

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA**

**ANNE KAROLINE SPENASSATTO**

**ADSORÇÃO DA CIPROFLOXACINA EM COLUNAS DE LEITO FIXO POR  
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PSEUDOCAULE DA  
BANANEIRA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**TOLEDO  
2019**

**ANNE KAROLINE SPENASSATTO**

**ADSORÇÃO DA CIPROFLOXACINA EM COLUNAS DE LEITO FIXO POR  
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PSEUDOCAULE DA  
BANANEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Toledo, como requisito à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

**TOLEDO**

**2019**

**ANNE KAROLINE SPENASSATTO**

**ADSORÇÃO DA CIPROFLOXACINA EM COLUNAS DE LEITO FIXO POR  
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PSEUDOCAULE DA  
BANANEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 28 de Junho de 2019 como requisito à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Toledo, à seguinte comissão examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele  
Orientador

Prof. Dr. Cleverson Busso  
Membro

MSc. Junior Staudt  
Membro

Responsável pelo TCC: Prof. Dr. Thiago Cintra Maniglia  
“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, que mesmo longe, se fez presente todos os dias e pelos mais simples gestos buscaram me dar apoio e incentivo sempre. Meu muito obrigada por todos ensinamentos, Pai, Mãe e irmãos, vocês são responsáveis pelo ser humano que me tornei hoje, amo vocês.

Agradeço por todos amigos que conheci durante a formação, vocês estiveram presentes em tantos momentos que nem como viver longe de vocês. Em especial Gabi e Fer, seria impossível terminar esse curso sem vocês do meu lado. Amo todos mais do que imaginam.

Um eterno obrigada para minhas irmãs de coração e de tatuagem, Gabi e Cami, são 20 anos que vocês caminham ao meu lado e contando. Vivo pelo momento que iremos morar novamente na mesma cidade.

Três enormes obrigadas para meu namorado Rafael, um por ser meu melhor amigo, outro por simplesmente ser a pessoa que é e outro por não ter desistido de nós lá em 2015. Meu amor por você aumenta todos os dias, te amo.

Agradeço a toda comunidade acadêmica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, aos professores do curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia e aos técnicos dos laboratórios, por toda contribuição durante minha formação.

Obrigada Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele, pela orientação e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

À todos que de alguma forma auxiliaram para o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigada.

## RESUMO

Poluentes emergentes (PE) têm causado uma enorme preocupação na última década no Brasil, por serem substâncias potencialmente tóxicas, em especial os antibióticos, pois são compostos ativos e persistentes. Nesse contexto, os sistemas de tratamento geralmente empregados nos recursos hídricos, em sua grande maioria, não são capazes de remover ou tratar tais substâncias resultando em problemas ao meio ambiente e podendo afetar inclusive, os seres humanos. 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, este trabalho teve por objetivo o estudo da remoção da Ciprofloxacina (CIP) de soluções aquosas por meio do processo de adsorção por carvões ativados (CA) produzidos a partir do pseudocaule da bananeira (PCB) empacotados em coluna de leito fixo. Inicialmente, a análise granulométrica foi empregada para caracterização do CA. Na sequência, foram realizados experimentos de adsorção em leito fixo, levantando-se curvas de ruptura sob diferentes condições experimentais, a partir das quais obtiveram-se dados de cinética e equilíbrio adsorção. Os dados de equilíbrio foram obtidos sob condições de temperatura, pH, vazão de alimentação e massa de carvão constantes, variando-se a concentração de alimentação da CIP em 10, 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>. Além disso, foram obtidos dados termodinâmicos do processo de adsorção, nos quais os parâmetros operacionais mantidos constantes foram pH, vazão, concentração de alimentação e massa de carvão, alterando-se a temperatura entre 30, 40 e 50 °C. Também foi avaliado a influência da massa de carvão ativado empregada no empacotamento da coluna (1 e 0,75 g), mantendo-se os demais parâmetros constantes. Os experimentos revelaram que o carvão ativado possui elevada capacidade de adsorção para CIP, sendo a maior capacidade experimental observada para 50 mg L<sup>-1</sup> ( $q = 151,33$  mg g<sup>-1</sup>) e a isoterma que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio foi o modelo de Langmuir, indicando a possibilidade de adsorção em monocamadas. Por outro lado, a avaliação termodinâmica indicou que é um processo endotérmico e espontâneo, verificando-se um favorecimento do processo de adsorção com o aumento da temperatura e valores negativos para energia livre de Gibbs, respectivamente. A influência da massa do adsorvente indicou aumento da eficiência do leito com o aumento da massa de CA. Sendo assim, de maneira geral, este estudo evidencia que o carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira possui potencial de aplicação na remoção de antibióticos em solução, devido ao precursor com elevada disponibilidade e abundância, bem como pelo desempenho adsorptivo para remoção da ciprofloxacina, o que possibilita uma perspectiva de aplicação futura deste tipo de metodologia no tratamento em larga escala deste antibiótico.

Palavras-chave: Ciprofloxacina, adsorção em leito fixo, carvão ativado, isotermas.

## ABSTRACT

Emerging pollutants (PE) have been causing enormous concern over the past decade in Brazil, whereas they are potentially toxic substances, especially antibiotics, once they are active compounds and persistent. In this context, the treatment technologies commonly applied to the hydric sources are mostly unable to remove or treat such substances, thus causing environmental damages and can even affect human's health. Several advanced treatment methods can be used to mitigate such type of pollutants, amongst them, adsorption presents great potential, especially, due to its efficiency for the treatment of low-concentration systems, which are commonly found for these substances in the environment. In this sense, the objective of this work was to study the removal of Ciprofloxacin (CIP) from aqueous solutions by means of the adsorption process by activated carbon (CA) produced from the banana pseudostem (BPS) packed in a fixed bed column. Initially, the granulometric analysis was used to characterize the CA. Further, adsorption experiments were performed in fixed bed column, wherein breakthrough curves under different experimental conditions were conducted, in which kinetics and equilibrium data were obtained. The adsorption equilibrium data were obtained under constant conditions of temperature, pH, flow rate and activated carbon mass by, varying the feed concentration of CIP in 10, 50, 100 and 200 mg L<sup>-1</sup>. In addition, thermodynamic data was obtained, under constant parameters, namely, pH, flow and concentration of feed and activated carbon mass, by changing the temperature between 30, 40 and 50 °C. It was also evaluated the influence of the amount of activated carbon mass used in the column packing (1 and 0,75 g), keeping the remaining parameters constant. The experiments showed that activated carbon presented a high adsorption capacity for CIP, with the highest experimental value observed for 50 mg L<sup>-1</sup> ( $q = 151,33 \text{ mg g}^{-1}$ ) and the isotherm that best described the experimental data was Langmuir model, indicating the possibility of monolayer adsorption. On the other hand, the thermodynamic evaluation indicated an endothermic and spontaneous process, with a favorable effect of the adsorption process with increasing temperature and negative values for Gibbs free energy, respectively. The influence of the mass of the adsorbent indicated an increase of the bed efficiency with the increase of the mass of CA. Overall, this study evidences that the activated carbon produced from the banana pseudostem stands out as a promising adsorbent material for antibiotics in solution, due to its great availability and abundance, along with the adsorption performance to remove ciprofloxacin from aqueous solution observed in the equilibrium and kinetic results, which allows a perspective of future application of this type of methodology in large-scale treatment of this antibiotic.

Keywords: Ciprofloxacin, fixed bed adsorption, activated carbon, isotherms.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Rotas de entrada de antibióticos no ambiente. ....	18
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular a) Ciprofloxacina e b) Cloridrato de Ciprofloxacina. ....	20
<b>Figura 3</b> - Distribuição das espécies de CIP formadas ao longo da faixa de pH. ....	21
<b>Figura 4</b> - Curva de solubilidade da CIP em função do pH da solução .....	22
<b>Figura 5</b> - Esquematização da distribuição de macroporos (a), mesoporos (b) e microporos (c) de uma partícula de carvão ativado.....	26
<b>Figura 6</b> - Etapas da cinética de adsorção em adsorventes porosos. ....	31
<b>Figura 7</b> – Comportamentos típicos de isothermas de adsorção.....	33
<b>Figura 8</b> - Curva de ruptura e zona de transferência de massa de coluna em leito fixo. ....	37
<b>Figura 9</b> - Esquematização do procedimento de adsorção em coluna de leito fixo. ....	42
<b>Figura 10</b> - Histograma de distribuição granulométrica do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira. ....	48
<b>Figura 11</b> – Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100, e 200 mg L <sup>-1</sup> . ....	49
<b>Figura 12</b> – Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100 e 200 mg L <sup>-1</sup> . ....	50
<b>Figura 13</b> - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100 e 200 mg L <sup>-1</sup> . ....	50
<b>Figura 14</b> - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção da CIP pelo CA-PCB e ajuste do modelo de isoterma de Langmuir.....	54
<b>Figura 15</b> - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB de leito fixo para diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C). ....	56
<b>Figura 16</b> - Ajuste linear a partir da linearização dos dados das constantes de distribuição (K <sub>d</sub> ) em função da temperatura 30, 40 e 50 °C - ln(K <sub>d</sub> ) versus (1/T). ....	57
<b>Figura 17</b> - Curvas de ruptura da adsorção da CIP por CA-PCB (vermelho) e por CAC (preto) em colunas de leito fixo. ....	60
<b>Figura 18</b> - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB (vermelho) e por CAC (preto) em colunas de leito fixo.....	61
<b>Figura 19</b> - Curva de calibração pra Ciprofloxacina.....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Peneiras utilizadas no experimento de análise granulométrica.....	40
<b>Tabela 2.</b> Dados experimentais obtidos de massa de adsorvente retido nas peneiras e análise granulométrica diferencial. ....	47
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de performance das curvas de ruptura da adsorção da CIP pelo CA-PCB.....	52
<b>Tabela 4.</b> Valores estimados para os parâmetros das isotermas de adsorção a partir dos dados experimentais da adsorção da CIP em CA-PCB.....	54
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros do estudo de variação da temperatura na adsorção da CIP por CA-PCB em colunas de leito fixo.....	56
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros termodinâmicos avaliados para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C. ....	58
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros do estudo de variação da massa de carvão ativado para empacotamento da coluna de leito fixo. ....	59
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de performance da adsorção da CIP por carvão ativado comercial (CAC) e por carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira (CA-PCB) em colunas de leito fixo. ....	61

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Recursos hídricos</b>	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Poluentes emergentes</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Fármacos</b>	<b>17</b>
3.3.1	Ciprofloxacina	19
<b>3.4</b>	<b>Tratamento de efluentes</b>	<b>23</b>
3.4.1	Materiais adsorventes	24
3.4.2	Carvões ativados	25
3.4.3	Métodos de ativação	27
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Adsorção</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Cinética de adsorção</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Isotermas de equilíbrio</b>	<b>32</b>
4.3.1	Isoterma de Langmuir	34
4.3.2	Isoterma de Freundlich	35
4.3.3	Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	35
<b>4.4</b>	<b>Adsorção em Leito Fixo</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>Materiais e reagentes</b>	<b>39</b>
5.1.1	Carvão ativado	39
5.1.2	Preparação das soluções da CIP	39
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do adsorvente</b>	<b>40</b>
<b>5.3</b>	<b>Experimentos de adsorção</b>	<b>41</b>
5.3.1	Cinética de adsorção	43
5.3.2	Equilíbrio de adsorção	44
5.3.3	Termodinâmica do processo de adsorção	45
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>

<b>6.1</b>	<b>Caracterização do adsorvente</b>	<b>47</b>
<b>6.2</b>	<b>Experimentos de adsorção em leito fixo</b>	<b>49</b>
6.2.1	Cinética de adsorção	49
6.2.2	Equilíbrio de adsorção	53
6.2.3	Influência da temperatura – avaliação termodinâmica	56
6.2.4	Influência da massa do adsorvente	59
6.2.5	Comparação com carvão comercial	60
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes (PE) constituem uma nova classe de contaminantes que têm elevado impacto sobre o ambiente, mesmo em baixas concentrações, pois são substâncias bioacumuláveis. Dentre eles, destacam-se as classes: fármacos, produtos de beleza e higiene pessoal, produtos químicos industriais, hormônios, esteroides e defensivos agrícolas (e.g. pesticidas, herbicidas, inseticidas). Tais compostos caracterizam-se, geralmente, pelo aumento crescente de consumo e carência de informação sobre os impactos relacionados à sua produção, efeitos ecotoxicológicos e destinação final (BITTENCOURT *et al.*, 2016).

A maioria dos PE fazem parte da composição dos efluentes domésticos e devido ao fato de que o atual sistema das estações de tratamento de esgotos (ETE) não possuem as tecnologias necessárias para a completa remoção ou tratamento dessas substâncias, caracteriza uma problemática relevante quanto à mitigação dos seus impactos associados. Desta maneira, o despejo desses efluentes, mesmo após o tratamento convencional, é potencialmente contaminante dos corpos hídricos, apresentando risco ao meio ambiente e à saúde humana (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007). Em consequência, os efeitos sobre organismos podem ser variados, alterando as funções celulares, expressão genética, distúrbios endócrinos, ou mesmo promovendo a resistência bacteriana, como é o caso dos antibióticos.

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, já que os métodos convencionais são em sua maioria, processos físicos (tratamento primário) como sedimentação, seguidos de processos biológicos (tratamento secundário), os quais não removem ou removem apenas parcialmente tais poluentes.

Uma classe que se destaca dos poluentes emergentes são os fármacos, que por serem compostos ativos, perturbam o equilíbrio ambiental – em especial os antibióticos, pela sua associação com o desenvolvimento em potencial de bactérias super-resistentes. No Brasil algumas classes dos antibióticos possuem venda regulamentada, o que diminui seu consumo e conseqüente deposição no ambiente, todavia isso não se aplica para medicamentos de uso veterinário. Sendo assim, é imprescindível a elaboração de uma regulamentação específica para esses

contaminantes, bem como a ampliação das redes de tratamento das águas residuais (ETAR).

Outro problema associado aos PE, é a necessidade de um tratamento adequado à um poluente específico, sendo primeiramente indispensável identificar e quantificar as substâncias presentes no efluente. No entanto, além do caráter heterogêneo e complexo dos efluentes, as técnicas para quantificação de substâncias específicas presentes nestes efluentes são onerosas e, comumente, inacessíveis (VON SPERLING, 1995). No caso dos antibióticos, esse procedimento se torna complexo, pois possuem estruturas e propriedades variadas e encontram-se presentes no meio ambiente tanto em águas superficiais ou subterrâneas, quanto em outras matrizes (como solos, sedimentos, etc) (HOMEM, 2011). Desta forma, é evidente que não haja uma única e trivial solução para remoção de fármacos presentes, sendo geralmente empregada uma combinação de métodos para propiciar uma remoção adequada das substâncias poluentes.

A definição das técnicas a serem empregadas na remoção desses fármacos deve levar em consideração as suas propriedades físico-químicas, bem como a concentração do medicamento no efluente, sendo que o procedimento pode ter ação física ou química sobre a substância. Eles ainda podem ser métodos destrutivos, como oxidação química e a biodegradação, ou métodos não destrutivos, como a adsorção e os processos de separação por membranas (HOMEM, 2011). Dessa forma, pelo fato dos antibióticos serem encontrados em baixas concentrações nas águas residuais, se torna fundamental que os métodos aplicados sejam sensíveis o suficiente para uma remoção eficiente.

Sendo assim, a utilização de processos de adsorção ganhou espaço como uma alternativa, por ser eficiente no tratamento de efluentes em concentrações a nível traço (i.e. ppm ou ppb). É um método que consiste na aderência dos contaminantes em uma superfície sólida porosa, o adsorvente – comumente, o carvão ativado (GEANKOPLIS, 1993). Industrialmente, o mecanismo de remoção dos poluentes é preferencialmente feito em de leito fixo, as quais são preenchidas com o material adequado. A vantagem da utilização dessa metodologia se dá pela possibilidade de regeneração do leito após saturação (por meio de ciclos de adsorção-dessorção, viabilizando a reutilização do adsorvente e recuperação do adsorbato, que diminui os custos do processo); o *scale up*; a manutenção de diferença de concentração entre

fases sólida e fluida, mantendo a força-motriz para a transferência de massa entre as fases; e a possibilidade de operação em fluxo contínuo.

