

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente
convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de
cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e
aplicação em matriz aquosa real**

Dissertação de Mestrado

Letícia Reggiane de Carvalho Costa

Porto Alegre – RS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real

Letícia Reggiane de Carvalho Costa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Área de conhecimento: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias.

Porto Alegre – RS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “*Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real*”, elaborada por Letícia Reggiane de Carvalho Costa como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes

Dra. Tatiana Calvete

Dra. Cristiane Oliveira Rodrigues

Dedico este trabalho aos meus pais, Geraldo e Eunice, pelo amor incondicional, incentivo e apoio em todos os sentidos durante toda minha vida. Amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria de expressar toda minha gratidão e apreço a todos àqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta etapa se tornasse uma realidade. Quero manifestar os meus sinceros agradecimentos, primeiramente:

À Deus e Nossa Senhora, por tanta graça concedida, por serem minha luz, meu amparo e meu conforto nos momentos difíceis.

À minha família, pelas orações, preocupação, força e entendimento por serem privados várias vezes de minha companhia e atenção.

À minha orientadora, Profa. Dra. Liliana Amaral Féris, pela oportunidade concedida, pela orientação e auxílio na elaboração desse trabalho e pela confiança em mim depositada. Obrigada pela amizade e por contribuir para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos colegas do LASOP pela troca de conhecimento, por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente nos meus momentos de desespero.

Em especial aos colegas de pós-graduação que aqui encontrei, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e torcendo por mim, dividindo preocupações, aflições, alegrias e muito trabalho. Obrigada pelas conversas, trocas de ideias e toda ajuda. Agradeço também pela linda amizade que criamos desde o momento em que cheguei aqui, pelo acolhimento e pela paciência que tiveram comigo. Nossos momentos juntos foram imprescindíveis para chegar aonde cheguei.

Aos técnicos da Central Analítica do DEQUI/UFRGS, pela ajuda com as análises de caracterização dos sólidos e as análises da água bruta, e também pela troca de conhecimento, sempre enriquecedoras.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, em especial ao Patrício, por ser sempre tão solícito e disposto a ajudar.

À banca examinadora por aceitarem o convite e pela disponibilidade de participarem comigo nesta conquista.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que, a seu modo, contribuíram para realização desse trabalho, o meu muito obrigado!

RESUMO

A tetraciclina (TC) é uma droga lícita amplamente utilizada no âmbito farmacêutico. Considerada um indicador de contaminação antropogênica, é de grande interesse o estudo de técnicas eficazes para sua remoção. O processo de adsorção pode ser considerado um tratamento complementar ao tratamento convencional de água e efluentes. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo determinar as condições operacionais ótimas e o mecanismo de adsorção para a remoção de TC, utilizando sólido adsorvente convencional (CA) e modificado por cloreto de ferro (CA-Fe), sulfato de cobre (CA-Cu) e peróxido de hidrogênio (CA-H₂O₂), além de avaliar suas aplicações em matriz aquosa sintética e real e diferentes técnicas de regeneração. Na adsorção em batelada foram avaliadas as influências do pH (2 – 10), concentração de adsorvente (5 – 80 g.L⁻¹) e tempo de contato (5 – 300 min). Foi realizada a investigação da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica de adsorção. Analisaram-se a influência da temperatura, o tipo de solvente e o tempo de sonificação, respectivamente, para os três métodos regenerantes do sólido adsorvente – térmico, químico e ultrassônico. Para avaliar o tratamento com matriz aquosa real, a caracterização da carga poluidora e detecção de tetraciclina foram realizadas antes e após o processo de adsorção. Por fim, para confirmar suas propriedades, os materiais adsorventes foram caracterizados com análises de pH_{PCZ}, MEV, DRX, FTIR e isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Os resultados mostraram que as condições ótimas de adsorção de TC para o sólido convencional são pH 4,0, tempo de retenção de 120 minutos e dosagem de adsorvente de 30 g.L⁻¹. Os sólidos modificados se destacam, uma vez que não foi necessária a realização do ajuste de pH, apresentaram uma cinética inicial mais rápida e proporcionaram uma redução de no mínimo 50% de massa de adsorvente (15, 10 e 5 g.L⁻¹ para CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu, respectivamente) necessária para a adsorção da tetraciclina, comparado com o sólido sem tratamento. Além disso, apresentaram uma maior área superficial e volume de mesoporos e não comprometeram a estrutura do material após a modificação. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção do fármaco estudado. A isoterma de Redlich-Peterson descreveu o equilíbrio da TC nas três temperaturas, para todos os sólidos adsorventes. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. O tratamento com matriz aquosa real confirmou que a etapa de coagulação/floculação não consegue remover por completo a tetraciclina. Por fim, na etapa regenerativa, a eficiência de regeneração alcançou valores acima de 85%. Entre as três técnicas empregadas, o tratamento térmico a 200 °C foi selecionado como o agente regenerativo ótimo para o estudo, apresentando uma capacidade regenerativa de 90% até o sexto ciclo. De forma geral, este trabalho apresenta grande potencial em termos de remoção do micropoluente emergente tetraciclina, tanto em matriz aquosa sintética como real além uma possibilidade eficaz de regeneração e reutilização do sólido adsorvente saturado, minimizando resíduos e custos de tratamento.

Palavras-chave: adsorção; tetraciclina; contaminantes emergentes; sólido adsorvente; impregnação; técnicas de regeneração; águas residuárias.

ABSTRACT

Tetracycline (TC) is a licit drug widely used in the pharmaceutical field. Considered an indicator of anthropogenic contamination, it is of great interest to study effective techniques for its removal. The adsorption process can be considered as a complementary treatment to conventional water and wastewater treatment. In this context, the present work aims to determine the optimal operating conditions and the adsorption mechanism for the removal of tetracycline drug (TC) using conventional adsorbent solid (CA) and modified by iron chloride (CA-Fe), copper sulfate (CA-Cu) and hydrogen peroxide (CA-H₂O₂), besides evaluating their applications in real aqueous matrix and different regeneration techniques. In batch adsorption the influences of pH (2 - 10), concentration of adsorbent (5 - 80 g.L⁻¹) and contact time (5 - 300 min) were evaluated. The kinetics, equilibrium and adsorption thermodynamics were investigated. The influence of temperature, type of solvent and sonification time, respectively, were analyzed for the three regenerative methods of the adsorbent solid - thermal, chemical and ultrasonic. To evaluate the treatment with real aqueous matrix, the characterization of the pollutant charge and tetracycline detection were performed before and after the adsorption process. Finally, to confirm their properties, the adsorbent materials were characterized with pH_{PCZ}, SEM, XRD, FTIR and N₂ adsorption/desorption isotherms. The results showed that the optimum TC adsorption conditions for the conventional solid are at pH 4.0, retention time of 120 minutes and adsorbent dosage of 30 g.L⁻¹. The modified solids stand out as no pH adjustment was required, had a faster initial kinetics and provided a minimum of 50% reduction in adsorbent mass (15, 10 and 5 g.L⁻¹ for CA-H₂O₂, CA-Fe and CA-Cu, respectively) for tetracycline adsorption compared to the untreated solid. Moreover, they presented a larger surface area and volume of mesoporous and did not compromise the material structure after modification. The pseudo-second order model best represented the adsorption kinetics of the studied drug. The Redlich-Peterson isotherm described the equilibrium of TC at all three temperatures for all adsorbent solids. The thermodynamic study indicated that the adsorption was spontaneous and favorable, besides increasing with the temperature increase. The actual aqueous matrix treatment confirmed that the coagulation/flocculation step cannot completely remove tetracycline. Finally, in the regenerative stage, the regeneration efficiency reached values above 85%. Among the three techniques employed, heat treatment at 200 ° C was selected as the optimal regenerative agent for the study, with a regenerative capacity of 90% until the sixth cycle. In general, this work has great potential in terms of removal of the emerging micro-pollutant tetracycline, both in synthetic and real aqueous matrix and an effective possibility of regeneration and reuse of saturated adsorbent solid, minimizing waste/treatment costs.

Keywords: adsorption; tetracycline; emerging contaminants; adsorbent solid; impregnation; regeneration techniques; wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma das possíveis rotas de fármacos no ambiente	27
Figura 2. Estrutura molecular da tetraciclina e constantes de dissociação ácida	32
Figura 3. Equilíbrio de ionização da tetraciclina em função do pH da solução	34
Figura 4. Representação esquemática dos fenômenos de adsorção e absorção em um sistema sólido-líquido.....	36
Figura 5. Representação esquemática do desequilíbrio de forças intermoleculares entre as moléculas na interface sólido-líquido e no interior do sólido.	36
Figura 6. Representação dos mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.	44
Figura 7. Gráficos representativos dos principais tipos de isotermas de adsorção	46
Figura 8. Representação gráfica dos tipos de isotermas.....	47
Figura 9. Representação dos poros de carvão ativado com um soluto qualquer	52
Figura 10. Fluxograma de desenvolvimento experimental	56
Figura 11. Representação esquemática das etapas envolvidas nos ciclos de regeneração	64
Figura 12. Etapas da Extração em Fase Sólida para concentração ou isolamento do analito de interesse.....	65
Figura 13. Espectro eletrônico da solução de tetraciclina na concentração de 20 mg.L ⁻¹ entre os comprimentos de onda de 190 a 500 nm.....	68
Figura 14. Curva analítica da absorbância pela concentração da solução de TC nos dois diferentes comprimentos de onda (276 e 357 nm).	68
Figura 15. Cromatograma para TC, em solução padrão.....	69
Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os sólidos: (a) antes da adsorção (CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe, CA-Cu), (b) após a adsorção (CA-TC, CA-TC-H ₂ O ₂ , CA-TC-Fe, CA-TC-Cu) e (c) regenerados (TTM1, TSV1, TSV4, TUS1, TUS3).....	70
Figura 17. Comportamento do potencial de carga zero para: (a) carvão convencional (CA), impregnado com (b) peróxido de hidrogênio (CA- H ₂ O ₂), (c) cloreto de ferro (CA-Fe) e (d) sulfato de cobre (CA-Cu).	73
Figura 18. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe e CA-Cu.....	74
Figura 19. Difratoograma dos sólidos adsorventes antes da adsorção da tetraciclina.....	75

Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de sólido convencional com ampliação de 1000 vezes.	76
Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000 vezes para (a) CA-H ₂ O ₂ , (b) CA-Fe e (c) CA-Cu.	77
Figura 22. Micrografias eletrônicas com ampliação de 1000 vezes para (a) CA-TC, (b) CA-TC-AR, (c) CA-TC-H ₂ O ₂ , (d) CA-TC-Fe e (e) CA-TC-Cu.	78
Figura 23. Micrografias com ampliação de 1000 vezes para (a) TTM1, (b) TSV1, (c) TSV4, (d) TUS1 e (e) TUS3.	79
Figura 24. Influência do pH na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (C ₀ de TC = 20 mg.L ⁻¹ , Ccarvão = 10 g.L ⁻¹ e tempo de 30 min).	81
Figura 25. Influência do tempo de contato na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (pH 4,0 para CA, pH natural para os demais sólidos, C ₀ de TC = 20 mg.L ⁻¹ , Ccarvão = 10 g.L ⁻¹).	83
Figura 26. Influência da dosagem de sólido adsorvente na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (pH 4,0 para CA, pH natural para os demais sólidos, C ₀ de TC = 20 mg.L ⁻¹ , Tempo de contato 120, 210, 200 e 120 min para CA.	85
Figura 27. Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹) em função do tempo: dados experimentais e ajuste aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.	87
Figura 28. Ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais da quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da tetraciclina para (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.	88
Figura 29. Isotermas de adsorção de tetraciclina a 25, 35 e 45°C nos adsorventes (a) CA, (b) CA-H ₂ O ₂ , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.	91
Figura 30. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado (CA) e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.	93
Figura 31. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-H ₂ O ₂ e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.	93

Figura 32. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-Fe e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.	94
Figura 33. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-Cu e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.	95
Figura 34. Comparação dos tipos de tratamentos empregados para a regeneração do carvão ativado saturado com tetraciclina.	99
Figura 35. Ciclos de adsorção/dessorção do adsorvente CA saturado por tetraciclina e capacidade de adsorção para os tratamentos (a) TTM1, (b) TSV1, (c) TSV4, (d) TUS1 e (e) TUS3.	101
Figura 36. Cromatograma da tetraciclina em matriz aquosa fortificada após tratamento preliminar e após o tratamento de adsorção.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração média de alguns fármacos antibióticos consumidos mundialmente encontrados em diferentes corpos hídricos.....	28
Tabela 2. Propriedades da tetraciclina.....	33
Tabela 3. Características da adsorção física e química.....	37
Tabela 4. Classificação dos principais tipos de adsorventes industriais.....	38
Tabela 5. Trabalhos desenvolvidos para modificação da superfície do carvão ativado a partir de tratamento químico.....	40
Tabela 6. Condições experimentais empregadas nos métodos de tratamento por regeneração de sólido convencional.....	63
Tabela 7. Áreas de superfície e características de porosidade do CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe, CA-Cu, CA-TC, CA-TC-H ₂ O ₂ , CA-TC-Fe, CA-TC-Cu, TTM1, TSV1, TSV4, TUS1 e TUS3.....	71
Tabela 8. Valores de potencial de carga zero do carvão convencional e impregnado com H ₂ O ₂ , FeCl ₃ e CuSO ₄	73
Tabela 9. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula ajustados aos dados experimentais para adsorção de tetraciclina, na temperatura de 25°C, nos adsorventes CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe e CA-Cu.....	89
Tabela 10. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais nas temperaturas de 25, 35 e 45°C nos adsorventes CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe e CA-Cu.....	92
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tetraciclina nos adsorventes CA, CA-H ₂ O ₂ , CA-Fe e CA-Cu.....	96
Tabela 12. Caracterização físico-química da água bruta coletada nas proximidades da Ecobarreira Arroio Dilúvio, localizada no município de Porto Alegre – RS, Brasil. ..	104
Tabela 13. Concentração de tetraciclina presente em matriz bruta e coagulada e eficiência de remoção para tratamento preliminar (coagulação/floculação).....	105

LISTA DE SÍMBOLOS

a_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson, em $(L \cdot mg^{-1})^\beta$
B	Expoente da isoterma de Redlich-Peterson
C	Constante de taxa de difusão intrapartícula, $mg \cdot g^{-1}$
C_0	Concentração inicial, em $mg \cdot L^{-1}$
C_e	Concentração no equilíbrio, em $mg \cdot L^{-1}$
C_f	Concentração final, em $mg \cdot L^{-1}$
Ef	Eficiência de regeneração
K	Constante de equilíbrio de adsorção, em $L \cdot g^{-1}$
k_1	Constante de taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem, em min^{-1}
k_2	Constante de taxa de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem, em $g \cdot mg^{-1} min^{-1}$
k_{in}	Constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em $g \cdot mg \cdot L^{-1/2} min^{-1/2}$
K_F	Constante de Freundlich, em $(mg \cdot g^{-1}) / (1 \cdot mg^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir no equilíbrio, em $L \cdot mg^{-1}$
K_{ow}	Coeficiente de Partição Octanol/Água.
K_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson, em $L \cdot g^{-1}$
K_S	Constante de equilíbrio na isoterma de Sips, em $L \cdot mg^{-1}$
m	Massa de adsorvente, em g
n	Constante da isoterma de Freundlich
Q_1	Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudoprimeira ordem, em $mg \cdot g^{-1}$

Q_2	Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudosegunda ordem, em mg.g^{-1}
Q_{ad} / Q_t	Quantidade do adsorvato retido na fase sólida, em mg.g^{-1}
Q_{de}	Quantidade do adsorvato desorvido no adsorvente, em mg.g^{-1}
Q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg.g^{-1}
Q_{max}	Quantidade máxima adsorvida, em mg.g^{-1}
R^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo, em min
V	Volume, em L
ΔG	Varição da Energia livre de Gibbs, em kJ.mol^{-1}
ΔH	Varição da Entalpia, em kJ.mol^{-1}
ΔS	Varição da Entropia, em $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
χ^2	Erro qui-quadrado
γ	Constante de heterogeneidade na isoterma de Sips

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANOVA	Análise de variância
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
CA	Carvão ativado
CA-Cu	Carvão ativado impregnado com sulfato de cobre
CA/DEQUI	Central Analítica do Departamento de Engenharia Química
CAF	Fibras de carvão ativado
CA-Fe	Carvão ativado impregnado com cloreto de ferro
CAG	Carvão ativado granular
CA-H ₂ O ₂	Carvão ativado impregnado com peróxido de hidrogênio
CAP	Carvão ativado em pó
CA-TC	Carvão ativado saturado por tetraciclina
CA-TC-AR	Carvão ativado saturado por tetraciclina utilizado no tratamento água bruta
CA-TC-Cu	Carvão ativado impregnado com cobre saturado por tetraciclina
CA-TC-Fe	Carvão ativado impregnado com ferro saturado por tetraciclina
CA-TC-H ₂ O ₂	Carvão ativado impregnado com H ₂ O ₂ saturado por tetraciclina
CE	Contaminantes Emergentes
CGTRQ	Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
DIP	Modelo de difusão intrapartícula
DRX	Difração de raios X
EFS	Extração em fase sólida
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FDA	Food and Drug Administration

FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMAT/IQ	Laboratório Multiusuário de Análise Térmica do Instituto de Química
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
LASOP	Laboratório de Separação e Operações Unitárias
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Técnica Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero, ou ponto isoeletrico
pKa	Constante de dissociação ácida
PPO	Modelo de pseudoprimeira ordem
PSO	Modelo de pseudossegunda ordem
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
RSS	Resíduos de serviços de saúde
TC	Tetraciclina
TSV1	Tratamento químico com solução de metanol 100%
TSV2	Tratamento químico com água deionizada 100%
TSV3	Tratamento químico com solução de metanol 50%
TSV4	Tratamento químico com água deionizada 100% com aquecimento a 60°C
TTM1	Tratamento térmico a 200°C
TTM2	Tratamento térmico a 400°C
TUS1	Tratamento ultrassônico no tempo de 5 minutos
TUS2	Tratamento ultrassônico no tempo de 10 minutos
TUS3	Tratamento ultrassônico no tempo de 20 minutos
TUS4	Tratamento ultrassônico no tempo de 30 minutos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

RESUMO.....	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
Capítulo 1 - Introdução.....	22
Capítulo 2 - Objetivos	25
2.1 Objetivos específicos	25
Capítulo 3 - Referencial Teórico	26
3.1 Meio ambiente e contaminantes emergentes	26
3.2 Legislação sobre a presença de fármacos em água e efluentes no Brasil.....	29
3.3 Fármacos e antibióticos	31
3.3.1 Tetraciclina	31
3.4 Processos convencionais do tratamento da água e de efluentes	34
3.5 Processos de Adsorção	35
3.5.1 Aspectos gerais da adsorção	35
3.5.2 Materiais adsorventes	38
3.5.3 Modificação das propriedades superficiais dos sólidos adsorventes.....	40
3.5.4 Adsorção em batelada.....	41
3.6 Controle de resíduos sólidos.....	51
3.6.1 Regeneração.....	52
Capítulo 4 - Materiais e Métodos	55
4.1 Materiais	55
4.1.1 Adsorvato e outros reagentes.....	55

4.1.2 Adsorvente.....	55
4.2 Métodos Experimentais	56
4.2.1 Preparação do carvão ativado granular.....	56
4.2.2 Caracterização dos materiais	57
4.3 Estudo de adsorção da tetraciclina em batelada	59
4.3.1 Determinação do pH ótimo da solução.....	60
4.3.2 Determinação do tempo de residência.....	60
4.3.3 Determinação da concentração de sólido adsorvente	61
4.3.4 Cinética de adsorção.....	61
4.3.5 Isotermas de adsorção.....	61
4.3.6 Parâmetros termodinâmicos	62
4.4 Regeneração de carvão ativado granular	62
4.4.1 Procedimento de regeneração e desenho experimental	62
4.4.2 Ciclos de regeneração (adsorção/dessorção)	63
4.5 Tratamento com matriz aquosa real.....	64
4.5.1 Caracterização da matriz e determinação de tetraciclina.....	64
4.5.2 Aplicação da adsorção em matriz aquosa real contendo tetraciclina	66
4.6 Análise estatística	66
4.7 Controle de resíduos	66
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	67
5.2 Caracterizações dos materiais.....	67
5.2.2 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho de poro e volume de micro e mesoporos	69
5.2.3 Determinação do potencial de carga zero.....	72
5.2.4 Espectrofotometria no Infravermelho.....	74
5.2.5 Difractometria de Raios X.....	75
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76

5.3 Adsorção em batelada.....	80
5.3.1 Influência do pH	80
5.3.2 Influência do tempo de contato	82
5.3.3 Influência da concentração de adsorvente	84
5.3.4 Cinética de adsorção.....	86
5.3.5 Isotermas de adsorção.....	90
5.3.6 Parâmetros termodinâmicos	96
5.3.7 Análise comparativa dos sólidos	97
5.4 Ensaio de regeneração.....	98
5.4.1 Análise da eficiência de regeneração.....	98
5.4.2 Análise da capacidade regeneração: ciclos (adsorção/dessorção).....	101
5.4 Tratamento com matriz aquosa real.....	103
5.4.1 Caracterização da água bruta, determinação de tetraciclina e tratamento preliminar	103
5.4.2 Aplicação das condições ótimas de adsorção	105
Capítulo 6 - Conclusão	107
Referências Bibliográficas.....	109

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Muitas substâncias conhecidas como contaminantes emergentes (CE) estão sendo frequentemente encontradas em matrizes aquosas, em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} (ZHANG et al., 2016). Por apresentarem baixa biodegradabilidade, alta persistência e facilidade de bioacumulação, há uma elevada resistência desses compostos aos processos de tratamento convencional, sendo dificilmente removidos pelos mesmos (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018). Quando descartados inadequadamente, os CE causam impactos negativos nas características físicas, químicas e biológicas do meio natural, sobretudo, da água e do solo, colocando em risco a saúde e a sobrevivência dos seres humanos (KUMMERER, 2009; PETRIE et al., 2014).

