



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

NILÉIA CRISTINA DA SILVA

**ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO
DIFERENTES ADSORVENTES**

**Ilha Solteira
2015**

NILÉIA CRISTINA DA SILVA

**Adsorção de Antibióticos em Meio Aquoso Utilizando
Diferentes Adsorventes**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP –
Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Química dos Materiais

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Orientador

Ilha Solteira
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586a Silva, Niléia Cristina da .
Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes
Niléia Cristina da Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
169 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2015

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Antibióticos. 2. Adsorção. 3. Remoção. 4. Isotermas.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo da adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes

AUTORA: NILEIA CRISTINA DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor 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



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

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



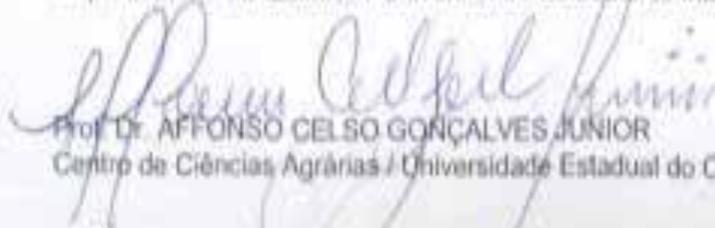
Prof. Dr. MARCIO JOSÉ TIERA

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



Prof. Dr. VITOR DE CINQUE ALMEIDA

Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá



Prof. Dr. AFFONSO CELSO GONÇALVES JUNIOR

Centro de Ciências Agrárias / Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Data da realização: 20 de fevereiro de 2014.

DEDICO ESTE TRABALHO

Aos meus pais, que com muito amor, força e dedicação conseguiram fazer o que parecia impossível para mim e meus irmãos.

Aos meus queridos irmãos Claudemir, Adriana e Fátima, que não se deixaram esmorecer pelas atribulações que compartilhamos juntos na vida e conseguiram, com muito empenho e esperança, sair vitoriosos.

AGRADECIMENTOS

Reconheço que esse estudo é fruto de um trabalho coletivo e 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.

Aos meus pais, pela preocupação, força e os conselhos sábios que me permitiram ultrapassar os momentos mais difíceis, contribuindo para a construção de um futuro sempre mais risonho.

A todos os meus familiares, gostaria de deixar uma palavra de reconhecimento, pois uma parte deles estará sempre presente em tudo o que faço.

Ao Bruno, que sempre esteve presente nos momentos bons e difíceis prestando apoio e incentivo na realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, por toda atenção dedicada e incentivo.

As Professores Dr. Ênio, Dra. Márcia, Dr. Vitor, Dr. Affonso, Dr. Marcio e Dr. Devaney por compartilharem seus conhecimentos, pela atenção e por sua contribuição a este trabalho pela participação na banca de qualificação e defesa.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos, Andréa, Isaac e Edemir por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente. Ao Eduardo, pela ajuda no desenvolvimento das metodologias analíticas, pela paciência, pelas conversas edificantes e divertidas, e pela imensurável abnegação.

Aos amigos João, Loraine Torres, Michael, Alexandre, Ariane, e Luiz, pelo incentivo, pelas conversas edificantes e pelas proveitosas trocas de ideias. E a todos os colegas discentes pelo convívio e por terem de uma forma ou de outra me incentivado ou contribuído para este trabalho.

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

Muito obrigada!

Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois... A vida é construída nos sonhos e concretizada no amor.

Chico Xavier

RESUMO

A presença de compostos farmacológicos nos mananciais de abastecimento representa um comprometimento à qualidade das águas destinadas ao consumo humano. A introdução destes compostos no meio ambiente através de fontes antropogênicas constitui um risco latente para os organismos aquáticos e terrestres. Alguns estudos reportam para a reduzida efetividade na remoção dos fármacos presentes na água bruta durante seu tratamento em uma Estação de Tratamento. Diante deste tema, o presente estudo avaliou a capacidade de remoção dos antibióticos ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina, via processo de adsorção em batelada e coluna, utilizando seguintes adsorventes: PET (pós uso), bagaço de cana-de-açúcar (BCA), argila funcionalizada com N-dodecil-2-pirrolidona (Mo-DDP), sílica e oligômero poliédrico de silsesquioxano organomodificado com tiouréia (SG-TU e POSS-TU, respectivamente) e ciclodextrina modificada com sílica (β -CDSi). Os adsorventes foram caracterizados por titulação de Boehm, FTIR, pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e MEV. As concentrações dos fármacos foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Os parâmetros de adsorção testados mostraram que de 120 a 240 min. de contato são suficientes para a adsorção dos adsorvatos nos adsorventes e que o pH inicial da solução interfere na adsorção em magnitudes diferentes, dependendo do sistema adsorvente-adsorvato avaliado. O equilíbrio da adsorção em batelada foi expresso por meio de isotermas de adsorção de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. A isoterma Freundlich foi a que melhor representou os dados experimentais para todos os adsorventes, exceto para β -CDSi, que teve o equilíbrio de adsorção melhor representado pelo modelo de Langmuir. A cinética de adsorção dos fármacos foi discutida utilizando os modelos cinéticos de Pseudo- primeira e segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e difusão de filme. O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem pode descrever melhor a adsorção dos antibióticos nos adsorventes avaliados. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS foram avaliados e mostraram que a adsorção dos antibióticos nos adsorventes estudados é um processo espontâneo e endotérmico, devido aos valores positivos de entalpia e negativo de energia livre de Gibbs. Os valores de ΔH 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 as superfícies dos adsorventes é influenciada por forças físicas. A adsorção em coluna foi avaliada segundo a influência de três variáveis: concentração inicial (20, 30 e 50 mg.L^{-1}), taxa de fluxo (1, 3 e 5 mL.min^{-1}) e o efeito da massa de adsorvente (0,5; 1,5 e 2,5 g). Os resultados indicaram que a coluna de adsorção apresentou melhor

desempenho nas seguintes condições: vazão de alimentação de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 2,5 g de adsorvente. Os adsorventes Mo-DDP e POSS-TU apresentaram boa capacidade de adsorção de antibióticos nas amostras de água natural ($> 50 \%$). Os resultados obtidos indicam a adsorção usando Mo-DDP e POSS-TU, como uma operação promissora no tratamento de água contaminada por antibióticos.

Palavras-chave: Antibióticos. Adsorção. Remoção. Isothermas.

ABSTRACT

The presence of pharmacological compounds in water supply sources are a risk as to the quality of water intended for human consumption. The introduction of these compounds into the environment through anthropogenic sources is a latent risk to aquatic and terrestrial organisms. Some studies report to reduced effectiveness in removing the drugs present in raw water during its treatment in a Water Treatment Plant. Given this aspect, the present study evaluated the removal capacity of antibiotics ampicillin, amoxicillin, cephalexin and ciprofloxacin, via adsorption process in batch and column using the following adsorbents: plastic bottles (after use), sugar cane bagasse (SCB), functionalized clay with N-dodecyl-2-pyrrolidone (Mo-DDP), silica and oligomer polyhedral of organo silsesquioxane modified with thiourea (SG- TU and POSS-TU, respectively), and silica modified by cyclodextrin (β -CDSi). The adsorbents were characterized by Boehm titration, FTIR, pH zero point of charge (pH_{ZPC}) and SEM. The drug concentrations were determined by high performance liquid chromatography. The adsorption parameters tested showed that 120' to 240' of contact are sufficient for adsorbent adsorption in the adsorbents which the solution initial pH interferes in the adsorption in different magnitudes, depending on the adsorbent-adsorbate system rated. The adsorption balance batched was expressed through isotherms adsorption according to Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R. The Freundlich isotherm was the one that best represented the experimental data for all adsorbents, except for β -CDSi, which had the best adsorption equilibrium represented by the Langmuir model. The kinetics of drugs adsorption was discussed using the kinetic models of Pseudo-first and second order, Elovich, intraparticle diffusion and film diffusion. The Pseudo-second kinetic model can better describe the adsorption of antibiotics in the evaluated adsorbents. The thermodynamic parameters ΔH , ΔG and ΔS were evaluated and showed that antibiotic adsorption on the adsorbent is a spontaneous and endothermic process, due to the positive and negative enthalpy values of Gibbs free energy. The enthalpy values obtained indicate that occurred by a physical adsorption process. The results obtained by D-R isotherm model also indicate that antibiotic adsorption on the adsorbent surface is influenced by physical forces. The adsorption column was evaluated according to the influence of three variables: initial concentration (20, 30 and 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), flow rate (1, 3 and 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) and the effect of the adsorbent mass (0.5, 1.5 and 2.5g). The results indicated that the adsorption column performed better under the following conditions: feed flow rate of 1.0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ and 2.5 g of adsorbent. The adsorbents Mo-DDP and POSS-TU showed good antibiotic adsorption capacity in natural water samples (> 50%).

The results indicate adsorption using Mo-DDP and POSS-TU, as a promising operation in the treatment of contaminated water by antibiotics.

Keywords: Antibiotics. Adsorption. Removal. Isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vias de contaminação do meio ambiente com antibióticos.....	15
Figura 2 - Definição de adsorvato e adsorvente.....	21
Figura 3 - Esquema da estrutura da sílica gel.....	26
Figura 4 - Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS).....	28
Figura 5 - Formas tautoméricas da tiouréia.....	30
Figura 6 - Esquema da reação de formação do PET.....	31
Figura 7 - Estrutura Química dos três tipos principais de ciclodextrinas.....	34
Figura 8 - Tipos de isotermas de adsorção.....	35
Figura 9 - Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.....	37
Figura 10 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna com fluxo descendente.....	48
Figura 11 - Típica curva de Breakthrough.....	48
Figura 12 - Visão geral do aparelho de HPLC utilizado na quantificação dos antibióticos.....	54
Figura 13 - Espectros de absorção na região do UV, obtidos a partir do HPLC, dos antibióticos: I) ampicilina, II) amoxicilina, III) cefalexina e IV) ciprofloxacina.....	55
Figura 14 - Esboço de uma Curva Analítica linear.....	56
Figura 15 - Aparato utilizado para obtenção da Mo-DDP.....	58
Figura 16 - Mo -DDP após período de agitação.....	59
Figura 17 - Ativação da superfície da sílica gel.....	59
Figura 18 - Esquema da Síntese do 3-[Cloropropil]-sílica gel (SG-Cl).....	60
Figura 19 - Reação de preparação da 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel (SG-TU).....	61
Figura 20 - Estrutura proposta para o octa(3-cloropropil)-silsesquioxano (POSS-Cl).....	61
Figura 21 - Estrutura proposta para o POSS-TU.....	62
Figura 22 - Equipamentos utilizados para a ativação adicional do PET: (a) Material pronto pra ser inserido na autoclave vertical e (b) Autoclave Vertical AV18.....	63
Figura 23 - Esquema montado para preparação do composto β -CDSi.....	64
Figura 24 - Esquema da síntese da β -CDSi.....	64
Figura 25 - Esquema utilizado para determinação dos grupos básicos do PET e BCA.....	66
Figura 26 - Esquema utilizado para determinação dos grupos ácidos do PET e BCA.....	67
Figura 27 - Esquema de agitação das soluções com adsorventes para obtenção do tempo de equilíbrio.....	69
Figura 28 - Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas.....	71
Figura 29 - Dimensões da coluna de adsorção.....	72
Figura 30 - O sistema esquemático usado nos experimentos de adsorção em regime contínuo.....	73
Figura 32 - Ponto de coleta de amostra de água no bairro Ipê.....	75
Figura 33 - Dispositivo básico de um cartucho de SPE.....	76

Figura 33 - Curvas analíticas dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e Ciprofloxacina, obtidas pelo método analítico adotado.....	78
Figura 35 - Cromatograma dos antibióticos: (1) – amoxicilina, (2)- ampicilina, (3) – cefalexina e (4) – ciprofloxacina.	80
Figura 35 - Espectro FTIR da argila Mo-K10 e Mo-DDP.	81
Figura 36 - Espectros de FTIR da SC e TU puras (A) e Espectro de FTIR da SG-TU (B).	82
Figura 37 - Espectro de FTIR do POSS-Cl (A) e Espectro de FTIR do POSS-TU (B).	83
Figura 38 - Espectro de FTIR do BCA natural (A) e quimicamente modificado (B).	86
Figura 39 - Espectro de FTIR da β -CDSi.....	87
Figura 40 - Imagens MEV da Mo-pura (5,0 KX) (I) e Mo-DDP (10,0 KX) (II).	88
Figura 41 - Micrografias da SG pura 500X (I), SG-Cl 1000X (II) e SG-TU 4000X e 10000X (III E IV).	89
Figura 42 - Micrografias do POSS puro 20.000 e 5.000X (A) e POSS-TU 10.000X e 20.000X (B).	90
Figura 43 - Micrografias do BCA 1000X e 5000X.....	90
Figura 44 - Micrografias da β -CDSi 10.000X.....	91
Figura 45 - pH_{pcz} e carga superficial.	93
Figura 46 - Determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes.....	94
Figura 47 - Avaliação do efeito da variação da massa de adsorvente na remoção dos antibióticos ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t= 300 \text{ min}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).....	96
Figura 48 - Tempo de equilíbrio para remoção dos antibióticos CPL, AMP, CFL e AMP em Mo-DDP, BCA, SG-TU, POSS-TU, PET e β -CDSi. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t= 300 \text{ min}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).....	97
Figura 49 - Porcentagem de remoção de AMX em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads}= 100 \text{ mg}$, $v = 100\text{mL}$ e $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$).....	99
Figura 50 - Estados de ionização da AMX.....	100
Figura 51 - Estados de ionização da AMP.	101
Figura 52 - Porcentagem de remoção de AMP em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$).....	101
Figura 53 - Porcentagem de remoção de CFL em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads} = 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$).....	102
Figura 54 - Estados de ionização da cefalexina (CFL).....	102
Figura 55 - Porcentagem de remoção de CPLm função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads}= 100 \text{ mg}$, $v = 100\text{mL}$ e $C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$).....	103
Figura 56 - Estados de ionização da ciprofloxacina (CPL).	104
Figura 57 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).	105
Figura 58 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).	107
Figura 59 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Elovich. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).	110
Figura 60 - Ajuste ao modelo cinético de difusão intrapartícula. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $pH = 6,0$).	112

Figura 61 - Ajuste ao modelo cinético de difusão filme. ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	113
Figura 62 - Isotermas de adsorção dos antibióticos em β -CDSi. ($m_{\text{ads}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	115
Figura 63 - Isotermas de adsorção dos antibióticos em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU e SG-TU. ($m_{\text{ads}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	116
Figura 64 - Resultados dos ajustes ao Modelo de Langmuir. ($m_{\text{ads}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	120
Figura 65 - Resultados dos ajustes ao Modelo Freundlich. ($m_{\text{adsorvente}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	122
Figura 66 - Resultados dos ajustes ao Modelo de Temkin. ($m_{\text{ads}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	124
Figura 67 - Resultados dos ajustes ao Modelo D-R. ($m_{\text{ads}}= 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).	126
Figura 68 - Efeito da temperatura no processo de adsorção dos antibióticos sobre os adsorventes.	128
Figura 69 - Gráficos de VAN'T HOFF para a adsorção dos antibióticos em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU, SG-TU e β -CDSI.	129
Figura 70 - Curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais de ampicilina, cefalexina, amoxicilina e ciprofloxacina.	134
Figura 71 - Curvas de ruptura para diferentes taxa de fluxo de efluente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	137
Figura 72 - Curvas de ruptura para diferentes massas de adsorventes (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	140
Figura 73 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de concentração.	166
Figura 74 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de concentração (continuação).	167
Figura 75 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de fluxo.	168
Figura 76 - Ajuste ao modelo de "Thomas" para variação de fluxo (continuação).	169
Figura 77 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de massa.	170
Figura 78 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de massa (continuação).	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.	22
Tabela 2 - Argilas utilizadas na remoção de fármacos.	25
Tabela 3 - Referências de alguns trabalhos que utilizaram sílica na remoção de fármacos.	27
Tabela 4 - Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.	39
Tabela 5 - Massa molar, fórmula molecular, fórmula estrutural e pKa dos antibióticos.	53
Tabela 6 - Composições das fases móveis para o método utilizado.	55
Tabela 7 - Condições empregadas na avaliação do efeito da massa dos adsorventes na adsorção.	68
Tabela 8 - Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio.	69
Tabela 9 - Condições para os testes de adsorção em regime contínuo.	74
Tabela 10 - Condições adotadas para os testes de adsorção em batelada, utilizando água natural.	76
Tabela 11 - Desvio padrão (σ), precisão (CV), limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidas por meio da metodologia analítica ($n = 5$).	79
Tabela 12 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho do POSS-Cl.	84
Tabela 13 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho do POSS-TU.	85
Tabela 14 - Percentuais de carbono (C), enxofre (S), nitrogênio (N) e grau organofuncionalização para POSS-TU e SG-TU.	92
Tabela 15 - Grupos ácidos e básicos presentes nas superfícies dos adsorventes PET e BCA.	93
Tabela 16 - Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo- primeira ordem propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em POSS-TU, SG-TU, Mo-DDP, PET, BCA e β -CDSi.	106
Tabela 17 - Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo- segunda ordem propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo.	108
Tabela 18 - Estudos de adsorção de fármacos que apresentaram melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem.	108
Tabela 19 - Valores dos diferentes parâmetros do modelo cinético Elovich para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.	109
Tabela 20 - Valores dos K_d e R^2 obtidos pelo ajuste ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.	111
Tabela 21 - Valores dos K_{Fd} e R^2 obtidos pelo ajuste ao modelo cinético de Difusão de filme.	114
Tabela 22 - Valores de Q_e (mg g^{-1}) máximos obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção.	117
Tabela 23 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.	118

Tabela 24 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Freundlich propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.	121
Tabela 25 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Temkin propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.	123
Tabela 26 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de D-R propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.	125
Tabela 27 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em BCA.	130
Tabela 28 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em Mo-DDP.	130
Tabela 29 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em PET.	131
Tabela 30 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em POSS-TU.	131
Tabela 31 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em SG-TU.	132
Tabela 32 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em β CDSi.	132
Tabela 33 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação da concentração inicial da solução.	135
Tabela 34 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da concentração inicial.	136
Tabela 35 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação do fluxo de alimentação (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	138
Tabela 36 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da taxa de fluxo (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	139
Tabela 37 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação da massa de adsorvente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	140
Tabela 38 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da massa de adsorvente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	141
Tabela 39 - Dessorção de AMP, CPL, AMX e CFL sobre os adsorventes Mo-DDP e POSSTU saturados.	142
Tabela 40 - Avaliação d presença de antibióticos em água natural.	143
Tabela 41 - Qe e R% da adsorção de amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina, em amostras de águas naturais (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).	144

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Å	Angstroms
AMP	Ampicilina
AMX	Amoxicilina
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
b	Constante de adsorção de Langmuir ($L\text{ mg}^{-1}$)
B	Constante da isoterma de Temkin ($L\text{ mg}^{-1}$)
B₁	Constante energética ($\text{mg}^2\text{ J}^{-2}$)
BCA	Bagaço de Cana-de-Açúcar
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
C₀	Concentração inicial da solução (mg L^{-1})
CDs	Ciclodextrinas
CFL	Cefalexina
CPL	Ciprofloxacina
CV	Coefficiente de Variação
E	Energia livre média da adsorção (KJ mol^{-1})
FTIR	Fourier Transform Infrared
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HZTM	Altura da zona de transferência de massa
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_i	Coefficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g min}^{1/2}$)
K_F	Constante da isoterma de Freundlich (mg g^{-1})
K_{Fd}	Coefficiente de taxa de difusão de filme (min^{-1})
K_{Th}	Constante de Thomas ($L\text{ min g}$)
K₁	Constante do modelo cinético de Pseudo-primeira ordem ($L\text{ min}^{-1}$)
K₂	Constante do modelo cinético Pseudo- segunda ordem (g/mg min)
LD	Limite de Detecção
MZTM	Movimento da zona de transferência de massa
LQ	Limite de Quantificação
Mo-DDP	Montmorilonita com N-dodecil-2-pirrolidone
n	Constante da isoterma de Freundlich (g L^{-1})

pH_{PCZ}	pH do ponto carga zero
POSS-TU	Oligômeros Poliédricos de Silsesquioxanos organomodificado com Tiouréia
Q_e	Quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (mg g ⁻¹)
q_e	Quantidade de adsorvato no equilíbrio na coluna
q_t	Quantidade total de adsorvato na coluna
q_m	Capacidade de máxima de adsorção (mg g ⁻¹)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
R_L	Fator de separação adimensional
R²	Coefficiente de Determinação
R%	Porcentagem total do adsorvato removido
SG	Sílica Gel
SG-TU	Sílica Gel organomodificadas com Tiouréia
T	Temperatura (K)
t	Tempo (min.)
TU	Tiouréia
V	Volume (mL)
ZTM	Zona de transferência de massa
ε	Potencial de Polanyi
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
β	Constante do modelo cinético de Elovich (mg g ⁻¹)
β -CDSi	Sílica modificada com β-ciclodextrina
α	Taxa de adsorção inicial (mg/g.min)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	TRATAMENTOS DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ANTIBIÓTICOS	19
3.2	PROCESSO DE ADSORÇÃO	20
3.2.1	Adsorção física	21
3.2.2	Adsorção química	22
3.3	FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO	23
3.4	MATERIAIS ADSORVENTES	24
3.5	ADSORVENTES COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS	24
3.5.1	Argilas	25
3.5.2	Sílica Gel (SG)	26
3.5.3	Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS)	28
3.5.4	Poli (tereftalato de etileno) - PET	30
3.5.5	Bagaço de cana-de-açúcar (BCA)	32
3.5.6	Ciclodextrinas (CDs)	33
3.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35
3.6.1	Classificação das isotermas de sistema gás-sólido.	36
3.6.2	Isoterma de Langmuir	37
3.6.3	Isoterma de Freundlich	39
3.6.4	Isoterma de Temkin	39
3.6.5	Isoterma de Dubinin - Radushkevich (D-R)	40
3.7	TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO	41
3.7.1	Significado dos Parâmetros Termodinâmicos	42
3.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	42
3.8.1	Modelos Cinéticos	43
3.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO	46
3.9.1	Curva de Breakthrough (B_T)	48

3.9.2	Modelo de Thomas	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	REAGENTES	53
4.2	MÉTODO ANALÍTICO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS	54
4.2.1	Desenvolvimento do Método Cromatográfico	56
4.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	57
4.3.1	Argila - Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP)	57
4.3.2.	Sílica gel funcionalizada com tiouréia (SG-TU)	59
4.3.3	Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos funcionalizado com tiouréia (POSS-TU)	61
4.3.4	PET	62
4.3.5	Bioadsorvente bagaço de cana de cana-de-açúcar (BCA)	63
4.3.6	Funcionalização da Sílica com β – Ciclodextrina (β-CDSi)	64
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ADSORVENTES	65
4.4.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	65
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	65
4.4.3	Análise elementar	65
4.4.4	Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do PET e BCA por Titulação de Boehm	65
4.4.5	Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})	67
4.5	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO EM BATELADA	68
4.5.1	Efeito da massa de adsorvente	68
4.5.2	Determinação do tempo de equilíbrio	68
4.5.3	Influência do pH inicial da solução na adsorção	70
4.5.4	Efeito da concentração	70
4.5.5	Experimentos termodinâmicos	71
4.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO.....	72
4.7	TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO.....	74
4.8	TESTES DE ADSORÇÃO COM ÁGUA NATURAL.....	74
4.9	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1	AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE QUANTIFICAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS	78

5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ADSORVENTES	80
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	80
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	87
5.2.3	Análise elementar do POSS-TU e SG-TU	91
5.2.4	Titulação de Boehm	92
5.2.5	Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	93
5.3	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO EM BATELADA	95
5.3.1	Efeito da massa de adsorvente.....	95
5.3.2	Tempo de Equilíbrio.....	97
5.3.3	Cinética da adsorção	104
5.3.5	Isotermas de adsorção	114
5.3.6	Parâmetros termodinâmicos.....	127
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO.....	133
5.4.1	Efeito da concentração da solução	134
5.4.2	Efeito da taxa de fluxo.....	137
5.4.3	Efeito da massa de adsorvente.....	139
5.5	TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO.....	142
5.6	TESTES DE ADSORÇÃO EM ÁGUA NATURAL	143
6	CONCLUSÃO.....	146
	REFERÊNCIAS	148
	APÊNDICE	166

1 INTRODUÇÃO

Compostos farmacológicos são vitais para a restauração da saúde, prevenção de doenças e manutenção da produtividade dos recursos humanos e animais. Tais compostos são projetados para apresentarem a maior eficácia possível, assegurando que eles resistem à inativação, até que eles cumpram as funções as quais se destinam, portanto, resultando em seu incompleto metabolismo no corpo humano. Ocorrências generalizadas desses tipos de compostos no meio ambiente (mais notoriamente em matrizes aquosas) têm sido documentadas, e as provas dos danos potenciais estão aumentando (MILLS; CHICHESTER, 2005; LIN; TSAI, 2009; MARTINEZ, 2009; PAL et al., 2010; HOA et al., 2011; XU et al., 2015, JIANG et al., 2013; LE-MINH et al., 2010; LI et al., 2013; MANZETTI; GHISI, 2014; CALDERÓN-PRECIADO et al., 2011; TAMTAM et al., 2008; WATKINSON et al., 2009; HESS-WILSON; KNUDSEN, 2006; ZHANG et al., 2013; ZUCCATO et al., 2010).

O aparecimento destes compostos não detectados anteriormente e o aumento da consciência de seus riscos para a saúde, deu origem à sua designação como contaminantes emergentes. Sua persistência no ambiente e alta atividade biológica torna-os prejudiciais tanto em concentrações altas ou baixas. Os riscos ecológicos mais importantes incluem a desregulação endócrina (MILLS; CHICHESTER, 2005), aumento da resistência a medicamentos antimicrobianos (ANDERSSON; HUGHES, 2012; LE-MINH et al., 2010), absorção pelas plantas (CALDERÓN-PRECIADO; MATAMOROS; BAYONA, 2011) e bioacumulação na cadeia alimentar (SECONDES et al., 2014). Estes riscos estão associados com a perda de biodiversidade (OAKS et al., 2004; MILLS; CHICHESTER, 2005), o surgimento de superbactérias (ANDERSSON; HUGHES, 2012), a infertilidade humana e câncer (FOWLER et al., 2012; HESS-WILSON; KNUDSEN, 2006).

O aumento da utilização de produtos farmacêuticos, e a sua liberação contínua no meio ambiente, associado à falta de tecnologias de tratamento de esgoto eficientes, faz sua mitigação um desafio para os pesquisadores. Além disso, a presença de produtos farmacêuticos também pode pôr em perigo a reutilização de águas residuais tratadas, uma potencial opção para alcançar uma gestão sustentável da água (BEHERA et al., 2011).

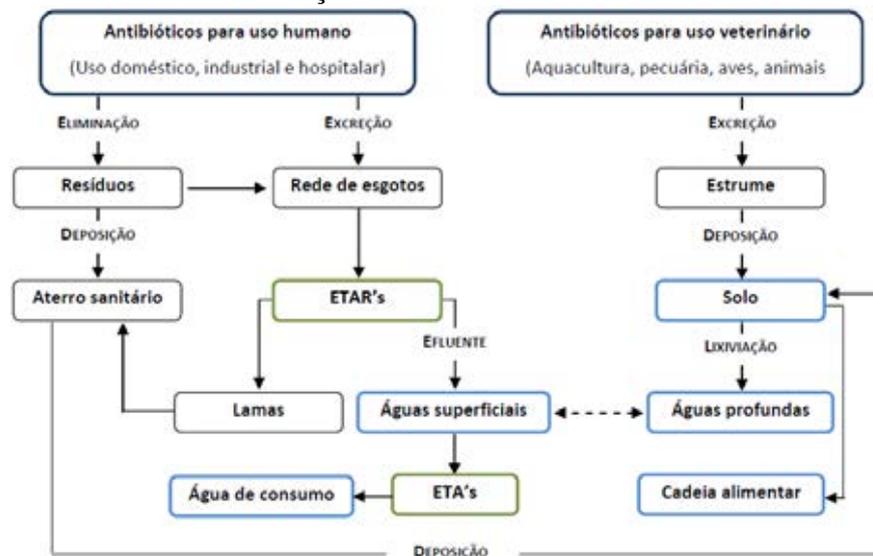
Dos muitos fármacos residuais que vem sendo detectados em estudos recentes, alguns já tiveram seus possíveis efeitos relatados, atentando-se para suas características, seu potencial efeito no meio ambiente, na saúde humana e dos animais. De acordo com

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

Os antibióticos representam a maior categoria de medicamentos utilizados na medicina humana e veterinária (KÜMMERER, 2001; MARTINEZ, 2009; TAMTAM et al., 2008). Grandes quantidades de antibióticos são administradas a humanos e animais para o tratamento de doenças e infecções todos os anos (ZUCCATO et al., 2010). Antibióticos também são comumente usados em níveis sub-terapêuticos na criação de gado, para prevenir doenças e promover o crescimento. Grandes quantidades também são usadas na agricultura para promover o crescimento do fruto.

Os antibióticos são considerados contaminantes "pseudo-persistentes", devido à sua introdução contínua no ecossistema (DOMÍNGUEZ et al., 2011). A ocorrência de antibióticos no meio ambiente, portanto, deve receber atenção considerável (DING et al., 2012). A Figura 1 ilustra as fontes possíveis para contaminação ambiental por fármacos.

Figura 1- Vias de contaminação do meio ambiente com antibióticos.



Fonte: Homem (2011).

Estudos demonstram que os antibióticos são, em geral, pouco absorvidos pelo corpo humano e, portanto, são excretados inalterados ou transformados, através da urina e das fezes. Outra forma de contaminação das águas superficiais e do solo ocorre devido à eliminação de medicamentos que não foram totalmente utilizados ou que estão fora da data de validade, em aterros sanitários ou esgoto. Uma grande quantidade de medicamentos, também é encontrada nos efluentes hospitalares. Em alguns casos, as drogas são lançadas diretamente na água, tal como na aquicultura (TERNES et al., 2002; WESTERHOFF et al., 2005).

Apesar da detecção de antibióticos e seus metabólitos em ambientes aquáticos em muitas partes do mundo, pouco se sabe sobre a sua distribuição no ambiente, a sua mobilidade e persistência em sistemas naturais e artificiais de água, há poucos estudos sobre o assunto, especialmente no que diz respeito à remoção desses contaminantes (BILA; DEZOTTI, 2007). Esses produtos químicos não são removidos por tratamentos convencionais de água utilizados, suas propriedades químicas persistentes, alto potencial de bioacumulação e baixa degradação podem ter efeitos adversos e estes efeitos, na maioria dos casos, ainda não são bem compreendidos (BRASCHIA et al., 2010; HIRSCH; TERNES; HABERER; KRATZ, 1999; WATKINSON et al., 2009).

A presença de antibióticos em águas ambientais é uma preocupação, porque esse tipo de contaminante pode perturbar ecologia microbiana, aumentar a proliferação de patógenos resistentes aos antibióticos, e pode representar ameaças para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos (MARTINEZ, 2009; TAMTAM et al., 2008). Desde que os antibióticos são projetados especificamente para ser biologicamente ativos, a exposição crônica não intencional aos antibióticos pode causar efeitos adversos em concentrações mais baixas do que outros produtos químicos (TAMTAM et al., 2008; BUI; CHOI, 2009).

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, 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 (NASUHOGLU et al., 2012; MOUSSAVI et al., 2013).

Embora alguns estudos neste sentido estejam sendo realizados, muitos mais são necessários pela infinidade de compostos e seus metabólitos que estão sendo descartados inadequadamente, contaminando matrizes ambientais tais como o solo e a água (BILA; DEZOTTI, 2007).

1.1 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, em grande parte devido à sua estrutura molecular complexa (MÉNDEZ-DÍA et al., 2010; BROWN et al.

2006; NASUHOGLU et al., 2012). O crescimento contínuo dos padrões de qualidade da água potável impôs o desenvolvimento tanto de novos tratamentos água, quanto a otimização dos já conhecidos.

Avançados processos de tratamento, incluindo a ozonização, irradiação ultravioleta (UV), cloração, nanofiltração e osmose reversa, tem sido aplicado para remover fármacos da água. No entanto, estes processos são de difícil operação para uma eliminação completa de compostos recalcitrantes. Os custos econômicos no investimento para uso destas tecnologias avançadas de tratamento em uma escala maior são elevados. A ozonização é eficaz na remoção de fármacos a partir de águas residuais, mas o potencial de transformação dos mesmos em produtos que são biologicamente ativos e mais resistentes à ozonização é uma preocupação (DING et al., 2012).

Da mesma forma, uma das principais preocupações para o tratamento de produtos farmacêuticos por cloração é a formação de subprodutos clorados que podem ser mais tóxicos do que os compostos parentais. Altas doses de radiação UV (20 a 100 vezes a dose típica de desinfecção), são muitas vezes necessárias para degradar eficazmente fármacos em águas residuais, devido à presença de carbono orgânico dissolvido. Embora cada uma das técnicas possuam bons resultados, todas apresentam suas limitações (DING et al., 2012; HUANG et al., 2001)

Uma opção para o remoção de fármacos da água, que tem sido estudado nos últimos anos é o processo de adsorção. A adsorção possui algumas vantagens, quando comparado a outros métodos, incluindo: aplicabilidade em concentrações muito baixas, sendo adequada tanto para processos descontínuos e contínuos, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e de reutilização do adsorvente e baixo custo de capital (NASUHOGLU et al., 2012.). O desempenho de um processo de adsorção é afetado pelas características do adsorvente, bem como pela composição dos contaminantes (MOUSSAVI et al., 2013).

A remoção dos produtos farmacêuticos por adsorção é uma das técnicas mais promissoras, devido à sua conveniência, uma vez que pode ser aplicada em processos de tratamento de água corrente. Esta técnica pode representar uma alternativa e/ou complemento para a remoção de micropoluentes orgânicos que apresentam características químicas persistentes e de difícil de remoção, mostrando-se como uma alternativa possível de ser implementada (WUNDER et al., 2011; LIN; TSAI, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e estudar novos materiais adsorventes, como alternativa ao carvão ativado já utilizado nas ETAs, visando aplicabilidade na remoção de antibióticos da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as propriedades superficiais e físico-químicas dos materiais adsorventes (sílica gel modificada com tiouréia e β -ciclodextrina, oligômeros poliédricos de silsesquioxanos funcionalizado com tiouréia, bagaço de cana-de-açúcar e poli (tereftalato de etileno) pós uso).
- Avaliar a eficiência de remoção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina, via processo de adsorção em batelada e coluna de amostras laboratoriais.
- Estudar o equilíbrio de adsorção e a influência do pH, massa de adsorvente, concentração dos fármacos e da temperatura no processo de adsorção.
- Avaliar os mecanismos de adsorção aplicando os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Avaliar a cinética da adsorção, aplicando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e difusão em filme.
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo (energia de Gibbs ΔG , de entalpia ΔH e de entropia de adsorção ΔS).
- Avaliar a influência da massa do adsorvente, taxa de fluxo e concentração do adsorvato no processo de adsorção em coluna.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ANTIBIÓTICOS

Os antibióticos são definidos como compostos que ocorrem naturalmente, semi-sintéticos e sintéticos, com atividade antimicrobiana que podem ser aplicados parentericamente, oralmente ou topicamente (GENNARO, 2000). Muitos destes antibióticos não são completamente metabolizados, entre 30 % e 90 % são excretados inalterados para o sistema de resíduos (WATKINSONA; MURBY; COSTANZO, 2007).

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 (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. O abuso e o emprego desnecessário dos antibióticos estão associados a múltiplos fatores, dentre eles à prescrição, à dispensação incorreta e à automedicação.

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), 40% dos remédios consumidos hoje no Brasil são antibióticos. O mercado farmacêutico global teve valor estimado de 1 trilhão de dólares em 2013, e no Brasil, de 35 bilhões de dólares (IBOPE, 2013). É esperado um crescimento médio mundial do setor farmacêutico de 4% ao ano e, no Brasil de 10% ao ano até 2016, enquanto que nos principais países europeus estima-se que o crescimento em gastos com medicamentos será de 1- 2% ano nesse mesmo período (IMS Health, 2012). O Brasil atualmente é o 4º mercado de consumo de medicamentos no cenário global (superado apenas por Estados Unidos, China e Japão) (DIAS, 2006). O faturamento do mercado farmacêutico varejista no Brasil foi de R\$ 49 bilhões em 2012 (SINDUSFARMA, 2012).

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 (realizada em 2011), 68% das farmácias do estado admitem já ter vendido antibióticos sem receita médica. A quantidade exata de antibióticos vendidos geralmente não é publicada.

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).

Poucos países dispõem de estatísticas abrangentes a respeito das quantidades de fármacos utilizados nas criações animais (DÍAZ-CRUZ; ALDA; BARCELÓ, 2003). No entanto, estima-se que mais de 70 % desses compostos sejam agentes antibióticos (THIELE-BRUHN, 2003). Nos EUA, anualmente, são comercializados cerca de 11 milhões de kg de agentes antimicrobianos para a produção animal, sendo quase metade desse montante destinada à avicultura (UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL- UCS, 2001). Nesse mesmo país, em 1999, foram utilizados cerca de 9,3 milhões de kg de antibióticos para a produção animal, sendo 87 % desse total destinado a usos terapêuticos e o restante para promover maior eficiência alimentar e crescimento animal (SARMAH et al., 2006). Já na Europa, nesse mesmo período, o montante consumido foi da ordem de 3,9 milhões de kg (KOOLS et al., 2008). No Brasil, de modo geral, não existem estatísticas a respeito da quantidade de antibióticos comercializada para a produção animal.

Os antibióticos são fármacos frequentemente investigados no meio ambiente devido ao seu potencial de desenvolver bactérias multirresistentes (WEBB et al., 2003; JONES et al., 2005; KÜMMERER, 2003, FENT, *et al.*, 2006). Estudos têm relato à presença destes tipos substâncias no meio aquático em diversas partes do mundo (BEHERA et al., 2011; TERNES et al., 1999; BILA; DEZOTTI, 2003; GULKOWSKA et al., 2008; HOA et al., 2011).

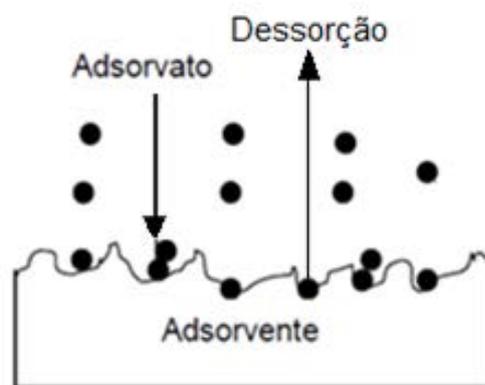
3.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O termo adsorção refere-se a um processo em que um material é concentrado a uma superfície sólida, a partir dos seus arredores líquidos ou gasosos. A história da adsorção usando carvão na purificação de água remonta a tempos antigos (CHEREMISINOFF, 2002). Adsorção em carvões porosos foi relatado há muito tempo, 1550 aC, em um papiro egípcio antigo. No entanto, nos registros científicos o fenômeno da adsorção foi observado por Scheele em 1773 para gases expostos ao carbono. Esta foi seguida por observações feitas em 1785 por Lowitz da remoção reversível de compostos que produzem cor e odor na água a partir de carvão de madeira. Larvitz em 1792 e Kehl, em 1793 observaram fenômeno semelhante com carvões vegetais e animais, respectivamente (MANTELL, 1951; TIEN, 1994, citados por GUPTA; SUHAS, 2009). No entanto, foi Kayser, que introduziu pela primeira vez

em 1881, o termo adsorção para diferenciar acúmulo na superfície de penetrações intermoleculares (GUPTA; SUHAS, 2009).

Em termos gerais a 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 superfície sólida. O *adsorvato* é a substância no estado adsorvido. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de *adsorvente* e a remoção das moléculas a partir da superfície é chamada *dessorção*. Na Figura 2 são ilustrados estes processos (VALENCIA, 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 2 - Definição de adsorvato e adsorvente.



Fonte: 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.

3.2.1 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).

3.2.2 Adsorção química

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre rearranjo dos elétrons do adsorvato e do adsorvente, com força de atração equivalente à formação de ligações químicas, 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 1 ilustra algumas distinções entre os processos de fisissorção e quimissorção.

Tabela 1- Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Propriedades	Adsorção Física	Adsorção Química
1 – Forças entre adsorbato-adsorvente	Fracas – tipo van der Waals	Fortes – de natureza química
2 – Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre, em geral, em temperaturas elevadas.
3 – Natureza do adsorvente e do adsorbato.	Não seletiva – não depende da natureza dos agentes envolvidos.	Seletiva – altamente específica.
4 – Calor de adsorção	Valor pequeno, em torno de 20 KJ.mol^{-1}	Apresenta valores elevados – da grandeza dos valores envolvidos nas reações químicas ($> 80 \text{ KJ.ml}^{-1}$)
5 – Velocidade do Processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantânea
6 – Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível (em geral, a partícula dessorvida é diferente da adsorvido)
7 - Energia de Ativação	Valor pequeno – 4 KJ/Mol	Na ordem das ligações químicas
8 - Número de camadas	Várias camadas	Uma camada – monocamada

Fonte: Garcia (2014).

3.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NA 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 afetam o 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 adsorvente. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente 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 impureza pode competir com o a adsorvato pelo sitio ativo do adsorvente, diminuindo consequentemente 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 adsorvente pode haver grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas. 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 (SCHIMMEL, 2008; BAGREEV et al., 2000).

(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 da natureza das interações entre adsorvato e adsorvente, a 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 (ΔG , ΔH , ΔS).

3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

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 poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC 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, 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 (IUPAC, 1985; FERNANDES, 2005; RODRÍGUEZ-REINOSO et al., 1998).

3.5 ADSORVENTES COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

Os adsorventes devem ter características adequadas, tais como uma elevada seletividade, área de superfície elevada, a capacidade de adsorção elevada, boa capacidade de regeneração, tempo de vida elevado e de baixo custo (SOTELO, 2012).

Além do carvão ativado, que é o adsorvente usualmente utilizado no tratamento de águas residuárias e de abastecimento público, outros adsorventes apresentam potencial aplicação na remoção dos compostos farmacológicos, tais como, argilas, sílicas gel organomodificadas, polímeros como poli(tereftalato de etileno) e resíduos de produção agroindustrial, como por exemplo o bagaço da cana-de-açúcar (MESTRE et al., 2009).

O uso de colunas contendo os adsorventes pode representar uma medida alternativa e/ou complementar eficiente em ETA's para remoção de compostos indesejáveis, desde que avaliados todos os parâmetros de adequação deste sistema em condições controladas de laboratório.

Buscou-se para este trabalho testar diferentes materiais, de diferentes características, facilidade de obtenção, disponibilidade local, de alto e baixo custo, reaproveitamento de resíduos sólidos domésticos e agrícolas.

3.5.1 Argilas

Materiais de origem mineral, como as argilas, têm sido amplamente testados como adsorventes de contaminantes de águas, devido a algumas propriedades, tais como a alta capacidade de troca de cátions (CTC), atingir a capacidade de saturação na presença de água e/ou a áreas de superfície elevadas (PARK; AYOKO; FROST, 2011; LEE; TIWARI, 2012).

As argilas são minerais aluminosilicatos com estrutura cristalina perfeita ou quase perfeita, organizada em folhas e em camadas, ou lamelas. Uma vantagem em usar este material como adsorvente é a abundância de argila natural e a facilidade de preparação da argila organomodificadas (DIAS FILHO; POLITO; GUSHIKEM, 1995).

As argilas na sua forma natural possuem cátions trocáveis que as fazem hidrofílicas, no entanto, esses cátions podem ser substituídos por compostos orgânicos mudando suas características para hidrofóbicas ou organofílicas (DÍAZ, 2001). Essas argilas podem ter um grande número de aplicações em diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente usadas na adsorção e retenção de resíduos de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Na Tabela 2 observa-se a aplicação de alguns tipos de argilas na remoção de fármacos da água.

Tabela 2 - Argilas utilizadas na remoção de fármacos.

Adsorvente	Funcionalização	Fármaco Alvo	Referência
Montmorilonita, ilite, e rectorite	-	Ciprofloxacina	WANG, LI e JIANG, 2011.
Ilite	-	Tetraciclina	CHANG <i>et al.</i> , 2012
Montmorilonita e caulinita	-	Ácido nalidíxico	WU, LI E HONG, 2013.
Bentonita	Co ²⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺	Ácido salicílico, carbamazepina, e cafeína	CABRERA-LAFAURIE, ROMÁN e HERNÁNDEZ 2012.
Montmorilonita	-	Difenidramina	LI <i>et al.</i> , 2011.

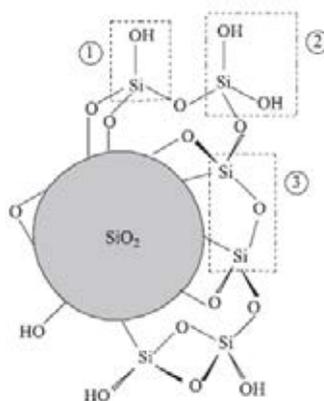
Fonte: Elaboração da própria autora.

A literatura traz também relatos de pesquisadores que aplicaram argilas na remoção de metais como arsênio, níquel, cromo, cádmio e chumbo (SU et al., 2011; DJUKIC' et al., 2013) e de poluentes orgânicos como pesticidas (GARCIA, 2014) e corantes (NESIC; VELICKOVIC; ANTONOVIC, 2012)

3.5.2 Sílica Gel (SG)

A sílica gel (SG) também denominada dióxido de silício corresponde a uma imensa classe de compostos com fórmula geral SiO_2 . A SG é um polímero inorgânico, amorfo, resistente e altamente poroso, que se apresenta em unidades tetraédricas SiO_4 , distribuídas aleatoriamente (Figura 3) e unidas por pontes de siloxanos, Si-O-Si (3), em seu interior e contém grupos silanóis vicinais, Si-OH (1), e geminais, HO-Si-OH (2), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz. A Figura 3 ilustra uma possível representação da estrutura da sílica (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005; VIEIRA, 2013).

Figura 3 - Esquema da estrutura da sílica gel.



Fonte : Prado, Faria e Padilha (2005).

A SG é um dos materiais inorgânicos mais usados como adsorvente, devido principalmente, ao seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície. O método mais comum de modificação da sílica gel com grupos orgânicos penderes está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes. Estes compostos possuem estrutural geral $(\text{RO})_3\text{SiY}$, onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado (SALES; PRADO; AIROLDI, 2002 citado por PRADO; FARIA; PADILHA, 2005; GUBBUK et al., 2009). Os grupos silanóis possibilitam a introdução de

grupos organofuncionais ligados covalentemente à superfície da sílica. Grupos organofuncionais ancoradas sobre matrizes de sílica gel são utilizados com sucesso em muitas áreas de pesquisa em química. Assim, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

Entre os mais diversos materiais com capacidade de adsorção, a SG é um dos comercialmente mais importantes. A afinidade entre as superfícies depende de sua polaridade, ou seja, substâncias polares ou hidrofílicas possuem maior afinidade por substâncias polares, assim como apolares ou hidrofóbicas possuem maior afinidade por apolares. A SG é um exemplo de adsorvente hidrofílico, por isso ela deve sofrer modificações a partir de compostos orgânicos com a finalidade de torná-la hidrofóbica (DIAS FILHO; CARMO, 2006).