O carvão ativado (CA) de origem vegetal, é amplamente utilizado como material adsorvente no tratamento de compostos orgânicos contaminantes pois sua biomassa precursora possui caráter residual, abundância e disponibilidade, diversidade e baixo valor agregado. Essa operação unitária é uma forma de viabilizar a agregação de valor à essas matérias-primas, já que elas possuem poucas aplicações, tais como fibra de celulose, quitosana, bambu, casca de eucalipto entre outros. Nesse sentido, essas características fazem com que esse material seja interessante econômico e ambientalmente.

Por fim, este trabalho visa contribuir com o estudo do processo de adsorção em leito fixo, utilizando carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira como material adsorvente na remoção do antibiótico ciprofloxacina (um tipo de PE) de soluções aquosas. Tendo em vista, a problemática associada aos poluentes emergentes como, por exemplo, os antibióticos e seus riscos associados à saúde humana, bem como o aproveitamento de um resíduo abundante e de origem renovável para a mitigação deste passivo ambiental, este trabalho justifica-se econômica e ambientalmente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliação do potencial de adsorção do antibiótico ciprofloxacina em colunas de leito fixo empacotadas com carvões ativados produzidos a partir da biomassa residual do pseudocaule da bananeira.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliação da capacidade de remoção da ciprofloxacina em soluções aquosas em colunas de leito fixo;
- Avaliação da influência das condições operacionais (concentração de alimentação, altura do leito e temperatura) sobre a performance da coluna;
- Investigação experimental da cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção em colunas de leito fixo por meio da obtenção de curvas de ruptura;
- Investigação dos mecanismos e fenômenos envolvidos no processo de adsorção.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Recursos hídricos

Historicamente, a presença da água determinou ocupação de territórios, culturas, hábitos, o futuro de gerações e a presença de vida selvagem, ou seja, ela é o elemento chave da existência que qualquer ser vivo na Terra. Porém, ao longo do desenvolvimento de um corpo social, a relação do homem com a natureza se alterou, bem como com a água. O seu uso de forma agressiva e descontrolada, sem avaliar as consequências ambientais, aumentou sua contaminação, tanto das águas superficiais quanto das subterrâneas.

Na sociedade em que vivemos a água é caracterizada como um recurso hídrico e não mais como um bem natural disponível para todas as espécies. Ela é a base para a estruturação da sociedade humana e, mesmo possuindo caráter renovável, apenas 2,5% de todo recurso hídrico presente no planeta representa a água doce e desses, somente 0,05% corresponde a água disponível e própria para consumo humano. Além de seu papel social, ela também é responsável pelo equilíbrio ambiental, agindo como reguladora da umidade do ar e, conseqüentemente, no controle da temperatura do planeta (SAUSEN, 2017; SOUZA 2016).

A Legislação Brasileira possui normas específicas para utilização deste recurso, todavia a inspeção e monitoramento dessas leis é incipiente – para um país de proporções continentais que detém 12% de toda água doce mundial – acarretando em um sistema falho. Somado ao fato de que praticamente toda atividade humana gera um resíduo, esse recurso encontra-se ameaçado por diversos tipos de poluentes (SOUZA, 2016).

As águas para fins industriais são empregadas em várias etapas da produção, como águas de lavagens (em equipamentos, acessórios e tubulações), águas para o resfriamento ou aquecimento em equipamentos e também como água para o consumo humano (banheiros, bebedouros, entre outros). Nesse contexto, cada indústria possui um processo de fabricação específico, e por consequência composição final do seu rejeito se torna complexo, exigindo um tratamento específico. Portanto, despejos finais inadequados e tratamentos ineficientes para remoção completa de contaminantes, caracterizam estes efluentes como notável fonte de contaminação hídrica, pelo potencial de gerar impactos diretos sobre corpos d'água e

consequentemente as propriedades físicas, químicas e biológicas do ecossistema que por eles são sustentados (SÁ, 2016).

Outra maneira de poluição de sistemas hídricos é em virtude dos despejos e/ou tratamentos impróprios de efluentes urbanos – advindos das necessidades diárias e pessoais do homem. O aporte desse esgoto na sua forma bruta, introduz no ambiente nutrientes (como nitrogênio e fósforo), matéria orgânica, coliformes totais e termotolerantes e ainda poluentes emergentes. Tratamentos convencionais (primário e secundário) são eficientes para quase todos esses contaminantes, contudo, os PE que necessitam de um tratamento terciário específico. Ou seja, mesmo os rejeitos industriais sendo a principal fonte de contaminação das águas naturais, esse efeito é agravado pela ineficiência das ETE's no tratamento de despejos urbanos (LOCATELLI, 2011; SOUZA, 2016).

### **3.2 Poluentes emergentes**

O termo “Poluentes emergentes” (PE) refere-se a um grupo substâncias com capacidade poluidora expressiva, devido aos seus níveis crescentes de utilização e tratamento inapropriado. Eles fazem parte da composição de efluentes industriais e urbanos e, destacam-se alguns grupos como hormônios sintéticos, fármacos, fragrâncias, pesticidas, retardantes de fogo, compostos perfluorados, entre outros (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007). Eles ainda não são monitorados habitualmente e nem possuem uma regulamentação específica, tanto para despejo quanto para o tratamento, podendo assim ocasionar efeitos diversos ao ecossistema (LOCATELLI, 2011).

Esses compostos são caracterizados, principalmente, por estarem presentes em baixas concentrações, níveis crescentes de utilização e escassez de informações sobre seu potencial ecotoxicológico. Portanto, para análise da sua presença em sistemas aquáticos, deve-se levar em consideração a origem (doméstica e/ou industrial) do efluente, as formas de tratamento aplicadas em estações de tratamento de efluentes (ETE's) e o comportamento físico-químico do contaminante (volatilidade, polaridade, hidrofobicidade, etc). A partir de um levantamento dessas informações, é possível classificar qual ou quais processos favorecem a retirada desses contaminantes, a fim de evitar análises extensas e gastos excessivos (BITTENCOURT *et al.*, 2016).

Uma classe preocupante desses poluentes são os fármacos, pois são compostos com efeito farmacológico (substâncias ativas) e devido ao avanço da indústria farmacêutica e a automedicação, a sua presença em rios aumentou – já que quando ingeridos, uma quantia do princípio ativo não é absorvida, sendo então excretada pelo organismo (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). Segundo o estudo de Locatelli (2011), na bacia do Rio Atibaia (SP), foram identificados 8 diferentes antibióticos (de uso humano e veterinário) em concentrações suficientes para levar à um desequilíbrio da microbiota aquática.

### **3.3 Fármacos**

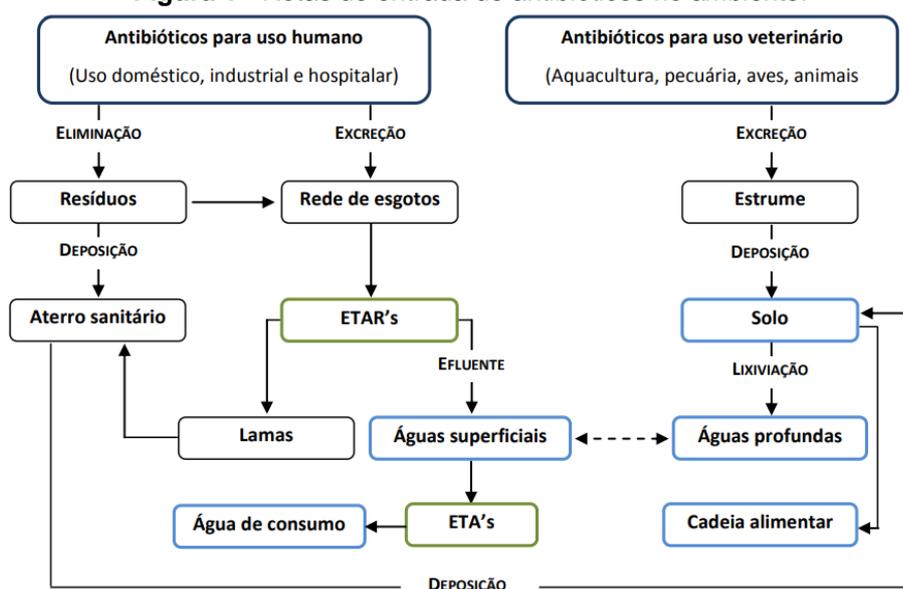
Os fármacos são uma classe importante dos PE e caracterizam-se por serem substâncias químicas – de origem natural ou sintética – farmacologicamente ativas. Esses produtos são amplamente utilizados no tratamento das enfermidades da saúde humana e animal. No entanto, sua presença na natureza acontece na forma de contaminante, podendo manifestar efeitos nocivos à segurança dos seres vivos (PERINI, 2013). Após sua ingestão, a ação do xenobiótico (compostos estranhos ao organismo) ocorrerá em um tecido específico, que compreendem etapas toxicodinâmica e toxicocinética e então, a forma com que o organismo irá transformar o medicamento dependerá da estrutura química que ele apresenta. Em vista disso, eles podem ser excretados na sua forma inalterada (composto original), ou como um subproduto (inativo) (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Os fármacos podem estar presentes em diferentes localidades da natureza, como efluentes urbanos e de ETE's, solos, águas de rios, de mar e subterrâneas e em sedimentos, bem como pertencer a diferentes classes – devido às suas diferentes funcionalidades – tendo como exemplo analgésicos, anti-inflamatórios, antiepiléticos, antibióticos e outros (LOCATELLI, 2011). Nesse sentido, esses PEs chamam atenção pois apresentam elevado potencial tóxico mesmo em baixas concentrações, tendência à bioacumulação, estabilidade química (resistência à degradação natural ou em estações de tratamento de águas residuais) e seus efeitos sobre o bioma são poucos conhecidos. Ou seja, mesmo que a contaminação não afete diretamente o consumo humano da água, afeta o equilíbrio ecológico do local em que ele foi despejado e suas proximidades (SAUSEN, 2017).

Dentre as categorias de fármacos se destacam os antibióticos, por serem utilizados em diversas áreas da medicina humana e veterinária. Esses medicamentos têm a principal característica de combater infecções causadas por microrganismos, impedindo seu crescimento (agentes bacteriostáticos) ou mesmo causando a sua morte (agentes bactericidas), mas também podem ser utilizados como uma medida de profilaxia, ou ainda no diagnóstico de câncer – caso da tetraciclina (SILVA, 2012). A partir do momento em que essas substâncias são consumidas com objetivo terapêutico, uma parte delas são excretadas ainda em sua forma ativa – já que muitos antibióticos são fracamente absorvidos pelo intestino –, o que, ao atingir a natureza, possibilita o surgimento de bactérias super-resistentes, agravando-se quando elas forem patogênicas (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

Mesmo que seu emprego como bactericida já ocorra a décadas, só recentemente que estudos sobre suas formas de entrada e efeitos nas matrizes ambientais ganharam atenção. Para isso é preciso primeiramente analisar as formas com que esses contaminantes adentram na natureza e retornam ao consumo humano, bem como as suas peculiaridades de como impactam sobre a fauna e flora (HOMEM, 2011). As suas vias de entrada no ambiente podem ocorrer por uma variedade de rotas, como apresentadas resumidamente na Figura 1, onde as principais fontes são a excreção de animais e humanos e resíduos industriais de seu processo de fabricação.

**Figura 1 - Rotas de entrada de antibióticos no ambiente.**



ETA – Estação de tratamento de água; ETAR – Estação de tratamento de águas residuais.

Fonte: Homem, 2011.

A persistência dos antibióticos em estações de tratamento de águas residuais ocorre devido ao fato de que estas não são projetadas para remoção desse tipo de contaminante. Isso somado ao fato de que, em zonas rurais, onde frequentemente não há saneamento adequado, os rejeitos são depositados em fossas sépticas, contaminando o terreno (PEREIRA; FREIRE, 2005). A partir do momento que o contaminante atinge qualquer tipo de água superficial, aumenta a possibilidade de atingir águas potáveis e assim, retornar ao consumo humano.

Os efeitos poluentes causados pelos antibióticos se agravavam na realidade brasileira pois, além do aumento do consumo dos medicamentos em geral, existe a prática histórica e frequente de venda de antibióticos sem prescrição médica. Apesar disso, nos últimos anos essa realidade tem sido modificada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), quando em 2010 entrou em vigor a resolução que exigia a apresentação da prescrição médica comprovando a necessidade do antibiótico (LOCATELLI, 2011). Não obstante, essa política não é o suficiente para reduzir, a níveis satisfatórios, os despejamentos impróprios desses fármacos, visto que os antibióticos utilizados na saúde animal equivalem a quase 50% do consumo total destas substâncias (PERINI, 2013). Portanto, é de fundamental importância o estudo para ampliação ou criação de novas técnicas de tratamento eficazes para eliminação de compostos recalcitrantes, bem como avaliar as vias de entrada desses componentes no ambiente a fim de diminuir ou mesmo evitar as drásticas consequências que eles apresentam.

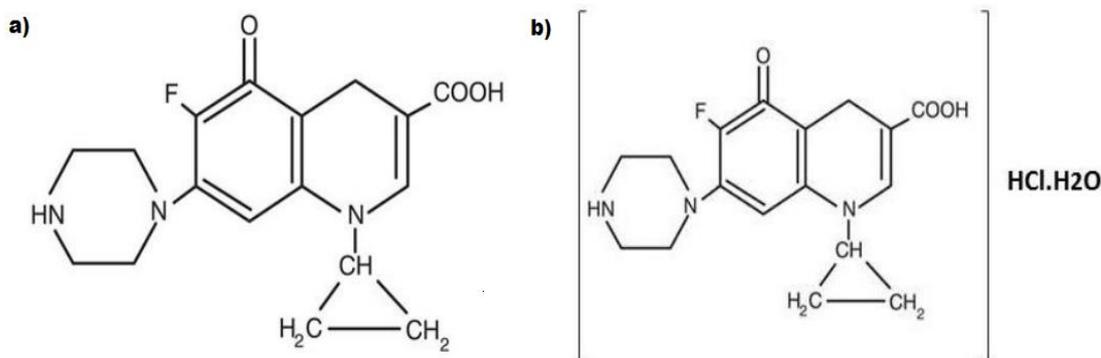
### 3.3.1 Ciprofloxacina

O grupo de antibióticos que possui maior quantidade representantes é o das quinolonas, pois sua estrutura básica permite uma facilidade na criação de novas moléculas ativas, o que também prevê um aumento significativo nos próximos anos de antimicrobianos com novas propriedades. Em contrapartida, as quinolonas estão associadas ao aumento da resistência das bactérias contra múltiplas drogas, um exemplo é pelo mecanismo de bombas de efluxo, que expulsa da célula bacteriana o antibiótico. A Ciprofloxacina ou CIP, faz parte da terceira geração (de um total de cinco) das quinolonas e é a droga referência nessa classe, com uma faixa de atividade ampla (superior ao da norfloxacina, uma quinolona de segunda geração) e sua

atividade contra gram-negativos ainda não foi superada, mesmo quando comparada às quinolonas de quarta e quinta gerações (BARROS *et al.*, 2008).

A Ciprofloxacina, ou segundo a *International of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), ácido 3-quinolino-1-ciclopropil-6-flúor-1,4-dihidro-4-oxo-7(1-piperazinil) carboxílico, é um antibiótico sintético pertencente à uma subclasse da classe quinolonas, as fluoroquinolonas. Foi desenvolvida pela Bayer e em 1987 aprovada pela *Food and Drug Administration* (FDA – Estados Unidos) para uso oral (SOUZA *et al.*, 2004). A sua forma molecular é  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ , com massa molecular de  $331,4 \text{ g mol}^{-1}$ , que abrange o tratamento de diversas infecções, como urinárias, respiratórias, gastrointestinais, entre outras. O sal encontrado para CIP, o cloridrato de ciprofloxacino (CIP (HCL)) possui registro no *Chemical Abstracts Service* ou CAS com o número 86393-32-0, NCM 2933.5919, DCI 5446 e DCB 1463-02-0; a sua fórmula molecular é  $C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ , com massa de  $385,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Esse sal é referido como um pó cristalino, pouco higroscópico, hidrofílico e de cor amarelada (SAUSEN, 2017). Na Figura 2, a estrutura molecular da Ciprofloxacina (a) e do seu sal (b) são apresentadas.