Dentre os grupos presentes na categoria dos CE, destacam-se os fármacos antibióticos (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011). A tetraciclina (TC), produzida a partir de cepas de microrganismos ou como produto semissintético, representa uma classe de antibióticos com amplo espectro de ação (DAGHRIR e DROGUI, 2013). É largamente usada tanto em patologias humanas (HELLWEGGER; RUAN; SANCHEZ, 2011; PEREIRA-MAIA et al., 2010), como também é aplicada frequentemente em medicina veterinária, agricultura e em nutrição animal como aditivos alimentares (BUTH, 2009). Zhang et al. (2015) revelaram que a tetraciclina, por ser um antibiótico popular, pode estar presente no ambiente em concentrações até $110 \mu\text{g.L}^{-1}$. O produto também já foi encontrado em alguns alimentos como ovos, leite e peixes (SILVA, 2015). Além disso, têm sido encontradas em altas concentrações em matrizes de solo e de sedimento, indicando não somente características de forte sorção, mas também a tendência a acumular e persistir nessas matrizes (DAGHRIR e DROGUI, 2013; REGITANO e LEAL, 2010).

A baixa concentração dos contaminantes e a complexidade das diferentes

matrizes ambientais exigem o uso de métodos alternativos, complementares ou não, que apresentem alta sensibilidade e seletividade para a análise de resíduos de fármacos em corpos hídricos naturais (GINEBREDA et al., 2010; VALCÁRCEL et al., 2011). Muitos processos para a remoção ou redução de TC a partir de águas residuais contendo esses micropoluentes são relatados na literatura (BAUTITZ, 2006; BUTH, 2009; DAVIS et al., 2013; MONTEIRO, 2014; POURETEDAL e SADEGH, 2014; SAYGILI e GUZEL, 2016; WANG et al., 2017).

A adsorção, entre as várias técnicas disponíveis, ainda é considerada um dos meios mais promissores para a remoção de poluentes do ambiente aquático, devido às suas vantagens de simples operação e baixo custo de investimento (AHMED, 2017). Os sólidos utilizados nesse tipo de processo podem ser funcionalizados de acordo com seu uso, introduzindo características específicas com a finalidade de intensificar a capacidade de adsorção do material na remoção de determinados poluentes.

Alguns estudos discutem a relação entre o desempenho da adsorção e o tratamento de superfície do sólido adsorvente para remoção de TC. Entre eles, Li et al. (2013) estudaram a eficiência do carvão ativado como adsorvente preparado a partir da *Iris tectorum*, um tipo de planta herbácea amplamente distribuída no centro-sul da China, com e sem modificação por nitrato de ferro. Os autores observaram que a modificação aumentou a capacidade de adsorção de tetraciclina em 23% (769,2 mg.g⁻¹) comparada ao carvão ativado não modificado (625,0 mg.g⁻¹). Da mesma forma, a modificação de carvão ativado derivado de resíduo vegetal do caule de *Brassica napus* L. (colza) por H₂O₂ realizada por Tan et al. (2019) aprimorou a adsorção de TC em aproximadamente 20% comparada com o sólido sem tratamento (26,3 – 35,9 mg.g⁻¹), atingindo uma capacidade de adsorção entre 32,0 e 42,5 mg.g⁻¹ em pH 9.

Com o crescimento industrial, as regulamentações ambientais mais restritivas e a relação custo benefício entre produtos e processamento tornaram-se mais relevante. É importante observar que mesmo a adsorção se mostrando um processo eficiente, os poros da superfície dos sólidos utilizados são preenchidos após certo tempo de uso, tornando-os saturados. Adicionalmente, dependendo da velocidade do processo, pode haver uma maior demanda de reposição desses materiais, acarretando em uma grande quantidade de resíduo sólido. Assim, o desenvolvimento de métodos para regenerar e reutilizar o sólido adsorvente torna-se crucial para garantir que o processo de adsorção seja economicamente atraente (ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014).

A seleção de uma técnica de regeneração apropriada depende fortemente de

vários fatores, como tipos de adsorvato, tipos de adsorção, custos de regeneração e condições de processamento (NAHM et al., 2012; ZHOU, 2006; JAGUARIBE et al., 2005). Entre as tecnologias existentes, os tratamentos térmicos, químicos e por ultrassom são bastante destacados devido às suas vantagens operacionais, como por exemplo, remoção de vários adsorvatos simultaneamente (BERMUDEZ et al., 2012), baixo custo energético (GUO et al., 2011) e de grande potencial econômico (GARBELLINI et al., 2008), respectivamente.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a remoção do micropoluinte emergente tetraciclina em matrizes aquosas sintéticas e reais, por adsorção em sólido adsorvente convencional e impregnado por cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio, além de estudar a regeneração de sólido exausto por diferentes técnicas: térmica, química e ultrassônica.

2.1 Objetivos específicos

São objetivos específicos desse trabalho:

- ✓ Caracterizar e compreender as propriedades superficiais, morfológicas e físico-químicas dos materiais adsorventes;
- ✓ Avaliar a eficiência e capacidade de remoção de tetraciclina através do processo de adsorção em batelada, determinando as condições experimentais ótimas de operação;
- ✓ Estudar a cinética e os mecanismos de adsorção, aplicando modelos matemáticos preponderantes;
- ✓ Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo;
- ✓ Avaliar a eficiência de remoção de tetraciclina em matriz aquosa real aplicando as melhores condições experimentais de adsorção para sólido adsorvente convencional;
- ✓ Avaliar a eficiência e capacidade de regeneração térmica, química e ultrassônica de sólido adsorvente convencional saturado por tetraciclina.

CAPÍTULO 3

REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda os temas relacionados ao trabalho para uma boa compreensão e entendimento do texto como um todo. Conceitos sobre a detecção de fármacos em fontes de água e efluentes e a discussão sobre sua remoção por processos convencionais são apresentados. Ainda, fundamentos teóricos e características do processo de adsorção e as formas de regeneração de adsorventes, destacando-se as três técnicas regenerantes empregadas, sendo elas a regeneração térmica, química e ultrassônica.

3.1 Meio ambiente e contaminantes emergentes

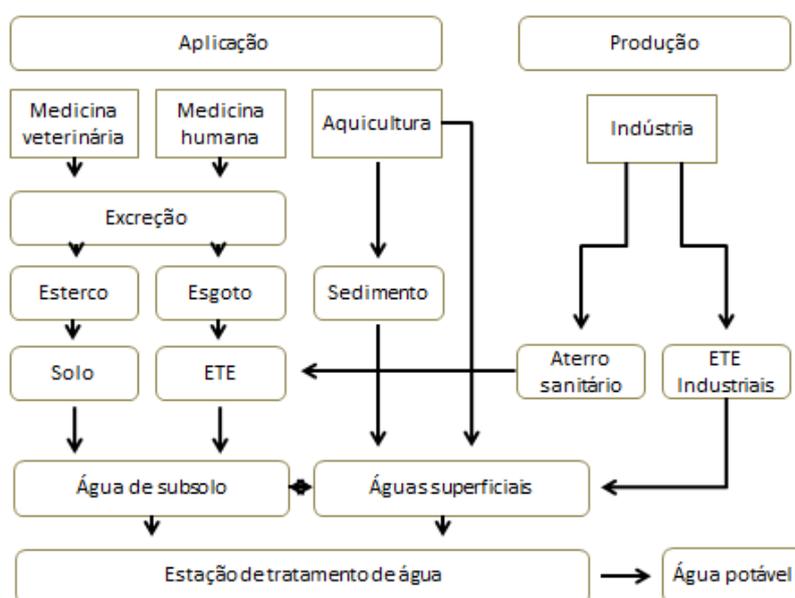
Problemas relacionados à poluição e conservação dos recursos naturais passaram a crescer a partir da revolução industrial. Considerado uma problemática mundial, o contínuo aumento da presença de contaminantes emergentes nas matrizes aquosas de abastecimento pode comprometer a qualidade das águas destinadas para o consumo humano e causar prejuízos inerentes aos ambientes aquáticos e terrestres (AMÉRICO et al., 2012). Em sua grande maioria, caracterizam-se por compostos emergentes os fármacos, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, surfactantes e metabólitos, aditivos industriais, hormônios, aditivos de gasolina e pesticidas, entre outros, para os quais ainda não se tem legislação específica. Os efeitos desses contaminantes em águas naturais não são conhecidos em sua totalidade (ARIAS, 2013).

As intervenções humanas são responsáveis pela emissão de diferentes poluentes na água, como os fármacos. Estes podem ser dispostos no meio ambiente devido a sua remoção ineficiente pelas estações de tratamento, podendo atingir as águas superficiais, subterrâneas, solos e subsolos, através do lançamento de esgotos domésticos em cursos d'água (DE CARVALHO et al., 2009), lançamento de efluentes de indústrias e também

da disposição imprópria de fármacos após a expiração do prazo de validade (MASSARO, 2011).

Outra via de contaminação que pode ser significativa é a eliminação de resíduos de antibióticos, antimicrobianos e hormônios, como substância inalterada ativa ou na forma de metabólitos, usados tanto na medicina humana, quanto na medicina veterinária, através dos dejetos de humanos e animais. O próprio esterco, utilizado como fertilizante, contribui para contaminar águas superficiais e subterrâneas, além do solo e subsolo (FLAHERTY e DODSON, 2005). A Figura 1 apresenta um esquema que sugere possíveis caminhos para os fármacos, quando descartados no meio ambiente.

Figura 1. Fluxograma das possíveis rotas de fármacos no ambiente



Fonte: Adaptado de Bila e Dezotti (2003).

De acordo com Ueda et al. (2010), cada fármaco atua de forma diferente no meio ambiente, seja por poluição direta, modificação no desenvolvimento da flora ou metabolização e incorporação pelos animais, sendo esses fatores desencadeantes de possível resistência bactericida. As propriedades físico químicas dos compostos também são de grande valia para avaliar os efeitos de remoção dos fármacos lançados no meio ambiente. Como exemplo, tem-se as tetraciclinas, que mostram maior sorção se comparadas a outros antibióticos (KEMPER, 2008).

Independentemente da fonte, muitos fármacos e seus metabólitos têm como destino final, direta ou indiretamente, os corpos hídricos e os sedimentos, onde podem

persistir e retornar aos seres humanos e animais pelo consumo das águas (GAVRILESCU et al., 2015; PEREIRA-MAIA et al., 2010). Estas questões merecem especial atenção, uma vez que os reais riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não são totalmente conhecidos (GOTHWAL e SHASHIDHAR, 2015).

A Tabela 1 apresenta um resumo de alguns fármacos antibióticos consumidos mundialmente, bem como suas respectivas concentrações encontradas no ambiente.

Tabela 1. Concentração média de alguns fármacos antibióticos consumidos mundialmente encontrados em diferentes corpos hídricos

Substâncias	Concentrações médias no ambiente ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Condições
Amoxicilina	0,018 e 0,12	Efluente de ETE/Itália
	0,28	Efluente de ETE/Austrália
	2,5	Efluente Hospitalar/Brasil
Ampicilina	0,5	Efluente de ETE/Grécia
	5,08 e 0,05	Efluente Hospitalar/China
	5,7	Efluente Industrial/Indonésia
	3,7	Efluente de ETE/Espanha
	0,05	Água superficial/Alemanha
	0,01	Água superficial/EUA
Azitromicina	1,04	Efluente Hospitalar/Itália
	0,18	Efluente de ETE/Itália
	0,27	Efluente de ETE/Espanha
	0,21	Esgoto/Espanha
	4,49	Efluente Hospitalar/Portugal
	0,30	Efluente de ETE/Portugal
Cetoprofeno	0,22	Água superficial/Brasil
Ciprofloxacina	0,26	Esgoto Bruto/Itália
	0,10	Efluente de ETE/Itália
	0,06	Efluente de ETE/França
	0,07	Efluente de ETE/Grécia
	0,03	Efluente de ETE/Suécia
	0,37	Efluente de ETE/Suíça

	0,02	Água superficial/EUA
Penicilina	0,01	Água superficial/Alemanha
	0,05	Água natural/EUA
Roxitrocina	0,68	Efluente de ETE/Alemanha
	0,56	Água superficial/Alemanha
	0,08	Efluente de ETE/França
	0,09	Efluente de ETE/Grécia
	0,01	Efluente de ETE/Itália
Sulfametoxazol	0,02	Efluente de ETE/Suécia
	0,05	Efluente de ETE/Canadá
	0,25	Efluente de ETE/Espanha
	0,40	Efluente de ETE/Alemanha
	0,41	Água subterrânea /Alemanha
Tetraciclina	0,01	Água superficial/Itália
	0,11	Água superficial/EUA
Tilosina	0,04	Água natural/EUA
	0,08	Esgoto bruto/Suécia
	0,04	Efluente de ETE/Suécia
	0,03	Efluente de ETE/França
Trimetoprim	0,08	Efluente de ETE/Grécia
	0,07	Efluente de ETE/Itália
	0,07	Efluente de ETE/Canadá
	0,15	Água superficial/EUA

Fonte: Adaptado de Bila and Dezotti (2003); Melo et al. (2009); Bisognin et al. (2018).

3.2 Legislação sobre a presença de fármacos em água e efluentes no Brasil

A preocupação ambiental por parte da sociedade acarreta a exigência de uma legislação mais rigorosa devido aos riscos envolvidos. Em contrapartida, o não cumprimento dessa legislação impõe custos sociais bastante elevados, pressionando a indústria em geral a adotar sistemas eficientes de processo que promovam a diminuição dos impactos ambientais, comercializando produtos de qualidade dentro dos padrões envolvidos que não levem à degradação do ambiente (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011).

Muitas vezes há falta de consciência e orientação no setor produtivo e assim, resíduos de fármacos acabam sendo descartados de forma inadequada no meio ambiente. Vale ressaltar que segundo a RDC 44/2009 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o descarte de medicamentos vencidos é direcionado apenas para estabelecimentos de saúde e não domésticos. De acordo com a ANVISA, os serviços de saúde são os principais responsáveis pelo correto gerenciamento de todos os resíduos por eles gerados, com o dever de atender às normas e exigências legais, desde o momento de sua geração até a sua destinação final.

O Anexo XX da Portaria de Consolidação 5/2017 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade não faz menção aos hormônios e antibióticos da família das tetraciclinas (BRASIL, 2011). Já em outros países como Portugal, Reino Unido, Austrália e Estados Unidos, foram feitos estudos com o intuito de encontrar programas de monitoramento ou parâmetros para os antibióticos dessa família, porém em nenhum dos países ou grupo de países estudados, foi encontrado programas de monitoramento ou parâmetros para os antibióticos da família das ciclinas (GIRARDI; PINHEIRO; UNIDO, 2011).

Considerada uma alternativa para erradicar os danos causados ao meio ambiente, existe uma legislação iniciada pelo Decreto 74.170/1974 que regulamenta a Lei 5991/1973, que permite o fracionamento de medicamentos sem torná-lo obrigatório, tendo como benefícios a minimização do descarte incorreto dos mesmos através da obtenção da quantidade necessária por parte do consumidor (PINTO et al., 2014). Ainda, conforme mencionado anteriormente, em relação ao gerenciamento de medicamentos no Brasil, existem as resoluções que tratam das classificações dos resíduos gerados nos serviços de saúde. Como exemplo, tem-se a RDC 306, de 7 de dezembro de 2004, da ANVISA, que dispõe sobre o regulamento técnico para o gerenciamento desses resíduos de serviços de saúde, e a Resolução 358, de 29 de abril de 2005, do Ministério do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), que dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde.

As legislações vigentes quando associadas, classificam os resíduos de serviços de saúde (RSS) em cinco grupos, sendo os fármacos classificados no grupo B. Este é classificado como resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosão, reatividade e toxicidade (DE CARVALHO et al., 2009).

Esses insumos são controlados pela Portaria do Ministério da Saúde 344/1998, modificada pela Resolução 33/2000 (BRASIL, 2000), que trata do regulamento técnico sobre medicamentos e substâncias sujeitas a controle especial e demais produtos considerados perigosos conforme classificação da NBR 10.004 (BRASIL, 2006). Contudo, a legislação torna-se deficiente por não mencionar a destinação final adequada para os resíduos líquidos

3.3 Fármacos e antibióticos

Por fármaco, de acordo com a ANVISA, compreende-se um composto químico obtido por extração, purificação, síntese ou semi-síntese, com propriedades farmacológicas. Em outras palavras, é o princípio ativo para a formulação dos medicamentos, que são produtos com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico.

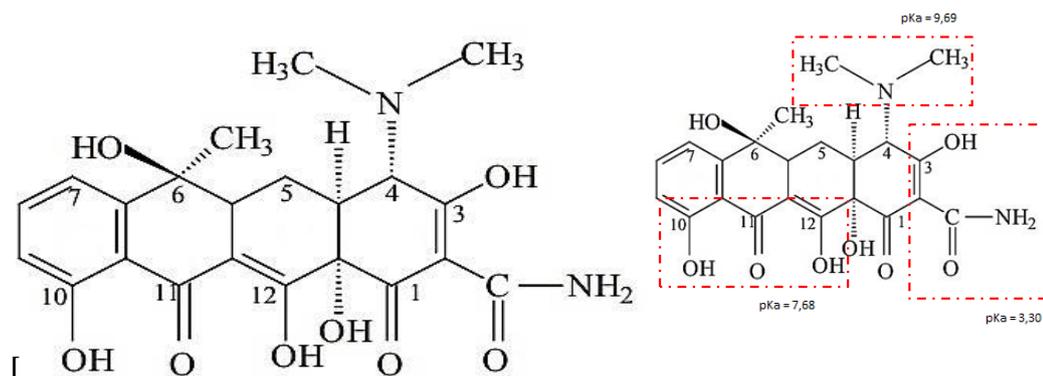
Dentro das diversas classes terapêuticas detectadas em águas superficiais, subterrâneas, solos, subsolos e efluentes domésticos e industriais, existe os antibióticos, que constituem a classe mais preocupante entre as demais e uma fonte de risco para a saúde humana e animal pelo desenvolvimento potencial e liberação de bactérias resistentes (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015). Destaca-se em especial neste trabalho, o grupo de antibióticos das tetraciclinas, que são usados no tratamento de um amplo espectro de bactérias (PEREIRA-MAIA et al., 2010). De Sá et al. (2005) mencionam que, de acordo com a *Food and Drug Administration* (FDA), agência regulatória dos Estados Unidos para medicamentos, o grupo das tetraciclinas (TCs) é classificado na categoria D, com alto risco de teratogenicidade. Com isso, é fundamental a detecção desses compostos, demonstrando assim, a necessidade de um sistema de tratamento mais eficiente para sua completa remoção.