Na Tabela 3 observa-se a aplicação de alguns tipos de sílicas na remoção de fármacos da água.

Tabela 3 - Referências de alguns trabalhos que utilizaram sílica na remoção de fármacos.

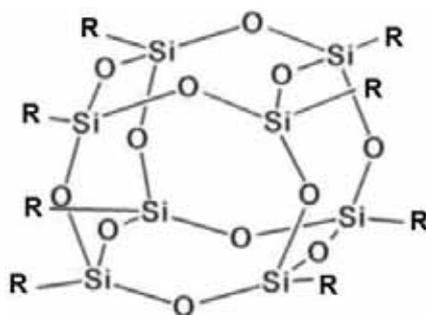
Adsorvente	Fármaco Alvo	Referência
SBA - 15	Carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno.	BUI e CHOI, 2009.
TiO ₂ / sílica	sulfametazina	FUKAHORI e FUJIWARA, 2014.
γFe ₂ O ₃ /mSiO ₂	Tetraciclina e sulfametazina	XU et al., 2011
Mordenite	Benzeno -sulfonamida	MARTUCCI et al., 2013.
zeólitos de elevado teor de sílica	Sulfametoxazol	BLASIOLI <i>et al.</i> , 2011.
Sílica sintetizada TiO ₂ - SiO ₂	Tetraciclina	BRIGANTE e SCHULZ, 2011.
SBA-15 funcionalizada com hidroximetilo, aminopropilo e trimetilsililo	Acetaminofeno, atenolol, carbamazepina, ácido clofíbrico, diclofenac de sódio, estrona, gemfibrozil, ibuprofeno, cetoprofeno, sulfametoxazol, iopromida e trimetoprim	BUI <i>et al.</i> , 2011.
SBA - 15	Cefalexina	LEGNOVERDE, SIMONETTI e BASALDELLA, 2014.
Sílica mesoporosa hexagonal funcionalizada com amina e mercapto	Diclofenaco de sódio e carbamazepina	SURIYANON, PUNYAPALAKUL e NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2013.

Fonte: Elaboração da própria autora.

3.5.3 Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS)

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), também são conhecidos como esferosilicatos ou esferosiloxanos, representam uma classe interessante de derivados orgânicos de silício, com estruturas de dimensões nanométricas. São materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, onde R é um substituinte orgânico e $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$ e 18 . Em todos os casos, o núcleo de sílica pode ser considerado rígido enquanto o componente orgânico (R) faz do POSS adequados para a síntese de materiais nanocompósitos híbridos (BONHOMME; GERVAIS; LAURENCIN, 2014). Os típicos monômeros POSS possuem estrutura cúbica octaédrica com oito grupos orgânicos (R) nos vértices ($n = 8$), sendo um ou mais grupos reativos ou polimerizáveis. Compostos POSS possuem arquiteturas híbridas (orgânica-inorgânica), as quais possuem um núcleo (também chamado de “cubo” devido à sua estrutura cúbica) com esqueleto constituído de átomos de silício e oxigênio, sendo este substituído externamente por estruturas polares ou grupos funcionais. Os cubos/núcleos de silsesquioxanos apresentam uma estrutura em escala nanométrica definida, com diagonal do cubo de 0,53 nm, com área de superfície elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os reagentes POSS nanoestruturados, com dimensões de 1 a 3 nm de diâmetro (cubo/núcleo mais os substituintes R nos vértices), podem ser considerados as menores partículas de sílica (DIAS FILHO; CARMO, 2006; DIAS FILHO; MARANGONI; COSTA, 2007; DIAS FILHO; COSTA; MARANGONI, 2008; DIAS FILHO; COSTA; SCHULTZ, 2008). A Figura 4 mostra uma estrutura geral de um POSS com $n = 8$.

Figura 4 - Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Os POSS representam uma classe dos silicatos com características muito versáteis, pois podem ser organofuncionalizados com diversos grupos e em diversas aplicações. Esta

classe é formada por silício-oxigênio, contendo extremidades de siloxano podendo suportar substituintes orgânicos e inorgânicos em seus átomos de silício (DIAS FILHO; CARMO, 2006).

O POSS precursor, octa-(3-cloropropil) silsesquioxano, cuja síntese é conduzida pelo método de condensação hidrolítica (sol-gel) (CHANGYOU; CHUNYE, 2000), pode dar origem a outros POSS através da reação de funcionalização como, por exemplo, com as moléculas de tiouréia.

As aplicações de POSS são orientadas principalmente para catálise, meios porosos inovadores e encapsulantes (BONHOMME; GERVAIS; LAURENCIN, 2014). No entanto, o interesse pelos silsesquioxanos vem aumentando nas últimas décadas, principalmente nos últimos anos, com o grande interesse em estruturas que servem como plataforma a nanocompósitos (SOARES et al., 2013).

Soares et al. (2013) sintetizaram POSS por meio de condensação hidrolítica do 3 cloropropiltrióxido de silício em meio aquoso ácido (HCl) e metanólico e funcionalizaram com moléculas de 2-amino-1,3,4-tiadiazol. O composto obtido foi testado como adsorvente de íons metálicos (Ni^{+2} , Cu^{+2} e Co^{+2}), os autores relataram que a superfície organofuncionalizada mostrou boa capacidade de remoção destes íons tanto a partir da água, quanto de etanol.

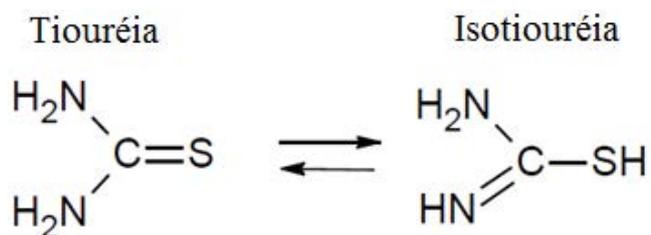
Um POSS funcionalizado com 2,2-dipiridilamina (T8-Pr-DPA) foi preparado por Vieira et al. (2012), e sua capacidade de adsorção dos íons Fe^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} e Ni^{+2} foi avaliada. Os autores relatam neste estudo que o T8-Pr-DPA demonstrou ser um adsorvente eficaz para traços de metais pesados em meio aquoso.

Funcionalizando a superfície dos materiais precursores derivados de silício, estes nos oferecem uma ampla gama de aplicações. Compostos orgânicos funcionais e diferentes moléculas têm sido incorporadas em sílicas para aplicação que vão desde remoção de metais pesados a catalisadores suportados. No entanto não é de nosso conhecimento, até o momento, o uso desse tipo de material como adsorvente para remoção de fármacos.

3.5.3.1 Ligante orgânico- Tiouréia (TU)

Um ligante orgânico possível para organofuncionalização do POSS é a tiouréia (TU). A TU é um composto quimicamente interessante constituído por C (carbono), S (enxofre), H (hidrogênio) e N (nitrogênio), devido ao tautomerismo entre tiouréia e isotiouréia, essa substância possui três grupos funcionais: amino, imino e tiol. A Figura 5 ilustra as formas tautoméricas da tioureia.

Figura 5 - Formas tautoméricas da tiouréia.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Além da polifuncionalidade as TUs também aprestam a capacidade de formação de complexo, o que faz com que este material seja bastante utilizado, em diversas áreas, por mais de 30 anos (MERTSCHENK; BECK; BAUER, 2000). As TUs são especialidades químicas, com uma ampla gama de aplicações. Elas são utilizadas como aceleradores da vulcanização, como aditivos de banho em processos de galvanoplastia e como reagentes analíticos. TU e seus derivados têm amplo uso na indústria de mineração, onde são empregadas como auxiliares de flutuação de minérios e como agentes complexantes para o enriquecimento de metais. Um impressionante número de fármacos atualmente utilizados pode ser considerado como derivados de tiouréia (DENK et al., 2001).

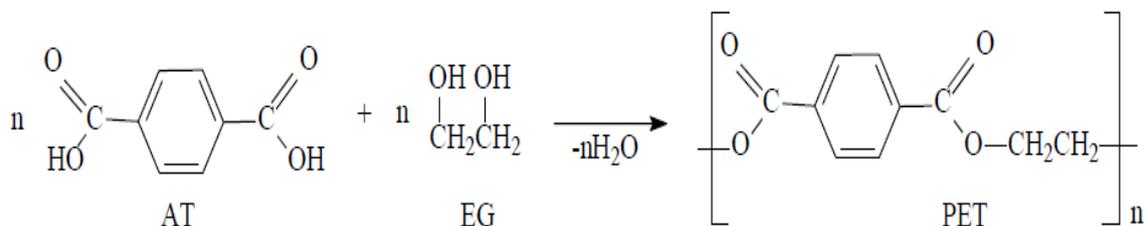
Outros usos são como estabilizador de viscosidade para soluções poliméricas, remoção de metais a partir de águas residuais e industriais; possui, também, grande importância econômica (MERTSCHENK; BECK; BAUER, 2000).

Vieira et al. (2013) avaliaram a aplicabilidade da sílica gel funcionalizada com o ligante tiouréia (SG-TU) na remoção de metais pesados (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} e Co^{+2}) em água, etanol e acetona. Visando estudar a aplicação desse material na área de catálise, os autores realizaram a reação da SG-TU com um complexo organometálico, formando um novo material SG-TU-Mo (molibdênio-sílica gel tiouréia) e tal composto foi testado em reações catalíticas de epoxidação de cicloocteno e estireno.

3.5.4 Poli (tereftalato de etileno) - PET

O PET é um polímero termoplástico, desenvolvido por dois químicos britânicos Whinfield e Dickson em 1941, formado pela reação entre o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol (EG) (PAUL; GOODMAN; KROSCWITZ, 1985).

Figura 6 - Esquema da reação de formação do PET.



Fonte: Rosmaninho (2005).

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg (PARRA et al., 2004; ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%), sendo 32% destinados na fabricação de embalagens para bebidas (PARRA et al., 2004).

O uso de produtos de PET gera um problema sério, ambientalmente insustentável. Esta afirmação decorre das dificuldades de disposição pós-consumo. Embora os produtos de PET não apresentem uma ameaça direta para o meio ambiente, eles representam um problema de grande preocupação devido à enorme quantidade de resíduos sólidos urbanos produzidos (PARRA et al., 2004).

Há na literatura alguns estudos da utilização de carvão ativado produzido a partir de PET como adsorventes de íons metálicos como Cádmio (II), Cobre (II), Zinco (II), Ferro(III), Níquel (II) entre outros (ROSMANINHO, 2005; WANG et al., 2012).

Wang et al. (2012) desenvolveram uma fibra quelante com resíduos de PET para remoção de íons cobre (Cu^{+2}) e níquel (Ni^{+2}) de águas residuais. O PET foi copolimerizado por ácido poli-acrílico-PAA e tilenodiamina. A adsorção mostrou-se mais favorável à pH mais alto, estudos cinéticos demonstraram que o processo ocorre de acordo com o modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo um processo de difusão intra partícula. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo endotérmico, espontâneo e favorecido pela entropia, demonstrando que a fibra quelante de PET é um material favorável à remoção desses íons.

Quatro diferentes CAs foram obtidos de PET, denominados de carbono microporosos, por pirólise à diferentes temperaturas. As características da porosidade do material obtido foram testadas por adsorção de N_2 , CO_2 , benzeno, ciclohexano e 2,2-dimetil butano. Os dados da adsorção foram conduzidos pelas equações de BET e DR que permitiram determinar a área da superfície externa, a área dos microporos e o volume total dos microporos. Os resultados obtidos pela adsorção de N_2 levaram à conclusão de que pelo menos um dos CAs apresentam um sistema de microporo heterogêneo, com alta capacidade de adsorção (FERNÁNDEZ-

MORALES; ALMAZÁN-ALMAZÁN et al., 2005). Materiais carbonosos obtidos por Parra *et al.* (2004), apresentaram área de superfície de 2500 m²/g, altamente microporosos e isotrópicos. Os experimentos com adsorção de hidrogênio mostraram grande capacidade de adsorção e dessorção em todas as amostras de carvão.

Esfandiari, Kaghazchi e Soleimani (2012) obtiveram, por meio de carbonização, à 800°C seguida de ativação física à 975°C, um CA de PET, que apresentou ótimas propriedades, quando comparadas com CA comercial, entre as quais a área superficial de 790 m²/g e 630 mg I₂/g de CA. Por meio de hidrólise alcalina, seguida de tratamento térmico do PET, foi obtido um CA ativado com alta capacidade de adsorção de diferentes gases e vapores orgânicos (ALMAZÁN-ALMAZÁN, PÉREZ-MENDOZA et al., 2007) e por hidrólise ácida parcial, com a finalidade de remoção de contaminantes catiônicos (ROSMANINHO et al., 2009). A adsorção de paracetamol foi realizada com sucesso por um CA obtido de PET, que foi tratado quimicamente de modo a aumentar a sua hidrofilicidade o que favorece a transferência de moléculas de paracetamol para os poros do carvão, porém houve aumento no efeito competitivo da água pelo sítios de adsorção (CABRITA, 2009).

Mestre et al. (2009) prepararam um CA por meio de pirólise de PET ativado fisicamente à 925°C, e o material obtido apresentou maior área de superfície BET, quando comparado com carvões obtidos de cortiça, coque e madeira, inclusive maior volume de microporos e menor de mesoporos. Este CA foi testado para a remoção do Ibuprofeno. Quando comparado com os demais carvões deste experimento, o carvão de PET demonstrou maior capacidade de adsorção devido ao grande volume de microporos, seu caráter básico e o seu valor de pH_{PCZ}.

Muitos autores têm se dedicado nos últimos anos para obter e caracterizar CAs a partir de PET, como uma alternativa para a reciclagem dos resíduos de plástico. No entanto na produção de carvão ativado a partir do PET, há problemas indesejáveis, como: baixo rendimento em quantidade de carbono e quantidade elevada de compostos voláteis de risco à saúde (principalmente os ácidos benzóico e tereftálico) durante o processo de carbonização (ALMAZÁN-ALMAZÁN et al., 2007). Dessa forma, no presente estudo utilizou-se PET não carbonizado como adsorvente.

3.5.5 Bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar para obtenção de açúcar, álcool e aguardente ([UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA](#), 2011).

A cana-de-açúcar é plantada em vários estados brasileiros, estimando-se em 5,5 milhões de hectares a área colhida por ano. Aproximadamente 90% da produção brasileira concentram-se nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste, sendo os 10% restantes produzidos no Norte e Nordeste. Conseqüentemente, o bagaço da cana-de-açúcar (BCA) é o maior resíduo da agroindústria brasileira, a cada ano sobram de 5 a 12 milhões de toneladas desse material, que corresponde a aproximadamente 30% da cana moída. Nesses setores, o BCA é queimado para produzir energia para usinas de açúcar, mas as sobras ainda são significativas (KARNITZ JÚNIOR et al., 2007). O BCA restante ainda continua a ser uma ameaça para o meio ambiente e uma utilização adequada deste resíduo é um importante alvo a ser perseguido (SUN et al., 2004)

O BCA é constituído aproximadamente de 40 - 50% de celulose, 25 - 30% é hemiceluloses, um polímero amorfo, o restante, cerca de 20 - 25% é formado por lignina (GURGEL; FREITAS; GIL, 2008). Este material contém grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxilas e, portanto, pode ser um adsorvente barato, atraente e eficaz para a remoção de contaminantes a partir de águas residuais (GURGEL; FREITAS; GIL, 2008).

Nos últimos anos, muitos estudos sobre a conversão e utilização de BCA foram relatadas, incluindo adsorvente de metais pesados e contaminantes orgânicos (HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010; KARNITZ JUNIOR et al., 2007, 2009; GARG et al., 2009; GURGEL; FREITAS; GIL, 2008).

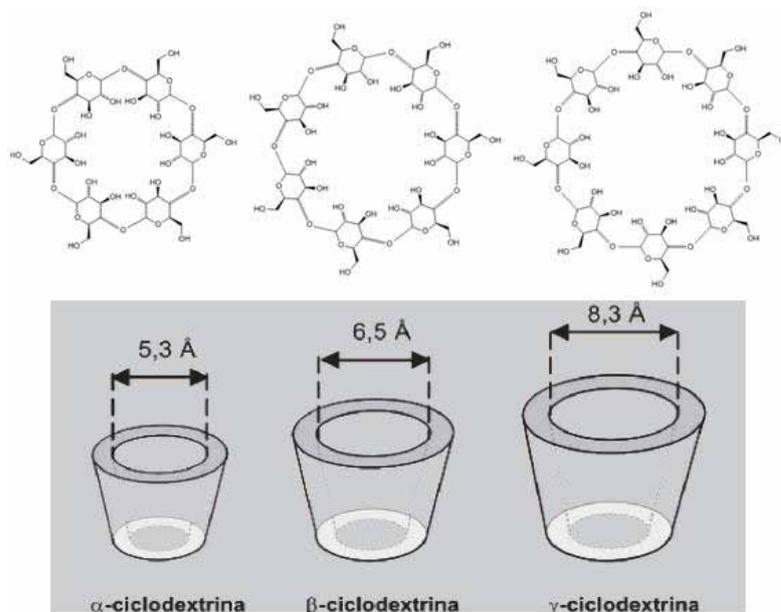
O desenvolvimento de novos processos para reciclagem de polímeros e o reaproveitamento de resíduos de atividade agrícolas, como o bagaço de cana de açúcar, é atualmente, uma área relevante de pesquisa acadêmica e tecnológica devido a duas necessidades importantes: i) a redução do volume crescente de rejeitos de polímeros e resíduos agrícolas originados de diferentes fontes, ii) a conversão de fontes de baixo custo em materiais de valor agregado com aplicações tecnológicas. Deste modo, o uso deste tipo de material como adsorvente nas estações de tratamento de água, pode vir a ser um mecanismo de redução destes resíduos. A aplicação como adsorvente apresenta vantagens como abundância de material e baixo custo.

3.5.6 Ciclodextrinas (CDs)

Ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D-glicose unidas através de ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$, obtidas a partir da degradação enzimática do amido. As CDs mais conhecidas e de ocorrência natural são as α , β e γ -

ciclodextrinas, constituídas por 6, 7 e 8 unidades de glicose, respectivamente, que adotam a conformação de cadeira com estrutura semelhante a um tronco de cone (BRITTO; NASCIMENTO JUNIOR; SANTOS, 2004; DEL VALLE, 2004; CONNORS, 1997).

Figura 7 - Estrutura Química dos três tipos principais de ciclodextrinas.



Fonte: Rama et al. (2005).

As CDs apresentam cavidade hidrofóbica de dimensões médias (1,5 nm x 0,7 nm x 0,8 nm) e superfície hidrofílica, devido à presença de grupos OH. Esta estrutura permite a formação de complexos de inclusão estáveis, com grande diversidade de substâncias orgânicas, sais e halogênios, além de formar complexos com substâncias de massa molecular típica de 80 a 250 Daltons (DODZIUK, 2006). O Quadro 1 resume algumas propriedades físico-químicas das três principais CDs.

Quadro 1- Principais propriedades físico-químicas da α , γ , e β -CD.

Propriedades	α	β	γ
Número de unidades de glicose	6	7	8
Massa molar (g/mol)	972	1135	1297
Solubilidade em água a 25 °C (g/100mL)	14,5	1,85	23,2
Diâmetro externo da cavidade (Å)	14,6	15,4	17,5
Diâmetro interno da cavidade (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Volume da cavidade (Å ³)	174	262	472

Fonte: Del Valle (2004).

Segundo Nagy et al. (2014), as ciclodextrinas, que são tradicionalmente usadas em produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais, podem formar complexos com

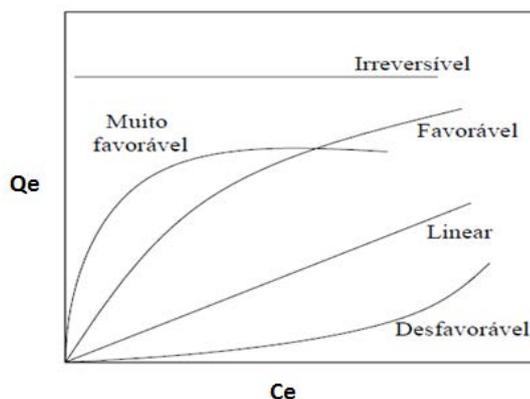
muitos micropoluentes orgânicos. O uso inovador de ciclodextrina e seus derivados em remediação ambiental foram relatados durante a última década (DEL VALLE, 2004; FENYVESI; BALOGH, 2009; LIU, H. et al, 2011; ALLABASHI et al., 2007). A combinação entre as propriedades da sílica e da ciclodextrinas possibilita a aplicação em processo de adsorção de efluentes contaminados por compostos orgânicos.

Liu et al. (2011) prepararam um polímero a base de β -CD, os autores testaram seu poder de adsorção de pesticidas em meio aquoso, e obtiveram bons resultados (remoção superior a 90% de Fipronil). Oishi e Moriuchi (2010), também utilizaram polímero de β -CD como adsorvente, a fim de testar sua afinidade para remoção substâncias com atividade estrogênica da água e constataram que utilizando esse adsorvente foi possível remover mais de 90% do contaminante do efluente. Em outro estudo, Nagy et al. (2014) avaliaram a remoção de micropoluentes (ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, cetoprofeno, bisfenol-A, β -estradiol, estriol e colesterol) da água, usando polímero de β -CD, segundo os autores, os resultados mostraram eliminação eficiente destes poluentes.

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 8 ilustra algumas formas mais comuns de isotermas.

Figura 8 - 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 em diferentes concentrações, com a massa de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (Q_e em mg g^{-1}) (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.

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

Onde: Q_e = quantidade de adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

V = volume da solução (L)

m = massa do adsorvente (g)

C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1})

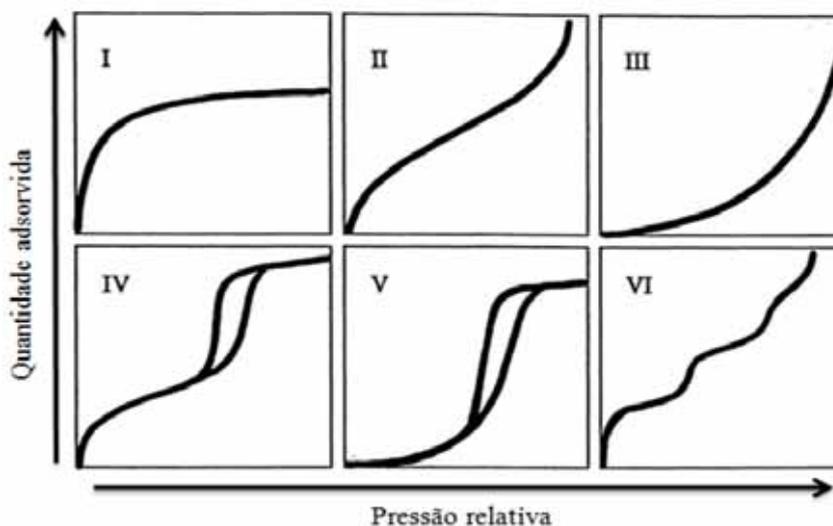
C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

3.6.1 Classificação das isotermas de sistema gás-sólido.

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 International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC (1985), que classifica as

isotermas em seis tipos (Figura 9), com base na classificação anterior de Brunauer (1938) que tinha cinco tipos de isotermas (DONOHUE et al., 1998).

Figura 9 - Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.



Fonte: International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC (1985).

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 (ROCHA, 2006; DONOHUE et al., 1998; IUPAC, 1985)

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.

3.6.2 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 (equação 2):

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

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

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

Os parâmetros da equação são: Q_e é a quantidade do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m é a quantidade máxima de adsorvato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (mg g^{-1}) e b é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}). 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 são decorrentes 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 4 (NAMASAVAYAN; SANGEETHA, 2008). A forma da isoterma é uma maneira de prever se adsorção é favorável ou desfavorável (ALZAYDIEN et al., 2009).

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

Onde: R_L = Fator de separação adimensional.

b = Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir.

C_0 = Concentração inicial da Solução (mg L^{-1}).

Tabela 4 - 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: Elaboração da própria autora.

3.6.3 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). Porém, a equação do modelo de Freundlich tem sido bastante utilizada, pois descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e considera a adsorção em multicamadas. A Equação 5 é a representação da equação de Freundlich.

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

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

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

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^{-1}), respectivamente. K_F (mg g^{-1}) e n (g L^{-1}) são constantes experimentais, K_F está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e n (g L^{-1}) 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 $\ln C_e$.

3.6.4 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 (SHARMA et al., 2009; AHMAD; KUMAR, 2010a). 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^{-1}), A é a constante de equilíbrio da ligação (L mg^{-1}) 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 $\ln C_e$.

3.6.5 Isotherma 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 (DUBININ – RADUSHKEVICH, 1947; SHARMA et al., 2009; AHMAD; KUMAR 2010a).

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 ε 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 ε^2 .

A energia livre média da adsorção por molécula de adsorvato (KJ mol^{-1}) envolvida no processo pode ser calculada pela equação de D-R da seguinte forma:

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

A magnitude de E determina o tipo de processo de adsorção. Se E se situa entre 8 e 16 KJ mol^{-1} , 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^{-1} o processo de adsorção físico predomina, já que a fissorção envolve ligações mais fracas (do tipo de Van der Waals) (SHARMA et al., 2009; AHMAD; KUMAR, 2010a).

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 matematicos 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 (ΔH), variação da entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG). 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 (ARAUJO 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^{-1}) e a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente (ZUIM, 2010).

Com a constante de equilíbrio de adsorção determinada, os próximos passos são calcular ΔH , ΔS e ΔG . Os valores de ΔH e ΔS 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 $1/T$, 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 $1/T$ que corresponde a $\Delta S/R$. Assim, os valores de ΔH e ΔS são obtidos conforme equações 13 e 14.

$$\Delta H = -aR \quad (13)$$

$$\Delta S = bR \quad (14)$$

Com os valores de ΔH e ΔS calculados, pode-se calcular o valor da energia livre de Gibbs (ΔG) 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 ΔG 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 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; SHARMA et al., 2009; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002).

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 kJ mol^{-1} indicam que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças de atração fracas (NGAH, 2007; GERÇEL et al., 2007). A entropia reflete a desorganização na interface adsorvente/adsorvato. Valores positivos de ΔS são interpretados como aumento na desorganização na interface (CHAKRAVARTY et al., 2008; AHMAD; KUMAR, 2010a).

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). A variação temporal da capacidade de adsorção, isto é, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, pode ser submetida a diferentes tratamentos matemáticos, os quais são considerados modelos cinéticos de adsorção.

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

A adsorção não envolve apenas um único mecanismo. Esse processo consiste em diversos mecanismos que diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies envolvidas.

O mecanismo da adsorção de antibióticos sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

1. Difusão das moléculas de antibióticos em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão interna do antibiótico dentro da partícula, quer por difusão nos poros, difusão de superfície ou ambos.

Assim, os modelos cinéticos de adsorção podem ser divididos em dois tipos, os modelos baseados em modelos de difusão e os baseados na reação. Modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os dois modelos cinéticos baseados em reação mais comumente usados (PONNUSAMI; SRIVASTAVA, 2010).

No entanto, para um projeto de um sistema de adsorção eficiente é necessário prever parâmetros de transferência de massa, ou seja, do coeficiente de transferência de película externa e coeficiente de difusão interna. Modelos baseados difusão são úteis para este fim. Os modelos de difusão em filme e difusão intrapartícula são usualmente aplicados (PONNUSAMI; SRIVASTAVA, 2010).

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, porém existem outros

modelos como o modelo Elovich e difusão em filme. Estes modelos cinéticos são descritos nos próximos tópicos.

3.8.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

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

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

Onde Q_e e Q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t dado em mg g^{-1} , K_1 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (L min^{-1}) 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 de Pseudo-segunda ordem

Baseado na adsorção de equilíbrio, a Equação 17 representa a expressão matemática da cinética de Pseudo- segunda ordem (AHMED; THEYDAN, 2014; HO; MCKAY, 1998; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

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

Onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem (g/mg.min^{-1}), Q_e e Q_t são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo dados em 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 de Elovich

O modelo de Elovich é frequentemente válido para sistemas em que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas (ALZAYDIEN et al., 2009; ROYER, 2008; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; LIU; LIU, 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: α é a taxa de adsorção inicial (mg/g min^{-1}) e β está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para a quimissorção (g mg^{-1}). 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), 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_1) 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 (mg g^{-1}) 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 fenômenos. 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 (ROYER, 2008; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

3.8.1.5 Modelo de difusão em filme

Quando o fluxo de reagente através da película de líquido que envolve as partículas de adsorvente é o processo mais lento da determinação cinética, o modelo de difusão em filme poderia ser o caminho adequado para caracterizar a cinética da adsorção.

O modelo de difusão em filme pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\ln(-F) = -K_{Fd}t \quad 20$$

F é a realização fracionária de equilíbrio ($= qt / qe$) e K_{Fd} (min^{-1}) é o coeficiente de taxa de difusão de filme. Um gráfico linear do $\ln(1-F)$ versus t com intercepção no zero sugere que a cinética do processo de adsorção é controlada pela difusão através da película de líquido (filme) (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Este modelo pressupõe que as partículas do adsorvente são esféricas, que a difusão radial ocorre apenas no fluído contido dentro dos poros e que se estabelece um equilíbrio instantâneo local entre a concentração adsorvida e a concentração do soluto nos poros (GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010).

3.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO

O processo de adsorção em batelada (batch) é comumente utilizado quando se pretende avaliar a adsorção em pequena escala. Os estudos de adsorção em batelada são úteis para avaliar o processo de adsorção, e por meio dos parâmetros avaliados pode-se, por exemplo, escolher o adsorvente, determinar a quantidade de adsorvente necessária para remover um determinado soluto e estabelecer o equilíbrio de adsorção.

Por outro lado, os sistemas em batelada não são, muitas vezes, aplicáveis ao sistema de tratamento de efluentes industriais, devido aos custos que este método acarreta e também porque a sua implementação a nível industrial torna-se complexa. Sendo assim, surge a necessidade de realizar estudos de adsorção em regime contínuo. Esta operação é frequentemente mais econômica e como pode ser dimensionada a partir de um processo laboratorial, torna-se mais simples implementá-la na indústria (AL-DEGS et al., 2012).

Segundo Cheremisinoff e Ellerbusch (1978), citado por Valencia (2007), uma pesquisa laboratorial completa consiste em duas partes. A primeira, os testes para determinar as isotermas, desenvolvidos para demonstrar a viabilidade tecnológica do tratamento com o

adsorvente avaliado. Segundo, testes em coluna (adsorção em regime contínuo) conduzidos para obter os dados que serão usados no projeto em escala maior.

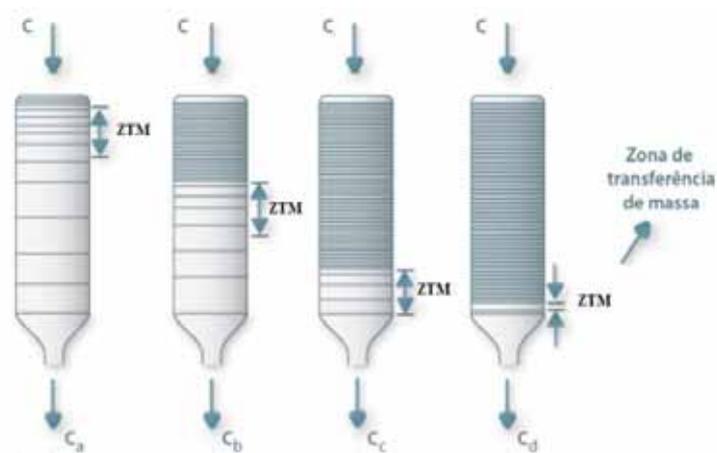
O mecanismo básico de operação de adsorção em regime contínuo, ou adsorção em coluna, consiste em introduzir em uma de suas extremidades uma vazão constante da solução contendo, por exemplo, uma solução binária de um componente A (soluto) mais um componente B, neste caso solvente, considerando que apenas o 'A' seja adsorvido no leito fixo e o componente B permaneça inerte transpondo livremente a coluna. No decorrer da operação, o soluto adsorvido é continuamente removido do fluido carreador e acumulado na fase sólida. Com a estimativa das diferentes concentrações do componente A na fase fluida e sólida na coluna ao longo do tempo, é possível projetá-la de modo a separar de forma seletiva e eficaz os compostos presentes na mistura.

Quando a carga de componente 'A' introduzida tiver grandeza suficiente para esgotar o poder adsorptivo do sólido, nas condições de temperatura e pressão adotadas, a coluna é denominada saturada, com a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida em relação ao fluido. Neste instante, a concentração de soluto no líquido efluente na saída da coluna cresce instantaneamente de zero até a concentração original da corrente afluenta, devendo assim interromper a alimentação na coluna para sua devida regeneração. A regeneração pode ser feita adotando um processo inverso ao da adsorção, ou seja, a dessorção.

Segundo Geankoplis (1998), a natureza do processo de adsorção é transitória e uma zona de transferência de massa começa a ser formada, a partir do instante em que a alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcança o equilíbrio com o fluido que entra. As concentrações na fase fluida e na fase sólida variam de acordo com o tempo e com a posição no leito.

Inicialmente o fenômeno de transferência de massa é predominante na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente, conforme pode ser visualizado na Figura 10. Se inicialmente o sólido não contém o adsorvato, a concentração do adsorvato na fase fluida decresce exponencialmente com a distância, até chegar a praticamente zero antes de alcançar o final do leito. Depois de poucos minutos, o sólido próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. A região com maior gradiente de concentração é chamada de zona de transferência de massa (TREYBAL,1980; McCABE et al, 1993).

Figura 10 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna com fluxo descendente.



Fonte: Carpiné (2011).

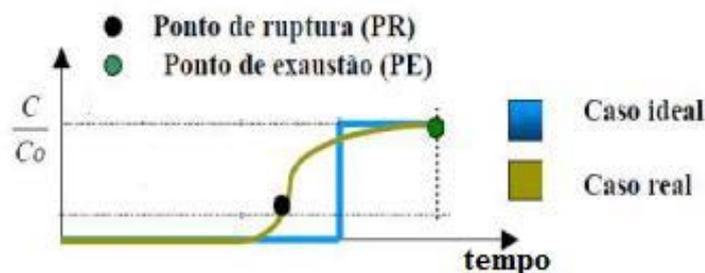
De acordo com Al-Degs et al. (2012) a maioria dos estudos de adsorção em coluna geralmente, avaliam o efeito da velocidade de fluxo da solução, a concentração de adsorvato e a massa de adsorvente.

3.9.1 Curva de Breakthrough (B_T)

A descrição da taxa de transferência de massa do adsorvato para o adsorvente pode ser obtida através das curvas de breakthrough (B_T), também designadas por curva de ruptura, monitorando a concentração da saída.

A curva de breakthrough é representada graficamente por C/C_0 versus t , em que C/C_0 corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna (Figura 11). A curva de breakthrough representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito (BARROS et al., 2013).

Figura 11 - Típica curva de Breakthrough.



Fonte: Almeida (2012).

Quando a ZTM (zona de transferência de massa) alcançar a parte superior do leito (no caso de fluxo ascendente, ou a parte inferior do leito, no caso de fluxo descendente) e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente diz-se que o sistema iniciou a ruptura é o ponto de ruptura (PR) ou Breakpoint. Esse ponto corresponde à concentração máxima permitida na corrente de saída, pois acima dela a saturação pode ocorrer em tempos e velocidades variáveis. Segundo McCabe et al. (1993), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de aproximadamente 5% da solução inicial, dependendo do adsorvato. O ponto de exaustão (PE) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito (no caso de fluxo ascendente, ou a base, no caso de fluxo descendente) e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 95% e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (ALMEIDA, 2012).

Segundo Cooney (1999) citado por Almeida (2012), quando a concentração de ruptura é alcançada, ou seja, um nível de concentração de contaminante é máximo, então a operação é encerrada. Neste tempo o leito está saturado e deve passar pela regeneração (McCABE et al., 1993).

De acordo com Al-Degs et al. (2009), a altura da zona de transferência de massa (HMTZ- Height of Mass Transfer Zone) constitui-se na medida da taxa de adsorção da coluna, e pode ser calculada pela Equação:

$$\frac{\text{HMTZ}}{H} = \frac{t_{\delta}}{t_x t_f} \quad (21)$$

Em que:

HMTZ – altura da zona de transferência de massa (cm);

H – altura da coluna (cm);

t_{δ} = tempo para a formação da ZTM (min);

t_x = tempo de exaustão (min);

t_f = tempo de ruptura (min).

A taxa de movimento da zona de transferência de massa (RMTZ- Rate of Mass Transfer Zone) ao longo da coluna é uma medida importante, pois indica a taxa na qual o adsorvente atingiria a exaustão, que pode ser calculada, segundo Al-Degs et al. (2009) pela Equação:

$$\text{RMTZ} = \frac{\text{HMTZ}}{V_{0.9} - V_{0.02}} \quad (22)$$

Em que:

F – Fluxo (mL min^{-1})

$V_{0,9}$ – Volume eluído da coluna quando $C_x = 0,9 \cdot C_o$ (mL)

$V_{0,02}$ - Volume eluído da coluna quando $C_x = 0,02 \cdot C_o$ (mL)

Neste trabalho, considerou-se o que foi proposto por Al-Degs *et al.* (2009), isto é, o B_T será aceito quando C_x atingir 2% da C_o e a exaustão da coluna quando C_x atingir 90% da concentração inicial.

$$C_{ad} = C_o - C_x \quad (23)$$

C_{ad} = Concentração do adsorvato adsorvido

C_o = Concentração inicial (mg L^{-1})

C_{BT} = Concentração no tempo do BT (mg L^{-1})

O cálculo do volume do efluente alimentado na coluna, pode ser realizado conforme Equação 24.

$$V_{ef} = F t_t \quad (24)$$

F = Fluxo do adsorvato (mL min^{-1})

t_t = Tempo total até o ponto de exaustão da coluna (ou tempo estequiométrico, quando $C_x \approx C_o$)

A quantidade total de adsorvato (q_t) na coluna para uma determinada alimentação e fluxo, é calculada a partir da área da curva do BT, integrando a área da curva de concentração adsorvida em função do tempo, conforme Equação 25 (AKSU; GÖNEN, 2004; LIAO *et al.*, 2013).

$$q_t = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{Tb}} \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) dt \quad (25)$$

A massa total em miligramas, de adsorvato removido da solução pode ser calculada conforme a Equação 26, descrita por Liao *et al.* (2013).

$$mt = \frac{c_0 F t_t}{1000} \quad (26)$$

Pode-se obter a porcentagem total do adsorvato removido (desempenho da coluna) a partir da Equação 27 (LIAO *et al.*, 2013).

$$R\% = \frac{q_{total}}{mt} 100 \quad (27)$$

A capacidade da coluna, isto é, a quantidade de adsorvato no equilíbrio na coluna é obtida a partir da massa do adsorvente utilizada na coluna (x), expressa pela Equação 28 (AKSU e GÖNEN, 2004).

$$q_{eq} = \frac{q_t}{X} \quad (28)$$

Dessa forma, a partir dos dados obtidos para o BT da coluna, é possível prever as condições de aplicação do adsorvente em escalas operacionais, além da aplicação de modelos matemáticos para representar a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo.

3.9.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos mais utilizados para descrever o comportamento de adsorção em colunas de leito fixo. Este modelo assenta nos seguintes pressupostos: equilíbrio de adsorção-dessorção de Langmuir, inexistência de dispersão axial, cinética de segunda ordem reversível (UDDIN *et al.*, 2009; AHMAD; HAMEED, 2010a). De acordo com Homem (2011), a maior limitação deste modelo está relacionada com o fato do modelo se basear numa cinética de segunda ordem, surgindo desvios significativos quando a cinética que rege o processo é diferente ou quando a etapa determinante não é a reação química. O modelo de Thomas pode então ser expresso por:

$$\ln \left(\frac{c_0}{c_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{F} - K_{Th} C_0 t_t \quad (29)$$

A plotagem do gráfico $\ln \left(\frac{c_0}{c_t} - 1 \right)$ x t, permite a obtenção dos valores de k_{Th} e de q_0 .

Em que:

C_t = Concentração do efluente em um tempo t (mg L^{-1})

C_0 = Concentração inicial (mg L^{-1})

F = Fluxo (mL min^{-1})

K_{Th} = Constante de Thomas ((mL/min mg^{-1})

q_0 = concentração máxima do adsorbato no adsorvente ($mg\ g^{-1}$)

m = massa do adsorvente utilizado na coluna (g)

O modelo de Thomas tem a vantagem de fornecer informação relativa à capacidade do adsorvente. Este modelo, embora originalmente tenha sido desenvolvido para representar a permuta iónica em zeólitas é atualmente aplicado de forma generalizada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

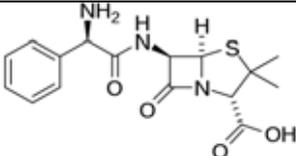
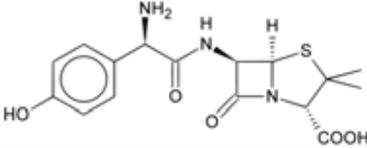
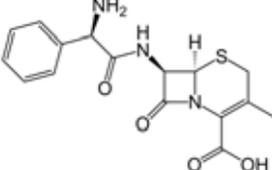
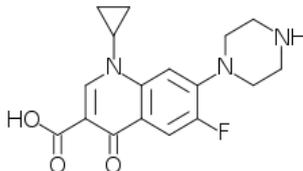
Neste capítulo serão abordados tópicos referentes aos materiais utilizados, bem como os métodos empregados nas análises e os equipamentos utilizados.

Os experimentos foram realizados no laboratório de nanocompósitos do Departamento de Física e Química e no laboratório de saneamento do Departamento de Engenharia Civil, ambos pertencentes Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Campus de Ilha Solteira – SP e no laboratório de química analítica da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Campus de Gurupi- TO.

4.1 REAGENTES

Os fármacos utilizados neste trabalho foram quatro antibióticos, sendo eles, ampicilina (AMP), amoxicilina (AMX), cefalexina (CFL) e ciprofloxacina (CPL) com grau de pureza de 97%, 87%, 98% e 86%, respectivamente. Esses compostos foram escolhidos devido ao seu alto consumo, toxicidade e persistência no meio ambiente. Informações relevantes desses fármacos estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Massa molar, fórmula molecular, fórmula estrutural e pKa dos antibióticos.

Antibiótico	Massa Molar (g/mol)	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural	pKa
Ampicilina	349	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$		2,5 7,3
Amoxicilina	362	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$		2,4 7,4 9,6
Cefalexina	347	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$		2,6 6,8
Ciprofloxacina	331	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$		6,0

Fonte: Gennaro (2000).

Para facilitar a solubilidade de alguns dos fármacos em água, os mesmos foram dissolvidos primeiramente em metanol (P.A) e em seguida preparadas as soluções aquosas.

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 (metanol e ácido trifluoracético) foram de alto grau de pureza (grau HPLC), os demais reagentes utilizados nos experimentos foram de qualidade P.A. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

4.2 MÉTODO ANALÍTICO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

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 μ m, empregando o software LCsolution.

Figura 12 - Visão geral do aparelho de HPLC utilizado na quantificação dos antibióticos.



Fonte: Elaboração da própria autora.

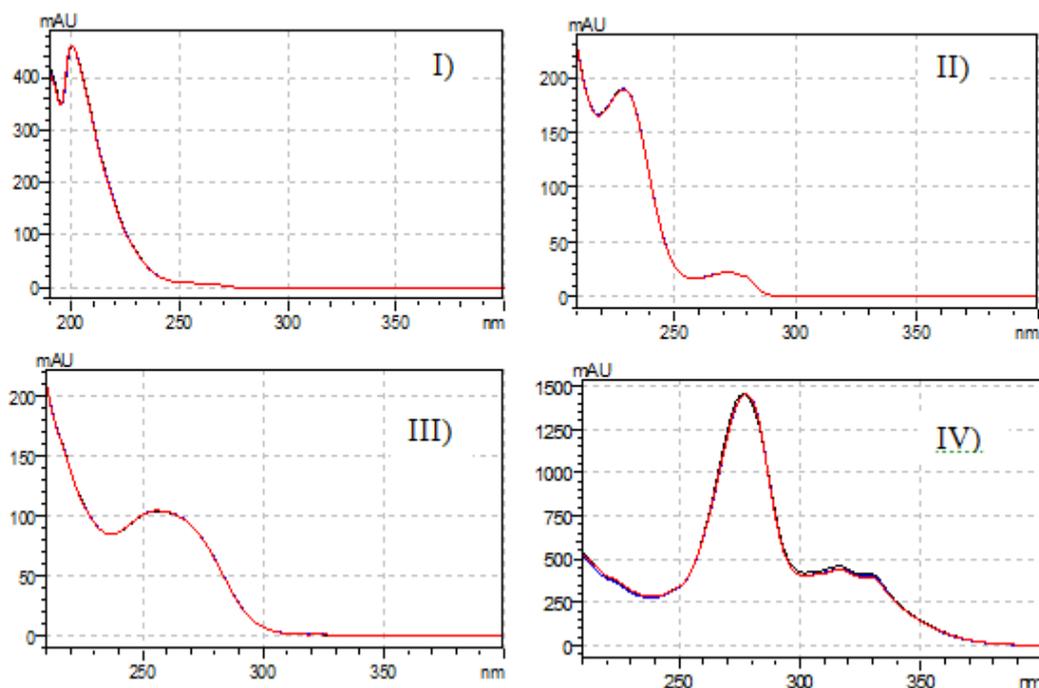
O método cromatográfico aplicado na quantificação dos fármacos foi baseado no método proposto por Nebot et al. (2007). As fases móveis constituíram de metanol (fase A) e água Mili-Q (fase B), ambas acrescidas de 0,1 % de ácido trifluoracético (TFA). O gradiente utilizado está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Composições das fases móveis para o método utilizado.

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

Fonte: Elaboração da própria autora.

O fluxo adotado foi de 1 mL min^{-1} , o volume de injeção das amostras foi de $25,0 \mu\text{L}$ e um tempo de corrida de 15 minutos para cada amostra analisada. As análises foram feitas em triplicata. A Figura 13 ilustra os espectros de absorção dos antibióticos na região do UV.

Figura 13 - Espectros de absorção na região do UV, obtidos a partir do HPLC, dos antibióticos: I) ampicilina, II) amoxicilina, III) cefalexina e IV) ciprofloxacina.

Fonte: Elaboração da própria autora.

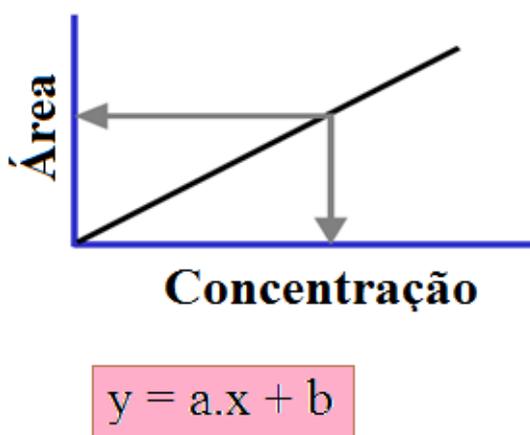
Os comprimentos de onda utilizados para a detecção dos picos cromatográficos para os antibióticos AMP, AMX, CFL e CPL foram de 200, 230, 260 e 280 nm, respectivamente. Estes comprimentos de onda foram escolhidos por serem os comprimentos de onda no qual se obteve melhor sinal de absorbância e foram encontrados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

4.2.1 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), precisão, seletividade.

