



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão  
Ativado**

**NILÉIA CRISTINA DA SILVA**

**Ilha Solteira-SP  
Fevereiro/2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão  
Ativado**

**NILÉIA CRISTINA DA SILVA**

**Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho  
Co-orientador: Prof. Dr. Alessandro Minillo**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química de Materiais.

**Ilha Solteira-SP  
Fevereiro/2012**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S586r	<p>Silva, Niléia Cristina da. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado / Niléia Cristina da Silva. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012. 95 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química de Materiais, 2012</p> <p>Orientador: Newton Luiz Dias Filho Co-orientador: Alessandro Minillo Inclui bibliografia</p> <p>1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. Carbono ativado. 4. Remoção de antibióticos. 5. Antibióticos.</p>
-------	--



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado

**AUTORA:** NILÉIA CRISTINA DA SILVA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

**CO-ORIENTADOR:** Prof. Dr. ALESSANDRO MINILLO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCIO JOSE TIERA

Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto

Data da realização: 28 de fevereiro de 2012.

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, **Armelindo** e **Sidelcina**, por todo amor, incentivos e apoio em todos os sentidos durante toda minha vida. Aos meus irmãos Fátima, Adriana e Claudemir que sempre estiveram ao meu lado, dispostos a ajudar.

## AGRADECIMENTOS

Apesar das dificuldades de expressar em palavras a gratidão que sinto por todos que colaboraram com este projeto, gostaria de tentar registrar meus sinceros agradecimentos:

A Deus, por tanta graça concedida, presente em todos os momentos da minha vida. Dando oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades da vida.

À minha família, que tanto amo, agradeço muito pelo apoio psicológico e financeiro, pela preocupação, força, e dedicação em todos os momentos.

Ao meu namorado, Bruno, por compartilhar esta etapa na minha vida de forma tão presente, demonstrado pelo carinho, companheirismo, amizade, paciência, incentivo e dedicação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, por toda atenção dedicada, incentivo, ensinamentos, além de todo apoio e amizade com que sempre pude contar.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Alessandro Minillo, pela ajuda e sugestões para melhoria e engrandecimento deste trabalho.

Ao Willian, por ter compartilhado comigo tão gentilmente parte de seus conhecimentos, pela sua ajuda nos pormenores técnicos e por ter sempre uma solução.

A todos os alunos do departamento de Física de Química em especial ao João Borges e Michael (Pirica) por todo apoio, incentivo e amizade desde o primeiro momento em que aqui cheguei. Ao Alexandre Borges pela construtiva troca de ideias e apoio, e a Milena pelo companheirismo e amizade.

Aos amigos do laboratório de nanocompósitos, Andréa, Eduardo, Isaac e Sérgio por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente.

A todos os professores pelo conhecimento, atenção e amizade.

Ao departamento de engenharia civil, por ceder o aparelho de HPLC, para que fossem realizadas as análises das soluções.

A Capes pelo apoio financeiro.

*A ciência pode estar cheia de poder, mas só o amor beneficia. A ciência, em todas as épocas, conseguiu inúmeras expressões evolutivas. Vemo-las no mundo exibindo realizações que pareciam quase inatingíveis. Máquinas enormes cruzam os ares e o fundo dos oceanos. A palavra é transmitida, sem fios, a longas distâncias. A imprensa difunde raciocínios mundiais. Mas, para essa mesma ciência, pouco importa que o homem lhe use os frutos para o bem ou para o mal. Não compreende o desinteresse, nem as finalidades santas.*

*O amor, porém, aproxima-se de seus labores e retifica-os, conferindo-lhe a consciência do bem. Ensina que cada máquina deve servir como utilidade divina, no caminho dos homens para Deus, que somente se deveria transmitir a palavra edificante como dádiva do Altíssimo, que apenas seria justa a publicação dos raciocínios elevados para o esforço redentor das criaturas.*

*Se a ciência descobre explosivos, esclarece o amor quanto à utilização deles na abertura de estradas que liguem os povos; se a primeira confecciona um livro, ensina o segundo como gravar a verdade consoladora. A ciência pode concretizar muitas obras úteis, mas só o amor institui as obras mais altas. Não duvidamos de que a primeira, bem interpretada, possa dotar o homem de um coração corajoso; entretanto, somente o segundo pode dar um coração iluminado.*

Francisco Cândido Xavier (Emmanuel)

## Resumo

Este trabalho trata da remoção de fármacos da água por meio do processo de adsorção, utilizando como adsorvente o carvão ativado obtido da casca de coco da baía. Os fármacos utilizados foram os antibióticos Amoxicilina, Ampicilina, Cefalexina e Ciprofloxacina. O adsorvente de carvão ativado foi caracterizado por análise textural, determinação dos grupos funcionais da superfície pelo método de titulação de Boehm e por FTIR e determinação do pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Foi observado que o carvão apresenta uma área superficial de  $745,38 \text{ m}^2/\text{g}$ , é constituído principalmente por microporos, é levemente alcalino ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ : 7,58) e possui tanto grupos funcionais ácidos como básicos em sua superfície. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção não sofre influência significativa do pH na faixa de 2 a 10. Os experimentos de adsorção foram realizados pelo processo de batelada, onde soluções aquosas de cada antibiótico foram colocadas em contato com diferentes dosagens de carvão ativado (0,05 a 2 g) a temperatura ambiente. As concentrações dos fármacos foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), usando como fases móveis água e metanol em sistema de bombeamento gradiente. Os resultados de exatidão (repetibilidade), dos limites de detecção e de quantificação da técnica analítica demonstraram a aplicabilidade do método. A eficiência de remoção foi superior a 90% para todos os antibióticos. O equilíbrio de adsorção dos antibióticos foi alcançado após 4h e foi expresso por meio de isotermas de adsorção de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais da adsorção dos antibióticos em carvão ativado. A cinética de adsorção dos fármacos foi discutida utilizando os modelos cinéticos de Pseudo- primeira e segunda ordem, de Elovich e de difusão intrapartícula. O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem pode descrever melhor a adsorção dos fármacos sobre o carvão ativado. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  foram avaliados e mostraram que a adsorção dos antibióticos em carvão ativado é um processo espontâneo e endotérmico, devido aos valores positivos de entalpia e negativo de energia livre de Gibbs. Os valores de  $\Delta H$  obtidos indicam que adsorção ocorreu por um processo físico. Os resultados obtidos por meio do modelo de isoterma de D-R também indicam que a adsorção dos antibióticos sobre a superfície do carvão ativado é influenciada por forças físicas. De modo geral, os resultados demonstraram que o carvão ativado obtido a partir da casca de coco da baía é um potencial candidato de baixo custo para a remoção de antibióticos da água, contribuindo assim para obtenção de uma água potável de melhor qualidade.



**Palavras-chaves:** Adsorção. Carvão ativado. Remoção de antibióticos.

## Abstract

This report is about medicine removal from water by using adsorption process, employing activated carbon as adsorbent obtained from baía coconut nutshell. The medicines used were the antibiotics Amoxicillin, Ampicillin, Cephalexin and Ciprofloxacin. The activated carbon adsorbent was characterized by textural analysis, surface functional group determination by Boehm and FTIR titration method and the pH of point of zero charge (pHpzc) determination. It was observed that carbon presents a 745,38 m<sup>2</sup>/g superficial area, its essentially composed by micropores, its slightly alkaline (pHpzc: 7,58) and owns either acidic or basic functional groups on its surface. The results showed that removal performance does not suffered significant influence from pH on a group from 2 to 10. The adsorption experiments were accomplished by batch process, where watery solutions from each antibiotic were in touch with different activated carbon doses (0,05 to 2 g) and environmental temperature. The medicine concentrations were determined by high performance liquid chromatography (HPLC), employing water as moving phases and gradient methanol pump system. The accuracy results (repeatabily), detection limits and quantification of analytic technique presented the applicability of the method. The removal performance was higher than 90% to all antibiotic. The adsorption balance of antibiotics was reached after 4 hours and it was expressed by adsorption isotherms according to Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R models. Langmuir isotherm best represented experimental data of antibiotic adsorption on activated carbon. The adsorption kinetics of medicines was discussed employing pseudo first and second order kinetic models, by Elovich and intraparticle diffusion. The kinetic model of pseudo second order can better describe medicine adsorption about activated carbon. The  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  thermodynamic parameters were evaluated and presented that adsorption of antibiotics over activated carbon is an spontaneous and endothermic process, due to positive values of enthalpy and negative of Gibbs free energy. The  $\Delta H$  values show that adsorption occurred by a physical process. The results obtained by D-R isotherm also show that adsorption of antibiotics over the activated carbon surface is influenced by physical forces. Generally speaking, the results showed that activated carbon obtained from baía coconut shell is a potential low cost candidate when removing antibiotics from water, contributing then on obtaining best quality potable water.

**Keywords:** Adsorption. Activated carbon. Antibiotic removal.

## Lista de Figuras

Figura 1:	Possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.....	18
Figura 2:	Estrutura química básica do carvão ativado.....	25
Figura 3:	Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. ....	29
Figura 4:	Definição de adsorvato, adsortivo e adsorvente. ....	31
Figura 5:	Tipos de isotermas de adsorção. ....	34
Figura 6:	Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.....	36
Figura 7:	Sistema genérico de um HPLC.....	45
Figura 8:	Processo de separação em coluna cromatográfica.....	46
Figura 9:	Representação de um cromatograma. ....	47
Figura 10:	Estruturas químicas dos antibióticos: I) Ampicilina, II) Amoxicilina, III) Cefalexina e IV) Ciprofloxacina.....	49
Figura 11:	Visão geral do aparelho de HPLC utilizado na quantificação dos antibióticos. ...	50
Figura 12:	Espectros de absorção na região do UV dos antibióticos: I) ampicilina, II) amoxicilina, III) cefalexina e IV) ciprofloxacina. ....	51
Figura 13:	Esboço de uma Curva Analítica linear.....	52
Figura 14:	Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas. ....	59
Figura 15:	Curvas analíticas dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e Ciprofloxacina, obtidas pelo método analítico adotado.....	60
Figura 16:	Cromatograma dos antibióticos: (1) – amoxicilina (tr: 4,059 min), (2)- ampicilina (tr: 6,652 min), (3) – cefalexina (tr: 8,020 min) e (4) – ciprofloxacina (tr: 8,211 min).....	62
Figura 17:	Isoterma BET de adsorção/dessorção do nitrogênio a 77K. ....	62
Figura 18:	Determinação do pH PCZ do CAP.....	65
Figura 19:	Espectro no infravermelho do CAP.....	66
Figura 20:	Tempo de equilíbrio para adsorção dos antibióticos, ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ci-profloxacina em solução aquosa com 0,1 g de CAP.....	67
Figura 21:	Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Pseudo-primeira ordem.....	69
Figura 22:	Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Pseudo-segunda ordem. ....	70
Figura 23:	Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Elovich. ....	71
Figura 24:	Ajuste ao modelo cinético de difusão intrapartícula.....	72
Figura 25:	Influência do pH na adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e Ciprofloxacina. ....	73
Figura 26:	Isotermas de adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina. ....	74
Figura 27:	Resultados dos ajustes ao Modelo de Langmuir. ....	76
Figura 28:	Resultados dos ajustes ao Modelo Freundlich. ....	77
Figura 29:	Resultados dos ajustes ao Modelo de Temkin.....	78
Figura 30:	Resultados dos ajustes ao Modelo D-R. ....	79
Figura 31:	Efeito da temperatura na adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina sobre o CAP.....	80

Figura 32: Gráficos de VAN'T HOFF para a adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina sobre o CAP..... 81

## Lista de Tabelas

Tabela 1:	Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos. ....	23
Tabela 2:	Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química. ....	32
Tabela 3:	Fator de separação adimensional e tipo de isoterma. ....	38
Tabela 4:	Massa molar, fórmula química e pKa dos antibióticos. ....	49
Tabela 5:	Composições das fases móveis para o método utilizado. ....	50
Tabela 6:	Volumes de amostras e massas de carvão para níveis de adsorção do adsorvato. ....	56
Tabela 7:	Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio. ....	57
Tabela 8:	Condições empregadas nos experimentos de isoterma. ....	58
Tabela 9:	Desvio padrão, precisão, limite de detecção e quantificação obtidas por meio da metodologia analítica (n =5). ....	61
Tabela 10:	Dados das características texturais do carvão ativado em pó. ....	63
Tabela 11:	Grupos funcionais ácidos e básicos do CAP. ....	64
Tabela 12:	Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema se adsorção dos antibióticos de estudo em CAP. ....	68
Tabela 13:	Parâmetros das isotermas de adsorção. ....	75
Tabela 14:	Parâmetros Termodinâmicos. ....	82

## Siglas e Símbolos

<b>ETE's</b>	Estações de tratamento de esgotos
<b>ETA's</b>	Estações de tratamento de água
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>Å</b>	Angstroms
<b>C.A</b>	Carvão ativado
<b>A.P</b>	Agente percussor
<b>CAG</b>	Carvão ativado granular
<b>CAP</b>	Carvão ativado em pó
<b>pH<sub>PCZ</sub></b>	pH do ponto carga zero
<b>Q<sub>e</sub></b>	Quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (mg/g)
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração inicial da solução (mg/L)
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacidade de máxima de adsorção (mg/g)
<b>m</b>	massa do adsorvato (gramas)
<b>V</b>	Volume (Litros)
<b>B</b>	constante de adsorção de Langmuir (L/mg)
<b>R<sub>L</sub></b>	Fator de separação adimensional
<b>n</b>	Constante da isoterma de Freundlich (g/L)
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante da isoterma de Freundlich (mg/g)
<b>A-</b>	Constante da isoterma de Temkin (L/mg)
<b>B-</b>	Constante da isoterma de Temkin
<b>B<sub>1</sub></b>	Constante energética (mg <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )
<b>R</b>	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
<b>ε</b>	potencial de Polanyi
<b>E</b>	energia livre média da adsorção (KJ/mol)
<b>ΔH</b>	Variação de entalpia
<b>ΔS</b>	Variação de entropia
<b>ΔG</b>	Variação da energia livre de Gibbs
<b>T</b>	Temperatura (K)
<b>Ke</b>	Constante de equilíbrio termodinâmico

<b>K<sub>1</sub></b>	Constante do modelo cinético de Pseudo-primeira ordem (L/min.)
<b>K<sub>2</sub></b>	Constante do modelo cinético Pseudo- segunda ordem (g/mg min)
<b>t</b>	tempo (min.)
<b>β</b>	constante do modelo cinético de Elovich (mg/g)
<b>α</b>	taxa de adsorção inicial (mg/g min)
<b>K<sub>1</sub></b>	Coefficiente de difusão intrapartícula ( mg/gmin <sup>1/2</sup> )
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>CV</b>	Coefficiente de Variação
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>BET</b>	Brunauer, Emmment e Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joyner e Halenda
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de Determinação

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	16
1.1	Importância dos estudos com fármacos em matrizes ambientais.....	16
1.2	Aporte dos fármacos no meio ambiente.....	17
1.3	Possíveis efeitos dos fármacos residuais no meio ambiente.....	18
1.4	Tratamentos de água para remoção de fármacos .....	19
2	OBJETIVO GERAL .....	20
2.1	Objetivos específicos.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Antibióticos.....	21
3.2	Carvão Ativado.....	24
3.2.1	<i>Obtenção do carvão ativado.....</i>	25
3.3	Métodos de Caracterização do C.A.....	27
3.3.1	<i>Análise Textural .....</i>	27
3.3.2	<i>pH do ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>).....</i>	28
3.3.3	<i>Grupos ácidos e básicos da superfície.....</i>	28
3.3.4	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	30
3.4	Processo de adsorção .....	30
3.4.1	<i>Adsorção física .....</i>	31
3.4.2	<i>Adsorção química .....</i>	32
3.5	Fatores que Influenciam a Adsorção .....	32
3.6	Isotermas de adsorção .....	34
3.6.1	<i>Isoterma de Langmuir .....</i>	36
3.6.2	<i>Isoterma de Freundlich .....</i>	38
3.6.3	<i>Isoterma de Temkin .....</i>	38
3.6.4	<i>Isoterma de Dubinin - Radushkevich (D-R) .....</i>	39
3.7	Termodinâmica da Adsorção .....	40
3.7.1	<i>Significado dos Parâmetros Termodinâmicos .....</i>	41
3.8	Cinética de Adsorção.....	41
3.8.1	<i>Modelos Cinéticos.....</i>	42
3.9	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	44
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	48
4.1	Reagentes .....	48



4.2	Fármacos.....	48
4.3	Método de determinação de antibióticos na solução aquosa.....	49
4.3.1	<i>Desenvolvimento do método cromatográfico</i> .....	51
4.4	Caracterização das propriedades químicas e físicas do C.A.....	53
4.4.1	<i>Análise Textural do C.A</i> .....	53
4.4.2	<i>Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão por Titulação de Boehm</i> .....	53
4.4.3	<i>Determinação dos grupos básicos</i> .....	53
4.4.4	<i>Determinação dos grupos ácidos</i> .....	54
4.4.5	<i>Determinação do pH de ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>)</i> .....	55
4.4.6	<i>Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	55
4.5	Condições experimentais da adsorção .....	55
4.5.1	<i>Determinação do tempo de equilíbrio da adsorção</i> . .....	56
4.5.2	<i>Influência do pH da solução na adsorção</i> . .....	57
4.5.3	<i>Isotermas de Adsorção</i> .....	58
4.5.4	<i>Parâmetros Termodinâmicos</i> .....	59
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	60
5.1	Desenvolvimento do método analítico.....	60
5.2	Caracterização da superfície e das propriedades físico-químicas do CAP.....	62
5.2.1	<i>Características texturais</i> .....	62
5.2.2	<i>Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão por Titulação de Boehm</i> .....	63
5.2.3	<i>Determinação do pH de ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>)</i> .....	64
5.2.4	<i>Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	65
5.3	Condições experimentais da adsorção .....	66
5.3.1	<i>Determinação do tempo de equilíbrio</i> .....	66
5.3.2	<i>Cinética da adsorção</i> .....	67
5.3.3	<i>Influência do pH da solução na adsorção</i> .....	72
5.3.4	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	74
5.3.5	<i>Influência da temperatura</i> .....	80
6	CONCLUSÕES .....	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
	REFERÊNCIAS.....	85

# Capítulo I

---

## 1 INTRODUÇÃO

---

Nos últimos anos o monitoramento de fármacos no ambiente vem ganhando grande interesse em uma série de trabalhos realizados desde o final da década de 90. A importância de estudos realizados sobre este tema se deve ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE's), em águas destinadas ao abastecimento público (ETA's) e em outras matrizes ambientais tais como solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  (BILA; DEZOTTI, 2003; PONEZI *et al.*, 2006; SODRÉ *et al.*, 2007a, 2007b).

Os fármacos são considerados contaminantes ambientais devido a estas moléculas serem biologicamente ativas. Além disso, a grande maioria dos fármacos possuem características lipofílicas e frequentemente apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente. Estas propriedades intrínsecas apresentam um grande potencial para sua bioacumulação em organismos e elevada persistência no ambiente (CHRISTENSEN, 1998 citado por PONEZI *et al.*, 2006).

De modo geral, a presença dos fármacos nos mananciais de abastecimento é uma questão chave em relação à qualidade da água potável. Em virtude dos riscos que estes compostos podem vir a representar à saúde humana e por sua difícil remoção no tratamento convencional de água (JONES *et al.*, 1998, 2005), muitos estudos estão sendo direcionados para o desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias de remoção destas substâncias, de modo a resguardar a qualidade dessas águas para o consumo humano.

### 1.1 Importância dos estudos com fármacos em matrizes ambientais

Os fármacos são produzidos com um propósito terapêutico, sendo projetados para atingirem órgãos e/ou rotas metabólicas específicas em seres humanos e em animais, mas podem promover efeitos colaterais significativos. Quando introduzidos no meio ambiente estes compostos podem afetar os animais pelas mesmas rotas metabólicas e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes a dos humanos (FENT *et al.*, 2006). De acordo com Fent *et al.* (2006), estas características entre outras, fazem com que fármacos sejam avaliados por seus efeitos potenciais sobre o ambiente aquático. Pouco se conhece

sobre o destino e o comportamento dessas substâncias no ambiente, tanto aquático quanto terrestre assim como não está claro quais organismos são afetados e em que grau.

Entre os fármacos que podem estar presentes em matrizes ambientais, um destaque tem sido apontado aos anti-inflamatórios, hormônios, antibióticos e antidepressivos em razão de seu aumento expressivo na comercialização e consumo em grandes centros urbanos (FENT *et al.*, 2006; REIS *et al.*, 2007; SUCHARA, 2007).

Os compostos farmacológicos apresentam elevada persistência no meio ambiente, mesmo aqueles que possuem meia-vida curta, ainda são passíveis de causar exposições crônicas devido a sua entrada contínua. Embora as concentrações de alguns fármacos sejam relativamente pequenas no meio ambiente, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido ao mecanismo de ação sinérgica (REIS *et al.*, 2007).

## 1.2 Aporte dos fármacos no meio ambiente

A ocorrência de fármacos no esgoto doméstico e águas naturais é um importante tópico internacional. Estudos demonstram que esses micropoluentes e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos em várias partes do mundo, como Alemanha, Áustria, Brasil, Canadá, Espanha, Holanda, Inglaterra, Itália, Japão, Suíça, Estados Unidos e Reino Unido (BILA, 2005).