**Figura 2** - Estrutura molecular a) Ciprofloxacina e b) Cloridrato de Ciprofloxacino.

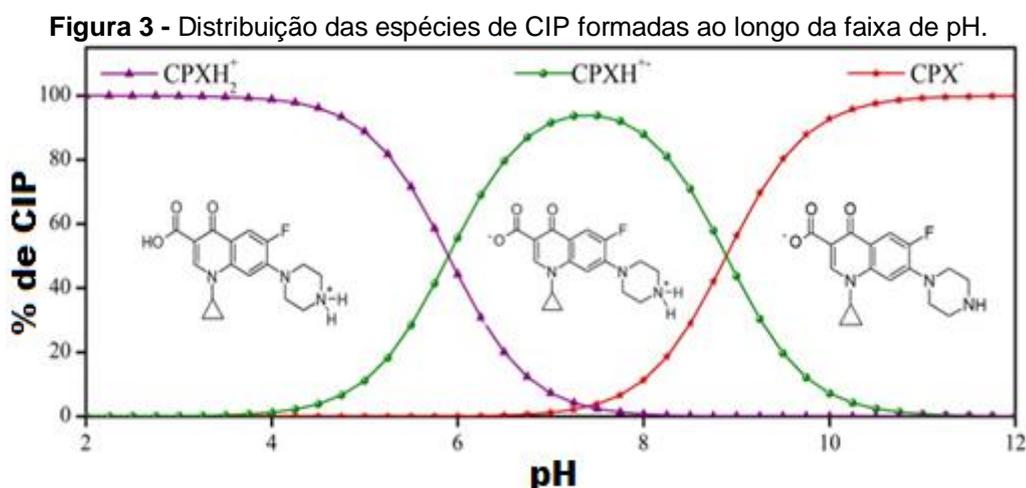


**Fonte:** Adaptado de Souza, 2016.

Em ambas as formas, esse antibiótico possui ação contra bacilos gram-negativos e gram-positivos aeróbios, todavia, as taxas de resistência, entre microrganismos que antes eram sensíveis estão aumentando, principalmente em enterobactérias e *Pseudomonas*. Já para o caso de bactérias anaeróbicas e gram-positivas (pneumococos e estreptococos resistentes), a ciprofloxacina não é efetiva, possuindo pouca ou nenhuma atividade (BARROS *et al.*, 2008).

A CIP surgiu a partir de modificações na estrutura básica das fluoroquinolonas, as quais ampliaram o espectro de ação, reduziram reações adversas e aumentaram a atividade perante ao *Staphylococcus aureus*. Esse antibiótico age sobre a topoisomerase II e IV (enzima essencial para o funcionamento de células procarióticas e eucarióticas), em bactérias gram negativas e positivas, respectivamente, apresentando elevada seletividade (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). A ciprofloxacina é versátil, tendo sido inclusive empregada de maneira eficaz no combate ao bioterrorismo, já que caracteriza-se como o único medicamento disponível no mercado efetivo o suficiente para combater a forma inalatória do *Bacillus anthracis*, microrganismo causador do antraz – também com uso aprovado pelo FDA (SOUZA *et al.*, 2004).

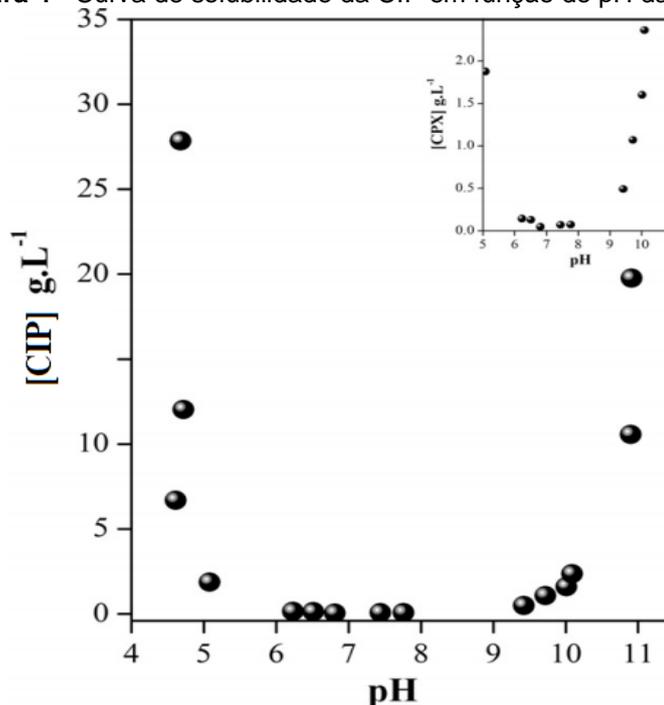
A ciprofloxacina possui característica anfótera, capacidade de atuar como um ácido ou uma base, dependendo das condições do meio, atribuída ao fato de possuir grupos protonáveis em sua estrutura química. Portanto, a espécie iônica gerada depende fortemente do pH, bem como sua solubilidade em meio aquoso, que diminui à medida que aumenta a concentração do *zwitterion* (espécies neutras). Como é apresentado na Figura 3, a CIP possui dois sítios protonáveis, que determina sua constante de dissociação (pKa), com valores correspondentes a 5,09 (pKa<sub>1</sub>) para a molécula de ácido carboxílico e 8,89 (pKa<sub>2</sub>) para o grupo básico de amina terciária (JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015). Isto é, dependendo do valor do pH da solução em que ela se encontra, ela pode estar quimicamente carregada de três formas diferentes. Como consequência, quando em solução com pHs extremos, ela é bastante solúvel em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Jalil; Baschini; Sapag, 2015.

Sendo assim, a técnica que será empregada para remoção da ciprofloxacina como um poluente emergente deverá levar em consideração a solubilidade em que se encontra a molécula, tendo em vista que as forças eletrostáticas apresentadas por cada espécie são diferentes e podem afetar o mecanismo do tratamento. A sua maior dissolução acontece quando está na forma de íons, a espécie positiva aparece na faixa de pH entre 2 a 5 pois o grupo ácido carboxílico e amina se encontram protonados ( $N^+$ ,  $NH^+$  e  $COOH$ ); da mesma maneira ocorre no outro extremo do pH, entre 10 a 12, em que a espécie existente é a negativa pelo fato desses mesmos grupos se apresentarem desprotonados ( $N$ ,  $NH$  e  $COO^-$ ). Por fim, a hidrofobicidade conferida à CIP ocorre na região neutra, com pH entre 7 a 8 (SOUZA, 2016; JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015). A curva de solubilidade para CIP é apresentada na Figura 4, em que demonstra que as faixas mais extremas de pH são favoráveis para sua solubilidade.

**Figura 4** - Curva de solubilidade da CIP em função do pH da solução



Fonte: Adaptados de Jalil; Baschini; Sapag (2015).

As análises feitas por Larsson, Pedro e Paxeus (2007) apontam que as concentrações, com valores acima de  $31,000 \mu\text{g L}^{-1}$  de fluoroquinolonas, em especial a CIP, encontradas em efluentes de indústrias farmacêuticas foram maiores que as necessárias para uso terapêutico. Esse dado alarmante tem como consequência a

contaminação ambiental, pois seu efeito tóxico pode ser mil vezes superior do que o de algumas bactérias. Sendo assim, fica evidente que a sua presença no ambiente como contaminante de águas, solos e sedimentos deve cessar e por isso, avanços em estudos sobre as melhores técnicas de remoção devem persistir, objetivando um sistema de remoção eficiente.

### **3.4 Tratamento de efluentes**

Os objetivos de um tratamento de efluentes são: (i) estabilizar a matéria orgânica, que consiste na transformação de compostos biodegradáveis em compostos não nocivos, (ii) remover sólidos suspensos (não sedimentáveis) em flocos biológicos ou biofilmes, (iii) remover nutrientes como nitrogênio e fósforo e, (iv) em algumas situações, retirar compostos traço específicos, que é o caso dos poluentes emergentes. Para isso as operações aplicadas em estações de tratamento são divididas em etapas: preliminar, primária, secundária e terciária, cada uma levando em consideração a composição do efluente para seleção do método físico ou químico mais adequado. Os tratamentos preliminar e terciário são particularidades de algumas estações, sendo necessários para retirar o material mais grosseiro e poluentes não biodegradáveis, respectivamente (VON SPERLING, 1995).

Os processos aplicados no tratamento de efluentes classificados como primário e secundário são os mais utilizados, portanto considerados tradicionais. Se enquadram como processos primários toda ação física como: sedimentação, filtração, flotação e centrifugação da matéria suspensa e flutuante. Já as aplicações com objetivo de reduzir a carga orgânica – usualmente tratadas como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que é a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica e demanda química de oxigênio (DQO) que é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica presente na resíduo – são denominadas como processos secundários, caracterizados como processos biológicos, possuem relativa simplicidade (alguns casos necessitam certo tipo de controle sobre pH, temperatura e outras condições), elevada eficiência e custo global geralmente mais baixo do que metodologias físico-químicas de mesmo objetivo. São exemplos de tratamentos biológicos lagoas de estabilização, lagoas de maturação, digestão anaeróbica, lodo ativado, entre outros processos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Além disso, os processos avançados, também classificados como processos terciários consistem nas etapas responsáveis por tratar compostos específicos e de difícil biodegradação, que é o caso dos PEs. É preciso levar em conta as propriedades físico-químicas apresentadas pelos poluentes (volatilização, acidez, entre outras) para poder compreender ou ainda, em alguns casos, prever os procedimentos de retirada dessas moléculas dos efluentes (BITTENCOURT *et al.*, 2016). Se encaixam neste grupo operações como cloração, ozonização, radiação ultravioleta, processos de separação por membrana, processos oxidativos avançados (POA), processos de adsorção, fotocatalise entre outros (BRITTO; RANGEL, 2008). Sendo assim, esses processos devem ser detalhadamente estudados e otimizados, para que se adote a técnica economicamente mais viável e na remoção do PE (e.g. antibióticos), para evitar a entrada desses compostos na natureza e consequentes efeitos tóxicos.

Dos métodos físicos, físico-químicos e biológicos que podem ser utilizados para remoção de antibióticos de diferentes efluentes, a adsorção tem se destacado, havendo um aumento crescente no desenvolvimento de processos adsorptivos e materiais adsorventes (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Inúmeros métodos foram desenvolvidos para purificação e tratamento de águas residuais, os mais comuns são osmose reversa, troca iônica, eletrodialise, eletrólise e adsorção (ALI; GUPTA, 2007).

#### 3.4.1 Materiais adsorventes

Segundo Domingues (2005), algumas propriedades físico-químicas do adsorvente interferem no processo de adsorção, como a área superficial específica, porosidade, volume específico e distribuição do tamanho dos poros, material precursor e grupos funcionais presentes na superfície. Há diversas variedades de materiais (de origem natural ou sintética) disponíveis comercialmente, podendo ser prontos para o uso ou pré-fabricados, como a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), terra diatomácea, poliamida, carvão ativado (CA), entre outros (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A sílica, ou ácido sílico amorfo, é um material altamente poroso, de caráter ácido fraco – o que pode permitir uma quimissorção –, com elevada variedade disponível no mercado. Já a alumina possui características alcalinas, sendo classificada em cinco tipos, de acordo com sua capacidade de retenção de corantes

azoicos. No caso das terras diatomáceas, possui menor poder adsorvente quando comparado com os dois materiais citados anteriormente, porém sua neutralidade permite que ela seja associada à sílica ou alumina (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). O carvão ativado utilizado em ETA's pode se apresentar na forma de pó ou granular, em que ambos são utilizados na retirada de compostos orgânicos (DI BERNARDO L.; DI BERNARDO A.; CENTURIONE FILHO, 2002).

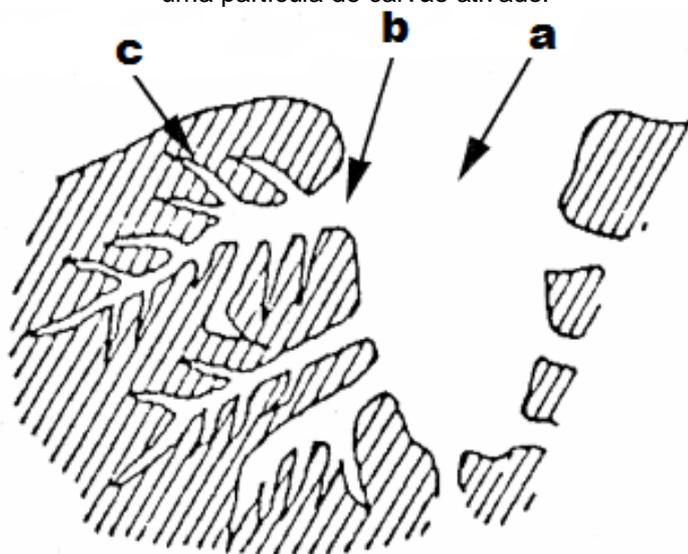
Desde o surgimento da técnica de adsorção, por volta da década de 40, CA é majoritariamente empregado como material adsorvente para tratamento de águas residuais, dadas características favoráveis como: capacidade de adsorção, características físicas desejáveis (resistência mecânica e térmica) e elevada disponibilidade (ALI; GUPTA, 2007). O CA quando empregado em processos de adsorção, apresenta maior eficiência para remoção de matérias orgânicas do que inorgânicas. O contaminante que fica retido na superfície do adsorvente é recuperado na forma concentrada para eliminação ou reutilização, já que ele pode ser tóxico ou ainda possuir valor agregado. Posteriormente, o adsorvente sólido pode ser regenerado, com a utilização de técnicas como adsorção-dessorção (HU; CHEN; LO, 2005).

### 3.4.2 Carvões ativados

O carvão ativado (CA), é um sólido poroso que, geralmente, apresenta elevada área superficial e tem uso convencional devido à sua capacidade adsorvente. Sua estrutura possui três diferentes tipos de poros, os por microporos, mesoporos e macroporos representados na Figura 5. Durante o processo genérico de adsorção, a partícula poluente migra do seio da solução, difundindo através dos macroporos, é sequencialmente transportada pelos mesoporos e fica retida em sítios ativos presentes nos microporos. Por esse motivo, as moléculas orgânicas não irão ser adsorvidas igualmente, já que partículas menores podem difundir em poros de menor dimensão, enquanto as maiores podem ser retidas apenas em poros de maior dimensão (mesoporos), apresentando impedimentos estéricos à adsorção (YU, *et al.*, 2016). Verifica-se, portanto, uma grande especificidade em processos de adsorção no que se refere à relação entre tamanho de poros e dimensões da molécula de interesse. Desta forma, no desenvolvimento de um carvão ativado eficiente, é

necessário levar em consideração além das propriedades químicas as características morfológico-geométricas da estrutura molecular do poluente.

**Figura 5** - Esquematização da distribuição de macroporos (a), mesoporos (b) e microporos (c) de uma partícula de carvão ativado.



**Fonte:** Adaptado de Mochida *et al.*, 2000.

Pelo fato do CA possuir ótima capacidade de adsorção, tem diversos usos como catalisador (devido a sua porosidade e conseqüente elevada área superficial), sendo aplicado para purificação e separação de gases, desodorização e purificação da água (MOCHIDA *et al.*, 2000). Numa escala industrial, esse material é o mais utilizado para purificação da água e do ar. Para sua produção são empregadas três etapas: pré-tratamento da matéria-prima, carbonização e ativação. Praticamente qualquer material carbonáceo pode ser utilizado como precursor do CA, porém as propriedades e formas de ativação mudam de acordo com a fonte. As matérias mais comuns aplicadas para produção do carvão ativados são carvões castanhos e betuminosos, turfa, linhite, ossos e a lignina rejeitada de fábricas de papel (YU, *et al.*, 2016). Como a adsorção é um processo que ocorre na superfície do adsorvente, os grupos funcionais nela presentes são importantes para este fenômeno. A superfície do CA possui diversos complexos de oxigênio (sob a forma de quatro óxidos ácidos superficiais), que são resultantes do material precursor e/ou método de ativação. Como exemplo, compostos aromáticos podem ser adsorvidos no oxigênio de carbonila presente na superfície, formando uma adsorção química (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

### 3.4.3 Métodos de ativação

Existem dois grandes grupos para as metodologias de ativação do carvão, as ativações químicas (AQ) e as ativações físicas (AF). As físicas são, geralmente, feitas logo após a carbonização e são baseadas no desenvolvimento de uma estrutura porosa, geralmente visando um aumento da microporosidade, na parte superficial e interna do carvão, bem como o desenvolvimento de grupos funcionais específicos (e.g. oxigenados) na superfície do carvão ativado. A faixa de temperatura de ativação física costuma ser elevada (entre 800 °C e 1000 °C). Em relação às ativações químicas. Assim como a carbonização, as AF são realizadas em ambiente com atmosfera inerte (sem a presença de oxigênio), geralmente sob fluxo controlado de N<sub>2</sub>, para prevenir a perda de material carbonáceo. Os fatores que influenciam esse tipo de ativação são a natureza e tamanho das partículas da matéria-prima, a carbonização e as condições de ativação, como: temperatura, tempo e fluxo e tipo do ativador. Dentre os agentes físicos ativantes mais comumente empregados, destacam-se o CO<sub>2</sub> e o vapor d'água, os quais são, portanto, empregados em condições de elevadas temperaturas ao material previamente carbonizado (YU *et al.*, 2016).