A linearidade e o intervalo foram determinados através da construção de curvas analíticas partindo de soluções padrão de cada um dos antibióticos, preparando-se através destas, soluções de concentrações de 5, 10, 25, 40 e 50 mg L⁻¹. 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-Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 899, 2003).

Figura 14 - Esboço de uma Curva Analítica linear.



Fonte: Elaboração da própria autora.

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 30 e 31, respectivamente (PASCHOAL *et al.*, 2008; PRADO *et al.*, 2006; BECK *et al.*, 2007; LAVRA *et al.*, 2008).

$$LD = (DP \times 3) / IC \quad (30)$$

$$LQ = (DP \times 10) / IC \quad (31)$$

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) (MORAES et al., 2008; RIBANE et al., 2004; LAVRA et al., 2008; NEBOT et al., 2007).

$$DPR (\%) \text{ OU } CV(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (32)$$

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 dos métodos de análise de traços ou impurezas não excedam 20% (PASCHOAL et al., 2008; LAVRA et al., 2008).

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

4.3.1 Argila - Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP).

Argila - Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP) utilizada neste trabalho foi sintetizada no laboratório de Nanocompósitos do Departamento de Química e Física da UNESP-FEIS, com a finalidade, a princípio, de adsorção de pesticidas. Este material foi funcionalizado por Garcia (2014), como segue descrito nas próximas linhas.

A argila utilizada neste estudo é do tipo Montmorilonia K-10 (MO-K10), uma argila comercial. Segundo Muthuvel, Krishnakumar e Swaminathan (2012), a MO-K10 é constituída quimicamente por 67,6% em massa de SiO₂; 14,6% de Al₂O₃; 2,9% de Fe₂O₃ e 1,8% de MgO.

A fim de obter uma argila hidrofóbica, a MO-K10 foi submetida a um tratamento de organofuncionalização com o surfactante N-dodecil-pirrolidona (II), a argila após esse processo foi denominada Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP). Antes da organofuncionalização (II), a argila passou por um processo de homoionização (I).

I- Homoionização da argila – a obtenção de uma argila homoiônica torna o espaço interlamelar mais homogêneo e regular ao longo de sua extensão, para a homoionização da MO-k10, seguiu-se uma adaptação dos procedimentos realizados por Bryndley e Thompson (1970) e Colens, Gessner e Scaiano (1993), citados por Garcia (2014), que consistiu em

adicionar 10g de Mo-k10 em 500 mL de solução de NaCl 5,0 M. A MO-K10 foi adicionada à solução salina somente após a sua total homogeneização realizada em agitador magnético.

A suspensão ficou sob agitação por 48 h. Após este período, foi realizada a lavagem da suspensão com água ultra pura, por diversas vezes, até que a adição de algumas gotas de AgNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ no sobrenadante não apresentasse aspecto leitoso, indicando que já não havia presença de íons de Cl^- na suspensão. A argila obtida, MO-K10-Na, foi seca em estufa à 110°C .

II - Organofuncionalização da argila com o surfactante N-dodecil-2-pirrolidona-(N-DDP). Para tornar a Mo-K10-Na mais hidrofóbica, e dessa forma aumentar sua afinidade com compostos orgânicos, foi feita a funcionalização com o surfactante N-DDP. Beall e Coss (2004) utilizaram este surfactante para aumentar o espaçamento lamelar de uma bentonita, porém não foi encontrada na literatura o uso de uma argila modificada com este surfactante para uso como adsorvente.

As N-alkil pirrolidonas são surfactantes não iônicas, diminuindo sua solubilidade conforme o aumento de sua cadeia R, atingindo até 0,002% em massa. Possui ponto de fusão igual a 145°C à 0,2 mmHg e sua viscosidade é de 26 mN/m. Segundo o seu fabricante, conforme informado por Gibbison (2002) citado por Garcia (2014), é menos tóxico do que os surfactantes quaternários de amônio.

Para a conversão da MO-K10-Na em uma argila organicamente modificada com N-DDP, 50 ml de água destilada foi aquecida à 80°C em um Becker de 100 mL, à seguir foi adicionada 10 g de MO-K10-Na. A suspensão foi mantida sob agitação por 10 minutos para total homogeneização. Um volume de 2,56 mL de N-DDP, foi adicionado lentamente na suspensão e mantido sob agitação magnética por 48h à temperatura ambiente. O aparato utilizado pode ser visto na Figura 15.

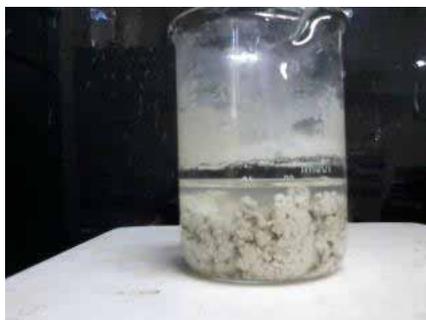
Figura 15 - Aparato utilizado para obtenção da Mo-DDP.



Fonte: Garcia (2014).

Ao final observou-se a separação total da argila com a água, conforme pode ser visto a Figura 16, demonstrando um aumento no seu caráter hidrófobo.

Figura 16 - Mo -DDP após período de agitação.



Fonte: Garcia (2014).

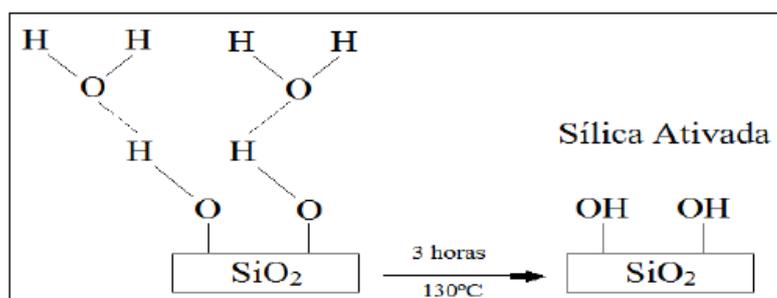
A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi removido, em seguida a Mo-DDP foi lavada com água destilada e seca em estufa à 80°C durante 24 h. Após a secagem foi triturada em Almofariz com o auxílio de um Pistilo e peneirada em malha de 325-270 mesh.

4.3.2 Sílica gel funcionalizada com tiouréia (SG-TU)

Ativação da superfície da SG

A ativação da SG foi realizada, pois em sua superfície existem grupos silanóis (OH) não ligados que exercem um papel decisivo no processo de adsorção. Para que a sílica tenha uma superfície ativa à adsorção é necessário que ela esteja completamente isenta de moléculas de água, que foram ali adsorvidas fisicamente ou ligadas através de pontes de hidrogênio. Portanto, a sílica gel pura foi colocada em uma estufa a vácuo a uma temperatura de 130 °C, durante 3 h sob uma pressão de 0,05 Mpa. A Figura 17 ilustra os grupos da superfície da SG.

Figura 17 - Ativação da superfície da sílica gel.



Fonte: Vieira (2013).

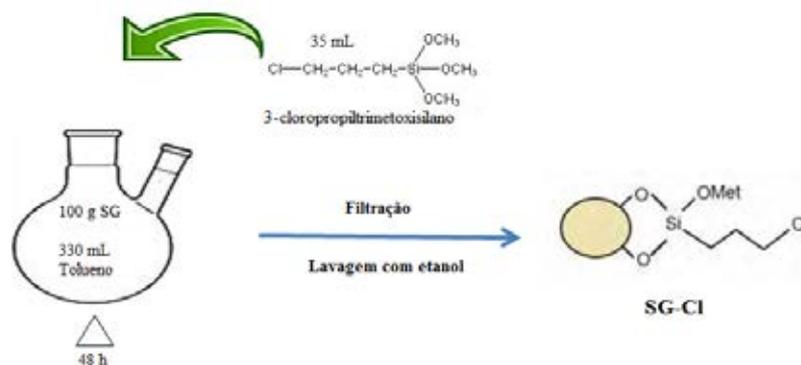
Síntese do 3-[Cloropropil]-sílica gel (SG-Cl)

Nesta etapa, como ilustrado na Figura 18, a superfície da sílica gel já ativada foi modificada quimicamente por meio da reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano com os grupos silanóis presente na superfície da sílica gel.

Num balão de fundo chato (1000 ml), adicionou-se 35 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 100 g de sílica gel ativada e aproximadamente 330 mL de tolueno, quantidade suficiente para cobrir o sólido. A suspensão foi aquecida e mantida sob refluxo em banho de óleo de silicone, com agitação mecânica por aproximadamente 48 h.

Separou-se o sólido formado por meio de filtração em funil de Buchner, a temperatura ambiente. Em seguida, a fim de eliminar excesso de alcóxissilano não ligado, o material foi transferido para um extrator Soxhlet e lavado com etanol sob-refluxo por aproximadamente 48 h. O material final, 3-[cloropropil]-sílica gel (SG-Cl), foi seco em estufa a 80°C e mantido em dessecador, depois, foi pesado e obtido 96 g do material resultante.

Figura 18 - Esquema da Síntese do 3-[Cloropropil]-sílica gel (SG-Cl).

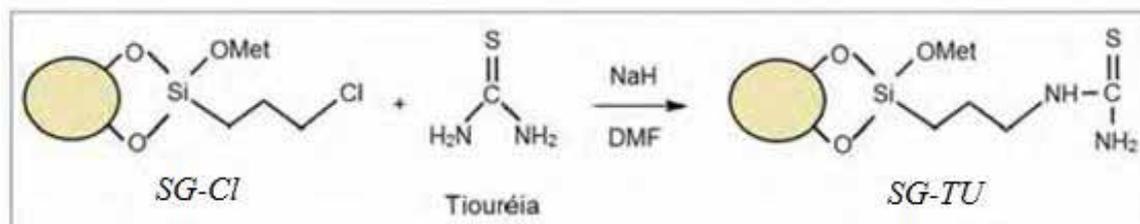


Fonte: Elaboração da própria autora.

Síntese da 3-[(tiouréia)propil] -sílica gel (SG-TU)

A uma suspensão de hidreto de sódio (4,07 g.), disperso em óleo mineral a 60 % em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0°C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio adicionou-se, uma solução de tiouréia (7,0 g) em 100 mL de DMF anidro por um período de 30 minutos. Deixou-se reagir por 2 h, ao fim das quais se adicionou 50,0 g de 3 [cloropropil]-sílica gel (SG-Cl) em 300 mL de DMF anidro por um período de 30 min. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 h à temperatura de 80°C. O material foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água e etanol.

Figura 19 - Reação de preparação da 3-[(tiouréia)propil]-sílica gel (SG-TU).



Fonte: Vieira (2013).

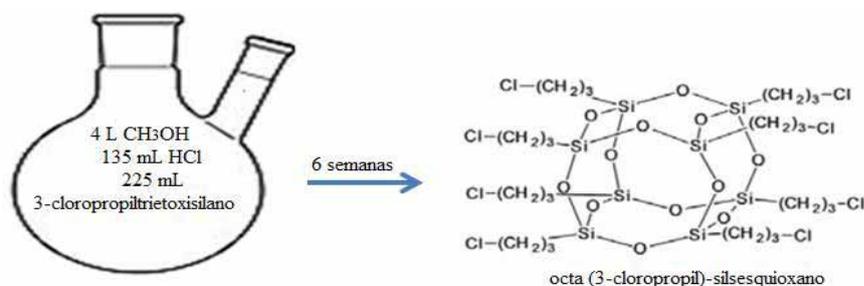
4.3.3 Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos funcionalizado com tiouréia (POSS-TU)

Síntese do POSS precursor octa-(3-cloropropil)-silsesquioxano (POSS-Cl)

A síntese do octa(γ -cloropropil)silsesquioxano foi efetuada por meio de condensação hidrolítica do 3-cloropropiltriétoxissilano em meio aquoso, ácido (HCl) e metanólico.

Em um balão reacional de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 135 mL de ácido clorídrico e 225 mL de 3-cloropropiltriétoxissilano. A solução foi mantida sob agitação constante durante 6 semanas, à temperatura ambiente. A fase sólida formada foi separada por filtração, obtendo-se um sólido branco, o octa(3-cloropropil)-silsesquioxano.

Figura 20 - Estrutura proposta para o octa(3-cloropropil)-silsesquioxano (POSS-Cl).



Fonte: Elaboração da própria autora.

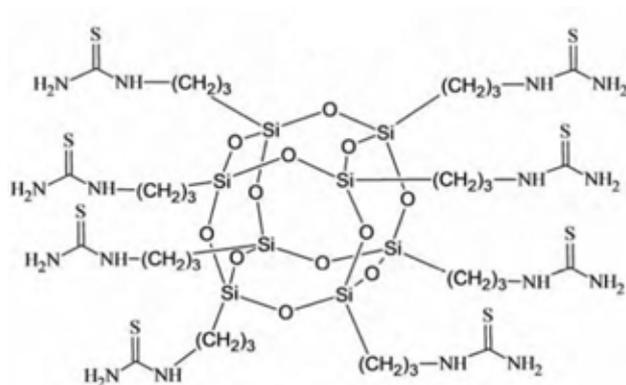
O átomo de cloro, por ser muito reativo, pode ser facilmente deslocado, sob forma de íon cloreto, por bases mais fortes, sendo assim as reações de organofuncionalização ocorrem por meio de substituição nucleofílica.

Síntese do octa-(tiouréiapropil)-silsesquioxano POSS-TU

A uma suspensão de hidreto de sódio (6,85 g), disperso em óleo mineral a 60% em DMF anidro (100 mL) arrefecida a 0°C, por meio de um banho de gelo, e sob uma corrente de nitrogênio adicionou-se, uma solução de Tiouréia (29,12 g) em 200 mL de DMF anidro.

Deixou-se reagir por 2 h, ao fim das quais adicionou-se 50g de octa(3-cloropropil)silsesquioxano em 200 mL de DMF anidro por um período de 30 min. Após esta adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagir por mais 22 h a 80°C. O produto resultante POSS-TU, foi precipitado em etanol, depois do processo de precipitação, o material foi filtrado, lavado com etanol para remover as impurezas, seco e armazenado em um dessecador. O silsesquioxano modificado POSS-TU obteve 80% de rendimento.

Figura 21 - Estrutura proposta para o POSS-TU.



Fonte: Elaboração da própria autora.

4.3.4 PET

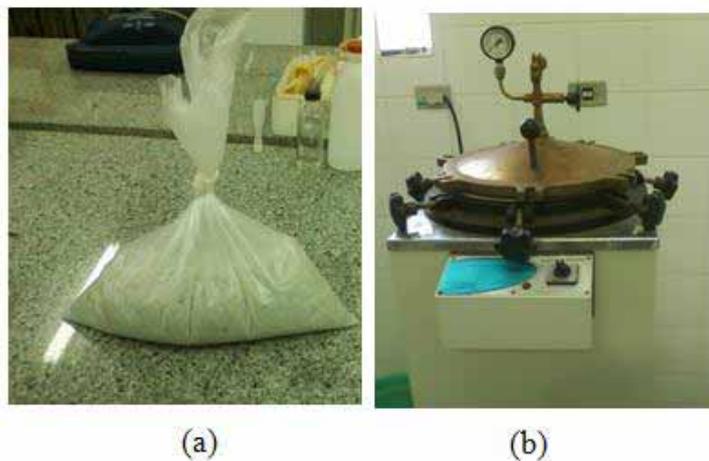
O PET utilizado nesta pesquisa foi uma doação da empresa CNP Indústria e Comércio de Plásticos Técnicos Ltda. O material na forma de “flakes” de baixa granulometria (2 mm) denominado “pó de PET”, segundo a empresa fornecedora, é produzido através de processos de extrusão de embalagens PET pós-consumo.

A ativação do pó de PET, resultando em um material adsorvente foi realizada através da metodologia proposta por Parra *et al.* (2004). Inicialmente o PET moído ficou 24 h mergulhado em solução de ácido sulfúrico (1 mol L⁻¹).

O repouso em ácido sulfúrico permite que os microporos do material aumentem, possibilitando um aumento na área superficial, além de provocar uma hidrólise catalítica parcial das cadeias superficiais de poliésteres presentes na sua superfície, levando à produção de grupos ácidos e básicos superficiais. Após esta etapa foi realizada a lavagem do material com água destilada e secagem do mesmo (24 h em estufa a 45°C).

Cerca de 1 kg do PET foi dividido em duas porções e colocado em sacos. Logo em seguida foi colocado dentro de uma autoclave vertical, onde permaneceu durante 5 h. A Figura 22 apresenta os equipamentos utilizados para a ativação adicional do PET moído.

Figura 22 - Equipamentos utilizados para a ativação adicional do PET: (a) Material pronto pra ser inserido na autoclave vertical e (b) Autoclave Vertical AV18.



Fonte: Elaboração da própria autora.

4.3.5 Bioadsorvente bagaço de cana de cana-de- açúcar (BCA)

O BCA utilizado neste estudo foi cedido pela Vale do Paraná S/A - Álcool e Açúcar, localizada no município de Suzanápolis/SP. O material foi moído e peneirado através de uma peneira de malha 100 mesh, antes de ser utilizado a fim de obter um tamanho de partículas mais homogêneo. O BCA foi fervido com água destilada durante 30 min com o propósito de remover os açúcares solúveis presentes no mesmo e separou-se por filtração simples, em seguida, secou-se a 120°C.

O BCA seco foi então submetido ao um tratamento com NaOH e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), seguindo metodologia proposta por Dos Santos et al. (2012). Para realizar este procedimento, 20 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, foi adicionada por grama de material, a mistura foi agitada durante 2 h, e sobrenadante separado por filtração simples. Em seguida, o material foi lavado repetidamente com água destilada e secou-se a 55°C durante 24 h. Subsequentemente, 8,3 mL de solução de ácido cítrico 1 mol L⁻¹ foi adicionado por grama de BCA e a mistura agitada durante 30 min. Em seguida, o sobrenadante foi separado, e o material foi seco a 55°C durante 24 h. A temperatura foi então aumentada para 120°C, e a amostra mantida durante 90 min. Finalmente, o BCA foi repetidamente lavado com água destilada e secou-se a 55°C durante 24 h.

4.3.6 Funcionalização da Sílica com β – Ciclodextrina (β -CDSi)

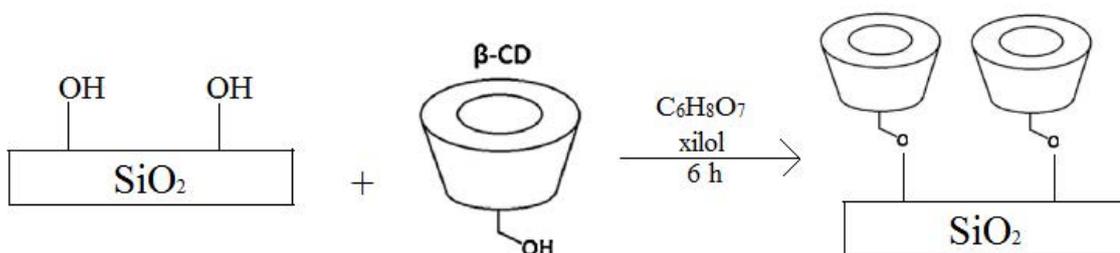
Para preparação do composto β -CDSi foi adotado proporção 1:1 (1 g de sílica para 1 g de β -CD). O material ficou em refluxo por 6 h, utilizando-se, como agente ligante, 1g de ácido cítrico e 50 mL de xilol como solvente. Após esse período o material foi exaustivamente lavado com acetona e posteriormente com água destilada sob vácuo, em seguida seco em estufa a 65°C, por 24 h (CARVALHO et al., 2012). A Figura 23 exibe o esquema montado para preparação e a Figura 24 a possível estrutura do composto híbrido formado β -CDSi.

Figura 23 - Esquema montado para preparação do composto β -CDSi.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 24 - Esquema da síntese da β -CDSi.



Fonte: Elaboração da própria autora.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ADSORVENTES

4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de FTIR dos materiais obtidos foram analisados em um espectrofotômetro NICOLET FTIR NEXUS TM670 usando o *software* OMNIC®. As pastilhas foram preparadas pesando 150 mg de KBr e 0,01 mg da amostra, numa proporção 15:1 respectivamente, onde nessa proporção obtivemos os espectros melhores definidos. As amostras foram maceradas num gral com pistilo e, em seguida, o sólido foi prensado, resultando em uma pastilha, na qual foi registrado espectro no intervalo entre 4.000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss. As amostras foram colocadas em um porta amostra fixadas com verniz de prata. Para a realização das análises utilizou-se uma resolução de 2000x e voltagem de aceleração do feixe de 5.0KV.

4.4.3 Análise elementar

Os dados de C, H e N foram obtidos em Elementar Analysis Perkin Elmer modelo 2400 série 2. O analisador utiliza gases de arraste e ignição o hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg de POSS-TU e SG-TU, foram acondicionadas em capsula de estanho e completamente incinerada a 1200°C.

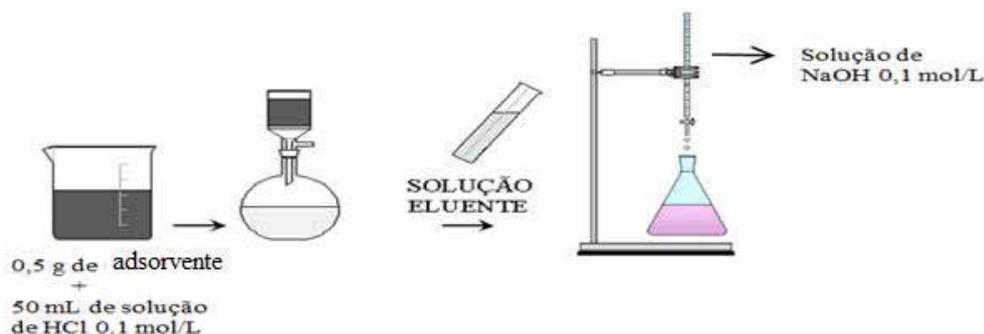
4.4.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície do PET e BCA por Titulação de Boehm

4.4.2.1 Determinação dos grupos básicos

Para determinação dos grupos básicos presentes na superfície do PET e BCA, uma massa exata de 0,5 g da amostra foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL, junto com 50 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e,

então, agitados por 24 h 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⁻¹, usando-se o indicador fenolftaleína (Figura 25).

Figura 25 - Esquema utilizado para determinação dos grupos básicos do PET e BCA.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Preparou-se uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL da solução de HCl e titulando da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos foi calculada usando a Equação 33, para se determinar a quantidade de grupos básicos, por grama de do adsorvente, dividiu-se o valor obtido pela massa da amostra usada no experimento (SILVA, 2005).

$$mEq = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (33)$$

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.

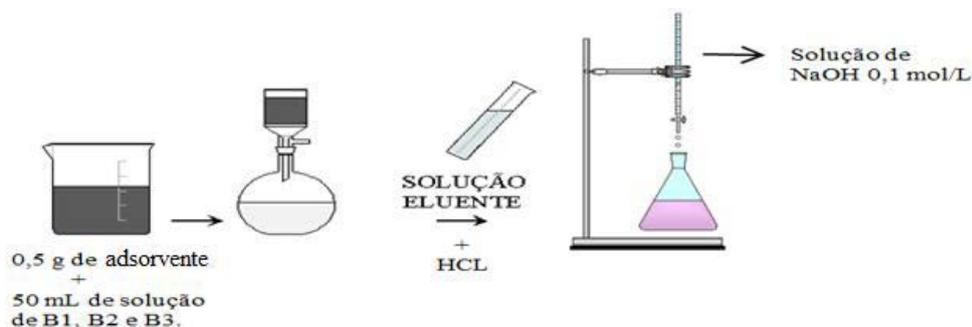
V_{al} = volume da alíquota tomada para titulação em mL.

4.4.2.2 Determinação dos grupos ácidos

Para determinar os grupos ácidos, exatamente 0,5g de PET e BCA foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de NaOH (B1), Na₂CO₃ (B2) e NaHCO₃ (B3), todas as soluções em concentração de 0,1 mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram fechados com filme plásticos e agitados por 24 h 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, como ilustrado na Figura 26. Foram realizados testes em branco de cada base e todas as titulações foram feitas em triplicata.

Figura 26 - Esquema utilizado para determinação dos grupos ácidos do PET e BCA.



Fonte: Elaboração da própria autora.

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 33. Sendo V_T o volume da solução de NaOH, Na_2CO_3 ou NaHCO_3 tomado inicialmente 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 Na_2CO_3 . A quantidade de grupos lactônicos foi calculada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados no experimento com NaHCO_3 e a experiência com Na_2CO_3 . A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no experimento com NaOH e o experimento com NaHCO_3 (BUENO et al., 2007; GUIMARÃES, 2006).

4.4.5 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH de ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do adsorvente 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 na adição de 0,1 g do adsorvente em 100 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob 11 diferentes condições de pH inicial (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Construindo o gráfico de pH final versus pH inicial, o pH_{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).

4.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO EM BATELADA

4.5.1 Efeito da massa de adsorvente

Para determinar a influência da massa de adsorvente no processo, foi utilizado solução de fármacos de concentração 50 mg L⁻¹ e as massas de adsorventes variaram de 10 mg a 140 mg, à temperatura de 22 ± 3°C. Na Tabela 7 são apresentadas às condições experimentais empregadas nos testes realizados para avaliar o efeito da massa do adsorvente.

Tabela 7 - Condições empregadas na avaliação do efeito da massa dos adsorventes na adsorção.

Parâmetros	
Volume da solução (mL)	100,0
Concentração da solução (mg L ⁻¹)	50,0
pH	6,0
Massa do adsorvente (mg)	10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 140
Agitação (rpm)	170
Tempo de contato (min.)	300
Temperatura (°C)	22 ± 3

Fonte: Elaboração da própria autora.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, para cada fármaco individualmente.

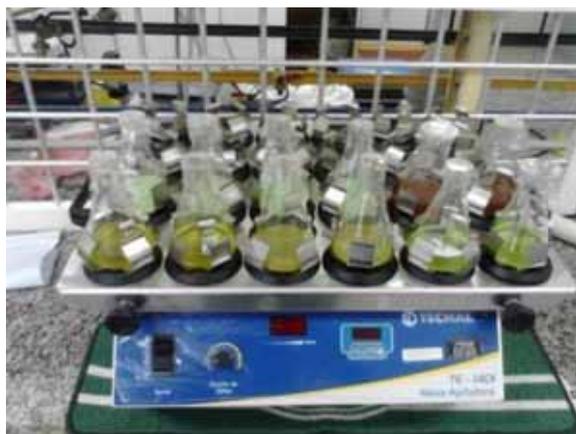
4.5.2 Determinação do tempo de equilíbrio

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 (DOMÍNGUEZ et al., 2011).

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 do adsorvente permaneceram constantes e variou-se o tempo de contato. Os experimentos de determinação dos tempos de equilíbrio foram realizados utilizando solução aquosa de antibióticos em pH 6,0, o volume de solução adotado foi de 100 mL, com concentração 50 mg L⁻¹ e a massa de adsorvente utilizada foi baseada no resultado do item 4.5.1 (testes de “Efeito

da massa de adsorvente” respectivo a cada material). As massas dos adsorventes foram colocadas em contato com a solução de antibióticos em erlenmeyers de 125 mL e mantidas sob agitação, em uma velocidade de rotação de 170 rpm, em uma mesa de agitação orbital à temperatura de $22 \pm 3^\circ\text{C}$ (Figura 27).

Figura 27 - Esquema de agitação das soluções com adsorventes para obtenção do tempo de equilíbrio.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Na Tabela 8 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos testes.

Tabela 8 - Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio.

Parâmetros	
Volume da solução (mL)	100,0
Concentração da solução (mg L^{-1})	50,0
pH	6,0
Agitação (rpm)	170
Tempo de contato (min.)	5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	22 ± 3

Fonte: Elaboração da própria autora.

Depois de decorrido o tempo de contato, a amostra era imediatamente filtrada através de membrana de $0,45 \mu\text{m}$, a fração filtrada era então submetida à análise, seguindo o método descrito no item 4.2, desta forma, verificando-se a percentagem de remoção do antibiótico, (através da Equação 34) no determinado tempo até que a concentração atingisse o equilíbrio.

$$\% \text{removido} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (34)$$

Sendo C_0 a concentração inicial da solução em mg L^{-1} e C_e a concentração residual de antibióticos após o tempo de contato com o adsorvente também em mg L^{-1} .

4.5.3 Influência do pH inicial da solução na adsorção

Foram realizados ensaios para avaliar a influência do pH na adsorção dos antibióticos de estudo em cada adsorvente, através do processo de batelada, um volume de 100 mL de solução de antibiótico a uma concentração de 50 mg L⁻¹ foi mantido em contato com 100 mg de adsorvente até que atingisse o tempo requerido para o equilíbrio (determinado no experimento descrito no item 4.5.2), 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 0,1 mg L⁻¹. Foram realizados ensaios variando o pH entre em 3,0; 4,0; 6,0; 7,0 e 8,0. A alíquota foi separada por filtração e analisadas em HPLC.

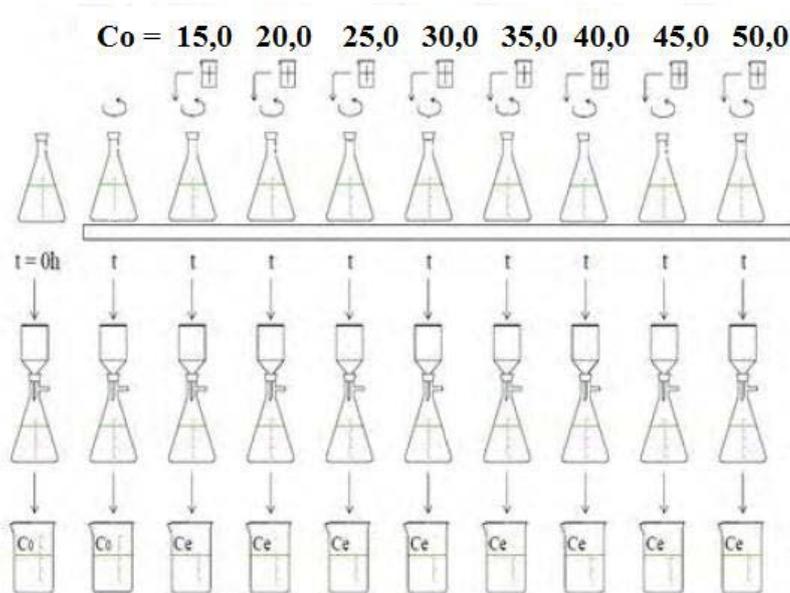
4.5.4 Efeito da concentração

O efeito da concentração foi avaliado, utilizando-se 100 mg do adsorvente, que foram transferidas para erlenmeyer de 125 mL, contendo 100 mL de solução de 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 40,0 45,0 e 50,0 mg L⁻¹ de cada um dos fármacos estudados, utilizando temperatura 22 ± 3°C.

As amostras foram agitadas para manter o adsorvente em suspensão durante todo o tempo de contato. O tempo de contanto 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 Figura 28 demonstra o esquema utilizado na obtenção dos dados para elaboração das isotermas. Como visto na Figura 28, havia duas amostras em que não se adicionava o adsorvente, uma era imediatamente submetida à filtração, e a outra, assim como aquelas em que foram adicionados os adsorventes, era mantida em agitação durante o tempo de contato, antes de ser filtrada.

Figura 28 - Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas.



C_0 = Concentração inicial do adsorvato, em mg L^{-1} . t = tempo de contato.
 C_e = Concentração residual do adsorvato, em mg L^{-1} .

Fonte: Elaboração da própria autora.

A partir dos resultados e obtenção de isotermas de adsorção utilizando-se modelo de linearização proposto por Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R), será possível a verificação da máxima capacidade de adsorção e constante de estabilidade da interação entre os antibióticos e os adsorventes.

4.5.5 Experimentos termodinâmicos

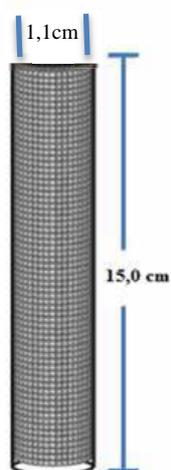
Para investigar a influência da temperatura sobre a adsorção, foram feitas isotermas em cinco temperaturas diferentes: 25, 35, 45, 55 e 65°C, utilizando 100 mL de solução com concentração 50 mg L^{-1} de antibiótico em 100 mg de adsorvente. A variação de temperatura do meio racional foi controlada por meio do equipamento TE-184 Banho Termostatizado. 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 (ΔH , ΔS e ΔG).

4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO

Uma coluna é um tubo cilíndrico colocado na vertical e preenchido na base por partículas adsorventes. O fluido contendo o soluto escoar, a uma taxa de fluxo constante, de uma das extremidades do cilindro, saindo pela extremidade oposta com uma concentração menor (ARAUJO, 1996; VOLESKY, 2004, citado por CRISPIM, 2009). Para este estudo, os ensaios de adsorção em regime contínuo, foram realizados em uma coluna de adsorção com diâmetro interno de 1,1 cm e comprimento de 15 cm.

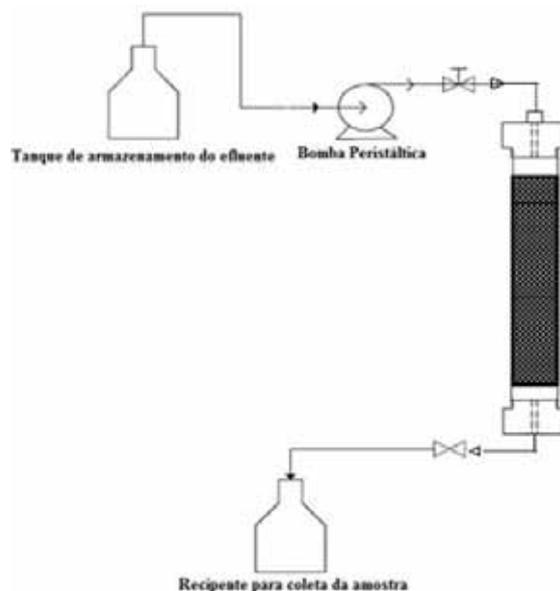
Figura 29 - Dimensões da coluna de adsorção.



Fonte: Elaboração da própria autora.

A coluna foi acoplada a um sistema de alimentação através de uma bomba peristáltica marca Gilson modelo Miniplus 3 e um sistema de amostragem. O efluente da coluna foi recolhido em intervalos regulares e foi analisado por meio de procedimentos analíticos cromatográficos (HPLC), até que houvesse a saturação da coluna. O sistema esquemático usado nos experimentos de adsorção em regime vistos na Figura 30.

Figura 30 - O sistema esquemático usado nos experimentos de adsorção em regime contínuo.



Fonte: Elaboração da própria autora.

A coluna foi preenchida com o adsorvente cuja massa era conhecida, de modo a criar um leito compacto e uniforme. O efluente sintético foi bombeado de um reservatório de capacidade de 5L, por uma bomba peristáltica, com fluxo descendente.

Os experimentos em regime contínuo foram abordados para avaliar o efeito da concentração inicial da solução, da taxa de fluxo da solução e da massa de adsorvente em curvas de ruptura. Todos os ensaios foram realizados a $22 \pm 3^\circ\text{C}$ e não houve ajuste de pH da solução.

Os primeiros ensaios tiveram como objetivo o estudo do efeito da concentração da solução de alimentação, tendo-se efetuado ensaios com fluxo e massa de adsorventes constantes, $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $1,5 \text{ g}$, respectivamente, variando a concentração da solução de alimentação (20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1}).

Para estudar o efeito da taxa de fluxo, foram realizados ensaios com diferentes fluxos ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$), mantendo-se constante a concentração de alimentação (20 mg L^{-1}) e a massa de adsorvente ($1,5 \text{ g}$).

O interior da coluna foi preenchido com $0,5$; $1,5$ e $2,5 \text{ g}$ de adsorvente com a finalidade de estudar o efeito da massa no processo de adsorção em coluna; neste caso, a

concentração da solução de alimentação e a taxa de fluxo foram mantidos constantes a 20 mg L^{-1} e $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 9 expõe as condições adotadas nos experimentos para avaliar o efeito da concentração de adsorvato inicial, taxa de fluxo da solução e massa de adsorvente.

Tabela 9 - Condições para os testes de adsorção em regime contínuo.

Parâmetro investigado	Fluxo mL min^{-1}	Concentração inicial (mg L^{-1})	Massa de adsorvente (g)
Efeito da concentração inicial	3,0	20, 30 e 50	1,5
Efeito da taxa de fluxo	1,0; 3,0 e 5,0	20	1,5
Efeito da massa de adsorvente	3,0	20	0,5; 1,5 e 2,5

Fonte: Elaboração da própria autora.

4.7 TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO

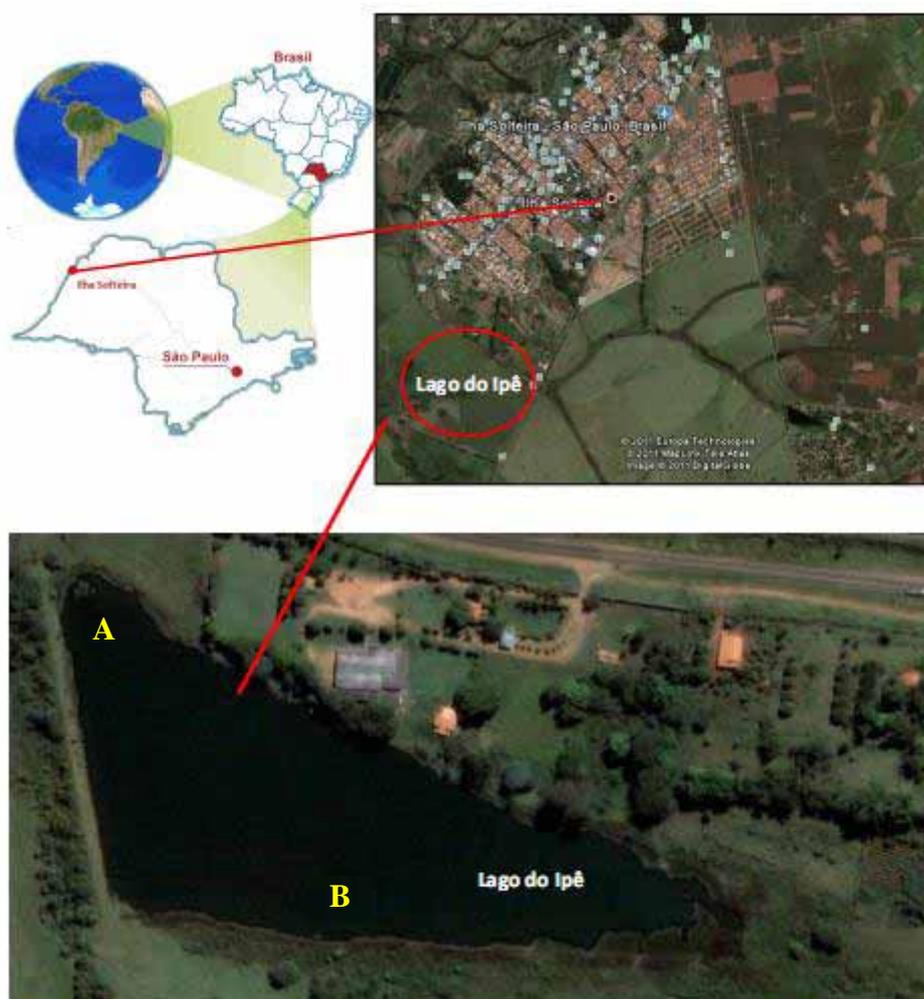
Para realização dos testes de dessorção, em um primeiro estágio, os adsorventes foram saturados com os antibióticos, para tal, 100 mg de POSS-TU e Mo-DDP, foram adicionadas à alíquotas de 100 mL de solução de antibióticos (50 mg L^{-1}). As suspensões foram agitadas a 170 rpm por 200 min. A fase sólida (adsorvente) foi separada por filtração a vácuo e as concentrações de antibióticos adsorvidos foram quantificadas por HPLC.

Em um segundo estágio, as amostras de adsorventes (saturados por antibióticos) foram secas e posteriormente misturadas com 100 mL das seguintes soluções: água ultra pura, etanol, etanol e água (1:1) e solução aquosa de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As suspensões foram agitadas a 170 rpm por 200 min. Os sobrenadantes foram separados e as concentrações de antibióticos foram quantificadas.

4.8 TESTES DE ADSORÇÃO COM ÁGUA NATURAL

Para este estudo a água utilizada foi coletada em uma lagoa no Bairro Ipê, localizado próximo ao município de Ilha Solteira-SP, entre as seguintes coordenadas geográficas: Latitude $20^{\circ}16'00''$ a $20^{\circ}41'49''$ S; Longitude $51^{\circ}01'14''$ a $51^{\circ}26'41''$ W. As coletas foram realizadas nos pontos A e B (Figura 31). As amostras foram coletadas em frascos de vidros âmbar, previamente rotulados e limpos adequadamente, posteriormente foram filtradas em membrana de celulose ($1,0 \mu\text{m}$) e imediatamente foi realizada a Etapa 1 desse teste.

Figura 31 - Ponto de coleta de amostra de água no bairro Ipê.

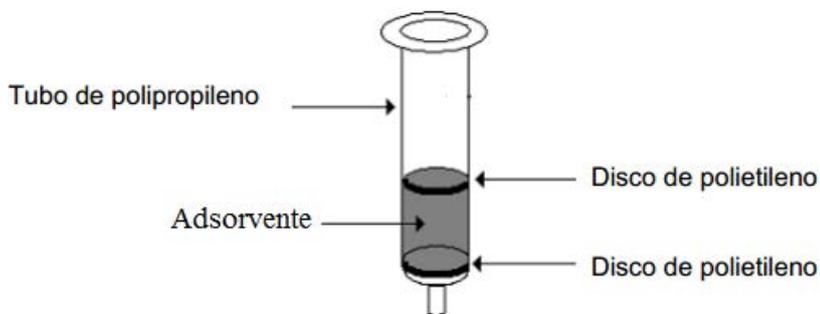


Fonte: Imagens do Google Earth (2014).

Etapa 1

Nesta etapa do teste foi avaliada a presença dos antibióticos na amostra de água coletada, para tal foi realizado extração em fase sólida (SPE). A técnica de SPE consiste na separação líquido-sólido baseado nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. Um cartucho típico utilizado em SPE é formado por um tubo de polipropileno, como ilustrado pela Figura 32, contendo cerca de 50-500 mg de adsorvente, com 40-60 μm de tamanho de partícula.

Figura 32 - Dispositivo básico de um cartucho de SPE.



Fonte: Lanças (2004).

A concentração e extração do analito das amostras foram feitas com Cartucho para Extração em fase Sólida C-18 de 500 mg mL⁻¹. Os cartuchos foram previamente ativados com 5 mL de metanol e 5 mL de água Milli-Q (a bomba de vácuo foi acionada com pressão mínima). Após centrifugar os cartuchos por 5 min a 3000 rpm, 1L das amostras foram eluídas através dos cartuchos para concentração dos analitos alvo.

Posteriormente, as colunas de fase reversa C-18 foram lavadas com 5,0 mL de água Milli-Q e na sequência permaneceram em repouso para secagem a temperatura ambiente por 1 h. Após secagem, o eluato foi recolhido com 2,5 mL de acetona seguida por 5,0 mL de metanol. O eluato recolhido foi evaporado com nitrogênio a 55°C e ressuscendido em 500 µL de metanol para realização das análises cromatográficas. A concentração e extração dos fármacos foram realizadas segundo o método proposto por (NEBOT et al., 2007).

Etapa 2

Foi tomada uma alíquota de 100 mL da amostra de água filtrada, na qual foi adicionada (separadamente) antibióticos em quantidades suficiente para uma solução de concentração 50 mg L⁻¹. E então foi realizado teste de adsorção em batelada, adotando as condições ótimas apontadas nos experimentos do item 4.5. A Tabela 10 ilustra as condições adotadas nesta etapa dos testes de adsorção com água natural.

Tabela 10 - Condições adotadas para os testes de adsorção em batelada, utilizando água natural.

Antibióticos	pH inicial	Adsorvente	Massa de adsorvente (mg)	Tempo de equilíbrio (min)
Amoxicilina	3,0	POSS-TU	80	120
Ampicilina	4,0	Mo-DDP	100	150
Cefalexina	6,0	POSS-TU	80	120
Ciprofloxacina	8,0	Mo-DDP	100	150

Fonte: Elaboração da própria autora.

4.9 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos líquidos gerados neste trabalho consistiam basicamente em soluções aquosas de antibióticos (amoxicilina, ampicilina, Cefalexina e ciprofloxacina). Todos estes resíduos foram recolhidos em recipientes fechados, devidamente rotulados e armazenados ao abrigo da luz e de fontes de ignição para posterior tratamento por parte do sistema de gestão ambiental da UNESP. O resíduo sólido gerado (adsorventes contendo antibióticos) foi também armazenado em recipientes fechados e encaminhado para posterior tratamento por incineração.

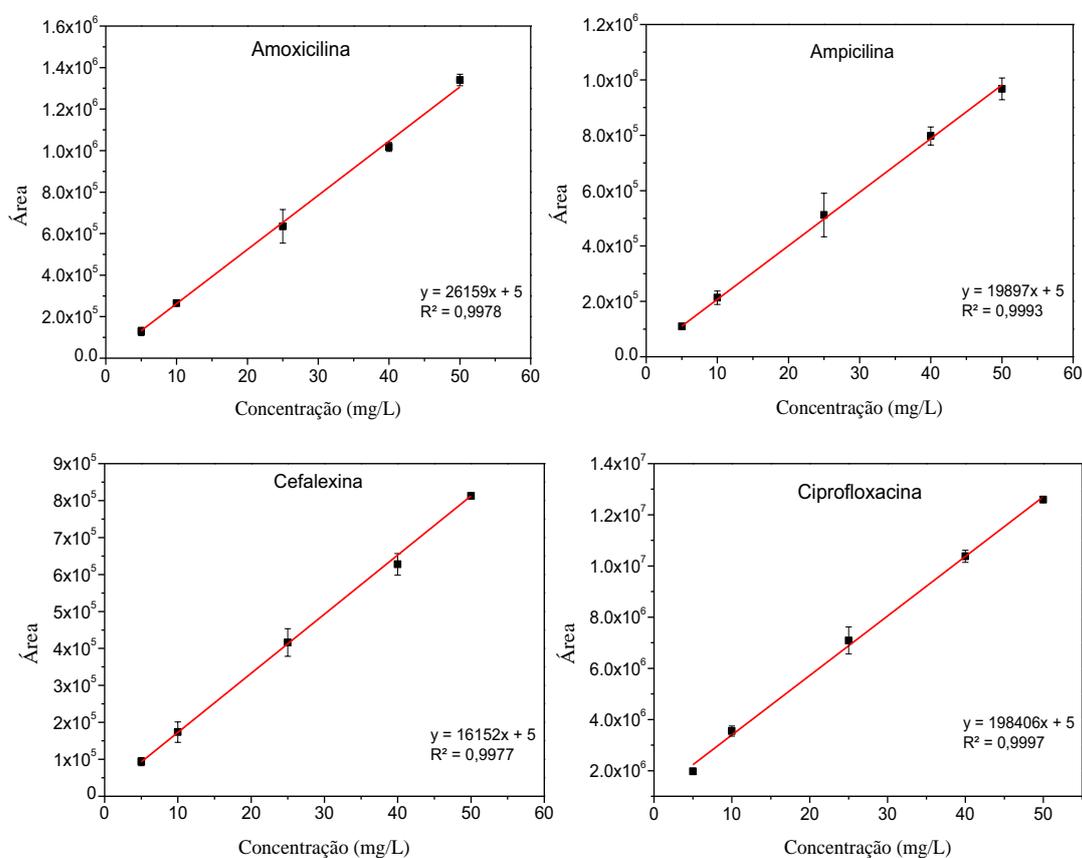
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos dos métodos experimentais descritos no capítulo 4. Referem-se ao desenvolvimento do método cromatográfico, à caracterização dos adsorventes, estudo dos fatores que influenciam a adsorção, as capacidades máximas de adsorção dos antibióticos pelos adsorventes, estudo cinético e das propriedades termodinâmicas dos processos, além do estudo de adsorção em coluna, dessorção e adsorção em água natural. Todos os gráficos foram construídos utilizando o programa Origin 8.0.

