometric determination of lipophilicity and dissociation constants of ciprofloxacin and levofloxacin. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 265, 15 jan. 2022.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

DA SILVA, E. B. **Antimicrobianos**. Disponível em: <ww.fmt.am.gov.br/manual/>. Acesso em: 21 jul. 2021.

DO NASCIMENTO, C. T. **Estudo da adsorção de Atrazina e Carbendazin em Biocarvão Ativado Produzido a partir da Pirólise da Palha de Milho**. Tese de Doutorado—Toledo - Pr: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.

DO NASCIMENTO, C. T. et al. Estudo da adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho. **X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, p. 1–10, 2019.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza -CE: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2° ed. Fortaleza -CE: Imprensa Universitária UFC, 2020.

DOVBESHKO, G. I. et al. FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage. **Talanta**, v. 53, 2 maio 2000.

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Influence of the particle size of activated carbons on their performance as fe supports for developing fenton-like catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 27, p. 9218–9226, 11 jul. 2012.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FEROLDI, M. et al. Armazenamento de metano à pressão reduzida em carvão ativado sob diferentes condições de temperatura e vazão de carga. **Revista Materia**, v. 22, 2017.

- FONTAN, R. DA C. I. **Termodinâmica e modelagem da adsorção em sistemas mono e multicomponentes compostos por α -Lactalbumina e β -Lactoglobulina**. Mestrado—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems** *Chemical Engineering Journal*, 1 jan. 2010.
- FORTALEZA, A. P. et al. Forest species biomass for the production of charcoal. *Ciencia Florestal*, v. 29, n. 3, p. 1436–1451, 2019.
- FOUST, A. S. **Princípios de Operações Unitárias**. 2° ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- FREUNDLICH, H. Kolloidfiüllung und Adsorption. *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, v. 20, n. 18, p. 749–750, 1907.
- GAFFNEY, V. DE J. et al. Análise de Fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Quim. Nova*, v. 37, n. 1, p. 138–149, 30 jul. 2014.
- GUO, X. et al. Behavior of antibiotic resistance genes under extremely high-level antibiotic selection pressures in pharmaceutical wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 612, p. 119–128, 2018.
- GUPTA, A.; GARG, A. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 250, 15 nov. 2019.
- GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage-sludge. *Chemical Engineering Journal*, v. 253, p. 305–315, 1 out. 2014.
- HEYLMANN, K. K. A. et al. Production, characterization, and application of activated charcoal from peach kernel in textile effluent treatment. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 26, n. 3, p. 485–494, 2021.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.
- HUANG, Z. et al. High-performance fish-scale-based porous carbon for the removal of methylene blue from aqueous solution. *RSC Advances*, v. 4, n. 36, p. 18737–18743, 2014.
- IKOMA, T. et al. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *Journal of Structural Biology*, v. 142, n. 3, p. 327–333, 2003.
- INGLEZAKIS, V. J.; BALSAMO, M.; MONTAGNARO, F. Liquid-Solid Mass Transfer in Adsorption Systems - An Overlooked Resistance? *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 50, p. 22007–22016, 2020.
- INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G.; KAZEMIAN, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 272, n. June, p. 166–176, 2018.

IUPAC. International Union of Pure Commission on Food Chemistry * Determination of Mercury. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 2167–2219, 1990.

JIANG, W. T. et al. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 362–369, 5 abr. 2013.

JUNIOR, E. B. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro rml em carvão ativado. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 31, n. 2, p. 185–193, jul. 2009.

JÚNIOR, J. W. V. L. **Estudos de adsorção de xilenos em zeólita beta: avaliação de seletividade e difusividade**. Dissertação—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2018.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do Pós-Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Adsorção em Carvão Ativado Granular e Avaliação Ecotoxicológica**. Dissertação—Londrina - PR: Universidade Estadual de Londrina, 2012.

KEITH, C. H. Organic Pollutants in Water. **Life Sciences**, v. 19, n. Part 3, p. 1631–1636, 1976.

KLINKENBERG ADRIAAN. Numerical Evaluation of Equations Describing Transient Heat and Mass Transfer on Packed Solids. **Adsorption**, v. 7, p. 357–366, 1948.

KOERICH, A. B. **Adsorção de ciprofloxacina por carvões ativados produzidos a partir de biomassa residual de caule de bananeira**. Palotina - PR: Universidade Federal do Paraná, 2016.

KRISTIANSOON, E. et al. Pyrosequencing of antibiotic-contaminated river sediments reveals high levels of resistance and gene transfer elements. **PLoS ONE**, v. 6, n. 2, 2011.

KUMAR, A. et al. Effect of magnetization on the adsorptive removal of an emerging contaminant ciprofloxacin by magnetic acid activated carbon. **Environmental Research**, v. 206, 15 abr. 2022.

KUMAR, A. K.; MOHAN, S. V. Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 66–74, 2 ago. 2011.