3.3.1 Tetraciclina

A tetraciclina (TC), de nome oficial, 2-(amino-hidróxi-metilideno)-4-demitilamino-6,10,11,12a-tetrahidróxi-6-metil-4,4a,5,5a-tetrahidrotetraceno-1,3,12-triona, é um antibiótico da família das tetraciclinas (TCs) derivado de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Amplamente usada tanto na medicina humana, quanto na medicina veterinária por causa do seu amplo espectro de ação com seu poder bacteriostático e de suas vantagens econômicas (DAGHRIR e DDROGUI, 2013; ANVISA, 2009), age contra uma grande variedade de microrganismos, desde bactérias

gram positivas até gram negativas, estendendo-se a organismos anaeróbicos e protozoários, atuando, principalmente, no tratamento e profilaxia de infecções e também para o tratamento de doenças não infecciosas como artrite reumatoide e câncer (KAALE; CHAMBUSO; KITWALA, 2008; PEREIRA-MAIA et al., 2010; VIÑAS et al., 2004; WU et al., 2017). Entretanto, relata-se que essa classe de antibióticos é menos eficiente no combate de bactérias gram negativas (RUELA et al., 2005). Em adição ao uso terapêutico, é bastante usada como um suplemento alimentar para animais confinados (CHEN e LIN, 1998), na conservação de alimentos e no controle microbiológico de fermentações (HIRSCH et al., 1998). Sua estrutura molecular (Fig. 2) baseia-se num sistema de quatro anéis fundidos linearmente e apresenta grupos funcionais múltiplos com propriedades ácido-base (COUTO, 2000).

Figura 2. Estrutura molecular da tetraciclina e constantes de dissociação ácida



Fonte: Adaptado de Caroni (2009).

De acordo com Babić et al. (2007), o pH do meio e a constante de dissociação ácida (pKa) do composto são responsáveis pelo controle do estado de ionização de uma molécula. Cada especificação química (catiônica, aniônica e neutra) atribuída a essas moléculas apresentam propriedades distintas em relação aos fatores de solubilidade em água, volatilidade, absorção ultravioleta (UV) e reatividade com espécies oxidantes.

A tetraciclina possui três diferentes faixas de pKa: 3,3; 7,8 e 9,6 (PAMREDDY et al., 2013). O primeiro valor de pKa está relacionado com a desprotonação do grupo hidroxila ligado ao carbono 3 (C3, Figura 2), o segundo e o terceiro valores de pKa são obtidos quando ocorre a perda de um próton do oxigênio ligado ao carbono 12 (C12, Figura 2) e do grupo dimetilamino ligado ao carbono 4 (C4, Figura 2), respectivamente (ANDERSON; RUPP; WU, 2005). De acordo com o exposto, a TC possui cargas em

uma faixa ampla de pH com um ponto isoelétrico em valores de pH entre 4 e 6. De caráter anfótero, esse composto só alcança um estado neutro global quando atinge o estado *zwitterion* (íon que possui carga positiva e negativa). Em condições alcalinas, a configuração assumida pela TC permite que o hidrogênio se una ao N ligado ao C4 e a OH ligado ao C12 (ANDERSON; RUPP; WU, 2005).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas e número de CAS da tetraciclina.

Tabela 2. Propriedades da tetraciclina.

Propriedades	Características	Referências
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	Zhou et al., 2012
CAS	60-54-8	Zhou et al., 2012
Peso molecular (g.mol⁻¹)	444,435	Škrášková et al., 2013
pKa₁*	3,3	Pamreddy et al., 2013
pKa₂	7,8	Pamreddy et al., 2013
pKa₃	9,6	Pamreddy et al., 2013
Log K_{ow}	-1,3	Zhou et al., 2012

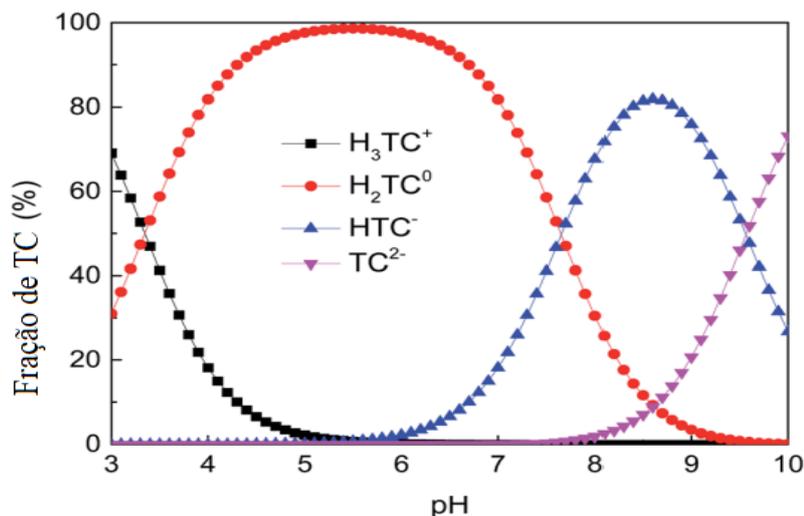
CAS: *Chemical Abstracts Service*; *pKa: Constante de Acidez; Log K_{ow}: Coeficiente de Partição Octanol/Água.

No geral, a remoção de TC em meios ácidos é mais eficiente e está atribuída ao mecanismo de troca de cátions (ERSAN et al., 2015). Tal fato foi registrado por Khanday and Hameed (2018), He et al. (2018) e Lian et al. (2013). Os autores citados relacionaram a adsorção da TC em carvão, principalmente, com interações eletrostáticas e interações π - π . Na Figura 3 é mostrado o equilíbrio de ionização da tetraciclina em função do pH da solução.

Como sua estrutura molecular apresenta um grande número de substituintes hidroxila (OH), esse tipo de composto tem alta solubilidade em álcoois como o metanol e o etanol e uma solubilidade moderada em solventes orgânicos como o acetato de etila, a acetona e a acetonitrila (ANDERSON; RUPP; WU, 2005). Apesar de apresentar uma baixa solubilidade em água na sua forma livre, em forma de cloridrato a tetraciclina torna-se mais solúvel, devido à formação de espécies iônicas e protonação do grupo

amino na água, mantendo uma interação do tipo íon-dipolo (CACO et al., 2008; VARANDA et al., 2006).

Figura 3. Equilíbrio de ionização da tetraciclina em função do pH da solução



Fonte: Autora própria.

Os grupos que caracterizam as funções ácidas da TC formam diversas ligações de hidrogênio intramoleculares através da quelação com cátions bivalentes ou trivalentes em pHs neutros. Devido a isso, há a formação de complexos insolúveis com íons metálicos de ferro, cálcio, magnésio e alumínio (LEAL, 2012).

3.4 Processos convencionais do tratamento da água e de efluentes

Apesar da evolução das estações de tratamento de água e efluentes domésticos e industriais no sentido de eficiência em remoção de poluentes, alguns micropoluentes como os compostos farmacêuticos, ainda apresentam uma significativa resistência aos tratamentos implementados nesses setores, e, acabam sendo introduzidos nos corpos hídricos durante consumo/descarte de forma inadequada (YAO et al., 2012). A partir disso, a otimização do processo de tratamento torna-se fundamental para garantir a remoção efetiva desses poluentes, levando em consideração o uso de tecnologias inovadoras com uma relação custo-eficácia equilibrada.

No geral, não existe um método universal que seja adequado para eliminar todos os contaminantes. A escolha do melhor processo dependerá de vários fatores como, por exemplo, o tipo de substância a ser removida e a concentração e composição da água/efluente (KYZAS e DELIYANNI, 2015). Além disso, o processo de tratamento

utilizado deve obedecer a padrões de qualidade de forma a não provocar alterações indesejáveis na qualidade da água.

Neste contexto, os tratamentos que envolvem processos como precipitação química, coagulação-floculação, ozonização, processos oxidativos avançados, troca iônica, osmose reversa, filtração por membranas, adsorção, entre outros, são alternativas viáveis que estão sendo propostas por diversos autores para a remoção desses micropoluentes, visando a eliminação parcial/completa dos mesmos (AGOSTINHO e DIAS, 2011; CARBALLA et al., 2005). Entretanto, ressalta-se que alguns desses processos apresentam a desvantagem de gerar produtos secundários (lodo ou subprodutos de oxidação) para os quais é necessário um tratamento subsequente. Além disso, pode haver a formação de intermediários que podem ser mais tóxicos que o composto original, considerado uma molécula complexa (KUMMERER, 2009). Desta forma, os processos físico-químicos como a adsorção permanecem como sendo os mais apropriados.

3.5 Processos de Adsorção

A procura pelo modo mais adequado para remoção de contaminantes existentes no meio aquático ou de efluentes aquosos torna-se cada vez mais relevante. Durante este trabalho, elencou-se com maior detalhe, o processo de adsorção, uma vez que esta constitui uma das operações em estudo para a remoção da tetraciclina de matrizes aquosas e tem se mostrado um dos métodos mais competitivos, com viabilidade econômica e eficaz para a remoção desse contaminante (HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014).

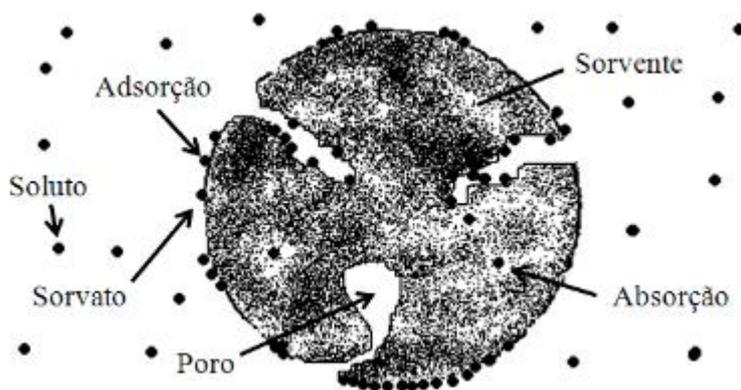
3.5.1 Aspectos gerais da adsorção

A adsorção é um método de tratamento e/ou polimento com diversas aplicações na remoção de contaminantes de águas e efluentes. O processo consiste na acumulação de uma substância em uma interface, a qual pode ser: gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido, originando uma transferência de massa entre a fase fluida e a superfície do sólido. A substância adsorvida (representada pelo fármaco) é chamada de adsorvato, o composto na fase fluida (antes da adsorção) é chamado de soluto e a fase sólida onde ocorrem os fenômenos de sorção é denominada adsorvente. A adsorção é essencialmente um efeito de superfície e deve ser distinguida da absorção, que implica na penetração de um

componente na estrutura de outro. Esses dois processos podem ocorrer simultaneamente e, em tais casos, pode ser usado um termo geral sorção (DABROWSKI, 2001)

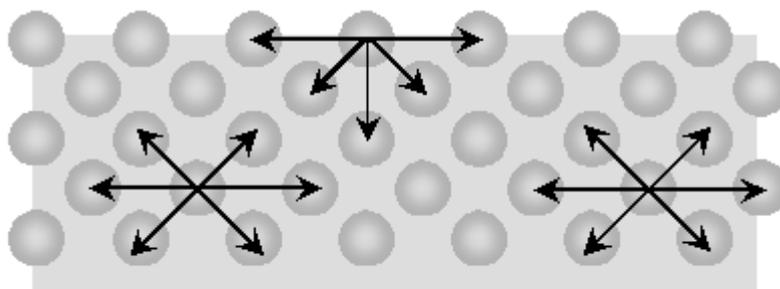
Nesse trabalho, a adsorção foi avaliada em um sistema sólido-líquido. As Figuras 4 e 5 ilustram os processos de adsorção e absorção, inferindo os conceitos de soluto, adsorvato e adsorvente e representa o desequilíbrio das forças intermoleculares entre as moléculas na interface sólido-líquido e no interior do sólido, respectivamente.

Figura 4. Representação esquemática dos fenômenos de adsorção e absorção em um sistema sólido-líquido



Fonte: Adaptado de Montanher et al. (2007).

Figura 5. Representação esquemática do desequilíbrio de forças intermoleculares entre as moléculas na interface sólido-líquido e no interior do sólido.



Fonte: LaPTeC - Unesp 2019.

Quando ocorre o contato entre as duas fases (Fig. 4), o componente presente no interior da fase líquida (adsorvato) é atraído para a superfície do sólido, devido ao gradiente de concentração entre a solução e a superfície adsorvente, para garantir o balanceamento das forças dos átomos provenientes desta superfície, difundindo-se através dos microporos do adsorvente ou apenas sendo adsorvido (VASQUES, 2008). Cayres (2006) ressalta que a diferença nas interações entre as moléculas presentes na

interface acarreta na formação de uma resistência, denominada tensão superficial, ao aumento da área de contato entre as duas fases de estudo. Na Figura 5, nota-se que ocorre uma redução das forças de interação intermolecular na região interfacial, em virtude do desequilíbrio das mesmas, representado pelas setas (BRANDÃO, 2006). Esse desequilíbrio de interface resulta em diversos fenômenos, entre eles a adsorção.

No geral, a adsorção pode ser classificada baseada nas forças das interações que dominam o processo, sendo essas consideradas fortes ou fracas. Fundamentalmente, esse fenômeno possui interações denominadas físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção).

Na adsorção física, a ligação entre as duas fases se dá por forças consideradas relativamente fracas e não específicas, como interações de van der Waals ou interações eletrostáticas, sendo que, esta última ocorre somente na presença de adsorventes que apresentam uma estrutura iônica. Na adsorção química, as interações envolvem a transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos sob forma mais intensa (NASCIMENTO et al., 2014). Neste tipo de adsorção, apenas uma camada é formada na superfície do adsorvente e o processo é irreversível (MACÊDO, 2012). A Tabela 3 apresenta as principais especificidades de cada mecanismo.

Tabela 3. Características da adsorção física e química.

Adsorção Física (fisissorção)	Adsorção Química (quimissorção)
Baixo calor de adsorção (< 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Apenas monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Nenhuma transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de uma camada entre a superfície e o adsorvato

Fonte: Adaptado de Teixeira et al. (2001).

A intensidade da adsorção depende das propriedades químicas dos compostos envolvidos. Além disso, existem também diversos fatores que podem influenciar nesse

processo, tendo como exemplos, a solubilidade do soluto, polaridade, estrutura molecular do adsorvente e adsorvato, temperatura, pH e concentração e natureza do adsorvato (WEBB; ORR, 1997).

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pelo processo. A solubilidade e polaridade do soluto na fase fluida é um fator relevante, pois ele está intimamente ligado à existência de interações hidrofóbicas e afinidade das duas fases, respectivamente (ZANELLA, 2012). Além desses fatores, o tamanho do diâmetro molecular dos compostos determina quão fácil (ou não) será o processo de transferência por difusão do soluto para o interior do sólido (SCHWANKE et al., 2003). Outro fato importante a ser considerado é o estado de ionização do soluto, que é capaz de variar conforme sua constante de dissociação ácida (pKa) e o pH do meio em que ela se encontra, alterando todo o fenômeno (BABIC et al., 2007; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2014).

3.5.2 Materiais adsorventes

A busca por um adsorvente adequado é fundamental para o desenvolvimento de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Os sólidos porosos que possuem essa aplicação compõem grupos de compostos inorgânicos, como a sílica e as zeólitas, e também orgânicos, como é o caso dos bioadsorventes (DABROWSKI, 2001). A Tabela 4 apresenta os principais tipos de adsorventes utilizados industrialmente.

Tabela 4. Classificação dos principais tipos de adsorventes industriais.

Adsorventes orgânicos	Adsorventes minerais	Outros tipos de adsorventes
Carvões ativados, Materiais carbonáceos, Fibras de carvão	Sílica gel, Alumina ativada	Polímeros sintéticos
Bioadsorventes, Peneiras moleculares	Materiais inorgânicos, Zeólitas, argilas minerais	Adsorventes compósitos
Fulerenos, Heterofulerenos	Óxido e Hidróxido de metais	Adsorventes mistos

Fonte: Adaptado de Dabrowski (2001)

Dessa forma, nota-se que vários materiais sólidos podem ser aplicados em processos de sorção. Além disso, esses sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou então, reutilizados após passarem por processo de regeneração, que

confere uma nova capacidade de sorção, ainda que essa, muitas vezes não seja idêntica à capacidade original. Esse processo vem sendo bastante utilizado, visando aliar a redução de custos com uma elevada eficiência de operação.

Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso muito utilizado como material adsorvente. Apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, obtida através dos processos de queima e ativação, empregados para fins de adsorção. É bastante utilizado no campo medicinal através do tratamento de envenenamentos e overdoses. Também pode ser empregado na purificação de gases; descoloração de soluções; extração de metais e outros poluentes; captura de compostos orgânicos voláteis de tintas; tratamento de águas como remediação de solos; águas residuárias e filtração de água para fins potáveis (MURANAKA, 2010).

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma granular, em pó ou na forma de fibras. O carvão ativado granular (CAG) é considerado um adsorvente ideal para a eliminação de compostos tais como: os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais (BANSAL e GOYAL, 2005). O carvão ativado em pó (CAP) é aplicado com os mesmos propósitos que o CAG, apresenta, no entanto, menor granulometria, o que permite cinéticas de adsorção mais elevadas. São utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em áreas diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear, e indústrias automotivas. Já as fibras de carvão ativado (CAF), são mais onerosas, porém apresentam a vantagem de serem facilmente moldadas na forma do sistema de adsorção, possibilitando uma hidrodinâmica de baixa resistência ao fluxo (CASTILLA, 2004).

O carvão ativado comercial apresenta uma alta superfície interna (entre 500 e 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), o que o torna ideal para adsorção (GUILARDUCI et al., 2006). Adicionalmente, é um tipo de material estruturado em uma base de carbono grafite na qual os vértices e as bordas podem acomodar vários elementos, como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio (JUANG; WU; TSENG, 2002). De modo geral, a adsorção com carvão ativado é um dos mais efetivos e confiáveis métodos de tratamentos físico-químicos. Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como: a não seletividade (para carvões não ativados, que é o caso

mais comum), ineficácia para certos tipos de adsorvatos e alto custo, devido principalmente à regeneração não linear dos carvões saturados que, em geral, decorrem na perda da capacidade de adsorção (JÚNIOR, 2019; NATÁLIA et al., 2017).

3.5.3 Modificação das propriedades superficiais dos sólidos adsorventes

A efetividade da aplicação de carvões ativados como adsorventes para uma vasta gama de contaminantes é bastante documentada e pesquisas sobre a modificação da superfície dos carvões ativados têm sido desenvolvidas. Na Tabela 5 é apresentado um resumo breve de alguns estudos encontrados na literatura para a modificação da superfície dos carvões ativados a partir de tratamentos químicos.

Tabela 5. Trabalhos desenvolvidos para modificação da superfície do carvão ativado a partir de tratamento químico.