5.1 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE QUANTIFICAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS

A linearidade do método foi avaliada a partir de regressões lineares das curvas analíticas, mostradas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas analíticas dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina, obtidas pelo método analítico adotado.



Fonte: Elaboração da própria autora.

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 o método, portanto, considerado linear.

A partir dos dados obtidos com as regressões lineares aplicadas às Equações 30 e 31 do item 4.2.1, 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 20%, portanto o método pode ser considerado preciso (Tabela 11).

Os resultados da validação do método demonstram a sua aplicabilidade nas análises de determinação da quantidade de antibióticos adsorvidos. A quantificação de antibióticos nas soluções após o processo de adsorção foi determinada através da equação da reta da curva analítica validada.

Tabela 11 - Desvio padrão (σ), precisão (CV), limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidas por meio da metodologia analítica (n =5).

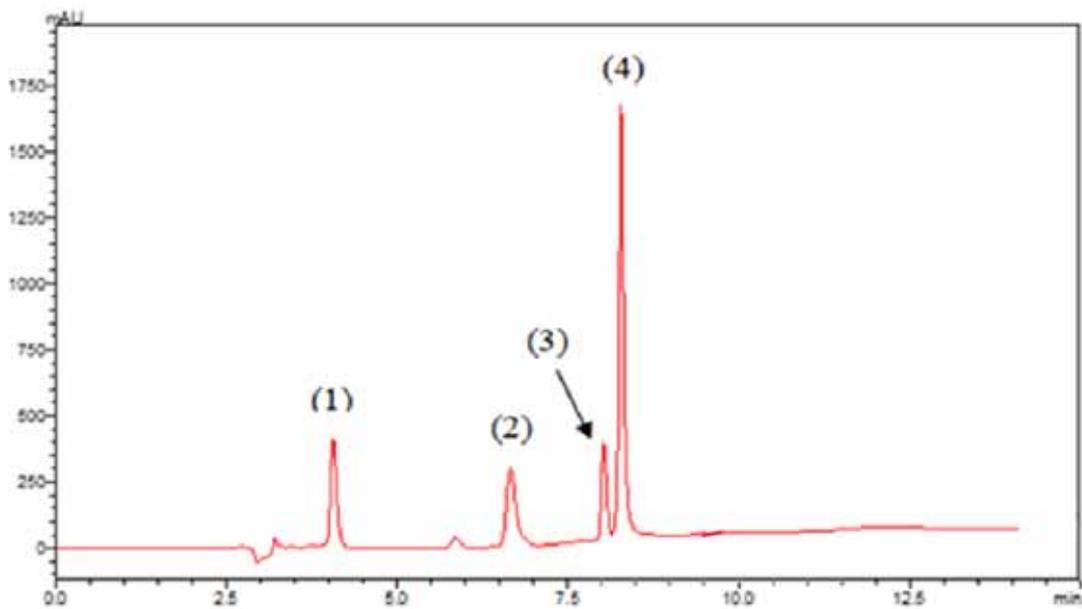
Antibióticos	Concentração (mg L ⁻¹)	σ	CV (%)	LD mg L ⁻¹	LQ mg L ⁻¹
Amoxicilina	5	1,1799	3,26	4,17	6,19
	10	1,1509	1,40		
	25	1,0403	2,50		
	40	1,0216	3,83		
	50	1,0208	2,05		
Ampicilina	5	1,0652	2,37	8,22	12,24
	10	1,1323	1,77		
	25	1,1896	2,15		
	40	1,0448	0,81		
	50	1,0380	3,66		
Cefalexina	5	1,1293	11,85	8,84	13,19
	10	1,0426	3,24		
	25	1,0591	5,53		
	40	1,0207	2,04		
	50	1,0030	0,30		
Ciprofloxacina	5	1,0773	7,54	6,55	9,73
	10	1,0495	4,81		
	25	1,0473	4,76		
	40	1,0232	2,28		
	50	1,0055	0,45		

Fonte: Elaboração da própria autora.

A quantificação de antibióticos nas soluções após o processo de adsorção foi determinada por meio da equação da reta da curva analítica validada. A Figura 34 ilustra o perfil cromatográfico dos antibióticos utilizados no presente estudo.

Os ensaios nos levaram a obter os tempos de retenção para cada antibiótico: 4,059 min para amoxicilina, 6,652 min. para ampicilina, 8,020 min para cefalexina e 8,211 min para a ciprofloxacina.

Figura 34 - Cromatograma dos antibióticos: (1) – amoxicilina, (2)- ampicilina, (3) – cefalexina e (4) – ciprofloxacina.



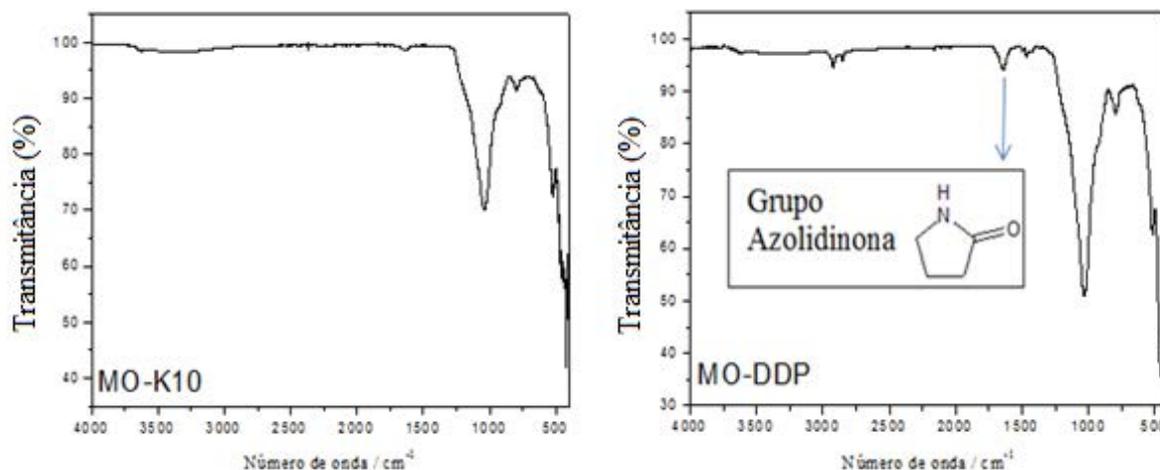
Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS ADSORVENTES

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

O espectro FTIR da argila MO-K10 e Mo-DDP pode ser observado na Figura 35, onde nota-se a existência dos picos que demonstram a presença do surfactante N-DDP.

Figura 35 - Espectro FTIR da argila Mo-K10 e Mo-DDP.

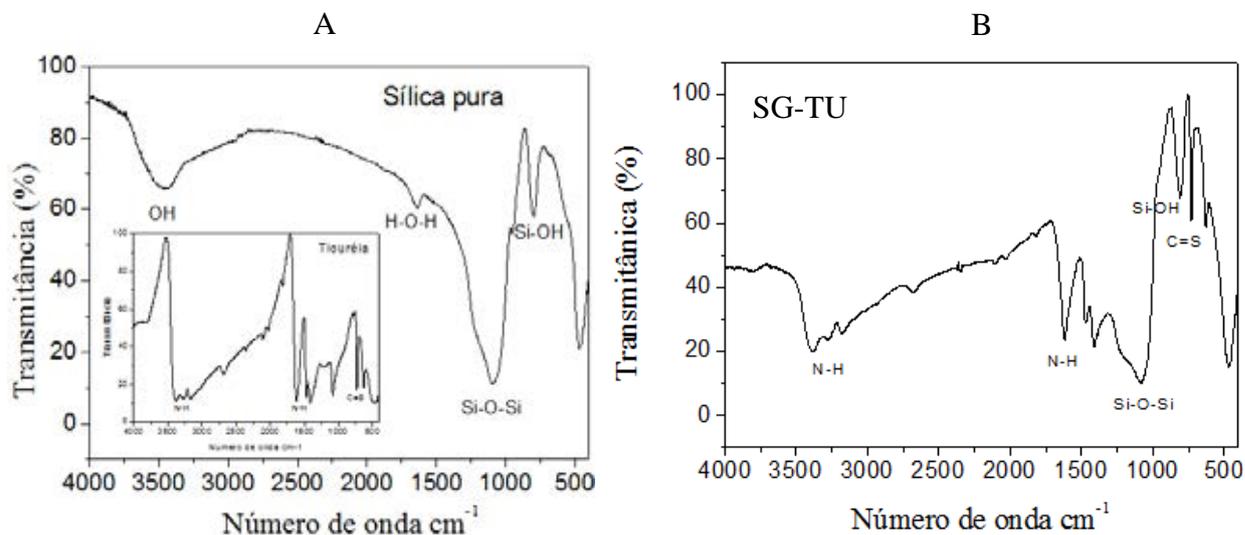


Fonte: Elaboração da própria autora.

De acordo com Lopes e Fascio (2004), citado por Garcia (2014), na interpretação do espectro FTIR, uma ligação C=O é identificada na faixa de absorção $1700-1630\text{ cm}^{-1}$, o que sugere a presença dos grupos aril-cetona ou amida terciária. Porém a ligação C=O refere-se ao anel oxazolidinona do N-DDP, além do que, as ligações C-N em compostos cíclicos são observados na faixa $1360-1260\text{ cm}^{-1}$. O que comprova que há presença do surfactante no composto Mo-K10-Na, comparando com o espectro desta argila antes da modificação. Porém, as mudanças observadas no espectro, na faixa de absorção $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ nos mostram a presença de um grupo alcano, já que as ligações $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$ são observadas na região $3000-2840\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros de FTIR da sílica gel e tiouréia puras podem ser observados na Figura 36 (A). O espectro da sílica gel pura apresenta bandas típicas dos grupos presentes na superfície, como também, grupos que se encontram no interior da sílica. Na região em torno 3459 cm^{-1} estão localizados os estiramentos O-H dos silanóis e também de moléculas de água adsorvidas à superfície do óxido através de ligações de hidrogênio, pode-se confirmar a presença de água através da deformação angular (δ) da molécula de água ($\delta\text{H-O-H}$), correspondente à banda na região em torno de 1630 cm^{-1} . A banda de 1097 cm^{-1} é característica deste material, na qual se pode observar um intenso estiramento dos grupos siloxano Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$) internos presentes na sílica gel. Uma banda de pequena intensidade é observada em 800 cm^{-1} referente à deformação dos grupos silanóis ($\delta\text{Si-OH}$) livres presentes na superfície do material (SILVERSTEIN, 1979; OLIVEIRA, 2009).

Figura 36 - Espectros de FTIR da SC e TU puras (A) e Espectro de FTIR da SG-TU (B).



Fonte: (A) Elaboração da própria autora e (B) Vieira (2013).

Para tiouréia pura, é possível observar pequenas bandas de pouca intensidade na região em torno de 3278 cm^{-1} , provenientes do grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$. Na região de 1619 cm^{-1} observa-se uma banda de intensidade média a relativa ao grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$. Em torno de 1083 cm^{-1} , encontra-se a banda referente ao estiramento $\delta\text{C-N}$ e em 730 cm^{-1} há a banda do grupo $\delta\text{C=S}$ (SILVERSTEIN, 1979; OLIVEIRA, 2009).

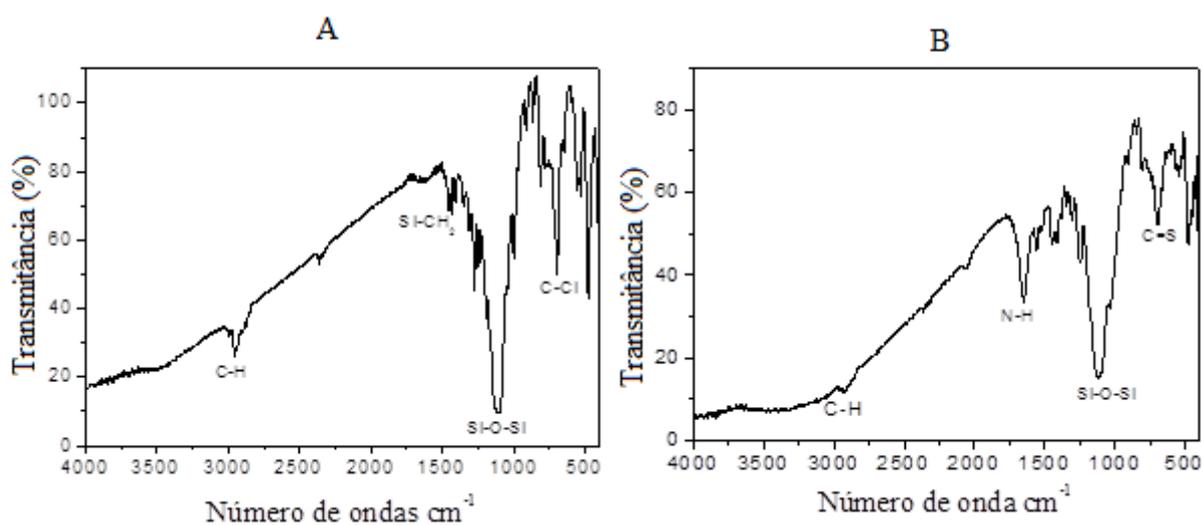
Os espectros de FTIR dos compostos nos quais o grupo $\delta\text{C=S}$ está ligado a um átomo de nitrogênio mostram uma banda de absorção na região habitual de deformação axial de $\delta\text{C=S}$ e várias outras na região entre 1563 e 700 cm^{-1} que são atribuídas à interação entre a deformação axial do $\delta\text{C=S}$ e à deformação axial do $\delta\text{C-N}$ (SILVERSTEIN, 1979; OLIVEIRA, 2009).

No FTIR da SG-TU, Figura 36 (B), observa-se que na região de 3274 cm^{-1} houve o aparecimento de pequenas bandas de deformação do grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$, diminuindo de forma significativa a banda de deformação do grupo $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$. Isso ocorre devido tanto à banda do grupo $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$ quanto à do $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$ serem na mesma frequência, sendo muitas vezes uma sobreposta a outra e/ou que os grupos silanóis desta região possivelmente foram funcionalizados. Em torno de 1619 cm^{-1} percebe-se uma banda relativa ao do grupo $\text{N-H}_{(\text{vN-H})}$, provenientes da molécula de tiouréia. A região de 1083 cm^{-1} apresenta a deformação do grupo $\text{Si-O-Si}_{(\text{vSi-O-Si})}$ característico e oriundo da sílica, por ser uma banda de característica intensa e larga, esta se sobrepõe a banda de deformação axial do $\delta\text{C-N}$ que fica na mesma frequência (SILVERSTEIN, 1979; PAIVA, 1996). Em torno de 800 cm^{-1} nota-se a deformação do grupo $\delta\text{Si-OH}$, o que nos faz acreditar que nem todos os grupos silanóis da superfície da sílica

foram funcionalizados e em 730 cm^{-1} observa-se o estiramento responsável pelo grupo $\delta\text{C}=\text{S}$ derivado da molécula da tiouréia (SILVERSTEIN, 1979).

O espectro de FTIR para o POSS-Cl, Figura 37 (A), exibe os modos vibracionais característicos pertencentes aos POSS. O espectro apresentou uma banda de absorção em aproximadamente 1112 cm^{-1} que é uma banda típica do material, pois se refere ao estiramento Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$) que corresponde à estrutura em forma de gaiola do octa(γ -cloropropil) silsesquioxano. Foram observadas outras bandas de absorção em torno de 696 cm^{-1} que foi atribuída à deformação da ligação C-Cl ($\nu\text{C-Cl}$), em aproximadamente 1700 cm^{-1} atribuída à deformação Si-CH₂ ($\nu\text{Si-CH}_2$) e outra por volta de 2956 cm^{-1} referente à deformação da ligação C-H ($\nu\text{C-H}$). As bandas de absorção na região entre $1465\text{--}1243\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às deformações angulares da ligação C-H ($\delta\text{C-H}$). Às regiões próximas a 550 cm^{-1} , podem ser atribuídas as deformações do esqueleto dos silsesquioxanos (PAIM, 2007; SILVERSTEIN, 1979; CARMO, 2007).

Figura 37 - Espectro de FTIR do POSS-Cl (A) e Espectro de FTIR do POSS-TU (B).



Fonte: Elaboração da própria autora (A) e Soares (2013) (B).

A Tabela 12 ilustra as principais bandas observadas no espectro de FTIR do POSS-Cl.

Tabela 12 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho do POSS-Cl.

Frequências (cm ⁻¹) – POSS-Cl	ATRIBUIÇÕES
696	Deformação C-Cl (νC-Cl)
1112	Deformação Si-O-Si (νSi-O-Si)
1465-1243	Deformação C-H (δC-H)
1714	Deformação Si-CH ₂ (νSi-CH ₂)
2956	Deformação C-H (νC-H)

Fonte: Elaboração da própria autora.

O POSS-Cl reagiu com TU em uma razão molar de 1:8, na presença de NaH, durante 22h, permitindo que ocorra a desprotonação para realizar a substituição nucleofílica nos átomos de carbono halogênados do POSS-Cl.

O espectro de FTIR do material POSS-TU é mostrado na Figura 37 (B), na qual podem ser observados picos em 1114 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico Si-O-Si (νSi-O-Si). Em 703 cm⁻¹ há a banda do grupo C=S e em uma região próxima a 1246 cm⁻¹, 1306-1570 cm⁻¹ e 1648 aparecem bandas relacionadas respectivamente às ligações, axial Si-CH₂ (νSi-CH₂), deformação angular C-S-N (δC-S-N) e deformação axial N-H (νN-H). A banda em aproximadamente 2927 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação axial do C-H (νC-H).

Os espectros de FTIR dos compostos nos quais o grupo C=S está ligado a um átomo de nitrogênio mostram uma banda de absorção na região habitual de deformação axial de C=S e várias outras na região entre 1563 a 700 cm⁻¹ que são atribuídas à interação entre a deformação axial do C=S e à deformação axial do C-N (OLIVEIRA, 2009; SILVERSTEIN, 1979).

A Tabela 13 ilustra as principais bandas observadas no espectro de FTIR do POSS-TU.

Tabela 13 - Frequências das principais bandas observadas no infravermelho do POSS-TU.

Frequências (cm ⁻¹) – POSS-TU	ATRIBUIÇÕES
703	Deformação C=S (νC=S)
1114	Deformação Si-O-Si (νSi-O-Si)
1246	Deformação Si-CH ₂ (νSi-CH ₂)
1570-1307	Deformação C-S-N (δC-S-N)
1648	Deformação N-H (νN-H)
2927	Deformação C-H (νC-H)

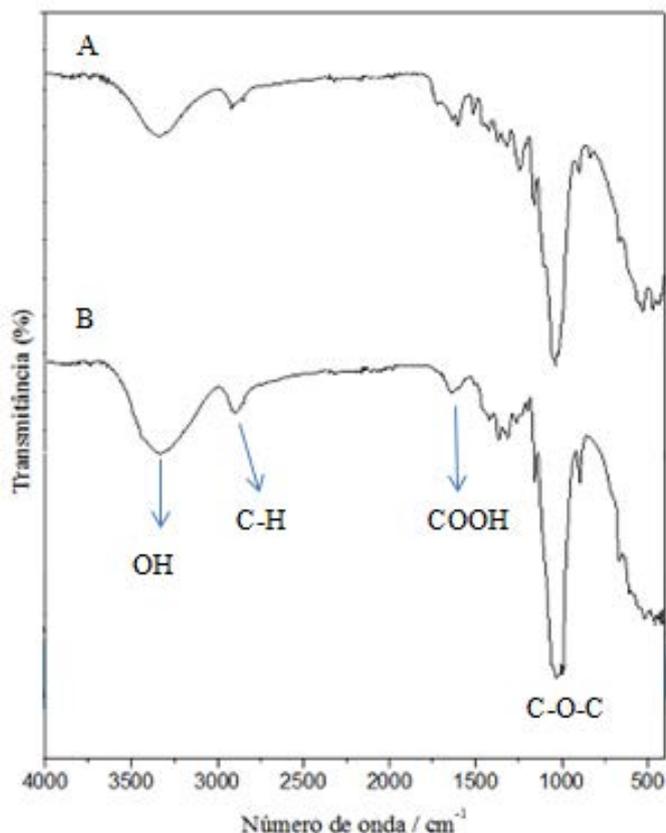
Fonte: Elaboração da própria autora.

A Figura 38 ilustra os espectros de FTIR do BCA natural e modificada.

A banda larga em aproximadamente 3337 cm⁻¹ é um indicativo da existência de grupos hidroxila ligados em associações macromoleculares (celulose). A banda observada em torno de 2900 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação axial do δC-H. Uma banda intensa e afiada entre 1018 e 1030 cm⁻¹ é atribuída à deformação axial do grupo C-O-C que é típico de xilanas (SUN *et al.*, 2004).

Após a modificação do bagaço com ácido cítrico (Figura 38 B), o pico a 1646 cm⁻¹, demonstrando a presença de grupos carboxílicos, foi observado. Tais resultados corroboram com o estudo feito por Dos Santos *et al.* (2011), no qual foi verificada a ocorrência de grupos carboxílicos em BCA após o tratamento com NaOH e ácido cítrico.

Figura 38 - Espectro de FTIR do BCA natural (A) e quimicamente modificado (B).



Fonte: Elaboração da própria autora.

O espectro de FTIR da β -CDSi, ilustrado pela Figura 39, nota-se a presença de uma banda de absorção em $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, essa banda é característica de estiramentos O-H pertencentes ao grupo silanóis, referentes à deformação axial das hidroxilas livres e de moléculas de água remanescente adsorvida (SILVERSTEIN, 1979).

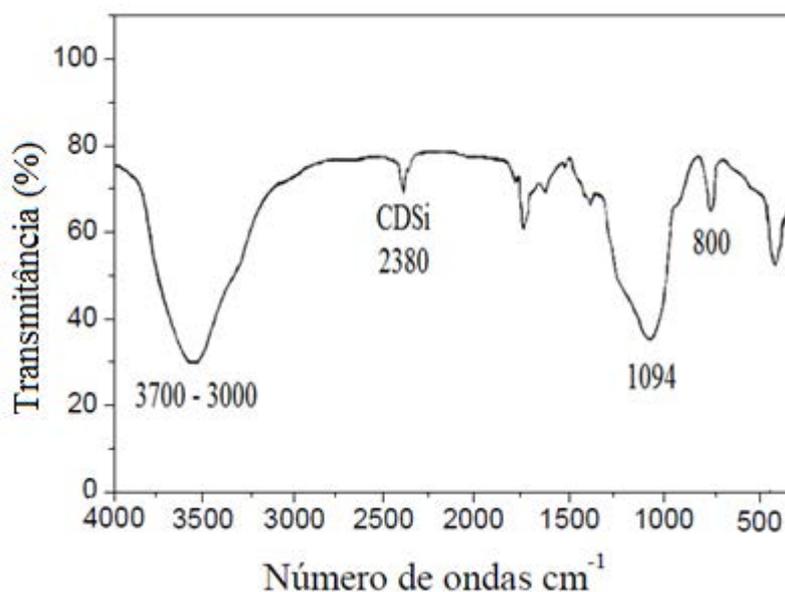
Em 2380 cm^{-1} , a banda de absorção foi atribuída à vibração de deformação axial de C-H, provavelmente proveniente da estrutura da β -CDSi.

A banda em 1735 cm^{-1} corresponde à carbonila e a banda em 1640 cm^{-1} é referente à alteração na intensidade das vibrações angulares das moléculas de água. Estas alterações podem estar relacionadas com algum tipo de interação mais fortes que estas moléculas realizam com a β -CDSi (SILVERSTEIN, 1979).

Em 1094 cm^{-1} observa-se uma banda correspondente ao grupamento Si-OH, tal banda de absorção é devido à formação dos silanóis livres que cobrem a superfície da sílica, o que sinaliza a presença de sílica no composto. Uma banda é observada em 800 cm^{-1} referente à

deformação dos grupos silanóis ($\delta\text{Si-OH}$) livres presentes na superfície do material (SILVERSTEIN, 1979).

Figura 39 - Espectro de FTIR da β -CDSi



Fonte: Elaboração da própria autora.

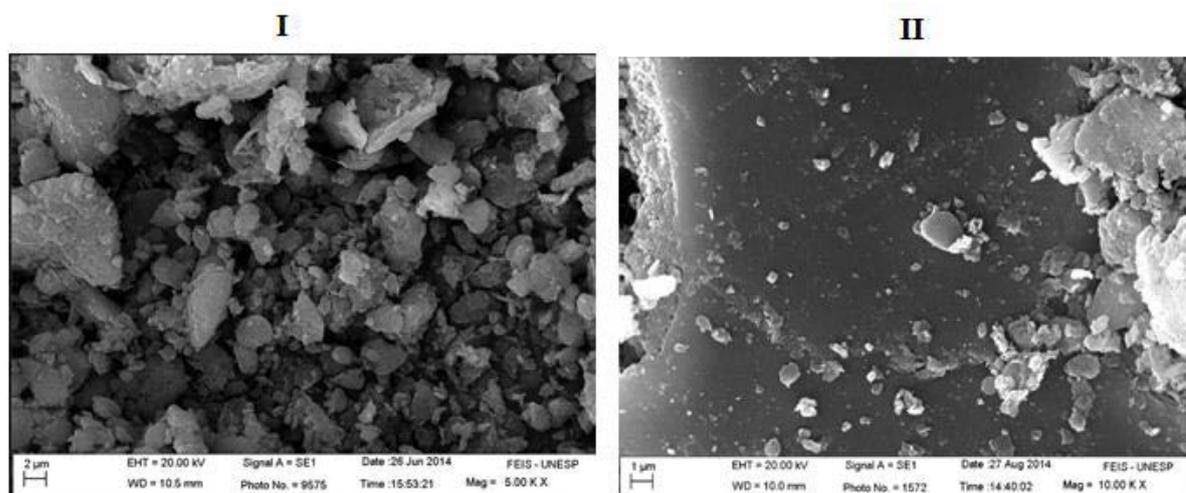
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta útil de investigação, onde a superfície de cada amostra a ser analisada foi varrida com um feixe de elétrons e os feixes dos elétrons refletidos foram coletados e depois exibidos na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico. A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações da morfologia da superfície do material analisado. No presente estudo, a MEV foi utilizada para avaliar as alterações morfológicas do Mo-DDP, SG-TU, POSS-TU, BCA e β -CDSi.

5.2.2.1 Mo-DDP

Na figura 40 (I) é apresentado a micrografia da MO-pura, na qual é possível observar a estrutura lamelar característica das bentonitas. A imagem MEV da Mo-DDP (Figura 40 II), demonstrou haver uma nítida redução desta estrutura laminar, com aumento da microporosidade, isto provavelmente devido a inserção das moléculas do surfactante nos espaços interlamelares.

Figura 40 - Imagens MEV da Mo-pura (5,0 KX) (I) e Mo-DDP (10,0 KX) (II).

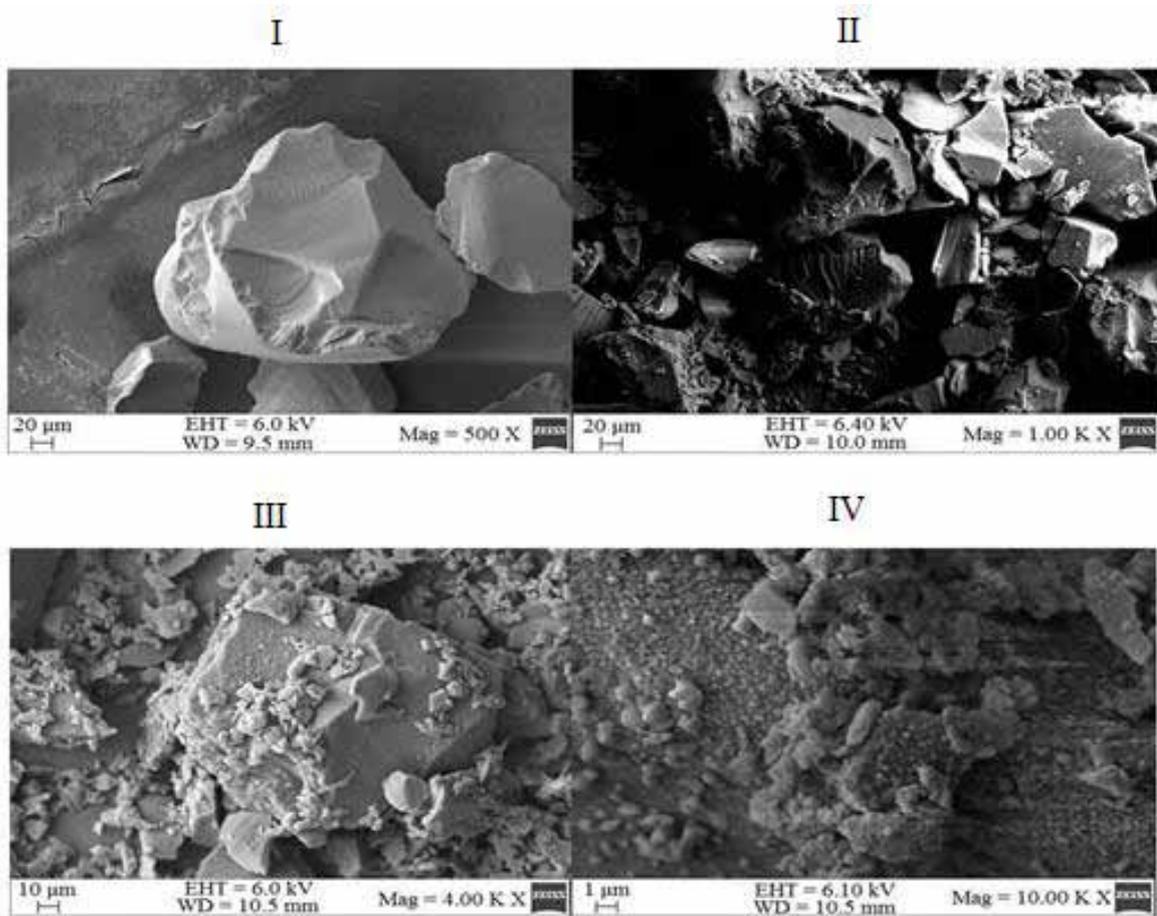


Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.2.2 SG-TU

Micrografias foram realizadas da sílica pura e quimicamente funcionalizada, de forma a detectar diferenças nas suas superfícies. As imagens de MEV de SGP, SG-Cl e SG-TU são apresentadas na Figura 41, é possível observar que a aparência da esfera e o tamanho das três amostras foram similares, demonstrando que as microsferas de sílica gel têm uma boa estabilidade mecânica e que não foram destruídos durante a reação. Podemos observar também que a maior presença de aglomerado sobre a superfície da amostra de SG-TU (III e IV) em comparação com a da sílica gel pura (I), o que aumenta a área superficial específica, tornando-a propícia para uma rápida adsorção. Aparentemente, a superfície da sílica gel pura era lisa e tornou-se rugosa após as reações de modificação.

Figura 41 - Micrografias da SG pura 500X (I), SG-Cl 1000X (II) e SG-TU 4000X e 10000X (III e IV).

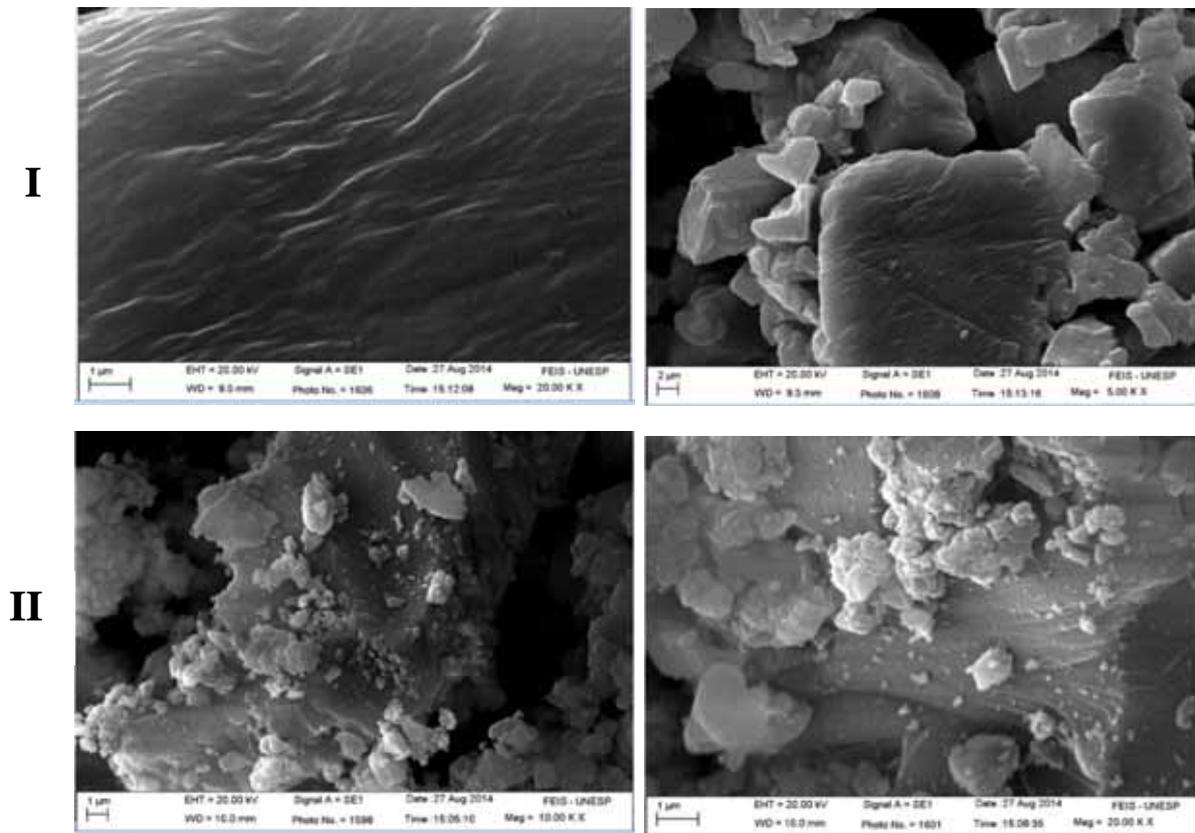


Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.2.3 POSS-TU

As imagens de MEV do POSS puro e o POSS quimicamente modificado com tiouréia (POSS-TU), são apresentadas na Figura 42, é possível detectar diferenças significativas nas suas superfícies. O POSS puro (A) apresenta uma superfície homogênea e regular, livre de porosidade ou rachaduras, já o POSS-TU (B) apresenta uma superfície mais heterogênea. Podemos observar que há mais aglomerado sobre a superfície da amostra de POSS-TU (B) em comparação com o POSS puro (A), o que pode ter levado a um aumento na área superficial específica, tornando-o propício para uma elevada adsorção.

Figura 42 - Micrografias do POSS puro 20.000 e 5.000X (A) e POSS-TU 10.000X e 20.000X (B).

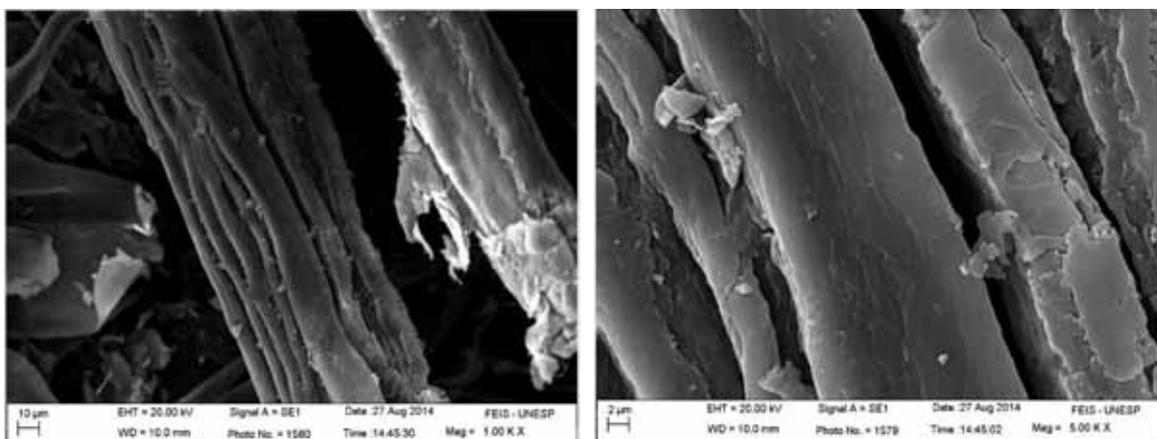


Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.2.4 BCA

As imagens de MEV do BCA quimicamente tratado com NaOH e $C_6H_8O_7$ (Figura 43), apresenta uma superfície heterogênea com intensidade relevante de rachaduras.

Figura 43 - Micrografias do BCA 1000X e 5000X.

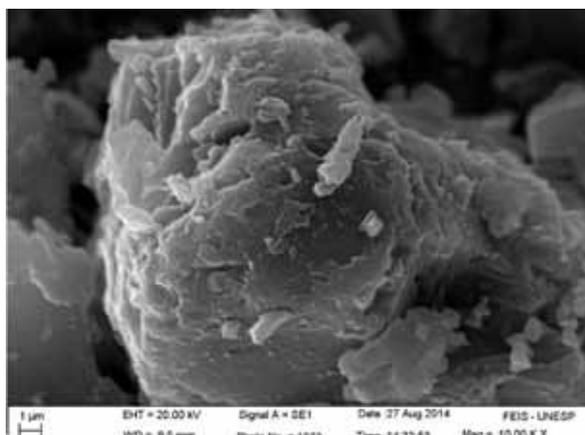


Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.2.5 CD

A Micrografia da β -CDSi revela uma superfície heterogenea e com aglomerados (Figura 44), diferente da superfície da sílica gel pura (Figura 41 I).

Figura 44 - Micrografias da β -CDSi 10.000X.



Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.3 Análise elementar do POSS-TU e SG-TU

Através dos resultados obtidos dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi calculado o grau de funcionalização (**G**) (equação 35), que é geralmente encontrado em função dos sítios de nitrogênio ou enxofre na molécula de tiouréia, por massa de material.

$$G = \frac{\%N/100}{nA} \quad (35)$$

Sendo:

G= grau de funcionalização (mmol g⁻¹).

n= o número de átomos de nitrogênio no ligante.

A= massa atômica do nitrogênio (g mol⁻¹).

Esse cálculo também poderia ser realizado utilizando os percentuais de carbono ou hidrogênio, porém poderia ocorrer distorção de resultados. Para o carbono, essa distorção pode ocorrer em função de grupos alcóxidos remanescentes ou não hidrolisados, e para o hidrogênio é devido à influência da umidade, que interfere facilmente os valores encontrados de hidrogênio (VIEIRA, 2013).

Com base na análise de nitrogênio à organofuncionalização (**G**), foi calculada dando valores de 4,89 mmol g⁻¹ para o POSS-TU e 1,78 mmol g⁻¹ para a SG-TU.

Tabela 14 - Percentuais de carbono (C), enxofre (S), nitrogênio (N) e grau organofuncionalização para POSS-TU e SG-TU.

Adsorvente	C (%)	H (%)	N (%)	G (mmol g ⁻¹)
POSS-TU	26,90	4,68	13,70	4,89
SG-TU	21,24	5,58	4,98	1,78

Fonte: Elaboração da própria autora.

A organofuncionalização encontrada para estes materiais neste estudo é um valor superior do que o encontrado para outros materiais sintetizados semelhantes descritos na literatura. Oliveira *et al.* (2009), sintetizaram o SG-TU por uma rota homogênea e obtiveram um valor de G igual a 0,93 mmol g⁻¹.

Qu *et al.* (2013) funcionalizou a sílica gel com amidóxima e enxofre pela rota heterogênea e homogênea, os resultados apresentaram um grau de funcionalização e capacidade de adsorção maior para a rota heterogênea do que para homogênea.

Tais comparações nos leva a crer que valor de G superior ao descrito por Oliveira *et al.* (2009) é resultado da rota sintética escolhida (*heterogênea*) bem como o uso de um desprotonante (NaH), que facilita a imobilização de compostos orgânicos sobre suportes inorgânicos.

5.2.4 Titulação de Boehm

Os grupos funcionais, ácidos e básicos, presentes nas superfícies dos materiais adsorventes foram obtidos por meio da titulação de Boehm, conforme descrito no item 4.4.4

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 adsorvente com bases de diferentes forças, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2001; BUENO, 2007).

Segundo Boehm (1994), é aceito que hidróxido de sódio (NaOH- pKa 15,74) neutraliza os grupos carboxílicos (-COOH), lactônicos (-COOR) e fenólicos (-OH), por sua vez o carbonato de sódio (Na₂CO₃ – pKa 10.25) neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e, o bicarbonato de sódio (NaHCO₃ – pKa 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 dos adsorventes (MESQUITA *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos por meio do método proposto por Boehm estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Grupos ácidos e básicos presentes nas superfícies dos adsorventes PET e BCA.

Adsorvente	Carboxílicos (meq.g ⁻¹)	Lactônicos (meq.g ⁻¹)	Fenólicos (meq.g ⁻¹)	Ácidos Totais (meq.g ⁻¹)	G. Básicos (meq.g ⁻¹)
PET	0,12	0,64	0,52	1,28	0,08
BCA	0,18	0,92	1,03	2,13	0,53

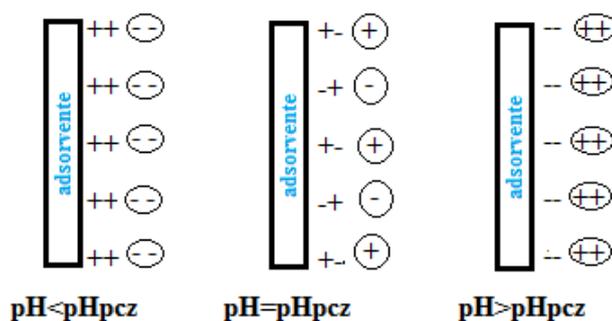
Fonte: Elaboração da própria autora.

5.2.5 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada para investigar a carga de superfície dos adsorventes usados nos experimentos, o procedimento experimental para determinar o pH_{PCZ}, descrito no item 4.4.5. Os gráficos foram construídos plotando o pH final versus o pH inicial, onde o ponto de interseção da curva é determinado como pH_{PCZ}. Como observado na Figura 46, para Mo-DDP, SG-TU, PET, BCA, POSS-TU e β-CDSi, os valores encontrados foram: 7,28; 5,58; 7,00; 6,62; 4,20 e 7,82, respectivamente.

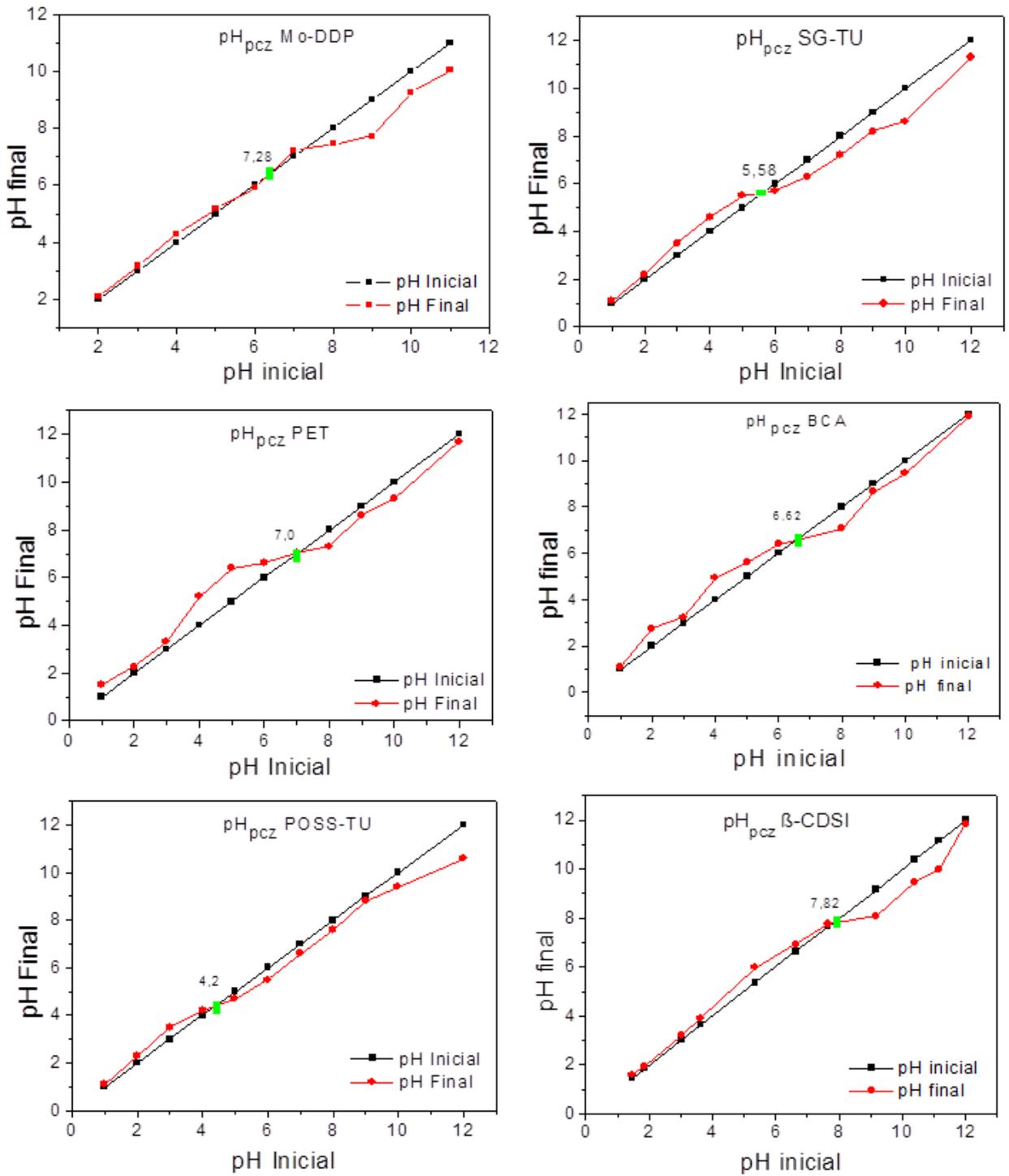
Neste valor os adsorventes atuam como uma solução tampão, conclui-se que a pH maior que pH_{PCZ} o adsorvente tem carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions e a baixo deste valor a superfície é positiva, favorecendo a adsorção de ânions (Figura 45).

Figura 45 - pH_{pcz} e carga superficial.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 46 - Determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes.



Fonte: Elaboração da própria autora.