Os processos de ativação química, por sua vez, empregam produtos químicos (ácidos, bases ou sais), os quais são colocados em contato com a matéria-prima que, em seguida, é aquecida sob atmosfera inerte, ocorrendo assim, a ativação juntamente com a carbonização. Entretanto, os processos de ativação química são geralmente realizados em temperaturas inferiores às da ativação física, entre 300 e 600°C (YU *et al.*, 2016).

Em geral, dada a especificidade do processo de adsorção e a complexidade e heterogeneidade dos materiais precursores, existem inúmeras possibilidades de métodos de ativação visando alcançar propriedades finais do CA voltadas especificamente para um tipo de adsorbato de interesse. As características desejáveis como elevada capacidade de adsorção, cinética favorável, propriedades morfológico-texturais adequadas, resistência mecânica, dentre outras, estão intimamente relacionadas com a composição do material precursor, bem como com a sua forma e condições de ativação, sendo inclusive comum o emprego da associação de dois métodos para um alto desempenho sob condições brandas. Segundo o trabalho de Wang, Ngo e Guo (2015), as ativações químicas combinadas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,

$\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$ , e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CO}_2$  já foram relatadas na literatura, e o estudo, feito pelos autores para ativação com associação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para o tratamento da matéria prima a partir de bambu, obteve um carvão ativado microporoso com excelente capacidade de adsorção da CIP.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Adsorção

A adsorção é um processo superficial o qual é baseado na capacidade conferida a alguns sólidos (adsorventes) de acumular, em sua superfície, certas substâncias (os adsorvatos ou adsorbatos) de uma fase fluida (gases ou líquidos), caracterizando uma operação de transferência de massa entre as fases sólida e fluida. Essa habilidade possibilita a separação dos constituintes desse fluido, sendo, comumente, proporcional à área superficial do sólido. No entanto, para moléculas orgânicas, a quais possuem dimensões não desprezíveis em relação aos poros do sólido a relação entre área superficial deve ser mais cautelosamente avaliada, em termos de área acessível às moléculas (GEANKOPLIS, 1993).

Em geral, existem dois tipos de adsorção, a química e a física (quimissorção e fisissorção, respectivamente), que são classificadas de acordo com o tipo e a intensidade das forças envolvidas na retenção do adsorbato sobre os sítios ativos na superfície do adsorvente. Certos fatores influenciam nesse processo, tais quais área superficial de contato, condições operacionais (temperatura do sistema e pH do meio) e particularidades dos adsorventes, adsorvatos e solventes empregados no meio. Segundo Ali e Gupta (2007), a presença de outros poluentes como óleos, graxas e sólidos solúveis no meio também interferem no processo – necessitando assim de etapas prévias. As forças atribuídas à adsorção física são fracas, geralmente associadas às forças de coesão molecular e de Van der Waals. Ao contrário, na quimissorção, ligações químicas efetivas acontecem por meio do compartilhamento de elétrons, resultando numa ligação forte ou, ainda, no caso de sistemas líquidos, a sinergia de interações moleculares intensas (e.g. ponte de hidrogênio, forças eletrostáticas), as quais somadas podem ter intensidades características de interações químicas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

O tratamento de efluentes utilizando a metodologia de adsorção apresenta vantagens como a possibilidade de reutilização do sólido adsorvente, baixa geração de resíduos, custo inicial baixo e facilidade de operação (SCHEUFELE, 2014). Também possui outras características importantes, tais como a sua aplicabilidade universal, que pode remover tanto contaminantes solúveis quanto insolúveis da água, baixo custo e eficiência de remoção entre 90 a 99% (ALI; GUPTA, 2007). Para

remoção de antibióticos em baixas concentrações, diversas técnicas têm sido estudadas e empregadas, entretanto, metodologias que empregam adsorção, além de apresentar simplicidade operacional, se destacam por apresentar eficiência na remoção de poluentes em concentrações traço (JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015). Contudo, o que caracteriza um processo de adsorção – a transferência da partícula para a superfície do sólido – não promove a degradação dos poluentes, o que, de um ponto de vista ambiental, não elimina completamente o problema (PEREIRA; FREIRE, 2005). Apesar disso, o processo de adsorção pode viabilizar a concentração do adsorbato permitindo: (i) a eventual recuperação do adsorbato possibilitando inclusive seu reuso; (ii) o emprego de técnicas complementares de tratamento (degradação) aplicáveis exclusivamente à poluentes com elevada concentração; ou, na impossibilidade de qualquer das aplicações anteriores, (iii) a redução de volume e disposição adequada em aterros levando à redução significativa de custos de disposição dos resíduos. Além da recuperação do adsorbato, existe ainda a possibilidade de reutilização do adsorvente por meio de ciclos de adsorção-dessorção (MARIN *et al.*, 2014).

Dessa forma, processos de dessorção podem se tornar interessantes como alternativa para contornar tal desvantagem associada à esta técnica. Na dessorção o material é recuperado na forma concentrada, podendo ser destinada com volume reduzido para um aterro sanitário ou ainda ser reutilizado no processo industrial (HU; CHEN; LO, 2005). A nível industrial, a adsorção pode ser realizada em colunas (leito fixo) recheadas com o adsorvente adequado. O processo de adsorção em leito fixo permite a operação em sistema contínuo o que traz uma vantagem à nível de processo (ALI; GUPTA, 2007).

## 4.2 Cinética de adsorção

A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa de uma ou várias partículas, na qual a cinética pode ser representada pela taxa de remoção do adsorbato do fluido para o interior do poro do material adsorvente em relação ao tempo. Segundo Nascimento *et al.* (2014) ela consiste em diferentes processos subsequentes:

(1) transferência de massa convectiva no seio do fluido (geralmente, etapa muito rápida, não sendo uma etapa limitante);

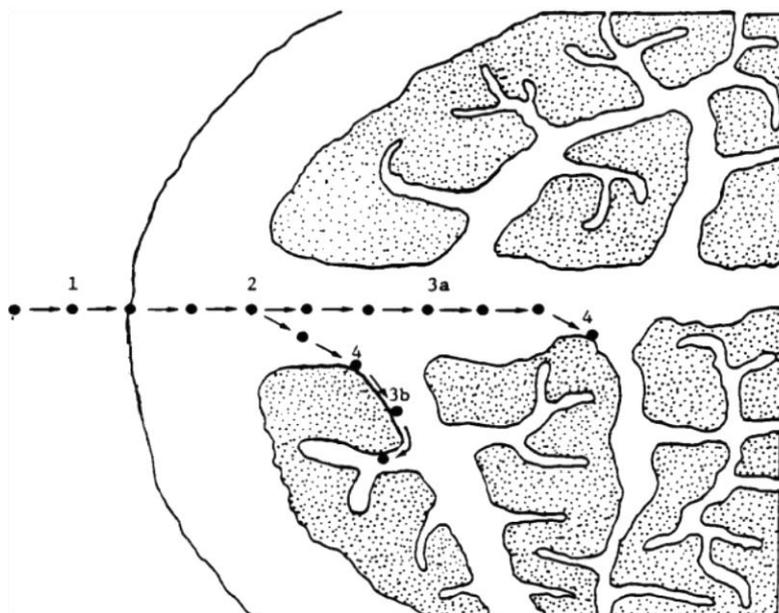
(2) transferência de massa externa (ou no filme), que representa o transporte do soluto através da camada limite hidrodinâmica em torno da partícula do adsorvente, associado ao transporte difusivo no filme fluido estagnado;

(3) difusão no poro (ou intrapartícula), que é o transporte difusivo através das camadas internas do CA, sendo (3a) e (3b) a difusão na fase líquida presente no interior dos poros e difusão na superfície do sólido, respectivamente.

Para Weber e Smith (1986), ainda deve ser levado em consideração mais um estágio:

(4) adsorção na superfície (propriamente dita), em que ocorre a fixação do adsorbato em um sítio ativo na superfície do carvão. Todas estas etapas estão esquematizadas na Figura 6. De maneira global, considerando que estas etapas de transferência de massa ocorrem sucessivamente, a etapa mais lenta controlará a cinética global do processo de adsorção.

**Figura 6** - Etapas da cinética de adsorção em adsorventes porosos.



**Fonte:** Adaptado de Weber e Smith, 1986.

Uma série de fatores pode afetar a cinética de uma ou mais das etapas envolvidas nos processos adsorptivos, dentre elas: características físico-químicas do adsorbato e do adsorvente e condições operacionais. A adsorção propriamente dita, geralmente, acontece instantaneamente e, dessa forma, não é levado em consideração para fins de projeto de um sistema de tratamento, no entanto, deve-se ressaltar que este comportamento é dependente de fatores operacionais. Já a

velocidade das etapas restantes, se a difusão externa (2) for limitante da velocidade, o tamanho da partícula do adsorvente torna-se um fator preponderante, bem como a velocidade de agitação (sistema batelada) ou a vazão de alimentação (colunas de leito fixo), devido à alteração das condições hidrodinâmicas e, conseqüentemente, da espessura da camada limite influenciando diretamente na resistência à transferência de massa no filme. Por sua vez, se a difusão nos poros (3) for a etapa lenta, devem ser levados em consideração os parâmetros texturais do carvão ativado (i.e. área superficial, diâmetro médio e distribuição de tamanho de poros, volume de poros) e sua relação com as dimensões do adsorbato, especialmente, para moléculas orgânicas as quais são não negligenciáveis (WEBER; SMITH, 1986).

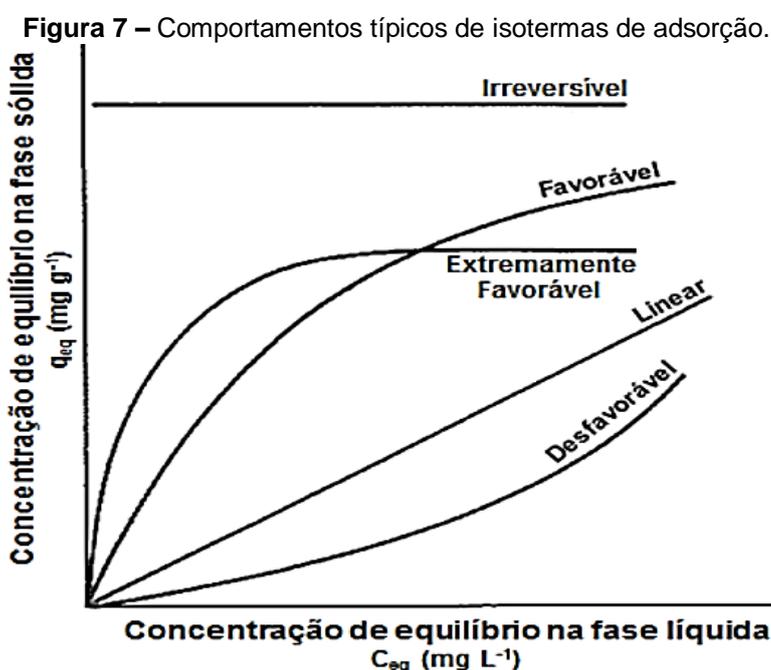
### 4.3 Isotermas de equilíbrio

A determinação da condição de equilíbrio é fundamental para fins de projeto de sistemas de adsorção. Além disso, o comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção, bem como sua descrição por modelos (isotermas) adequados à cada sistema adsorbato-adsorvente, fornecem informações acerca dos mecanismos envolvidos no processo. Assim, é um parâmetro substancial para a previsão de condições operacionais e para a comparação quantitativa do comportamento do adsorvente em diferentes sistemas (FOO; HAMEED, 2010). Uma isoterma de adsorção representa graficamente a condição de equilíbrio entre as fases fluida e sólida, ou seja, entre a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente e a quantidade remanescente na fase fluida na condição de equilíbrio dinâmico, sob uma temperatura definida e constante (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

Desta forma, ao dar início a um experimento de adsorção, o adsorbato irá migrar da fase fluida, por meio dos mecanismos cinéticos de transferência de massa, até a superfície da fase sólida. Tal processo dinâmico ocorre até que o equilíbrio seja estabelecido, ou seja, sua concentração se torna constante em ambas as fases (fase fluída e fase sólida do adsorvente), o qual pode ser atingido pela saturação do material adsorvente ou, então, pela condição de “equilíbrio dinâmico”, na qual as taxas de adsorção e dessorção se igualam. É a partir desse estado de equilíbrio que é determinada a capacidade adsorvente do material em estudo. Desta forma, o comportamento dos dados de equilíbrio, conseqüentemente o perfil da isoterma é construído a partir dos dados experimentais de capacidade de adsorção no equilíbrio

( $q_e$ ), ou seja, a concentração do adsorbato na fase sólida *versus* concentração remanescente de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) (RUTHVEN, 1984).

O gráfico construído a partir dos valores experimentais para  $q_e$  e  $C_e$  representa uma isoterma de adsorção. Posteriormente, a repetição dos testes de adsorção sob diferentes temperaturas constantes permite a elaboração de novos gráficos ( $q_e$  *versus*  $C_e$ ) e assim, verificar a influência da temperatura sobre o mecanismo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Desse modo, a Figura 7 apresenta cinco aspectos típicos para isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE; Smith; Harriot, 2001.

Conforme a Figura 7, isotermas com características côncavas são chamadas de favoráveis, apresentando elevadas capacidades de adsorção, mesmo em baixas concentrações. Uma isoterma linear é tratada como irreversível, ocorre em situações em que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração presente no fluido, não demonstrando capacidade máxima para adsorção, tal comportamento é comum para baixas concentrações na qual a “hipótese da diluição infinita” se aplica. Por fim, isotermas que apresentam aspectos convexas são denominadas desfavoráveis, devido à sua capacidade reduzida de retenção do adsorbato em baixas concentrações. Este tipo de isoterma é incomum, porém necessária para compreensão de mecanismos de regeneração, ou seja, a dessorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984). A vantagem de se utilizar esse tipo de metodologia

para análise de uma operação de adsorção está associada à possibilidade de realizar diferentes interpretações físicas dos parâmetros dos modelos. Dessa forma foram desenvolvidos modelos para isotermas tais como de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins, entre outros (FOO; HAMEED, 2010).

#### 4.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção gás-sólido em carvão ativado (LANGMUIR, 1918), sendo tradicionalmente utilizada para comparação entre bioissorventes. Esse modelo assume que apenas uma monocamada de adsorvato fica retida sobre a superfície do sólido, o qual interage com um número fixo e finito de sítios, homogêneos (idênticos) e equivalentes energeticamente, sem interação entre as moléculas do adsorvato (FOO; HAMEED, 2010). De acordo com Rangabhashiyam *et al.* (2014) essa isoterma é a mais utilizada para descrição de modelos de adsorção de poluentes em solução líquida e para isso, deve assumir as seguintes hipóteses: (1) adsorção em monocamada; (2) adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos; (3) uma vez ocupado um sítio, nenhum outro poluente irá ocupá-lo; (4) a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos sítios; (5) as forças intermoleculares decaem rapidamente com a distância; (6) o adsorvente possui uma capacidade finita de retenção; (7) o adsorvente é estruturalmente constante e (8) não há interações entre as moléculas vizinhas.

Graficamente, o comportamento de adsorção descrito pelo modelo de Langmuir, verifica-se um platô que representa a saturação da superfície adsorvente, já que uma vez ocupado ocupados um sítio todos os sítios disponíveis na superfície do carvão, não ocorre mais adsorção de outras moléculas mesmo estando disponíveis na fase fluida (FOO; HAMEED, 2010). Matematicamente, essa isoterma é representada pela Equação 1.

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

Em que  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  representa a capacidade de cobertura da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $K_L$  é a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

#### 4.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo que, geralmente, empregado na descrição de sistemas de adsorção em multicamadas, com uma distribuição não uniforme e de afinidade não homogênea sobre a superfície do adsorvente. Essa isoterma é aplicada para sistemas heterogêneos e de adsorção reversível, em especial para aqueles com compostos orgânicos ou com espécies altamente interativas com carvão ativado (FREUNDLICH, 1906). Ela é representada pela Equação 2:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante da isoterma de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ),  $n$  representa a heterogeneidade do sistema e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

Esse modelo implica que a energia de adsorção diminui exponencialmente na etapa final de adsorção. O parâmetro  $n$  apresenta um valor entre 0 e 1, apresentando uma maior heterogeneidade conforme o valor se aproxima de zero. Se o valor de  $(1/n)$  é igual a 1, o comportamento da isoterma é linear (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014), descrita desta forma, pela Lei de Henry.