Tipo de carvão	Adsorvato	Condições de tratamento	Resumo dos resultados	Referência
Obtido da casca de coco de dendê	Glifosfato	Impregnação com metais (prata e cobre 0,5%)	66,1% de remoção de glifosfato com CAG/AgCu e 21,1% com CAG	Rubio (2016)
Proveniente de filtros domésticos de purificação de água	Corante Reativo azo	Impregnado com óxido de ferro (0, 2, e 5%) com e sem presença de H ₂ O ₂	Sem H ₂ O ₂ (Remoção de 40,4%; 29,3% e 18,5% para CA/Fe-0%; CA/Fe-2% e CA/Fe5% respectivamente após 24h de contato. Com H ₂ O ₂ (Remoção de 64,7%; 87,7% e 18,0% para CA/Fe-0%; CA/Fe-2% e CA/Fe-5% respectivamente)	Gon et al. (2019)
Fibras de carbono ativado	Formaldeído	Co-impregnado de ureia/ácido nítrico	Melhoria de 110 vezes em sua capacidade de remoção em comparação a fibra de carbono intocada (de 0,72 mg.g ⁻¹ para 79,28 mg.g ⁻¹).	Ryu et al. (2019)
Obtido da casca de coco de dendê	Bacteriófago T4	Impregnação com prata	Eficiência de remoção de 49,2% para carvão sem tratamento e de 91,39 e 94,86% para carvão impregnado com prata 0,5 e 1,0%, respectivamente.	Shimabuku et al. (2011)
Carvão ativado	Compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial	Impregnação com paládio	O carvão não impregnado reteve 46,9 mgS.Kg ⁻¹ de diesel na temperatura de 40 °C, enquanto que todos os carvões impregnados adsorveram de 52,6 – 123,8 mg.kg ⁻¹ .	Lopes (2014)

Biocarvão derivado de colza	Tetraciclina	Impregnação por H ₂ O ₂	A maior capacidade de sorção foi de 35,9 mg.g ⁻¹ para RB300 e o sólido não impregnado apresentou capacidade de sorção de 26,3 mg.g ⁻¹	Tan et al. (2019)
Carvão obtido a partir da biomassa de casca de amendoim	Cloridrato de doxiciclina	Impregnação com Cu (II)	O Cu-BC apresentou cerca de 93,22% da solução aquosa de cloridrato de doxiciclina, que foi o dobro do biocarvão não modificado.	Liu et al. (2017)

Conforme mostrado na Tabela 5, cada agente impregnante proporciona determinado efeito na sua superfície do sólido, promovendo a adsorção do composto de interesse quando comparado ao sólido sem tratamento. Segundo Franz et al. (2000), a superfície dos carvões ativados pode ser alterada através de tratamentos químicos. Esses processos visam aumentar a afinidade entre o carvão ativado a um determinado composto, seja ele orgânico ou inorgânico, acrescentando diferentes grupos reativos na superfície do sólido para conferir uma maior capacidade de adsorção (MOUSSAVI et al., 2013; YAMAGUCHI et al., 2016).

3.5.4 Adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada servem para investigar o desempenho de um adsorvente em determinadas condições experimentais, além de estimar parâmetros como a cinética e a termodinâmica do processo. Tais informações são relevantes e podem ser úteis na predição do desempenho de um processo de adsorção em leito fixo (GARCÍA-MATEOS et al., 2015).

A combinação entre os tipos de forças envolvidas, tanto física quanto química, resulta nos fenômenos de adsorção (CANIZARES et al., 2006; VASQUES, 2008). A seguir, é feita uma abordagem sobre os principais fatores operacionais influentes no processo de adsorção em batelada que serão tratados neste estudo.

Influência do pH

Segundo Toledo et al. (2005), o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente, o grau de dissociação ou protonação do soluto e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato e também entre as próprias moléculas do soluto. Conforme o adsorvente utilizado no processo, a intensidade desse efeito pode ser maior ou menor,

uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características superficiais.

Um índice conveniente de medida da tendência de cargas de uma superfície em função do pH se dá a partir do pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}). A importância deste parâmetro na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, ocorrendo repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APPEL et al., 2003). Quando os valores de pH da solução estão próximos ao valor do pH_{PCZ} , a superfície do sólido apresenta-se em uma condição neutra (AKSU e TUNÇ, 2005; NAZARI et al., 2015).

Efeito da concentração de sólido adsorvente

A quantidade de adsorvente é um parâmetro importante do processo em batelada, pois ele tem influência direta sobre a capacidade de adsorção. Em regra, quanto mais sólido estiver presente em solução, mais sítios ativos estarão disponíveis para que a adsorção ocorra e, conseqüentemente, maior será a capacidade obtida. Em contrapartida, um excesso de material adsorvente pode favorecer a sobreposição dos sítios ativos, ocasionando o efeito contrário (diminuição da quantidade adsorvida). Desse modo, há uma dificuldade de estabilização das moléculas adsorvidas, que podem migrar de uma superfície à outra (OLADIPO e GAZI, 2014).

Tempo de contato

Um dos parâmetros mais importantes para que o processo de separação por adsorção seja efetivo é o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente. A partir desse parâmetro operacional, é avaliado o tempo exato para que o equilíbrio seja atingido em determinadas condições. O equilíbrio de adsorção corresponde ao instante onde não há mais transferência de massa entre as fases e pode ser usado para determinar a distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase sólida (BORBA, 2006).

Vale ressaltar que tempos de contato muito longos podem acabar prejudicando a eficiência de remoção por favorecer o processo de dessorção (KANNAN e SUNDARAM, 2001). Dessa forma, um estudo da capacidade de adsorção como função

do tempo para cada processo é necessário, de forma a avaliar as condições em que se estabelece o equilíbrio e a maior eficiência de remoção (OLADIPO e GAZI, 2014; SADAF e BHATTI, 2014).

Temperatura

Assim como em diversos processos, na adsorção, a temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. De modo geral, um aumento na temperatura pode ocasionar aumento da energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ et al., 2004). Além disso, segundo Alkan et al. (2006), a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Os autores também afirmam que pode ocorrer uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato.

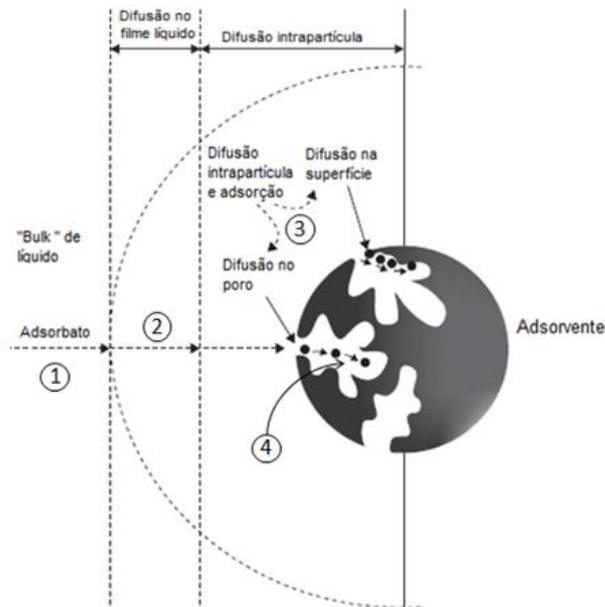
3.5.4.2 Cinética de adsorção

Para um melhor conhecimento da relação entre adsorvato/adsorvente, faz-se uso do estudo cinético do processo adsorptivo. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto a partir do tempo de contato necessário entre o adsorvente e adsorvato para que o equilíbrio seja atingido, sendo esse dependente das características físicas e químicas de cada componente e também das condições aplicadas ao sistema. Segundo Nascimento et al. (2014), ao final do estudo, os parâmetros obtidos resultam no conhecimento do mecanismo (Fig. 6) e da taxa de adsorção do soluto.

A dinâmica de adsorção para adsorventes sólidos, geralmente porosos, acontece em três regiões diferentes e é dividida em quatro etapas distintas, sendo elas a (1) difusão de moléculas da fase contínua para a região de interface (difusão externa); (2) difusão das moléculas através do filme que envolve as partículas de adsorvente para a superfície dessas (difusão superficial); (3) difusão das moléculas para o interior dos poros (difusão interna); e, (4) adesão de adsorção do adsorvato no sítio ativo do adsorvente (adsorção/dessorção em processos elementares). Entre as quatro etapas existentes, a última é a que ocorre de forma mais rápida e é, portanto, negligenciável. Logo, assume-se que a taxa global de adsorção seja controlada pela etapa mais lenta, que pode ser tanto a difusão no filme líquido quanto a que ocorre dentro dos poros (Etapas 2 e 3) (POURETEDAL e SADEGH, 2014). Com tudo isso, é possível

evidenciar que a adsorção não acontece em apenas uma etapa elementar, mas, sim, em uma combinação de várias etapas, sendo considerada desta forma, uma reação complexa.

Figura 6. Representação dos mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Vale (2018)

Vários modelos matemáticos têm sido sugeridos e estudados visando descrever quantitativamente o mecanismo e o comportamento cinético do processo de adsorção. Neste estudo foram utilizadas a cinética de pseudoprimeira ordem (modelo de Lagergren), cinética de pseudossegunda ordem (modelo de Ho e McKay) e a difusão intrapartícula (modelo de Weber e Morris) (WEBER et al., 1963; LAGERGREN, 1898; HO e MCKAY, 1999).

Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem (PPO) foi proposto por Lagergren em 1898 para descrever sistemas de adsorção para sistemas sólido-líquido. É definido pela equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (1)$$

onde q_1 e q_t são as quantidades adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 é a constante de taxa de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo em minutos.

Em muitos casos, não é possível ajustar os dados para a faixa de tempo de contato pela equação de Lagergren, que é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (HO e McKAY, 1999).

Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem (PSO) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido, controlada por uma reação na qual há dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente (HO e McKAY, 2004). É capaz de prever o comportamento de uma vasta gama de compostos, uma vez que, neste modelo, é assumido que a quimissorção pode ser a etapa controle da velocidade dos processos de adsorção (POURETEDAL e SADEGH, 2014). Em baixas concentrações, esse tipo de cinética é favorecido. Sua equação é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2)$$

onde q_2 e q_t são as quantidades adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e t é o tempo em minutos.

Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (DIP) assume que a etapa limitante do processo de adsorção é o mecanismo de difusão do soluto dentro da partícula do adsorvente, por ela ser considerada muito lenta frente às demais etapas. Neste caso, a adsorção pode ser descrita por um único estágio, dado pela Equação 3.

$$q_t = k_{in}.t^{1/2} + C \quad (3)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}) e k_{in} é a constante de taxa de adsorção ($\text{mg.L}^{-1/2}.\text{min}^{-1/2}$), t é o tempo em minutos e C é a constante de taxa de difusão intrapartícula (mg.g^{-1}). A constante C também fornece indícios sobre a espessura da camada limite (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2015b).

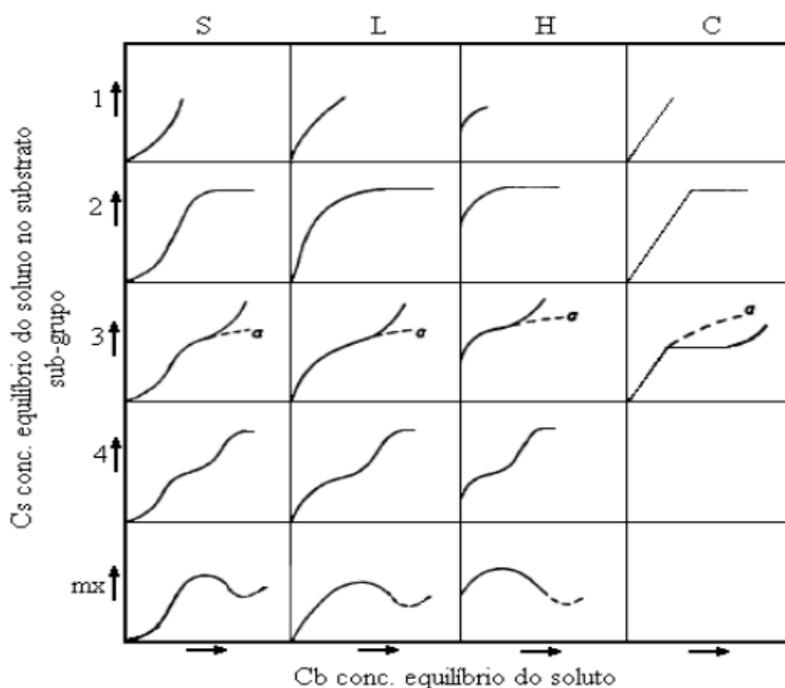
3.5.4.3 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção fornece uma estimativa da capacidade de um determinado adsorvente, sendo uma informação necessária para a análise bem como o projeto de um processo de separação.

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que expressam através de gráficos a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a uma temperatura constante. No caso dos líquidos, a concentração do adsorvato na fase líquida é geralmente expressa em unidades de massa, e a concentração de adsorvato no adsorvente é dada pela massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (McCABE et al., 1993).

Diversas são as formas das isotermas de adsorção, destacando-se quatro classes principais, correspondentes à inclinação da porção inicial da curva, nomeadas em: isotermas S (Esféricas, “*Spherical*”), L (tipo “Langmuir”), H (alta afinidade, *high affinity*) e C (partição constante, *constant partition*) (GILES; D’SILVA; EASTON, 1974). Além disso, cada uma dessas classes foi subdividida em quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4) baseados na forma das partes das curvas mais distantes da origem (Fig. 7).

Figura 7. Gráficos representativos dos principais tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Giles et al. (1974).

- Isotermas do tipo S de Giles (1974) apresentam uma inclinação linear e convexa em relação à abcissa. Nelas, a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa), o que sugere que a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente.

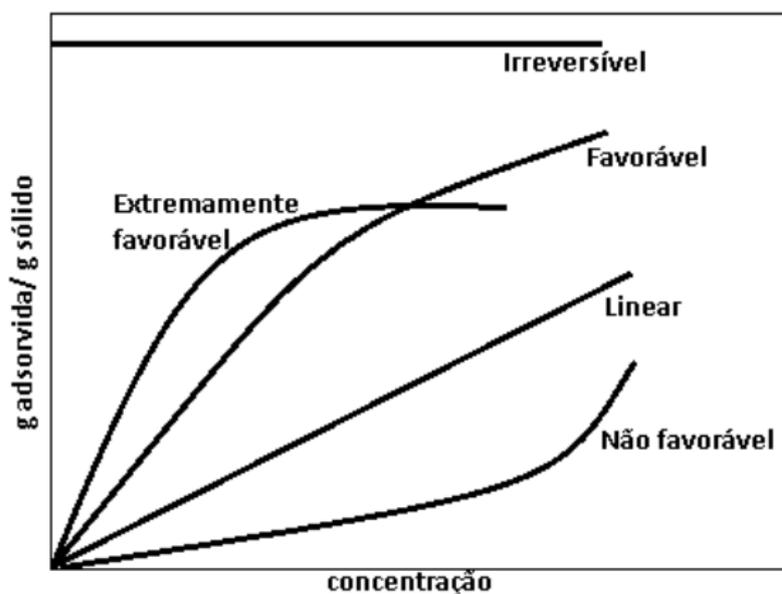
- Isotermas do tipo L de Giles (1974) possuem inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Sua inclinação não aumenta com a concentração de soluto na solução, indicando uma alta afinidade do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e uma diminuição da superfície livre do adsorvente à medida que a concentração do soluto aumenta.

- Isotermas do tipo H de Giles (1974) são de um caso especial de curva do tipo L e são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

- Isotermas do tipo C de Giles (1974) corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear.

Uma avaliação gráfica das isotermas de forma a classificá-las como: favorável, muito favorável, não favorável, linear e irreversível foi feita por McCabe, Smith e Harriott (1993), conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Representação gráfica dos tipos de isotermas.



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

Quando se obtém uma isoterma linear advindo da origem, denota-se uma proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato adsorvida e sua concentração no fluido, não indicando uma capacidade máxima para o processo. As isotermas côncavas são consideradas favoráveis, uma vez que, mesmo em baixas concentrações de adsorvato em solução, os mesmos são removidos em grandes quantidades do fluido. Uma isoterma irreversível representa que a quantidade adsorvida é máxima e não depende da concentração do adsorvato no equilíbrio. Por fim, uma isoterma desfavorável revela que somente haverá aumento significativo da capacidade adsorvida para situações em que a concentração de adsorvato em solução for elevada. Essas isotermas apresentam formato convexo e, apesar de serem consideradas isotermas raras, são muito importantes para entender o processo de regeneração (TONUCCI, 2014).

Na sequência, é apresentada uma revisão teórica sobre os modelos de isotermas que serão contemplados neste trabalho: isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e de Redlich-Peterson.

Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 4.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

onde, Q_{max} é a máxima capacidade de adsorção na monocamada ($mg \cdot g^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$), K_L é a constante de Langmuir referente à energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$) e C_e a concentração da solução no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$). As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termo de um fator de separação (R_L), ou parâmetro de equilíbrio, que é uma constante adimensional definida pela Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{max}} \quad (5)$$

onde, C_{\max} é a maior concentração inicial do soluto na solução (mg.L^{-1}).

Valores de $R_L > 1$ indicam que a isoterma é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e em valores onde $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (CHAYID e AHMED, 2015; CRINI e BADOT, 2008).

Isoterma de Freundlich

Ao contrário da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, considerando a formação de múltiplas camadas com uma distribuição não uniforme de adsorção (FREUNDLICH, 1906). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

onde, K_F é a constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção ($(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^n$), n é a constante de Freundlich que estima a intensidade da adsorção e C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A análise do parâmetro empírico $1/n$, considerado o fator de heterogeneidade, fornece um indício se a isoterma é favorável ou não. Em valores no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de adsorção favoráveis. Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste de dados experimentais, particularmente na adsorção sólido-líquido (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é descrita pela Equação 7, de três parâmetros, que combina os modelos de Langmuir e Freundlich. Ela foi proposta por Sips em 1948 para estudar a distribuição energética nos sítios do sólido quando a adsorção das moléculas de adsorvato acontece em um sítio específico e sem interação entre eles (SIPS, 1948). Esta isoterma considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^\gamma}{1 + K_S \cdot C_e^\gamma} \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $Q_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_S é a constante de equilíbrio ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) $^\gamma$, C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e γ é o parâmetro de heterogeneidade do sistema.

Em baixas concentrações de adsorvato, ou seja, C_e próximo a zero, a equação se reduz a isoterma de Freundlich. Já em concentrações mais elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir ($\gamma=1$) (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010).

Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é descrita por uma equação empírica de três parâmetros, que combina elementos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Dessa forma, seu mecanismo de adsorção é híbrido, ou seja, o comportamento inicial tende ao modelo de Langmuir, porém, ele não assume que a adsorção seja restrita a uma monocamada ideal, se aproximando da principal premissa do modelo de Freundlich (REDLICH, 1959). É um modelo muito usado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações, podendo ser aplicado tanto em sistema homogêneo quanto heterogêneo devido à sua versatilidade. O modelo de Redlich-Peterson é representado pela Equação 8.

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (8)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_R ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e a_R ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) $^\beta$ são as constantes de Redlich-Peterson, C_e é a concentração do soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e β é o expoente que varia de 0 a 1 (HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008).

3.5.4.4 Termodinâmica de adsorção

Através da termodinâmica de adsorção é possível determinar se o processo de adsorção ocorre ou não de forma espontânea, se é de natureza física ou química e, ainda, se há absorção ou liberação de energia. O estudo termodinâmico fundamenta-se na determinação de grandezas e variações de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) através de parâmetros obtidos de isotermas em diferentes temperaturas (ARAUJO et al., 2009).

A variação de entalpia descreve a natureza da reação. Ainda, é indicado se o processo de adsorção é endotérmico ($\Delta H > 0$) ou exotérmico ($\Delta H < 0$), onde no processo endotérmico a adsorção do adsorvato aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que no processo exotérmico ocorre o inverso (SHARMA e UPADHYAY, 2009)

A energia de Gibbs indica a espontaneidade do processo. Quando $\Delta G < 0$, o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável, indicando que o adsorvato apresenta alta afinidade com o sólido adsorvente (NAZARI et al., 2015; SALMAN et al., 2011). Além disso, a diminuição de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em altas temperaturas (JUNIOR, 2012).