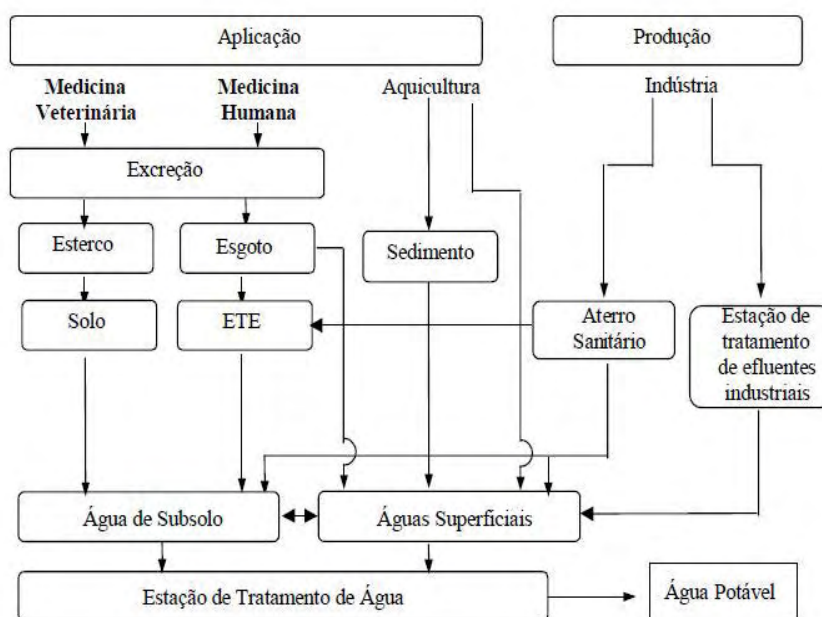
O lançamento dos fármacos no ambiente, notavelmente no compartimento aquático, tem tido um crescimento na última década (JONES *et al.*, 2001). No entanto, apesar dos riscos associados com a exposição às drogas serem provavelmente mais significativos no que diz respeito ao meio ambiente natural, a preocupação do público é compreensivelmente concentrado sobre a exposição humana (JONES *et al.*, 2005).

O aporte destas substâncias farmacológicas, no meio ambiente advém do uso intenso e extensivo no tratamento de doenças em seres humanos e animais; sendo excretados na forma não metabolizada ou como metabólito ativo e introduzidas, principalmente, a partir do lançamento via efluentes municipais nos corpos hídricos receptores das águas servidas (CALAMARI *et al.*, 2003; CHAPMAN, 2006; PETROVIC *et al.*, 2005; REIS, *et al.*, 2007).

Outra forma de contaminação das águas superficiais e do solo ocorre decorrente do descarte de medicamentos que não foram totalmente utilizados ou com a data de validade vencida, em aterros sanitários ou no esgoto doméstico. Uma grande quantidade de fármacos também é encontrada nos efluentes hospitalares. Em alguns casos, os fármacos são lançados

diretamente na água, como no caso da aquicultura (HEBERER, 2002). A figura 1.1 ilustra as possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.

**Figura 1:** Possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Vários processos podem afetar o destino e o transporte de compostos orgânicos no meio ambiente, incluindo: 1) sorção, 2) transformações bióticas, e 3) transformações abióticas (Huang *et al.*, 2001). O conhecimento das propriedades químicas e estruturas dos compostos podem permitir estimativa preliminar do seu destino e persistência no ambiente.

### 1.3 Possíveis efeitos dos fármacos residuais no meio ambiente

Como discutido anteriormente, a ocorrência de fármacos residuais em matrizes ambientais pode acarretar em efeitos adversos para os organismos aquáticos e terrestres. Estes efeitos podem ocorrer em qualquer nível da hierarquia biológica, desde as células, os órgãos, os organismos, as populações e os ecossistemas (BILA; DEZOTTI, 2003).

Dos muitos fármacos residuais que vem sendo detectados em estudos recentes, alguns já tiveram seus possíveis efeitos relatados, atentando-se para suas características, seu potencial efeito no meio ambiente, na saúde humana e dos animais. De acordo com Kümmerer

(2003) alguns grupos de fármacos residuais merecem uma atenção especial, dentre eles destaca-se os antibióticos.

Os antibióticos correspondem a maior categoria de fármacos utilizados na medicina humana e veterinária. Eles são utilizados como promotores de crescimento ou para propósitos terapêuticos. O uso desenfreado de antibióticos pode acarretar dois problemas ambientais: um decorrente da sua contaminação nos recursos hídricos e o outro, esta associado ao aumento de resistência de alguns microrganismos por esses fármacos. As bactérias podem promover mudanças em seu material genético, adquirindo resistência aos fármacos. Assim, uma bactéria presente em um rio que contenha traços de antibióticos pode adquirir resistência a essas substâncias (BILA; DEZOTTI, 2003).

#### **1.4 Tratamentos de água para remoção de fármacos**

Os processos utilizados em sistemas convencionais de tratamento de água não garantem a remoção de uma série de micropoluentes, especialmente os fármacos (JONES *et al.*, 2005). Entretanto, diferentes estudos sobre processos incluindo ozonização (HUBER *et al.*, 2003; TERNES *et al.*, 2002), adsorção em carvão ativado (HUBER *et al.*, 2005; TERNES *et al.*, 2002), e nanofiltração/osmose reversa em membranas (HUBER *et al.*, 2005) tem demonstrado eficiência como processos de remoção para um número expressivo de fármacos.

Segundo Ponezi *et al.* (2006) o monitoramento sobre a eficiência de remoção dos fármacos em sistemas de tratamento é de grande importância, pois, cada vez mais são necessárias adaptações, ou mesmo implantação de sistemas de tratamento complementares para a remoção destas substâncias, uma vez que em sistemas convencionais de tratamento de água não possibilitam uma remoção segura na água para consumo humano.

O crescimento contínuo dos padrões de qualidade da água potável, tem imposto o desenvolvimento tanto de novos tratamentos de água quanto da otimização dos já conhecidos. O uso de carvão ativado (granular ou pó) em complemento aos métodos convencionais de tratamento possibilita uma melhor eficiência para remoção de fármacos (BUNDY *et al.*, 2007).

A remoção de fármacos e outros micropoluentes podem, portanto, ser assegurada utilizando técnicas mais avançadas, como por exemplo, a adsorção em carvão ativado. Esta técnica pode representar uma medida alternativa e/ou complementar para a remoção de compostos orgânicos caracterizados como micropoluentes, alguns com propriedades químicas persistentes, de difícil remoção, mostrando-se como uma alternativa possível de ser implantada futuramente, atuando na remoção de fármacos residuais.

# Capítulo II

---

## 2 OBJETIVO GERAL

---

O presente trabalho tem por objetivo aplicar o carvão ativado como adsorvente dos antibióticos cefalexina, ciprofloxacina, ampicilina e amoxicilina de águas via batelada.

### 2.1 Objetivos específicos

- Desenvolvimento do método de determinação dos fármacos por HPLC.
- Caracterizar as propriedades superficiais e físico-químicas (área superficial específica,  $pH_{PCZ}$  e tipos de grupos ácidos e básicos) do carvão ativado.
- Avaliar a eficiência de remoção de antibióticos via processo de adsorção em batelada.
- Estudar o equilíbrio de adsorção de soluções aquosas de antibióticos, a influência do pH e da temperatura no processo de adsorção.
- Avaliar os mecanismos de adsorção usando os modelos de adsorção.
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo.

# Capítulo III

---

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 3.1 Antibióticos

O termo antibiótico criado por Paul Vuillemin, em 1889, é de origem grega e significa “contrário à vida”, (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1982). O primeiro antibiótico descoberto pelo homem foi a penicilina em 1928, pelo bacteriologista inglês Alexander Fleming. Atualmente existem diversos tipos de antibióticos disponíveis, subdivididos por famílias químicas em grupos terapêuticos, diferindo no seu aspecto de ação e propriedades farmacocinéticas (ROQUE, 2009).

Antibióticos são substâncias antibacterianas produzidas por várias espécies de microrganismos (bactérias e fungos, por exemplo) que suprimem o crescimento de outros microrganismos. No entanto, dado o número crescente de moléculas de síntese (quimioterápicos), atualmente, o termo antibiótico engloba todos os compostos naturais ou sintéticos com propriedade de antibiose (GENNARO, 2000).

Os primeiros antibióticos foram isolados de microrganismos, mas hoje em dia alguns são obtidos de plantas e animais superiores. As atuais fontes de antibióticos são: Pseudomonales; Eubacteriales, especialmente Bacilli; Actinomycetales; fungos; algas e líquens; plantas e animais (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1982).

Os antibióticos constituem a classe mais prescrita de fármacos. Sendo que dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) apontam que mais de 50% das prescrições de antibióticos no mundo são inadequadas. Os antibióticos são empregados com diversas finalidades, tais como: (a) combate a infecções sistêmicas, circulatórias, respiratórias, geniturinárias, gastrintestinais, oftálmicas, ósseas, tópicas e outras; (b) profilaxia de infecções em indivíduos sadios e doentes; (c) diagnósticos do câncer – a tetraciclina tem sido usada com tal finalidade (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1982).

Na medicina veterinária, os antibióticos são usados como promotores de crescimento, na prevenção e controle de doenças na criação de gado, aves, ovelhas e cavalos, também, são intensivamente usados como aditivos de alimento de peixe na aquicultura e criação de porcos (ROQUE, 2009).

Os antibióticos são amplamente utilizados em todo o mundo e seu consumo anual foi estimado entre 100.000 e 200.000 ton. (KÜMMERER, 2003). Nos EUA, mais de 20.000 ton. de antibióticos são produzidos por ano, cerca de 60% para uso humano e 40% para uso veterinário (BROWN *et al.*, 2006). Na Alemanha, o consumo anual de antibióticos na medicina humana foi estimado como sendo aproximadamente 400 ton. (GARTISER *et al.*, 2007). Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), 40% dos remédios consumidos hoje no Brasil são antibióticos. Só em 2009, a venda de antibióticos no país movimentou R\$ 1,6 bilhão, segundo relatório do IMS Health.

Desde 2010 no Brasil, os antibióticos só podem ser vendidos com receita médica (Projeto de Lei 6492/06 em vigor desde novembro de 2010), mas, na prática, isso não é respeitado. Segundo pesquisa do Conselho Regional de Farmácia de São Paulo, 68% das farmácias do estado admitem já ter vendido antibióticos sem receita médica. A quantidade exata de antibióticos vendidos geralmente não é publicada.

Os antibióticos são fármacos frequentemente investigados no meio ambiente devido ao seu potencial de desenvolver bactérias multirresistentes (FENT *et al.*, 2006; JONES *et al.*, 2005; KÜMMERER, 2003; WEBB *et al.*, 2003). Estudos têm relato à presença destes tipos substâncias no meio aquático em diversas partes do mundo. A **Tabela 1** ilustra as concentrações médias de alguns antibióticos detectados em diversos países.



**Tabela 1:** Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos.

Antibiótico	Concentração média ( $\mu\text{g/L}$ )	Matriz
Ciprofloxacina	0,26	Esgoto bruto/Itália
	0,097	Efluente de ETE/Itália
	0,060	Efluente de ETE/França
	0,07	Efluente de ETE/Grécia
	0,030	Efluente de ETE/Suécia
	0,37	Efluente de ETE/Suíça
	0,020	Água superficial/EUA
Sulfametoxazol	0,080	Efluente de ETE/França
	0,090	Efluente de ETE/Grécia
	0,010	Efluente de ETE/Itália
	0,020	Efluente de ETE/Suécia
Sulfametoxazol	0,049	Efluente de ETE/Canadá
	0,25	Efluente de ETE/Espanha
	0,40	Efluente de ETE/Alemanha
	0,41	Água subterrânea /Alemanha
Tetraciclina	0,05	Água superficial/EUA
	0,10	Água superficial/Itália
Trimetoprim	0,11	Água superficial/EUA
	0,080	Esgoto bruto/Suécia
	0,040	Efluente de ETE/Suécia
	0,030	Efluente de ETE/França
	0,080	Efluente de ETE/Grécia
	0,070	Efluente de ETE/Itália
	0,065	Efluente de ETE/Canadá
0,15	Água superficial/EUA	
Penicilina	0,0059	Água superficial/Alemanha
Roxitrocina	0,05	Água natural/EUA
	0,68	Efluente de ETE/Alemanha
	0,56	Água superficial/Alemanha
Tilosina	0,04	Água natural/EUA
Cetoprofeno	0,22	Água superficial/Brasil

Fonte: Melo (2008).

### 3.2 Carvão Ativado

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com alta capacidade adsorptiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos angstroms a poucas dezenas de angstroms (RUTHVEN, 1984). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. Entre as substâncias mais usadas em processos adsorptivos destaca-se o carvão ativado (C.A), que foi um dos primeiros materiais utilizado para tal finalidade (PEREIRA, 2010).

Os C. As são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho dos poros, divididas em macro, meso e microporosidades (VALENCIA, 2007).

Os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1985):

1. Poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos;
2. Poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos;
3. Poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

Os poros do tipo microporos com diâmetro menor que 20 Å, contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Poros do tipo mesoporos com diâmetro entre 20-500 Å são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos, já os macroporos com diâmetro maior que 500 Å, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (FERNANDES, 2005; IUPAC, 1985; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

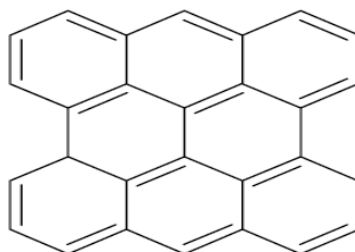
O C.A pode apresentar poros dos três tipos e a sua distribuição no produto final dependem do tipo de matéria-prima, tipo de ativação e outros parâmetros operacionais utilizados em sua fabricação (VALENCIA, 2007).

De acordo com AL-DEGS *et al.* (2000), C.As. são amplamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e, em sistemas de recuperação de solventes. Também são empregados na remoção de metais pesados e substâncias geradoras de sabor e

odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA *et al.*, 2006 citado por SHIMMEL, 2008). O C.A. ainda é muito utilizado como adsorvente em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e na medicina.

A principal característica do C.A é a de conter uma alta superfície específica, a qual depende da sua microporosidade elevada (L. Li *et al.*, 2002). Valores típicos de área superficial dos C. As estão entre 600 a 1.200 m<sup>2</sup>/g sendo que é possível encontrar relatos como 3.000 m<sup>2</sup>/g (ROY, 1995). Conforme Ornelas (2003), a adsorção ocorre primeiramente nos microporos com os macroporos atuando como canais condutores. A **Figura 2** demonstra a estrutura química do carvão ativado.

**Figura 2:** Estrutura química básica do carvão ativado.



Fonte: Barros (2008).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada, entre outros fatores, por sua área superficial específica, por sua estrutura porosa interna e pela presença de grupos funcionais sobre a superfície (SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008).

### **3.2.1 Obtenção do carvão ativado**

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente são utilizados como agentes precursores, caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssigo, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003). Segundo Valencia (2007), no Brasil, tem sido empregado como matéria prima na obtenção de C.A, a madeira, o carvão betuminoso e o sub-betuminoso, o osso e a casca de coco.

A escolha do material mais apropriado dependerá da aplicação e do custo efetivo. Cada matéria prima utilizada confere ao carvão ativado características e aplicações específicas (FLORIDO, 2008; VALENCIA, 2007).

A fabricação de C.A envolve dois processos principais: carbonização da matéria prima e a ativação deste produto em atmosfera redutora (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

A carbonização baseia-se na decomposição térmica (pirólise), é feita à temperatura elevada (acima de 400°C), sob atmosfera inerte e envolve a decomposição térmica da matéria orgânica com desprendimento dos produtos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). Sobram os elementos minerais e um esqueleto carbonizado, com massa fixa de carbono (FERNANDES, 2008). Este processo forma muitos poros extremamente finos e fechados que são os espaços entre os cristais elementares de grafite. Estes poros são praticamente inativos e com área de superfície específica geralmente baixa.

Na ativação, o carvão é submetido a tratamento térmico seletivo, sob condições apropriadas, que resulta na formação de inúmeros poros, fissuras e rachaduras. Deseja-se no processo de ativação o controle de características básicas do material, tais como, distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, entre outras (SCHNEIDER, 2008).

Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação física e ativação química. A ativação física ou a vapor é mais utilizada para carvões à base mineral e de casca de coco já carbonizada (FLORIDO, 2008). Segundo Crispim (2009) a ativação física consiste na reação do carvão com uma combinação de gases contendo oxigênio (geralmente H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>, ou mistura dos dois). Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 a 1273 K. Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A ativação a vapor gera microporos bem adaptados para a adsorção de compostos orgânicos e/ou minerais em fases líquida e gasosa. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta, dependendo do tipo de forno empregado (CRISPIM, 2009).

A ativação química é geralmente usada para carvões de origem vegetal, a base de madeira. Este processo envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673K. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do ZnCl<sub>2</sub>, e neutralização, no caso do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NARSIN *et al.*, 2000).

Os carvões ativados comerciais estão disponíveis na forma de pó ou na forma granular. O carvão ativado granular (CAG) é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas águas naturais. O carvão ativado em pó (CAP) é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular (CAG), a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44  $\mu\text{m}$  do pó frente a 0,6- 4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada (CLAUDINO, 2003).

A aplicação do processo de adsorção tem sido amplamente reportada na literatura no tratamento de efluentes da indústria têxtil (AHMAD; KUMAR, 2010; DOTTO *et al.*, 2011; MALIK *et al.*, 2006; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002; PEREIRA, 2010; ROYER, 2008; SCHIMMEL, 2008), na remoção de fenol (FERNANDES, 2005; GUILARDUCI *et al.*, 2006; SCHNEIDER, 2008) e na remoção de íons (CAMBUIM, 2009; CRISPIM, 2009; FERNANDES, 2008; GOLIN, 2007; MADEIRA, 2003). Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura referentes ao estudo da adsorção de fármacos e determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção.

### **3.3 Métodos de Caracterização do C.A**

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua área superficial e porosidade. No entanto, a química da superfície de um adsorvente é também, extremamente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). Desta maneira, a caracterização dos adsorventes torna-se muito importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química (SCHIMMEL, 2008).

#### **3.3.1 Análise Textural**

De modo geral, a aplicação de um material como adsorvente, requer que ele possua um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorvato para o interior

das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CRISPIM, 2009; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998; TESSMER *et al.* 1997) Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas. Geralmente, utiliza-se a adsorção de N<sub>2</sub>, porém, CO<sub>2</sub> também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006).

### 3.3.2 *pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)*

O pH do ponto de carga zero, pH<sub>PCZ</sub>, é o pH abaixo do qual a superfície do C.A é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI e HODA, 2005). Os carvões ácidos tem pH<sub>PCZ</sub> menor do que 7, enquanto que os básicos apresentam pH<sub>PCZ</sub> maior que 7 (CASTILLA, 2004). A importância desta variável na adsorção de um C.A é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

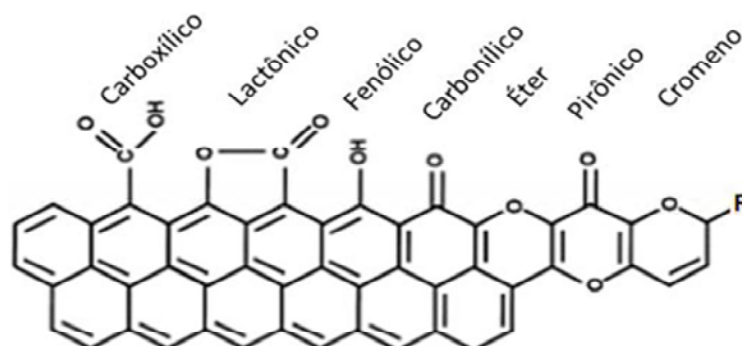
### 3.3.3 *Grupos ácidos e básicos da superfície*

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção (LYUBCHIK *et al.*, 2004; RAMOS *et al.*, 1995) ou, até mesmo, por troca iônica, principalmente, dos íons H<sup>+</sup> (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Assim sendo, possivelmente em um carvão pode ocorrer tanto a fisissorção nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais.

Sendo então a adsorção do C.A dependente, também, da química de sua superfície que por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio sobre sua superfície. Tais grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do C.A.

Os C.As são materiais com uma quantidade elevada de carbono, e podem apresentar uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, tais como, grupos carboxílicos, grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, etc. como ilustrado na **Figura 3** (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

**Figura 3:** Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.



Fonte: Crispim (2009).

A presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao C.A, facilitando a interação destes com adsorvatos dissolvidos em meio aquoso. Geralmente, carvões com elevado teor de grupos ácidos têm pH e  $pH_{PCZ}$  bastante baixos (AYGUN *et al.*, 2003).

A basicidade da superfície do C.A ainda não é claramente entendida. De acordo com Silva (2005) uma teoria atribui a basicidade à presença de grupos do tipo cromeno e pirona, enquanto que outros pesquisadores atribuem a basicidade a sítios da estrutura do carvão que atuam com base de Lewis.

A caracterização química dos grupos oxigenados na superfície de um carvão não pode ser precisamente realizada por uma única técnica analítica. No entanto, pode ser razoavelmente determinada por métodos qualitativos, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica, Raman; ou quantitativos (mais como estimativas), como técnicas titulométricas e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002).

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (1994). Trata-se de um método volumétrico de neutralização ácido-base que envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do C.A com bases de diferentes forças, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2001; BUENO, 2007; MESQUITA, 2006).

Segundo Boehm (1994), é aceito que hidróxido de sódio (NaOH-  $pK_a$  15,74) neutraliza os grupos carboxílicos (-COOH), lactônicos (-COOR) e fenólicos (-OH), por sua vez o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$  -  $pK_a$  10,25) neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e, o bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$  -  $pK_a$  6,37) neutraliza somente grupos carboxílicos.