#### 4.3.3 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A isoterma de equilíbrio BET consiste em um modelo fenomenológico versátil, sendo adequado na representação de diferentes fenômenos de adsorção, pois apresenta aplicação generalizada na determinação da área de superfície e distribuição de tamanho dos poros de adsorventes e catalisadores. Inicialmente, foi

desenvolvida para descrever equilíbrio em sistemas gás-sólido e para utilização em sistemas sólido-líquido foram desenvolvidas algumas modificações (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938).

Em sistemas gasosos, a isoterma de BET se destaca na sua aplicação difundida na determinação da área superficial e distribuição e tamanho dos poros de materiais adsorventes e catalisadores (EBADI; MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009). No entanto, diversos sistemas em fase líquida podem apresentar comportamento de adsorção em multicamada, dependendo das condições operacionais, devido à possibilidade de interação entre o adsorbato em solução e outras moléculas previamente adsorvidas. A isoterma de BET é representada matematicamente pela Equação 3, sendo que na situação de adsorção em monocamada se reduz à isoterma de Langmuir (Equação 1).

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L C_e)]} \quad (3)$$

Em que,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as concentrações do soluto nas fases líquida e sólida, respectivamente;  $q_m$  a quantidade de soluto adsorvido nos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (i.e. monocamada superficial) ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_S$  a constante de equilíbrio de adsorção na monocamada ( $\text{L mol}^{-1}$ ); e  $K_L$  a constante de equilíbrio de adsorção em multicamada ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

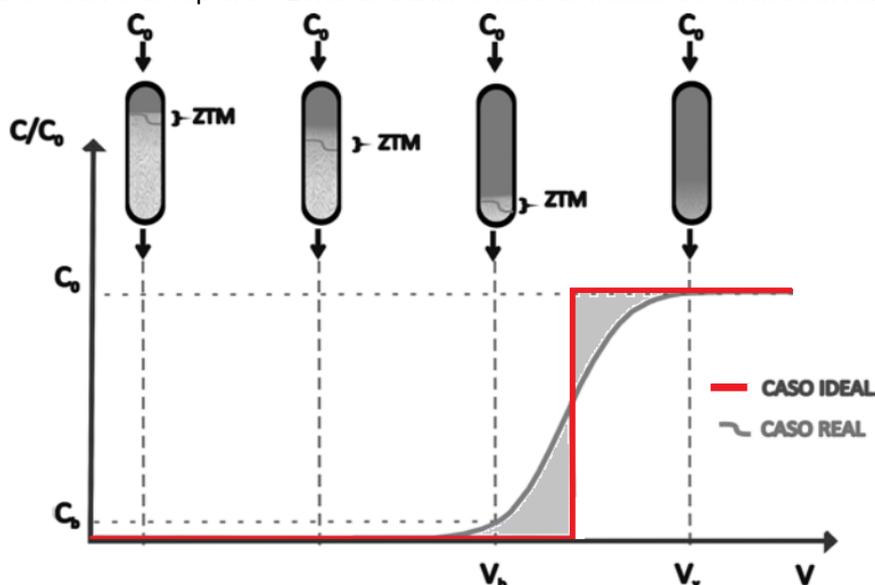
#### 4.4 Adsorção em Leito Fixo

Um sistema convencional de adsorção em leito fixo é constituído por uma coluna empacotada com o material adsorvente em que o fluido entra em contato com o sólido por meio de um bombeamento ascendente ou descendente. Conforme o avanço do procedimento, que decorre a uma vazão constante, as concentrações do poluente nas fases líquidas e sólidas mudam com o tempo e com a posição na coluna. Logo após o primeiro contato do fluido com o leito, acontece a maior parte da transferência de massa e adsorção, mas à medida que ele atravessa a coluna, a concentração do sólido na fase móvel cai rapidamente. Após um curto período de tempo, a parte inicial do leito está quase saturada e então, a zona de transferência de massa (ZTM) desloca e passa a ocorrer em um ponto mais avançado da coluna –

esse regime se repete até que toda a coluna esteja completamente preenchida (GEANKOPLIS, 1993).

Para avaliação do comportamento dinâmico da coluna, um gráfico da concentração do adsorvato em função do tempo, volume de líquido tratado ou volume do leito gera uma curva de ruptura. O ponto de ruptura ( $C_b$ ) é definido como o momento em que o soluto começa a ser identificado no fluido que saía da coluna e, em geral, ele representa 5% da concentração inicial ( $C_0$ ). No entanto, este valor é convencionalizado, sendo necessário para fins práticos considerar os valores máximos permitidos do poluente pela legislação. Em um caso ideal, onde não há resistências à transferência de massa, o ponto de ruptura ocorre instantaneamente, o que significa que o tempo de ruptura seria igual o tempo de saturação, em que graficamente apresenta uma função degrau. Como é apresentado na Figura 8, a curva da concentração em função do volume tratado, é caso um real, pois fatores como o mecanismo no processo de adsorção, o equilíbrio da adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura da coluna caracterizam, dentre outros, o comportamento da ZTM, que se apresenta de forma sigmoideal (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012; SAUSEN, 2017).

**Figura 8** - Curva de ruptura e zona de transferência de massa de coluna em leito fixo.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014.

A ZTM, representada pela região hachurada na Figura 8, estará localizada entre a seção da coluna que está saturada e a seção em que o adsorvente ainda não

saturou. Ou seja, essa área representa a fração do leito que não é efetivamente utilizada durante o tratamento por adsorção e quanto menor for a área dessa área, mais próximo de uma situação ideal será o comportamento da curva de ruptura, aumentando conseqüentemente a eficiência do processo (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SAUSEN, 2017). O cálculo dos valores da capacidade de adsorção no equilíbrio pelo balanço de massa segue o modelo da Equação 4, para experimentos em coluna de leito fixo:

$$q_{sat} = \frac{C_o Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_o}{m_{ads}} \quad (4)$$

Em que,  $q_{sat}$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio retida na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_o$  é a concentração do adsorbato na solução de alimentação ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão volumétrica de alimentação ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente empacotada no leito em base seca (g),  $C_t$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_L$  é o volume do leito (L),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (valor adimensional) e  $t_t$  é o tempo total de operação para a saturação do leito (min).

O procedimento em leito fixo possui algumas vantagens sobre modo de operação em batelada, como o fato de ser frequentemente mais econômico, apresentar a possibilidade de tratar elevados volumes, permite o emprego de sistemas contínuos de tratamento, apresenta uma maior força-motriz para o processo de transferência de massa (devido à concentração de alimentação ser mantida em um valor elevado) e sua configuração é mais eficaz em grandes escalas e ciclos de adsorção-dessorção – o que permite um uso mais eficiente do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Desta forma, sistemas de adsorção em leito fixo são amplamente empregados no tratamento e recuperação de substâncias poluentes tanto em fase líquida quanto gasosa. Esse processo é mais complexo que operações em batelada pois, além de instável, as resistências durante a transferência de massa e dinâmica do sistema determinam a eficiência do processo (GEANKOPLIS, 1993).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O antibiótico ciprofloxacina (CIP) foi o composto analisado nos experimentos de adsorção pelo carvão ativado do pseudocaule da bananeira, pois é um poluente emergente que gera resíduos que acabam por contaminar sistemas hídricos, em razão de ser um fármaco de elevado consumo. Para os procedimentos experimentais, todos os reagentes e produtos químicos que foram empregados, eram de grau de pureza analítico (PA).

### 5.1 Materiais e reagentes

#### 5.1.1 Carvão ativado

O carvão a ser utilizado nos testes de adsorção (também denominado de CA-PCB) foi produzido por meio da ativação química da biomassa precursora, o pseudocaule da bananeira (PCB), pela ação de um agente ativante salino, o cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ). Para isso, 5 g da biomassa foram impregnados com a solução do agente ativante, na concentração igual a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , por 6 horas na proporção 1:4 ( $m_{\text{precursor}}/m_{\text{ativante}}$ ), sendo em seguida submetida a secagem em estufa convectiva a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  até massa constante. Posteriormente, a biomassa foi submetida à pirólise em forno com atmosfera controlada (Forno FIVE PQ 10P – EDG), sendo a vazão de  $\text{N}_2$  igual a  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , com rampa de aquecimento (R) a  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e a temperatura de ativação foi mantida por 2 horas a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, foi feita a lavagem com ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em mesa agitadora, a 150 rpm por 6 horas, para solubilização das cinzas e desobstrução dos poros do carvão ativado (AHLERT *et al.*, 2016).

#### 5.1.2 Preparação das soluções da CIP

Cada amostra foi preparada com água destilada em diferentes concentrações, de acordo com a sua solubilidade. 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 de caminho óptico de 10 mm – como porta-amostra – onde o comprimento determinado característico da máxima absorbância do composto foi determinada em 270 nm (em que, segundo Sausen (2017),  $\lambda_{\text{máx}} = 272$

nm), por meio de uma varredura entre 200 a 800 nm. A relação entre a absorvância e a concentração foi obtida através da construção de uma curva de calibração, dentro do intervalo linear da lei de Lambert-Beer, apresentada em apêndice. O pH das soluções de alimentação foi ajustado igual a 4,0, com a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) (ambos a 0,1 mol L<sup>-1</sup>) com auxílio de pHmetro digital.

## 5.2 Caracterização do adsorvente

A caracterização do CA-PCB foi realizada em termos da sua granulometria, afim de qualificar suas partículas e padronizar o tamanho. Para tal, empregou-se as peneiras vibratórias da série Tyler, onde essas foram encaixadas no equipamento vibratório de modo a organizar uma coluna, onde abaixo da última peneira fica localizado um fundo (também chamado de panela) destinado a receber as partículas mais finas que atravessaram todas as peneiras. O tempo de peneiramento inicial foi de 25 minutos, seguido de tempos de 10 minutos, até que se atingisse massa constante nas peneiras. As peneiras utilizadas e suas aberturas estão presentes na Tabela 1.

**Tabela 1.** Peneiras utilizadas no experimento de análise granulométrica.

<b>Mesh</b>	<b>Abertura (mm)</b>
28	0,589
35	0,417
48	0,295
65	0,208
100	0,147
150	0,104

**Fonte:** Adaptado de GOMIDE, 1983.

Para determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente, aplicou-se o modelo do diâmetro médio de Sauter, exibido pela Equação 5.

$$\bar{D} = \frac{1}{\Sigma \left( \frac{\Delta\varphi}{\bar{d}_p} \right)} \quad (5)$$

Em que,  $\bar{D}$  é o diâmetro médio de Sauter (mm),  $\Delta\varphi$  é a fração mássica retida em cada peneira (%) e  $\bar{d}_p$  é o diâmetro médio das partículas em cada peneira (mm). O  $\Delta\varphi$  foi calculado pela Equação 6, após a obtenção dos dados experimentais.

$$\Delta\varphi = \left( \frac{M_i}{M} \right) \quad (6)$$

Em que  $M$  é a massa total da amostra (g), e  $M_i$  é a massa retida na peneira  $i$  (g).

Terminado o ensaio, as quantidades retidas em cada peneira utilizada e na peneira foram determinadas por pesagem e as frações retidas calculadas pela Equação 15.

O diâmetro médio de partícula é igual a média aritmética entre as aberturas das malhas das peneiras  $d_i$  e  $d_{i-1}$ , apresentado pela Equação 7.

$$\bar{d}_p = \left( \frac{(d_i) + (d_{i-1})}{2} \right) \quad (7)$$

O  $\bar{d}_p$  é o diâmetro médio das partículas (mm),  $d_i$  corresponde ao diâmetro da peneira que está sendo analisada e  $d_{i-1}$  o diâmetro da peneira anterior ( $i - 1$ ).

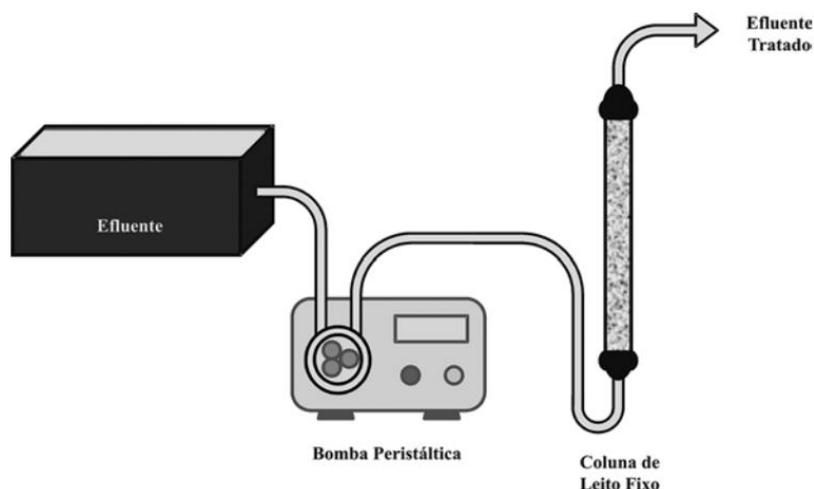
### 5.3 Experimentos de adsorção

Para os experimentos de adsorção da CIP nos carvões ativados foi instalado um sistema de coluna de leito fixo, visando o levantamento de dados experimentais que possibilitem um eventual *scale-up* do processo e operação contínua. As condições operacionais dos experimentos em coluna de leito fixo foram baseadas nos resultados obtidos dos trabalhos anteriores feitos em batelada nas condições operacionais otimizadas.

A coluna utilizada nos experimentos em leito fixo e curvas de ruptura possui 1,0 cm de diâmetro e 30 cm de altura, a qual é encamisada e conectada a um banho termostático para controle de temperatura, conforme ilustrado na Figura 9. A massa de carvão ativado foi empacotada na coluna, mantendo o fluxo da solução de CIP ascendente (para evitar compactação do leito), sob vazão de alimentação constante

( $Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$ ), que foi controlada por uma bomba peristáltica conectada na base da coluna e o pH, também foi mantido constante e igual a 4, ambos em todos os experimentos.

**Figura 9** - Esquematização do procedimento de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

As amostras do efluente foram coletadas na saída da coluna, em intervalos de tempo pré-definidos e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis para determinação da sua concentração na fase líquida. O processo de adsorção decorreu até que o sistema saturou, ou seja, as concentrações da CIP na entrada e saída do leito se igualaram. Para todos os ensaios, as quantidades de CIP adsorvida nos carvões ativados foram calculadas a partir da curva de ruptura experimental, empregando o balanço de massa apresentado na Equação 4.

Foram avaliadas diferentes condições experimentais para obtenção de dados de cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo. A concentração de alimentação foi avaliada nas faixas de 10, 50, 100, e 200  $\text{mg L}^{-1}$ , para obtenção dos dados de equilíbrio. Além disso, a altura do leito também foi avaliada, com variação de 5 cm para 9 cm, conseqüentemente, mudando a massa de carvão ativado utilizada para o empacotamento. E, finalmente, a influência da temperatura do sistema (T) foi investigada (30, 40 e 50  $^{\circ}\text{C}$ ), para avaliar sua influência sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção e para levantamento de dados termodinâmicos do sistema.

### 5.3.1 Cinética de adsorção

Com base nos resultados obtidos pelos experimentos de adsorção, foram construídas curvas de ruptura ( $C/C_0$ ) versus  $t$  (min), para cada condição experimental avaliada. A partir dessas curvas de ruptura, foram determinados os parâmetros de desempenho da coluna: o tempo total ( $t_t$ ), o tempo útil ( $t_U$ ), o tempo de ruptura ( $t_b$ ), o a altura útil do leito ( $H_U$ ), a zona de transferência de massa ( $ZTM$ ), a capacidade de saturação ( $q_{sat}$ ), capacidade útil ( $q_b$ ) e a eficiência do leito ( $\eta$ ). O tempo total é definido como proporcional à capacidade de máxima de adsorção do leito e a área total acima da curva de ruptura, até sua saturação, representa essa capacidade. 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 1, segundo a Equação 8.

$$t_t = \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

Em que  $t_t$  é o tempo equivalente a saturação do leito (min).

O tempo útil é definido como o tempo de operação da coluna percorrido até o ponto de ruptura ( $t_b$ ), apresentado pela Equação 9.

$$t_U = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

Em que,  $t_b$  é o tempo que caracteriza o ponto de ruptura (min).