A variação da entropia fornece indícios sobre o grau de desorganização na interface adsorvato/adsorvente. Quando $\Delta S > 0$ há um aumento no grau de desordem na interface (ROCKER et al., 2019). Os parâmetros ΔH e ΔS são calculados através da Equação 9.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

onde, K é a constante de equilíbrio de adsorção ($L \cdot g^{-1}$), que corresponde à constante da isoterma convertida em unidades do SI pela massa molar do composto (LIMA et al., 2019), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Os valores de ΔH e ΔS são determinados através dos coeficientes angular e linear, respectivamente, do ajuste linear de $\ln K$ por $1/T$, conforme apresentado na Equação 9. A partir desses valores, é possível calcular ΔG através da Equação 10:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

3.6 Controle de resíduos sólidos

Existe uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, econômica e social em reaproveitar os grandes volumes de resíduos que são gerados diariamente a partir de processos produtivos e do consumo populacional. Tais resíduos, se não aproveitados, podem aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos, acarreta também problemas de saúde pública.

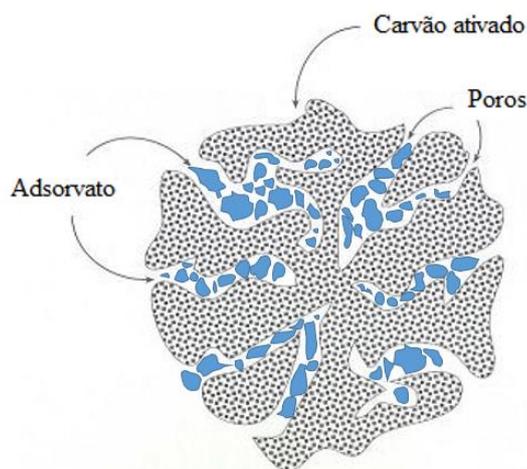
Assim, o desenvolvimento de métodos para regenerar e reutilizar o sólido adsorvente é fundamental para garantir que o processo de adsorção seja economicamente atraente.

3.6.1 Regeneração

Os adsorventes possuem uma capacidade de adsorção limitada, correspondente ao número total de sítios ativos para adsorver o soluto. Desse modo, o processo de adsorção ocorre até que a superfície do adsorvente esteja completamente saturada pelo adsorvato, condição essa determinada quando o equilíbrio é atingido.

O processo de regeneração ocorre quando as moléculas do soluto adsorvidas na superfície do adsorvente são removidas na sua forma original ou de um estado modificado, sem causar alterações significativas na superfície do material (CRITTENDEN et al., 2012). A Figura 9 ilustra uma partícula de carvão com seus poros preenchidos com os solutos ao longo dos canais de adsorção.

Figura 9. Representação dos poros de carvão ativado com um soluto qualquer



Fonte: Adaptado de Lemley et al. (1995).

Para Kyzas et al. (2012) e Kyzas e Kostoglou (2014) o principal objetivo da dessorção, ou regeneração, é recuperar o adsorvato e o adsorvente, sem prejudicar a capacidade adsortiva deste último, proporcionando sua reutilização em vários ciclos de adsorção/dessorção. Brown et al. (2004) acrescentam que a destruição do adsorvato também pode ser considerada uma possibilidade para restauração da capacidade adsortiva do adsorvente. Outros autores, contudo, descrevem que o processo de regeneração pode ser oneroso, não direto e ocasionar perda do adsorvente, uma vez que é comumente realizado envolvendo processos térmicos ou químicos (MEZZARI, 2002).

Dessa forma, a seleção de um processo de regeneração apropriado não envolve apenas a questão ambiental quanto à reutilização dos adsorventes e adsorvato, mas também é dependente de fatores como: tipos de adsorvato (ou seja, toxicidade, inflamabilidade, poder corrosivo e radioatividade), tipos de adsorção (adsorção física ou quimissorção), além dos custos e as condições de processamento, que influenciam diretamente a capacidade de regeneração (NAHM et al., 2012).

Os principais métodos estabelecidos para a regeneração de sólidos adsorventes em geral podem ser classificados em três grandes grupos: regeneração térmica, química e biológica. Segundo Nahm et al. (2012), ainda existem os tratamentos à vácuo, elétrico e eletroquímico, e outros métodos incluindo microondas, ultrassom, irradiação com raio γ e tratamentos fotoquímicos.

Regeneração térmica

A regeneração térmica é a técnica mais comum de regeneração de sólidos, amplamente utilizada em plantas industriais e de águas residuais, além de ser considerada como o método mais econômico de regeneração (ÇALISKAN et al., 2012; ROMÁN et al., 2013). Nela, os orgânicos adsorvidos são desorvidos por volatilização e oxidação em altas temperaturas (SAN MIGUEL; LAMBERT; GRAHAM, 2001). Além disso, pode ser usada para remoção de vários adsorvatos simultaneamente (BERMUDEZ et al., 2012). Entre as desvantagens deste método, tem sido relatada a exigência de alto consumo de energia devido ao aquecimento em temperaturas elevadas, de tempo e, frequentemente, uma perda considerável de área de superfície de carvão (5-15%) devido à oxidação e ao desgaste do material (MAROTO-VALER et al., 2006; SAN MIGUEL; LAMBERT; GRAHAM, 2001). Além disso, a natureza dos produtos lançados durante o processo térmico não é normalmente estudada, apesar dessas emissões serem muitas vezes prejudiciais para o meio ambiente (ROMÁN et al., 2013). Adicionalmente, uma das principais dificuldades quando se realizam experimentos descontínuos com controle de temperatura é manter as mesmas condições de temperatura durante todo o processo (BERČIČ; PINTAR; LEVEC, 1996).

Regeneração química

A regeneração química é considerada uma técnica bastante simples, já que segue os princípios da extração sólido-líquido e de baixo custo energético (GUO et al., 2011). Pode ser realizada por decomposição de espécies adsorvidas utilizando agentes

químicos ou por dessorção de adsorvatos utilizando solventes como, por exemplo, etanol, metanol, acetona, entre outros (ÁLVAREZ et al., 2004). Além disso, pode ser feita de forma relativamente rápida *in situ* e, comparada aos demais métodos, oferece baixo desgaste do material ou degradação da estrutura do poro (COONEY; NAGERL; HINES, 1983). No geral, a ativação química gera sólidos adsorventes com poros maiores, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção na fase líquida (Soares, 2001).

Os processos fenton e ozonização também estão inclusos na regeneração química. O uso de solventes orgânicos deve ser cauteloso uma vez que seu custo e toxicidade podem tornar o método químico proibitivo, além de poder ocasionar destruição de microporos do sólido devido à oxidação e atrito (ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014).

Regeneração por ultrassom

No método de regeneração por ultrassom os orgânicos voláteis adsorvidos fisicamente ou quimicamente em carvão ativado podem ser ultrassonicamente dessorvidos seguido por decomposição das espécies em fase líquida ou degradação direta em corrente alternada (LIM e OKADA, 2005). O ultrassom é uma onda com frequência acima de 16 kHz e sua propagação em solução aquosa provoca a cavitação acústica de alta energia; a formação, crescimento e o colapso de microbolhas no líquido. O colapso dessas bolhas cria condições extremas, como temperaturas e pressões locais muito altas no interior e na interface da bolha (JUANG et al., 2006; LIM e OKADA, 2005). A vibração ultrassônica reduz a espessura das películas líquidas das partículas, melhora a transferência de gás e reduz a coalescência de bolhas e tudo isso aumenta a área interfacial para a transferência de gás. Deste modo, a difusão de espécies dissolvidas em líquidos através de um meio poroso será reforçada por ultrassons (ADEWUYI e APPAW, 2002; THOMPSON e DORAISWAMY, 1999).

A regeneração ultrassônica é considerada como um processo com baixo custo de equipamento, perda mínima de carbono, baixo consumo de água e de grande potencial econômico (GARBELLINI et al., 2008) comparada às demais técnicas. Outro fator importante é que esse processo pode acelerar a destruição de contaminantes na fase líquida devido aos efeitos da cavitação (ADEWUYI e APPAW, 2002).

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorvato e outros reagentes

A tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich (número CAS: 60-54-8), com massa molar $444,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e possui um teor de pureza maior que 98%.

Os demais reagentes compreenderam soluções para ajuste de pH: ácido clorídrico (HCl, 99%, Vetec), preparado na concentração de 0,1 M; e hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Vetec), preparado na concentração de 0,5 M. O álcool metílico (CH_2OH , P.A) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , P.A), foram obtidos da marca Dinâmica. Cloreto de ferro hexahidratado ($FeCl_3\cdot 6H_2O$, 98%), sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4\cdot 5H_2O$, 98%) e sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$, P.A.) foram obtidos da marca Synth. O floculante Mafloc 2880A foi obtido da empresa Masterquímica.

4.1.2 Adsorvente

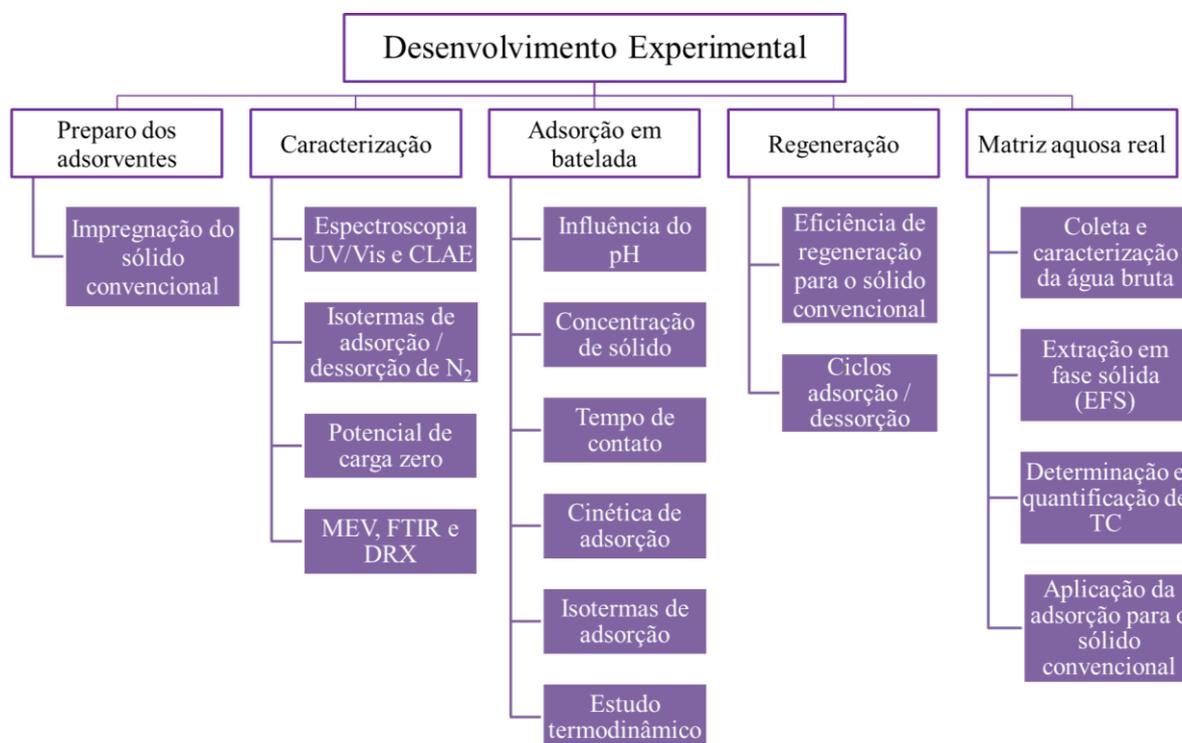
O adsorvente utilizado foi o carvão ativado granulado comercial (CAS 7440-44-0) da marca Êxodo Científica (Sumaré, SP, Brasil). Antes de ser utilizado nos experimentos, o mesmo foi peneirado de forma a obter uma fração granulométrica entre 1,40 e 1,00 mm, sendo essa escolhida conforme estudos anteriores (DE FRANCO et al., 2017; HARO, 2017; VECCHIO, 2016). Posteriormente, o carvão foi lavado com água

para remoção de finos e seco a temperatura de 100 °C, em uma estufa para secagem e esterilização da marca DeLeo.

4.2 Métodos Experimentais

Os métodos experimentais foram divididos em cinco etapas (Figura 10). Estas foram fundamentadas para o preparo dos adsorventes, caracterização físico-química, execução dos ensaios de adsorção em batelada, contemplando estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico, ensaios de eficiência e capacidade de regeneração. Foram executados os ciclos de adsorção e dessorção e, por fim, uma aplicação das condições ótimas obtidas para remoção de TC em carvão ativado granular em água bruta residual.

Figura 10. Fluxograma de desenvolvimento experimental



Fonte: Autora própria.

4.2.1 Preparação do carvão ativado granular

As impregnações do carvão ativado granular foram realizadas a partir de adaptações da metodologia descrita por (LIU et al., 2017; TAN et al., 2019; XU et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Na sequência é apresentada a metodologia de impregnação adotada neste trabalho para CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu. Ao final dos preparos, todos os adsorventes foram reservados em dessecadores.

4.2.1.1 Impregnação do carvão ativado por peróxido de hidrogênio (CA-H₂O₂)

Para a impregnação do CA-H₂O₂ foi preparada uma solução 30% v/v de peróxido de hidrogênio. Na sequência, um volume de 200 mL da solução de peróxido de hidrogênio PA foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL onde, posteriormente foi acrescentado 2 g do carvão ativado. A solução foi agitada durante 24 horas em um agitador orbital Shaker, a 150 rpm com temperatura controlada a 25 °C. Após, as suspensões foram filtradas e, por fim, o sólido adsorvente impregnado foi lavado com água destilada até pH constante e, seco em estufa de 4 a 6 horas a 100 °C para remoção de umidade.

4.2.1.2 Impregnação do carvão ativado por cloreto de ferro (CA-Fe)

O CA-Fe foi preparado através da impregnação do carvão ativado granular com uma solução 2% p/v de cloreto de ferro. Nesse caso, 2 g de carvão ativado e 3,4 g de cloreto de ferro hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) foram misturados em 200 mL de água destilada em frasco Erlenmeyer de 250 mL e submetido a agitação constante durante 24 horas em agitador Shaker com temperatura fixa em 25 °C. Após esse período, o sólido foi lavado com água destilada até pH constante para retirar o excesso de cloreto da superfície (permanecendo somente o íon ferro (III) impregnado na estrutura), e seco em estufa durante 4 a 6 horas a 100 °C.

4.2.1.3 Impregnação do carvão ativado por sulfato de cobre (CA-Cu)

Nesta etapa, o sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) foi dissolvido em água destilada para dar uma solução de sulfato de cobre de 2% p/v. Dois gramas de carvão ativado foram adicionados a 100 mL de solução pré-formulada de sulfato e, assim como descrito no item 4.2.1.1 e 4.2.1.2, a solução foi agitada durante 24 horas, a 25 °C. Finalmente, as partículas de CA-Cu foram lavadas com água destilada até pH constante e seco em estufa por 4 a 6 horas a 100°C.

4.2.2 Caracterização dos materiais

As caracterizações foram realizadas para os sólidos adsorventes convencional, impregnado, saturado e regenerado.

4.2.2.1 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros

As análises de área superficial (NOVA 4200e Surface Area e Pore Size Analyzer, Quantachrome Instruments) e porosimetria do carvão ativado foram realizadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, na Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), sob vácuo, por 16 horas, submetida a um tratamento térmico a 300°C para secagem e degaseificação. Para estimação da área superficial, foi utilizado o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), que tem sido extensamente utilizada para o cálculo de áreas superficiais de sólidos através da adsorção física de moléculas de gás (POURETEDAL; SADEGH, 2014). Já as análises porosimétricas (área específica, volume e tamanho de mesoporos) foram determinadas pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.2.2.2 Determinação do potencial de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado a partir da metodologia elaborada por Regalbuto e Robes (2004). Com essa análise, pode-se definir qual o valor de pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra.

O procedimento consistiu em preparar uma suspensão de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0. Após 24 h de contato sob agitação, o pH foi novamente medido pelo pHmetro da marca OHAUS, modelo Starter 3100. Ao final do experimento, através do gráfico do pH final *versus* o pH inicial foi calculada uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, e o PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante.

4.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais da amostra de carvão ativado granular antes da adsorção, tanto para o carvão convencional quanto para os carvões impregnados, foram identificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Para essa análise, as amostras foram previamente secas em estufa, por período de 3-4 h, a 105 °C e posteriormente, trituradas e misturadas com brometo de potássio (KBr) para a confecção de pastilhas, na proporção de 0,5% do adsorvente por 99,5% do

KBr. O espectro de leitura de comprimento de onda de transmitância variou na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica do Instituto de Química (LAMAT/IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e o equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho Nicolet 6700.

4.2.2.4 Difratometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) visa avaliar a estrutura cristalina do sólido através de medidas das distâncias basais existentes na cela unitária. Nessa técnica ocorreu a incidência de raios X sobre uma amostra em forma de pó (diâmetro de partícula <200 ou 0,074 mm), colocada e empacotada em um suporte específico. Os difratogramas dos adsorventes utilizados foram obtidos a partir de um difratômetro modelo D2 Phaser da marca Bruker com radiação K α de cobre, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,05 2θ , tempo por passo de 1,0 s e faixa de varredura de 5° até 90°. O equipamento pertence a Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CA/DEQUI/UFRGS).

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As alterações morfológicas, estruturais e textural produzidas pela adsorção foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a realização das análises, as amostras de adsorvente (convencional, impregnado, saturado e regenerado) foram fixadas em um *strub* com fita de carbono e recobertas por uma camada de ouro pelo processo de metalização. As imagens das amostras foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura de bancada com microsonda, da marca TESCAN, modelo VEGA3, para reprodução de imagens com diferentes aproximações, disponível no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) vinculado ao Departamento de Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3 Estudo de adsorção da tetraciclina em batelada

Nos estudos de adsorção em batelada foram avaliados os parâmetros de pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente, bem como, os dados de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção para o adsorvente convencional e impregnado quimicamente com H_2O_2 , cloreto de ferro e sulfato de cobre.

Os resultados dessa etapa do trabalho foram expressos em termos de quantidade adsorvida e também em percentual de remoção do poluente, a partir das Equações 11 e 12, respectivamente.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (11)$$

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (12)$$

onde Q_t é a quantidade de poluente adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio, respectivamente, do adsorvato na solução (mg.L^{-1}); m é a massa de adsorvente utilizado (g) e V representa o volume de solução (L).

Todos os estudos foram realizados em duplicata, em frascos de vidro do tipo Schott com capacidade de 250 mL e volume de 100 mL de solução de fármaco com concentração 20 mg.L^{-1} . Para os experimentos de determinação de pH, concentração de sólido adsorvente e determinação do tempo de residência, foi utilizado um agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160) na frequência de $28 (\pm 2)$ rpm. Ao final do tempo previsto, todas as soluções foram filtradas e a determinação da concentração residual de TC foi realizada por espectrofotometria.

4.3.1 Determinação do pH ótimo da solução

Para a determinação do pH, foram realizados experimentos em frasco Schott, onde misturou-se 100 mL da solução de TC e 1 g dos sólidos adsorventes em uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O ajuste de pH em valores pré estabelecidos (2-10) foi realizado utilizando soluções de HCl ou NaOH 0,1 M. O tempo de contato foi de 30 minutos antes da separação sólido-líquido.

4.3.2 Determinação do tempo de residência

O estudo do tempo de contato foi realizado utilizando as condições experimentais de 100 mL de solução de TC (20 mg.L^{-1}) e 1 g de sólido, sendo o pH da mistura ajustado para o valor em que ocorreu o maior percentual de remoção no ensaio 4.3.1. Foram avaliados tempos de adsorção variando de 5-300 minutos, sendo considerado o melhor tempo de residência aquele em que se observou a maior remoção do fármaco estudado.

4.3.3 Determinação da concentração de sólido adsorvente

Para avaliar o efeito da concentração de adsorvente na remoção da TC, foram realizados experimentos com diferentes concentrações de sólido, variando de 0,5-50 g.L⁻¹ para cada 100 mL da solução inicial do fármaco (20 mg.L⁻¹). O pH e o tempo de adsorção utilizados foram aqueles ótimos obtidos nos estudos descritos nas seções 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente.