É conhecido que os grupos químicos de superfície são mais complexos do que mostrado pelo método de titulação de Boehm, mas este método dá uma medida semi-quantitativa dos grupos funcionais da superfície do C.A (MESQUITA *et al.*, 2006).

### **3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

Um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes é a técnica de espectroscopia no infravermelho (SCHIMMEL, 2008). Este método é amplamente utilizado na caracterização de carvão ativado, sendo que este é um material muito estudado e aplicado industrialmente. A Espectroscopia de Infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

Quando se realiza medidas de FTIR em um material, um feixe monocromático de radiação infravermelha é incidido sobre a amostra, e a quantidade de energia absorvida ou transmitida através da mesma é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ), pode-se construir um gráfico da intensidade da radiação eletromagnética transmitida ou absorvida em função do número de onda (o inverso do comprimento de onda da luz) (ROCHA, 2006). A partir deste gráfico, identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente (CHEN; WU, 2004 citados por SCHIMMEL, 2008), já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda.

Normalmente, a interpretação do espectro não é simples, pelo fato que cada grupo origina várias bandas a diferentes comprimentos de onda, então cada banda inclui vários grupos funcionais (CAMBUIM, 2009). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

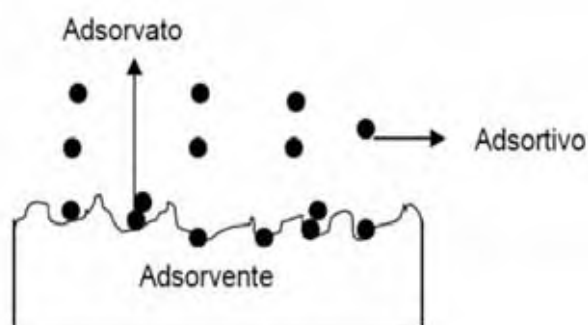
## **3.4 Processo de adsorção**

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma super-



fície sólida. O *adsorvato* é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de *adsortivo* na **Figura 4** são ilustrados estes processos (VALENCIA, 2007). O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de *adsorvente* e a remoção das moléculas a partir da superfície é chamada *dessorção* (PEREIRA, 2010).

**Figura 4:** Definição de adsorvato, adsortivo e adsorvente.



Fonte: Butt *et al.* (2006 citado por ZUIM, 2010).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas, denominada adsorção unimolecular ou monomolecular, ou também pode ocorrer em diversas camadas, neste caso, chamada de adsorção multimolecular (CIOLA, 1981).

O processo de adsorção pode ser classificado segundo as forças de interação entre o adsorvato e adsorvente em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), os dois tipos de adsorção são descritos com mais detalhes nos próximos tópicos.

### 3.4.1 Adsorção física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido, são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido (FERNANDES, 2005). As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida (TAMBOSE, 2008).

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física

são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio (CIOLA, 1981).

### 3.4.2 Adsorção química

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) (CIOLA, 1981; FERNANDES, 2008). A **Tabela 2** traz as principais distinções entre adsorção física e química.

**Tabela 2:** Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Causada por forças de Van der Waals.	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferências de elétrons.	Há transferências de elétrons.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento temperatura acima da adsorção.
Formação de multicamadas.	Formação de somente monocamadas.
Lenta ou rápida.	Instantâneas
O adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente modificado na superfície.

Fonte: Coutinho (2001).

### 3.5 Fatores que Influenciam a Adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. Dentre os parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção pode-se citar:

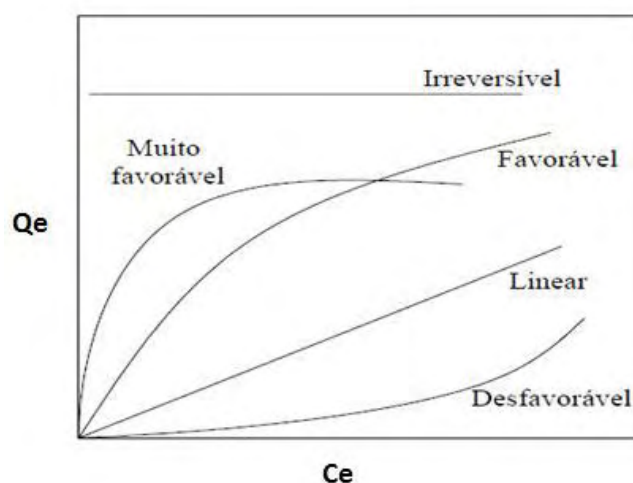
- (i) A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer (SCHNEIDER, 2008).
- (ii) O tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção é outro fato que afeta adsorvabilidade (ZUIM, 2010).
- (iii) O diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção, o tamanho da molécula a ser adsorvida, define seu acesso aos poros do carvão. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (ZUIM, 2010).
- (iv) A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.
- (v) A presença de moléculas de impurezas pode competir com o adsorvato pelo sítio ativo do adsorvente, diminuindo conseqüentemente a taxa de adsorção do material de interesse (CLARK, 2010).
- (vi) O pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do carvão há a presença de grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas. Dependendo do tipo de ativação e da natureza do carvão, e variando o pH da solução, as cargas podem se dissociar ou então se protonar. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos. O valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso (BAGREEV *et al.* 2000; SCHIMMEL, 2008).
- (vii) A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. Dependendo das substâncias envolvidas na adsorção o aumento da temperatura pode influenciar positivamente ou negativamente na capacidade de adsorção (SCHIMMEL, 2008).

Schimmel (2008) descreveu a temperatura como um parâmetro importante, pois além de interferir no processo de adsorção, pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ).

### 3.6 Isotermas de adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $Q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução a uma temperatura constante. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999; OSCIK; COOPER, 1982). A **Figura 5** ilustra algumas formas mais comuns de isotermas.

**Figura 5:** Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Silva (2005).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE *et al.*, 2001).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção por meio das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido, com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, po-

de-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$  em mg/L) e a quantidade de material adsorvido ( $Q_e$  em mg/g) (SILVA, 2005). Os gráficos obtidos são denominadas isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de um material adsorvente ( $Q_e$ ) obtida por experimentos em bateladas é calculada de acordo com a **Equação 1**.

$$Q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (1)$$

Onde:  $Q_e$  = quantidade de adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg/g)

$V$  = volume da solução (L)

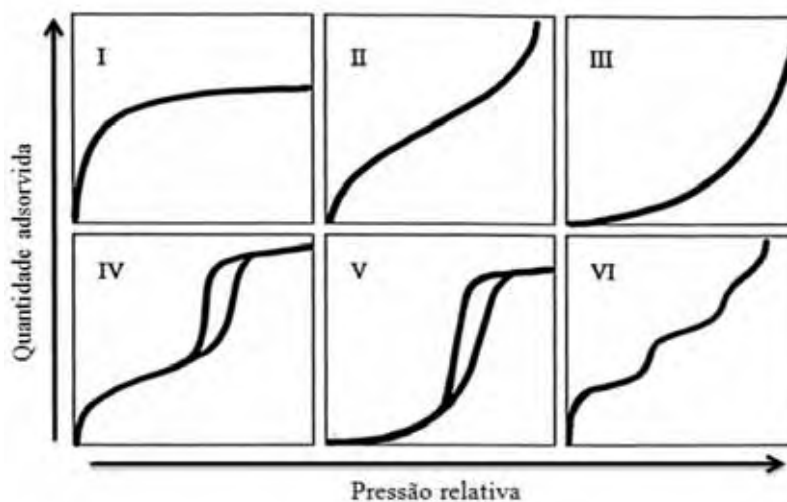
$m$  = massa do adsorvente (g)

$C_0$  = concentração inicial da solução (mg/L)

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

As isotermas podem ser classificadas de acordo com o tipo de poro envolvido, há uma série de classificações para as isotermas, no entanto a mais utilizada é a classificação da IUPAC (1985), que classifica as isotermas em seis tipos (**Figura 6**), com base na classificação anterior de Brunauer que tinha cinco tipos de isotermas (DONOHUE *et al.*, 1998).

**Figura 6:** Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.



Fonte: IUPAC (2008).

O tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes. A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Quanto às isotermas do tipo IV e V a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares, e são características de materiais mesoporosos. E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (DONOHUE *et al.*, 1998; IUPAC, 1985; ROCHA, 2006)

Muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Dentre os modelos mais utilizados, destacam os modelos de Langmuir e de Freundlich (CRISPIM, 2009; MALIK *et al.*, 2006), porém existem outros modelos como Temkin e Dubinin-Raduchkevich que também foram aplicados no presente trabalho.

### 3.6.1 *Isoterma de Langmuir*

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção (FREITAS, 2007; ROCHA, 2006). É derivada a partir das seguintes considerações teóricas: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados,

com adsorção em monocamada em superfícies homogêneas; cada sítio ativo pode acomodar somente uma entidade adsorvida, a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (CAMBUIM, 2009).

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser definida a partir da seguinte expressão:

$$Q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

A forma linear da isoterma de Langmuir é dada pela **Equação 3**.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (3)$$

Os parâmetros da equação são:  $Q_e$  é a quantidade do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mg/L),  $q_m$  é a quantidade de adsorvato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (mg/g) e  $b$  é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L/mg). As constantes de Langmuir,  $q_m$  e  $b$  são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico ( $C_e/Q_e$ ) versus  $C_e$  (AHMAD; KUMAR, 2011; MALIK, *et al.*, 2006).

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas é decorrente da heterogeneidade da superfície do adsorvente. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , definido pela Equação 4, que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a **Tabela 3** (NAMASAVAYAN; SANGEETHA, 2008). A forma da isoterma é uma maneira de prever se adsorção é favorável ou desfavorável (ALZAYDIEN *et al.* 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot c_0} \quad (4)$$

Onde:  $R_L$  = Fator de separação adimensional.

$b$  = Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir.

$C_0$  = Concentração inicial da Solução (mg/L).

**Tabela 3:** Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.

Fator de Separação ( $R_L$ )	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Namasavayan e Sangeetha (2008).

### 3.6.2 Isotherma de Freundlich

Ao contrário da forte base teórica apresentada pela a isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich muitas vezes falha ao descrever dados experimentais adequadamente (SLEIYKO, 1985 citado por BARROS, 2008). A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, o que permite a existência de uma cobertura superficial infinita (BARROS, 2008; MALIK *et al.*, 2006). A **Equação 5** é a representação da equação de Freundlich.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela **Equação 6**.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Onde  $Q_e$  e  $C_e$  são as quantidades do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio ( mg/g) e a concentração do adsorvato na solução (mg/L), respectivamente.  $K_F$  (mg/g) e  $n$  (g/L) são constantes experimentais,  $K_F$  está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e  $n$  (g/L) é função da força de ligação da adsorção.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich,  $K_F$  e  $n$  são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico  $\ln Q_e$  versus  $\ln C_e$ .

### 3.6.3 Isotherma de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorvato – adsorvato no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido (AHMAD; KUMAR, 2010a; SHARMA *et al.*, 2009). Sendo assim, Tenkim derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente. A **Equação 7** é conhecida como a isoterma de Temkin.



$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g),  $C_e$  a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (ml/L),  $A$  é a constante de equilíbrio da ligação (L/mg) e  $B$  (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção. As constantes de Temkin ( $A$  e  $B$ ) podem ser calculadas por meio do gráfico  $Q_e$  versus  $\ln C_e$ .

### 3.6.4 Isoterma de Dubinin - Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin – Radushkevich (D-R) é de grande importância, pois com a aplicação deste modelo, pode - se distinguir entre adsorção física e adsorção química (AHMAD, KUMAR 2010a; DUBININ – RADUSHKEVICH, 1947; SHARMA *et al.*, 2009).

A isoterma de D-R é mais geral que a adsorção de Langmuir, uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante. A **Equação 8** representa a isoterma de D-R.

$$\ln Q_e = \ln q_m - B_1 \varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon^2 = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (9)$$

Sendo que  $Q_e$  e  $q_m$  têm os mesmos significados já supracitados,  $B_1$  é constante energética ( $\text{mg}^2 \text{J}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi (sendo  $R$  a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura em kelvin e  $C_e$  a concentração do adsorvato na solução). O valor de  $q_m$  e  $B_1$  podem ser obtidos por meio dos coeficientes linear e angular do gráfico  $\ln Q_e$  versus  $\varepsilon^2$ .

A energia livre média da adsorção por molécula de adsorvato (KJ/mol) envolvida no processo pode ser calculada pela equação de D-R da seguinte forma:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B_1}} \quad (10)$$

A magnitude de  $E$  determina o tipo de processo de adsorção. Se  $E$  se situa entre 8 e 16 KJ/mol, o processo de adsorção ocorre quimicamente, uma vez que neste tipo de adsorção envolvem energias de ligação mais fortes (ligação covalente), em quanto que para  $E$  menor que 8 KJ/mol o processo de adsorção físico predomina, já que a adsorção envolve ligações mais fracas (do tipo de Van der Waals) (AHMAD; KUMAR, 2010a; SHARMA *et al.*, 2009).

Este modelo assume a existencia de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção está relacionada com o grau de preenchimento dos poros. A aplicação destes modelos

matemáticos às isotermas experimentais, demonstra que a natureza do adsorvato afeta o processo de adsorção (FREITAS, 2007). Este modelo descreve o processo como um efeito de preenchimento de poro mais que uma solução camada-camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvato-adsorvente e diferentes faixas de concentração. De acordo com Antonio (2003) a isoterma de D-R se ajusta melhor a dados experimentais relativos a baixas concentrações, quando ocorre o preenchimento dos poros.

### 3.7 Termodinâmica da Adsorção

O estudo termodinâmico consiste na determinação das grandezas, variação de entalpia ( $\Delta H$ ), variação da entropia ( $\Delta S$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). A estimativa desses parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (ARAÚJO *et al.*, 2009).

A constante de equilíbrio de adsorção ( $K_e$ ) pode ser definida pela seguinte expressão:

$$K_e = \frac{Q_e}{C_e} \quad (11)$$

Onde  $Q_e$  e  $C_e$  são as quantidades do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg/g) e a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mg/L), respectivamente (ZUIM, 2010).

Com a constante de equilíbrio de adsorção calculado, os próximos passos são calcular  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ . Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são dados por meio da equação de Van't Hoff (DOTTO *et al.* 2011).

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

Em que  $R$  é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

Plotando-se  $\ln K_e$  em função de  $1/T$  e linearizando a curva, obtém-se uma reta ( $y = Ax + B$ ) onde  $A$  é o coeficiente angular que corresponde a  $-\Delta H/R$  e  $B$  a interseção da reta com o eixo  $y$  que corresponde a  $\Delta S/R$ . Assim, os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são obtidos conforme equações 13 e 14.

$$\Delta H = -a.R \quad (13)$$

$$\Delta S = b.R \quad (14)$$

Com os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  calculados, pode-se calcular o valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para uma dada temperatura, utilizando a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

### 3.7.1 Significado dos Parâmetros Termodinâmicos

O valor de  $\Delta G$  indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo implica que a adsorção é espontânea. A entalpia descreve a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de  $\Delta H > 0$  implicam em natureza endotérmica e valores de  $\Delta H < 0$ , indicam adsorção de natureza exotérmica. Em um processo exotérmico a adsorção do componente diminui com o aumento da temperatura, enquanto que no processo endotérmico ocorre o contrário (CAMBUIM, 2009; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002; SHARMA et al. 2009).

De acordo com Ahmad e Kumar (2010), a variação de entalpia devido à quimissorção tem valores entre  $84 - 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ , então valores de entalpia abaixo de 84 indicam que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças de atração fracas (GERÇEL *et al.*, 2007; NGAH, 2007). A entropia estuda a desorganização na interface adsorvente/adsorvato. Valores positivos de  $\Delta S$  são interpretados como aumento na desorganização na interface (AHMAD; KUMAR, 2010a; CHAKRAVARTY *et al.*, 2008; GÖK *et al.*, 2008).

## 3.8 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2005).

O método usado para gerar os dados experimentais é razoavelmente simples, deve-se adicionar uma quantidade conhecida de soluto a um sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente, sob agitação e temperatura constantes e, variando tempo. A diferença en-

tre a quantidade adicionada e a remanescente na solução, dá o valor da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (TAMBOSI, 2008).

### 3.8.1 Modelos Cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de adsorvato em um adsorvente (FREITAS, 2007). Os mais empregados são os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, porem existem outros modelos como o modelo Elovich. Estes modelos cinéticos são descritos nos próximos tópicos.

#### 3.8.1.1 Modelo cinético Pseudo-primeira ordem

A **Equação 16** foi à primeira proposta por Langergren para a velocidade de adsorção de um sistema liquido/sólido baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para calcular a velocidade de adsorção de soluto, em solução líquida (BUENO *et al.*, 2007; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; HO; MCKAY, 1998; MESTRE *et al.*, 2009) .

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (16)$$

Onde  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  dado em mg/g,  $K_1$  é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (L/min) e  $t$  é o tempo da adsorção em minutos.

A **Equação 16**, apresentada na forma linearizada, pode-se obter os valores de  $Q_e$  e  $k_1$  por meio do gráfico de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ .

#### 3.8.1.2 Modelo cinético Pseudo-segunda ordem

Baseado na adsorção de equilíbrio, a **Equação 17** representa a expressão matemática da cinética de Pseudo- segunda ordem (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; HO; MCKAY, 1998; KALAVATHY *et al.*, 2005, KENNEDY, *et al.*, 2007).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (17)$$

Onde  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem ( $\text{g/mg min}^{-1}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo dados em  $\text{mg/g}$ . Os valores de  $k_2$  e  $Q_e$  podem ser obtidos do gráfico de  $t/Q_t$  versus  $t$ .

### 3.8.1.3 Modelo Cinético Elovich

O modelo de Elovich é frequentemente válido para sistemas em que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas (ALZAYDIEN *et al.*, 2009; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; ROYER, 2008).

O modelo de Elovich é geralmente expressado como:

$$Q_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t} \quad (18)$$

Onde:  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg} / \text{g min}^{-1}$ ) e  $\beta$  está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção ( $\text{g} / \text{mg}$ ). Os coeficientes de Elovich podem ser obtidos plotando  $Q_t$  versus  $\ln t$ .

### 3.8.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima, portanto o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. O processo de adsorção do adsorvato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através das seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros (AHMAD; KUMAR, 2010a; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

De acordo com Weber e Morris (1963) citado por Fungaro (2008), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_i$ ) pode ser definido pela seguinte expressão:

$$K_i = \frac{Q_t}{t^{0,5}} \quad (19)$$

Sendo  $Q_t$  a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo ( $\text{mg/g}$ ) e  $t$  o tempo de agitação ( $\text{min}^{0,5}$ ).

Segundo Ho *et al.* (2000) este é um dos modelos de difusão intraparticular mais utilizados, e se este fenômeno for o passo limitante que determina a velocidade da adsorção, a

representação da quantidade de adsorvato adsorvido,  $Q_t$ , em função da raiz quadrada do tempo de adsorção dará uma linha reta que passa na origem, cujo valor de  $K_i$  ( $\text{mg/g min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação da curva.

O gráfico de  $Q_t$  vs.  $t^{0,5}$  pode apresentar multi-linearidade, indicando que estão envolvidos dois ou mais fenómenos. Normalmente, a primeira etapa do gráfico (de maior declive) indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região onde a difusão intrapartícula é determinante da velocidade e a etapa final indica o equilíbrio da adsorção, devido à baixa concentração do adsorvato na solução, como também pouco sítio de adsorção (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; ROYER, 2008;).

### 3.9 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O uso de técnicas analíticas no monitoramento e identificação de micropoluentes no meio ambiente é importante tópico da química analítica. Métodos que determinam com acurácia essas substâncias em concentrações na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$  em matrizes ambientais complexas, tais como, águas naturais, solo, sedimento marinho, lodo biológico e efluente de ETE, são um desafio para muitos pesquisadores (BILA, 2005).

De acordo com Bila (2005), para detecção de fármacos e estrogênios em ambiente aquático na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ , os métodos descritos na literatura, na maioria das vezes, são baseados na extração e preparo das amostras que podem incluir a purificação da amostra, concentração e/ou derivatização e a quantificação das substâncias. Os métodos predominantes de quantificação são os cromatográficos líquidos ou gasosos.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem sido apontada em vários trabalhos como uma boa técnica de quantificação para diversos micropoluentes, e é certamente uma das principais técnicas instrumentais utilizadas nos estudos de contaminação de matrizes ambientais, esta técnica é bastante aplicada para se obter dados a serem utilizados na elaboração de isoterms de adsorção (COOLINS *et al.*, 1988; FARIA, 2004)

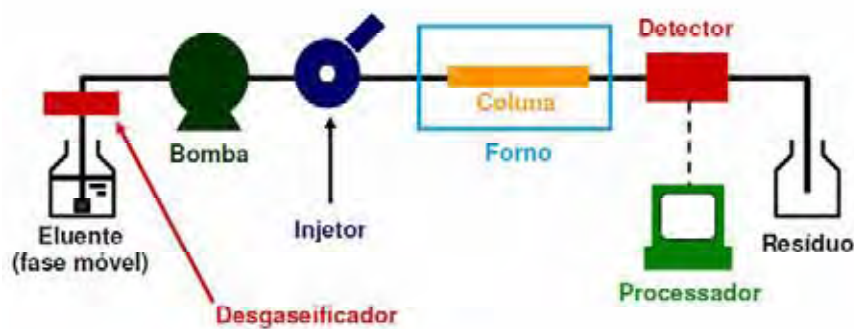
A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) mais conhecida como HPLC (High Performance Liquid Chromatography) é um tipo de cromatografia líquida desenvolvida entre as décadas de 60 e 70, que emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados (geralmente sílica ou seus derivados, com granulometria de 3, 5, 7 ou 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio) e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões (CIOLO, 1998).