KÜMMERER, K. Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 957–969, 2001.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 4, p. 1–39, 1898.

LANGLOIS, M. H. et al. Protonation equilibrium and lipophilicity of moxifloxacin. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, n. 2, p. 389–393, 23 fev. 2005.

- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751–755, 2007.
- LEAL, A. **Fármacos em Águas Residuais : Análise , Remoção e Biorecuperação**. Dissertação de Mestrado—Covilhã: Universidade da Beira Interior, jan. 2020.
- LEMAIRE, S. A. et al. Effect of ciprofloxacin on susceptibility to aortic dissection and rupture in mice. **JAMA Surgery**, v. 153, n. 9, 2018.
- LI, D. et al. Bacterial community characteristics under long-term antibiotic selection pressures. **Water Research**, v. 45, n. 18, p. 6063–6073, 2011.
- LI, W. et al. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, 2008.
- LIMA, L. M. R. **Avaliação da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Presentes em Efluentes Aquosos Mediante Leito Fixo de Biomassa em Escala Ampliada**. Tese—Campina Grande - PB: Universidade Federal de Campina Grande, 2010.
- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.
- LONAPPAN, L. et al. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: Quantification using laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionizat. **Journal of Chromatography A**, v. 1433, p. 106–113, 2016.
- LORDELLO, A. L. L. **Tabela-IR**. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/paginas/ana-lordello/wp-content/uploads/sites/7/2017/08/tabela-IR.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2019.
- MACÊDO, L. P. M. P. DE. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos**. Dissertação de Mestrado—Recife: Universidade Católica de Pernambuco, 2012.
- MALL, I. D. et al. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 492–501, 2005.
- MARIN, P. et al. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 2014.
- MARTINI, B. K. **Adsorção de Amarelo Tartrazina e Alaranjado de Metila em Carvão Ativo Preparado a partir de Cinzas de Caldeira: Cinética, Isotema e**

Caracterização do Material. Dissertação—Dourados - Ms: Univesidade Federal da Grande Dourados - UFGD, fev. 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 5. ed. Singapore: McGraw-Hill International , 1993.

MEHINTO, A. C.; HILL, E. M.; TYLER, C. R. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 6, p. 2176–2182, 2010.

MENDES, E. **Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos.** Tese de doutorado—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Dissertação de Mestrado—Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MÓDENES, A. N. et al. Adsorption of direct of yellow ARLE dye by activated carbon of shell of coconut palm: Diffusional effects on kinetics and equilibrium states. **International Journal Bioautomation**, v. 19, n. 2, p. 187–206, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

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

MOPOUNG, S.; AMORNSAKCHAI, P. Microporous activated carbon fiber from pineapple leaf fiber by H₃PO₄ activation. **Asian Journal of Scientific Research**, v. 9, n. 1, p. 24–33, 2016.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado—Porto Alegre - RS: Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S.; BERETTA, M. Contaminantes Emergentes - Desafios e Perspectiva. **Revista de Química Industrial**, n. 51, p. 4–13, out. 2013.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 134–179, 2008.

MYERS, A. L. Activity Coefficients of Mixtures Adsorbed on Heterogeneous Surfaces. **AIChE Journal**, v. 29, n. 4, p. 199, 1983.

NADEEM, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M. Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 64–73, 2008.

NCBI. **Ciprofloxacin**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin#section=Information-Sources>>.

NELDER, J. A.; MEADF, R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, nov. 1965.

NETO, V. DE O. S. et al. **In : A Book on Ion Exchange , Adsorption and Solvent Extraction ISBN : 978- Equilibrium and Kinetics Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions**. 1. ed. Saudi Arabia: Nova Science Publishers, 2013. v. 1

OLIVEIRA, C. DOS S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. Dissertação de Mestrado—[s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2009.

PEÑAFIEL, M. E. et al. Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. **Science of the Total Environment**, v. 750, 1 jan. 2021.

PEREIRA, A. M. P. T. et al. Assessing environmental risk of pharmaceuticals in Portugal: An approach for the selection of the Portuguese monitoring stations in line with Directive 2013/39/EU. **Chemosphere**, v. 144, p. 2507–2515, 2016.

PEREIRA, A. R.; PEREIRA, R. DE O.; BOTTREL, S. E. C. **Remoção dos agrotóxicos incluídos na portaria 2914/2011 em ETAs.** **Revista DAE**, 2018.

POMATI, F. et al. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 2442–2447, 2006.

RAGASSI, B. et al. Monitoramento e Remoção de Anti-Inflamatórios em Estação de Tratamento de Esgoto com Lagoas de Estabilização. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 53, p. 1–12, 3 fev. 2020.

RIBEIRO, C. **Adsorção do corante reativo azul 5G utilizando escama de peixe como adsorvente**. Dissertação de Mestrado—Toledo - PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

RIBEIRO, C. et al. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693–701, 2015.