4.3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi investigada realizando experimentos em duplicata. Os Erlenmeyers foram preenchidos com 100 mL de solução de TC com concentração de 20 mg.L⁻¹ e o pH foi ajustado para os melhores resultados obtidos no item 4.3.1 de cada adsorvente utilizado no estudo. A esta solução foi adicionada 1 g dos sólidos adsorventes. Posteriormente os frascos foram fechados e mantidos sob agitação controlada de 150 rpm e temperatura de 25 °C. As amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo.

Os modelos cinéticos foram ajustados aos resultados experimentais, descritos nas equações de pseudoprimeira ordem (Equação 1, item 3.6.5.2), pseudossegunda ordem (Equação 2, item 3.6.5.2) ordem e difusão intrapartícula (Equação 3, item 3.6.5.2).

4.3.5 Isotermas de adsorção

Com as melhores condições obtidas nos estudos descritos nos itens 4.3.1 e 4.3.3, foram construídas isotermas de adsorção variando-se a concentração inicial de TC para os quatro sólidos adsorventes. A fim de se garantir o equilíbrio termodinâmico, a agitação do sistema foi realizada em agitador orbital de temperatura controlada. Os experimentos foram realizados em triplicata, em três temperaturas (25, 35 e 45°C) e agitação de 150 rpm, utilizando-se 100 mL de solução por ensaio, durante 24 horas. Transcorrido o tempo de sorção, as soluções foram filtradas, centrifugadas e analisadas em um espectrofotômetro UV/Visível (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis). Após ensaio de adsorção, para estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio, quatro modelos de isotermas foram utilizados: Langmuir (Equação 4, item 3.6.5.3), Freundlich (Equação 6, item 3.6.5.3), Sips (Equação 7, item 3.6.5.3) e Redlich-Peterson (Equação 8, item 3.6.5.3).

4.3.6 Parâmetros termodinâmicos

O estudo termodinâmico da adsorção da TC foi conduzido para os sólidos utilizados nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram calculados a partir das Equações (9 e 10).

4.4 Regeneração de carvão ativado granular

Com a finalidade de identificar o método regenerante mais adequado ao processo, nesta etapa do trabalho foi avaliada a eficiência de três diferentes tipos de tratamentos de regeneração para o carvão ativado não impregnado. Além disso, avaliou-se também a capacidade de regeneração desse material a partir dos ciclos de adsorção-dessorção.

4.4.1 Procedimento de regeneração e desenho experimental

Após o procedimento de saturação nas condições ideais de pH, tempo e massa para o sólido adsorvente convencional (CA), obtidos nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 respectivamente, desenvolveu-se um procedimento experimental com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes condições propostas para cada método e identificar qual apresentou melhor resultado. As variáveis foram determinadas conforme afinidade da molécula de TC pelas soluções regenerantes e pela viabilidade operacional, contemplando relação custo/benefício.

Conforme a Tabela 6, foram testados tratamento térmico a 200 °C (TTM1), a 400 °C (TTM2), solução de metanol 100% (TSV1), água deionizada 100% (TSV2), solução de metanol 50% (TSV3), água destilada 100% com aquecimento a 60 °C (TSV4) e tratamento ultrassônico nos tempos de 5 (TUS1), 10 (TUS2), 20 (TUS3) e 30 (TUS4) minutos. A estas soluções foram adicionados 3 g do adsorvente saturado com massas de TC previamente pesadas.

Após a realização do processo de regeneração, o material adsorvente passou novamente pela etapa de saturação onde, ao final, foi avaliado o percentual correspondente à eficiência de regeneração expresso por meio da Equação 13.

$$\text{Ef (\%)} = \frac{Q_{de}}{Q_{ad}} \cdot 100 \quad (13)$$

onde Q_{de} é a quantidade do adsorvato dessorvido no adsorvente ($mg.g^{-1}$) e Q_{ad} é a quantidade do adsorvato retido na fase sólida ($mg.g^{-1}$).

Tabela 6. Condições experimentais empregadas nos métodos de tratamento por regeneração de sólido convencional

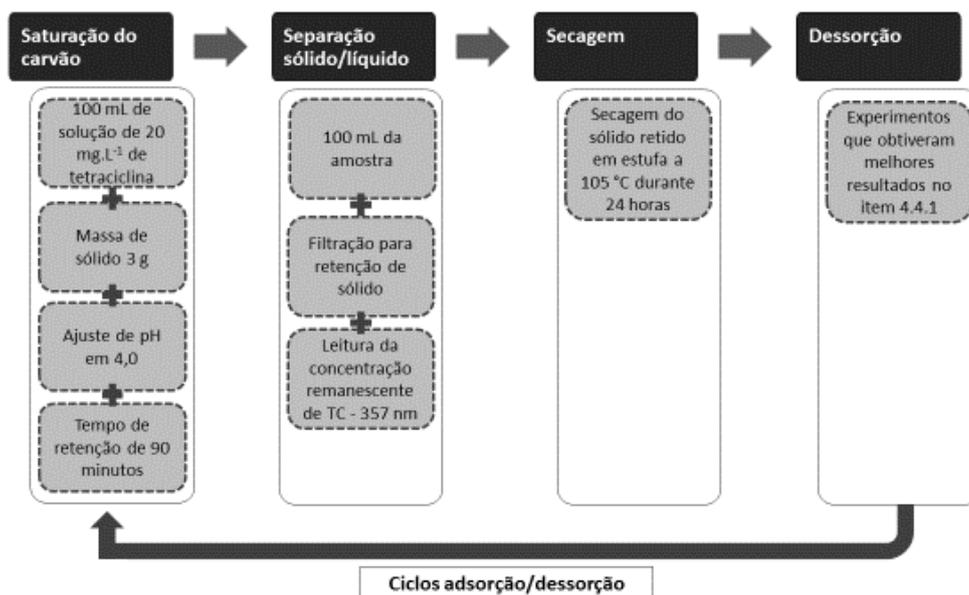
Tratamento	Identificação	Condições experimentais
Térmico	TTM1	Mufla 2 horas 200 °C
	TTM2	Mufla 2 horas 400 °C
Químico	TSV1	100 mL metanol por 1 hora
	TSV2	100 mL água dest. por 1 hora
	TSV3	50 mL metanol + 50 mL água dest. por 1 hora
	TSV4	100 mL água dest. com aquecimento em 60°C por 1 hora
Ultrassom	TUS1	100 mL água dest. por 5 minutos sem aquecimento
	TUS2	100 mL água dest. por 10 minutos sem aquecimento
	TUS3	100 mL água dest. por 20 minutos sem aquecimento
	TUS4	100 mL água dest. por 30 minutos sem aquecimento

4.4.2 Ciclos de regeneração (adsorção/dessorção)

A capacidade de regeneração do adsorvente foi investigada através da realização de ciclos de adsorção/dessorção compostos por quatro etapas: saturação de carvão, separação sólido/líquido, secagem e dessorção (Fig. 11). Vale ressaltar que um limite de 60% de regeneração foi escolhido para determinar o final dos ciclos de adsorção/dessorção. As condições para saturação do carvão ativado foram definidas por ensaios preliminares.

Conforme a Figura 11, para a realização da primeira etapa de cada ciclo, massas de 3 g do material adsorvente foram adicionados a 100 mL de solução de TC com concentração inicial de $20 mg.L^{-1}$. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado e os frascos foram mantidos sob agitação controlada de 150 rpm e temperatura de 25°C em um agitador orbital. Atingido o tempo de equilíbrio, o material adsorvente saturado com TC foi separado da fase fluida por filtração. Em seguida foi efetuada a leitura da concentração remanescente da TC em solução em um espectrofotômetro UV/Vis, no comprimento de onda de 357 nm (2ª etapa). Na sequência (3ª etapa), o material adsorvente retido no filtro da segunda etapa foi seco em estufa a 105 °C durante 24 horas e, posteriormente, foi realizado o processo de regeneração para cada método de melhor resultado no item 4.4.1 (4ª etapa).

Figura 11. Representação esquemática das etapas envolvidas nos ciclos de regeneração



Fonte: Autora própria.

4.5 Tratamento com matriz aquosa real

Nessa seção é descrita a metodologia aplicada para o tratamento de adsorção em matriz aquosa real contaminada por TC. A água bruta foi coletada nas proximidades da Ecobarreira Arroio Dilúvio, localizada no município de Porto Alegre – RS (30°02'50.7"Sul e 51°13'49.4"Oeste), Brasil. Os frascos utilizados para coleta foram previamente lavados e esterilizados e, após a coleta das amostras, as mesmas foram acondicionadas, para evitar contaminação, e transportadas ao laboratório, no tempo necessário para realização das análises.

A fim de aumentar a eficiência do processo de tratamento da água bruta, após a coleta, a mesma foi filtrada para a eliminação dos sólidos suspensos. Em seguida, realizou-se um estudo para avaliar a melhor concentração do coagulante sulfato de alumínio (PA, Synth) e do floculante Mafloc 2880A (Masterquímica) para redução das substâncias coloidais. Além disso, a matriz aquosa foi fortificada com TC para se fazer uma melhor avaliação do tratamento com as condições ótimas obtidas nesse trabalho para remoção desse composto por CA.

4.5.1 Caracterização da matriz e determinação de tetraciclina

Para avaliar a carga poluidora da matriz, foram caracterizados os parâmetros: potencial hidrogeniônico, sólidos dissolvidos totais, cor e turbidez. Os parâmetros

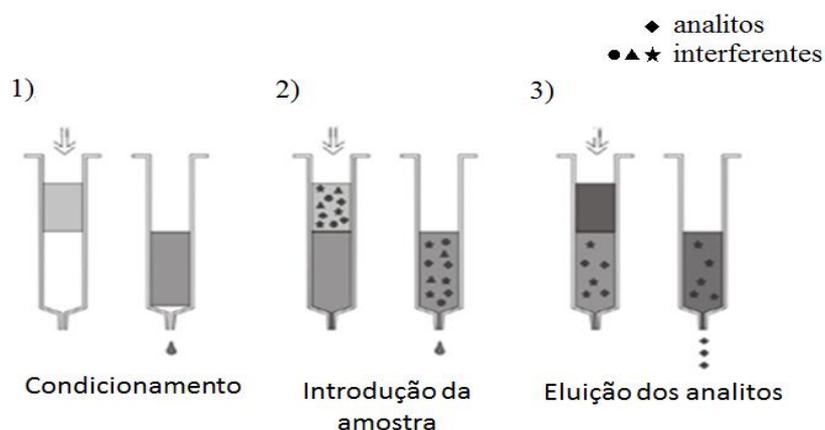
analisados e os métodos analíticos empregados seguiram os padrões do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

Para a identificação da tetraciclina da água superficial, antes e após os tratamentos de coagulação e adsorção, foi realizado o preparo das amostras através da técnica de extração em fase sólida (EFS), a partir de cartuchos contendo fase reversa polimérica (Strata-X, Phenomenex) e um sistema Manifold (Supelco). Os analitos foram posteriormente detectados e quantificados pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (modelo 1200 Infinity, Agilent). Os métodos são descritos a seguir e foram determinados/adaptados a partir de metodologias existentes (ARSAND et al., 2018; JANK et al., 2014; RUELA et al., 2005).

- Extração em fase sólida (EFS)

Os cartuchos foram condicionados com 3 mL de solução de metanol contendo 0,3% de ácido acético, 3 mL de solução de acetona contendo 0,3% de ácido acético e 3 mL de água contendo 5% de metanol (Etapa 1). Em seguida, 100 mL da amostra foram percoladas pelo cartucho (Etapa 2). Após a extração, adicionou-se ao cartucho 6 mL da solução de metanol contendo 0,3% de ácido acético e 6 mL da solução de acetona contendo 0,3% de ácido acético para a eluição do analito. Após a eluição, os solventes foram evaporados em uma centrífuga concentradora/evaporadora à vácuo (CentriVap, Labconco), e as amostras reconstituídas com 95% água e 5% acetonitrila (em 1 mL), estocadas em frascos e mantidas em refrigeração (4°C) para posteriormente serem analisadas por cromatografia (Etapa 3). A Figura 12 mostra as etapas 1, 2 e 3 envolvidas na EFS.

Figura 12. Etapas da Extração em Fase Sólida para concentração ou isolamento do analito de interesse.



Fonte: Adaptado de Jardim (2010).

- Detecção e quantificação em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As condições cromatográficas foram: temperatura de 35 °C; volume de injeção de 20µL; coluna C18, 5µm, 250x4,6mm; detector de arranjo de diodos (DAD) no comprimento de onda de 357nm; fase móvel ácido oxálico 0,01M: acetonitrila: metanol 72:20:8 (v/v/v); fluxo de 1mL.min⁻¹; sistema isocrático e integração pelo parâmetro altura dos picos obtidos nos cromatogramas.

4.5.2 Aplicação da adsorção em matriz aquosa real contendo tetraciclina

Os experimentos de adsorção com matriz aquosa real foram realizados com as melhores condições obtidas para o sólido convencional nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3. Para isso, utilizou-se 100 mL da matriz real e, conforme mencionado no item 4.5.1, a detecção e quantificação de TC na matriz real bruta, coagulada e tratada foi realizada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.6 Análise estatística

Os resultados dos ensaios foram analisados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) fator único através do software “*Microsoft Office Excel 2013*”®. O nível de confiança considerado foi de 95% ($\alpha = 0,05$).

4.7 Controle de resíduos

Durante a realização do procedimento experimental houve geração de resíduos, tanto líquidos como sólidos. Para o descarte das soluções, as mesmas eram previamente identificadas, armazenadas em recipientes plásticos próprios para descarte de resíduos aquosos e, posteriormente, destinadas ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos da UFRGS (CGTRQ) (Porto Alegre, RS).

Já para o material sólido saturado, duas possibilidades de destinação: descarte como resíduo sólido e encaminhado para o CGTRQ ou recuperação do material através do tratamento de regeneração. Conforme mencionado no item 4.4, a segunda opção foi realizada para o presente trabalho empregando-se três técnicas regenerantes – térmica, química e ultrassônica.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à caracterização dos materiais adsorventes estudados, bem como aqueles obtidos por meio dos ensaios dos parâmetros operacionais, cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção. Os resultados alcançados por meio dos estudos preliminares de eficiência de regeneração, do comportamento dos ciclos de adsorção/dessorção e da aplicação das condições operacionais ótimas obtidas pelo carvão ativado granular em matriz aquosa real contaminada por TC também são aqui expostos.

5.2 Caracterizações dos materiais

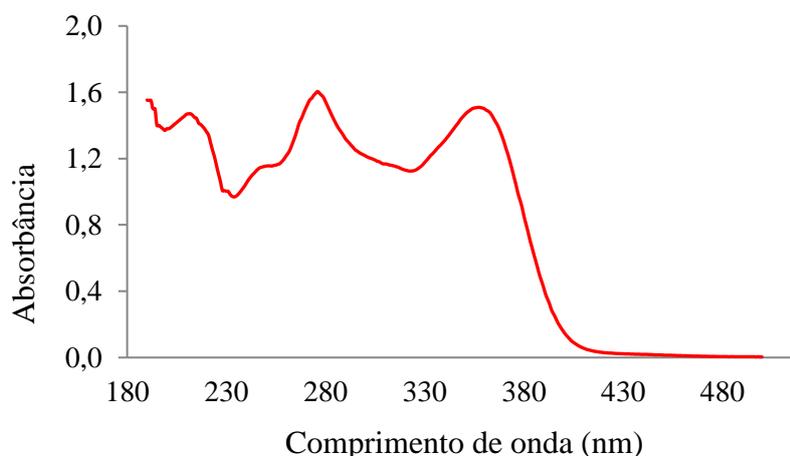
5.2.1 Caracterização da tetraciclina

O diâmetro da molécula de tetraciclina foi calculado utilizando o programa Avogadro (HANWELL et al., 2014). Assumiu-se como diâmetro de molécula, a maior distância encontrada entre os átomos extremos, apresentando um valor de 13,91 Å. Além disso, a molécula de tetraciclina apresenta uma área de 386,24 Å² e um volume de 527,16 Å³.

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis da solução de TC foram obtidos utilizando espectrofotômetro UV/Visível (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis), com cubeta de quartzo e caminho óptico de 1 cm. A varredura do comprimento de onda da TC foi realizada na faixa de comprimento de onda de 190 a 500 nm, na condição de pH natural para a tetraciclina, conforme apresentada na Figura 13.

O espectro apresentado na Figura 13 mostra que a solução aquosa de tetraciclina em pH natural (6,3) apresenta dois picos de absorção bem definidos, nos comprimentos de onda de 276 (região UVC, com características germicidas) e 357 nm (região UVA), resultado em concordância ao encontrado na literatura (BUTH, 2009).

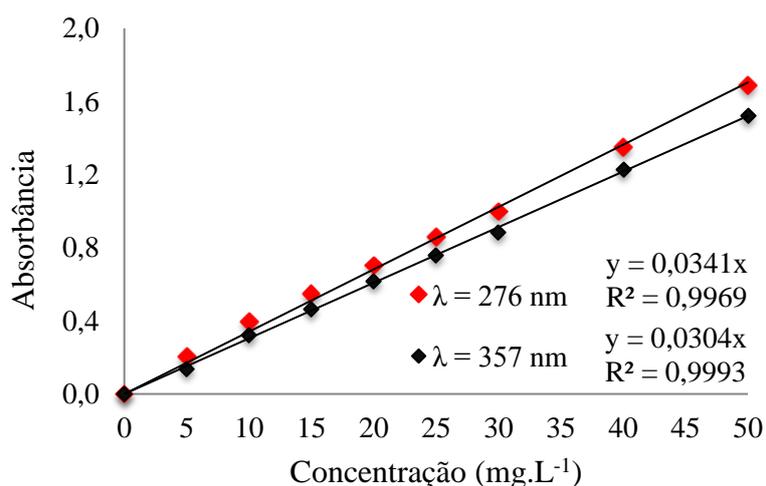
Figura 13. Espectro eletrônico da solução de tetraciclina na concentração de 20 mg.L⁻¹ entre os comprimentos de onda de 190 a 500 nm.



Fonte: Autora própria.

Para determinar o comprimento de onda que apresentasse os resultados mais exatos, foram preparadas soluções de TC com concentrações variando de 5 a 50 mg.L⁻¹ para pH natural da solução. A solução inicial, para diluição, foi preparada com concentração de 50 mg.L⁻¹ da tetraciclina em água destilada. Posteriormente foram feitas as curvas de calibração de soluções de tetraciclina em pH específico e os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.

Figura 14. Curva analítica da absorbância pela concentração da solução de TC nos dois diferentes comprimentos de onda (276 e 357 nm).



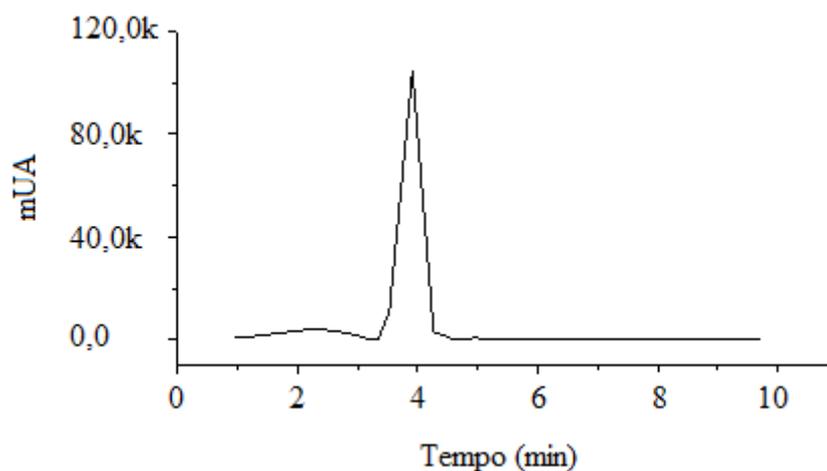
Fonte: Autora própria.

De acordo com a Figura 14, as retas tiveram correlações muito próximas de 1. Como o ajuste para o comprimento de onda de 357 nm apresentou uma melhor

correlação ($R^2=0,999$) comparado ao comprimento de onda de 276 nm ($R^2=0,997$), foi utilizado para realização das leituras no espectrofotômetro deste estudo, o comprimento de onda 357 nm.

A Figura 15 mostra o cromatograma obtido por CLAE para o composto estudado, em solução padrão na concentração de 250 mg.L⁻¹.