Esta técnica tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade, sendo amplamente aplicada em áreas como análise ambiental, indústria farmacocômica, de alimentos e de polímeros, cujos usos podem ser os mais diversos (COOLINS *et al.*, 1988; VAZ JÚNIOR, 2010):

- Análise de impurezas;
- Separação de compostos intimamente relacionados;
- Separação de uma grande variedade de compostos (orgânicos, inorgânicos, biológicos, compostos poliméricos, compostos quirais, pequenos íons e macromoléculas);
- Determinação de moléculas neutras, iônicas ou zwitteriônicas;
- Isolamento e purificação de compostos;
- Separação ultratraço, separações preparativas e de escalonamento de processos;
- Método não destrutivo;
- Método qualitativo e quantitativo.

A **Figura 7** apresenta um sistema genérico de HPLC.

**Figura 7:** Sistema genérico de um HPLC.



Fonte: Shimadzu do Brasil (2007, citado por DANIEL, 2010).

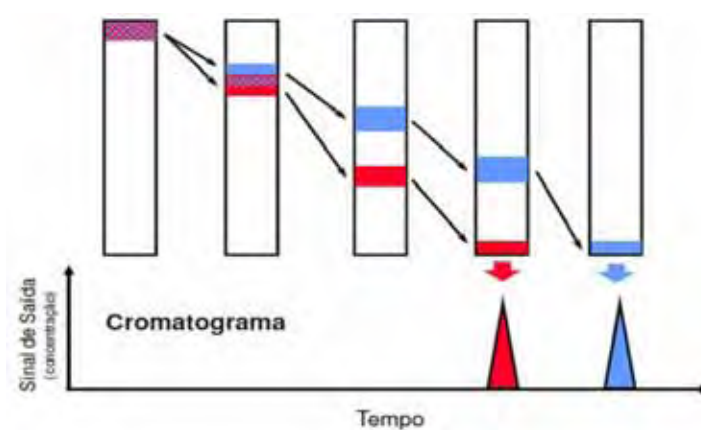
Para o emprego desta técnica, as amostras deverão estar no estado líquido para a injeção no instrumento, com as amostras sólidas devendo ser solubilizadas em solvente compatível com a fase estacionária (FE) e móvel (FM). A amostra é então introduzida na coluna cromatográfica preenchida com a fase estacionária (FE), um solvente (FM) é bombeado com vazão constante e desloca os componentes da mistura através da coluna. Esses se distribuem entre as duas fases de acordo com suas afinidades, as substâncias com maior afinidade com a

FE movem-se mais lentamente. Já as substâncias com pouca afinidade com a FE movem-se mais rapidamente, ao sair da coluna, os componentes passam por um detector que emite um sinal elétrico o qual é registrado, constituindo um cromatograma (CIOLO, 1998; VAZ JÚNIOR, 2010).

O HPLC pode ser aplicado em uma variedade de modos operacionais, com o melhor modo dependendo das características estruturais do analito a ser separado no procedimento analítico. Em função da fase estacionária utilizada pode se ter diversos mecanismos de separações cromatográficas, sendo eles: Cromatografia de Adsorção, Cromatografia de Troca Iônica, Cromatografia de Exclusão de Tamanho, Cromatografia de Afinidade e Cromatografia de Partição (CIOLO, 1998; VAZ JÚNIOR, 2010).

Quanto aos detectores, estes podem ser: Absorção no UV-Visível, Fluorescência no UV-Visível, Eletroquímicos, Condutores, Índice de Refração e Espectrometria de Massas; seu uso depende das características estruturais, eletrônicas e redoxes do analito. A **Figura 8** demonstra o processo de separação em coluna.

**Figura 8:** Processo de separação em coluna cromatográfica.

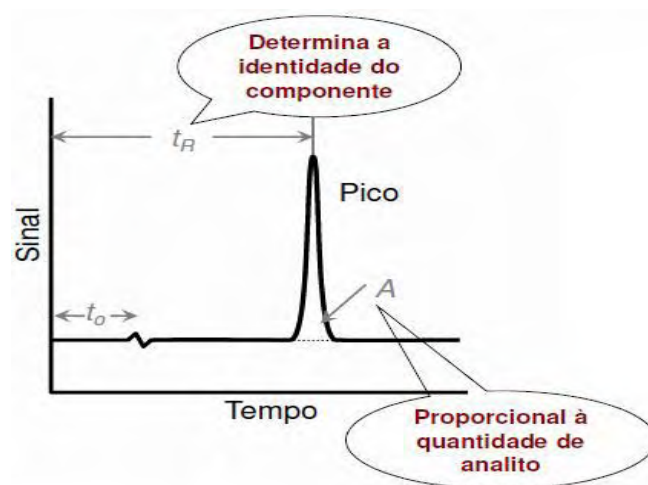


Fonte: Shimadzu do Brasil (2007, citado por DANIEL, 2010).

De posse do cromatograma é possível identificar e quantificar um dado componente, a identificação se dá pela posição do pico ( $T_R$  – tempo de retenção) e a quantificação pode ser feita pela área ou altura do pico.



**Figura 9:** Representação de um cromatograma.



Fonte: Shimadzu do Brasil (2007, citado por DANIEL, 2010).

# Capítulo IV

---

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

---

Neste capítulo serão abordados tópicos referentes aos materiais utilizados, bem como os métodos empregados nas análises e os equipamentos usados.

Os experimentos foram realizados no laboratório de nanocompósitos do Departamento de Física e Química e no laboratório de saneamentos do Departamento de Engenharia Civil, ambos pertencentes Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Campus de Ilha Solteira - SP.

### 4.1 Reagentes

No presente trabalho foi utilizado carvão ativado em pó (CAP) de casca de coco, gentilmente cedido pela Bahiacarbon Agro Indústria Ltda. Todas as soluções de antibióticos foram preparadas usando água ultrapura obtidas através de sistema Milli-Q. Os reagentes utilizados como fases móveis na cromatografia líquida de alta eficiência foram de alto grau de pureza (grau HPLC), os demais reagentes utilizados nos experimentos foram de qualidade P.A.

### 4.2 Fármacos

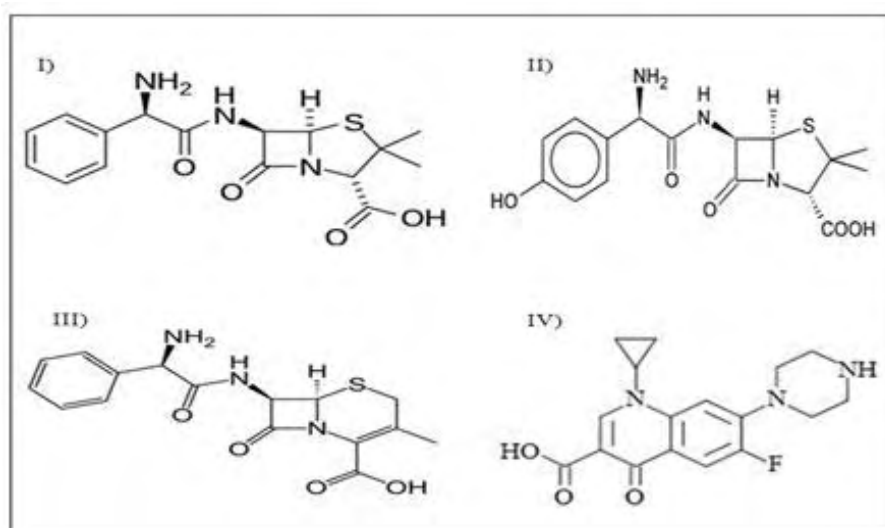
Os fármacos utilizados neste trabalho foram quatro antibióticos, sendo eles, ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina, para facilitar a solubilidade dos antibióticos em água, os mesmos foram utilizados na forma de sais, com grau de pureza de 97%, 87%, 98% e 86%, respectivamente. Esses compostos foram escolhidos devido ao seu alto volume de consumo, toxicidade e persistência no meio ambiente. Informações relevantes sobre estes fármacos estão descritas na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Massa molar, fórmula química e pKa dos antibióticos.

Antibiótico	Massa Molar (g/mol)	Fórmula	pKa <sub>1</sub>
Ampicilina	349	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	2,6
Amoxicilina	362	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	2,4
Cefalexina	347	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	5,2
Ciprofloxacina	331	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,0

Fonte: Gennaro (2000).

As estruturas químicas dos quatro antibióticos são ilustradas na **Figura 10**.

**Figura 10:** Estruturas químicas dos antibióticos: I) Ampicilina, II) Amoxicilina, III) Cefalexina e IV) Ciprofloxacina.

Fonte: Gennaro (2000).

### 4.3 Método de determinação de antibióticos na solução aquosa.

As determinações dos fármacos utilizados no estudo foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu), equipado com detector "Photodiode Array" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC 20AD), em coluna C-18 (modelo Shim-pack), com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm, empregando o software LCsolution.

**Figura 11:** Visão geral do aparelho de HPLC utilizado na quantificação dos antibióticos.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O método cromatográfico aplicado na quantificação dos fármacos foi baseado no método proposto por Nebot *et al.*, 2007, com modificações. As fases móveis constituíram de metanol (fase A) e água Mili-Q (fase B), ambas acrescidas de 0,1 % de ácido trifluoracético (TFA). O gradiente utilizado está apresentado na **Tabela 5**.

**Tabela 5:** Composições das fases móveis para o método utilizado.

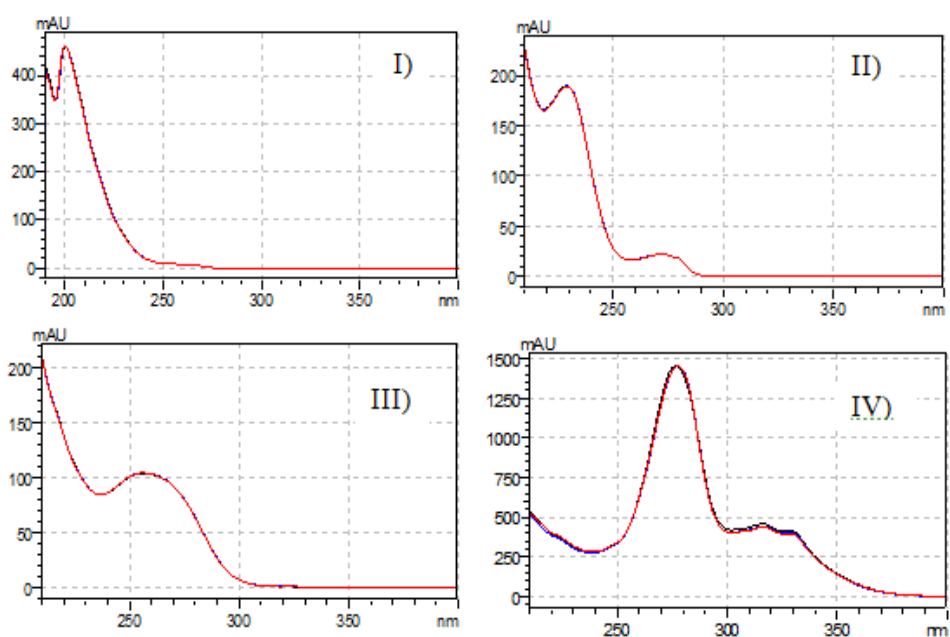
Tempo (min.)	Fase	Proporção (%)
0,01	Fase A	30
	Fase B	70
1,0	Fase A	30
	Fase B	70
3,0	Fase A	59
	Fase B	41
7,0	Fase A	75
	Fase B	25
12,0	Fase A	75
	Fase B	25
15,0	Fase A	30
	Fase B	70

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O fluxo adotado foi de 1 mL/min, o volume de injeção das amostras foi de 25,0  $\mu$ L e um tempo de corrida de 15 minutos para cada amostra analisada. As análises foram feitas em triplicata.

Os comprimentos de onda utilizados para a detecção dos picos cromatográficos para os antibióticos ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina foram de 200, 230, 260 e 280 nm, respectivamente. Estes comprimentos de onda foram escolhidos por serem os comprimentos de onda no qual se obteve melhor resposta e foram encontrados por meio dos espectros de absorção região do UV de cada antibiótico, utilizando para tal fim um detector de arranjo de diodos.

**Figura 12:** Espectros de absorção na região do UV dos antibióticos: I) ampicilina, II) amoxicilina, III) cefalexina e IV) ciprofloxacina.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

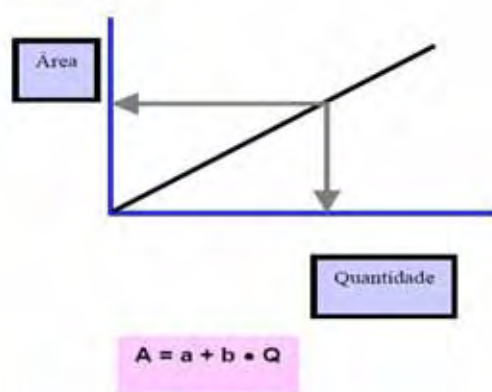
#### 4.3.1 Desenvolvimento do método cromatográfico

Para o desenvolvimento da metodologia cromatográfica adotada na quantificação dos fármacos, foram respeitados os parâmetros de linearidade, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e precisão.

A linearidade e o intervalo foram determinados através da construção de curvas analíticas com soluções mãe de cada um dos antibióticos, preparando-se através destas, soluções

de concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5 mg/L. Foram realizadas 5 replicatas de cada amostra, seguindo o método descrito por Ribeiro *et al.* (2008), com algumas modificações. Curva Analítica é a relação entre sinais – no caso as áreas – e quantidades do analito a ser quantificado (ANVISA, Resolução nº 899, 2003).

**Figura 13:** Esboço de uma Curva Analítica linear.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As estimativas do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram realizadas a partir de dados obtidos com as regressões lineares das curvas analíticas aplicados às Equações 20 e 21, respectivamente (BECK *et al.*, 2007; LAVRA *et al.*, 2008; PASCHOAL *et al.*, 2008; PRADO *et al.*, 2006).

$$LD = \frac{DP \times 3}{IC} \quad (20)$$

$$LQ = \frac{DP \times 10}{IC} \quad (21)$$

onde, DP é o desvio padrão do intercepto com o eixo y e IC, a inclinação da curva analítica média.

A precisão (repetibilidade) foi avaliada a partir do cálculo de desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) (LAVRA *et al.*, 2008; MORAES *et al.*, 2008; NEBOT *et al.*, 2007; RIBANE *et al.*, 2004).

$$RSD(\%) \text{ OU } CV(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (22)$$

Sendo,  $s$  o desvio padrão absoluto e  $\bar{x}$  é a média aritmética.

Expressando a precisão em termos de coeficientes de variação (CV), a ANVISA e a FDA (Food and Drug Administration) recomendam que os resultados métodos de análise de traços ou impurezas não excedam 20% (LAVRA *et al.*, 2008; PASCHOAL *et al.*, 2008).

#### **4.4 Caracterização das propriedades químicas e físicas do C.A**

Foram determinados as características textuais (área superficial específica, diâmetro médio dos poros e volume e área dos microporos), os grupos funcionais da superfície (por titulação de Boehm e por espectrometria de infravermelho), e o valor do pH de ponto de carga zero (  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

##### ***4.4.1 Análise Textural do C.A***

A análise textural foi realizada no Instituto de química da UNESP campus de Araraquara- SP, no laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Celso Valentim Santilli.

As características dos poros das amostras foram analisadas usando um equipamento de adsorção física automático (ASAP, modelo 2010) pela adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. A amostra foi degaseificada por 1 h a 100 °C, antes do ensaio. Medidas da área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller - BET (BRUNAUER *et al.*, 1938), análise do diâmetro médio dos poros foi obtida pelo método de Barret, Joyner e Halenda -BJH (BARRET *et al.*, 1951; KRUK, 1997, citados por CLARK, 2010 ) e a determinação do volume e área de microporos foi baseada no método t-plot (SHIELD; LOWELL,1983).

##### ***4.4.2 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão por Titulação de Boehm***

Para determinação dos tipos e quantidades de grupos ácidos e básicos foi o utilizado o método de titulação de Boehm, descrito no item 3.3.3.

##### ***4.4.3 Determinação dos grupos básicos***

Para determinação dos grupos básicos presentes na superfície do C.A, pesou-se analiticamente uma amostra de 0,5g de CAP transferindo-a para um erlenmeyer de 250 mL, junto com 50 mL de solução de HCl 0.1 mol/L, os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e, então, agitados por 24 horas à temperatura ambiente, em uma mesa de agitação orbital. A seguir, a solução foi filtrada e uma alíquota de 10 mL foi tomada para titulação com NaOH 0,1 mol/L, usando-se o indicador fenolftaleína.

Foi feito uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL da solução de HCl, sem adição de CAP e titulando da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos foi calculada usando a Equação 20, para se determinar a quantidade de grupos básicos, por grama de CAP, dividiu-se o valor obtido pela massa de carvão usada no experimento (SILVA, 2005).

$$mEq = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (23)$$

Sendo:

$V_b$  e  $V_{am}$  = volumes em mL da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente.

$V_t$  = volume da solução de HCl em mL.

$N_b$  = concentração da solução de NaOH em Eq/L.

$V_{al}$  = volume da alíquota tomada para titulação em mL.

#### ***4.4.4 Determinação dos grupos ácidos***

Para determinar os grupos ácidos, três amostras de 0,5 g de CAP foram pesadas analiticamente e transferidas para erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução de NaOH,  $Na_2CO_3$  e  $NaHCO_3$ , todas as soluções em concentração de 0,1 mols/L. Os erlenmeyers foram fechados com filme plásticos e agitados por 24 horas à temperatura ambiente em uma mesa de agitação orbital. Posteriormente, as misturas foram filtradas e alíquotas de 10,00 mL de cada solução com excesso de HCl, foram tituladas por retorno com solução padrão de NaOH. Foram feitos testes em branco (sem carvão) de cada base em duplicata.

A quantidade de cada grupo ácido (em miliequivalente – mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de NaOH gasto na titulação do branco e da amostra de acordo com a **Equação 23**. Sendo  $V_T$  o volume da solução de NaOH,  $Na_2CO_3$  ou  $NaHCO_3$  tomado inicial-



mente para a realização dos experimentos, e os termos entre parênteses com posições trocadas (GUIMARÃES, 2006).

A quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir do experimento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A quantidade de grupos lactônicos foi calculada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados no experimento com  $\text{NaHCO}_3$  e a experiência com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no experimento com  $\text{NaOH}$  e o experimento com  $\text{NaHCO}_3$  (BUENO *et al.*, 2007; GUIMARÃES, 2006).

#### **4.4.5 Determinação do pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

O pH de ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra (AHMAD; KUMAR, 2010). A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (GUILARDUCI *et al.*, 2006). O procedimento consistiu em fazer a mistura de 0,1 g do CAP em 100 mL de solução aquosa de  $\text{NaCl}$  (0,1 mol/L) sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão (SHARMA *et al.*, 2009).

#### **4.4.6 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

A análise de infravermelho foi realizada com o objetivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície do CAP.

O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado em um espectrofotômetro de FTIR da Nicolet Nexus 670 usando uma faixa de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram registrados a partir de uma pastilha de  $\text{KBr}$  contendo 0,2 % em massa de CAP.

### **4.5 Condições experimentais da adsorção**

Soluções estoque de cada composto farmacêutico foram preparada em água ultra pura a uma concentração desejada. Posteriormente outras soluções foram preparadas a partir das soluções estoques para cada estudo experimental. Todos os experimentos foram feitos em

duplicatas, o processo de filtração foi realizado utilizando-se membrana Millipore de fibra de vidro de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro (Schleicher & Schuell), com auxílio de uma bomba a vácuo. Adotando-se o procedimento descrito anteriormente no item 4.3 para quantificação dos antibióticos remanescentes na solução

#### 4.5.1 Determinação do tempo de equilíbrio da adsorção.

Para determinação das isotermas de adsorção, é necessário que o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato seja suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção. O equilíbrio da reação ocorre quando o adsorvente atinge a saturação isto é, o momento que não há mais adsorção do composto, a taxa de adsorção é a mesma que a de dessorção.

A determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, foi realizada por meio de experimento em que a concentração de antibiótico e a massa de carvão permaneceram constantes e variou-se o tempo de contato. Os experimentos de determinação do tempo de equilíbrio foram realizados utilizando solução aquosa de antibióticos em pH natural, o volume de solução adotado foi de 100 mL com concentração 50 mg/L e uma massa de carvão igual a 0,1g. As massas de CAP foram colocadas em contato com a solução de antibióticos em erlenmeyers de 250 mL e mantidas sob agitação, em uma velocidade de rotação de aproximadamente 170 rpm, em uma mesa de agitação orbital. O processo foi realizado para cada antibiótico individualmente.

A massa de CAP e o volume das amostras utilizado foram definidos com base nas recomendações da norma D3860-98 da *American Society for Testing and Materials* – ASTM (2008), descritas resumidamente na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Volumes de amostras e massas de carvão para níveis de adsorção do adsorvato.

Concentração de adsorvato mg/L	Volume da amostra mL	Massa de carvão sugerida
$\leq 10$	500	1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 25,0; e 50 mg
$> 10; 100$	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0 g
$> 100$	100	0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0; 5,0 e 10,0 g

Fonte: *American Society for Testing and Materials* – ASTM - D3860-98 (2008).