A altura útil é o comprimento do leito utilizável até o ponto de ruptura, que corresponde ao tempo útil é calculada pela Equação 10.

$$H_U = \frac{t_U}{t_t} H_t \quad (10)$$

Em que  $H_t$  é a altura total da coluna (cm).

A zona de transferência de massa ( $ZTM$ ) é equivalente à altura não utilizável do leito e o cálculo é feito pela relação expressa na Equação 11.

$$H_t = H_U + H_{UNB} \quad (11)$$

Em que  $H_{UNB}$  é a altura não utilizável do leito (cm).

A capacidade útil ( $q_b$ ) da coluna é dada até o tempo de ruptura da coluna, representada pela Equação 12.

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (12)$$

Em que,  $q_b$  é capacidade útil da coluna ( $\text{mg g}^{-1}$ ), e  $t_b$  é o tempo de ruptura da coluna (min).

A eficiência do leito é calculada com base nos dados experimentais das curvas de ruptura e avalia a competência do leito de carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira para remover a ciprofloxacina de soluções aquosas. É demonstrada pela Equação 13.

$$\eta = \frac{q_b}{q_{sat}} 100 \quad (13)$$

Além disso, a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura, obtiveram-se dados de equilíbrio (sob diferentes concentrações experimentais), os quais foram interpretados pelas isotermas de adsorção, para determinação das condições de equilíbrio.

### 5.3.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção foi avaliado por meio de experimentos com diferentes concentrações de alimentação (10, 50, 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ ), dos quais foram obtidos dados da capacidade de saturação da CIP pelo CA. Os resultados de equilíbrio foram analisados ajustando-se a isoterma de Langmuir (Equação 1), através do Software OriginPro 8.5, com o propósito de melhor compreensão do processo de adsorção.

### 5.3.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Como faz parte da termodinâmica do processo computar informações sobre o fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança, caracterizando-o em relação a sua espontaneidade (endotérmico ou exotérmico), é preciso calcular os parâmetros relacionados à energia de Gibbs. Assim, a partir das curvas de ruptura sob diferentes temperaturas, foram determinados os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo, para investigar a influência da temperatura sobre o processo de adsorção, bem como para entender as características e o mecanismos associados ao processo. Partindo disso, para uma dada temperatura no processo de adsorção, a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) é expressa pela Equação 14.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} + T\Delta S_{ads} \quad (14)$$

Em que,  $\Delta H_{ads}$  é a variação da entalpia do processo de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S_{ads}$  é a variação da entropia ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), ambas no processo de adsorção e  $T$  é a temperatura absoluta (K). Assim, para determinar a variação da entalpia e da entropia, utilizou-se a Equação 15.

$$\ln K_{ads} = \left( \frac{\Delta S_{ads}}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right) \quad (15)$$

Em que  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $R$  é a constante ideal dos gases (o valor utilizado foi  $8,3144621 \text{ J K}^{-1}$ ). A forma linearizada da Equação 6 permite a construção gráfica ( $K_{ads}$ ) *versus* ( $1/T$ ), que por meio os coeficientes angular e linear, determinou-se  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta H_{ads}$ .

Para designar a constante do equilíbrio, assumiu diluição infinita e assim o cálculo pode ser feito em termos de constante de distribuição ( $K_d$ ), expressa pela Equação 16.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

Em que  $K_d$  é a constante de distribuição associada às concentrações da CIP em equilíbrio no sistema sólido-líquido ( $L g^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção da CIP ( $mg g^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio da CIP na fase líquida a uma dada temperatura ( $mg L^{-1}$ ).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados obtidos é dividida em duas seções, a primeira para a caracterização física do carvão ativado produzido a partir do pseudocaulé da bananeira. E a segunda para os estudos em coluna de leito fixo, que englobam cinética de adsorção (pela influência da concentração de alimentação), equilíbrio de adsorção, termodinâmica desta operação unitária e também avaliação da influência da massa de CA empregada no empacotamento da coluna, bem como comparação com carvão comercial.

### 6.1 Caracterização do adsorvente

Os resultados obtidos a partir do estudo da caracterização granulométrica do CA-PCB, de massa retida de CA após equilíbrio, a abertura de cada peneira, fração mássica retida em cada peneira após o equilíbrio e o diâmetro médio de partícula em cada peneira são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados experimentais obtidos de massa de adsorvente retido nas peneiras e análise granulométrica diferencial.

<b>Mesh</b>	<b>Massa retida de CA (g)</b>	<b>Abertura (mm)</b>	<b><math>\Delta\varphi</math> (g<sub>acumulado</sub>/g<sub>total</sub>)</b>	<b><math>\bar{d}_p</math> (mm)</b>
<b>28</b>	2,03	0,589	0,1599	0,711
<b>35</b>	3,97	0,417	0,3128	0,503
<b>48</b>	2,03	0,295	0,1599	0,356
<b>65</b>	1,77	0,208	0,1395	0,2515
<b>100</b>	0,62	0,147	0,0488	0,1775
<b>150</b>	0,01	0,104	0,0008	0,1255
<b>Fundo (panela)</b>	2,26	-	0,1781	0,052
<b>Massa total (g)</b>	12,69	-	-	-

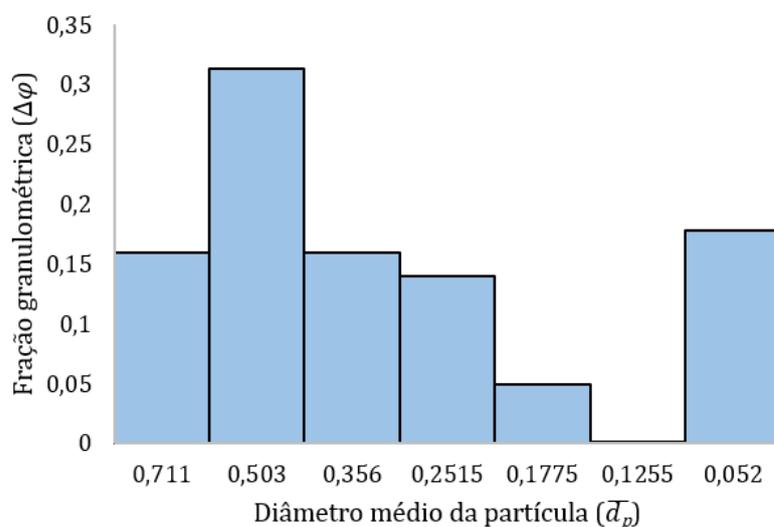
Fonte: Autor, 2019.

A partir dos dados de massa e abertura das peneiras, foi possível calcular a fração granulométrica ( $\Delta\varphi$ ) e o diâmetro médio da partícula  $\bar{d}_p$ , (determinados a partir

das Equações 6 e 7, respectivamente) do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira em cada peneira, os quais são apresentados na Tabela 2

A partir dos dados de análise granulométrica expostos na Tabela 2, foi elaborado o histograma (Figura 10), o qual permite um estudo da distribuição de tamanho das partículas do adsorvente, bem como o intervalo de variação dos diâmetros.

**Figura 10** - Histograma de distribuição granulométrica do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira.



Fonte. Autor, 2019.

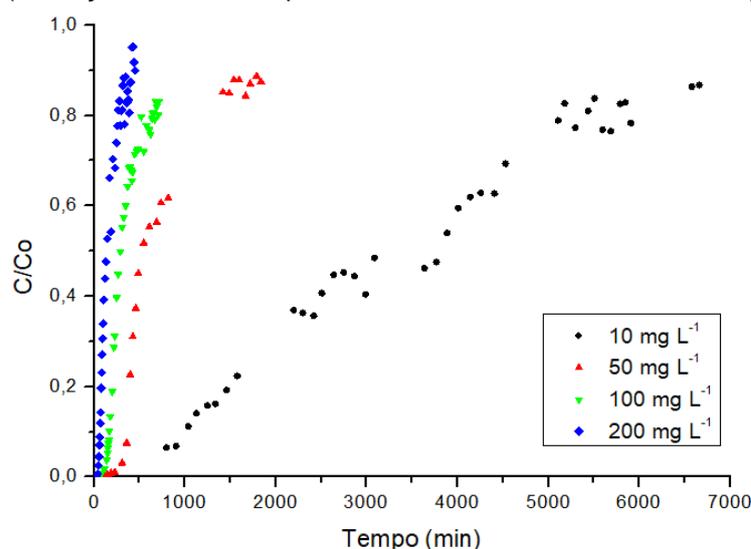
A partir da análise do histograma, é possível verificar uma significativa heterogeneidade entre as partículas do carvão ativado, sendo que maior concentração das partículas ( $\Delta\phi \approx 31\%$ ) possui diâmetro médio igual a 0,503 mm, apresentando um comportamento relativamente normal em torno deste valor. Além disso, uma quantidade expressiva de partículas de pequena dimensão (“finos”), com diâmetro em torno de 0,052 mm, também foi observada para o carvão ( $\Delta\phi \approx 18\%$ ). A Equação 5 foi utilizada para determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente e o valor encontrado para o diâmetro de Sauter ( $\bar{D}$ ) foi igual a 0,469 mm.

## 6.2 Experimentos de adsorção em leito fixo

### 6.2.1 Cinética de adsorção

O estudo da capacidade de adsorção da CIP por CA-PCB em colunas de leito fixo permitiu a identificação da eficácia de remoção da CIP solúvel, a quantidade máxima que esse poluente pode ser adsorvido pelo sistema e a possibilidade de operação em sistema contínuo. Para isso avaliou-se diferentes concentrações da solução de alimentação, as quais são apresentadas na Figura 11, pelas suas respectivas curvas de ruptura.

**Figura 11** – Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100, e 200 mg L<sup>-1</sup>. (Condições: T = 30 °C, pH = 4,0, H<sub>leito</sub> = 5 cm e Q = 3 mL min<sup>-1</sup>).



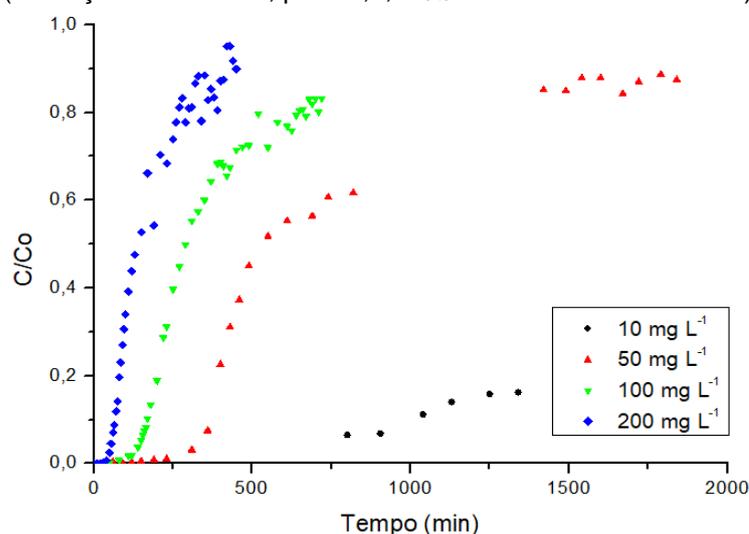
Fonte: Autor, 2019.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a concentração inicial da solução a ser tratada é um fator que permite avaliar o tempo de serviço da coluna em que, quanto maior for a concentração inicial de adsorvato, mais rapidamente a coluna irá se saturar e conseqüentemente menor será o tempo de serviço da mesma, além disso, a concentração pode influenciar na eficiência da coluna devido à cinética e mecanismos de transferência de massa, bem como no tempo de residência na fase fluída da coluna. Tal fato é evidenciado pelos dados apresentados na Figura 10, onde o tempo de experimento para concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> é muito maior que os outros.

Devido a essa elevada diferença entre os tempos dos experimentos, os dados das concentrações mais elevadas (50, 100, 50 e 200 mg L<sup>-1</sup>) exibidos na Figura 11 ficaram visualmente acumulados no início do gráfico, o que prejudica a interpretação das curvas de ruptura. Portanto, para facilitar a comparação entre as diferentes concentrações de alimentação, e visualização das curvas, a Figura 10 foi novamente representada por meio de um detalhe compreendido na região de tempo característico das demais curvas, resultando nos gráficos apresentados pelas Figuras 12 e 13.

**Figura 12** – Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>.

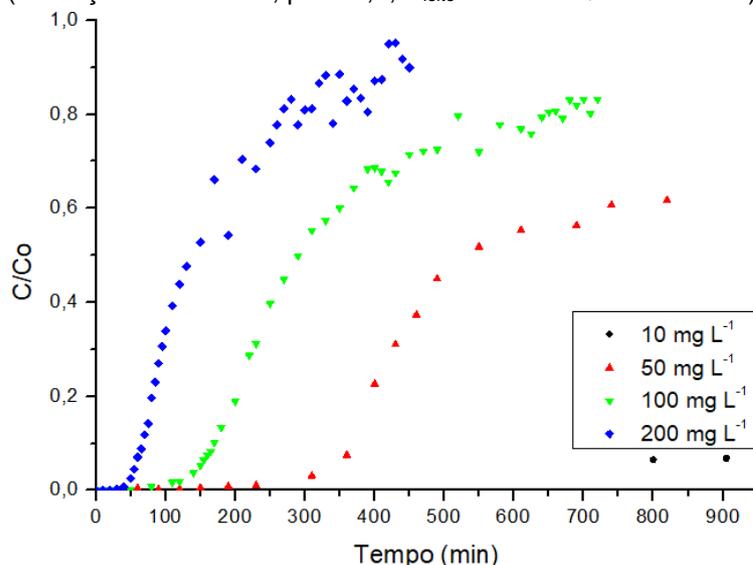
(Condições: T = 30 °C, pH = 4,0, H<sub>leito</sub> = 5 cm e Q = 3 mL min<sup>-1</sup>).



Fonte: Autor, 2019.

**Figura 13** - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB em colunas de leito fixo para as concentrações 10, 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>.

(Condições: T = 30 °C, pH = 4,0, H<sub>leito</sub> = 5 cm e Q = 3 mL min<sup>-1</sup>).



Fonte: Autor, 2019.

Pela Figura 12, é possível observar com melhor clareza o formato sigmoidal da curva de ruptura de concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e a Figura 13 permite evidenciar o mesmo formato para as demais concentrações, de 100 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse formato apresentado pelas curvas de ruptura é esperado, devido a formação da ZTM – parte da altura da coluna que não é utilizável – devido ao comportamento não ideal do leito associado às resistências à transferência de massa na coluna. Constata-se também, pelas Figuras 12 e 13, que quanto maior for a concentração, mais inclinado é o perfil da curva e mais próximo da idealidade (formato degrau). Nascimento *et al.* (2014) explica tal comportamento, pois, como a curva de ruptura reflete a forma da ZTM, quanto mais aberto o formato da curva, maior é a resistência na transferência de massa, ou seja, maior o tempo para ZTM se deslocar ao longo da coluna e maior o tempo para atingir a saturação. À medida que a resistência a transferência de massa diminui, a curva torna-se mais fechada e mais rapidamente a coluna atinge a saturação. Também para o mesmo autor, a vazão de alimentação, o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a concentração do soluto na solução e a altura do leito adsorvente coadjuvam na forma que a curva de ruptura assume.

Em todos experimentos avaliados neste item, a vazão de alimentação, a massa de carvão ativado empregada, temperatura do banho e o pH da solução de alimentação, permaneceram com os valores inalterados,  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0,75 \text{ g}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $4,0$ , respectivamente.

A partir dos dados expressos nas curvas de ruptura (Figuras 11, 12 e 13), foi possível determinar os parâmetros operacionais envolvidos no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo – tempo total ( $t_t$ ), tempo de ruptura ( $t_b$ ), altura útil ( $H_U$ ) e não útil ( $H_{UNB}$ ) do leito, capacidade de adsorção ( $q_{sat}$ ), capacidade útil ( $q_b$ ) e eficiência da coluna ( $\eta$ ) – para cada concentração, denotados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros de performance das curvas de ruptura da adsorção da CIP pelo CA-PCB.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$t_t$ (min)	$t_b$ (min)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_{sat}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_b$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
10	3505,89	1073,90	1,53	3,47	135,91	41,63	30,63
50	809,24	272,76	1,69	3,31	151,33	51,01	33,70
100	371,15	87,55	1,18	3,82	143,35	33,81	23,60
200	185,12	35,74	0,97	4,03	140,30	28,21	20,11

Fonte: Autor, 2019.