Figura 15. Cromatograma para TC, em solução padrão.



Fonte: Autora própria.

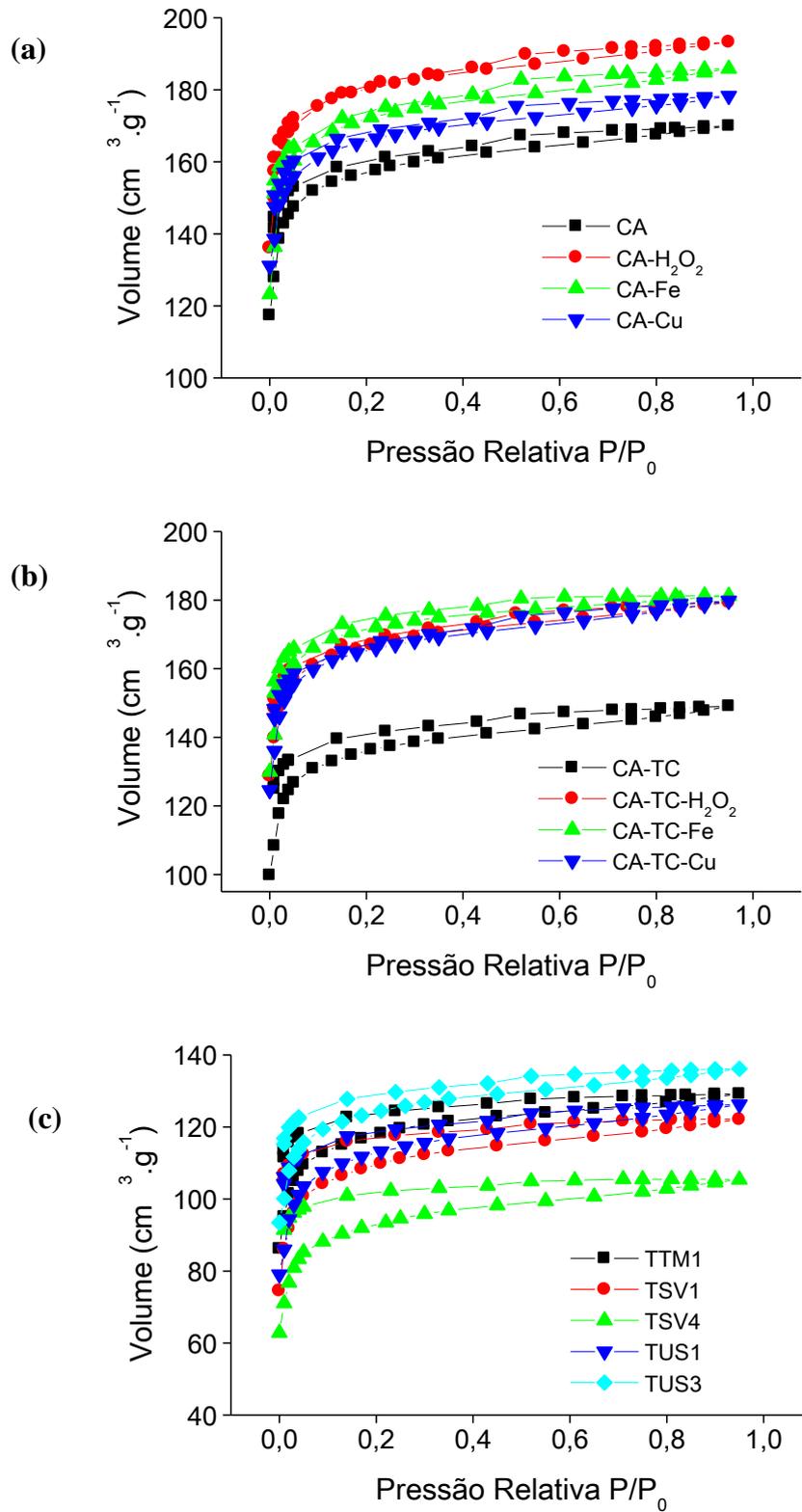
Analisando a imagem, tem-se que o tempo de retenção adotado para as análises foi de 4 minutos.

5.2.2 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho de poro e volume de micro e mesoporos

Na Figura 16 (a, b e c) é apresentada a caracterização textural CA, CA-TC, CA-H₂O₂, CA-Fe, CA-Cu, CA-TC-H₂O₂, CA-TC-Fe, CA-TC-Cu, TTM1, TSV1, TSV4, TUS1 e TUS3. Na Tabela 7 são mostrados os valores específicos obtidos por essa etapa de caracterização.

Observa-se na Figura 16 que as amostras não apresentam inclinação acentuada, indicando que adsorção não aumenta para valores elevados de P/P₀. Além disso, observa-se uma tendência a estabilização à adsorção para os mesmos valores de P/P₀. Todas as curvas apresentaram caminhos distintos para a adsorção e dessorção, fato que caracteriza a histerese (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Segundo Wang et al. (2013), a presença de histerese indica uma tendência de mesoporos.

Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os sólidos: (a) antes da adsorção (CA, CA- H_2O_2 , CA-Fe, CA-Cu), (b) após a adsorção (CA-TC, CA-TC- H_2O_2 , CA-TC-Fe, CA-TC-Cu) e (c) regenerados (TTM1, TSV1, TSV4, TUS1, TUS3).



Fonte: Autora própria.

Tabela 7. Áreas de superfície e características de porosidade do CA, CA-H₂O₂, CA-Fe, CA-Cu, CA-TC, CA-TC-H₂O₂, CA-TC-Fe, CA-TC-Cu, TTM1, TSV1, TSV4, TUS1 e TUS3.

Carvão ativado	Parâmetros			
	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^a	S _{MES} (m ² .g ⁻¹) ^b	V _{MES} (cm ³ .g ⁻¹) ^c	T _{MD} (Å) ^d
CA	508,12	285,06	0,103	4,83
CA-H ₂ O ₂	581,76	356,88	0,129	4,82
CA-Fe	555,75	335,83	0,123	4,81
CA-Cu	533,50	314,18	0,112	4,81
CA-TC	405,78	213,00	0,076	4,81
CA-TC-H ₂ O ₂	536,02	301,17	0,110	4,83
CA-TC-Fe	553,77	328,17	0,111	4,81
CA-TC-Cu	532,08	318,55	0,119	4,82
TTM1	382,87	183,00	0,065	4,84
TSV1	357,35	183,79	0,064	4,77
TSV4	304,13	156,36	0,054	4,81
TUS1	367,88	212,72	0,078	4,81
TUS3	402,72	203,20	0,074	4,79

a: área de superfície BET, b: área de superfície de mesoporos, c: volume de mesoporos, d: diâmetro médio de poros.

De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), as curvas obtidas para os sólidos analisados apresentam comportamento semelhante às isotermas do tipo I, indicando uma adsorção em microporos. Conforme à classificação empírica das curvas de histerese, pode-se dizer que a histerese é do tipo H4, representativa de materiais com poros ordenados e uniformes, a qual é geralmente observada em materiais complexos que contêm tanto microporos como mesoporos.

Avaliando a Tabela 7, no que se refere ao diâmetro médio dos poros todas as amostras apresentaram diâmetros bastante semelhantes, se enquadrando em materiais microporosos (Å). Já para os resultados da área calculados pelo método BET, pode-se verificar que as áreas variam em sua maioria de 304 a 581 m².g⁻¹. Dentre os valores de área superficial externa, a amostra CA com área igual 508,12 m².g⁻¹, da mesma ordem de grandeza de outros carvões ativados comerciais encontrados em outros estudos (HARO, 2017; ZANELLA, 2012).

Houve uma sutil tendência (entre a adição de cloreto de ferro, peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre) com o aumento tanto da área superficial específica como

da área e volume de mesoporos, principalmente quando se compara os valores obtidos para o sólido convencional. Esses resultados corroboraram com o que foi encontrado por Nero (2019) ao estudar o uso de excremento de cupim como precursor na fabricação de carvão ativado magnetizado.

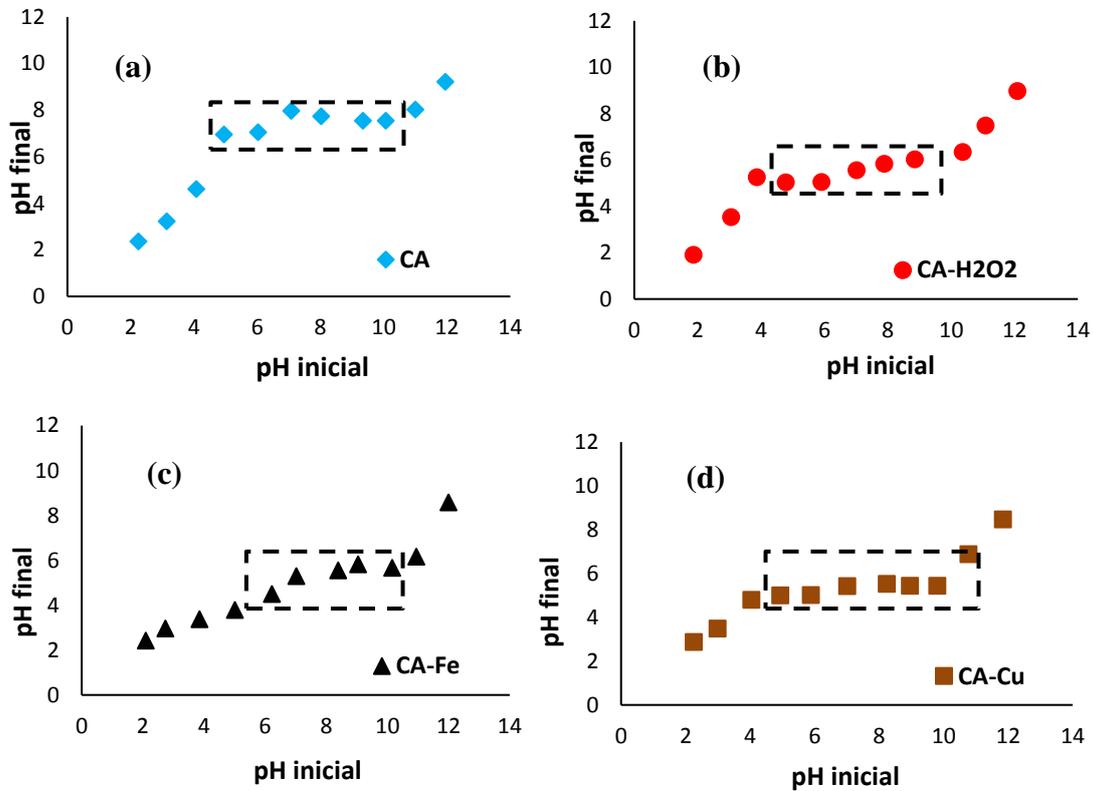
Após as etapas de adsorção e regeneração, houve uma diminuição na área superficial do carvão ativado, provavelmente, causado inicialmente, pelo preenchimento dos sítios ativos com a molécula de TC e, posteriormente, pelo desgaste do material após os sucessivos ciclos de adsorção/dessorção, resultando no bloqueio dos poros e sítios livres. O mesmo se observa para área de superfície e volume de mesoporos.

Pereira (2015), durante a caracterização dos carvões preparados para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados de petróleo, observou que os poros antes visíveis foram preenchidos pelos sais de cobre e paládio após o tratamento, o que acarretou em uma diminuição tanto da área de superfície e volume de poros, caso este análogo à etapa de adsorção vista nesse trabalho. Resultado semelhante foi encontrado por Machado (2013) que estudou a regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Ao final dos experimentos, o carvão saturado apresentou uma área superficial menor dentre todos os carvões com $488 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, seguido pelo carvão regenerado a 0,5% de NaOH a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ com $597 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Vale ressaltar que o volume de poros para esses dois carvões também foram os mais baixos com $0,273$ e $0,349 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

5.2.3 Determinação do potencial de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é considerado uma caracterização importante para materiais adsorventes por ser um parâmetro que indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula na sua superfície (pH_{PCZ}). Além disso, este parâmetro auxilia na avaliação da capacidade de adsorção de uma determinada espécie (neutra, catiônica ou aniônica) em função da carga superficial do adsorvente (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). A Figura 17 mostra a curva utilizada para a determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes, e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 8.

Figura 17. Comportamento do potencial de carga zero para: (a) carvão convencional (CA), impregnado com (b) peróxido de hidrogênio (CA- H₂O₂), (c) cloreto de ferro (CA-Fe) e (d) sulfato de cobre (CA-Cu).



Fonte: Autora própria.

Tabela 8. Valores de potencial de carga zero do carvão convencional e impregnado com H₂O₂, FeCl₃ e CuSO₄.

Adsorvente	pH _{PCZ}
CA	7,5
CA-H ₂ O ₂	5,5
CA-Fe	5,4
CA-Cu	5,5

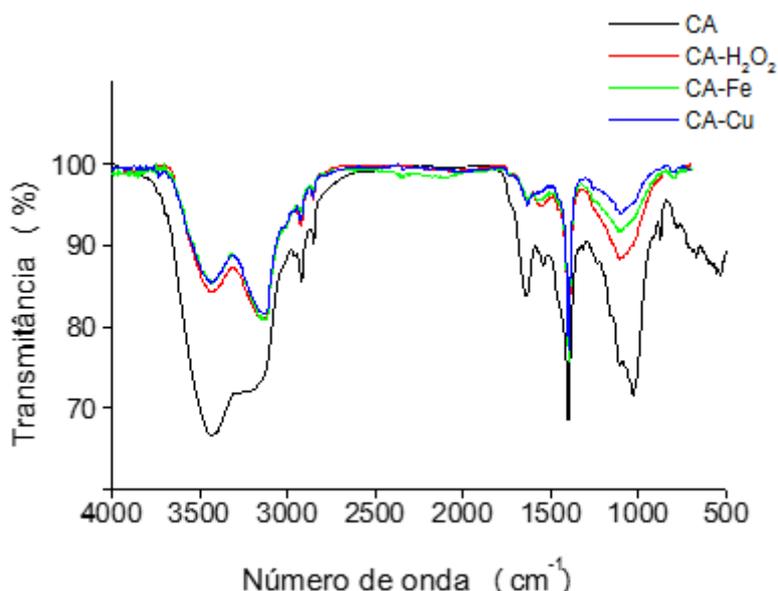
Nota-se que o sólido convencional é levemente alcalino (7,47). Neste valor, o material atua como uma solução tampão. Desse modo, quando em uma solução o pH < pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície fica carregada positivamente o que favorece a adsorção de ânions, mas se na solução o pH > pH_{PCZ} do adsorvente então a superfície fica carregada negativamente, favorecendo assim a adsorção de cátions (TAGLIAFERRO et al., 2011). Após a funcionalização química, é possível verificar que os adsorventes apresentaram maior tendência à acidez. Isso ocorreu devido à

introdução de grupos funcionais mais ácidos na superfície do carvão e talvez, a uma possível decomposição dos elementos presentes no mesmo (COUTO et al., 2014).

5.2.4 Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros obtidos na região do infravermelho para o carvão ativado granular e impregnado com H_2O_2 , $FeCl_3$ e $CuSO_4$ são apresentados na Figura 18. Na comparação de espectros, deve-se levar em conta a interferência das bandas de umidade de KBr (~ 3400 e 1640 cm^{-1}), que é dependente do tempo de trituração, necessária à preparação da amostra para a análise IR.

Figura 18. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para CA, CA- H_2O_2 , CA-Fe e CA-Cu.



Fonte: Autora própria.

A Figura revela que os três picos fortemente absorventes a cerca de $3500-3000$, 1400 e 1100 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente, à frequência de estiramento O-H, C-H e C-O, para todas as amostras. A diferença observada entre os espectros, na região de 3000 e 3500 cm^{-1} está associada à presença de grupos OH, referentes à umidade de KBr, e aos grupos CH_2 e CH do adsorvente. No caso dos adsorventes impregnados, apesar de esta primeira banda ser evidente, foi de maneira suavizada e melhor definida, o que pode estar relacionado à perda de umidade do adsorvente em questão.

O sinal em 1650 cm^{-1} de CA é o resultado das vibrações $C = C$ em anéis aromáticos (JUAN e KE-QIANG, 2009). Nota-se uma redução dessa banda após a funcionalização do sólido, provavelmente causada pela quebra da ligação. As regiões

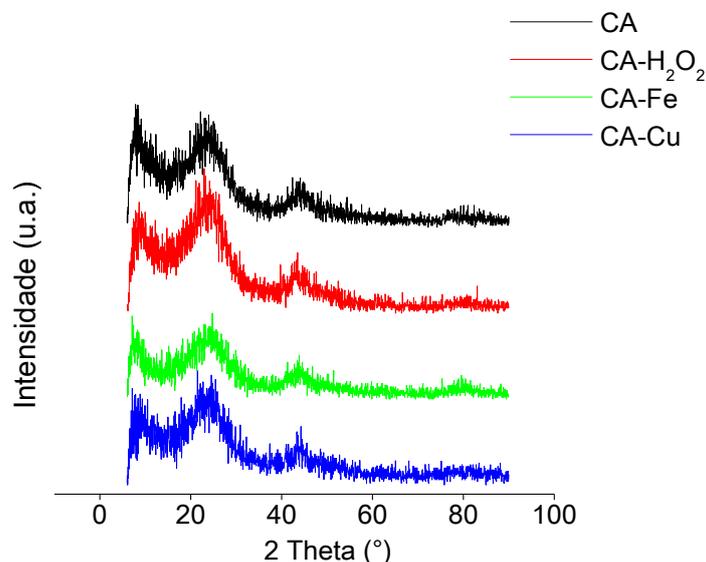
localizadas em torno de $3438\text{-}3415\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações de estiramento N-H devido ao deslocamento no equilíbrio de ponte de hidrogênio, característica de amida (JAWHARI; QUINTANILLA; PASTOR, 1994).

Em comparação com o CA, as intensidades das bandas dos sólidos modificados (CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu) foram mais fracas, o que pode sugerir que as soluções impregnantes interajam ou se sobreponham aos grupos de superfície do CA. Além disso, as mudanças dos picos indicam que o estado químico de superfície dos grupos correspondentes muda após o processo de impregnação.

5.2.5 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de DRX dos adsorventes antes da adsorção de TC são ilustrados na Figura 19. Dois picos de difração de carbono grafítico podem ser verificados entre os adsorventes nas reflexões nos ângulos de 2θ próximos a 25° e 45° , indicando que uma fase amorfa é formada e os carbonos ativados são ordenados pelo empilhamento de micrografias (BELTRAME, 2018).

Figura 19. Difratoograma dos sólidos adsorventes antes da adsorção da tetraciclina.



Fonte: Autora própria.

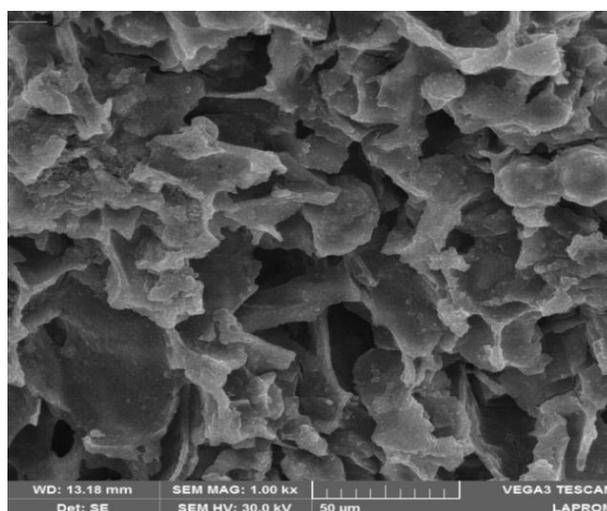
A impregnação com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio não comprometeram as características estruturais do material adsorvente suporte. Entretanto, é importante ressaltar que materiais altamente dispersos apresentando pequeno tamanho de partículas, como os apresentados nesse trabalho, podem alterar a morfologia da superfície da amostra, afetando na intensidade das absorções devido ao

maior teor de misturas na superfície (Fig.19) (PESCE-RODRIGUES, 1991; CASTRO et al., 2009).