Depois de decorrido o tempo de contato, a amostra era imediatamente filtrada, a fração filtrada era então submetida à análise, seguindo o método descrito no item 4.3, desta forma, verificando-se a percentagem de remoção do antibiótico, (através da **Equação 21**) no determinado tempo até que a concentração atingisse o equilíbrio.

$$\% \text{removido} = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (24)$$

Sendo  $C_0$  a concentração inicial da solução em mg/L e  $C_e$  a concentração residual de antibióticos após o tempo de contato com o CAP também em mg/L.

Na **Tabela 7** são apresentadas às condições experimentais empregadas nos testes.

**Tabela 7:** Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio.

Parâmetros	
<b>Volume da solução (mL)</b>	100
<b>Concentração da solução (mg/L)</b>	50
<b>Massa de carvão (g)</b>	0,1
<b>pH</b>	Natural
<b>Agitação (rpm)</b>	170
<b>Tempo de contato (min.)</b>	0; 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120,180, 240,300 e 360

Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### **4.5.2 Influência do pH da solução na adsorção.**

Foram realizados ensaios para avaliar a influência do pH na adsorção dos antibióticos de estudo em CAP, através do processo de batelada, um volume de 100 mL de solução de antibiótico a uma concentração de 50 mg/L foi mantido em contato com 0,3 g de CAP por 4 horas, a uma velocidade de agitação de aproximadamente 170 rpm, em uma mesa de agitação orbital.

O pH do meio foi medido e ajustado para situar-se na faixa desejada. Este ajuste foi feito empregando-se soluções de NaOH e/ou HCl 0,1mols/L. Para ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina foram realizados ensaios em pH 2, 3, 4, 6, 7, 8, e 10, já para a amoxicilina, por apresentar um comportamento diferenciado em relação à influência do pH na adsorção (o que foi demonstrado em um teste preliminar) trabalhou-se com pH 2, 4, 6, 7, 8, 9 e 10. A alíquota foi separada por filtração e analisadas em HPLC.

### 4.5.3 Isotermas de Adsorção

Segundo a ASTM (2008), o ensaio da determinação da capacidade adsortiva de carvão ativado, consiste na adição de diferentes massas de carvão ativado a um recipiente que contenha uma concentração de adsorvato constante.

Seguindo as recomendações da norma D3860-98 (ASTM 2008) e tendo em mente a preocupação de se obter residuais de antibióticos detectáveis no HPLC, após o tempo de contato, as dosagens de CAP utilizadas para obtenção das isotermas de adsorção foram 0 (controle), 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,5 e 2 g.

As amostras foram agitadas para manter o CAP em suspensão durante todo o tempo de contato. O tempo de contato foi adotado com base nos resultados experimentais obtidos nos ensaios de determinação de tempo de equilíbrio. Passado o tempo de contato, as mostras foram filtradas e posteriormente analisadas em HPLC. A **Tabela 8** apresentadas às condições experimentais empregadas nestes ensaios.

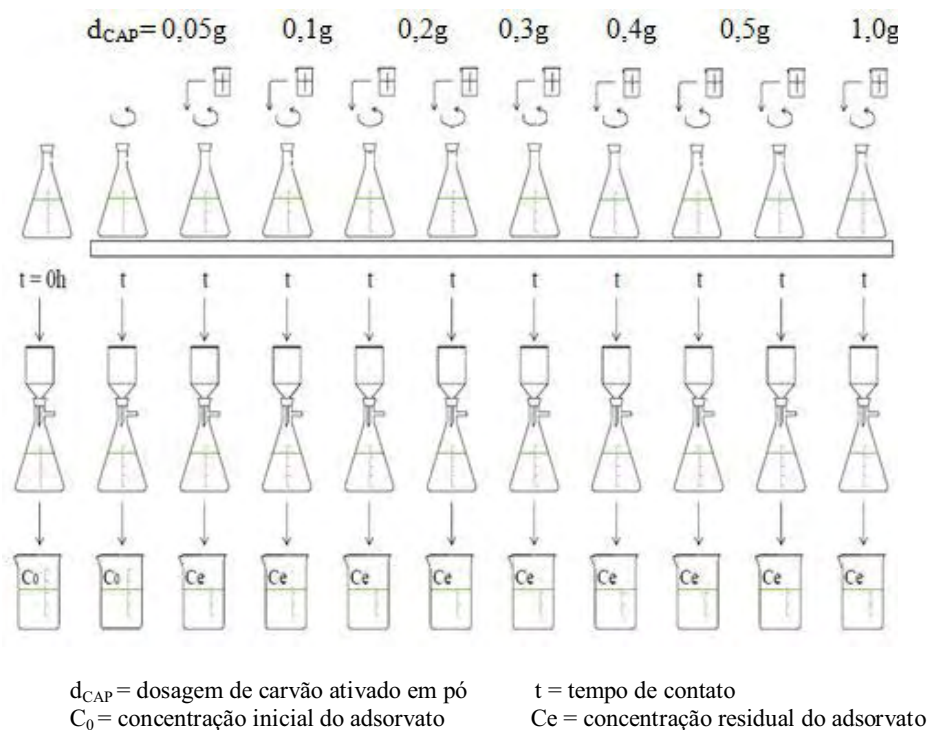
**Tabela 8:** Condições empregadas nos experimentos de isoterma.

Parâmetros	
<b>Volume da solução (mL)</b>	100
<b>Concentração da solução (mg/L)</b>	50
<b>Massa de carvão (g)</b>	0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,5 e 2 g.
<b>pH</b>	Natural
<b>Agitação (rpm)</b>	170
<b>Tempo de contato (min.)</b>	4

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A **Figura 4.5** demonstra o esquema utilizado na obtenção dos dados para elaboração das isotermas. Como visto na **Figura 14**, havia duas amostras em que não se adicionava o CAP, uma era imediatamente submetida à filtração, e a outra, assim como aquelas em que foram adicionados CAP, era mantida em agitação durante o tempo de contato (4 horas) antes de ser filtrada.

**Figura 14:** Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.5.4 Parâmetros Termodinâmicos

Para investigar a influência da temperatura sobre a adsorção, foram feitas isotermas em quatro temperaturas diferentes: 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando 100 mL de solução com concentração 50 mg/L de antibiótico em 0,1 g de CAP. Foi empregado o mesmo procedimento de separação e quantificação descrito para os experimentos supracitados.

Os resultados das isotermas nas quatro temperaturas diferentes foram utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ ).

# Capítulo V

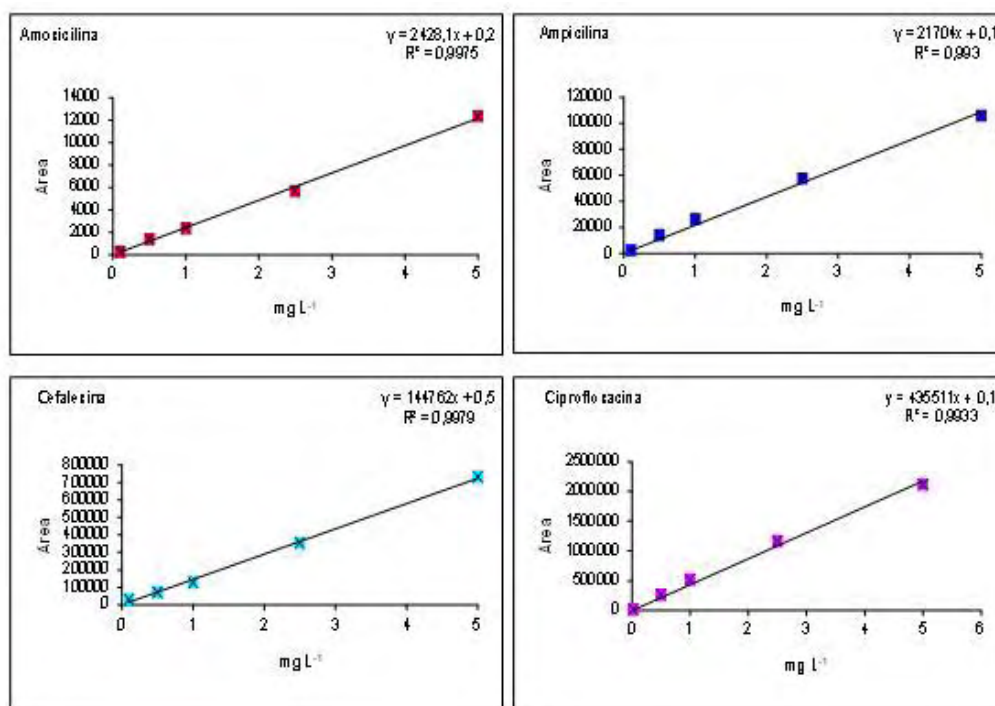
## 5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos dos métodos experimentais descritos no capítulo anterior. Referem-se ao desenvolvimento do método cromatográfico, à caracterização do carvão, os fatores que influenciam na adsorção, as capacidades máximas de adsorção dos antibióticos pelo carvão, além do estudo cinético e das propriedades termodinâmicas dos processos.

### 5.1 Desenvolvimento do método analítico

A linearidade do método foi avaliada a partir de regressões lineares das curvas analíticas (Figura 15).

**Figura 15:** Curvas analíticas dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e Ciprofloxacina, obtidas pelo método analítico adotado.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) das curvas analíticas foram superiores a 0,99. O coeficiente de determinação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A ANVISA recomenda um coeficiente de determinação maior ou igual a 0,99 e todos os valores de correlação linear obtidos estão acima deste valor, sendo as curvas, considerada linear.

Em termos de sensibilidade a método se mostrou mais sensível para a ciprofloxacina, seguindo por cefalexina, ampicilina e por último amoxicilina. O método analítico mostrou-se mais sensível para ciprofloxacina, seguido pela cefalexina, ampicilina e amoxicilina.

A partir dos dados obtidos com as regressões lineares aplicadas às Equações 20 e 21, determinaram-se o limite de detecção e o limite de quantificação. Os valores de CV determinados foram todos abaixo do valor preconizado pela ANVISA, que é de no máximo 5%, sendo assim o método pode ser considerado preciso (**Tabela 9**).

Os resultados da validação do método demonstram a sua aplicabilidade nas análises de determinação da quantidade de antibióticos adsorvidos.

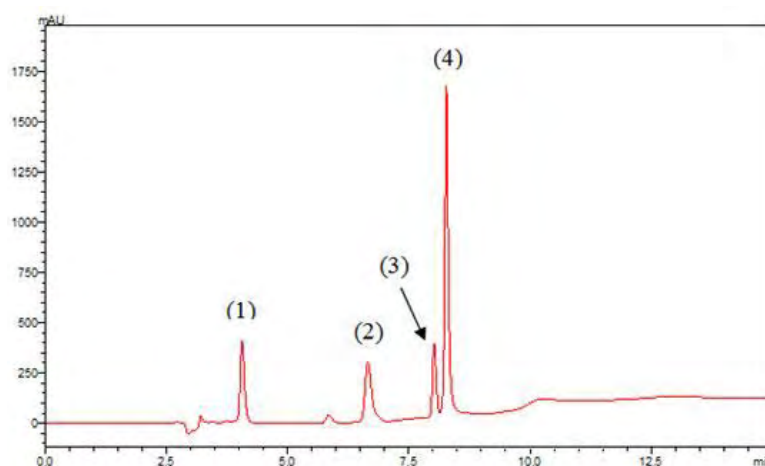
**Tabela 9:** Desvio padrão, precisão, limite de detecção e quantificação obtidas por meio da metodologia analítica (n =5).

Antibióticos	Concentração (mg/L)	Área média	$\Sigma$	RSD (%)	LD mg/L	LQ mg/L
Amoxicilina	0,1	$2,3 \times 10^2$	4,58	1,92	0,65	0,80
	0,5	$1,4 \times 10^3$	66,44	4,61		
	1,0	$2,3 \times 10^3$	2,30	1,10		
	2,5	$5,5 \times 10^3$	95,41	1,71		
	5,0	$1,2 \times 10^4$	438,21	3,70		
Ampicilina	0,1	$2,4 \times 10^3$	30,59	1,26	0,92	1,09
	0,5	$1,4 \times 10^4$	38,10	1,70		
	1,0	$2,6 \times 10^4$	69,85	0,50		
	2,5	$5,8 \times 10^4$	800,12	2,15		
	5,0	$1,0 \times 10^5$	568,69	1,06		
Cefalexina	0,1	$2,8 \times 10^4$	612,57	2,17	1,31	1,95
	0,5	$9,1 \times 10^4$	1360,10	1,50		
	1,0	$1,1 \times 10^5$	5303,80	4,46		
	2,5	$2,7 \times 10^5$	5985,40	2,11		
	5,0	$7,6 \times 10^5$	9759,50	1,25		
Ciprofloxacina	0,1	$2,1 \times 10^4$	652,92	3,08	0,98	1,17
	0,5	$2,6 \times 10^5$	525,90	0,90		
	1,0	$4,8 \times 10^5$	5710,70	1,17		
	2,5	$1,1 \times 10^6$	38247,00	3,34		
	5,0	$2,1 \times 10^6$	75985,10	3,52		

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A quantificação de antibióticos nas soluções após o processo de adsorção foi determinada através da equação da reta da curva analítica validada. A **Figura 16** ilustra o perfil cromatográfico dos antibióticos utilizados no presente trabalho.

**Figura 16:** Cromatograma dos antibióticos: (1) – amoxicilina (tr: 4,059 min), (2)- ampicilina (tr: 6,652 min), (3) – cefalexina (tr: 8,020 min) e (4) – ciprofloxacina (tr: 8,211 min).



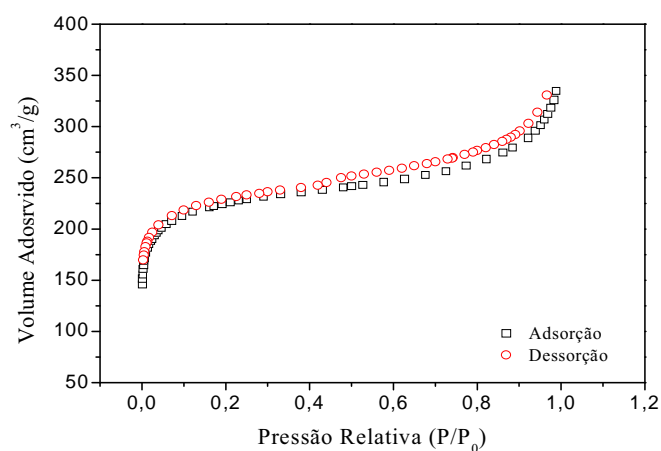
Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 5.2 Caracterização da superfície e das propriedades físico-químicas do CAP

### 5.2.1 Características texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e as características da textura do carvão ativado produzido estão apresentadas na **Figura 17** e **Tabela 10**, respectivamente.

**Figura 17:** Isoterma BET de adsorção/dessorção do nitrogênio a 77K.



Fonte: Elaboração do próprio autor.



A isoterma adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K fornece informações sobre a estrutura porosa do carvão. Observa-se pela **Figura 17** que o C.A exibiu isoterma similar à do tipo I, conforme classificação da IUPAC. Esta isoterma é característica de adsorventes com microporos (ROCHA, 2006).

As isotermas do tipo I são obtidas quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, devido aos poros serem muito estreitos. São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e são geralmente comuns a quimissorção, embora algumas adsorções físicas como as de carvões altamente ativados também estejam em conformidade com este tipo de isoterma (CLARK, 2010; GERÇEL *et al.*, 2007).

O carvão ativado Bahiacarbon® apresentou área superficial de 745, 3837 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e predominância de microporos (651,3239 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), confirmando a tendência da curva de adsorção/dessorção (**Figura 17**). O valor de área superficial encontrada no presente trabalho é similar a outros dados reportados na literatura (GERÇEL *et al.*, 2007; GUILARDUCI *et al.*, 2006; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998; VALENCIA, 2007)

**Tabela 10:** Dados das características texturais do carvão ativado em pó.

Características	Valores
Área superficial	745, 3837 m <sup>2</sup> /g
Volume do microporo	0,3226 cm <sup>3</sup> /g
Área do microporo	651,3239 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro médio dos poros	16 Å

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os dados apresentados na **Tabela 10** indicam que os microporos apresentam poros de baixo volume e área extensa, propiciando uma grande área disponível para adsorção com pequenas zonas de estagnação.

### 5.2.2 *Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do carvão por Titulação de Boehm*

Por meio do método de Boehm foram determinados os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície do CAP e os resultados estão apresentados na **Tabela 11**.

**Tabela 11:** Grupos funcionais ácidos e básicos do CAP.

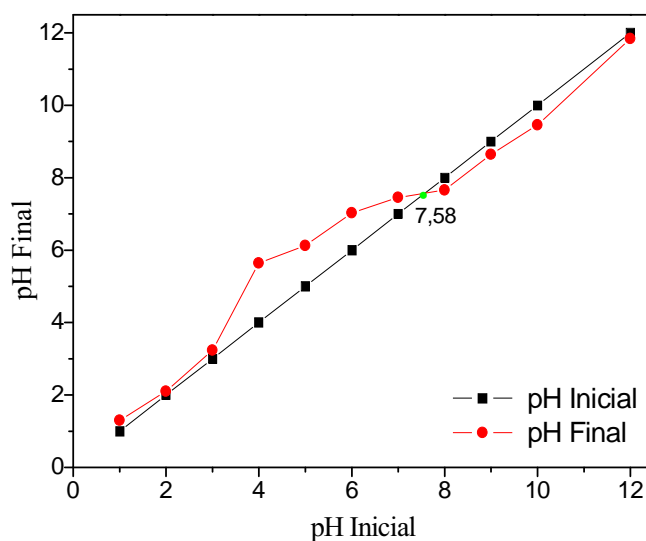
Grupos ácidos (mEq g <sup>-1</sup> )			Grupos Básicos (mEq g <sup>-1</sup> )
Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
0,85	0,10	0,75	0,98

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em carvões ativados (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes neste carvão. Os grupos lactônicos aparecem em menor quantidade (0,10 mEq. g<sup>-1</sup>), seguidos de fenólicos (0,75 mEq. g<sup>-1</sup>) e os mais abundantes são os carboxílicos (0,85 mEq. g<sup>-1</sup>). Para C.A utilizado no presente estudo foi observado também grupos básicos (0,98 mEq. g<sup>-1</sup>), em uma quantidade superior à dos grupos ácidos individualmente, o que foi confirmado posteriormente com a obtenção de um valor pH<sub>PCZ</sub> levemente alcalino.

### 5.2.3 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

A determinação do pH<sub>PCZ</sub> foi realizada para investigar a carga de superfície do CAP usado nos experimentos. O gráfico foi construído plotando o pH final versus o pH inicial, onde o ponto de interseção da curva está em 7,58, como observado na **Figura 5.4**. Este valor foi registrado como pH<sub>PCZ</sub> da superfície do C.A. Pela determinação do pH<sub>PCZ</sub> observa-se que o carvão ativado é levemente alcalino. Neste valor o carvão atua como uma solução tampão, conclui-se que a pH maior que 7,58 o carvão tem carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions e a baixo deste valor a superfície é positiva, favorecendo a adsorção de ânions.

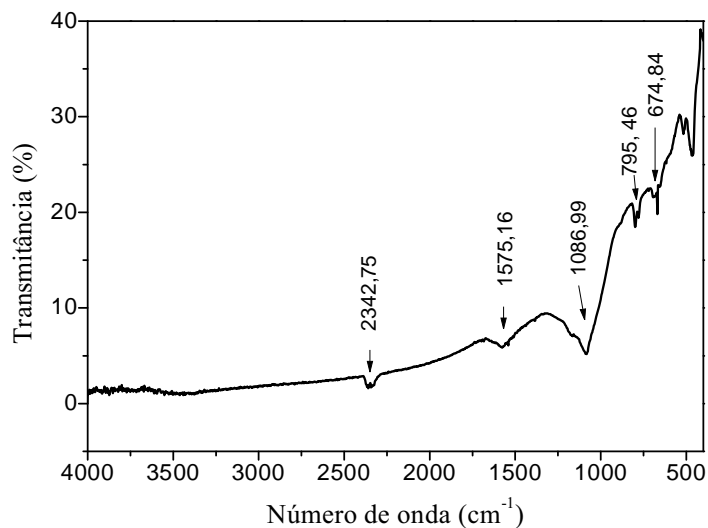
**Figura 18:** Determinação do pH PCZ do CAP.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os pHs das soluções dos antibióticos usados neste estudo foram de aproximadamente 6,5, isto é, menor que o  $pH_{PCZ}$  do carvão utilizado para a adsorção. Fazendo-se uma comparação entre os dados obtidos do  $pH_{PCZ}$  (7,58) com o pH da solução dos antibióticos, acredita-se que a adsorção ocorra pela atração de grupos aniônicos dos antibióticos em relação à carga superficial positiva do material sólido. Nestes casos, a porcentagem de remoção do adsorvato costuma ser alta (AHMAD; KUMAR, 2010b; MESTER *et al*, 2009).

#### 5.2.4 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR é uma boa ferramenta para analisar os grupamentos funcionais de uma molécula. O espectro FTIR do CAP de estudo pode ser observado na **Figura 19**, onde nota-se a existência de poucos picos com diferentes intensidades.