A concentração inicial de CIP é o parâmetro determinante sobre o tempo de operação da coluna. Como observado nos resultados da Tabela 3, quanto maior for a concentração de alimentação do adsorvato, mais rápido a coluna satura, ou seja o tempo total do experimento é menor.

O tempo de ruptura foi considerado o tempo em que a concentração de CIP na saída deixou de ser nula, considerando que antibióticos podem apresentar efeitos nocivos ao ambiente e à saúde humana, bem como devido à ausência de legislação vigente para estes compostos no Brasil. Para padronização dos cálculos dos parâmetros, considerou-se o mesmo valor para todos experimentos. Apesar do Brasil não possuir legislação para esse medicamento, a União Europeia define essa concentração máxima aceitável para CIP sendo igual a 89 ng L<sup>-1</sup> (EUROPEAN UNION, 2018), todavia a técnica analítica (UV-Vis) utilizada neste trabalho não possui sensibilidade suficiente para determinar valores de concentração tão baixos, sendo, portanto, utilizado o valor de concentração igual a 1 mg L<sup>-1</sup>. Assim, o menor  $t_b$  avaliado foi para a maior concentração analisada (200 ppm), como esperado

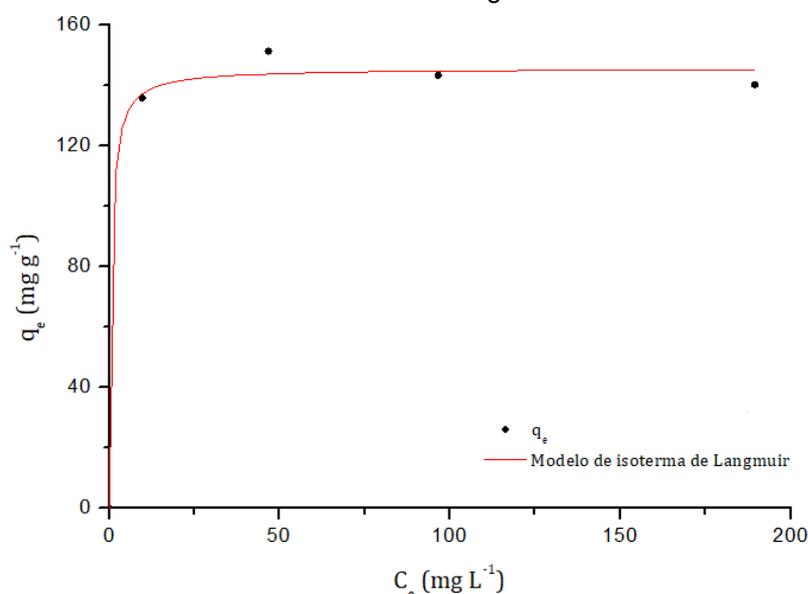
O trabalho desenvolvido por Carabineiro *et al.* (2011) mensurou a capacidade de adsorção da CIP em carvão ativado, xerogel de carbono e nanotubos de carbono como adsorventes, a maior capacidade obtida dos processos em batelada, para o carvão ativado comercial (do tipo NORIT C-GRAN NC01-125) foi de 230 mg g<sup>-1</sup>. Já Jalil *et al.* (2017) utilizou argilas pilarizadas como material adsorvente para remoção da ciprofloxacina em batelada, obtendo um valor máximo igual a 122,1 mg g<sup>-1</sup>. Os dados da Tabela 3 revelam elevados valores para capacidade de adsorção ( $q_{sat}$ ), sendo o maior para concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, atingindo um valor de 151,33 mg de CIP por grama de carvão ativado, o que indica que o carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira possui elevado potencial como material adsorvente para

remoção da CIP. Especialmente, considerando-se que os materiais adsorventes empregados nos trabalhos citados são extremamente nobres e de custo de produção elevado, ao passo que o carvão ativado produzido neste trabalho emprega um precursor renovável e residual, bem como um processo simples de carbonização e ativação e, mesmo assim, alcançando resultados similares de capacidade de adsorção.

### 6.2.2 Equilíbrio de adsorção

Os dados necessários para determinação do equilíbrio foram obtidos através dos experimentos com variações na concentração de alimentação da CIP (10, 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup>) para uma massa de carvão ativado igual a 0,75 g e demais parâmetros temperatura, pH e vazão de alimentação com valores iguais a 30 °C, 4,0 e 3,0 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção, na condição de saturação da coluna, a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) do adsorvente foi determinada, para todas concentrações de alimentação avaliadas. A partir dos dados experimentais elaborou-se o gráfico ( $q_e$ ) *versus* a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ). Posteriormente, pela modelagem com a isoterma de Langmuir, a relação  $q_e$  *versus*  $C_e$  fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira. O gráfico gerado para as isotermas é apresentado na Figura 14.

**Figura 14** - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção da CIP pelo CA-PCB e ajuste do modelo de isoterma de Langmuir.



Fonte: Autor, 2019.

Pela forma do modelo de isoterma ajustado, em comparação com a Figura 7, indica que a adsorção da CIP pelo carvão ativado do pseudocaule da bananeira é um processo extremamente favorável e com elevada capacidade de adsorção, ou seja, mesmo em concentrações baixas de CIP na fase líquida, obtêm-se elevadas capacidades de adsorção. Observa-se ainda uma tendência a saturação dos sítios ativos, relacionados à adsorção em monocamada sobre a superfície do adsorvente (aproximadamente em 150 mg g<sup>-1</sup>). Na Tabela 4 são apresentados os valores calculados para os parâmetros da isoterma de Langmuir.

**Tabela 4.** Valores estimados para os parâmetros das isotermas de adsorção a partir dos dados experimentais da adsorção da CIP em CA-PCB.

Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	145,63 ± 3,59
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,667 ± 1,443
	$R^2$	0,993

Fonte: Autor, 2019.

Segundo os dados apresentados na Tabela 4, a isoterma de Langmuir representou adequadamente o comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção da CIP pelo carvão ativado. O modelo de Langmuir está associado à processo de adsorção em monocamada sobre a superfície do adsorção com um número fixo e

finito de sítios homogêneos e equivalentes energeticamente. A partir desse modelo é possível também identificar a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) do CA-PCB, sendo igual a 145,63 mg g<sup>-1</sup> e um valor para constante de afinidade de Langmuir ( $K_L$ ) igual a 1,667 L mg<sup>-1</sup>. O valor da capacidade máxima de adsorção varia de acordo com fatores como características físicas do CA-PCB, variáveis do processo (temperatura e vazão de alimentação), química da CIP e condições da solução (concentração de alimentação e pH) (DOTTO *et al.*, 2011). Ainda, pelo ajuste desse modelo, é possível pressupor que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, além de cada sítio comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Sausen (2017) avaliou a remoção da CIP de soluções aquosas utilizando a resina catiônica Supergel™ SGC650H empacotada em coluna de leito fixo, obtendo um valor da constante de afinidade de Langmuir ( $K_L$ ) igual a 1,93 L mg<sup>-1</sup> e 510,64 mg g<sup>-1</sup> para capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) da resina. Silva (2015) avaliou diferentes materiais adsorventes na adsorção da CIP, obtendo os maiores valores para sílica-gel, com ( $q_{max}$ ) e ( $K_L$ ) iguais a 135,135 mg g<sup>-1</sup> e 0,013 L mg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Comparando-se estes valores com os do presente trabalho, observa-se uma capacidade máxima de adsorção inferior aos resultados obtidos por Sausen (2017), no entanto, deve-se ressaltar que o autor empregou uma resina de elevado valor comercial, enquanto neste trabalho utilizou-se um carvão ativado produzido por material de origem residual e renovável. Apesar disso, os valores de afinidade foram similares, indicando que o carvão ativado possui uma elevada afinidade pela CIP.

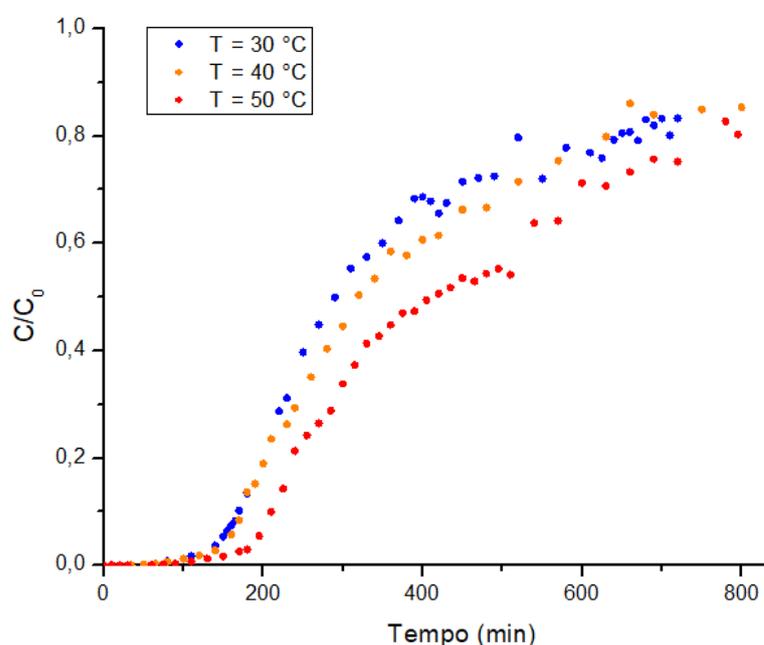
Em comparação aos resultados obtidos por Silva (2015), verifica-se uma capacidade de adsorção similar e afinidade consideravelmente superior à sílica-gel para adsorção da CIP.

Deve-se ressaltar que o processo de adsorção é extremamente específico para um determinado sistema adsorvente-adsorbato, de forma que tanto propriedades texturais quanto propriedades químicas superficiais do adsorvente, bem como condições operacionais (e.g. T, pH, nível de agitação, etc) podem influenciar a performance de adsorção.

### 6.2.3 Influência da temperatura – avaliação termodinâmica

As curvas de ruptura para os experimentos com variação na temperatura (30, 40 e 50 °C) da adsorção da CIP por CA-PCB são apresentados na Figura 15. Pela avaliação desses dados, é perceptível a grande influência da temperatura sobre a operação de adsorção, principalmente sobre o tempo de ruptura.

**Figura 15** - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB de leito fixo para diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C).  
(Condições:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,0$ ,  $H_{\text{leito}} = 5 \text{ cm}$  e  $Q = 3 \text{ mL min}^{-1}$ ).



Fonte. Autor, 2019.

A partir dos experimentos de curva de ruptura, para diferentes temperaturas, foram calculados os parâmetros de performance do leito, expostos na Tabela 5.

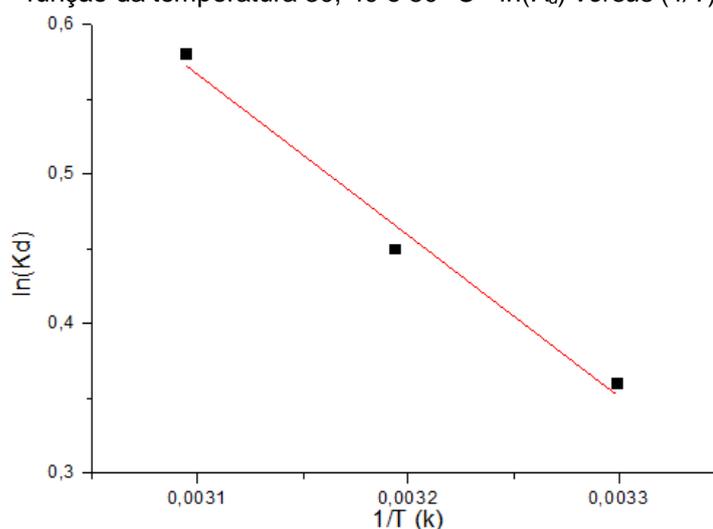
**Tabela 5.** Parâmetros do estudo de variação da temperatura na adsorção da CIP por CA-PCB em colunas de leito fixo.

$T$ (°C)	$t_t$ (min)	$t_b$ (min)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_{sat}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_b$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\eta$ (%)
30	371,15	79,84	1,08	3,92	143,35	30,84	21,51
40	400,26	99,65	1,24	3,76	156,83	39,05	24,90
50	465,71	129,58	1,39	3,61	178,72	49,73	27,82

Fonte. Autor, 2019.

A partir dos valores apresentados pela Tabela 5, verificou-se uma evidente melhoria da capacidade adsorvente do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira na ciprofloxacina em função da temperatura. Ou seja, como esta operação é favorecida pelo aumento da temperatura, indica que é um processo endotérmico. Assim, para avaliar as características das variações energéticas do processo, foram calculados os parâmetros termodinâmicos dos experimentos de adsorção da CIP no CA-PCB. Para o cálculo da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), realizou-se inicialmente a determinação da variação a entalpia e da entropia, as quais são dependentes da construção gráfica apresentada na Figura 16, em que o ajuste linear foi realizado a partir da Equação 14.

**Figura 16** - Ajuste linear a partir da linearização dos dados das constantes de distribuição ( $K_d$ ) em função da temperatura 30, 40 e 50 °C -  $\ln(K_d)$  versus ( $1/T$ ).



Fonte: Autor, 2019.

Assim, a partir da equação do gráfico apresentado na Figura 16 e a Equação 16, foram calculados a variação da entropia ( $\Delta S_{ads}$ ) e da entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ). Após o cálculo desses parâmetros, pela Equação 15 foi determinado o valor para energia livre de Gibbs, os resultados calculados são demonstrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros termodinâmicos avaliados para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

<b>Temperatura</b> (°C)	<b><math>\Delta H_{ads}</math></b> (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b><math>\Delta S_{ads}</math></b> (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	<b><math>\Delta G_{ads}</math></b> (kJ mol <sup>-1</sup> )
30			-18,8108
40	8,96133	0,03249	-19,1357
50			-19,4606

Fonte: Autor, 2019.

Os valores negativos da energia de Gibbs indicam que o processo é espontâneo e favorável, e são favorecidos pelo aumento da temperatura, devido ao aumento do seu valor (em termos absolutos) com a temperatura.

Observa-se ainda, que o valor da entalpia foi positivo, indicando que o processo é endotérmico, conforme mencionado anteriormente. Além disso, o valor de entalpia foi de 8,96 kJ/mol indicando um processo de fisissorção, pois  $\Delta H_{ads} < 40$  kJ mol<sup>-1</sup>. Ou seja, as interações moleculares associadas ao processo são essencialmente de natureza física e não necessariamente ligações químicas efetivas ocorrem no processo. A natureza física do processo pode ser também confirmada pelos valores de energia livre de Gibbs, sendo que todos os valores foram inferiores à 20 kJ mol<sup>-1</sup> (ÇELEKLI *et al.*, 2012). Desta forma, verifica-se que o processo de adsorção da ciprofloxacina pelo carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira apresenta caráter endotérmico e natureza física.

Dentre as interações moleculares que poderiam estar associadas ao mecanismo de adsorção para o sistema CIP/CA-PCB, destacam-se interações do tipo van der Waals e empilhamento pi-pi (“ $\pi$ - $\pi$  stacking”), para a estrutura apolar e aromática comumente observada na matriz carbonácea de carvões ativados; além de interações hidrofílicas e hidrofóbicas, interações de hidrogênio e interações eletrostáticas. No entanto, tais interações são fortemente afetadas por condições operacionais, de forma que a definição específica das interações relevantes ao processo requer caracterizações analíticas como, por exemplo, espectrofotometria no infravermelho.

#### 6.2.4 Influência da massa do adsorvente

A quantidade de massa do carvão ativado utilizado para empacotar a coluna de leito fixo, conseqüentemente alterando-se a altura do leito, foi estudada para avaliar sua influência sobre o processo de adsorção da CIP. Todos os outros parâmetros, temperatura, concentração inicial e pH foram mantidos constantes e iguais a 30 °C, 100 mg L<sup>-1</sup> e 4,0, respectivamente. Os dados obtidos estão expressos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros do estudo de variação da massa de carvão ativado para empacotamento da coluna de leito fixo.