5.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO EM BATELADA

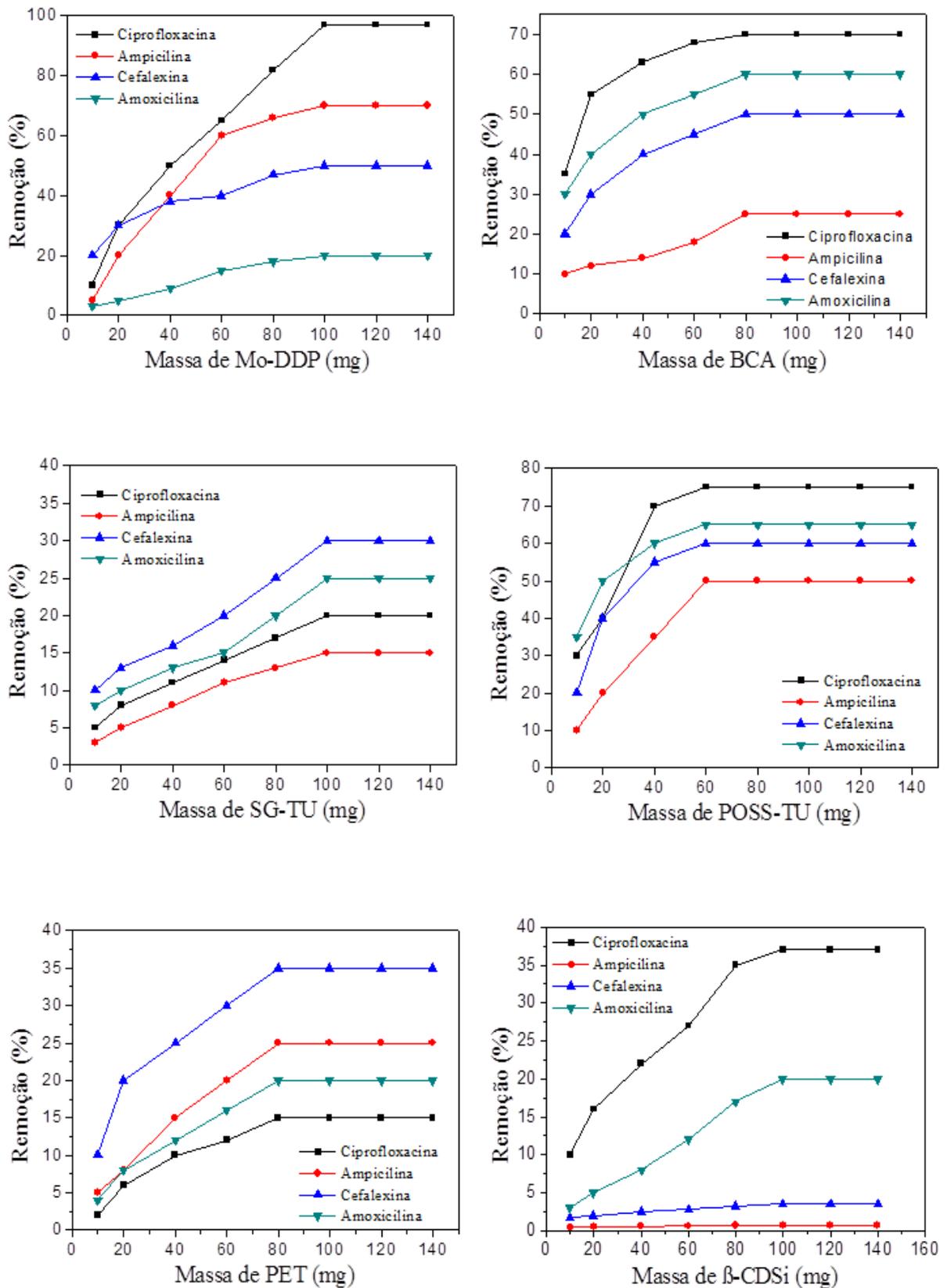
5.3.1 Efeito da massa de adsorvente

A relação da massa de adsorvente (10 a 140 mg) e porcentagens de remoção de CPL, AMP, CFL e AMX é apresentado na Figura 49. Esta figura ilustra o aumento das porcentagens de remoção com o aumento da dose de adsorvente até valores de 100,0; 80,0; 100,0; 60,0; 80,0 e 100,0 g para os adsorventes Mo-DDP, BCA, SG-TU, POSS-TU, PET e β -CDSi, respectivamente, acima desses valores a remoção dos antibióticos se tornam constantes.

As porcentagens de remoção de CPL, AMP, CFL e AMX foi de 97,0; 70,0; 50,0 e 20,0%, respectivamente, usando Mo-DDP. Usando BCA como adsorvente a remoção máxima de CPL, AMP, CFL e AMX foram de 70,0; 25,0; 50,0 e 60,0 %, respectivamente. Já para o adsorvente POSS-TU a remoção máxima dos antibióticos CPL, AMP, CFL e AMX foram de 75,0; 50,0; 60,0 e 65,0%, respectivamente. A remoção dos mesmos antibióticos observado para a SG-TU foi de 20,0; 15,0; 30,0 e 25,0%, respectivamente. Considerando a remoção utilizando PET as porcentagens máximas de remoção de CPL, AMP, CFL e AMX foram de 43,0; 49,0; 46,0 e 41%, nesta ordem. Já para β -CDSi as remoções máximas de CPL, AMP, CFL e AMX, seguem a seguinte ordem: 37,0; 0,7; 3,5 e 20%.

O aumento na eficiência de remoção com o aumento da massa de adsorvente é, provavelmente, devido à maior área de superfície do adsorvente e do volume de poros disponíveis em uma maior dose de adsorvente, que proporciona mais grupos funcionais e sítios de adsorção ativos, o que leva a uma porcentagem de remoção mais elevada. Efeito semelhante foi relatado por (AHMED; THEYDAN, 2014; JIANG; ZHOU; PAHL, 2012).

Figura 47 - Avaliação do efeito da variação da massa de adsorvente na remoção dos antibióticos ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 300 \text{ min}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).

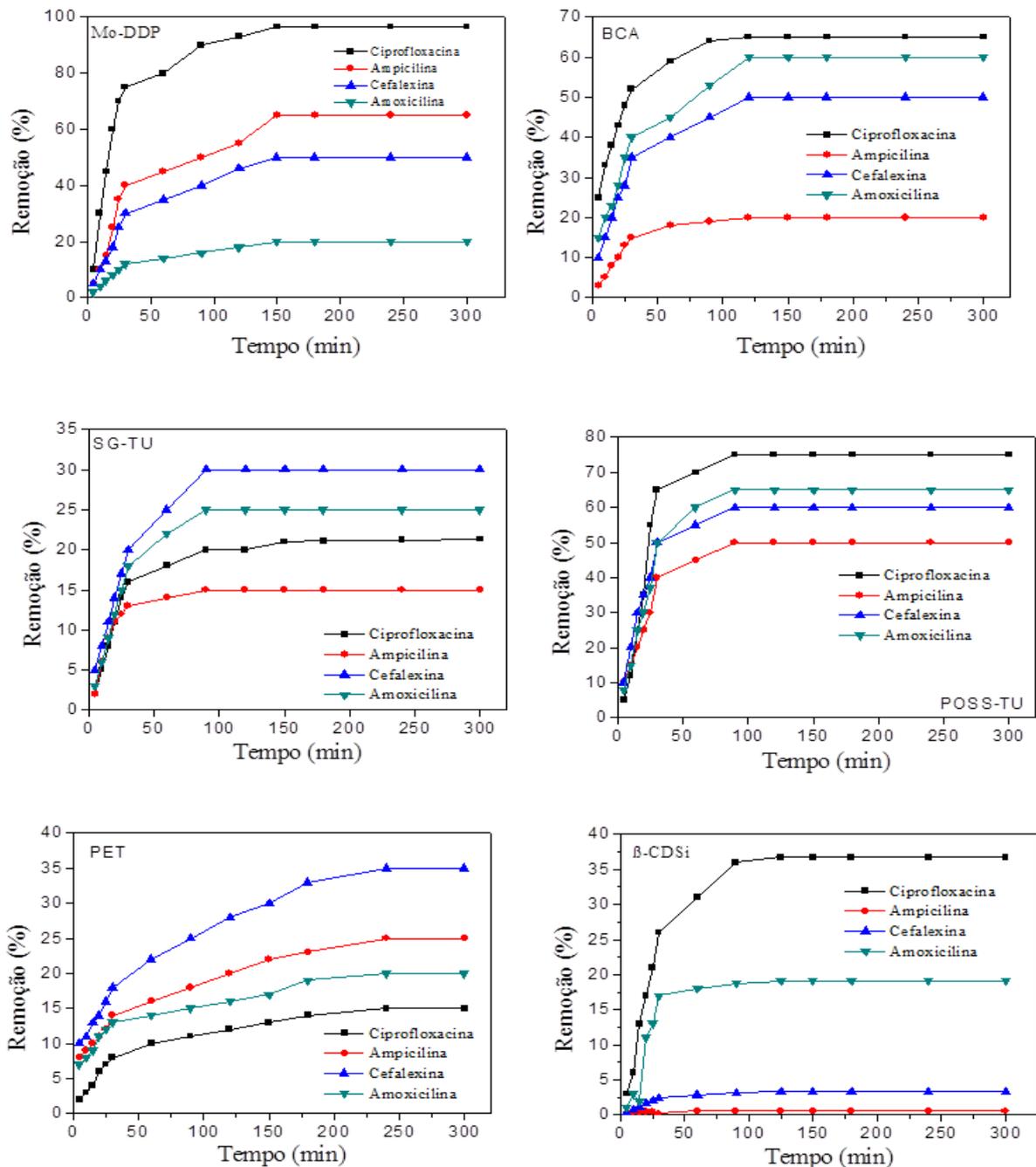


Fonte: Elaboração da própria autora.

5.3.2 Tempo de Equilíbrio

A obtenção do tempo de equilíbrio ocorreu mediante as condições expostas no item 4.5.2. A Figura 48 apresenta a variação da porcentagem de remoção dos antibióticos em função do tempo de contato com os adsorventes.

Figura 48 - Tempo de equilíbrio para remoção dos antibióticos CPL, AMP, CFL e AMP em Mo-DDP, BCA, SG-TU, POSS-TU, PET e β -CDSi. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 300 \text{ min}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

É possível notar que foi necessário um tempo de contato de aproximadamente 150 min, para que a adsorção em Mo-DDP alcançasse o equilíbrio e neste período a quantidade de antibiótico removido do efluente sintético para CPL, AMP, CFL e AMX foram de 96,5; 65,0; 50,0 e 20,0 % respectivamente.

Para o BCA e o POSS-TU o tempo necessário para atingir o equilíbrio da adsorção foi de aproximadamente 120 min, neste período as porcentagens máximas de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX foram iguais a 65,0; 20,0; 50,0 e 60,0%, respectivamente, para BCA e 75,0; 50,0; 60,0 e 65,0 respectivamente usando POSS-TU.

A adsorção em SG-TU atingiu o equilíbrio em aproximadamente 180 min, a porcentagem máxima de remoção para esse intervalo de tempo foi de 21,1; 15,0; 30,0 e 25,0 % para os antibióticos CPL, AMP, CFL e AMX, respectivamente.

Aproximadamente 240 min são necessários para que adsorção em PET atinja o equilíbrio, com esse período de agitação foi possível obter um remoção de 15,0; 25,0; 35,0 e 20 % dos antibióticos CPL, AMP, CFL e AMX, respectivamente.

Para atingir o equilíbrio os sistemas CPL- β CDSi e AMX- β CDSi necessitou de 125 min, com esse tempo de agitação foi possível remover 36,69 % de CPL e 19,13% de AMX. Já para os sistemas AMP- β CDSi e CFL- β CDSi, um tempo menor foi necessário para que se atingisse o equilíbrio, 90 min, com esse intervalo de agitação foi obtido a remoção de aproximadamente 0,6 % de AMP e 3,1% de CFL.

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 (FAKHRI; ADAMI, 2014).

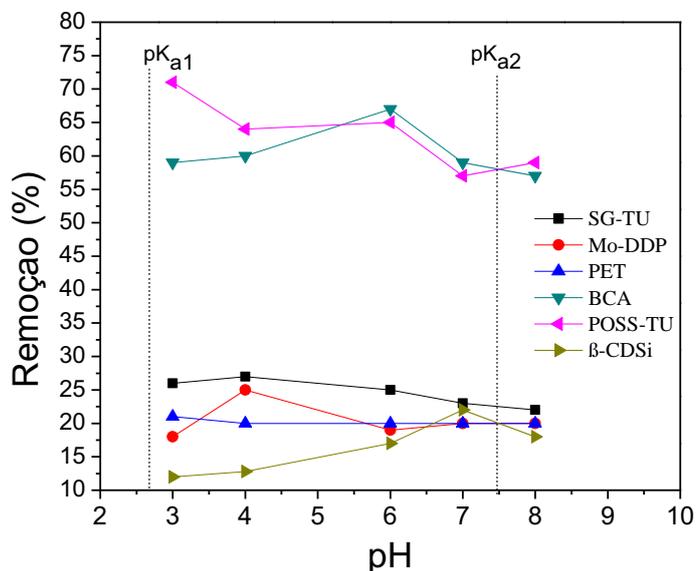
5.3.3 Influência do pH inicial da solução na adsorção

De acordo com vários trabalhos encontrados na literatura (MESQUITA et al., 2006; AHMAD; KUMAR, 2010 b; FAKHRI; ADAMI, 2014; MARTINS et al., 2015), 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.

A fim de avaliar o efeito do pH inicial da solução no processo de adsorção, experimentos variando o pH de 3,0 a 8,0 foram realizados, mediante as condições expostas no item 4.5.3.

A Figura 49 apresenta as variações na remoção de AMX para todos os materiais adsorventes utilizados neste estudo.

Figura 49 - Porcentagem de remoção de AMX em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $C_0 = 50$ mg L⁻¹).

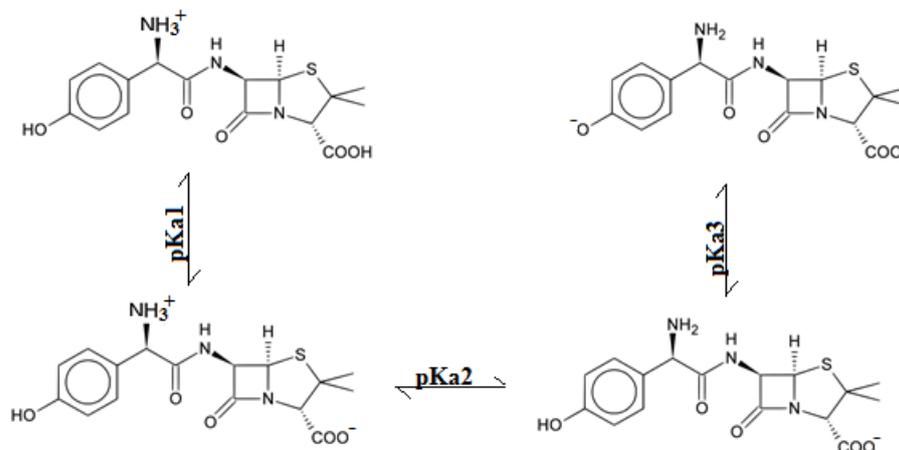


Fonte: Elaboração da própria autora.

O percentual de remoção da AMX utilizando BCA aumentou de 50% para 67% do pH 3,0 para pH 6,0 e voltou a diminuir com a aumento de pH. Para o POSS-TU, o pH que apresentou maior remoção foi igual à 3,0 (71%), a pH superior a 3,0 o percentual de remoção diminuiu progressivamente. Para os adsorventes Mo-DDP e SG-TU a adsorção foi favorecida a pH 4 (remoção de 25 e 27 %, respectivamente), aumentando o pH houve uma diminuição da remoção, no entanto, menos pronunciadas do que para o BCA e POSS-TU. Quando o adsorvente utilizado foi β-CDSi, a maior porcentagem de remoção foi atingida à pH 7,0 (22%). Já para o PET, a remoção não sofreu alterações significativas com a alteração do pH.

A AMX, assim como os demais antibióticos utilizados neste estudo, é um composto anfotérico, que apresenta três constantes de dissociação ($pK_{a1} = 2,68$, $pK_{a2} = 7,49$ e $pK_{a3} = 9,63$) e que se encontra, principalmente, sob a forma de *zwitteriônica* a valores de pH entre 3 e 6 (HOMEM, 2011). As formas ionizadas da AMX são apresentadas na Figura 50.

Figura 50 - Estados de ionização da AMX.



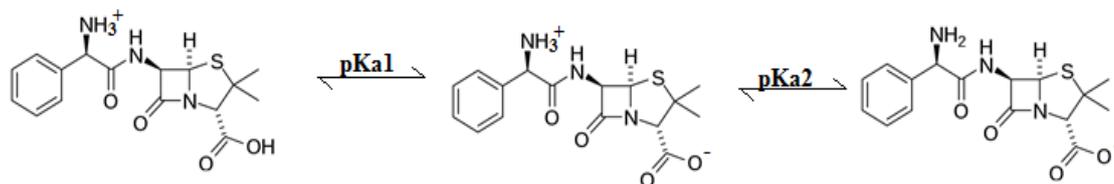
Fonte: Elaboração da própria autora.

A relação entre o efeito do pH da solução sobre adsorção de AMX utilizando os adsorvente selecionados, pode ser explicado considerando a carga de superfície do adsorvente e a constante de dissociação (pK_a), ou seja, os resultados obtidos pela variação do pH da solução pode ser explicado pelas interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas entre as cargas superficiais do adsorvente e do antibiótico. Uma vez que o pH_{pcz} da Mo-DDP, SG-TU, PET, BCA, POSS-TU e β -CDSI, foram respectivamente, 7,28; 5,28; 7,0; 6,62; 4,2 e 7,82, é esperado que a pH básicos a adsorção seja menor, já que todos os adsorventes estão carregados negativamente, e a amoxicilina a pH básico está carregada também negativamente (devido a ionização dos seus grupos funcionais, Figura 50), é provável que a diminuição da remoção ocorra devido a repulsão das cargas.

Moussavi et al. (2013) relataram que adsorção de AMX utilizando CA com NH_4Cl ($pH_{pcz}= 6,6$) e CA padrão ($pH_{pcz}= 7,4$) reduz com o aumento do pH da solução. Pourtedal e Sadegh (2014) avaliaram a adsorção de amoxicilina, cefalexina, tetraciclina e penicilina em CA (produzidos a partir de madeira de videira - $pH_{pcz}= 3,0$) e constataram que para os 4 antibióticos avaliados a remoção decresce com o aumento do pH inicial da solução.

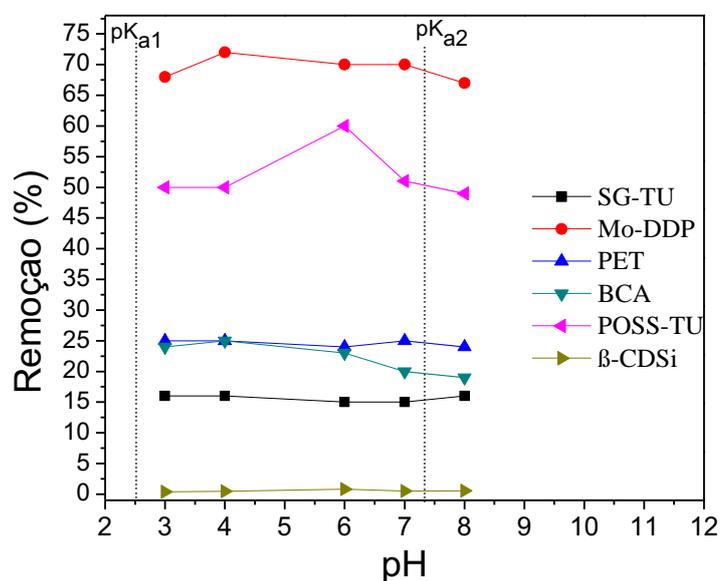
No entanto, o comportamento apresentado na adsorção em PET, demonstra que neste caso, há outros mecanismos de adsorção envolvidos.

A AMP apresenta duas constantes de dissociação ($pK_{a1} = 2,5$, $pK_{a2} = 7,3$) e que se encontra, principalmente, sob a forma de *zwitteriônica* a valores de pH entre 3,0 e 7,0.

Figura 51 - Estados de ionização da AMP.

Fonte: Elaboração da própria autora.

A influência do pH sobre a adsorção da AMP nos adsorventes estudados é mostrado na Figura 52.

Figura 52 - Porcentagem de remoção de AMP em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $C_0 = 50$ mg L⁻¹).

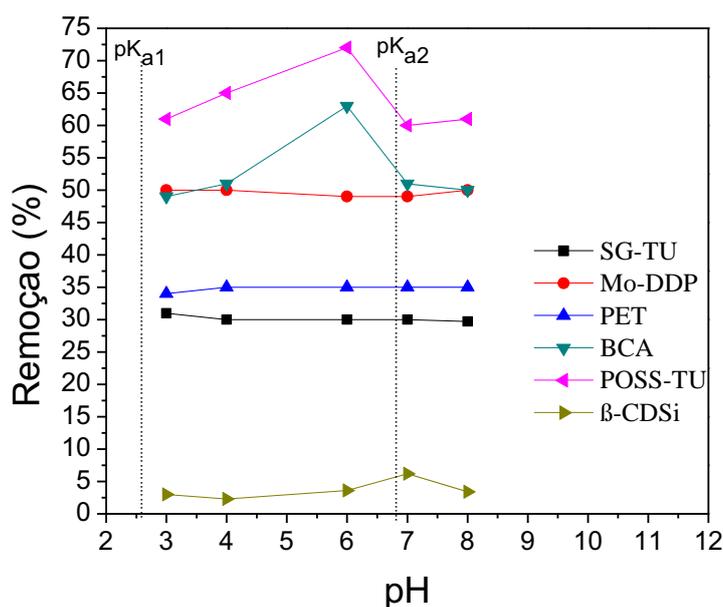
Fonte: Elaboração da própria autora.

Ao analisar os dados obtidos nos experimentos de influência do pH na adsorção da AMP, foi possível constatar que em pH mais ácidos a adsorção foi favorecida quando se utilizou Mo-DDP (remoção máxima de 72% a pH 4,0), POSS-TU (remoção máxima de 60% a pH 6,0) e BCA (remoção máxima de 25% a pH 4,0). A redução da adsorção de AMP em solução a pH alcalino ($pH > pH_{PZC}$) pode estar relacionada com uma carga negativa sobre a superfície dos adsorventes, assim há repulsão eletrostática entre os ânions do adsorvato e do adsorvente.

A remoção da AMP utilizando PET, SG-TU e β-CDSi, foi pouco influenciada pela variação do pH inicial da solução, indicando que adsorção foi provavelmente governada por interações não eletrostáticas.

A adsorção de CFL ocorre em maior porcentagem a pH próximo de 6 utilizando BCA e POSS-TU (63% e 72%). Para Mo-DDP remoção não varia significativamente na faixa de 3,0 a 8,0. Quando o adsorvente utilizado foi β -CDSi, a maior porcentagem de remoção foi atingida à pH 7,0 (6,2%). Utilizando SG-TU e PET não houve alterações relevantes nas taxas de remoção na faixa de pH avaliada neste estudo, como ilustrado na Figura 53.

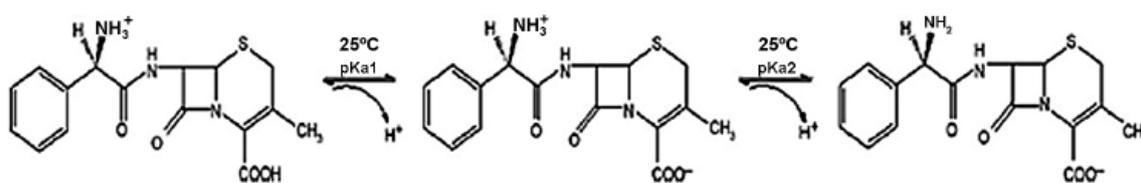
Figura 53 - Porcentagem de remoção de CFL em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads} = 100 \text{ mg}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Esse fato pode estar relacionado com as diferentes espécies de CFL presentes em diferentes valores de pH (Figura 54). A cefalexina possui duas constantes de dissociação ($pK_{a1} = 2,6$, $pK_{a2} = 6,8$), a um pH $>6,8$ a CFL é, em sua maioria, aniônica e a valores de pH $<2,6$ é principalmente catiônica e no intervalo de pH entre 2,6 e 6,8, a molécula de CFL, existe principalmente na forma de zwitteriônica.

Figura 54 - Estados de ionização da cefalexina (CFL).



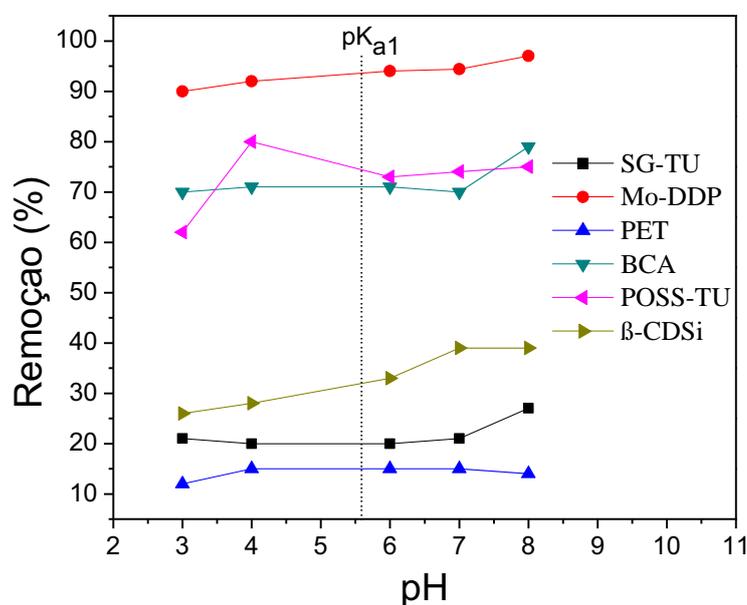
Fonte: Legnoverde et al. (2014).

Adsorção da CFL a um pH baixo, é provavelmente devida à interação da molécula zwitteriônica com as superfícies dos adsorventes carregadas positivamente.

Resultado semelhante foi apresentado por Liu et al. (2011), os autores avaliaram a adsorção de CFL em carvão ativado (produzido a partir de talos de lótus) puro (CA) e impregnado com cobre (CA-Cu) e ferro (CA-Fe). A porcentagem adsorção foi inversamente proporcional ao aumento de pH para os adsorventes CA e CA-Fe.

As porcentagens de remoção de CPL nos adsorventes estudados em função do pH inicial da solução são mostradas na Figura 55.

Figura 55 - Porcentagem de remoção de CPL em função da variação de pH inicial da solução ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $C_0 = 50$ mg L⁻¹).



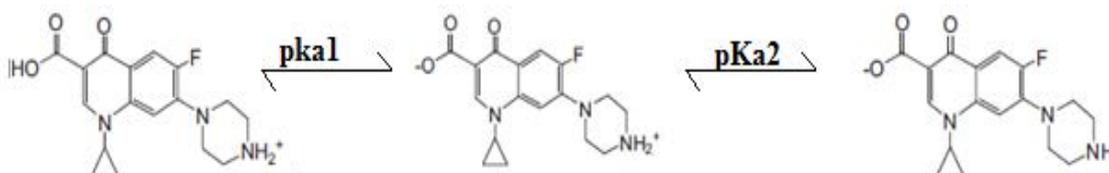
Fonte: Elaboração da própria autora.

A remoção de CPL em Mo-DDP, BCA, SG-TU e β-CDSi teve sua porcentagem máxima a pH próximo de 8,0 (94,4%, 79%, 27% e 39%, respectivamente). Os resultados demonstram que a forma de zwitteriônica da CPL, exerce um papel importante na adsorção usando Mo-DDP, BCA, SG-TU e β-CDSi. Li et al. (2011) chegaram a resultado semelhante em seu trabalho sobre adsorção de CPL em caulinita, assim como Wu et al. (2010) em seu estudo sobre a adsorção de CPL em montmorilonita.

Já para POSS-TU a remoção máximo ocorreu a pH próximo de 4. Esse fato pode ser devido, a neste pH a CPL estar na sua forma catiônica e a superfície do adsorvente carregada negativamente ($pH_{pcz} = 4,2$). Assim como para os outros antibióticos, a adsorção em PET não foi expressivamente alterada com a variação do pH inicial da solução.

A forma catiônica CPL devido à protonação do grupo amina é predominante quando o pH da solução é inferior a 6,0. À medida que o pH da solução é acima de 8,9, a forma aniônica devido ao grupo carboxílico prevalece. Quando o pH da solução está entre 6,0 e 8,9, a forma zwitteriônica é a espécie dominante (Figura 56).

Figura 56 - Estados de ionização da ciprofloxacina (CPL).



Fonte: Elaboração da própria autora.

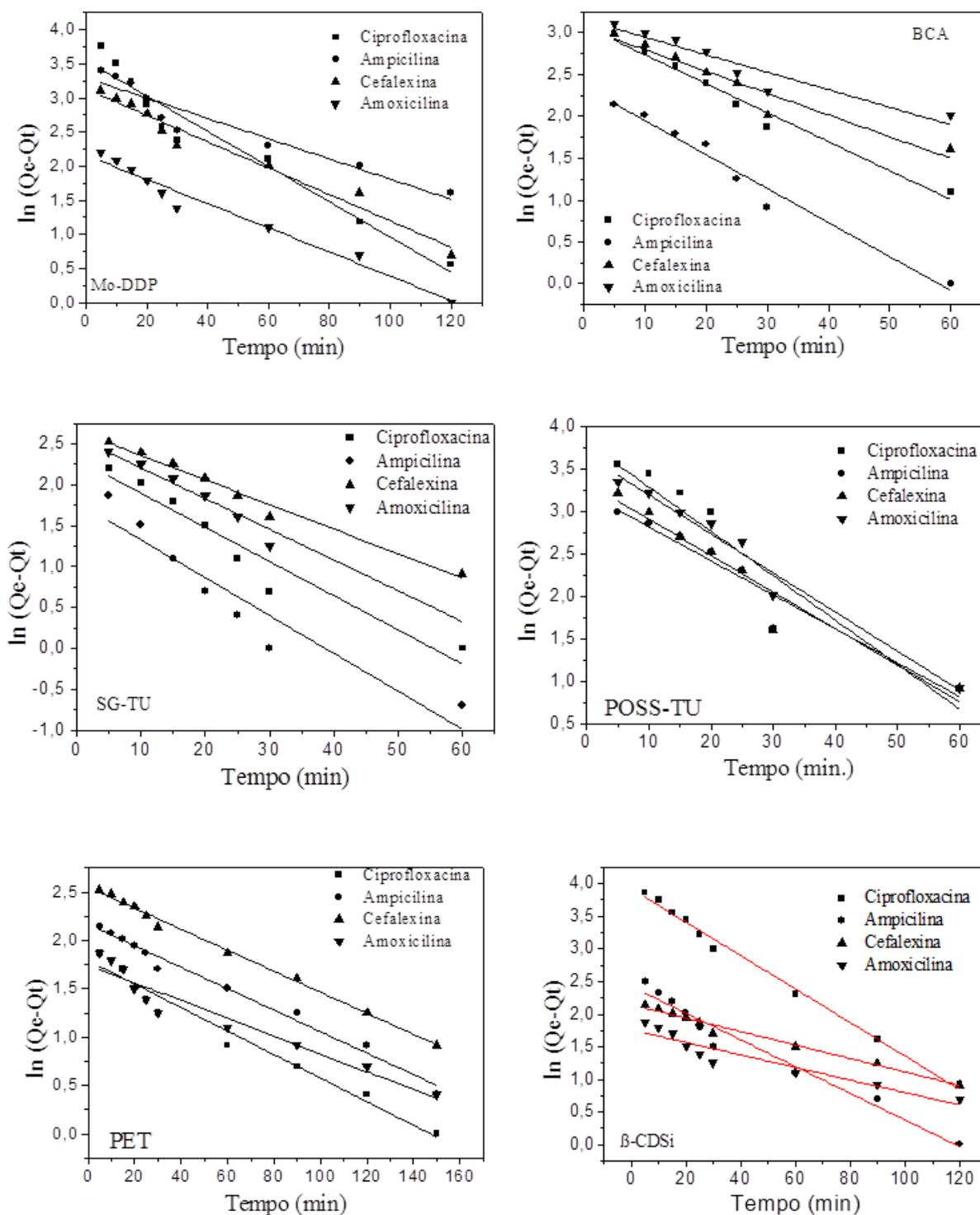
Para os compostos usados neste estudo a variação da adsorção em relação à mudança de pH não ultrapassou, em nenhum caso, 21%. Esse pode ser um fator positivo, esta pequena variação na adsorção pode ter importância prática, já que a remoção destes compostos pode ocorrer tanto em efluentes ácidos quanto em básicos.

5.3.3 Cinética da adsorção

Para os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais 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, difusão intrapartícula e difusão em filme.

Os gráficos dos ajustes do modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais representadas na Figura 57. Os valores de k_1 , Q_e calculados e os coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 16. Os coeficientes de determinação (R^2) são relativamente baixos, variando de 0,8783 para CPL em POSS-TU a 0,9847 para CFL em PET. Além disso, os valores de Q_e 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.

Figura 57 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

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

Tabela 16 - Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo- primeira ordem propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em POSS-TU, SG-TU, Mo-DDP, PET, BCA e β -CDSi.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Pseudo primeira-ordem	POSS-TU	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	37,50/47,77	25,00/29,00	30,00/34,15	32,50/39,87
		K_1 (1. min ⁻¹)	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
		R^2	0,8783	0,9274	0,9272	0,9696
	SG-TU	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	10,00/10,08	7,50/5,96	15,00/14,28	12,50/13,17
		K_1 (1. min ⁻¹)	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$
		R^2	0,9234	0,8831	0,9796	0,9766
	Mo-DDP	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	48,25/34,73	32,50/26,97	25,00/22,94	10,00/8,68
		K_1 (1. min ⁻¹)	$1,1 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9393	0,9045	0,9637	0,9680
	PET	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	7,50/5,99	12,50/8,72	17,50/12,81	10,00/5,73
		K_1 (1. min ⁻¹)	$5,2 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9641	0,9839	0,9847	0,9267
	BCA	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	32,50/21,81	10,00/10,54	25,00/21,28	30,00/23,48
		K_1 (1. min ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9740	0,9695	0,9228	0,8891
	β -CDSi	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	18,25/9,21	0,325/0,09	1,75/0,52	10,00/8,21
		K_1 (1. min ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$
		R^2	0,9233	0,9011	0,8997	0,9123

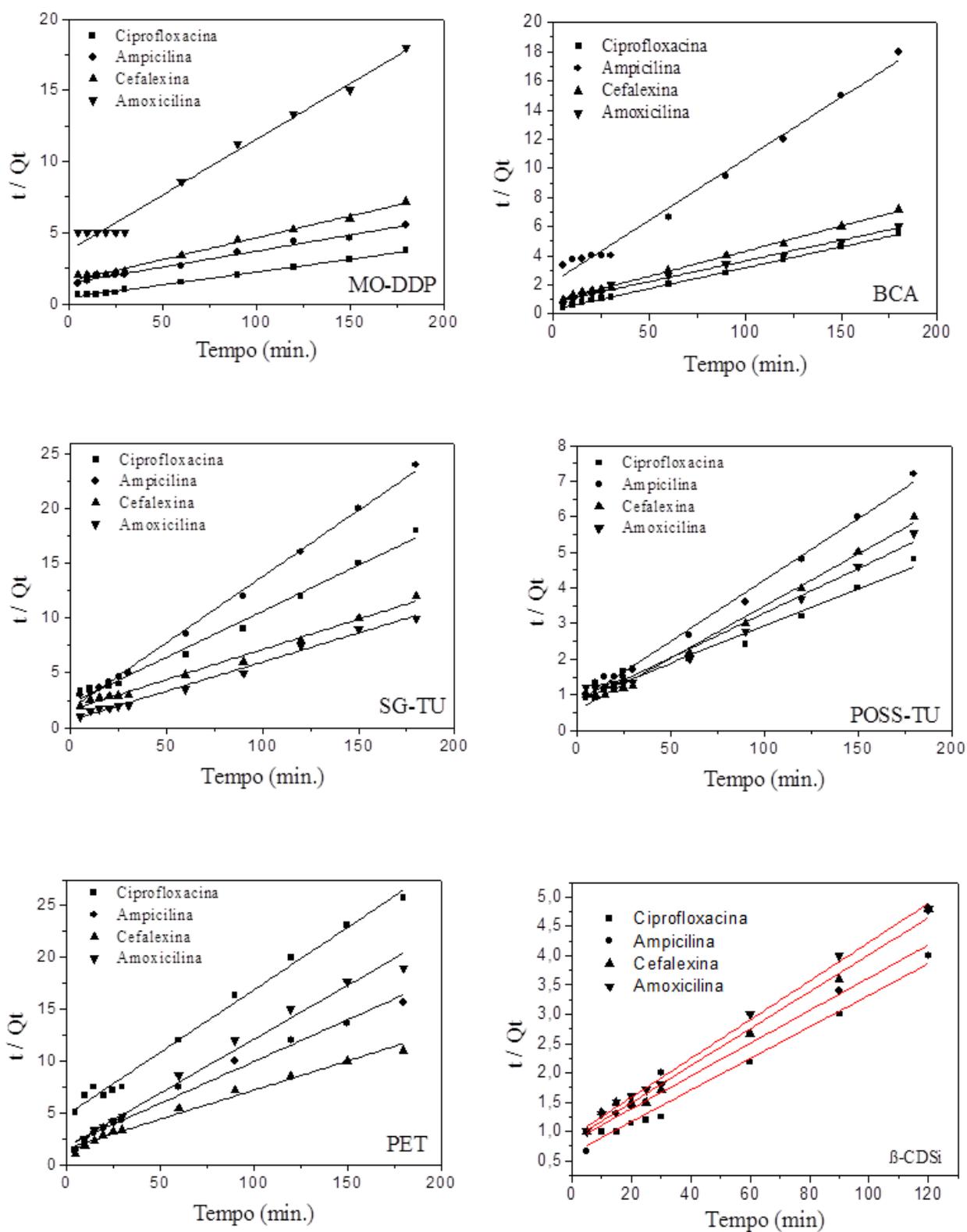
Fonte: Elaboração da própria autora.

Os gráficos de (t/Q_t) versus t para o modelo de pseudo-segunda ordem estão apresentados na Figura 58. Por meio de regressão linear foram calculados, o coeficiente angular que representa a massa máxima adsorvida por grama do adsorvente (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 17, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem são maiores, quando comparados aos demais modelos avaliados neste estudo, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de Pseudo-segunda-ordem para os quatro antibióticos para todos os adsorventes usados neste estudo.

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. Isto sugere que a adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em Mo-DDP, BCA, SG-TU, POSS-TU, PET e β -CDSi seguem uma cinética de segunda ordem.

Figura 58 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 17 - Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo- segunda ordem propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Pseudo segunda-ordem	POSS-TU	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	37,50/45,31	25,00/25,02	30,00/30,25	32,50/35,33
		K_2 (1. min ⁻¹)	$5,24 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{-2}$
		R^2	0,9876	0,9927	0,9917	0,9822
	SG-TU	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	20,00/11,92	7,50/8,28	15,00/18,10	12,50/18,86
		K_2 (1. min ⁻¹)	$3,12 \times 10^{-3}$	$8,37 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9900	0,9967	0,9912	0,9902
	Mo-DDP	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	48,25/55,61	32,50/44,32	25,00/32,67	10,00/12,78
		K_2 (1. min ⁻¹)	$7,52 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^{-4}$	$5,96 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9959	0,9875	0,9924	0,9845
	PET	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	7,50/8,27	12,50/12,38	17,50/17,74	10,00/9,61
		K_2 (1. min ⁻¹)	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-2}$
		R^2	0,9907	0,9841	0,9919	0,9866
	BCA	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	32,50/34,87	10,00/11,87	25,00/29,12	30,00/35,29
		K_2 (1. min ⁻¹)	$2,68 \times 10^{-3}$	$3,17 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$9,83 \times 10^{-4}$
		R^2	0,9992	0,9889	0,9975	0,9893
	β -CDSi	Q_e^{exp} / Q_e (mg/g)	18,25/19,36	0,325/0,389	1,75/2,02	10,00/10,89
		K_2 (1. min ⁻¹)	$3,03 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$
		R^2	0,9987	0,9899	0,9921	0,9995

Fonte: Elaboração da própria autora.

Vários autores mostraram o sucesso da aplicação do modelo pseudo-segunda ordem para a representação de dados cinéticos para antibióticos em diferentes tipos de adsorventes. Ahmed e Theydan (2014) estudaram a adsorção de ciprofloxacina e norfloxacina utilizando carvão ativado e relataram que o modelo cinético pseudo-segunda ordem se ajustou melhor para ambos os antibióticos. Resultado semelhante também foi obtido na pesquisa realizada Méndez-Díaz et al. (2010) sobre adsorção de antibióticos nitroimidazólicos utilizando carvão ativado. A Tabela 18 ilustra outros estudos de adsorção de fármacos que também apresentaram melhor ajuste dos dados ao modelo pseudo-segunda ordem.

Tabela 18 - Estudos de adsorção de fármacos que apresentaram melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem.

Adsorventes	Antibióticos	Referência
Carvão ativado com KOH e K ₂ CO ₃	Cefalexina	AHMED e THEYDAN, 2012.
Fibra de óxido de grafeno/cálcio	Ciprofloxacina	Wu, <i>et al.</i> , 2013.
Nano partículas de MgO	Cefalexina e Cefixime	FAKHRI e ADAMI, 2014.
Óxido de grafeno funcionalizados partículas magnéticas.	Tetraciclina, oxitetraciclina, clortetraciclina e doxiciclina	LIN, XU e JIA, 2013.
Carvão ativado impregnado com Fe ²⁺ e Cu ²⁺	Cefalexina	LIU, <i>et al.</i> , 2011.
Zeólita modificada	Tetraciclina	LIU, M. <i>et al.</i> , 2013.
Grafeno-dissulfureto de molibdênio	Doxiciclina	CHAO <i>et al.</i> , 2014.

Fonte: Elaboração da própria autora.

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, a partir dos quais calculou-se a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação para quimissorção (β) e a velocidade de adsorção inicial (α), respectivamente.

Os valores de β , α calculados e os coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 19. Os gráficos de cinética de adsorção de Elovich dos antibióticos sobre os adsorventes estão representados na Figura 59.

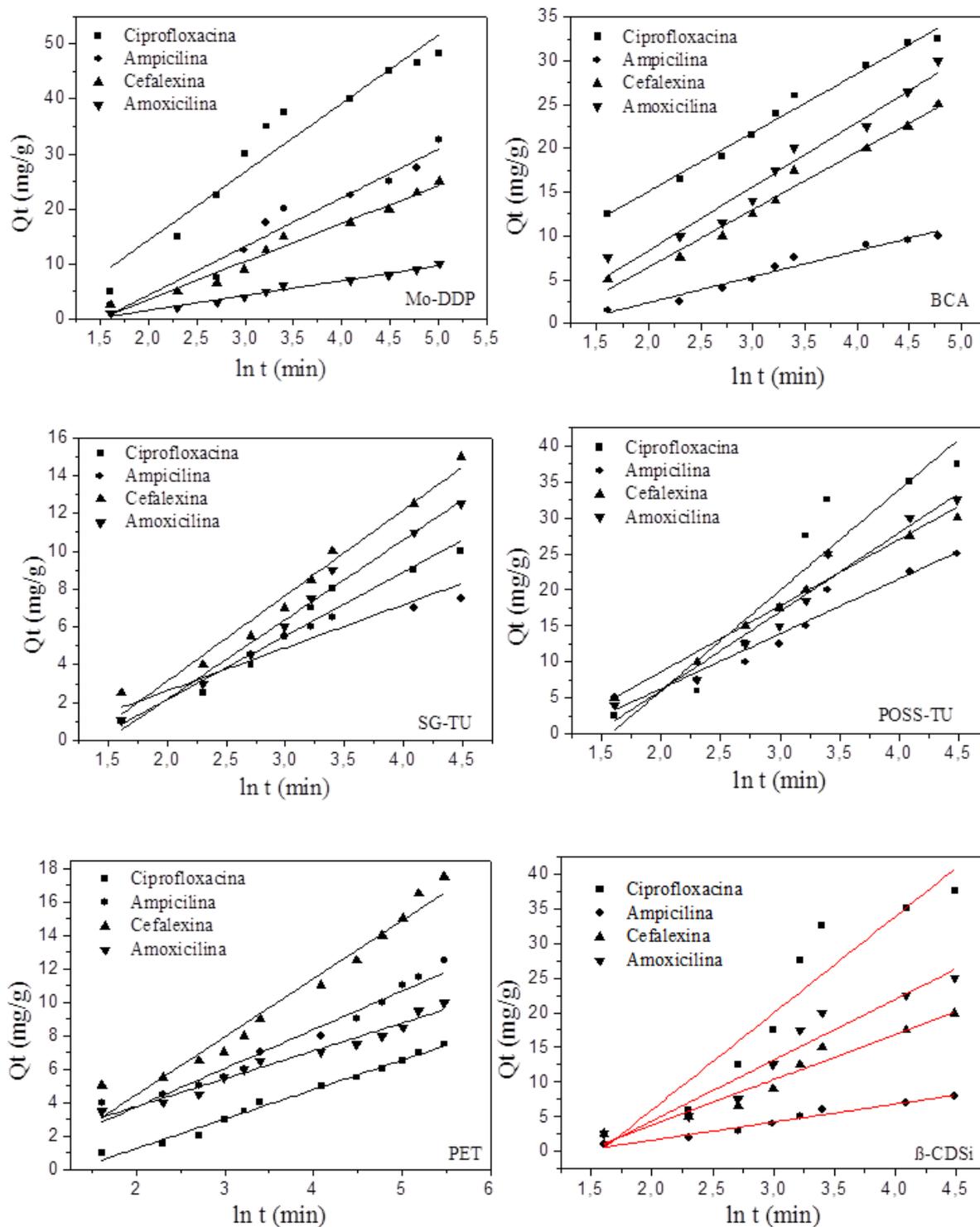
Tabela 19 - Valores dos diferentes parâmetros do modelo cinético Elovich para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Elovich	POSS-TU	α (mg/g min)	0,243	0,421	0,426	0,291
		β (g/mg)	0,071	0,131	0,109	0,091
		R^2	0,8935	0,9413	0,9627	0,9539
	SG-TU	α (mg/g min)	0,607	1,440	0,507	0,696
		β (g/mg)	0,297	0,440	0,221	0,237
		R^2	0,9521	0,9073	0,9695	0,9789
	Mo-DDP	α (mg/g min)	0,470	0,305	0,350	0,714
		β (g/mg)	0,08	0,112	0,145	0,371
		R^2	0,9256	0,9516	0,9718	0,9815
	PET	α (mg/g min)	3,809	3,259	1,137	1,966
		β (g/mg)	0,568	0,433	0,288	0,601
		R^2	0,9858	0,9598	0,9591	0,9669
	BCA	α (mg/g min)	2,091	0,774	0,521	0,584
		β (g/mg)	0,149	0,339	0,152	0,136
		R^2	0,9831	0,9578	0,9774	0,9608
	β -CDSi	α (mg/g min)	2,369	0,752	1,023	1,985
		β (g/mg)	0,456	0,215	0,545	0,658
		R^2	0,9698	0,9239	0,9670	0,9588

Fonte: Elaboração da própria autora.