**Figura 19:** Espectro no infravermelho do CAP.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

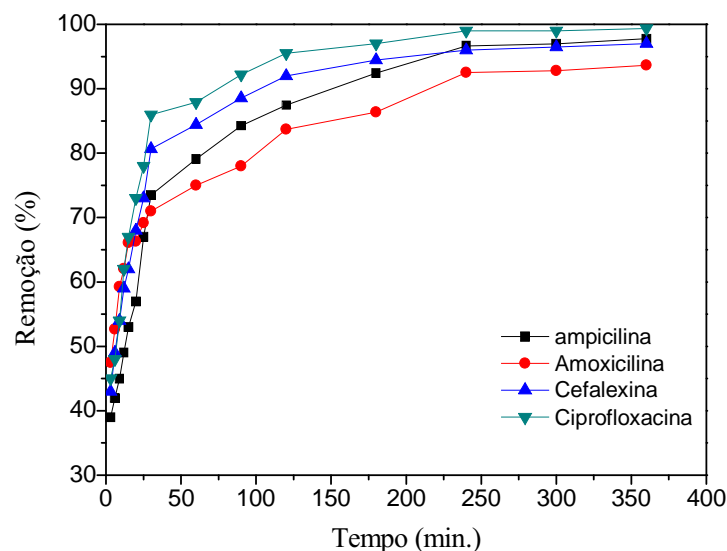
A análise do espectro no infravermelho do carvão sugere a presença de grupos hidroxilas sob a forma de grupos fenólicos em  $2342\text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $1575\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à combinação de vibração de estiramento de anel aromático e de grupos C=O conjugados. Já em  $1100\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a várias ligações C-O em éteres, fenóis e hidroxilas o que confirma a presença de grupos fenólicos no CAP (BOEHM, 2001; SRIVASTAVA *et al.*, 2008;). Foram observados picos na faixa de 795-675 que estão relacionados a ligações C-P (PUZIY *et al.*, 2005), o que leva a crer que o carvão foi ativado ou tratado com ácido fosfórico.

### 5.3 Condições experimentais da adsorção

#### 5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A **Figura 5.6** apresenta a variação da porcentagem de remoção dos antibióticos em função do tempo de contato com o CAP. Pode-se observar que a velocidade de adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção.

**Figura 20:** Tempo de equilíbrio para adsorção dos antibióticos, ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ci-profloxacina em solução aquosa com 0,1 g de CAP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Ainda na **Figura 20**, observa-se que é necessário um tempo de contato de aproximadamente 240 min., para alcançar o equilíbrio e neste período a quantidade de antibiótico removido do efluente sintético para ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina foram de 96,64 %, 92,50%, 96,0% e 98,99 %, respectivamente. Eficiência de remoção superior a 90% também foi reportada para a adsorção de fármacos na literatura (MESTRE *et al.*, 2007; SNYDER *et al.*, 2007; TAMBOSI, 2008)

### 5.3.2 Cinética da adsorção

Para os ajustes aos modelos cinéticos foram utilizados os dados dos experimentos de determinação do tempo de equilíbrio, os dados foram ajustados aos modelos: Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Os dados obtidos por meio da aplicação dos modelos supracitados estão dispostos na **Tabela 12**.

**Tabela 12:** Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para sistema se adsorção dos antibióticos de estudo em CAP.

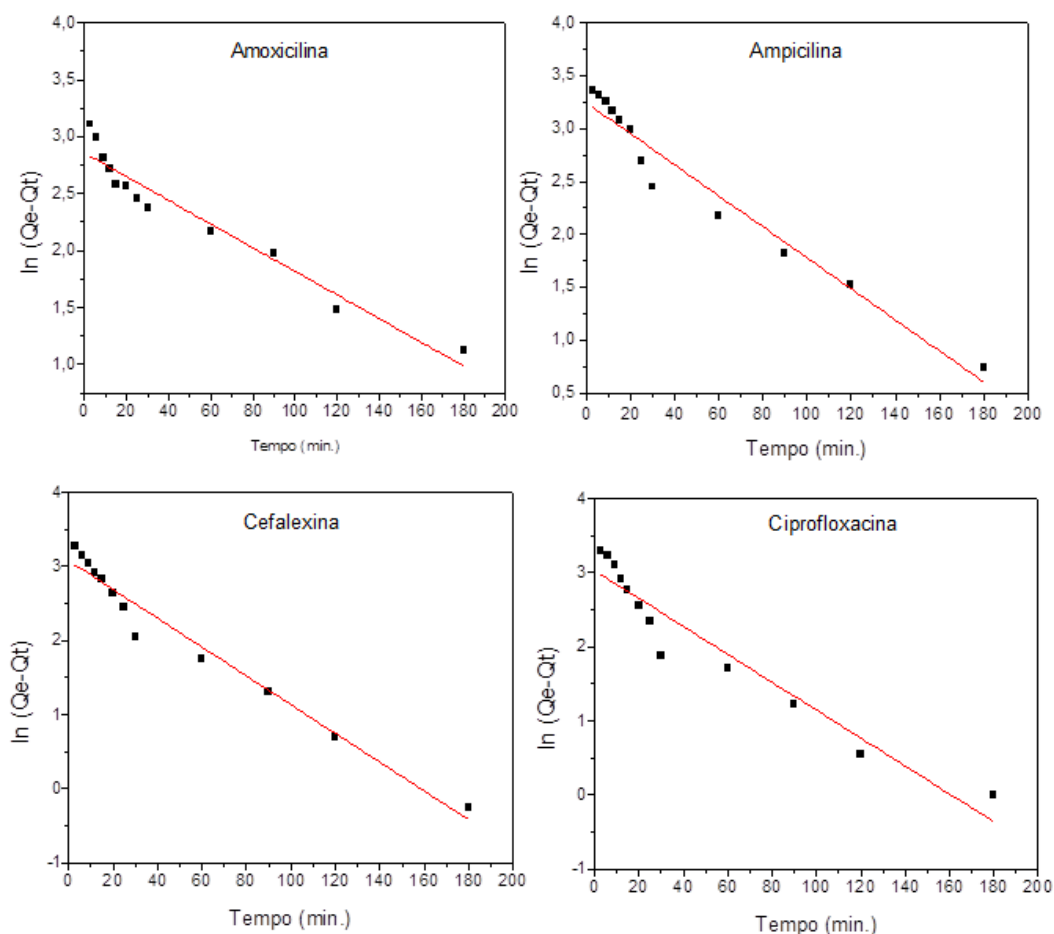
Modelos	Parâmetros	Ampicilina	Amoxicilina	Cefalexina	Ciprofloxacina
Pseudo-primeira-ordem	Qe (mg/g) experimental	<b>48,32</b>	<b>46,07</b>	<b>48,01</b>	<b>49,495</b>
	Qe (mg/g)	25,640	17,370	21,740	20,690
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	4,51 x 10 <sup>-3</sup>	6,38 x 10 <sup>-3</sup>	8,47 x 10 <sup>-3</sup>	8,20 x 10 <sup>-3</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9549	0,9394	0,9682	0,9302
Pseudo-segunda-ordem	Qe (mg/g)	50,503	47,172	49,501	50,760
	K <sub>2</sub> (l. min <sup>-1</sup> )	1,57 x 10 <sup>-3</sup>	2,28 x 10 <sup>-3</sup>	2,5 x 10 <sup>-3</sup>	2,74 x 10 <sup>-3</sup>
	R <sup>2</sup>	0,9983	0,9980	0,9998	0,9999
Elovich	α (mg/g min)	5,4356	3,6431	6,6602	7,2567
	β (g/mg)	0,1428	0,2087	0,1642	0,1816
	R <sup>2</sup>	0,9711	0,9896	0,9611	0,9330
Difusão Intrapartícula	K <sub>d</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	1,7598	1,2119	1,4692	1,4738
	R <sup>2</sup>	0,8722	0,9128	0,8060	0,7568

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de cinética de adsorção de Pseudo-primeira ordem dos antibióticos sobre o CAP estão representadas na **Figura 21**. Os valores de k<sub>1</sub>, Qe calculados e os coeficientes de determinação são apresentados na **Tabela 12**. Os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) são relativamente baixos, variando de 0,9302 a 0,96082. Além disso, os valores de Qe experimental, não concordam com os calculados utilizando este modelo. Isto mostra que a adsorção dos antibióticos de estudo não segue o modelo de Pseudo-primeira ordem.

Na maioria dos casos da literatura, o modelo de Pseudo-primeira ordem não se ajusta aos dados cinéticos e geralmente subestima os valores de Qe experimental (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006 citado por FERNANDES, 2008).

**Figura 21:** Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Pseudo-primeira ordem.

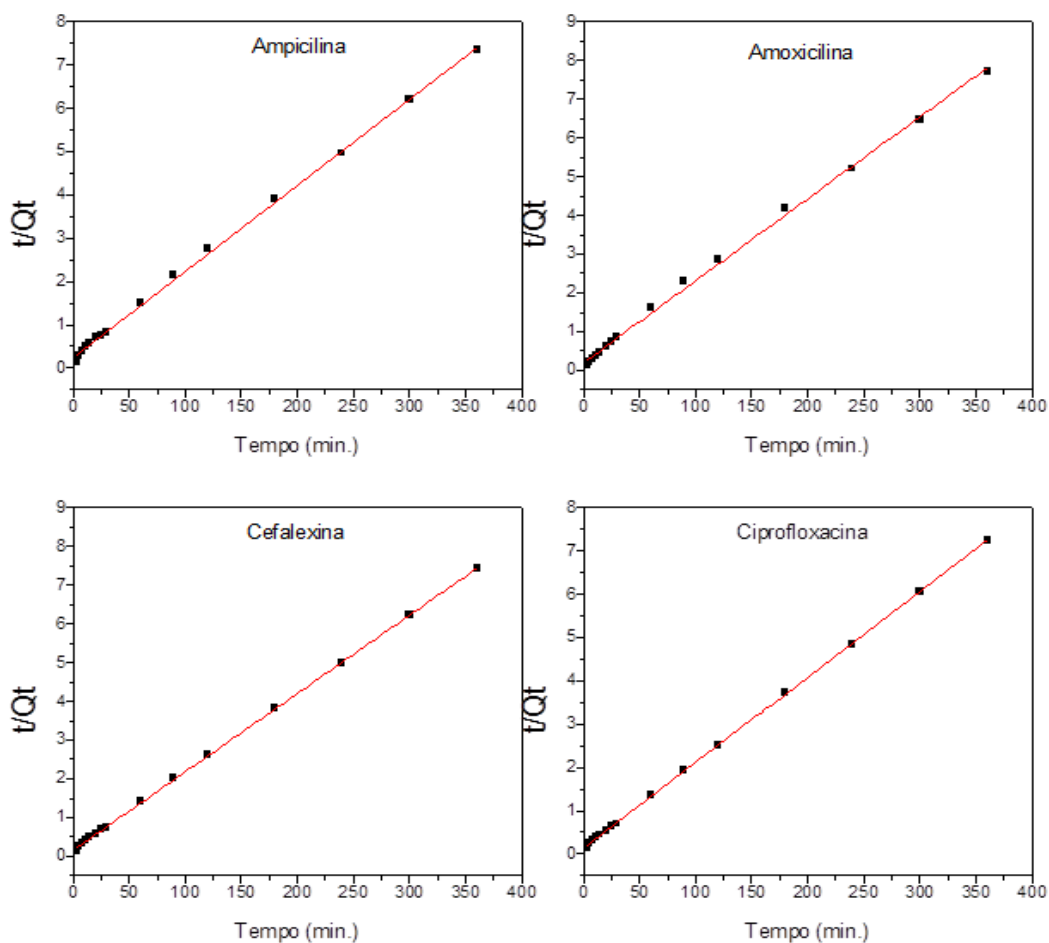


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os gráficos de  $(t/Q_t)$  versus  $t$  para o modelo de Pseudo-segunda ordem estão apresentados na **Figura 22**. Por meio de regressão linear foram calculados, o coeficiente angular que representa a massa máxima adsorvida por grama do carvão ( $Q_e$ ) e o coeficiente linear, a partir do qual pode se calcular a constante de Pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ). Como pode ser visto na **Tabela 12**, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem são os maiores (superior a 0,99 para os quatro antibióticos), confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de Pseudo-segunda-ordem para os quatro antibióticos.

O melhor ajuste ao mecanismo de Pseudo-segunda-ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de  $Q_e$  determinados experimentalmente com os valores de  $Q_e$  calculados pelo modelo.

**Figura 22:** Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Pseudo-segunda ordem.



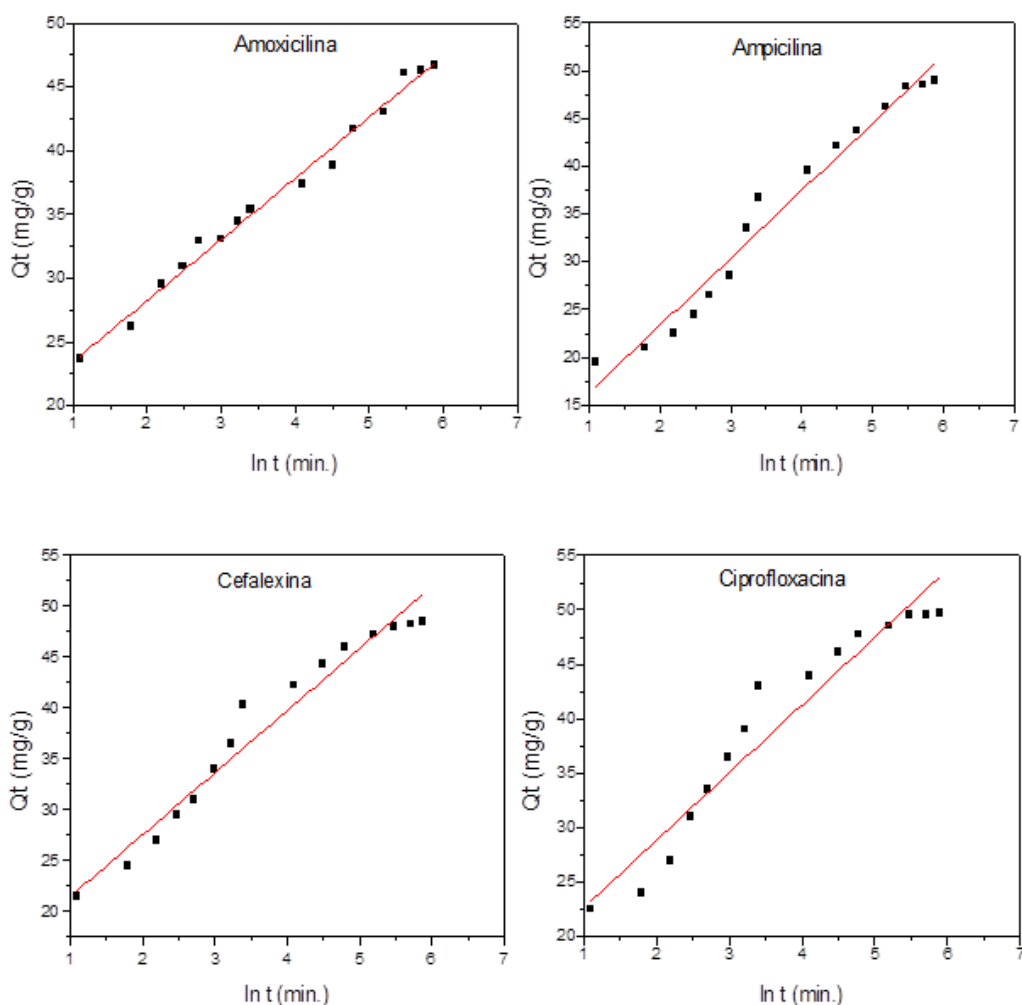
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os dados experimentais também foram aplicados ao modelo cinético de Elovich, que tem como base a relação linear entre  $Q_t$  versus  $\ln t$  segundo a **Equação 18**. Por meio da regressão linear foi possível obter o coeficiente angular e linear que a partir dos quais calcula-se a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação para quimissorção ( $\beta$ ) e a velocidade de adsorção inicial ( $\alpha$ ), respectivamente.

O modelo cinético de Elovich apresentou um ajuste favorável aos dados experimentais, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores os obtidos pelo modelo cinético Pseudo-primeira ordem.



**Figura 23:** Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Elovich.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

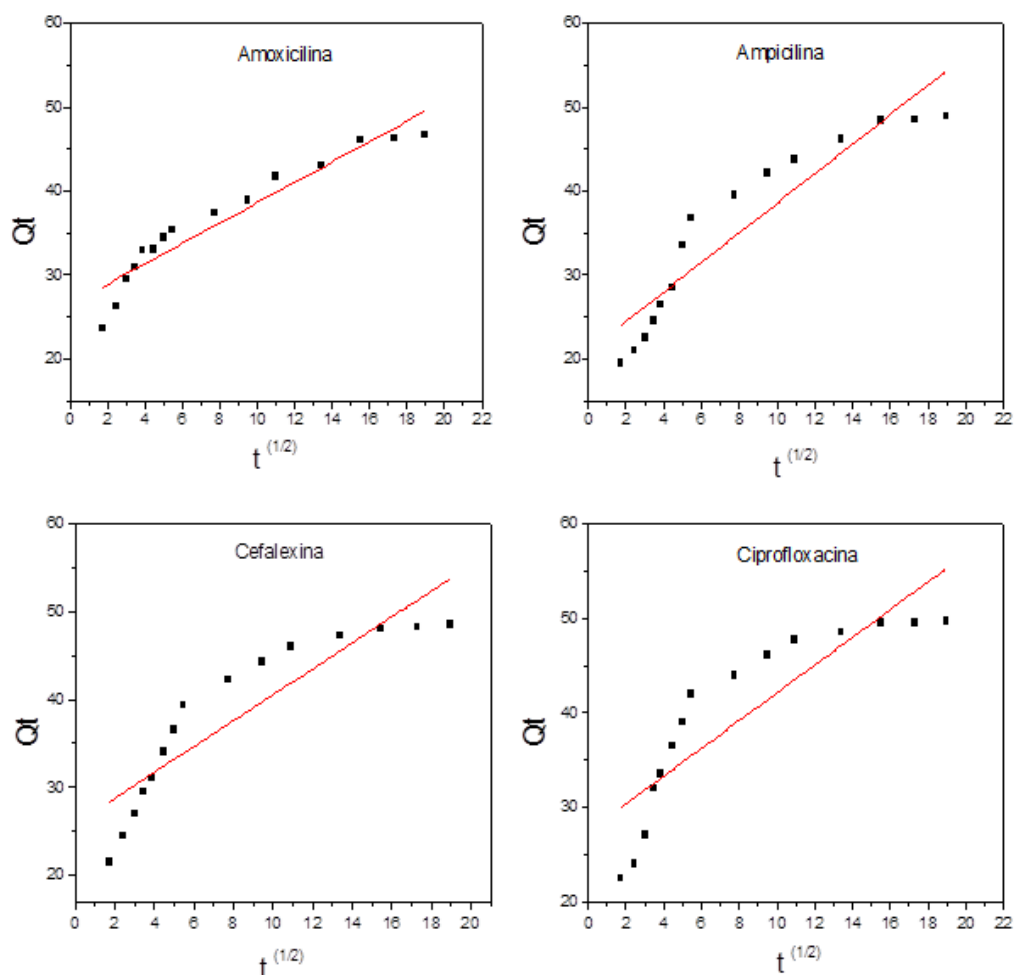
Dos quatro modelos cinéticos aplicados, o melhor ajuste, levando em consideração o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), foi o Pseudo-segunda ordem, seguido Elovich e por último Pseudo-primeira ordem.

Considerando que os modelos cinéticos aplicados até então, não podem identificar os mecanismos de difusão, os dados experimentais foram aplicados ao modelo de difusão intrapartícula (**Equação 19**).

A constante de difusão intrapartícula foi obtida por meio do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Os gráficos são apresentados na **Figura 24**. Como pode ser observado para os sistemas estudados, as curvas lineares de cada composto não passaram na origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade da adsorção, então outros me-

canismos de interação devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (AHMAD; KUMAR, 2010a; ALZAYDIEN *et al.*, 2009; FREITAS, 2007).