RIBEIRO, C. et al. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 11, p. 7976–7995, 2018.

- ROCA JALIL, M. E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69–76, 2015.
- ROH, J. S. et al. The pretreatment of granular activated carbon using sodium persulfate and hydrogen peroxide under basic conditions: Properties, metal impregnation, and As(V) adsorption. **Materials Chemistry and Physics**, v. 218, n. July, p. 317–325, 2018.
- RUDZINSKI, W.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Colloid Science ' Kolloide On the Jovanovic model of adsorption The role of surface heterogeneity. **Colloid & Polymer Sci**, v. 255, p. 1086–1097, 20 jun. 1977.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.
- SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307–312, 2003.
- SAMAE, S. A. M. DE ÁGUA E E. **Tratamento de esgoto: conheça quais são as etapas**. Disponível em: <<https://www.samaecaxias.com.br/Noticia/Exibir/63762/tratamento-de-esgoto-conheca-quais-sao-as-etapas>>.
- SANTANA, G. M. et al. Development of activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 123–132, 2017.
- SANTOS, L. B. DOS. **Escama de tilápia-do-Nilo: composição mineral, quantificação da hidroxiapatita de cálcio e caracterização de carbonato de cálcio do precipitado bruto Toledo**. Dissertação de Mestrado—Toledo - PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.
- SAUSEN, M. G. **Remoção de Ciprofloxacina de Leito Fixo Empacotada com Resina de Troca Iônica**. Dissertação de Mestrado—Toledo - PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2017.
- SCHEUFELE, F. B. **Estudo Da Remoção Do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço De Cana-De-Açúcar Como Estudo Da Remoção Do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço De Cana-De-Açúcar Como**. Tese de Doutorado—Maringá - PR: Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- SCHEUFELE, F. B. et al. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of S. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SIQUEIRA, P. DE F.; SILVA, C. A. DA. Adsorção de níquel e cobalto em resina de troca iônica como alternativa para o tratamento de licor de lixiviação. **Metalurgia e materiais**, v. 64, n. 3, p. 319–326, 2011.

SISTEMA OCEPAR. **Psicultura: Com crescimento de 14%, Paraná amplia liderança na produção de tilápias.**

SNA, S. N. DA A. **Produção de peixes em 2020 atinge quase 803 mil toneladas no Brasil.** Disponível em: <<https://www.sna.agr.br/producao-de-peixes-em-2020-atinge-803-mil-toneladas-no-brasil/#:~:text=A piscicultura brasileira avançou 5,o Anuário da Piscicultura 2021.>>. Acesso em: 16 ago. 2021.

SOARES, A. F. S.; SOUZA E SOUZA, L. P. Contamination of public water supply by emerging pollutants and the right to health. **Revista de Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100–133, 2020.

SOARES, S. F. et al. Magnetic nanosorbents with siliceous hybrid shells of alginic acid and carrageenan for removal of ciprofloxacin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 827–841, 15 out. 2019.

SPENASSATTO, A. K. **Adsorção da ciprofloxacina e, colunas de leito fixo por carvões ativados produzidos a partir do pseudocaule da bananeira.** Trabalho de conclusão de Curso—Toledo -PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

STOFELA, S. C. F. **Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida.** Dissertação de Mestrado—Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2014.

STREIT, A. F. M. et al. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, v. 262, 1 jan. 2021.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999.

SUN, J. X. et al. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195–204, 2004.

SVANBERG, S. **Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications.** 4. ed. New York: Springer, 2004. v. 29

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORRES, N. H. et al. Fármacos no Ambiente - Revisão. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 14, n. 4, p. 67–75, 2012.

UE. **Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015** **Jornal Oficial da União Europeia** União Européia, 20 mar. 2015.

- VELPANDIAN, T. et al. Un-segregated waste disposal: an alarming threat of antimicrobials in surface and ground water sources in Delhi. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 29, p. 29518–29528, 2018.
- WANG, L. et al. Enhanced removal of trace mercury from surface water using a novel Mg₂Al layered double hydroxide supported iron sulfide composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, 1 ago. 2020.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, n. C, p. 455–492, 1986.
- WERNKE, G. et al. Ag and CuO nanoparticles decorated on graphene oxide/activated carbon as a novel adsorbent for the removal of cephalexin from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, n. 1, 20 out. 2021.
- WU, J. **Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon**. Tese de Doutorado—Neuchâtel: Umeå University, 2004.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.
- ZHANG, B. et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 316–325, 1 jul. 2017.
- ZIMMERMAN, J. R. et al. Effects Of Dose And Particle Size On Activated Carbon Treatment To Sequester Polychlorinated Biphenyls And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Marine Sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 7, p. 1594–1601, 2005.

APÊNDICE A - Curvas de Calibração da Ciprofloxacina em função do pH.