A equação de Elovich foi proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934, originalmente para descrever cinética de adsorção de gases em sólidos, e tem sido bastante aplicada a processos de biossorção (LIU; LIU, 2008). Recentemente tem sido bastante utilizada para descrever a adsorção de poluentes de soluções aquosas. A equação de Elovich considera que a etapa limitante do processo é a difusão das moléculas e revela comportamentos de quimissorção (HO, 2006).

Figura 59 - Ajuste ao modelo cinético de adsorção de Elovich. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

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) e difusão em filme (Equação 20).

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963), assume que o mecanismo de adsorção ocorre por meio da difusão de moléculas de adsorbato para os poros de material adsorvente (MARTINS et al., 2015).

Os valores dos R^2 e K_d podem ser observados na Tabela 20. A constante de difusão intrapartícula foi obtida por meio do gráfico qt versus $t^{1/2}$. Os gráficos são apresentados na Figura 60.

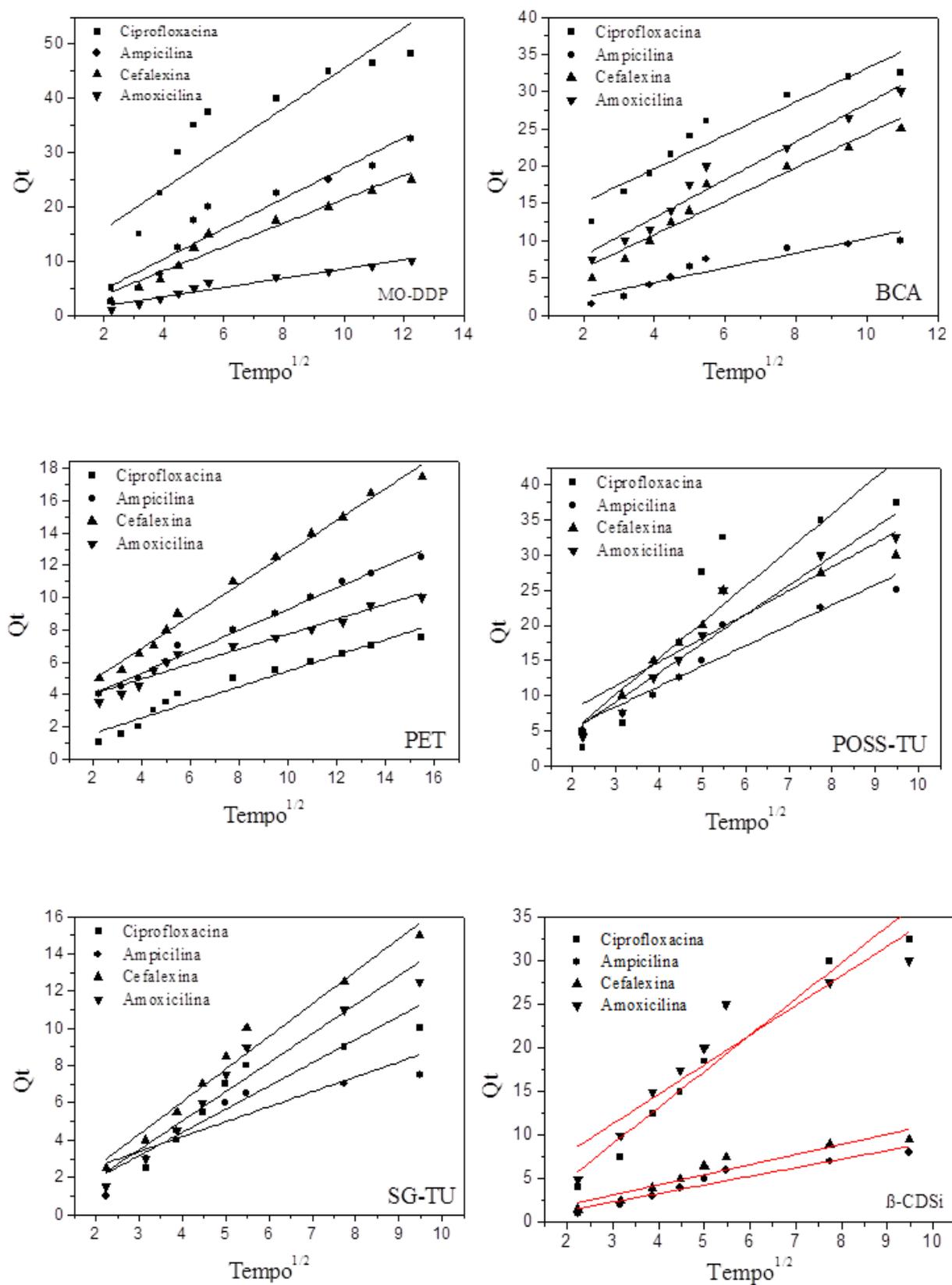
Tabela 20 - Valores dos K_d e R^2 obtidos pelo ajuste ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Difusão Intrapartícula	POSS-TU	K_d (mg/g.min ^{1/2})	5,163	2,902	3,394	4,153
		R^2	0,7999	0,9071	0,8626	0,9133
	SG-TU	K_d (mg/g.min ^{1/2})	1,246	0,802	1,752	1,559
		R^2	0,8535	0,7257	0,9681	0,9315
	Mo-DDP	K_d (mg/g.min ^{1/2})	3,718	2,793	2,202	0,855
		R^2	0,7709	0,8979	0,9434	0,9424
	PET	K_d (mg/g.min ^{1/2})	0,485	0,659	0,991	0,463
		R^2	0,9419	0,9890	0,9903	0,9462
	BCA	K_d (mg/g.min ^{1/2})	2,250	0,986	2,253	2,551
		R^2	0,8947	0,8660	0,9348	0,9560
	β -CDSi	K_d (mg/g.min ^{1/2})	3,524	0,254	0,987	1,254
		R^2	0,9588	0,9658	0,9770	0,9577

Fonte: Elaboração da própria autora.

Como pode ser observado para os sistemas estudados, as curvas lineares de cada composto não passaram na origem e este desvio de origem ou próxima da saturação pode ser devido à diferença na taxa de transferência de massa nas fases inicial e final da adsorção. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade da adsorção, então outros mecanismos de interação devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (AHMAD; KUMAR, 2010a; ALZAYDIEN; MANASREH, 2009; AHMED; THEYDAN, 2012; AHMED; THEYDAN, 2014).

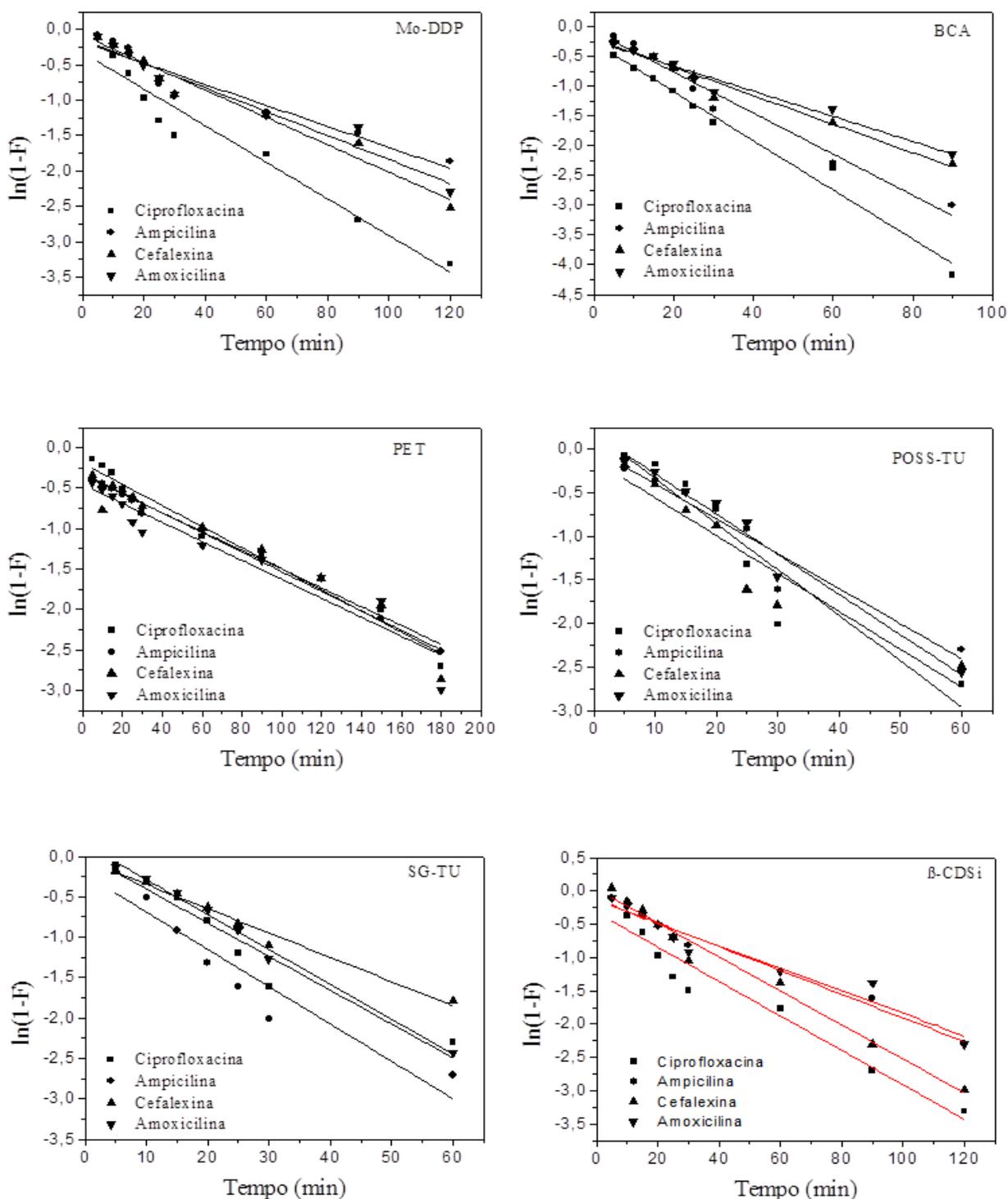
Figura 60 - Ajuste ao modelo cinético de difusão intrapartícula. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

A constante de difusão em filme foi obtida por meio do gráfico $\ln(1-F)$ versus t (min). Os gráficos são apresentados na Figura 61 e os valores dos R^2 e K_{Fd} podem ser observados na Tabela 21.

Figura 61 - Ajuste ao modelo cinético de difusão filme. ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH} = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 21 - Valores dos K_{Fd} e R^2 obtidos pelo ajuste ao modelo cinético de Difusão de filme.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Difusão de Filme	POSS-TU	K_{Fd} (min^{-1})	0,052	0,040	0,043	0,046
		R^2	0,8785	0,9274	0,8788	0,9698
	SG-TU	K_{Fd} (min^{-1})	0,041	0,046	0,030	0,043
		R^2	0,9234	0,8831	0,9796	0,9915
	Mo-DDP	K_{Fd} (min^{-1})	0,025	0,014	0,019	0,016
		R^2	0,9394	0,9045	0,9637	0,9382
	PET	K_{Fd} (min^{-1})	0,013	0,011	0,012	0,011
		R^2	0,9730	0,9877	0,9366	0,9093
	BCA	K_{Fd} (min^{-1})	0,041	0,034	0,024	0,021
		R^2	0,9791	0,9698	0,9651	0,9616
	β -CDSi	K_{Fd} (min^{-1})	0,056	0,008	0,012	0,0286
		R^2	0,9456	0,8858	0,8788	0,9622

Fonte: Elaboração da própria autora.

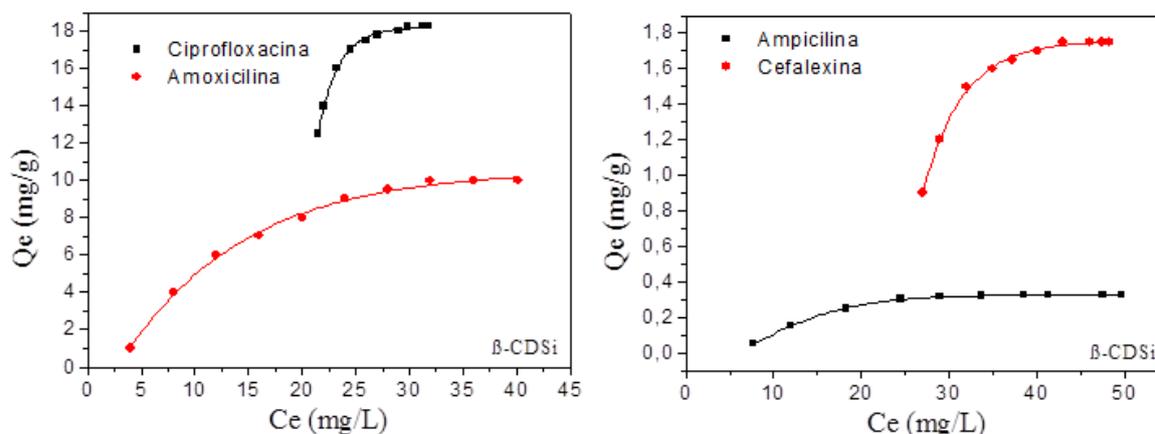
Dois passos principais de transferência de massa são considerados na adsorção de moléculas orgânicas em adsorventes: o transporte de massa na fase líquida (difusão no filme) e transporte de massa intrapartícula (AHMED; THEYDAN, 2013). Os valores altos R^2 para o modelo de difusão de filme, indicam que a difusão de ciprofloxacina em POSS-TU, SG-TU, Mo-DDP, PET e BCA, ampicilina em POSS-TU, SG-TU, Mo-DDP e BCA, cefalexina em POSS-TU, SG-TU, Mo-DDP e BCA, e amoxicilina em POSS-TU, SG-TU, BCA e β -CDSi, é melhor representado por esse modelo. O que nos leva a crer que a transferência de massa dos antibióticos de estudos transferidos através da camada de líquido limite em torno destes adsorventes, é influenciada pela taxa de difusão nas condições selecionadas.

Contudo, a validade do modelo de acordo com a Equação 20, baseia-se na obtenção de uma intersecção no zero para as curvas lineares de $\ln(1-F)$ versus t , e verificou-se que não ocorreu isso nos dados avaliados neste estudo.

5.3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas de acordo com as condições experimentais designadas no item 4.5.4. A Figura 62 ilustra as isotermas obtidas pela variação na quantidade de cada antibiótico adsorvido (Q_e) pelo adsorvente β -CDSi e a Figura 63 pelos adsorventes, BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU e SG-TU em função da concentração da solução do antibiótico em equilíbrio (C_e).

Figura 62 - Isotermas de adsorção dos antibióticos em β -CDSi. ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).

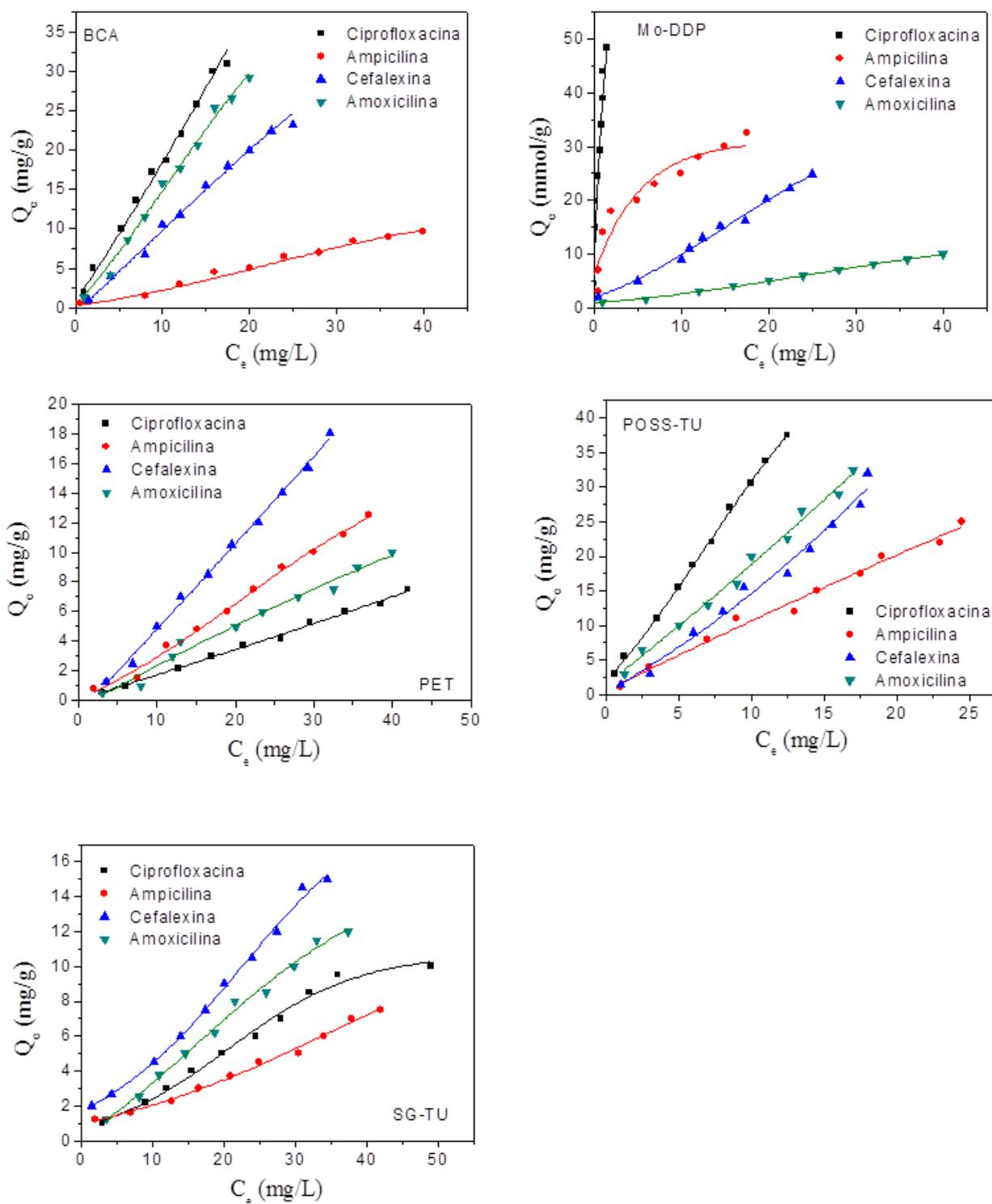


Fonte: Elaboração da própria autora.

Observando as formas das isotermas obtidas, pode-se dizer que as isotermas de AMP, AMX, CPL e CFL em β -CDSi são do tipo favorável e assemelham mais à isoterma do Tipo I (segundo classificação da IUPAC, descrita no item 3.6, Figura 9).

Para os adsoventes BCA, PET e POSS-TU as isotermas dos quatro antibióticos estudados são praticamente lineares e se aproximam da isoterma Tipo II, esse tipo de classificação sugere à formação de multicamadas, em adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes. Já para adsorção de ampicilina em Mo-DDP e ciprofloxacina em SG-TU, as isotermas obtidas se assemelham mais ao Tipo I, apresentam pouco inflexão na curva, atingindo rapidamente o valor máximo de adsorção. A Isoterma tipo I é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Enquanto que para os outros antibióticos as isotermas obtidas usando esses dois adsorventes (Mo-DDP e SG-TU) apresentaram comportamento semelhante ao Tipo II (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC, 1985)

Figura 63 - Isotermas de adsorção dos antibióticos em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU e SG-TU. ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Levando em consideração os valores de Q_e obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção, é possível avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados. Na Tabela 22 são apresentados os valores de Q_e para os casos avaliados neste estudo.

Tabela 22 - Valores de Q_e (mg g^{-1}) máximos obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção.

Antibiótico	Q_e (mg g^{-1}) experimental					
	BCA	PET	Mo-DDP	POSS-TU	SG-TU	β -CDSI
AMX	29,2	10,0	10,0	32,5	12,0	10,2
AMP	9,6	12,5	32,5	24,5	7,5	0,325
CPL	28,0	7,5	48,5	37,5	10,0	18,2
CFL	23,2	18,0	24,9	32,0	15,0	1,75

Fonte: Elaboração da própria autora.

Avaliando os dados pode se dizer que a eficiência de remoção dos antibióticos variou entre os adsorventes usados, o que nos leva a acreditar que adsorção depende muito da interação adsorvente-adsorvato. Para a Amoxicilina a maior remoção obtida foi utilizando POSS-TU ($Q_e = 32,5 \text{ mg g}^{-1}$). A sequência de eficiência de remoção para esse antibiótico segue a seguinte ordem: POSS-TU > BCA > SG-TU > β -CDSI > PET/Mo-DDP.

Para a ampicilina o adsorvente de maior eficiência levando em conta o valor do Q_e foi Mo-DDP ($Q_e = 32,5 \text{ mg g}^{-1}$). A sequência de eficiência de remoção para esse antibiótico segue a seguinte ordem: Mo-DDP > POSS-TU > PET > BCA > SG-TU > β -CDSI.

A Mo-DDP foi o adsorvente que apresentou melhor eficiência de remoção para o antibiótico ciprofloxacina ($Q_e = 48,5 \text{ mg g}^{-1}$). A sequência de eficiência de remoção para esse antibiótico segue a seguinte ordem: Mo-DDP > POSS-TU > BCA > β -CDSI > SG-TU > PET.

A cefalexina apresentou maior adsorção em POSS-TU ($Q_e = 32 \text{ mg g}^{-1}$). A ordem de remoção apresenta a sequência: POSS-TU > Mo-DDP > BCA > PET > SG-TU > β -CDSI.

Os principais parâmetros envolvidos na adsorção podem ser estimados a partir da modelização das isotermas de adsorção. As linearizações por meio desses modelos podem fornecer uma visão sobre o mecanismo de adsorção, propriedades de superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes.

Os dados dos equilíbrios foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduchkevich (D-R).

5.3.5.1 Linearização do modelo de Langmuir

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). A linearização deste modelo matemático fornece, a partir da plotagem de C_e/Q_e em função da concentração em equilíbrio (C_e), da equação 03, o coeficiente linear Q_e , o qual indica a capacidade máxima de adsorção na monocamada e o coeficiente angular b , que é a constante de Langmuir e indica a afinidade do adsorvente pelo adsorvato, no caso deste trabalho, os antibióticos. Os valores de $Q_{e,max}$ e b estão dispostos na Tabela 23.

Tabela 23 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Langmuir	POSS-TU	Q_e^{max} (mg/g)	131,578	86,206	47,846	45,248
		b (L/g)	0,030	0,015	0,044	0,045
		R_L	0,869	0,995	0,988	0,987
		R^2	0,9755	0,9621	0,9655	0,9517
	SG-TU	Q_e^{max} (mg/g)	135,135	125,000	102,040	105,263
		b (L/g)	0,013	0,014	0,017	0,017
		R_L	0,956	0,931	0,917	0,918
		R^2	0,9428	0,9737	0,9786	0,9778
	MO-DDP	Q_e^{max} (mg/g)	51,282	33,003	39,840	16,339
		b (L/g)	3,362	0,546	0,044	0,029
		R_L	0,523	0,871	0,988	0,991
		R^2	0,9724	0,9714	0,9688	0,9599
	PET	Q_e^{max} (mg/g)	16,339	106,383	90,090	120,482
		b (L/g)	0,029	0,017	0,021	0,015
		R_L	0,992	0,995	0,994	0,985
		R^2	0,9206	0,9504	0,9457	0,9215
	BCA	Q_e^{max} (mg/g)	74,191	18,653	13,239	93,720
		b (L/g)	0,036	0,020	0,182	0,019
		R_L	0,846	0,905	0,522	0,909
		R^2	0,9803	0,9723	0,9534	0,9515
	β -CDSi	Q_e^{max} (mg/g)	56,215	5,952	10,587	33,257
		b (L/g)	0,019	0,002	0,008	0,028
		R_L	0,512	0,909	0,714	0,416
		R^2	0,9956	0,9998	0,9967	0,9952

Fonte: Elaboração da própria autora.

Analisando os dados da Tabela 23 é possível notar que os dados experimentais para adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em β -CDSi se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, o que leva a entender que, nestes casos, a adsorção ocorre em monocamadas. Já para os outros casos de estudos o ajuste dos dados experimentais a esse modelo, não foram tão bons, uma

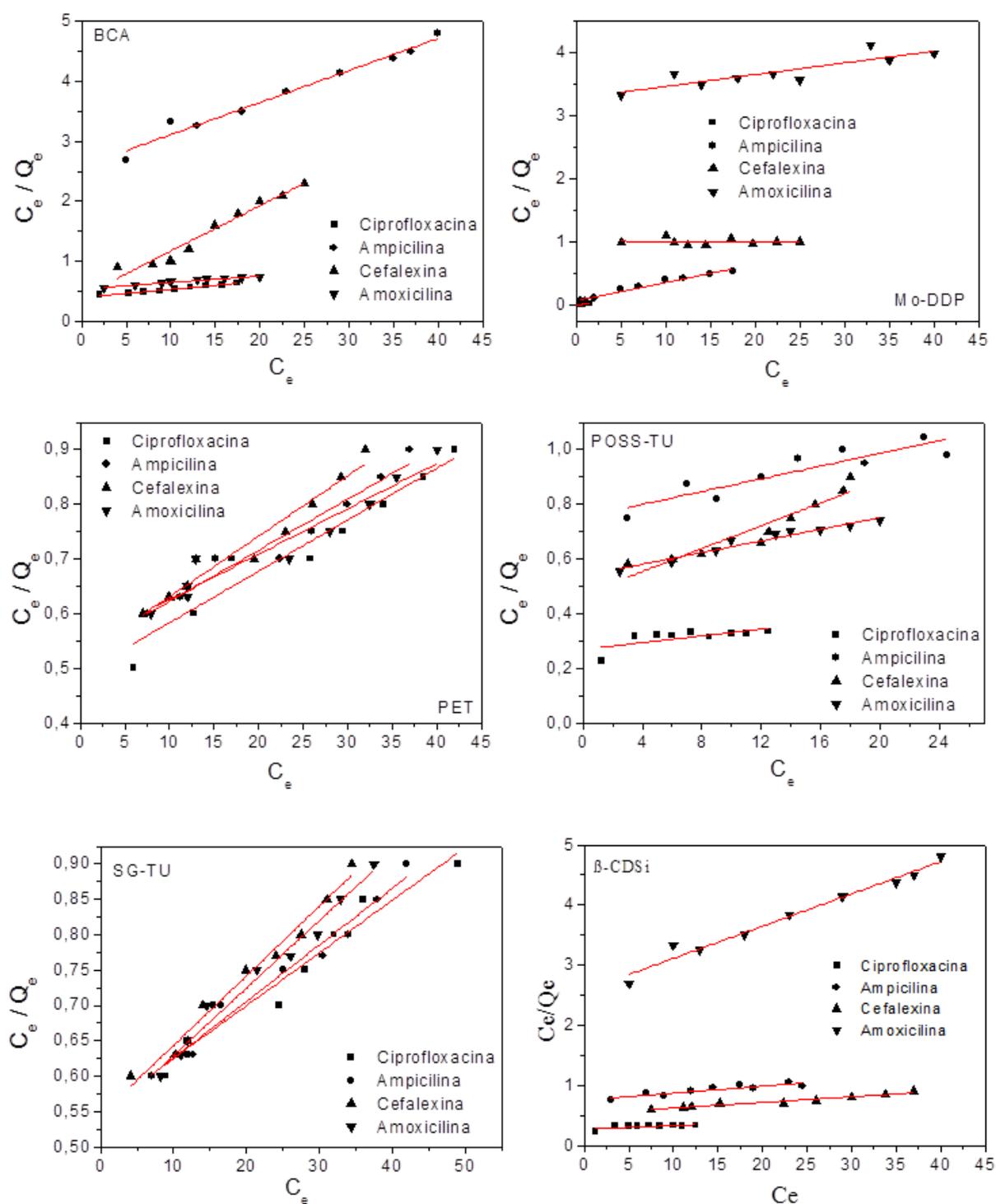
vez que os coeficientes de determinação (R^2) para os quatros antibióticos em todos os outros adsorventes avaliados foram menores que 0,98.

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

Os valores obtidos de RL são todos menores do que 1, desta forma, pode se dizer que a isoterma de adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em Do-DDP, PET, SG-TU, POSS-TU e β -CDSI é favorável.

Na Figura 64 estão ilustrados os ajustes dos dados experimentais ao modelo de Langmuir para os quatros antibióticos nos diferentes adsorventes escolhidos para este estudo.

Figura 64 - Resultados dos ajustes ao Modelo de Langmuir. ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

5.3.5.2 Linearização do modelo de Freundlich

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 adsorvato (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 do antibiótico. Os parâmetros n e K_F obtidos do modelo de Freundlich estão dispostos na Tabela 24. A forma linearizada do modelo de Freundlich, fornece a partir da plotagem de \ln de Q_e em função de \ln de C_e , o valor de n e K_F .

Tabela 24 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Freundlich propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Freundlich	POSS-TU	n (g/L)	0,778	0,731	0,623	0,673
		K_F (mg/g)	1,011	3,026	2,109	2,511
		R^2	0,9973	0,9939	0,9923	0,9939
	SG-TU	n (g/L)	0,979	1,096	0,899	1,027
		K_F (mg/g)	4,216	4,190	3,236	2,708
		R^2	0,9975	0,9924	0,9982	0,9898
	Mo-DDP	n (g/L)	1,250	1,122	0,565	0,674
		K_F (mg/g)	18,636	1,666	10,292	9,002
		R^2	0,9922	0,9916	0,9945	0,9953
	PET	n (g/L)	0,981	0,900	0,922	1,239
		K_F (mg/g)	6,130	4,304	2,427	2,085
		R^2	0,9977	0,9924	0,9979	0,9836
	BCA	n (g/L)	1,158	0,965	0,669	0,563
		K_F (mg/g)	2,590	4,421	4,550	6,573
		R^2	0,9919	0,9903	0,9908	0,9958
	β -CDSi	n (g/L)	1,025	0,02	0,04	0,756
		K_F (mg/g)	2,201	6,251	5,856	4,254
		R^2	0,9899	0,9821	0,9740	0,9799

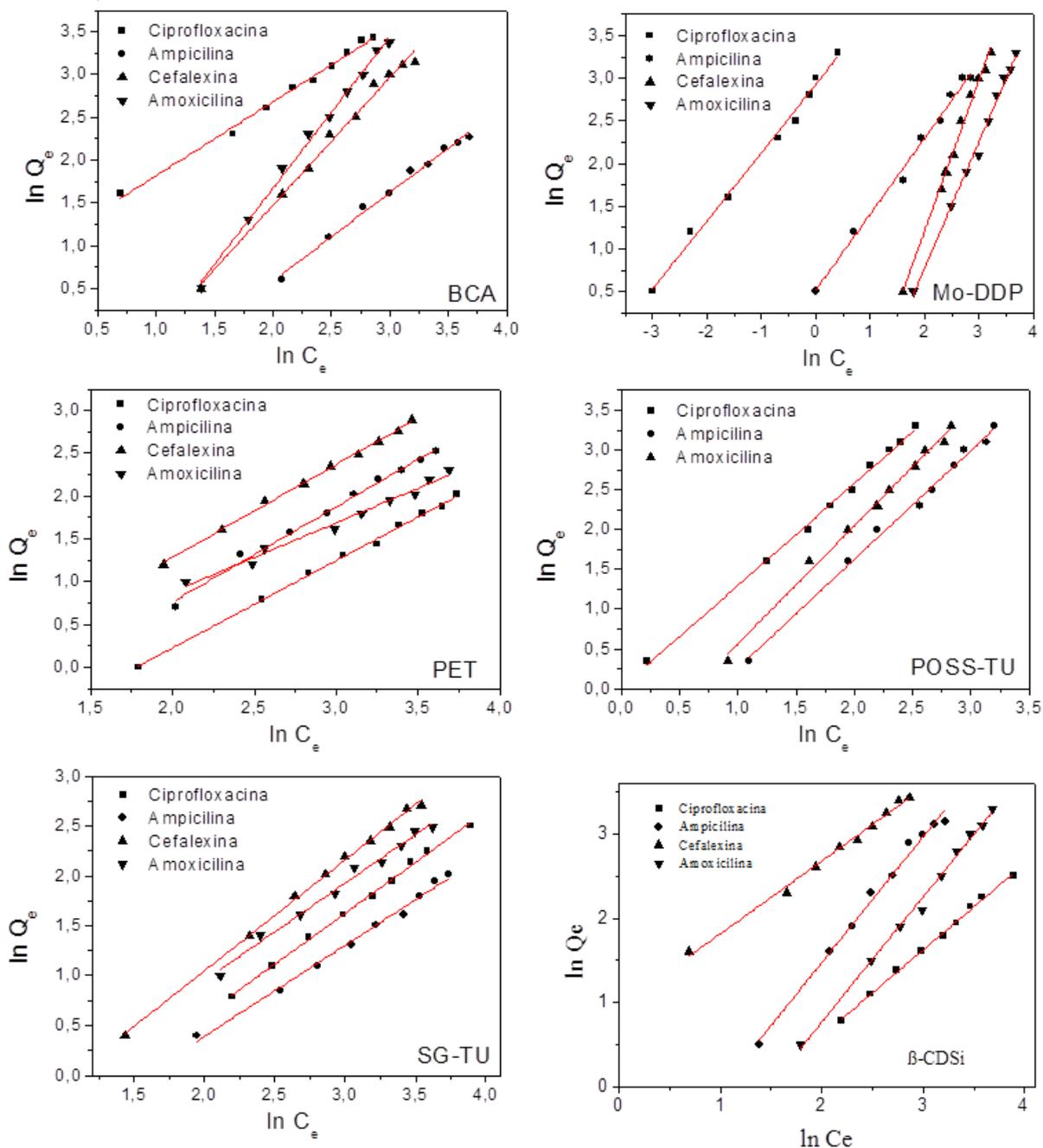
Fonte: Elaboração da própria autora.

O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto a sua energia. Segundo Freitas (2007) e Foo e Hameed (2010), se n é maior que 1, como é o caso para a adsorção dos antibióticos AMP e AMX em SG-TU, para a CPL e AMP em Mo-DDP, para a AMX em PET e também para a CPL em BCA e β -CDSi, significa que a adsorção é favorável, indicando que estes sítios são energeticamente heterogêneos, sendo que provavelmente os sítios altamente energéticos sejam ocupados previamente aos outros menos energéticos. Nos demais casos os valores de n foram menores que 1 indicando que a adsorção pode ter ocorrido principalmente em regiões de sítios mais homogêneos destes adsorventes.

Já o parâmetro K_F indica a capacidade de adsorção, cujo incremento significa um aumento na afinidade do adsorvente pelo adsorvato, e é característico de cada sistema, de acordo com (CHEREMISINOFF 1978 citado por VALENCIA, 2007).

Na Figura 65 estão demonstradas as linearizações que permitiu identificar os parâmetros de adsorção de cada antibiótico sobre os adsorventes estudados.

Figura 65 - Resultados dos ajustes ao Modelo Freundlich. ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

O fator de determinação R^2 se aproximou muito da unidade, provando que os dados de adsorção se ajustaram muito bem ao modelo de Freundlich (exceto para o adsorvente β -CDSi). A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas com materiais

carbonosos. Além disso, este modelo empírico pode ser associado à adsorção em múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea, isto é, descreve uma adsorção não-ideal e reversível, é não restrita à formação da monocamada (FOO; HAMEED, 2010).

Vários autores descrevem o melhor ajuste dos dados de adsorção ao modelo de Freundlich de compostos farmacológicos em diversos adsorventes (LIAO et al., 2013; LIU et al., 2011; MOUSSAVI et al., 2013; OTKER; AKMEHMET-BALCIOGLU, 2005, DOMÍNGUEZ et al., 2011).

5.3.5.3 Linearização do modelo de Temkin

Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de isoterma de Temkin, que é representada pela Equação 7. Na Tabela 25, são expostos os valores dos parâmetros desse modelo.

Tabela 25 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de Temkin propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.

MODELO	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
Temkin	POSS-TU	A (L/mg)	1,349	2,593	3,253	2,416
		B	14,522	8,792	15,385	14,250
		R ²	0,9231	0,9524	0,9450	0,9527
	SG-TU	A (L/mg)	6,595	7,023	4,897	7,352
		B	5,062	3,818	6,959	7,269
		R ²	0,9618	0,9565	0,9332	0,9822
	Mo-DDP	A (L/mg)	23,105	6,998	4,137	5,533
		B	12,357	12,227	12,558	4,497
		R ²	0,9226	0,9580	0,9303	0,9262
	PET	A (L/mg)	5,750	6,719	6,074	6,708
		B	3,273	6,725	9,723	9,773
		R ²	0,9140	0,9653	0,9610	0,9657
	BCA	A (L/mg)	2,026	5,132	3,600	3,471
		B	12,342	9,663	14,586	15,729
		R ²	0,9651	0,9790	0,9394	0,9705
	β-CDSi	A (L/mg)	3,652	2,214	2,987	3,548
		B	15,221	1,254	2,235	8,652
		R ²	0,9560	0,9652	0,9477	0,9722

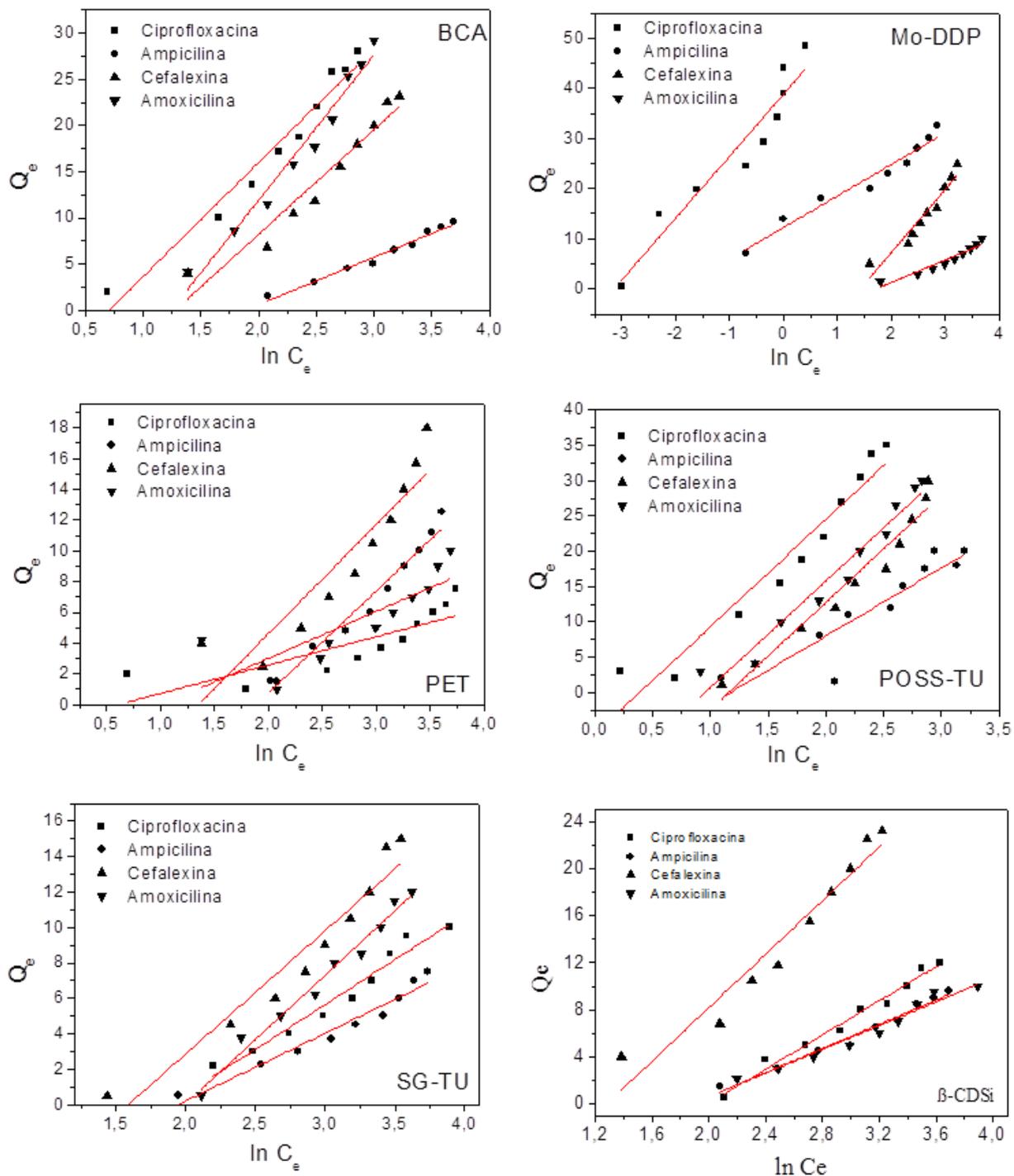
Fonte: Elaboração da própria autora.

Os valores de R² indicam que o modelo de Temkin se ajustou melhor do que o modelo de Langmuir nos processos de adsorção para a AMX em SG-TU, AMP e CFL em Mo-DDP e AMP e AMX em BCA.

A Figura 66 representa os gráficos de ln Ce versus Qe para cada um dos quatro antibióticos estudados neste trabalho, aplicando-se regressão linear aos dados experimentais,

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

Figura 66 - Resultados dos ajustes ao Modelo de Temkin. ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

5.3.5.4 Linearização do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Com o intuito de distinguir adsorção física (fisissorção) de 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).

Este modelo é geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição Gaussiana de energia sobre a superfície heterogênea e aplicada para distinguir a adsorção física e química, por meio do parâmetro B_1 , obtido na plotagem dos dados experimentais na equação linearizada do modelo D-R (equação 8) e aplicada a equação 10 para obter o parâmetro E (KJ mol^{-1}).

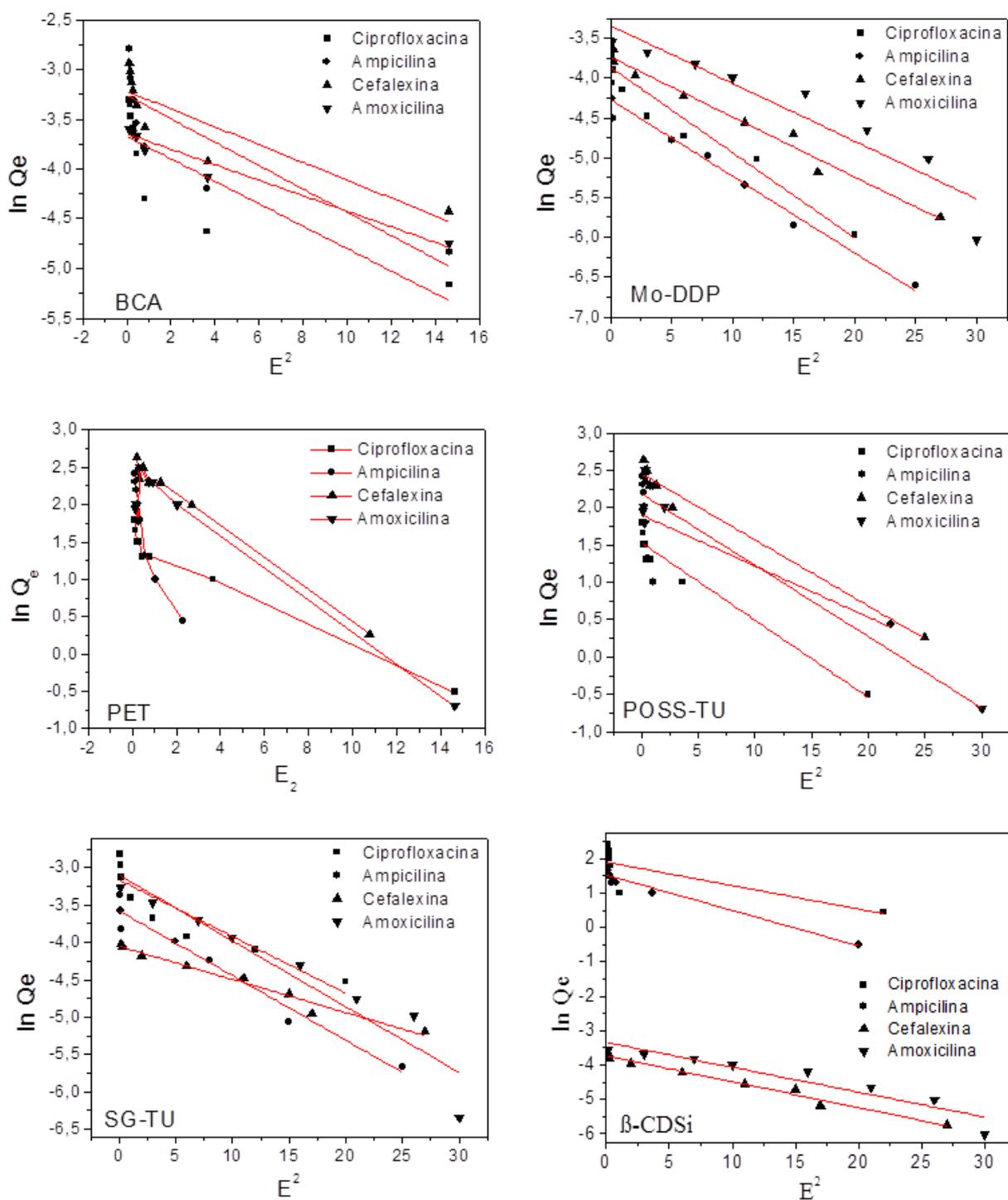
Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos dos adsorventes devem estar livres para aceitar o adsorvato (antibióticos). Basicamente dois tipos de interação podem ocorrer entre o adsorvente e o adsorvato; interações físicas ou químicas, a distinção entre ambas se dá pela energia de adsorção.

Os dados obtidos foram demonstrados na Tabela 26 e as linearizações das isotermas utilizando o modelo D-R estão representadas na Figura 67.

Tabela 26 - Valores dos parâmetros do modelo de isoterma de D-R propostos para sistema de adsorção dos antibióticos de estudo em diferentes adsorventes.

MODELOS	Adsorventes	Parâmetros	Ciprofloxacina	Ampicilina	Cefalexina	Amoxicilina
D-R	POSS-TU	Q_e^{\max} (mg/g)	43,658	29,658	36,025	38,256
		B_1	4,852	2,051	2,017	2,895
		E (Kj/mol)	0,145	0,243	0,350	0,244
		R^2	0,9568	0,9741	0,9588	0,9633
	SG-TU	Q_e^{\max} (mg/g)	12,258	8,365	16,321	6,325
		B_1	2,258	3,852	5,362	0,258
		E (Kj/mol)	0,313	0,183	0,131	2,740
		R^2	0,9699	0,9685	0,9652	0,9588
	Mo-DDP	Q_e^{\max} (mg/g)	59,221	48,258	23,251	5,369
		B_1	5,563	3,521	1,550	0,222
		E (Kj/mol)	0,127	0,200	0,456	3,214
		R^2	0,9388	0,9455	0,9652	0,9582
	PET	Q_e^{\max} (mg/g)	5,212	8,362	14,426	12,335
		B_1	0,150	0,524	0,763	0,602
		E (Kj/mol)	4,714	1,349	0,926	1,174
		R^2	0,9156	0,9216	0,9206	0,9366
	BCA	Q_e^{\max} (mg/g)	28,365	4,592	20,369	26,222
		B_1	1,120	0,121	0,999	2,258
		E (Kj/mol)	0,631	5,843	0,707	0,313
		R^2	0,9522	0,9236	0,9548	0,9358
β -CDSi	Q_e^{\max} (mg/g)	25,365	0,632	3,587	18,214	
	B_1	1,002	5,321	4,512	0,896	
	E (Kj/mol)	0,705	0,132	0,156	0,789	
	R^2	0,9487	0,0856	0,9654	0,9777	

Figura 67 - Resultados dos ajustes ao Modelo D-R ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL e $pH = 6,0$).