**Figura 24:** Ajuste ao modelo cinético de difusão intrapartícula.

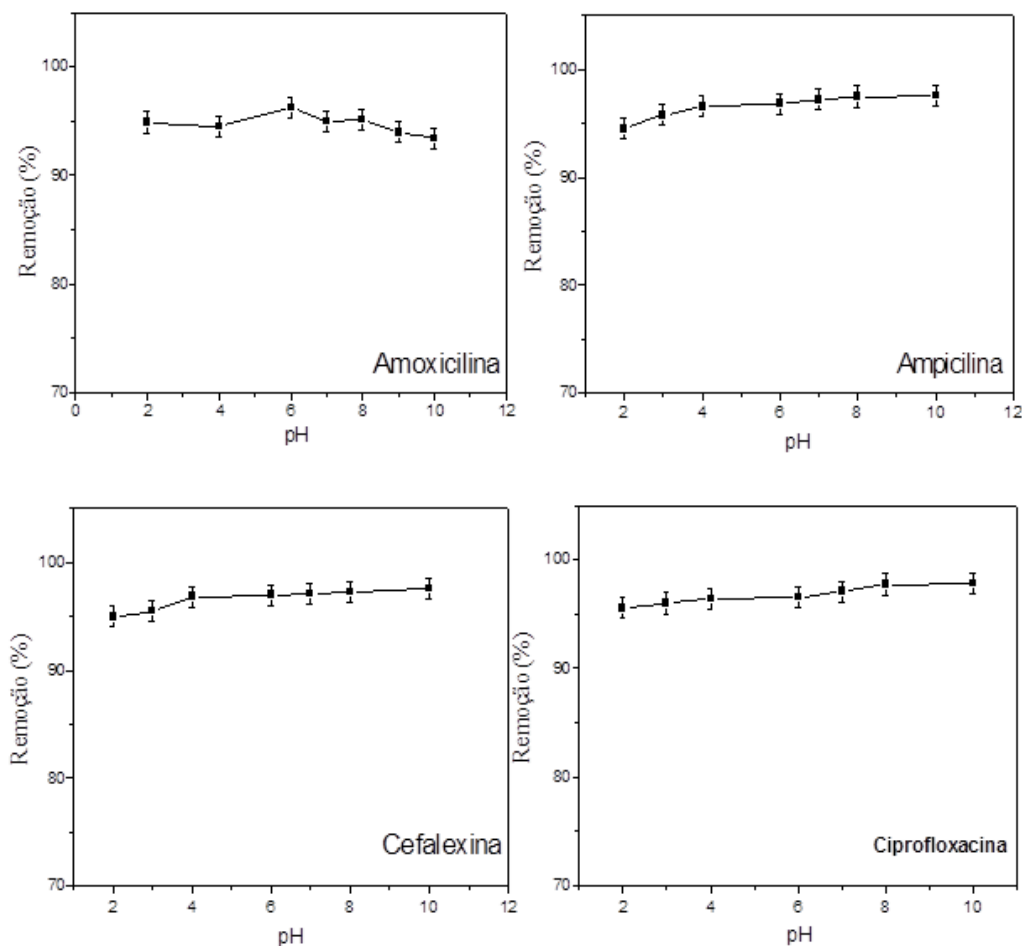


Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 5.3.3 Influência do pH da solução na adsorção

Na **Figura 25** são apresentados os resultados da adsorção dos antibióticos em função do valor do pH inicial da solução.

**Figura 25:** Influência do pH na adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e Ciprofloxacina.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os resultados demonstraram que para os antibióticos utilizados neste estudo o pH não interfere de maneira significativa na eficiência da remoção. Estes resultados foram confirmados realizando Teste t de Student, por meio do qual foi possível perceber que não houve diferença significativa entre as médias.

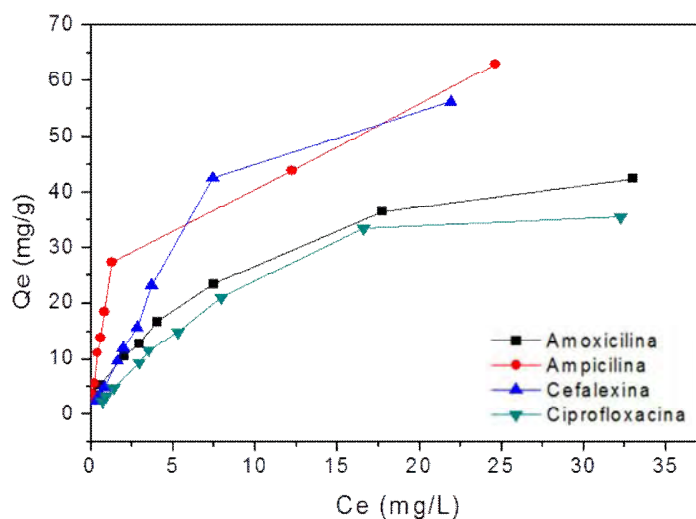
De acordo com vários trabalhos encontrados na literatura (AHMAD; KUMAR, 2010b; FREITAS, 2007; MESQUITA *et al.*, 2006), o pH é um parâmetro importante no processo de adsorção de materiais orgânicos, visto que a solubilidade do adsorvato em solução e a carga dos sítios ativos na superfície do material podem mudar dependendo do valor do pH. Para os compostos usados neste estudo a variação da adsorção em relação à mudança de pH não foi muito pronunciada, esta pequena variação na adsorção pode representar grande importância

na prática, já que a remoção destes compostos pode ocorrer tanto em efluentes ácidos quanto em básicos.

### 5.3.4 Isotermas de adsorção

A **Figura 26** ilustra as isotermas de adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em pH natural e a temperatura ambiente.

**Figura 26:** Isotermas de adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os dados dos equilíbrios foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduchkevich (D-R). O modelo de Langmuir permite quantificar a capacidade de adsorção de espécies em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção. Este modelo não dá informações sobre o mecanismo de reação e constitui-se num procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido (Freitas, 2005).

Aplicando o modelo de Langmuir (**Equação 5**) aos dados experimentais, foi possível obter por meio de regressão linear os valores de  $q_m$  e  $b$  que estão dispostos na **Tabela 13**.

**Tabela 13:** Parâmetros das isotermas de adsorção.

Modelos	Antibióticos				
	Parâmetros	Amoxicilina	Ampicilina	Cefalexina	Ciprofloxacina
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	50,5032	59,1712	32,6829	62,8934
	$b$ (L/g)	0,1476	0,5652	0,2319	0,0610
	$R^2$	0,9836	0,9829	0,9870	0,9926
	$R_L$	0,1193	0,0340	0,0797	0,2469
Freundlich	$K_F$ (mg/g)	6,5659	15,4128	5,9346	3,8713
	$n$ (g/L)	1,6818	1,978	2,0738	1,3586
	$R^2$	0,9746	0,9430	0,9352	0,9670
Temkin	$A$ (L/mg)	2,6098	1,4906	1,9145	1,2998
	$B$	8,4888	9,5610	5,0469	0,3457
	$R^2$	0,9327	0,9257	0,9686	0,9470
D-R	$q_m$ (mg/g)	24,2402	30,9213	19,2723	20,1456
	$B_1$ (mg <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	1,2015	0,3133	1,1283	3,1129
	$R^2$	0,8909	0,7888	0,8622	0,7987
	$E$ (Kj/mol)	0,64	1,30	0,67	0,40

Fonte: próprio autor.

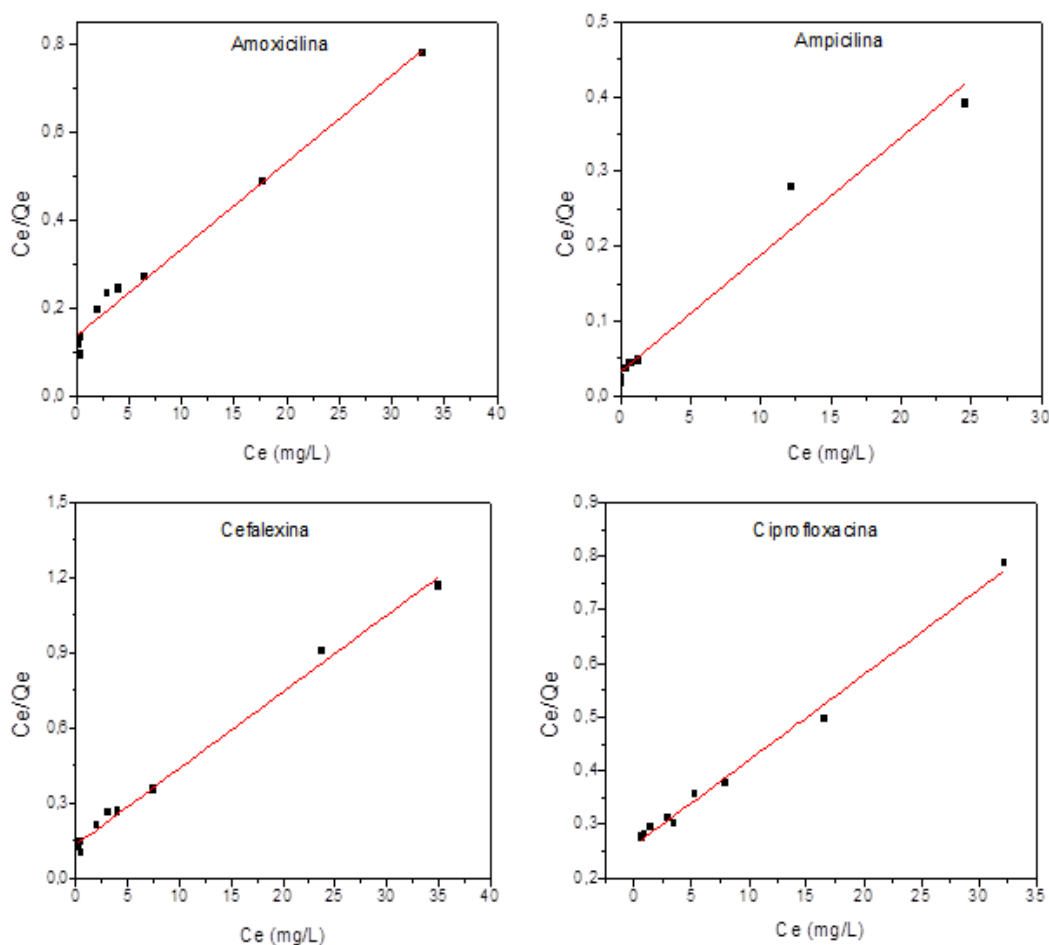
Analisando os dados da **Tabela 13** é possível notar que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, uma vez que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os quatro antibióticos foram ótimos (todos acima de 0,98).

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir ( $b$ ) é possível calcular o fator de separação adimensional ( $R_L$ ), utilizando a **Equação 4**, com parâmetro  $R_L$ , pode-se prever se a adsorção dos componentes em solução aquosa foi favorável ou não. Quando  $R_L$  é menor que 1 a isoterma é classificada como favorável (**Tabela 3**).

Os valores obtidos de  $R_L$  são todos menores do que 1, desta forma, pode-se dizer que a isoterma de adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em carvão ativado é favorável.

Na **Figura 27** estão ilustrados os ajustes dos dados experimentais ao modelo de Langmuir para os quatro antibióticos.

**Figura 27:** Resultados dos ajustes ao Modelo de Langmuir.



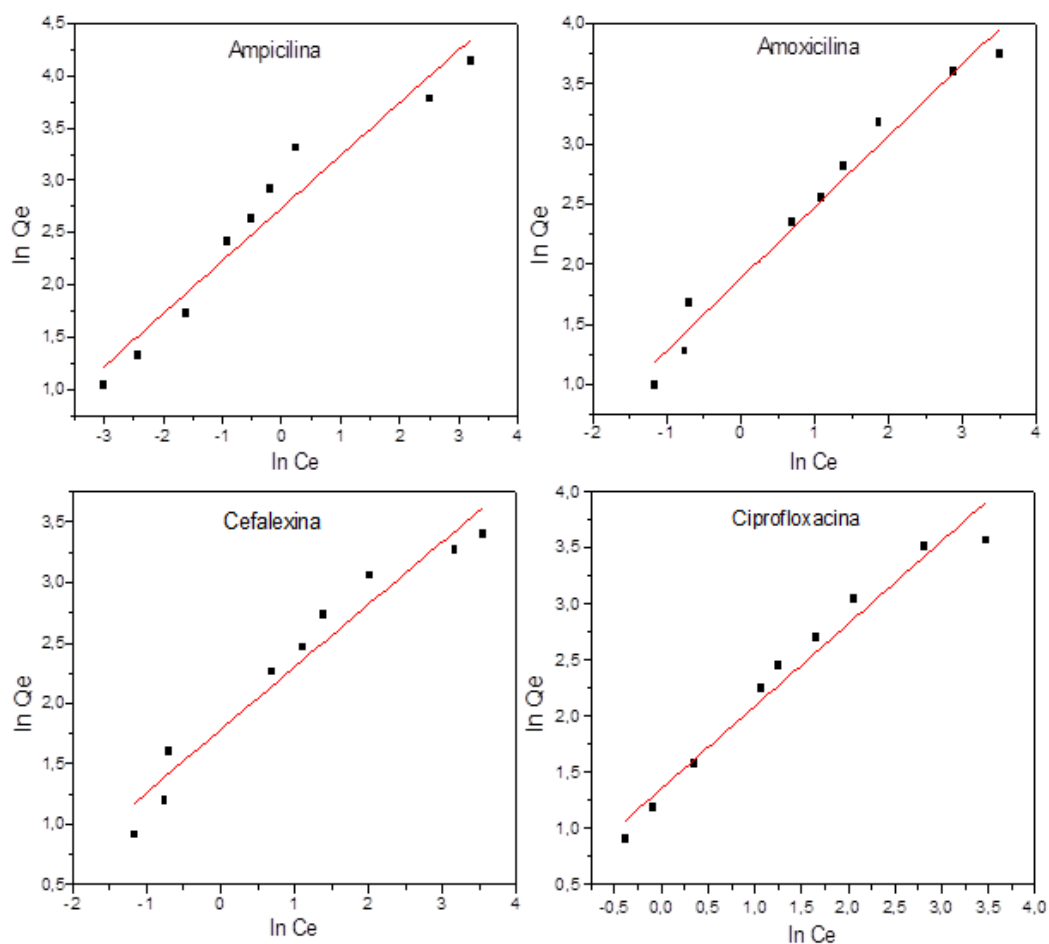
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O modelo de Freundlich foi introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato (FREITAS, 2005).

O modelo de Freundlich é representado pela **Equação 6** que representa uma relação quantitativa, na qual a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração.

Os mesmos dados experimentais foram ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich linearizada e estão representados na **Figura 28**.

**Figura 28:** Resultados dos ajustes ao Modelo Freundlich.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

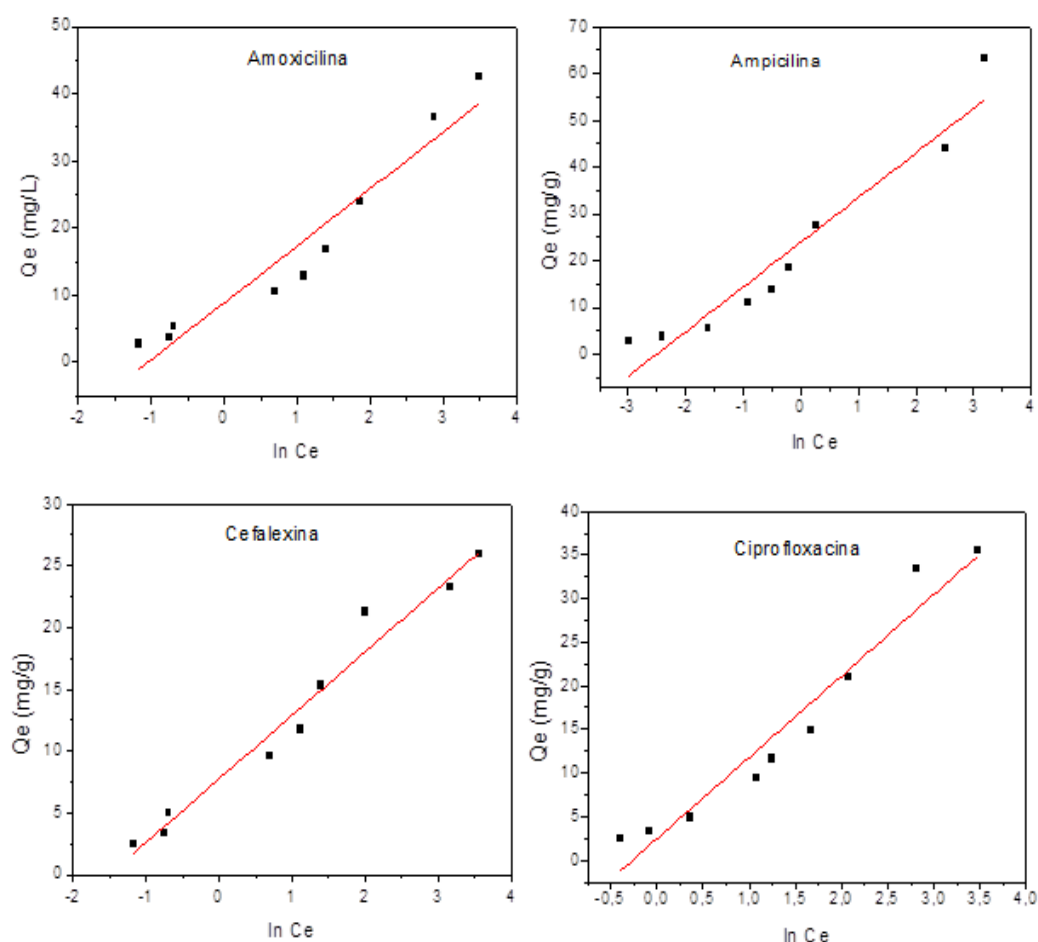
Os parâmetros  $n$  e  $K_F$  obtidos do modelo de Freundlich estão dispostos na **Tabela 13**. O parâmetro  $n$  indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto a sua energia. Segundo Freitas (2007), se  $n$  é maior que 1, como é o caso para os quatro antibióticos deste estudo, é uma indicação que estes sítios são energeticamente heterogêneos, sendo que provavelmente os sítios altamente energéticos sejam ocupados previamente aos outros menos energéticos. Já o parâmetro  $K_F$  é característico de cada sistema.

Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de isoterma de Temkin, que é representada pela **Equação 7**.

A **Figura 29** representa os gráficos de  $\ln C_e$  versus  $Q_e$  para cada um dos quatro antibióticos estudados neste trabalho, aplicando-se regressão linear aos dados experimentais, fo-

ram determinados os parâmetros A (calculado através do coeficiente linear) e B (coeficiente angular).

**Figura 29:** Resultados dos ajustes ao Modelo de Temkin.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com o intuito de distinguir entre adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) foi aplicado o modelo de Dubinin-Raduchkevich (D-R). A isoterma de D-R é mais geral que a isoterma de Langmuir, pois ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de sorção constante (SHARMA *et al.* 2009).

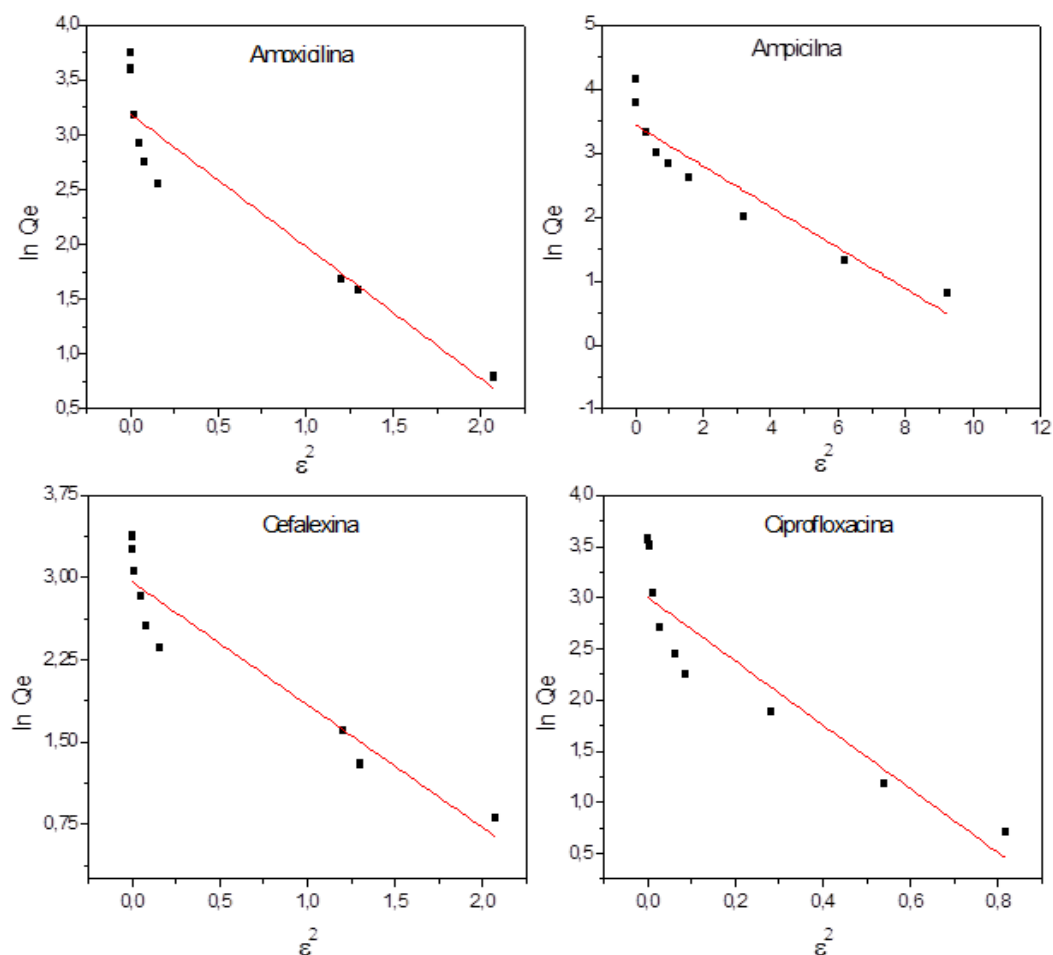
A **Equação 8** representa a isoterma de D-R. Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos do carvão ativado devem estar livres para aceitar o adsorvato (antibióticos). Basicamente dois tipos de interação podem ocorrer entre o carvão ativado e o adsorvato; interações físicas ou químicas, a distinção entre ambas se dá pela energia de adsorção.



A **Figura 30** representa os gráficos de  $\ln Q_e$  versus  $\varepsilon^2$  para cada um dos quatro antibióticos estudados neste trabalho, aplicando-se regressão linear aos dados experimentais, foram determinados os parâmetros  $Q_m$  (calculado através do coeficiente linear) e  $B_1$  (coeficiente angular), e ambos estão dispostos na **Tabela 13**.