<b>Massa de CA (g)</b>	<b>H<sub>leito</sub> (cm)</b>	<b>t<sub>t</sub> (min)</b>	<b>t<sub>b</sub> (min)</b>	<b>q<sub>sat</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>b</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>η (%)</b>
0,75	5	371,15	87,55	143,35	33,81	23,59
1	9	994,55	354,39	190,96	68,045	35,63

**Fonte:** Autor, 2019.

A partir da comparação dos valores apresentados na Tabela 7, percebe-se que o aumento da altura do leito melhora significativamente a capacidade de adsorção, a capacidade útil e a eficiência do leito. Ou seja, a quantidade de massa de adsorvente utilizada no empacotamento tem influência sobre o desempenho da coluna durante o processo de adsorção e conseqüentemente também aumenta os valores do tempo total e o de ruptura, comportamento esperado, já que existem uma quantidade maior de sítios ativos disponíveis. Entretanto, além disso, a eficiência aumenta com maiores alturas de leito, devido à maior proporção de tempo útil em relação ao tempo total de operação da coluna, bem como devido à efeitos hidrodinâmicos. Para leitos de pequena dimensão, os efeitos dispersivos (e.g. dispersão radial) são expressivos, prejudicando a performance da coluna, desviando-se do comportamento ideal relacionado com a uniformidade do perfil de concentração no leito.

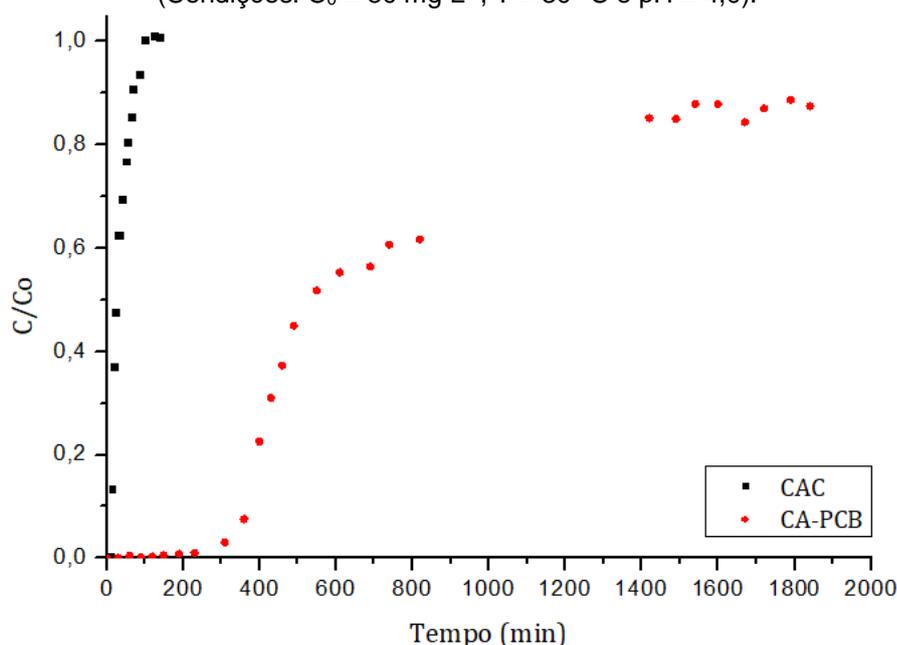
Apesar dos baixos valores de eficiência observado para essas condições operacionais, a eficiência da coluna pode ser melhorada pelo aumento da altura do leito e conseqüente quantidade de massa de adsorvente. O estudo de Sausen *et al.* (2018) avaliou diferentes alturas para o leito fixo empacotado com a resina SGC650H (entre 1,9 cm e 38 cm), na remoção de CIP e concluiu que a eficiência aumenta assintoticamente com o aumento da altura do leito. Nesse sentido, um pequeno

aumento da altura do leito aumenta significativamente a eficiência, à medida que para elevados valores de massa empregada, os valores de eficiência se tornam equivalentes e representam um valor limite para  $\eta$ .

### 6.2.5 Comparação com carvão comercial

As condições empregadas neste experimento (temperatura, concentração de alimentação e pH) com carvão ativado comercial (CAC) vegetal de dendê e carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira (CA-PCB) foram as mesmas e iguais a 30 °C, 50 mg L<sup>-1</sup> e 4,0, respectivamente, em ambos experimentos, com exceção da massa de adsorvente empregada no empacotamento da coluna (1 g para CAC e 0,75 g para o CA produzido a partir do pseudocaule da bananeira) e da vazão de alimentação (4 mL min<sup>-1</sup> para CAC e 3 mL min<sup>-1</sup> para CA produzido a partir do pseudocaule da bananeira). Para âmbito de comparação, a partir dos dados experimentais obtidos, foram elaboradas as curvas de ruptura, apresentadas na Figura 17.

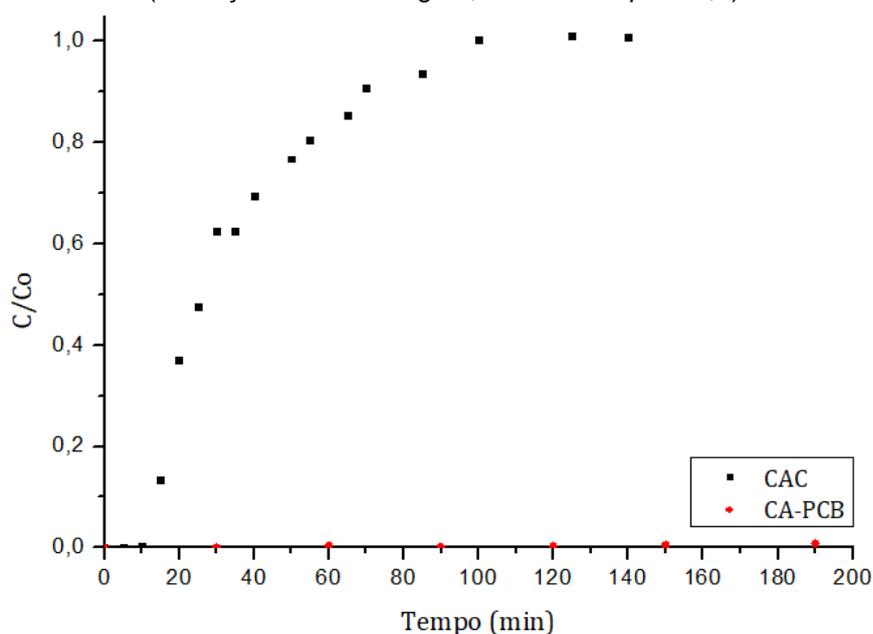
**Figura 17** - Curvas de ruptura da adsorção da CIP por CA-PCB (vermelho) e por CAC (preto) em colunas de leito fixo.  
(Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ °C}$  e  $\text{pH} = 4,0$ ).



Fonte: Autor, 2019.

Assim como no estudo da influência da concentração de alimentação, a Figura 17 foi novamente representada para melhor visualização e avaliação da curva de ruptura para o carvão ativado comercial, pela Figura 18.

**Figura 18** - Curvas de ruptura da adsorção da Ciprofloxacina por CA-PCB (vermelho) e por CAC (preto) em colunas de leito fixo. (Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 4,0$ ).



Fonte: Autor, 2019.

Neste sentido, pelas Figuras 17 e 18 foram determinados os parâmetros envolvidos no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo: tempo total, tempo de ruptura, altura útil e não útil do leito, capacidade de adsorção, capacidade útil e eficiência da coluna, para cada material adsorvente empregado, exibidos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros de performance da adsorção da CIP por carvão ativado comercial (CAC) e por carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira (CA-PCB) em colunas de leito fixo.

Adsorvente empregado	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$t_t$ (min)	$t_b$ (min)	$q_{sat}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_b$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\eta$ (%)
CAC	0,74	1,76	35,73	10,61	7,78	2,31	29,70
CA-PCB	1,68	3,32	809,24	272,76	151,33	51,01	33,70

Fonte: Autor, 2019.

Apesar das diferentes condições experimentais de vazão de alimentação e massa de carvão ativado utilizado para empacotar a coluna de leito fixo, pela análise da Tabela 8, fica evidente a melhoria de todos os parâmetros quando empregado o CA-PCB. Nessa lógica, a capacidade de adsorção para o CAC é quase 20 vezes inferior à encontrada para o carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira, evidenciando o potencial adsorptivo desse material para ciprofloxacina.

De maneira geral, no presente trabalho, foi possível verificar o potencial de aplicar o pseudocaule de bananeira como matéria-prima para a produção de carvões ativados, visando a sua aplicação no tratamento de poluentes emergentes como, por exemplo, a ciprofloxacina. Além disso, verificou-se por meio da avaliação das condições operacionais do processo de adsorção em modo operação em leito fixo características favoráveis de cinética e equilíbrio para este sistema adsorvente-adsorbato (CIP/CA-PCB).

## 7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos a partir dos experimentos de adsorção em leito fixo da ciprofloxacina pelos carvões ativados produzidos a partir do pseudocaule da bananeira, foi possível concluir:

- A concentração de alimentação e quantidade de massa de carvão ativado empregada no empacotamento da coluna influenciam sobre o tempo de operação da coluna (tempo de ruptura) e a eficiência de adsorção do leito;
- Elevadas capacidades de adsorção foram alcançadas (em torno de  $150 \text{ mg g}^{-1}$ ), bem como alta afinidade para o sistema CIP/CA-PCB;
- Comportamento de isoterma extremamente favorável, sendo os dados descritos melhor pelo modelo de isoterma de Langmuir, indicando comportamento de adsorção em monocamada, e superfície homogênea do CA, com sítios energeticamente equivalentes;
- Os parâmetros termodinâmicos evidenciaram um processo endotérmico, espontâneo e a adsorção ocorre por interações físicas (fisissorção) entre a CIP e o CA;
- Verificou-se uma capacidade de adsorção expressiva para o carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira quando em comparação com o carvão ativado comercial CAC (dendê);
- De maneira geral, verifica-se um elevado potencial para emprego do carvão ativado produzido a partir do pseudocaule da bananeira na remoção deste antibiótico de soluções aquosas, mesmo em baixas concentrações, o que evidencia a possibilidade de emprego desta metodologia, bem como deste material adsorvente, no tratamento em larga escala para este fármaco. Além disso, propõe-se que mais estudos sejam realizados no tratamento desses poluentes emergentes, bem como melhoria das metodologias já existentes.

## REFERÊNCIAS

AHLERT, P. *et al.* Preparação e ativação de carvões provenientes de fibras celulósicas no tratamento de corantes têxteis. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza - set. 2016.

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p.2661-2667, jan. 2007. Springer Nature.

BARROS, E. *et al.* **Antimicrobianos**: consulta rápida. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008. 592 p.

BITTENCOURT, S., *et al.* Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p.43-53, mar. 2016.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.114-122, jan. 2008.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**, **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309-316, 1938.

CARABINEIRO, S. A. C. *et al.* Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 186, n. 1, p.29-34, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.020>.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas – SP. Editora da UNICAMP, 2006. 452 p.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment**: Integration of Adsorption and Biological Treatment. Weinheim: Wiley-vch Verlag Gmbh & Co. Kga, 2012. 388 p.

ÇELEKLI, A., ILGÜN, G., BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*, **Chemical Engineering Journal**, v.191, p.228– 235, 2012.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p.764-770, mar. 2011.

DIBERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOTTO, G. L. *et al.* Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p.1193-1199, maio 2011.

EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, v. 15, n. 1, p.65-73, fev. 2009.

EUROPEAN UNION. Establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495. **Official Journal Of The European Union**, p. 9-12. jun. 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010.  
FREUNDLICH H. Over the adsorption in solution (Über die adsorption in Lösungen), **Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift für Physikalische Chemie)**, v.57, p.385-470, 1906.

FREUNDLICH H., Over the adsorption in solution (Über die adsorption in Lösungen), **Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift für Physikalische Chemie)**, v.57, p.385-470, 1906.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 Ed., USA. PTR Prentice Hall, 1993. 921 p.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações com sistemas sólidos granulares. São Paulo: Edição do Autor, 1983. 1 v.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, Ribeirão Preto – Sp, v. 33, n. 3, p.667-679, 24 fev. 2010.

HOMEM, V. M. F. C. **Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas**. 2011. 341 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2011.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, v. 39, n. 18, p.4528-4536, nov. 2005.

JALIL, M. E. R.; 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.

JALIL, M. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays. **Materials**, v. 10, n. 12, p.1-16, 23 nov. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10121345>.

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.; PEDRO, C. de; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p.751-755, set. 2007.

LOCATELLI, M. A. F. **Avaliação da presença de antibióticos e drogas ilícitas na bacia do Rio Atibaia**. 2011. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - Sp, 2011.

MARIN, P., BORBA, C.E., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., OLIVEIRA, S.P.D., KROUMOV, A.D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, v.35, n.18, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6 Ed., New York. McGraw-Hill International, 2001.

MOCHIDA, I., *et al.* Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers. **Carbon**, v. 38, n. 2, p.227-239, 2000.

NASCIMENTO, R. F. do, *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.

OGA, Seizi; CAMARGO, Márcia de Almeida; BATISTUZZO, José Antonio de Oliveira. **Fundamentos de toxicologia**. 3. ed. São Paulo, SP: Atheneu, 2008.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p.130-136, set. 2005.

PERINI, J. A. de L. **Degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina pelos processos ferro zero e foto-fenton – aplicação em amostras de efluentes de estação de tratamento de esgoto**. 2013. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

RANGABHASHIYAM, S. *et al.* Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p.398-414, mar. 2014.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M., Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology**. p. 283-288. 03 dez. 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York. John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SÁ, T. A. P. de. **Métodos de remoção do antibiótico amoxicilina em solução via hidrólises ácida e alcalina**. 2016. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2016.

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica**. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado)- Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017.

SAUSEN, Mateus Gustavo et al. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation And Purification**

**Technology**, v. 207, p.477-488, dez. 2018. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.002>.

SILVA, N. C. da. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2012.

SILVA, N. C. da. **ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES**. 2015. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química dos Materiais, Unesp, Ilha Solteira, 2015.

SOUZA, A. R. C. de. **Remoção do fármaco Cloridrato de Ciprofloxacina em solução pelo processo de Eletrocoagulação**. 2016. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

SOUZA, M. V. N. de, *et al.* Ciprofloxacina, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz. **Rev. Bras. Farm.**, Juiz de Fora, v. 84, n. 1, p.13-18, set. 2004.

SCHEUFELE, F. B. **Estudo da remoção do corante reativo azul 5g utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. 2014. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995. 240 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1).

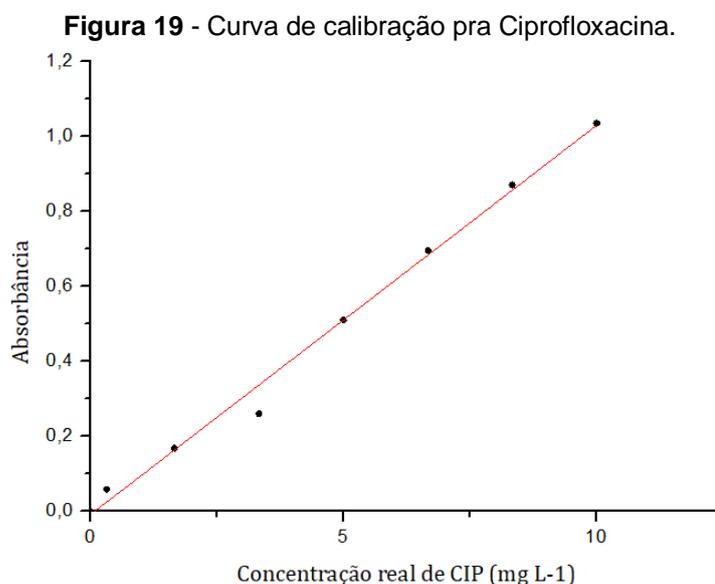
WANG, Y. X.; NGO, H. H.; GUO, W. S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. **Science Of The Total Environment**, v. 533, p.32-39, nov. 2015.

WEBER, W. J., SMITH, E. H. **Activated Carbon: The State of the Art**. *Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.

YU, F. *et al.* Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p.365-385, jun. 2016.

## APÊNDICE A – Curva de Calibração

A curva de calibração foi construída medindo a absorbância – no espectrofotômetro UV-Vis – de 7 soluções com diferentes concentrações (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 ppm) de ciprofloxacina, para validação do método analítico. A sua representação gráfica é obtida pela absorbância em função da concentração, apresentada pela Figura 19.



**Fonte.** Autor, 2019.

Assim, a equação encontrada é expressa pela Equação 17 e o valor para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é igual a 0,9926.

$$y = 0,1026x \quad (17)$$

Em que  $y$  representa a absorbância e  $x$  a concentração real da solução. A partir do balanço de massa e da Equação 12 foi possível calcular as curvas de ruptura e seus parâmetros.