Fonte: Elaboração da própria autora.

A obtenção dos coeficientes de determinação R^2 foi menor que os obtidos pela aplicação da isoterma de Freundlich, o que nos permite observar que os dados experimentais não se ajustaram muito bem a este modelo.

De acordo com Ahmad e Kumar (2010), 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, em quanto que para E menor que 8 KJ/mol o processo de adsorção físico predomina, já que a fissorção envolve ligações mais fracas. Os valores de E obtidos para a adsorção de AMX, AMP, CPL e CFL em Mo-DDP, SG-TU, POSS-TU, PET, BCA e β -CDSi foram menores que 8 kJ mol⁻¹. O que sugere, portanto, que a adsorção de tais antibióticos em nos adsorventes utilizados neste estudo é influenciada por forças físicas.

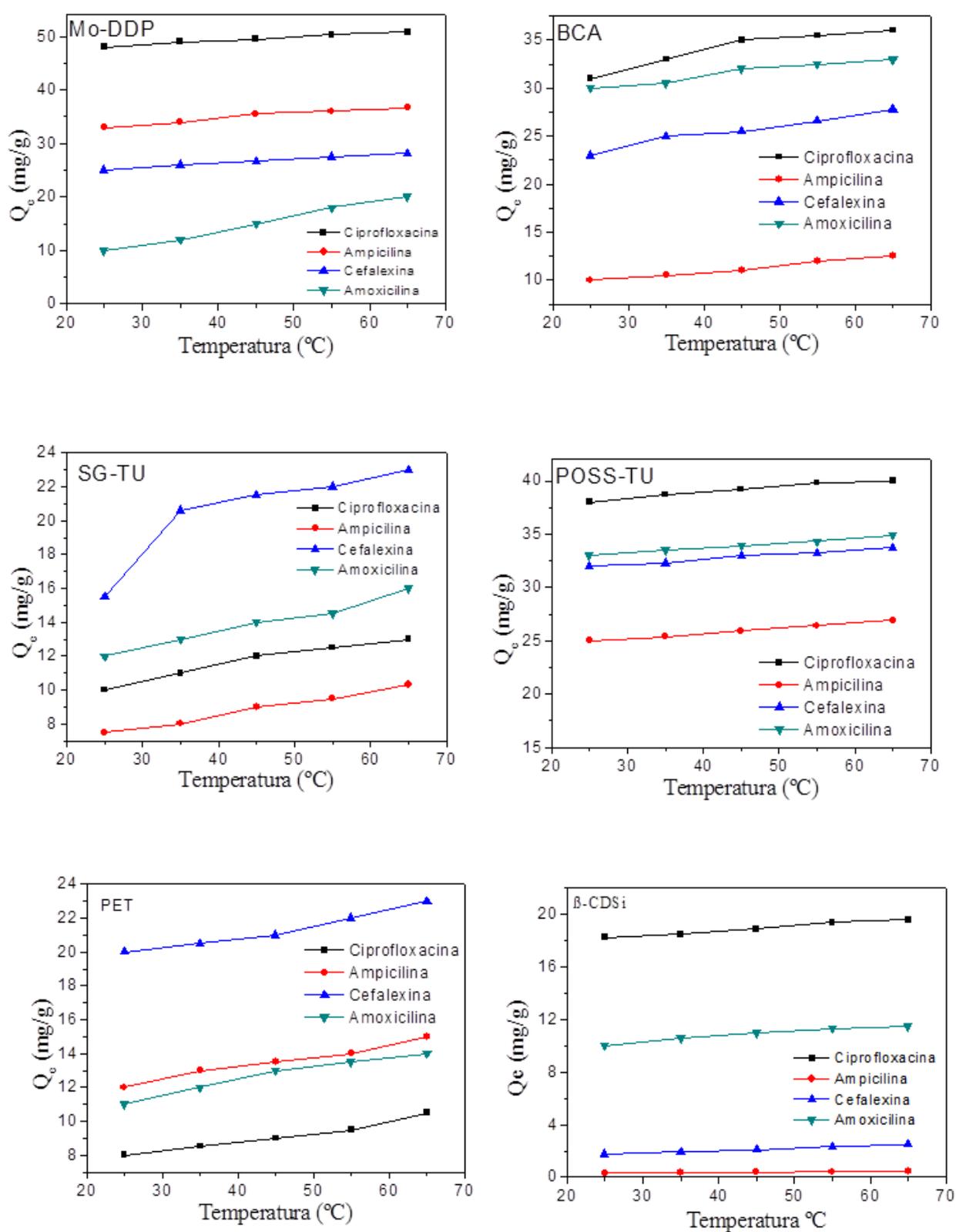
5.3.6 Parâmetros termodinâmicos

Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados experimentos em cinco temperaturas distintas (25, 35, 45, 55 e 65°C), como descrito no item 4.5.5. O efeito da temperatura sobre o processo de adsorção pode ser observado na Figura 68.

É possível perceber que o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura na faixa avaliada, mesmo que em alguns casos esse efeito foi pouco expressivo, o que demonstra que a adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU, SG-TU e β -CDSi trata-se de 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.

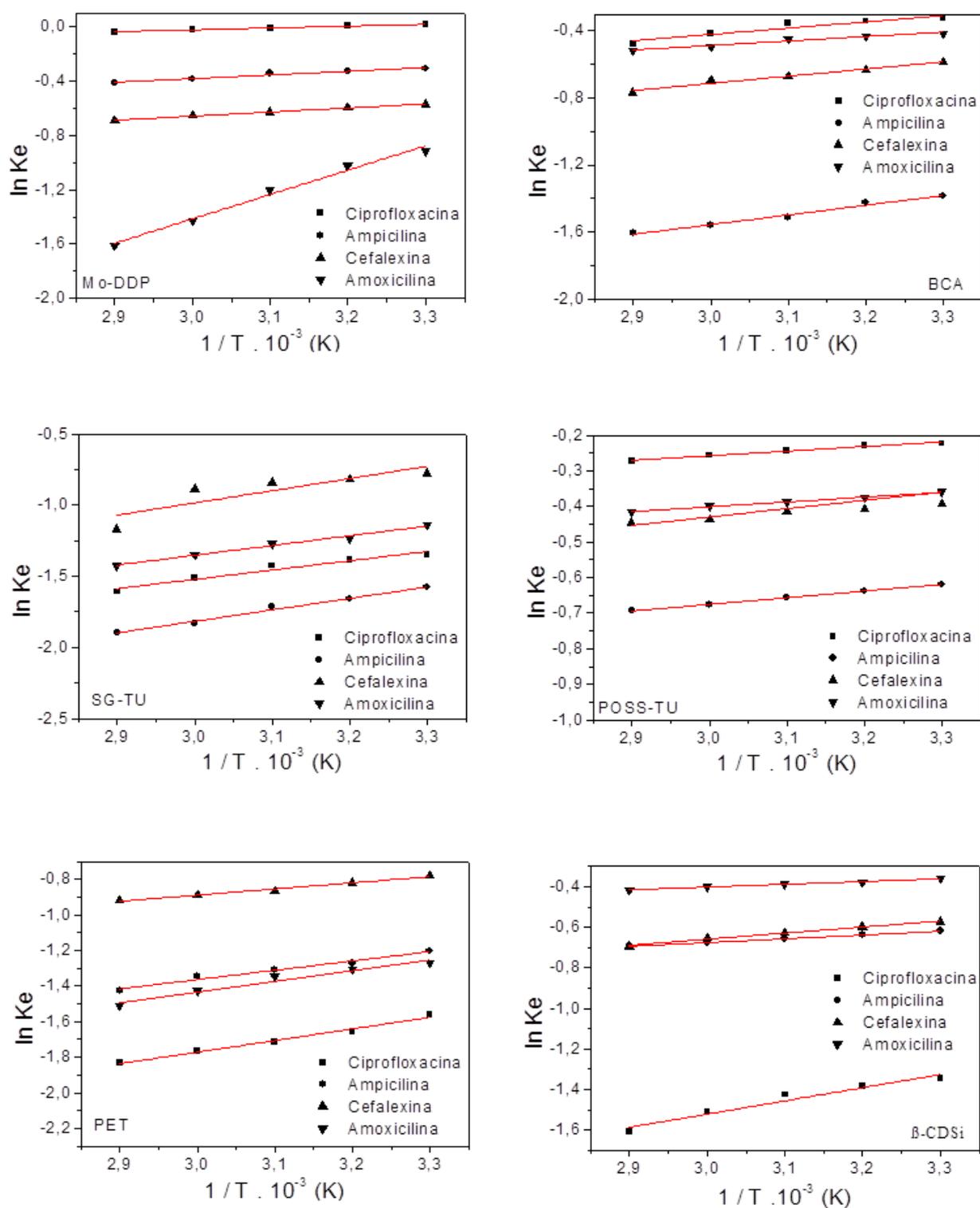
Figura 69 ilustra os gráficos de Van't Hoff e as Tabelas 27, 28, 29, 30, 31 e 32 apresentam os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS , obtidos dos valores da inclinação e da interseção do gráfico $\ln K_e$ versus $1/T$ respectivamente e os valores de ΔG calculados a partir dos dois, para as adsorções usando BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU, SG-TU e β -CDSi, nesta ordem.

Figura 68 - Efeito da temperatura no processo de adsorção dos antibióticos sobre os adsorventes.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 69 - Gráficos de VAN'T HOFF para a adsorção dos antibióticos em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU, SG-TU e β -CDSi ($m_{ads} = 100$ mg, $v = 100$ mL, $C_0 = 50$ mL L⁻¹ e pH = 6,0).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 27 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em BCA.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>BCA</i>				
Ciprofloxacina	25	-3,812	12,804	3,101
	35	-3,940		
	45	-4,068		
	55	-4,196		
	65	-4,324		
Ampicilina	25	-8,146	27,353	4,813
	35	-8,419		
	45	-8,693		
	55	-8,966		
	65	-9,240		
Cefalexina	25	-4,960	16,657	3,575
	35	-5,126		
	45	-5,293		
	55	-5,459		
	65	-5,626		
Amoxicilina	25	-3,180	10,681	2,211
	35	-3,287		
	45	-3,394		
	55	-3,501		
	65	-3,607		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 28 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em Mo-DDP.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>MO-DDP</i>				
Ciprofloxacina	25	-1,060	3,562	1,122
	35	-1,095		
	45	-1,131		
	55	-1,167		
	65	-1,202		
Ampicilina	25	-2,945	9,891	2,236
	35	-3,044		
	45	-3,143		
	55	-3,242		
	65	-3,341		
Cefalexina	25	-3,842	12,904	2,477
	35	-3,971		
	45	-4,100		
	55	-4,230		
	65	-4,359		
Amoxicilina	25	-16,808	56,455	14,898
	35	-17,373		
	45	-17,937		
	55	-18,502		
	65	-19,066		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 29 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em PET.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>PET</i>				
Ciprofloxacina	25	-9,230	30,994	5,420
	35	-9,540		
	45	-9,850		
	55	-10,160		
	65	-10,470		
Ampicilina	25	-7,262	24,384	4,348
	35	-7,505		
	45	-7,749		
	55	-7,993		
	65	-8,237		
Cefalexina	25	-4,763	15,996	2,868
	35	-4,923		
	45	-5,083		
	55	-5,243		
	65	-5,403		
Amoxicilina	25	-8,022	26,937	5,005
	35	-8,291		
	45	-8,560		
	55	-8,830		
	65	-9,099		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 30 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em POSS-TU.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>POSS-TU</i>				
Ciprofloxacina	25	-1,603	5,385	1,080
	35	-1,657		
	45	-1,711		
	55	-1,765		
	65	-1,819		
Ampicilina	25	-3,061	10,280	1,554
	35	-3,164		
	45	-3,267		
	55	-3,370		
	65	-3,473		
Cefalexina	25	-2,801	9,409	1,945
	35	-2,896		
	45	-2,990		
	55	-3,084		
	65	-3,178		
Amoxicilina	25	-2,003	6,727	1,130
	35	-2,070		
	45	-2,138		
	55	-2,205		
	65	-2,272		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 31 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em SG-TU.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>SG-TU</i>				
Ciprofloxacina	25	-8,610	28,914	5,420
	35	-8,900		
	45	-9,189		
	55	-9,479		
	65	-9,767		
Ampicilina	25	-10,501	35,261	6,717
	35	-10,853		
	45	-11,206		
	55	-11,558		
	65	-11,911		
Cefalexina	25	-8,794	29,537	7,116
	35	-9,090		
	45	-9,385		
	55	-9,681		
	65	-9,976		
Amoxicilina	25	-8,445	28,359	5,703
	35	-8,728		
	45	-9,012		
	55	-9,293		
	65	-9,579		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 32 - Parâmetros Termodinâmicos de adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em β CDSi.

Antibióticos	Temperatura (°C)	ΔG (Kj/mol)	ΔS (j/mol k ⁻¹)	ΔH (Kj/mol)
<i>β-CDSi</i>				
Ciprofloxacina	25	-2,446	8,215	2,012
	35	-2,528		
	45	-2,610		
	55	-2,692		
	65	-2,774		
Ampicilina	25	-10,796	36,255	7,553
	35	-11,158		
	45	-11,521		
	55	-11,884		
	65	-12,246		
Cefalexina	25	-7,530	25,287	5,475
	35	-7,782		
	45	-8,035		
	55	-8,288		
	65	-8,541		
Amoxicilina	25	-2,763	9,281	2,123
	35	-2,856		
	45	-2,949		
	55	-3,042		
	65	-3,134		

Fonte: Elaboração da própria autora.

Os parâmetros termodinâmicos apresentados nas Tabelas 27, 28, 29, 30, 31 e 32, mostram que o comportamento dos quatro antibióticos foi muito semelhante para todos os adsorventes avaliados.

A energia livre de Gibbs denota a espontaneidade do processo adsorptivo. Os valores negativos de ΔG obtidos indicam que a adsorção de CPL, AMP, CFL e AMX em BCA, Mo-DDP, PET, POSS-TU, SG-TU e β -CDSi é favorável e espontânea em todas as temperaturas estudadas neste trabalho. O aumento dos valores ΔG com o aumento da temperatura mostra um aumento na viabilidade de adsorção, a temperaturas mais elevadas. Isto pode ser devido à dilatação do adsorvente a uma temperatura elevada, resultando em poros mais largo e consequentemente, maior a difusão de moléculas dos antibióticos (AHMED; THEYDAN, 2014).

Os valores positivos de ΔH confirmam que o processo de adsorção para os sistemas de estudo é endotérmico, corroborando o comportamento observado na Figura 70, onde é possível notar uma elevação na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura. Resultado semelhante foi reportado por Ahmed e Theydan (2014), que mostraram natureza endotérmica para adsorção de CPL em carvão ativado preparado a partir de vagens de sementes. Silva (2012), em seu estudo sobre adsorção dos antibióticos CPL, AMP, CFL e AMX em carvão ativado produzido a partir de casca de coco da bahia, relatou que o processo de adsorção apresentou natureza endotérmica. Há muitos estudos na literatura que relatam caráter endotérmico de processos de adsorções de compostos farmacológicos em diferentes adsorventes, como por exemplo: zeólitas, sílicas, carvão ativado e grafeno. (OTKER; AKMEHMET-BALCIOGLU, 2005; CHAO et al., 2014; BLASIOLI et al., 2014; SURIYANON; PUNYAPALAKUL; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2013).

Os valores de ΔH baixo ($< 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicam que as interações entre adsorvente e adsorvato são provavelmente físicas (AHMAD; KUMAR, 2010a; GERÇEL et al., 2007; OHE et al., 2003 citado por FERNANDES, 2008). Os valores positivos de ΔS sugerem o aumento da desordem na interface sólido/fluido durante a adsorção dos antibióticos sobre os adsorventes, originada de algumas mudanças estruturais em ambos.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM REGIME CONTÍNUO

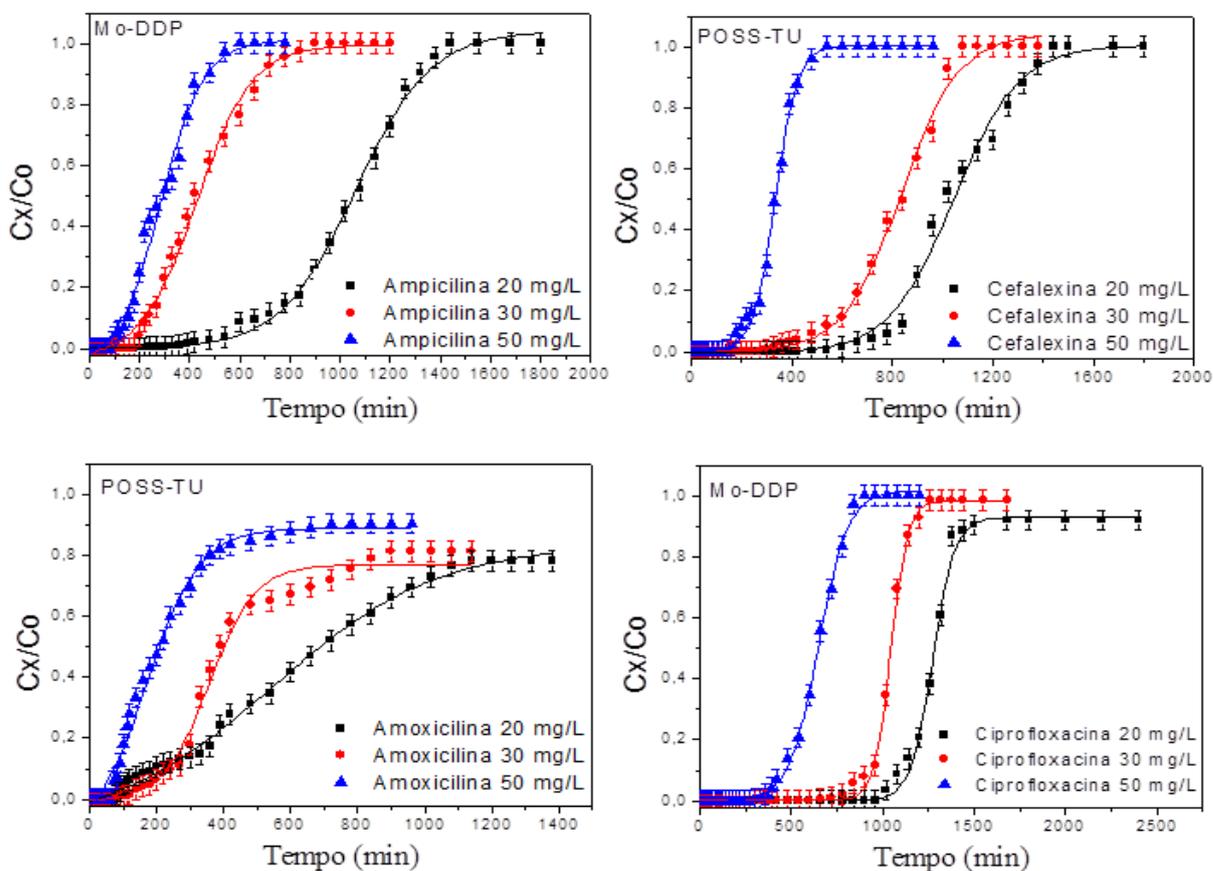
Os parâmetros experimentais referentes aos ensaios de adsorção em regime contínuo (coluna) foram determinados de acordo com os procedimentos descrito no item 4.6.

Os adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção em regime contínuo foram escolhidos com base no Q_e obtido nos ensaios de adsorção em batelada, levando em consideração esse parâmetro, o POSS-TU mostrou-se mais eficaz para remoção de amoxicilina e cefalexina, enquanto que para ampicilina e ciprofloxacina a Mo-DDP apresentou maior remoção.

5.4.1 Efeito da concentração da solução

Para estudar o efeito da concentração inicial na adsorção de amoxicilina-POSS-TU, ampicilina-Mo-DDP, cefalexina-POSS-TU e ciprofloxacina-Mo-DDP, foram realizados três ensaios com diferentes concentrações de antibióticos (20, 30 e 50 mg L⁻¹), mantendo constante o fluxo (3 mL min⁻¹) e a massa de adsorvente (1,5 g). Os resultados relativos ao efeito da concentração inicial da solução de antibióticos sobre a curva de breakthrough são apresentados na Figura 70 e na Tabela 33.

Figura 70 - Curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais de ampicilina, cefalexina, amoxicilina e ciprofloxacina.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Observa-se que as curvas para os sistemas têm forma semelhante, embora a ruptura ocorreu mais rapidamente a alta concentração de antibióticos. A mudança na concentração inicial dos antibióticos tem um efeito significativo sobre de breakthrough, tal como ilustrado na Figura 70. Quanto maior a concentração de alimentação inicial, mais acentuada é a inclinação da curva e menor é o tempo de ruptura e tempo de exaustão. Estes resultados demonstram que a alteração do gradiente de concentração afeta a taxa de saturação e o tempo de ponto de ruptura. De acordo com Li et al. (2011) e Goel et al. (2005), isto pode ser explicado pelo fato de que um gradiente de concentração mais baixo causa um transporte mais lento devido a uma diminuição do coeficiente de difusão ou diminuição do coeficiente de transferência de massa.

Na Tabela 33 encontram-se os parâmetros experimentais: Concentração do adsorvato adsorvido (C_{ad}), Volume do efluente alimentado (V_{ef}), Quantidade total de adsorvato na coluna (qt), massa total de adsorvato alimentada na coluna (mt), porcentagem de remoção ($R\%$), Capacidade da coluna (q_e), altura da zona de transferência de massa (HMTZ) e taxa do movimento da zona de transferência de massa (RMTZ).

Tabela 33 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação da concentração inicial da solução.

Antibióticos	Concentração (mg/L)	C_{ad} (mg/L)	V_{ef} (mL)	qt (mg)	mt (mg)	R (%)	q_e (mg/g)	HMTZ (cm)	RMTZ (cm/min)
CPL	20	19,306	5040	97,30	33399,67	96,43	64,87	3,79	0,005
AMP	20	19,93	4320	78,97	28301,88	97,38	52,65	0,677	0,00070
AMX	20	19,68	3240	63,79	27180,36	84,96	42,53	0,344	0,00035
CFL	20	19,80	4320	28,52	10004,25	98,92	19,01	1,31	0,0035
CPL	30	29,93	3780	107,75	37574,63	94,92	71,83	3,50	0,0053
AMP	30	28,749	2700	67,27	26415,09	88,88	44,85	1,32	0,0023
AMX	30	29,77	2700	75,02	27624,24	98,31	50,01	0,51	0,0007
CFL	30	29,70	3240	73,89	31888,56	98,90	49,26	1,44	0,002
CPL	50	47,23	2700	119,01	41749,59	94,35	79,34	2,13	0,004
AMP	50	48,750	1800	82,51	28930,81	99,53	55,01	0,80	0,0017
AMX	50	47,09	2160	93,23	36174,60	93,30	62,15	0,51	0,0008
CFL	50	49,77	1620	79,72	66695,04	99,44	53,15	1,87	0,0015

Fonte: Elaboração da própria autora.

Tal como indicado na Tabela 33, o volume tratado diminui com o aumento da concentração. Segundo Stephen et al. (2005), para uma mesma quantidade de adsorvente, quanto maior for o concentração da solução, menor será o volume do efluente tratado. Deve ser notado o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de antibióticos no afluente. Isto pode ser explicado pelo fato de que o maior gradiente de

concentração levou a uma transferência de massa mais rápida, devido ao aumento do coeficiente de difusão de superfície (LIAO et al., 2013).

O modelo de Thomas é um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito fixo (AKSU; GÖNEN, 2004). O modelo relaciona a concentração adimensional (c/c_0) com o volume de solução tratada e o tempo de operação. Os valores de k_{Th} e q_0 podem ser determinados a partir do gráfico $\ln(C_0/C_x - 1)$ em função de t (min). Uma regressão linear foi então efetuada em cada conjunto de dados t para determinar os coeficientes de inclinação e interceptação.

Na Tabela 34 estão listados os parâmetros obtidos do ajuste do modelo de Thomas para as três concentrações investigadas, e nas Figuras 73 e 74 (apêndice A) estão ilustrados os ajustes dos dados ao modelo de Thomas para as concentrações iniciais estudadas.

Tabela 34 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da concentração inicial.

Antibióticos	Concentração mg L ⁻¹	Massa (g)	Fluxo (mL min ⁻¹)	K _{Th} (mL/min.mg)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
Amoxicilina	20	1,5	3,0	2,14 x 10 ⁻⁴	27,31	0,977
	30			1,89 x 10 ⁻⁴	30,56	0,778
	50			1,52 x 10 ⁻⁴	42,11	0,887
Ampicilina	20	1,5	3,0	3,32 x 10 ⁻⁴	40,81	0,993
	30			2,85 x 10 ⁻⁴	32,85	0,977
	50			2,23 x 10 ⁻⁴	39,52	0,973
Cefalexina	20	1,5	3,0	1,09 x 10 ⁻³	13,51	0,997
	30			0,80 x 10 ⁻³	45,25	0,975
	50			0,50 x 10 ⁻³	90,22	0,998
Ciprofloxacina	20	1,5	3,0	4,31 x 10 ⁻⁴	54,67	0,962
	30			3,25 x 10 ⁻⁴	61,25	0,962
	50			3,02 x 10 ⁻⁴	68,95	0,999

Fonte: Elaboração da própria autora.

A partir da Tabela 34, verifica-se que os valores de coeficientes determinação (R²) foram mais próximos da unidade para os sistemas com concentração inicial de antibióticos cefalexina e ciprofloxacina igual a 50 mg L⁻¹. Já para os antibióticos amoxicilina e ampicilina o modelo de Thomas representa melhor os dados para concentração igual a 20 mg L⁻¹.

Para amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina houve uma diminuição da K_{Th} e aumento da q₀ com o aumento da concentração. Quanto maior a concentração, maior a carga da solução, aumentando assim a transferência de massa (transferência de soluto da fase líquida para a fase sólida) e força motriz (diferença entre a concentração de soluto na fase sólida e a concentração de soluto na fase líquida), dando origem a um aumento da capacidade

de adsorção. No entanto o mesmo resultado não foi obtido para ampicilina, neste caso houve, mesmo que pequena, uma diminuição da q_0 .

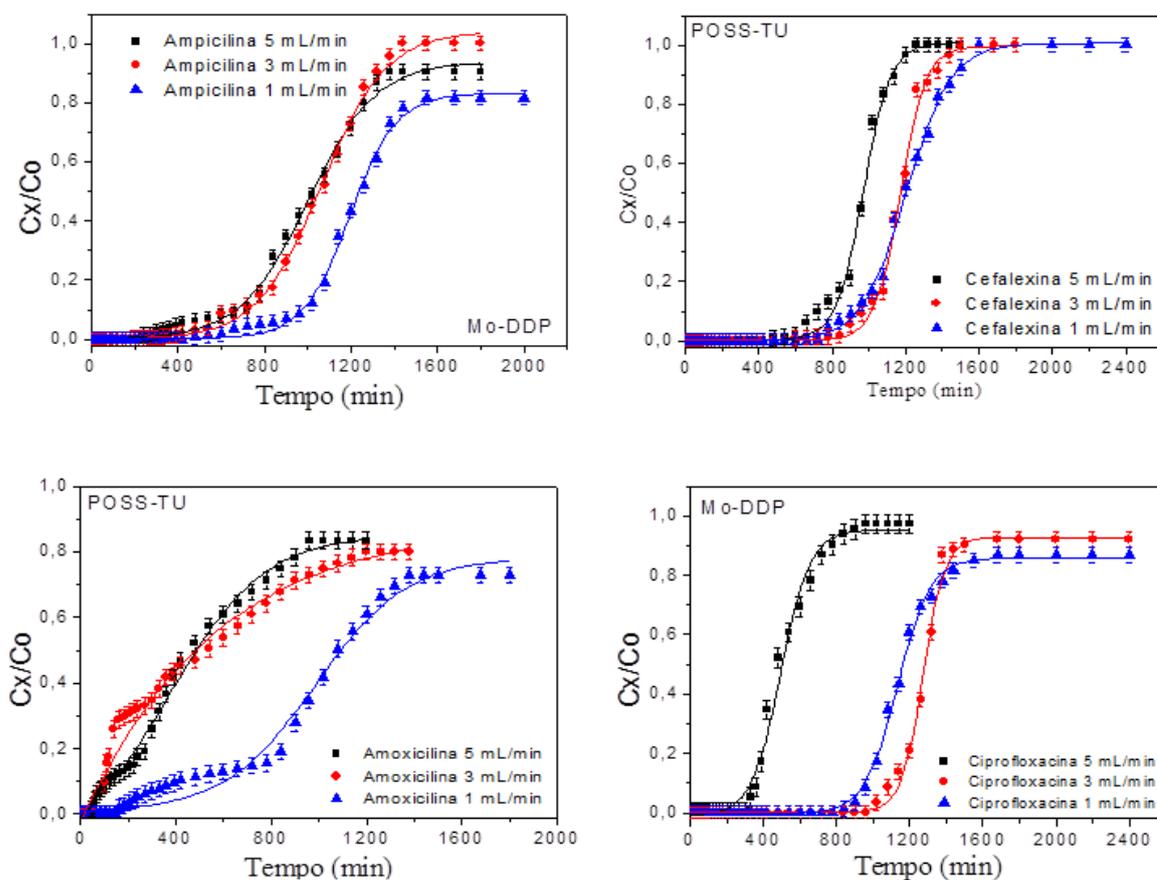
Os dados na Tabela 34, também mostraram uma diferença pequena entre os valores experimentais e teóricos da capacidade da coluna obtidos em todas as concentrações de ciprofloxacina estudados.

De acordo com Aksu e Gönen (2004) e Ahmad e Hameed (2010a), o modelo Thomas é adequado para os processos de adsorção em que as difusões externas e internas não são o passo limitante.

5.4.2 Efeito da taxa de fluxo

A influência da vazão sobre a adsorção dos antibióticos em Mo-DDP e POSS-TU foi investigado a 1,0; 3,0 e 5,0 mL min⁻¹, mantendo-se constante a concentração inicial da solução em 20 mg L⁻¹ e a massa de adsorvente de 1,5 g. As curvas de rupturas experimentais são apresentadas na Figura 71 e os parâmetros obtidos estão descritos na Tabela 35.

Figura 71 - Curvas de ruptura para diferentes taxa de fluxo de efluente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tal como indica a Figura 71, o tempo de ruptura e o tempo de saturação aumentaram com a diminuição da taxa de fluxo. O uso de altas taxas de fluxo reduz o tempo de contato do antibiótico com adsorvente, levando a uma ruptura precoce. Esse fenômeno pode ser devido a um aumento da taxa de transferência de massa que se dá com o aumento da taxa de fluxo, conduzindo a uma rápida saturação do material adsorvente. Li, W. *et al.* (2011) avaliaram a influência da taxa de fluxo na adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho reativo em colunas de carvão ativado preparado a partir de lodo de esgoto de fábrica de papel e relataram resultados semelhantes aos obtidos neste estudo.

Tabela 35 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação do fluxo de alimentação (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).

Antibióticos	Fluxo mg/min	C _{ad} (mg/L)	V _{ef} (mL)	qt (mg)	mt (mg)	R (%)	q _e (mg/g)	HMTZ (cm)	RMTZ (cm/min)
CPL	1,0	19,72	1680	33,13	11928,45	91,93	22,09	3,85	0,0045
AMP	1,0	18,85	1440	27,14	10062,89	94,13	18,09	1,92	0,0016
AMX	1,0	19,65	1320	25,94	11073,48	84,80	17,29	0,56	0,00054
CFL	1,0	19,10	1500	28,65	10421,10	95,40	19,10	0,26	0,00036
CPL	3,0	19,25	3611	66,25	33364,8	65,72	44,17	3,21	0,0047
AMP	3,0	18,09	3420	61,87	23889,37	90,39	41,25	0,40	0,0004
AMX	3,0	18,09	3600	65,12	24993,36	94,32	43,41	0,37	0,0004
CFL	3,0	19,81	4140	82,04	28762,23	98,98	54,69	1,05	0,0015
CPL	5,0	18,95	4200	79,62	27833,06	94,69	53,08	2,49	0,005
AMP	5,0	19,72	6600	130,16	46121,59	98,49	86,77	0,85	0,0008
AMX	5,0	19,98	4500	89,93	32886,00	98,99	59,95	0,22	0,0002
CFL	5,0	19,805	5700	112,88	39600,18	98,91	75,25	1,24	0,002

Fonte: Elaboração da própria autora.

Os parâmetros obtidos pelo modelo de Thomas nas três vazões investigadas estão descritos na Tabela 36, e nas Figuras 75 e 76 (apêndice) estão ilustrados o modelo de Thomas ajustado aos dados experimentais.

O melhor ajuste foi obtido para o menor fluxo investigado, para os antibióticos amoxicilina e cefalexina, para ampicilina o melhor ajuste do modelo se deu a maior fluxo de estudo, enquanto que para ciprofloxacina o melhor ajuste do modelo de Thomas ocorreu a um fluxo de 3 ml min⁻¹.

Observou-se (Tabela 36) que o valor encontrado para o parâmetro q₀ do modelo de Thomas nas três vazões investigadas seguiu a mesma tendência que os valores obtidos experimentalmente, ou seja, um acréscimo na vazão de alimentação ocasiona um acréscimo na quantidade adsorvida (mg g⁻¹), entretanto os valores obtidos pelo modelo nos três fluxos

investigados (para os quatro antibióticos), foram um pouco menores do que o q_e experimental.

Tabela 36 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da taxa de fluxo (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).

Antibióticos	Fluxo (mL min ⁻¹)	Massa (g)	Concentração mg L ⁻¹	K _{Th} (mL/min.mg)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
Amoxicilina	1,0	1,5	20	1,71 x 10 ⁻⁴	14,64	0,988
	3,0			1,32 x 10 ⁻⁴	33,25	0,849
	5,0			1,02 x 10 ⁻⁴	52,69	0,932
Ampicilina	1,0	1,5	20	3,03 x 10 ⁻⁴	16,98	0,980
	3,0			2,52 x 10 ⁻⁴	32,25	0,948
	5,0			2,12 x 10 ⁻⁴	63,25	0,990
Cefalexina	1,0	1,5	20	3,91 x 10 ⁻⁴	15,92	0,991
	3,0			3,21 x 10 ⁻⁴	40,10	0,964
	5,0			2,85 x 10 ⁻⁴	54,98	0,975
Ciprofloxacina	1,0	1,5	20	5,72 x 10 ⁻⁴	15,58	0,968
	3,0			5,10 x 10 ⁻⁴	29,11	0,984
	5,0			4,52 x 10 ⁻⁴	43,15	0,895

Fonte: Elaboração da própria autora.

5.4.3 Efeito da massa de adsorvente

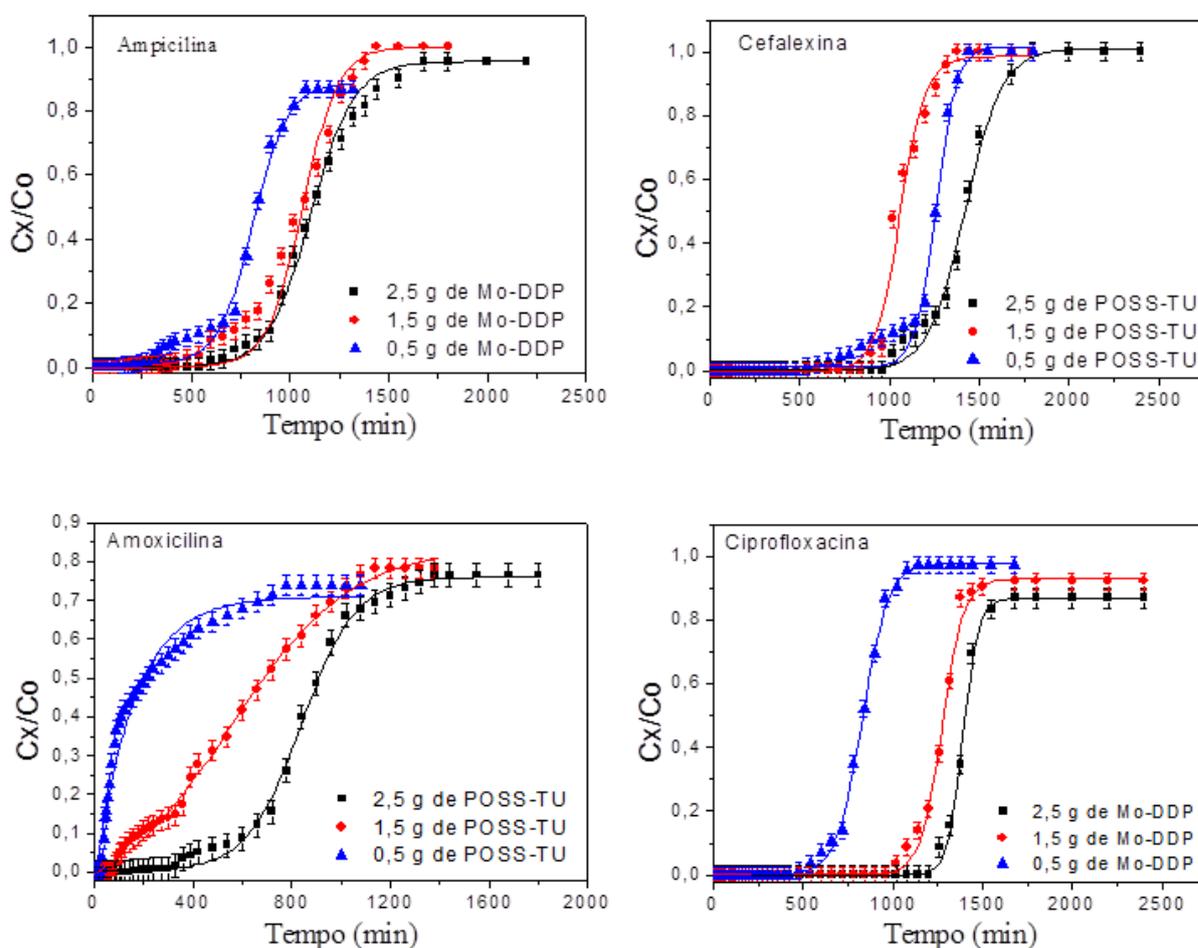
O efeito da massa de adsorvente na coluna de adsorção foi estudado através de experiências realizadas 0,5; 1,5 e 2, 4 g (1,3; 3,8 e 6,6 cm de altura para Mo-DDP e 1,2; 3,7 e 6,2 cm de altura para POSS-TU, respectivamente), mantendo fixa uma concentração de 20 mg L⁻¹ e fluxo de 3,0 mL min⁻¹. O acúmulo de antibiótico no interior da coluna é dependente da quantidade de adsorvente no interior da coluna. Tabela 37 apresenta os dados obtidos da curva de ruptura e as curvas de breakthrough para as três diferentes massas são apresentadas na Figura 72.

Tabela 37 - Parâmetros de adsorção em coluna para variação da massa de adsorvente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).

Antibióticos	Massa (mg)	C_{ad} (mg/L)	V_{ef} (mL)	q_t (mg)	mt (mg)	R (%)	q_e (mg/g)	HMTZ (cm)	RMTZ (cm/min)
CPL	0,5	19,72	3240	63,90	21471,22	98,51	127,80	1,02	0,0017
AMP	0,5	19,91	3060	60,93	21383,64	99,44	121,86	0,20	0,00024
AMX	0,5	19,82	2160	42,82	18120,24	85,54	85,64	0,068	0,0001
CFL	0,5	19,90	4140	82,39	28762,23	99,40	164,78	0,81	0,00095
CPL	1,5	18,82	2160	42,82	14314,14	99,02	28,55	1,19	0,003
AMP	1,5	19,82	3455	52,36	30153,6	60,60	34,91	2,16	0,002
AMX	1,5	19,94	2340	46,67	17100,72	98,79	31,11	0,21	0,0003
CFL	1,5	18,96	3960	75,08	27511,70	94,70	50,05	2,68	0,006
CPL	2,5	18,27	5040	92,08	33399,67	91,25	36,83	4,74	0,005
AMP	2,5	19,58	4650	91,06	32494,78	97,80	36,42	4,20	0,003
AMX	2,5	19,30	3780	72,97	27624,24	95,62	29,19	1,00	0,0009
CFL	2,5	18,95	5040	95,54	35014,89	94,68	38,22	4,73	0,007

Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 72 - Curvas de ruptura para diferentes massas de adsorventes (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).



Fonte: Elaboração da própria autora.

Foi possível verificar que o aumento da massa de adsorvente (aumento da altura do leito) resultou em um aumento no tempo de ruptura, conforme pode ser observado na Figura 72. Isto deve-se, por um lado à maior área superficial disponível para adsorção (maior massa de adsorvente), mas também a um maior tempo de contato entre os antibióticos e os adsorventes (AHMAD; HAMEED, 2010a).

A inclinação da curva de Breakthrough diminuiu com o aumento da altura do leito, para os antibióticos amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina, o que resultou numa zona de transferência de massa maior. Elevadas quantidades totais de adsorvato na coluna foram observadas com a maior altura do leito devido a um aumento na área de superfície de adsorvente, o que proporcionou mais locais de ligação para a adsorção (AHMAD; HAMEED, 2010a; SOTELO et al., 2013).

Os dados da Tabela 37 indicam que HMTZ e RMTZ foram aumentados com o aumento de massa de adsorvente. Segundo Al-Degs et al. (2009), esse aumento pode ser devido a cinética lenta de adsorção dos antibióticos no Mo-DDP e POSS-TU, portanto, sua zona de adsorção vai aumentar em altura de leito maiores (maiores massas de adsorventes).

Na Tabela 38 estão apresentados os parâmetros do modelo de Thomas para as três massas de adsorventes (alturas de leito) avaliadas. Os ajustes do modelo de Thomas aos dados experimentais estão ilustrados nas Figuras 77 e 78 no apêndice C deste trabalho.

Tabela 38 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Thomas - efeito da massa de adsorvente (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).

Antibióticos	Massa (g)	Concentração mg L ⁻¹	Fluxo (mL min ⁻¹)	K _{Th} (mL/min.mg)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
Amoxicilina	0,5	20	3,0	4,22 x 10 ⁻⁴	65,82	0,973
	1,5			3,87 x 10 ⁻⁴	19,58	0,633
	2,5			3,52 x 10 ⁻⁴	17,86	0,932
Ampicilina	0,5	20	3,0	3,52 x 10 ⁻⁴	98,69	0,995
	1,5			3,19 x 10 ⁻⁴	39,95	0,884
	2,5			2,87 x 10 ⁻⁴	50,89	0,956
Cefalexina	0,5	20	3,0	4,00 x 10 ⁻⁴	131,55	0,988
	1,5			2,89 x 10 ⁻⁴	56,25	0,926
	2,5			2,10 x 10 ⁻⁴	45,57	0,967
Ciprofloxacina	0,5	20	3,0	6,24 x 10 ⁻⁴	101,55	0,987
	1,5			6,02 x 10 ⁻⁴	42,25	0,938
	2,5			5,21 x 10 ⁻⁴	51,63	0,998

Fonte: Elaboração da própria autora.

O melhor ajuste foi obtido para a menor massa de adsorvente utilizada, para os antibióticos amoxicilina, cefalexina e ampicilina, enquanto que para ciprofloxacina o melhor ajuste do modelo de Thomas ocorreu nos dados do experimento com maior massa de adsorvente avaliada neste estudo.

Os valores de K_{Th} e q_0 decresceram com o aumento da massa de adsorvente. Resultados semelhantes foi relatado por Sotelo et al. (2013), em seu estudo sobre adsorção de antibiótico flumequina em coluna de carvão ativado.

5.5 TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO

Para que o processo de adsorção seja mais viável economicamente, é necessário regenerar o adsorvente. Ciclos de adsorção-dessorção de um adsorvente torna o processo mais ecologicamente e economicamente interessante, para tal é necessário, utilizar um solvente eficaz na regeneração, logo é necessário realizar um estudo para apontar qual o melhor solvente e quais as melhores condições para dessorção.

Com o intuito de avaliar a possibilidade de regeneração do material adsorvente foi realizado um ciclo de adsorção-dessorção em triplicata. Os testes preliminares de dessorção foram avaliados em batelada, em função do percentual de remoção dos antibióticos.

No presente estudo foram avaliados quatros solventes potencialmente regeneradores dos adsorventes: água, etanol, mistura água e etanol e solução alcalina de NaOH. Os dois adsorventes utilizados nos testes foram escolhidos por terem apresentado os melhores resultados de remoção dos antibióticos, apontados pelos testes de adsorção em batelada.

As porcentagens de dessorção dos antibióticos dos adsorventes Mo-DDP e POSS-TU, são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Dessorção de AMP, CPL, AMX e CFL sobre os adsorventes Mo-DDP e POSS-TU saturados.

Soluções regenerantes (100 mL)	Dessorção (%)			
	Mo-DDP		POSS-TU	
	AMP	CPL	AMX	CFL
Água	35	14	12	63
Etanol	15	11	13	25
Água/etanol (1:1)	56	17	10	42
NaOH (0,1 mol L ⁻¹)	74	11,4	45	41

Fonte: elaboração da própria autora.

A dessorção de AMP de Mo-DDP e AMX de POSS-TU foi mais efetiva na solução de NaOH, enquanto que a dessorção de CPL em Mo-DDP foi maior na mistura água/etanol e para dessorção de CFL de POSS-TU o melhor resultado encontrado foi para o solvente água.

A maior dessorção da AMP e AMX em meio alcalino pode estar relacionado à sua maior solubilidade meio básico, quando comparados com os outros solventes utilizados. Já a CFL é mais solúvel em água, em comparação aos outros solventes, assim como a CPL (FERREIRA, 2011).

Os resultados sugerem que a adsorção não é completamente reversível. Em outras palavras, os antibióticos podem ser tanto reversivelmente e irreversivelmente adsorvidos na superfície da Mo-DDP e do POSS-TU, que pode ser o resultado de heterogeneidade da superfície dos adsorventes e a multifuncionalidade dos adsorvatos. Como resultado, pode haver fortes interações entre os antibióticos e as superfície dos adsorventes, que correspondem a produtos farmacêuticos adsorvidos irreversíveis (BUI; CHOI, 2009).

Vale ressaltar que, visando aumentar a eficiência de recuperação é necessário o estudo utilizando outros solventes que tenham mais afinidade pelo adsorvato e avaliação de alguns parâmetros que podem influenciar na adsorção, como por exemplo, o pH do meio e temperatura.

5.6 TESTES DE ADSORÇÃO EM ÁGUA NATURAL

Na tabela 40 são apresentados os resultados da avaliação de presença de antibióticos AMX, AMP, CFL e CPL no reservatório no Bairro Ipê, próximo ao município de Ilha Solteira-SP.

Tabela 40 - Avaliação da presença de antibióticos em água natural.