Uma vez obtido o valor  $B_1$ , a energia de adsorção ( $E$ ) foi calculada considerando-se a **Equação 10**. Valores de  $E$  menores que 8 KJ/mol indicam que o processo de adsorção físico predomina. Os valores de  $E$  obtidos para adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina foram 0,64; 1,30; 0,67 e 0,40 respectivamente. Pode se dizer, portanto que a adsorção de tais antibióticos em carvão ativado é influenciada por forças físicas.

**Figura 30:** Resultados dos ajustes ao Modelo D-R.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 13**, e levando-se em conta, apenas o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) fica evidente que para os antibióticos amoxicilina,

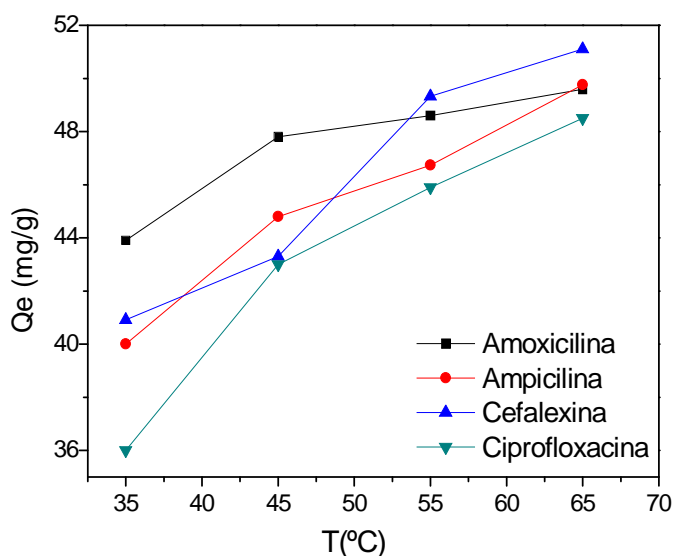
ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina a ordem das isotermas em relação a melhor descrição dos dados experimentais foi a seguinte: Langmuir > Freundlich > Temkin > D-R.

Embora o modelo de isoterma de Langmuir tenha mostrado resultados satisfatórios para os dados experimentais deste trabalho, devemos considerar que a maioria das suposições originalmente relacionadas ao modelo de Langmuir (adsorção em superfícies homogêneas com um número fixo de sítios de adsorção idênticos, mesma energia de adsorção para todos os sítios) é inválida para a superfície heterogênea encontrada em carvões ativados (BUENO; CARVALHO, 2007). Assim, a equação de Langmuir deve ser usada preferencialmente para fins qualitativos e descritivos, enquanto uma análise quantitativa deve ser feita com precaução. Mesmo considerando estas limitações, muitos autores têm demonstrado que este modelo descreve adequadamente comportamentos de equilíbrio em diversos materiais, dentre os quais carvões ativados (BUENO; CARVALHO, 2007).

### 5.3.5 Influência da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados experimentos em quatro temperaturas distintas (35, 45, 55 e 65 °C), como observado na **Figura 31**.

**Figura 31:** Efeito da temperatura na adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina sobre o CAP.

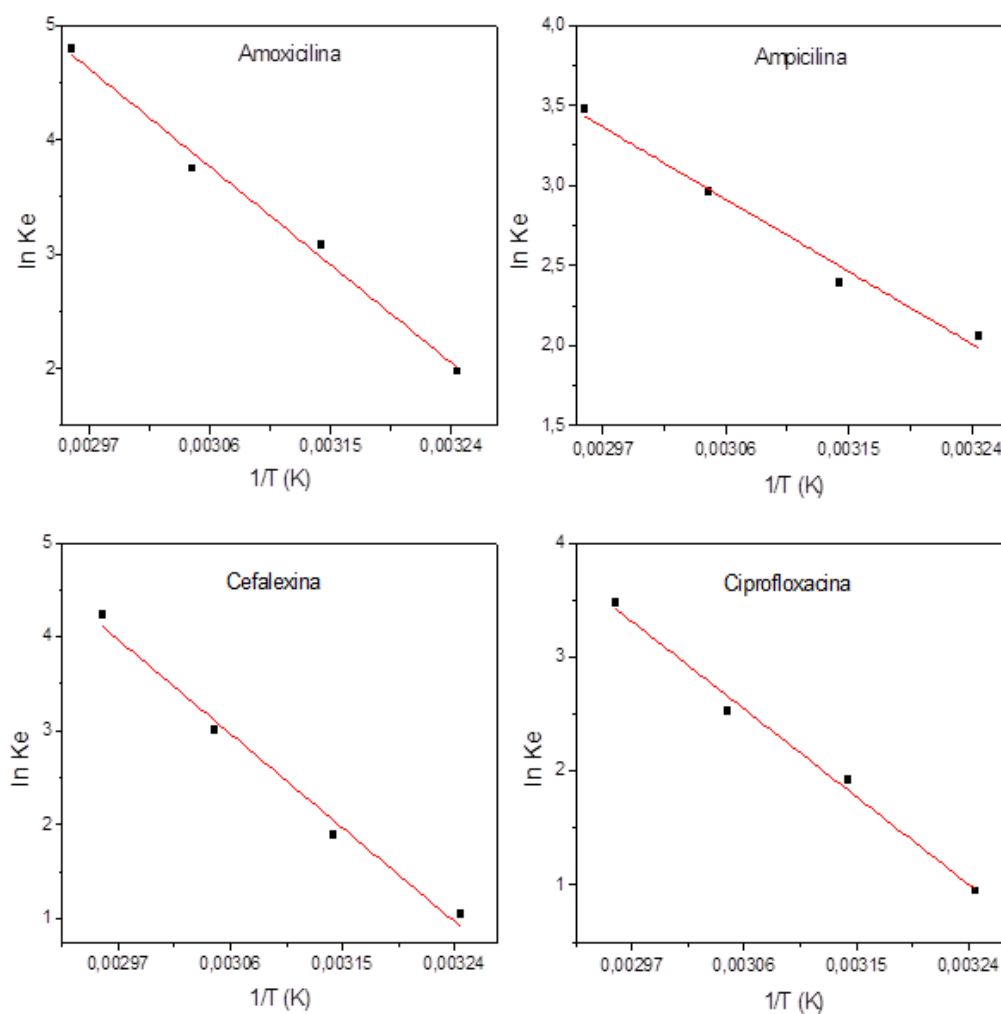


Fonte: Elaboração do próprio autor.

É possível perceber que o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura, o que demonstra que a adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em carvão ativado é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e interna nos poros da partícula adsorvente e pode diminuir a viscosidade da solução (AHMAD; KUMAR, 2010b), assim elevando a adsorção.

A **Figura 32** ilustra os gráficos de Van't Hoff e a **Tabela 5.6** apresenta os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , obtidos dos valores da inclinação e da interseção do gráfico  $\ln K_e$  versus  $1/T$  respectivamente e os valores de  $\Delta G$  calculados a partir dos dois.

**Figura 32:** Gráficos de VAN'T HOFF para a adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina sobre o CAP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

De acordo com os resultados da **Tabela 14**, é observado que os quatro diferentes tipos de antibióticos apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de  $\Delta G$  indicam que o processo de adsorção é de natureza espontânea e tornando-se ainda mais com o aumento da temperatura.

Os valores positivos de  $\Delta S$  sugerem o aumento da desordem na interface sólido/fluido durante a adsorção dos antibióticos sobre o carvão ativado.

**Tabela 14:** Parâmetros Termodinâmicos.

Antibiótico	Temperatura (°C)	$\Delta G$ (Kj/mol)	$\Delta S$ (j/mol k <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (Kj/mol)
Amoxicilina	35	-6,12	273,36	77,11
	45	-8,86		
	55	-11,59		
	65	-14,33		
Ampicilina	35	-3,57	151,67	41,65
	45	-5,10		
	55	-6,60		
	65	-8,12		
Cefalexina	35	-3,05	252,72	74,82
	45	-5,58		
	55	-8,11		
	65	-10,64		
Ciprofloxacina	35	-3,46	238,57	70,05
	45	-5,85		
	55	-8,23		
	65	-10,62		

Fonte: Próprio autor.

Os valores positivos de  $\Delta H$  confirmam que o processo de adsorção para os sistemas de estudo é endotérmico, corroborando o comportamento observado na **Figura 32**, onde é possível notar uma elevação na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura. Além disso, valores de  $\Delta H < 80 \text{ kJ mol}^{-1}$  são também indicativos de adsorção física (AHMAD; KUMAR, 2010a ; GERÇEL *et al.*, 2007; OHE *et al.*, 2003 citado por FERNANDES, 2008).

## 6 CONCLUSÕES

---

O C.A. utilizado neste estudo apresentou uma excelente capacidade adsorção dos fármacos, sendo assim, o emprego do mesmo pode ser uma estratégia de minimização da presença de fármacos em estações de tratamento de água.

Quanto à caracterização do adsorvente, os resultados demonstraram que o C.A. apresentou área superficial de 745,3837 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e predominância de microporos. O método de Boehm mostrou que o C.A. possui tanto grupos funcionais de superfície ácidos como básicos, a presença de tais grupos foi confirmada por espectrometria de infravermelho. O valor de pH<sub>PCZ</sub> determinado para o adsorvente foi de 7,58.

A eficiência de remoção dos antibióticos usando o processo de adsorção em carvão ativado em pó foi superior a 90 % e o tempo de contato requerido para o equilíbrio foi de 4 horas. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi o Pseudo-segunda ordem.

Na avaliação do efeito do pH na adsorção, foi possível notar que para os antibióticos utilizados neste estudo o pH não interfere de maneira significativa na eficiência da sua remoção.

Ajustando-se os dados de equilíbrio aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R, notou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou a adsorção dos quatro antibióticos.

Na avaliação do efeito da temperatura nos dados de equilíbrio, dentro das condições experimentais investigadas (35, 45, 55 e 65°C), verificou-se que a adsorção dos quatro tipos de antibióticos aumentou com o aumento da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  foram avaliados e mostraram que a adsorção dos antibióticos em carvão ativado é um processo endotérmico e espontâneo devido aos valores positivo de entalpia e negativos energia livre de Gibbs, respectivamente. Os valores positivos de entropia confirmam o aumento da desordem na interface sólido/fluido.

Os valores de  $\Delta H$  obtidos apontam para adsorção física, assim como os resultados obtidos através do modelo de isoterma de D-R, que também demonstram que a adsorção dos antibióticos no C.A. é influenciada por forças físicas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

- Estudar o processo de adsorção de fármacos utilizando outros materiais adsorventes, tais como: sílicas, argilas, polímeros (Politereftalato de etileno – PET) e carvão ativado produzido a partir de bagaço da cana de açúcar;
- Estudar a adsorção da mistura dos antibióticos sobre os adsorventes;
- Avaliar a eficiência da remoção de fármacos de efluentes que contenham problemas reais de contaminação, ao invés de apenas soluções sintéticas;
- Avaliar a eficiência de remoção de fármacos por meio do processo de adsorção em coluna de leito fixo e comparar os resultados obtidos com os de experiências em batelada.

## REFERÊNCIAS

---

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil). **Resolução nº 899**, de 29 maio de 2003 - Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, DF, 2003.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010a.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Conducting Polyaniline/Iron Oxide Composite: a novel adsorbent for the removal of Amido Black 10B. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, DC, v. 55, n. 9, p. 3489-3493, 2010b.

ALZAYDIEN, A.S.; MANASREH, W. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. **International Journal of Physical Sciences**, Lagos, v. 4, n. 4, p. 172-181, 2009.

ANDRADE, M.V.A.S. **Carvões mesoporosos regulares para suporte de catalisadores**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica)- Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, [S.l.], v. 5, n. 12, 6 p. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **D3860-98 Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique**. Philadelphia, 2008.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 66, n. 2-3, p. 189-195, 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 284, n. 1, p. 83-88, 2005.

BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ, T. J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 12, p. 1897-1905, 2001.

BARROS, A. N. C. **Purificação de penicilina G por adsorção em resinas**. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BECK, R. C. R. et al. Validação de método por cromatografia líquida de alta eficiência para determinação da lamivudina e zidovudina em comprimidos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1225-1228, 2007

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCED CLEANER PRODUCTION, 3., 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2011. 10 p. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net>>. Acesso em: 02 set. 2011.

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ - estradiol pelo processo de ozonização**. 2005. 281 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.  
BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corantes da água**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, Oxford, v. 32, n. 5, 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, Oxford, v. 40, p. 145-149, 2002.

BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. Resistance responses of microorganisms in food environments. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 50, n. 1-2, p. 33-44, 1999.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington DC, n. 60, p. 309-319, 1938.

BROWN, K. D. et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 366, n. 2-3, p. 772-783, 2006.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 1911-1918, 2007.

BUNDY, M. M. et al. Removal of pharmaceuticals and related compounds by a bench-scale drinking water treatment system. **Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA**, London, v. 56, n. 2, p. 105-115, 2007.

CALAMARI, D. et al. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003.



CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** 2009. 137 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CHAKRAVARTY, S. et al. Removal of copper from aqueous solution using newspaper. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 2-3, p. 396-403, 2008.

CHAPMAN, P. M. Emergent substances – Emerging problems? **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, v. 25, n. 6, p. 1445-1447, 2006.

CHRISTENSEN, F. M. Pharmaceuticals in the environment - a human risk. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Maryland Heights, v. 28, n. 3, p. 212-221, 1998.

CHUDYK, W. A; SNOEYINK, V. L. Bioregeneration of activated carbon saturated with phenol. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 18, n. 1, p. 1-5, 1984.

CIOLA R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo: Moderna: Ed. da USP, 1981. 377 p.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho.** São Paulo: Edgard Blücher, 1998. 192 p.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRESTANA, G. B.; SILVA, J. H. Fármacos residuais: panorama de um cenário negligenciado. **Revista Internacional de Direito e Cidadania, Erechim, n. 9, p. 55-65, 2011.**

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais.** 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. **Introdução a métodos cromatográficos.** 3. ed. Campinas: Ed. da Unicamp, 1988. p. 179-243.

DANIEL, D. **Fundamentos e operações de HPLC.** São Paulo: Laboratório de Aplicações Shimadzu do Brasil, 2010. 150p. (Slides do curso realizado em São Paulo, nos dias 15 e 16 de dezembro de 2010).

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.** *Quimica Nova*, São Paulo, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Doklady Akademi Nauk SSSR*, Moscow, n. 55, p. 327-329, 1947.

GERÇEL, O. et al. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied surface Science*, Amsterdam, v. 253, n. 11, p. 4843, 2007.

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of Nonelectrolytes on Solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its Simplest Form (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk SSSR Seriya Khimicheskikh Nauk*, Novosibirsk, n. 2, p. 209, 1962.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, Amsterdam, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** 2008. 98 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FLORIDO, P. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. **Efluente hídricos: resultados em P&D**, Rio de Janeiro, n. 2, jul. 2004. 2 p. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

FREITAS, P. A. M. **Estudo da adsorção de Di-2-Piridil Cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH.** 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

GARTISER, S. et al. Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests. *Chemosphere*, Oxford, v. 67, n. 3, p. 604-613, 2007.

GENNARO, A.R. **Remington: ciência e prática da farmácia.** 20. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. p. 1575-1600.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 52, n. 2, p. 105, 2002.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** 2006. 181 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GOVEIA, D. et al. In situ application of cellulose bag and ion exchanger for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, n. 390, p. 1173-1180, 2008.

GRAHAM, N. Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes - a review. **Water Science and Technology**, London, v. 40, n. 9, p. 141-148, 1999.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidações de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm.** 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, Shannon, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HUANG, C. H. et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. **Water Resources Research**, Washington, DC, n. 120, p. 30-40, 2001.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 37, n. 5, p. 1016-1024, 2003.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. **Water Research**, London, v. 39, n. 15, p. 3607-3617, 2005.

IUPAC. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619, 1985.

IUPAC. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, n. 66, p. 1739-1758, 1994.

JONES, L. R. et al. Bacterial inoculation of granular activated carbon filters for the removal of antrazine from surface water. **Water Research**, London, v. 32, n. 8, p. 2542-2549, 1998a.

JONES, O. A. H. et al. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. **Environmental Technology**, Colchester, v. 22, n. 12, p. 1383-1394, 2001b.

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? **Trends in Biotechnology**, London, v. 23, n. 4, p. 163-167, 2005.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, p. 691-699, 2000.

VAZ JÚNIOR, S. **Estudos da sorção dos antibióticos oxitetraciclina a solos e ácidos húmicos e avaliação dos mecanismos de interação envolvidos**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química farmacêutica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 783 p.

KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, p. 957-939, 2001.

KÜMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003.

LAVRA, Z. M. M. et al. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação simultânea de lamivudina, zidovudina e nevirapina em comprimidos dose-fixa combinada por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 969-974, 2008.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEI LI, P. A. et al. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. **Carbon**, Oxford, v. 40, p. 2085-2100, 2002.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, Oxford, v. 27, n. 9, p. 1129-1138, 2007.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1114 p.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MESQUITA, J. P. et al. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 17, n. 6, p. 1133-1143, 2006.

MESTRE, A. S. et al. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.

MORAES, C. M. et al. Validação de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência para quantificação de bupivacaína (S75-R25) em nanoesferas de poli(lactídeo-co-glicolídeo). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2152-2155, 2008

MULROY, A. When the cure is the problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens. **Water Environment and Technology**, Alexandria, v. 13, p. 31-36, 2001.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 47-58, 2002.

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal de anions, Heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from Jatropha Husk, an agro-industrial solid waste. **Process Safety and Environmental Protection**, Oxford, v. 85, n. 2, p. 181, 2007.

NARSIN, R. K. et al. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. **Carbon**, Oxford, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 598, n. 1, p. 87-94, 2007.

ORNELAS, N. J. R. **Separação e purificação de amoxicilina produzida por síntese enzimática**. 2003. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

PRADO, J. N. et al. Validação de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência para doseamento de cápsulas de fluoxetina. **Acta Farmacéutica Bonaerense**, La Plata, v. 25, n. 3, p. 436-40, 2006.

PASCHOAL, J. A. R. et al. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2008

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PERNITSKY, D. J.; FINCH, G. R.; HUCK, P. M. Disinfection kinetics of heterotrophic plate count bacteria in biologically treated potable water. **Water Research**, London, v. 29, n. 5, p. 1235-1241, 1995.

PERRY, J. **Manual del ingeniero químico**. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998. 2400p.

PETROVIC, M. et al. Liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1067, n. 1-2, p. 1-14, 2005.

PONEZI, A. N.; DUARTE, M. C. T.; CLAUDINO, M. C. **Fármacos em matrizes ambientais – revisão**. Campinas: Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA-UNICAMP), 2006.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

REIS FILHO, R. W. et al. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science (Ambi-Água)**, Taubaté, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007. Disponível em: <<http://www.agro.unitau.br/ambi-agua>>. Acesso em: 20 set. 2008.

RIBANE, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008

RODRIGUES, C. R. B. **Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2009.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Cárbón activado: estructura, preparación y aplicaciones**. In: RODRIGUEZ FUENTES, G.; ÁVILA GARCÍA, P. (Eds.). **Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales**. Madrid: Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2000. p. 25-44.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROQUE, A. L. R. R. **Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas, efeitos no ambiente e na saúde humana**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Ciências e tecnologias, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

ROY, G. M. **Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries.** Basel: Technomic, 1995.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** 2006. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucária angustifolia como bioissorvente.** 228. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York: Wiley, 1984.

SANDERSON, H. et al. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surfacewaters. **Regulatory, Toxicology and Pharmacology**, Maryland Heights, v. 39, n. 2, p. 158-183, 2004.

SCHNEIDER, R. M. et al. Adsorption of chromium ions in activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 132, n. 1-3, p. 355-362, 2007.

SCHIMMEL, D. **Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de componentes fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SERVAIS, P. et al. A pilot study of biological GAC filtration in drinking water treatment. **Aqua**, Madison, v. 41, n. 3, p. 163-168, 1992.

SERVAIS, P.; BILLEN, G.; BOUILLOT, P. Biological colonization of granular activated carbon filters in drinking-water treatment. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 120, n. 4, p. 888-899, 1994.

SHARMA, Y. C. et al. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 23, n. 6, p. 2983-2988, 2009.

SHIELDS, J. E.; LOWELL, S. A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. **Powder Technology**, Lausanne, v. 36, p. 1-4, 1983.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil.** 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 299 p.

SOBECKA, B. S. et al. Biological activation of carbon filters. **Water Research**, London, v. 40, p. 355-363, 2006.

SODRÉ, F. F. et al. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. **Caderno Temático**, Campinas, v. 6, 27 p., 2007a.

SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s.l.], v. 2, p. 187-196, 2007b.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Adsorption of gold ions from industrial waster water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. **Bioresource technology**, Dordrecht, v. 99, n. 1, p. 5374, 2008

SPEITEL JR., G. E.; DIGIANO, F. A. The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants. **Journal of the Americam Water Works Association**, Denver, v. 79, n. 1, p. 64-73, 1987.

SPEITEL JR., G. E. et al. Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 23, n. 1, p. 68-74, 1989.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal íons onto activated carbon. Study of sorption bihaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, v. 47, n. 8, p. 1269, 2008.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 377, n. 2-3, p. 255-272, 2007.

SUCHARA, E. A. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de São Catarina, Florianópolis, 2007.

SUN, W. L. et al. Flourescence of sediment humic substances and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. **Chemosphere**, Kidlington, v. 66, n. 4, p. 700-707, 2007.

TAMDOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TERNES, T. A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.



WEBB, S. et al. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology Letters**, Shannon, v. 142, n. 3, p. 157-167, 2003.

ZUIM, D. R **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 f.  
Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZWIENER, C.; FRIMMEL F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, London, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.