Antibióticos	Pontos amostrais	
	Ponto A	Ponto B
Amoxicilina	ND	ND
Ampicilina	ND	ND
Cefalexina	ND	ND
Ciprofloxacina	1,1 µg/L	0,6 µg/L

ND: Composto não detectado. Limite de detecção (mg L^{-1}): AMX 4,17, AMP 8,22, CFL 8,84 e para CPL 6,55.

Fonte: Elaboração da própria autora.

A detecção de ciprofloxacina no ponto A e B podem estar relacionadas a baixa eficiência dos sistemas de tratamento de esgoto na remoção dessa substância, tornando-se um aspecto preocupante, já que há a possibilidade destas substâncias serem transferidas para as estações de tratamento de água (ETA) e conseqüentemente serem consumidas pela população.

Atualmente, tanto na legislação brasileira, quanto na internacional, não existe regulamentação para o controle de resíduos de fármacos em água para consumo humano. Isto acontece porque a concentração de fármacos encontrada na água potável é geralmente baixa, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e também porque há falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e principalmente crônica desses compostos à saúde humana (BILA; DEZOTTI, 2007).

A presença desses tipos de compostos, ainda que em concentração baixa, revela um preocupante cenário, o que reforça a importância de desenvolver técnicas eficazes para remoção de tais poluentes. Estudos envolvendo fármacos e a sua determinação no meio ambiente, ensaios toxicológicos, produção e interação dos metabólitos formados após os tratamentos convencionais e o desenvolvimento de novas tecnologias para sua remoção eficiente; podem no futuro fundamentar limites de concentração e justificar uma provável regulamentação mundial sobre resíduos de fármacos na água nos próximos anos.

A segunda etapa dos testes com água natural visava avaliar a eficiência de remoção dos antibióticos neste meio. Os testes de adsorção em batelada foram realizados de acordo com o disposto no item 4.8. Os resultados estão apresentados na Tabela 41, em nível de comparação, o Q_e e $R\%$ obtidos nos testes com amostras de água sintética, também constam na tabela.

Tabela 41 - Q_e e $R\%$ da adsorção de amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina, em amostras de águas naturais (usando Mo-DDP como adsorvente de AMP e CPL, e POSS-TU para AMX e CFL).

Antibióticos	Adsorção com as mostras sintéticas		Adsorção com as mostras de água natural	
	Q_e (mg g^{-1})	$R\%$	Q_e (mg g^{-1})	$R\%$
Amoxicilina	43,75	70,00	33,12	53,00
Ampicilina	36,00	72,00	31,00	62,00
Cefalexina	46,25	74,00	31,90	51,70
Ciprofloxacina	47,20	94,40	39,50	79,70

Fonte: Elaboração da própria autora.

Da Tabela 41, pôde-se observar que os adsorventes Mo-DDP e POSS-TU apresentaram boa capacidade de adsorção de antibióticos nas amostras de água natural (> 50 %). Mesmo mantendo um bom percentual de remoção, houve uma diminuição da adsorção das amostras naturais quando comparadas com as amostras laboratoriais, nas mesmas condições. Normalmente, nestes tipos de amostras, ocorre a interferência de matéria orgânica dissolvida (MOD) ou/e ânions e cátions inorgânicos afetando a adsorção (CHENG et al., 2005; SMITH et al., 2014). A MOD está tipicamente presente a uma concentração que é ordens de grandeza superiores aos de vestígios de contaminantes orgânicos de interesse e pode, portanto, resultar em uma forte competição, que reduz significativamente a capacidade de adsorção para os compostos alvo. Essa interferência no processo de adsorção, pode ser devido a maior afinidade de outros compostos presentes com o adsorvente, quando comparado com a afinidade dos antibióticos, evidenciando que os adsorventes avaliados não são específicos.

Porém há casos em que a presença de compostos secundários favorecem o processo de adsorção, como relatado por Carrales-Alvarado et al. (2014), que avaliaram a adsorção do antibiótico metronidazol em diferentes materiais carbonáceos (carvão ativado granular, carvão ativado em pó e nanotubos de carbono de paredes múltiplas) em águas residuárias, neste estudo os autores relatam que a presença de cátions e ânions aumentaram a eficiência da remoção de metronidazol. A melhora na remoção do metronidazol foi atribuída, pelos autores, à redução da solubilidade do antibiótico em águas residuais, uma vez que a água residuárias apresentou maior alcalinidade e salinidade.

Até o momento não é do conhecimento da autora, estudos de remoção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina de águas naturais usando Mo-DDP e POSS-TU, o que impossibilita uma comparação com dados disponíveis na literatura.

6 CONCLUSÃO

Os experimentos foram desenvolvidos para avaliar o potencial da utilização de bagaço da cana de açúcar, resíduos de materiais PET, sílica e oligômeros poliédricos de silsesquioxanos funcionalizados com tiouréia, argila funcionalizada com N-dodecil-2 pirrolidona e ciclodextrinas ancorada a sílica como materiais adsorventes, para remoção dos antibióticos ampicilina, cefalexina, amoxicilina e ciprofloxacina em solução aquosa. Os adsorventes foram caracterizados química e fisicamente, e os resultados apontam que o tratamento químico e funcionalizações de fato foram efetivos.

Adsorventes evidenciaram eficiência de remoção variada para cada antibiótico, ciprofloxacina e ampicilina foram melhores adsorvidas pela Mo-DDP, enquanto a amoxicilina e cefalexina foram melhores adsorvidas pelo POSS-TU.

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

Dados de equilíbrio de adsorção dos adsorventes Mo-DDP, POSS-TU, BCA, PET e SG-TU foram bem representados por modelo de isoterma de Freundlich, o que nos permitiu compreender que os adsorventes são estruturas com sítios heterogêneos, e que a adsorção ocorre por multicamadas. No entanto os dados de equilíbrio usando β -CDSI se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, o que nos leva a crer, que neste caso, a adsorção correu em monocamadas. Os dados cinéticos de adsorção foram bem descritas pela modelo pseudo-segunda ordem, sugerindo que a adsorção química é a etapa controladora do processo.

Na avaliação do efeito da temperatura nos dados de equilíbrio, dentro das condições experimentais investigadas, verificou-se que a adsorção dos quatro tipos de antibióticos aumentou com o aumento da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS foram avaliados e mostraram que a adsorção dos antibióticos em POSS-TU, Mo-DDP, SG-TU, BCA, PET e β -CDSI 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 ΔH obtidos apontam para adsorção física, assim como os resultados obtidos através do modelo de isoterma de D-R e os testes de dessorção, que também demonstram que a adsorção dos antibióticos nos adsorventes avaliados é influenciada por forças físicas.

De acordo com os dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo foi observado que quanto maior a concentração de antibiótico, mais acentuada é a inclinação da curva de breakthrough e menor são os tempos de ruptura e saturação. Para concentrações maiores o volume de efluente tratado diminui e a quantidade de antibiótico adsorvido aumenta, devido ao aumento da força motriz (diferença entre a concentração de soluto nas fases líquida e sólida).

Variar a massa de adsorvente de 0,5g para 2,5g resultou em uma zona ampliada de transferência de massa e a quantidade total de adsorvato na coluna (q_{total}) aumenta. Com o aumento da altura do leito a curva de breakthrough torna-se mais dispersa e o tempo de saturação aumenta. Para maiores massas de adsorvente, o tempo de ruptura aumenta e consequentemente o volume de efluente tratado aumenta. Quanto maior a altura do leito maior a adsorção, uma vez que existem mais sítios de adsorção, devido ao aumento de adsorvente, e o tempo de contato entre o soluto e o adsorvente é maior. Com o aumento da taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} para 5 mL min^{-1} , os tempos de ruptura e saturação reduzem. No entanto houve um aumento na quantidade de antibióticos adsorvidos.

Os testes de adsorção em água natural demonstraram, que a técnica de adsorção usando Mo-DDP e POSS-TU pode ser uma alternativa promissora no tratamento de águas contaminadas por antibióticos.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 175, n.1-3, p. 298-303, 2010.
- 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*, Washington, v. 55, n. 9, p. 3489-3493, 2010b.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Adsorption of cephalexin onto activated carbons from Albizia lebeck seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 211–212, n. 1, p. 200–207, 2012.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taipei, v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 214, n. 1, p. 810–818, 2013.
- AKSU, Z; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, Oxford, v. 39, n. 5 p. 599–613, 2004.
- AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.165, n.1-3 p. 944–949, 2009.
- ALLABASHI, R.; ARKAS, M.; HORMANN, G.; TSIOURVAS, D. Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers. *Water Research*. London, v.41, n. 2, p. 476–86, 2007.
- ALMAZA 'N-ALMAZA 'N, M.C. et al. A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 106, n. 4, p. 219– 228, 2007.
- ALMEIDA, A. M. *Estudo numérico de colunas de adsorção de leite fixo*. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- 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.

ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resistance Updates*, Sweden, v. 15, n.3 p. 162– 172, 2012.

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

BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ, T. J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S 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.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. In: NAKAJIMA, H. *Mass transfer: advances in sustainable energy and environment oriented numerical modeling*. [Rijeka]: InTech, 2013. p. 361-386.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 27, n. 3-4, p. 179-186, 2004.

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.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BLASIOLI, A. et al. Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites: A study of the involved host–guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 419, n.1, p. 148–159, 2014.

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.

BONHOMME, C.; GERVAIS, C.; LAURENCIN, D. Recent NMR developments applied to organic–inorganic materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 1-48, 2014.

BRASCHIA, I. et al. Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 218–225, 2010.

BRIGANTE, M.; SCHULZ, P. C. Removal of the antibiotic tetracycline by titania and titania–silica composed materials. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 192, n.3, p. 1597– 1608, 2011.

BRITTO, M. A. F. O.; NASCIMENTO JUNIOR, C. S.; DOS SANTOS, H. F. Análise estrutural de ciclodextrinas: um estudo comparativo entre métodos teóricos clássicos e quânticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 882-888, 2004.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor. *Química Nova*, São Paulo, v. 40, p. 145-149, 2002.

BUI, T. X.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15 *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 168, n. 2-3, p. 602–608, 2009.

BUI, T. X.; KANG, S.; LEE, S.; CHOI, H. Organically functionalized mesoporous SBA-15 as sorbents for removal of selected pharmaceuticals from water. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 193, n. 1, p. 156– 163, 2011.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; FÉLIX R. ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrilic acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 386, n. 1, p. 381–391, 2012.

CABRITA, I. R. C. *Carvões ativados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso*. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica)- Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

CALDERÓN-PRECIADO, D.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 412-413, n. 1, p. 14–19, 2011.

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, Joao Pessoa, 2009.

CARPINÉ, D. *Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna*. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)- Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CARVALHO, L. B. et al. Cyclodextrin/silica hybrid adsorbent for removal of methylene blue in aqueous media. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Dordrecht, v.72, n. 11-12, p. 1-11, 2012.

CARRALES-ALVARADO, D. H.; OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; RIVERA-UTRILLA, J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 436, n. 1, p. 276–285, 2014.

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.

CHANG, P. et al. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 67–68, n. 1, p. 158–163, 2012.

CHAKRAVARTY, S. et al. Removal of copper from aqueous solution using newspaper. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 40, n. 2-3 p. 145-149, 2002.

CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa(γ -chloropropyl) silsesquioxano. *Chemical Journal on Internet*, Basel, v. 2, n. 5, p. 26, May 2000. Disponível em: <<http://www.mdpi.org/cji/cji/2000/025026pc.htm>>. Acesso em: 14 maio 2013.

CHAO, Y. et al. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 243, n. 1, p. 60–67, 2014.

CHENG, H.; DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T., Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Research*, London, v. 39, n. 11, p. 2281-2290, 2005.

CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. 636p.

CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. *Carbon adsorption handbook*. Michigan; Ann Arbor Science, 1978. 1054 p.

CHIH-JEN WANG, C.; ZHAOHUI LI, Z.; JIANG, W. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 53, n. 4, p. 723–728, 2011.

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

CONNORS, K. A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chemical Reviews*, Washington, v. 97, n. 1, p. 1325-1357, 1997.

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

DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, Oxford, v. 39, n. 9, p.1033–46, 2004.

DENK, M. K. et al. C-H activation with elemental sulfur: synthesis of cyclic thioureas from formaldehyde amins and S₈. *Chemistry European Journal*, Weinheim, v. 20, n. 7, p. 4477 - 4486, 2001.

DIAS, C. R. C.; ROMANO-LIEBER, N. S. 2006. Processo da implantação da política de medicamentos genéricos no Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 8, p. 1661–1669.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAc Trends Analytical Chemistry*, Amsterdam, v. 22, n. 6, p. 340-351, 2003.

DÍAZ, F. R. V.; Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectite Clay. *Key Engineering Materials*, Switzerland, v. 189-191, n. 1, p. 203-207, 2001.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition-metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, Paris, v. 317, n. 1-3, p. 625 - 635, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; SCHULTZ, M. S. Structure of copper(II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Inorganica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 361, n. 2, p. 2314 - 2320, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina and related surfaces. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006. , v.1, p. 209-228.

DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization and CuX₂ and CoX₂ (X = Cl, Br, ClO₄) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with a organic base. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 313, n. 1, p. 34 - 40, 2007.

DIAS FILHO, N. L.; POLITO, W. L.; GUSHIKEM, Y. Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. *Talanta*, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 1031-1036, 1995.

DING, R.; ZHANG, P.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents. *Water Research*, London, v. 46, n. 13, p. 4081- 4090, 2012.

DJUKIC, A. et al. The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions. *Ceramics International*, Amsterdam, v. 39, n. 6, p. 7173–7178, 2013.

- DODZIUK, H. *Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 489 p. ISBN: 3-527-31280-3
- DOMÍNGUEZ, J. R. et al. Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. *Desalination*, Amsterdam, v. 269, n. 1-3, p. 231–238, 2011.
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 76-77, n. 1, p. 137-152, 1998.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water Air Soil Pollut*, Amsterdam, v. 216, n. 1, p. 351–359, 2011.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al. Highly improved chromium (iii) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012.
- 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.
- ESFANDIARI, A.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taipei, v. 43, n. 4, p. 631–637, 2012.
- FAKHRI, A.; ADAMI, S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taipei, v. 45, n. 3, p. 1001–1006, 2014.
- FERNANDES, F. L. *Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ 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, Joao Pessoa, 2008.
- FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FERNÁNDEZ-MORALES, I. et al. PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 80, n. 1-3, p. 107-115, 2005.
- FERREIRA, A. de O. *Guia prático da farmácia magistral*. 4. ed. Juiz de Fora: Pharmabooks, 2011. 736 p.
- FOO, K. Y. ; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems –a Review. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOWLER, P.A. et al. Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health – a review. *Molecular and Cellular Endocrinology*, Amsterdam, v. 355, n. 2, p. 231–239, 2012.

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 XDA- 7 modificada com DPKSH*. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

FUKAHORIA, S.; FUJIWARA, T. Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO₂/high-silica zeolite HSZ-385 composite. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 272, n. 1, p. 1–9, 2014.

GARCIA, E. F. *Estudo sobre desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes sólidos*. 2014. 305 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 101, n. 21, p. 39–58, 2011.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; SUD, D.; GARG, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, Amsterdam, v. 249, n. 2, p. 475–479, 2009.

GEANKOPLIS, C. J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3. ed. México: Compañía Editorial Continental, 1998. 438 p.

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

GERÇEL, O. et al. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 253, n. 11, p. 4843–4852, 2007.

GOEL, J., KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 125, n. 1-3, p. 211–220, 2005.

GUBBUK, Í. H. et al. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative. *Desalination*, Amsterdam, v. 249, n. 3, p. 1243–1248, 2009.

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.

GUIMARAES, I. S. *Oxidações de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO₃ 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, Joao Pessoa, 2006.

- GULKOWSKA, A. et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen. *Water Research*, London, v. 42, n. 1-2 p. 395 – 403, 2008.
- GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, Kidlington, v. 74, n. 4, p. 922–929, 2008.
- 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.
- GUPTA, V. K.; Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Journal of Environmental Management*, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.
- HESS-WILSON, J. K.; KNUDSEN, K. E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Letters*, Amsterdam, v. 241, n. 1, p. 1–12, 2006.
- HIRSCH, R.; TERNES, T. A.; HABERER, K. ; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 225, n.1-2, p. 109–118, 1999.
- HOMEM, V. M. F. C. *Tecnologias alternativas de remoção de antibióticos de águas contaminadas*. 2011. 341 f. Tese (Doutorado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2011.
- HOA, P. T. P. et al. Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 409, n. 15, p. 2894–2901, 2011.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Oxford, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.
- HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 101, n.6, p. 2067–2069, 2010.
- HUANG, C. H. et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. *Water Resour Update*, Washington, v. 120, n. 120, p. 30-40, 2001 .

IBOPE 2013: venda de medicamentos deve movimentar R\$ 70 bilhões no Brasil. São Paulo: [s.n.], 2013. Disponível em: < <http://www.ibope.com.br/pt-br/noticias/Paginas/Venda-de-medicamentos-deve-movimentar-70-bilhoes-no-Brasil.aspx>>. Acessado em: 24 mar 2014.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC. Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619, 1985.

IMS HEALTH INSTITUTE. *The global use of medicines: outlook through 2016*. Parsippany: IMS Institute for Healthcare Informatics, 2012. 36 p. Disponível em: < http://www.imshealth.com/deployedfiles/ims/Global/Content/Insights/IMS%20Institute%20for%20Healthcare%20Informatics/Global%20Use%20of%20Meds%202011/Medicines_Outlook_Through_2016_Report.pdf>. Acessado em: 15 de jun 2013.

JIANG, L. et al. Prevalence of antibiotic resistance genes and their relationship with antibiotics in the Huangpu River and the drinking water sources, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 458–460, n. 1, p. 267–272, 2013.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; PAHL, O. Preliminary study of ciprofloxacin (cip) removal by potassium ferrate(VI). *Separation and Purification Technology*, Kidlington, v. 88, n.1, p. 95–98, 2012.

KARNITZ JÚNIOR, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 98, n. 6, p. 1291–1297, 2007 a.

KARNITZ JÚNIOR, O. et al. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, Kidlington, v. 77, n. 3, p. 643–650, 2009 b.

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

KOOLS, S. A. E.; MOLTSMANN, J. F.; KNACKER, T. Estimating the use of veterinary medicines in the European Union. *Regul Toxicology Pharmacology*, Amsterdam, v. 50, n.1, p. 59-65, 2008.

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, n. 1, p. 957-939, 2001.

KUMMERER, 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.

- LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 59-60, n. 1, p. 84–102, 2012.
- LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, London, v. 44, n. 15, p. 4295 – 4323, 2010.
- LEGNOVERDE, M. S.; SIMONETTI, S.; BASALDELLA, E. I. Influence of pH on cephalexin adsorption onto SBA-15 mesoporous silica: Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 300, n. 1, p. 37–42, 2014.
- LE-MINH, M. et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes – a review. *Water Research*, London, v. 44, n. 15, p. 4295-4323, 2010.
- LI, Z. et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Amsterdam, v. 88, n. 1, p. 339–344, 2011.
- LI, Z. et al. Removal of diphenhydramine from water by swelling clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 360, n. 1, p. 227–232, 2011.
- LI, W. et al. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 197–203, 2011.
- LI, W. et al. Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China. *Chemosphere*, Kidlington, v. 92, n. 4, p.435–444, 2013.
- LIAO, P. et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 228, n. 1, p. 496–505, 2013.
- LIN, A. Y.; TSAI, Y. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v.407, n. 12, p. 3793–3802, 2009.
- LIN, Y.; XU, S.; JIA, L. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 225, n. 1, p. 679–685, 2013.
- LIU, H. et al. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 185, n. 2-3, p. 1528–1535, 2011.
- LIU, H.; CAI, X.; WANG, Y.; CHEN, J. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Research*, London, v. 45, n. 11, p. 3499-3511, 2011.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, Kidlington, v.61, n. 3, p. 229–242, 2008.

- LIU, M. et al. MCM-41 impregnated with a zeolite precursor: synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 223, n. 1, p. 678–687, 2013.
- 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.
- MANZETTI, S.; GHISI, R. The environmental release and fate of antibiotics – a review. *Marine Pollution Bulletin*, Amsterdam, v. 79, n. 1-2, p.7–15, 2014.
- MARTINS, A.C. et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 260, n. 1, p. 291–299, 2015.
- MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, Kidlington, v.157, n. 11, p. 2893–2902, 2009.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1114 p.
- MARTUCCI, A. et al. Adsorption and reaction of sulfachloropyridazine sulfonamide antibiotic on a high silica mordenite: A structural and spectroscopic combined study. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 170, n. 1, p. 274–286, 2013.
- MÉNDEZ-DÍA, J.D. et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 345, n. 2, p. 481–490, 2010.
- MERTSCHENK, B.; BECK, F.; BAUER, W. Thiourea and thiourea derivatives. In: BOHNET, M. (Ed.). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 26. p. 803–815.
- 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.
- MILLS, L. J.; CHICHESTER, C. Review of evidence: are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 333, n. 1-3, p. 1–34, 2005.
- 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-coglicolídeo). *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2152-2155, 2008.
- MOUSSAVI, G.; AHAMD, A.; YAGHMAEIAN, K.; ESKANDARI, M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the

removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 217, n. 1, p. 119-128, 2013.

MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Novel Fe encapsulated montmorillonite K10 clay for photo-Fenton mineralization of acid yellow 17. *Indian Journal of Chemistry*, New Delhi, v. 51A, n. 1, p. 800-806, 2012.

NAGY, M. Z. et al. Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 485-486, n. 1, p. 711-719, 2014.

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.

NASUHOGLU, D.; RODAYAN, A.; BERK, D.; YARGEAU, V. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 189-190, n. 1, p. 41-48, 2012.

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.

NESIC, A. R.; VELICKOVIC, S.J.; ANTONOVIC, D.G. Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 209-210, n. 1, p. 256-26, 2012.

OAKS, J. I. et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, London, v. 427, n. 1, p. 630-633, 2004.

OISHI, K.; MORIUCHI, A. Removal of dissolved estrogen in sewage effluents by β -cyclodextrin polymer. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 409, n. 1, p. 112-115, 2010.

OLIVEIRA, F. J. V.; SILVA FILHO, E. C.; JUNIOR MELO, M. A.; AIROLDI, C. Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica thermodynamics of copper adsorption. *Surface Science*, Amsterdam, v. 603, n. 14, p. 2200-2206, 2009.

OTKER, H. M.; AKMEHMET-BALCIOGLU, I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 122, n. 3, p. 251-258, 2005.

PAIM, L. *Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel*. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

- PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects – a review. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 408. n. 24, p. 6062–6069, 2010.
- 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.
- PARRA, J. B. et al. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 379, n. 1-2 p. 280–289, 2004.
- PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, Maryland Heights, v. 354, n. 1, p. 292–305, 2011.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. Orlando: Saunders College, 1996. 528 p.
- PAUL, D.; GOODMAN, I; KROSCSWITZ, J. I. Polyesters to polypeptide synthesis – In: KROSCSWITZ, J. I. (Ed.). *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2nd ed. New York, 1985. v. 12, p. 380.
- PEREIRA, E. I. *Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl₃ como agente ativante*. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)– Faculdade de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- PERRY, J. *Manual del ingeniero químico*. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998. 2400 p.
- PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 163, n. 3, p. 236–242, 2010.
- POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 64–73, 2014.
- PRADO, A. G. S.; FARIA E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- PRADO, J. N. et al. Validação de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência para doseamento de capsulas de fluoxetina. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, La Plata, v. 25, n. 3, p. 436-40, 2006.
- QU, R.; ZHANG, Y.; QU, W.; SUN, C.; CHEN, J.; PING, Y.; CHEN, H.; NIU, Y. Mercury adsorption by sulfur- and amidoxime-containing bifunctional silica gel based hybrid materials. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 219, n. 1, p. 51-61, 2013.
- RAMA, A. C. R. et al. Aspectos biofarmacêuticos da formulação de medicamentos para neonates. Fundamentos de complexação de indometacina com hidroxipropil-β-ciclodextrina

para tratamento oral do fechamento do canal arterial. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 281-299, 2005.

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.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 76-77, n. 1, p. 271-294, 1998.

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)– Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

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.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli (tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

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.

ROSMANINHO, M. G. *Transformando dejetos de pet em materiais de importância tecnológica*. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)- Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984. 433 p.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere*, Kidlington, v. 65, n. 3, p. 725-759, 2006.

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.

SCHNEDER, 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.

SECONDES, M. F.N. et al. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 264, n. 1, p. 342– 349, 2014.

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

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.

SILVA, N. C. *Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado*. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

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

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS NO ESTADO DE SÃO PAULO- SINDUSFARMA. *Indicadores econômicos*. São Paulo: [s.n.], 2012. Disponível em: <<http://sindusfarmacomunica.org.br/indicadores-economicos/>>. Acessado em: 24 mar 2014.

SMITH. C. S.; AHMED, F. GUTIERREZ, K. M.; RODRIGUES, D. F. A comparative study of lysozyme adsorption with graphene, graphene oxide, and single-walled carbon nanotubes: potential environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 240, n. 1, p. 147–154, 2014.

SOARES, I. V. et al. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 218, n. 1, p. 405–414, 2013.

SOARES. I. V. *Síntese e caracterização de silsesquioxanos orgânicos funcionalizados: aplicações em adsorção, pré-concentração e catálise*. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2013.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, Amsterdam, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.

SOTELO, J. L. et al. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 228, n. 1, p.102–113, 2013.

STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R; JOHSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. *Industrial Engineering Chemical Research*, New York, v. 44, n. 6, p.1942-1949, 2005.

SU. J. et al. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 63–70, 2011.

SUN, J.; SUN, R.; SUN, X.; SU, Y. Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *Carbohydrate Research*, Amsterdam, v. 339, n. 2, p. 291–300, 2004.

SURIYANON, N.; PUNYAPALAKUL, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 214, n. 1, p. 208–218, 2013.

TAMBOSI, 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)– Departamento de engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAMTAM, F. et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the total environment*, Amsterdam, v. 393, n. 1, p. 84 – 95, 2008.

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

THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Plant Nutrition Soil Science Journal*, New York, v. 166, n. 2, p.145-167, 2003.

TREYBAL, R. E. *Mass-transfer operations*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 767 p.

UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN, KHAN, M.R., ISLAM, A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heteropyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*, London, v. 90, n. 11, p. 3443–3450, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. *Setor sucroenergético*. São Paulo: [s.n.], 2013. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/linha-do-tempo/>>. Acessado em: 30 mar 2014.

UNION OF CONCERNED SCIENTISTS- UCS. *Hogging it: estimates of antimicrobial abuse in livestock*. Cambridge: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.ucsusa.org/publications/>>. Acessado em: 24 mar 2014.

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)– Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VIEIRA, E. G. et al. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. *New Journal of Chemistry*, Cambridge, v. 37, n. 7, p. 1933-1943, 2013.

VIEIRA, E. G. *Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânicos funcionalizados com tiouréia e 2,2'-dipiridilamina: aplicação em adsorção de íons metálicos, pré-*

concentração e catálise. 2013. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2013.

WATKINSON, A. J. et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the total environment*, Amsterdam, v. 407, n. 8, p. 2711 – 2723, 2009.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, London, v. 41, n. 18, p. 4164 – 4176, 2007.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society Chemical Engineering*, Reston, v. 98, n. 2, p. 31-60, 1963.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology*, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 6649–6663, 2005.

WANG, J. et al. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 193–194, n. 1, p. 31–38, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION- WHO. *Medicines: rational use of medicines* Fact sheet n°338. Suíça: Geneva, 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs338/en/>>. Acessado em: 12 jun. 2013.

WU, S. et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 230, n. 1, p. 389–395, 2013.

WU, Q. et al. Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 50, n. 2, p. 204–211, 2010.

WU, Q.; LI, Z.; HONG, H. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 74, n. 1, p. 66–73, 2013.

WUNDER, D. B. et al. Sorption of antibiotics to biofilm. *Water Research*, London, v. 45, n. 6, p. 2270 – 2280, 2011.

XU, L. et al. Performance of rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and binary antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 221– 230, 2011.

XU, J. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, Kidlington, v. 119, n. 1, p.1379–1385, 2015.

ZUCCATO, E. et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 179, n. 1-3, p. 1042–1048, 2010.

ZHANG, R. et al. Antibiotics in the offshore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: Occurrence, distribution and ecological risks. *Environmental Pollution*, Kidlington, v. 174, n. 1, p. 71 - 77, 2013.

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)– Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

APÊNDICE

Apêndice A- Linearização modelo de Thomas para variação de concentração

Figura 73 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de concentração.

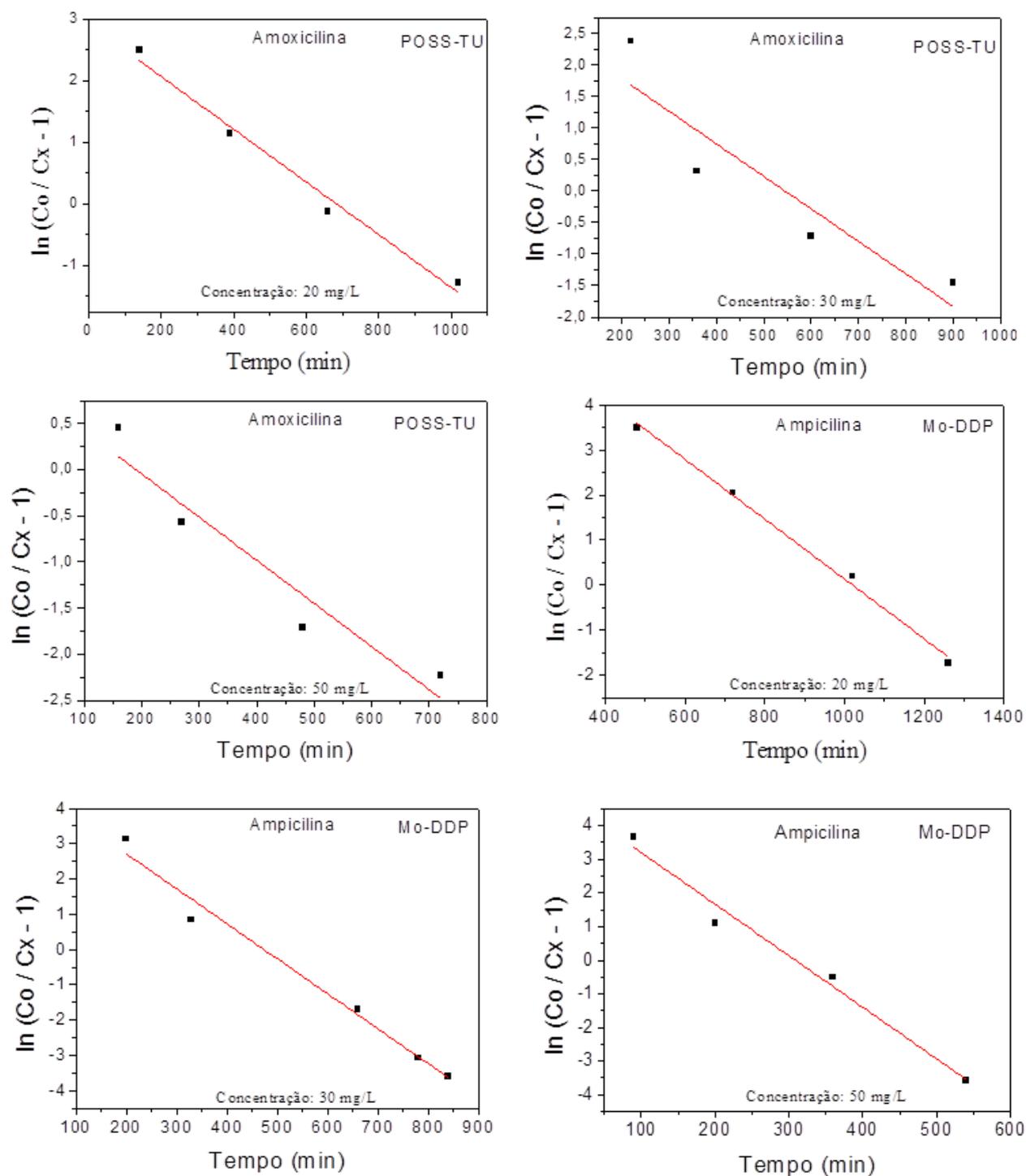
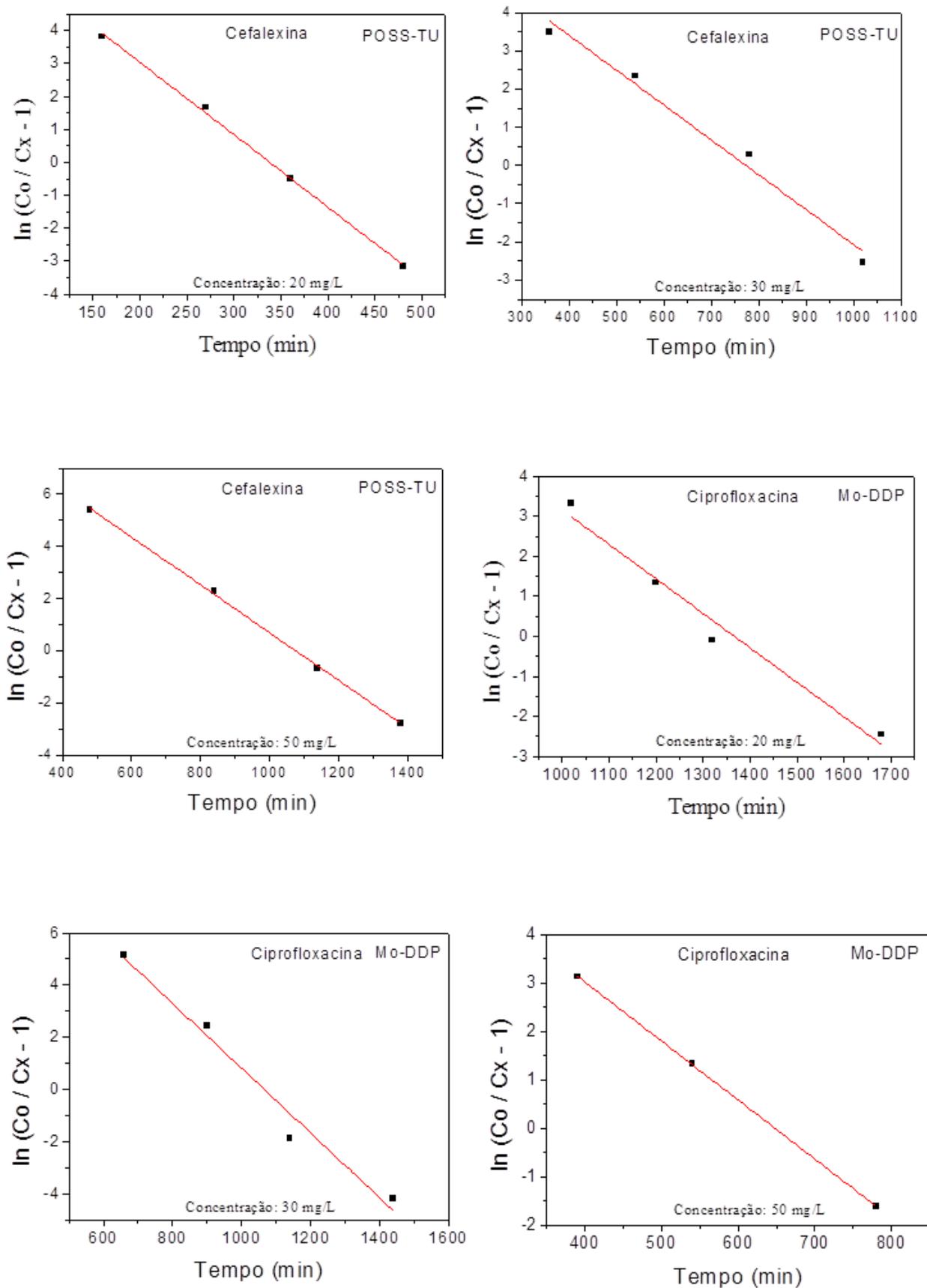


Figura 74 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de concentração (continuação).



Apêndice B- Linearização modelo de Thomas para variação de fluxo.

Figura 75 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de fluxo.

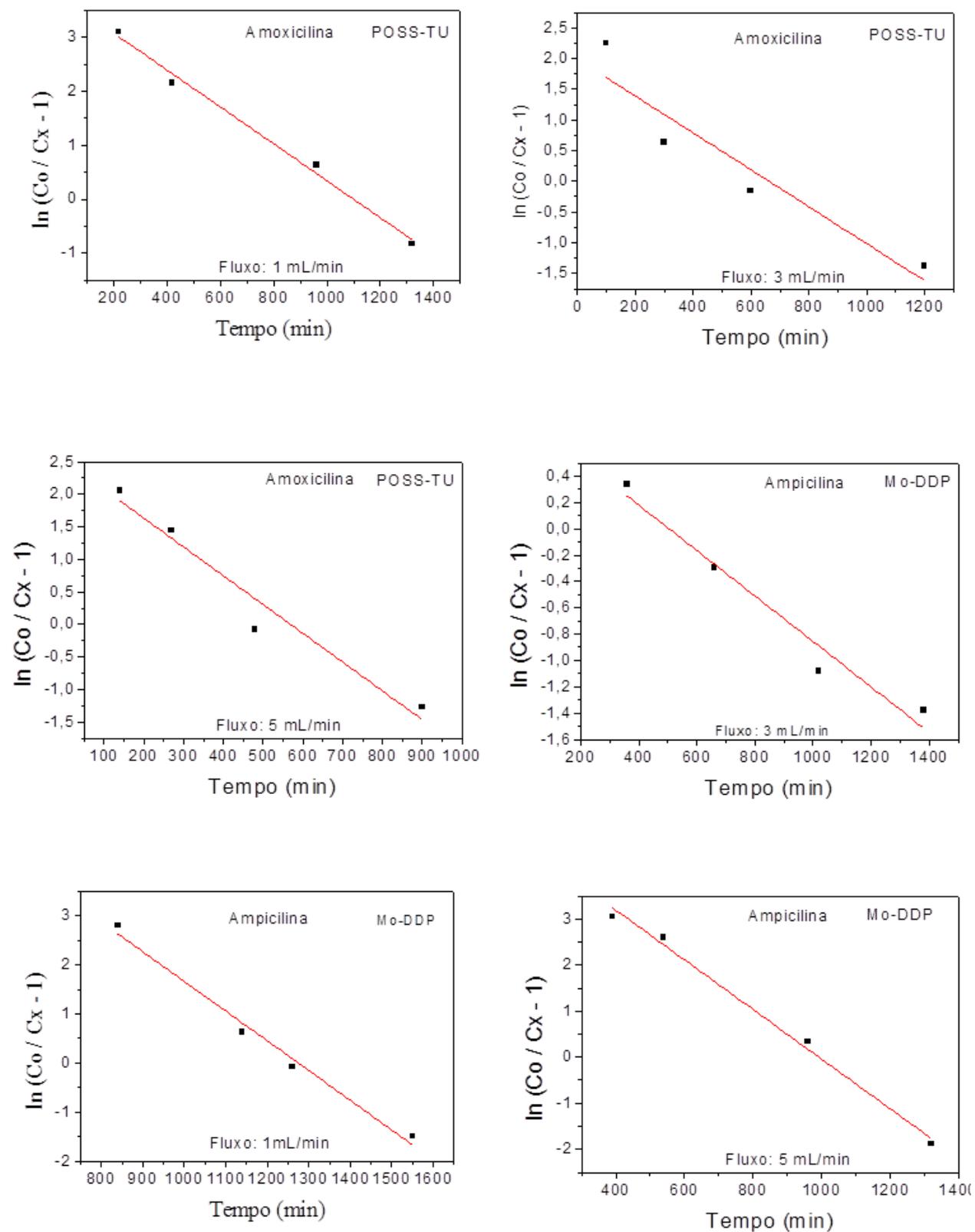
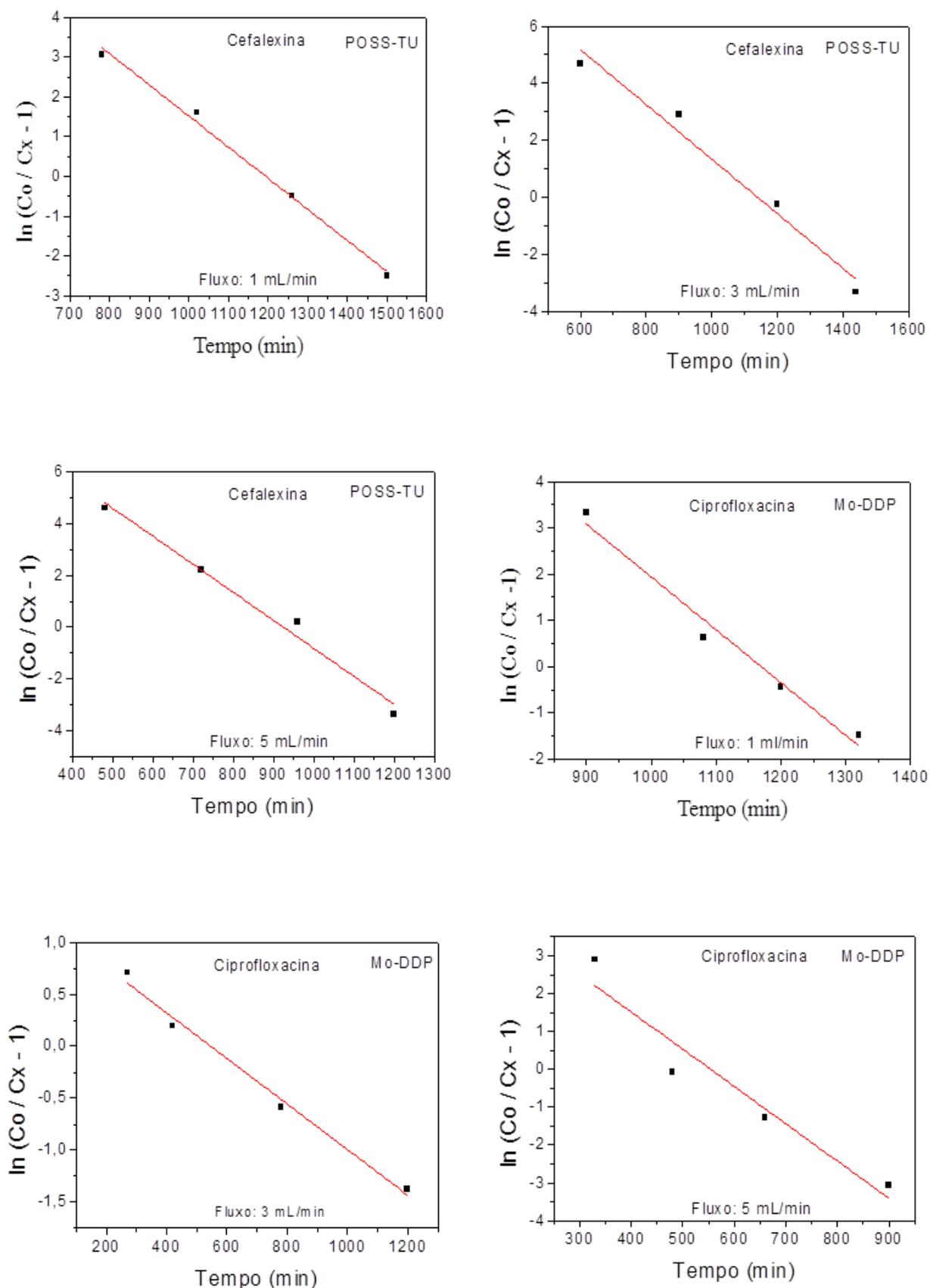


Figura 76 - Ajuste ao modelo de "Thomas" para variação de fluxo (continuação).



Apêndice C- Linearização modelo de Thomas para variação de massa.

Figura 77 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de massa.

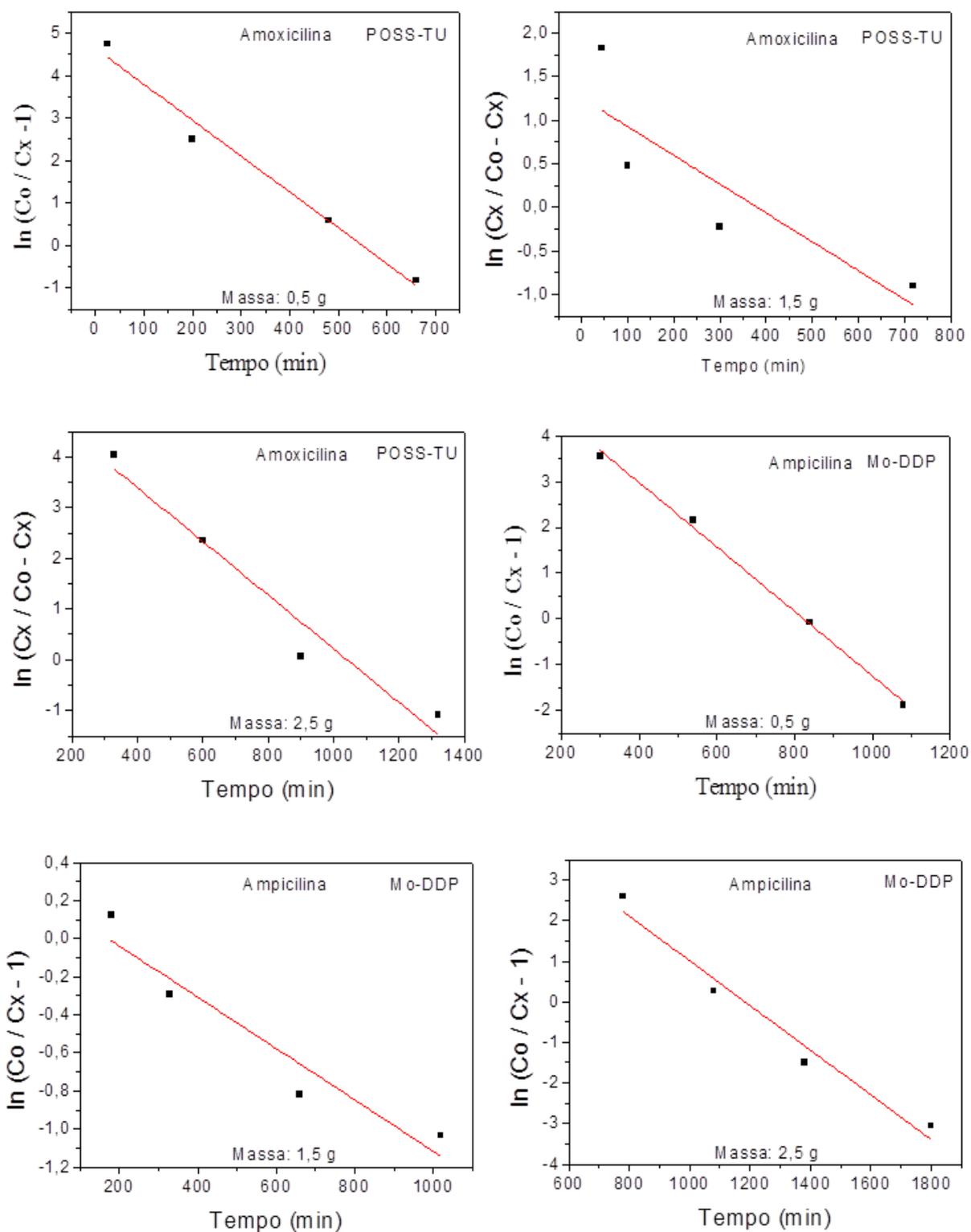


Figura 78 - Ajuste ao modelo de Thomas para variação de massa (continuação).