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na análise de MEV, com o aumento de aproximadamente 1000 vezes o tamanho original das amostras, foi verificado uma distribuição dos poros em todo a superfície da porção do adsorvente convencional analisado. Além disso, foi possível observar sua estrutura altamente porosa, com poros bem definidos, embora não possua fibras (Fig. 20).

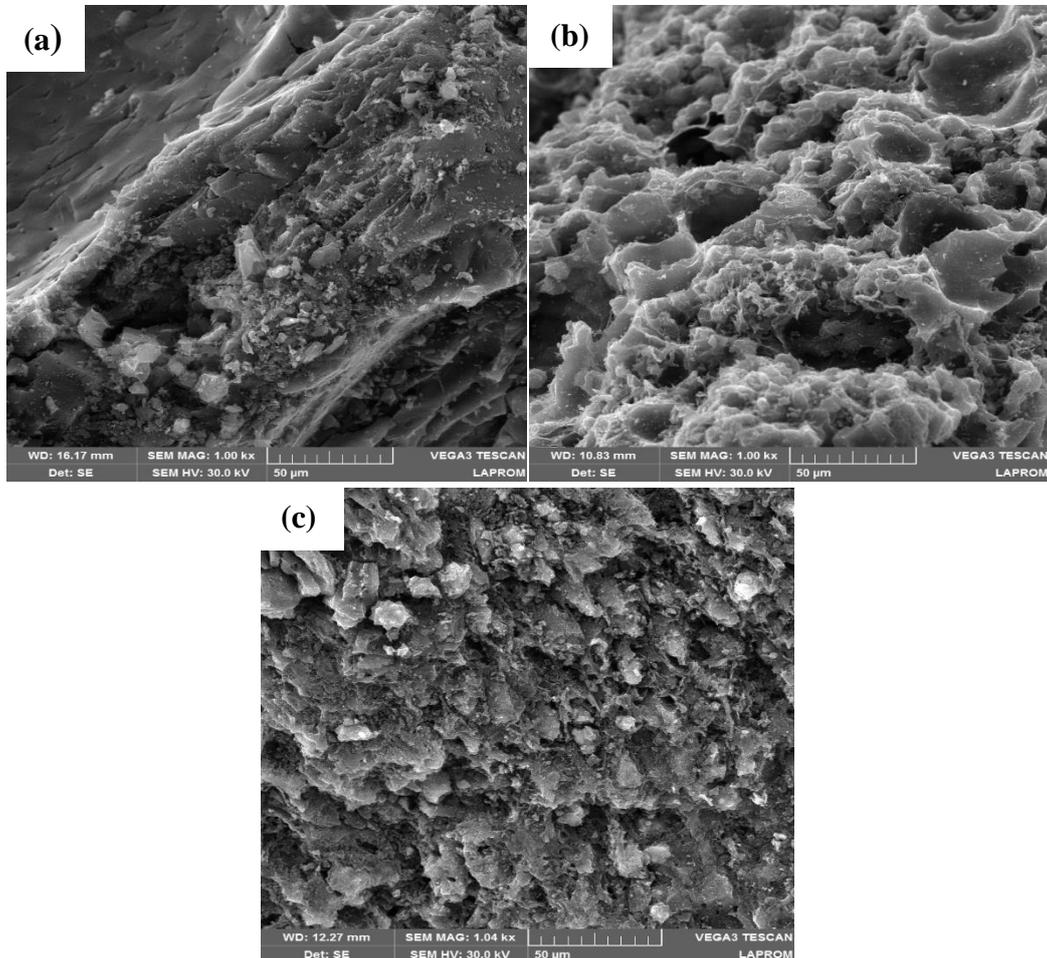
Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de sólido convencional com ampliação de 1000 vezes.



Na Figura 21 são apresentadas as micrografias do sólido convencional impregnado com H_2O_2 , cloreto de ferro e sulfato de cobre antes da saturação com TC, na mesma aproximação de 1000 vezes, onde é possível comparar suas características morfológicas às características do CA, apresentadas pela Figura 20.

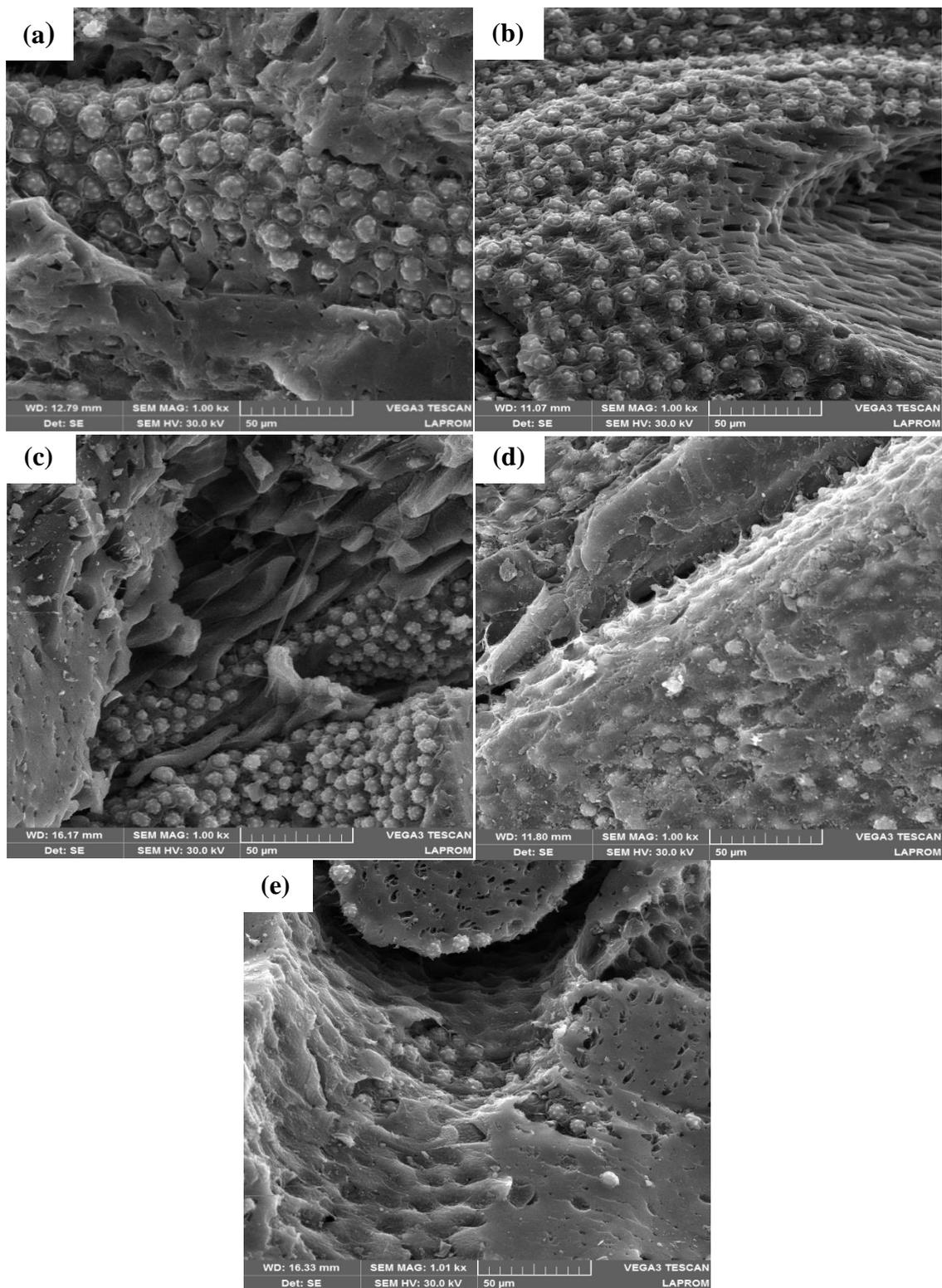
A partir das micrografias apresentadas na Figura 21 não se observa mudanças físicas significativas nos adsorventes impregnados em relação ao sólido convencional, pois não são aparentes diferenças em sua estrutura porosa, não há sinais de obstrução ou preenchimento de poros, ou aumento da quantidade e distribuição dos mesmos. Observa-se sim, que há uma maior presença de aglomerado solto/pulverizado sobre a superfície das amostras, o que confere uma maior área superficial específica, contribuindo para a adsorção, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 7.

Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000 vezes para (a) CA-H₂O₂, (b) CA-Fe e (c) CA-Cu.



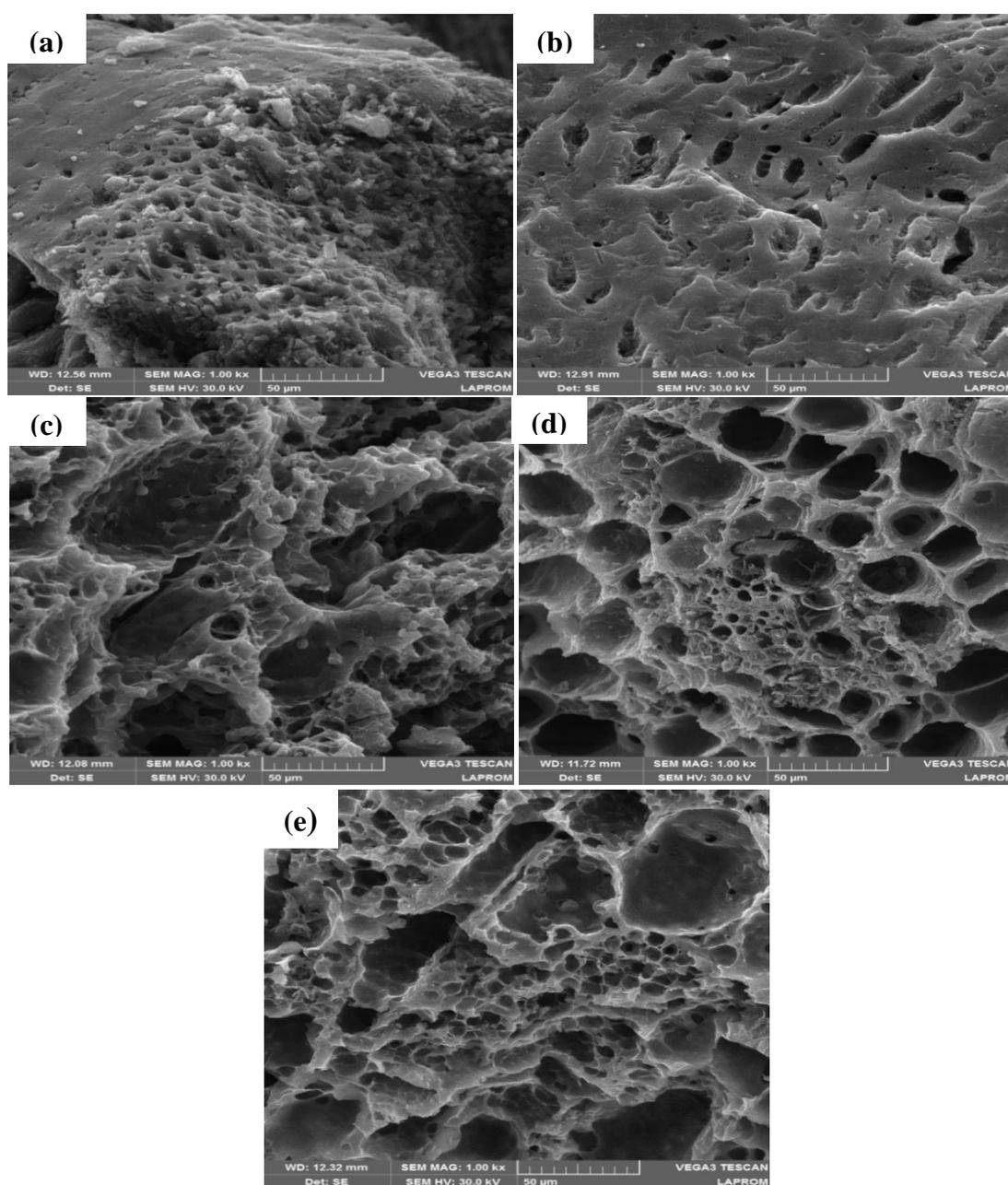
Micrografias foram realizadas após o processo de adsorção tanto para o sólido convencional quanto para os sólidos impregnados, de forma a detectar diferenças nas suas superfícies. As imagens de MEV de CA-TC, CA-TC-AR, CA-TC-H₂O₂, CA-TC-Fe e CA-TC-Cu são apresentadas na Figura 22. É evidente que a morfologia da superfície dos sólidos é diferente antes e após a adsorção do antibiótico. Conforme Figura 22, os poros foram completamente preenchidos após a adsorção de tetraciclina e parecem estar proeminentemente inchados. Esta observação indica que a tetraciclina é adsorvida nos grupos funcionais presentes no interior e na superfície dos poros.

Figura 22. Micrografias eletrônicas com ampliação de 1000 vezes para (a) CA-TC, (b) CA-TC-AR, (c) CA-TC-H₂O₂, (d) CA-TC-Fe e (e) CA-TC-Cu.



Ainda avaliando as estruturas morfológicas da superfície dos sólidos, obteve-se micrografias para os sólidos que foram submetidos aos ciclos de adsorção/dessorção durante a etapa da avaliação da capacidade de regeneração. Os sólidos submetidos ao tratamento térmico a 200°C (a), tratamento químico por solução 100% metanol (b) e água aquecida a 60°C (c), tratamento ultrassônico no tempo de 5 (d) e 20 minutos (e) foram analisados e os resultados estão representados na Figura 23 com uma ampliação de 1000 vezes.

Figura 23. Micrografias com ampliação de 1000 vezes para (a) TTM1, (b) TSV1, (c) TSV4, (d) TUS1 e (e) TUS3.



Após a regeneração, nota-se que as superfícies dos carbonos sofreram danos em vários graus e mostraram uma diferença aparente na estrutura (Fig. 23a, b, c, d e e). Nos ensaios ultrassônicos (Fig. 23d e e), o efeito de erosão da cavitação é por vezes significativo em relação ao sólido saturado (Fig. 23d e e) (SAOUDI e HAMDAOUI, 2011). De modo geral, em todos os tratamentos de regeneração avaliados, observou-se que os poros foram limpos, reconstituindo a porosidade do material. Apesar de alguns sítios não serem totalmente recuperados, o que pode estar associado ao acúmulo de substâncias no carvão durante adsorção, estas imagens indicaram uma remoção significativa da TC depositada na superfície do material (Fig. 22a).

5.3 Adsorção em batelada

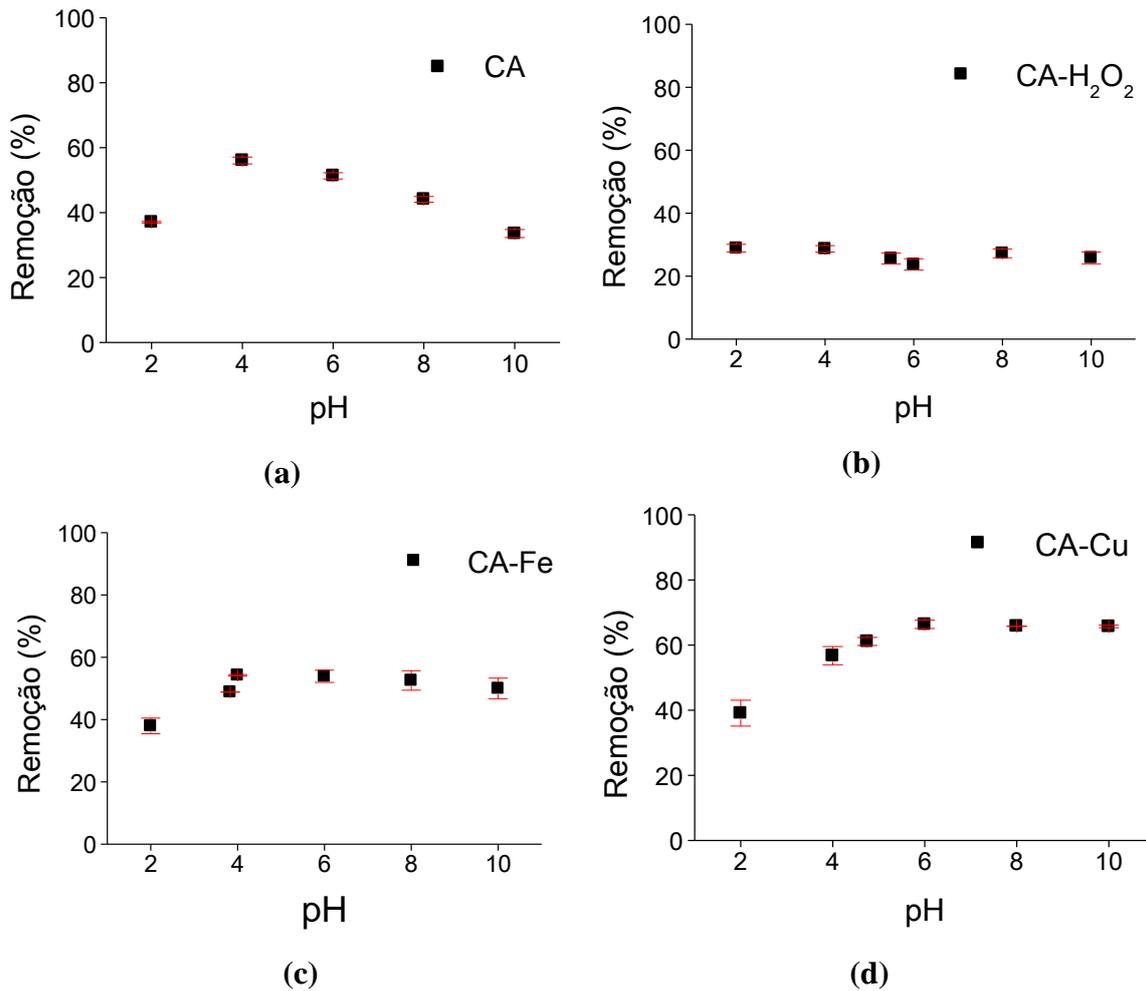
5.3.1 Influência do pH

Nesse estudo, valores naturais de pH determinados foram 6,65, 3,83, 4,75 e 5,49 para os adsorventes CA, CA-Fe, CA-Cu e CA-H₂O₂, respectivamente. Vale ressaltar que a solução inicial de TC apresentava pH 7,5. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para a remoção da TC a partir dos quatro tipos de adsorventes utilizados, em diferentes valores de pH das soluções.

Em toda faixa de pH avaliada (2-10), a quantidade adsorvida de TC foi maior sob condições ácidas ou neutras. Esse efeito do pH está intimamente associado ao caráter de TC. A molécula desse antibiótico apresenta um ponto isoelétrico entre pHs 4 e 6. Desse modo, comporta-se como cátion (H₃L⁺) quando o pH da solução está abaixo do ponto isoelétrico, e como ânions (HL⁻ e L²⁻) quando o pH da solução está acima do mesmo, devido à protonação do grupo dimetilamônio e à perda de prótons do sistema tri-carbonílico e da fração feniconica dicetona, respectivamente (ZHANG et al., 2011).

A relação entre o efeito do pH da solução sobre adsorção de TC utilizando os adsorventes selecionados, pode ser explicado considerando a carga de superfície do adsorvente e a constante de dissociação (pKa). Uma vez que o pH_{pcz} de CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu, foram respectivamente, 7,47; 5,50; 5,37 e 5,46, é esperado que em pHs básicos a adsorção seja menor, já que todos os adsorventes estão carregados negativamente, e a TC a pH básico está carregada também negativamente (devido a ionização dos seus grupos funcionais, Figura 3). Sendo assim, é provável que a diminuição da remoção ocorra devido a repulsão das cargas.

Figura 24. Influência do pH na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H₂O₂, (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (C₀ de TC = 20 mg.L⁻¹, Ccarvão = 10 g.L⁻¹ e tempo de 30 min).



Fonte: Autora própria.

Na Figura 24, observa-se que para o adsorvente CA houve um aumento da capacidade de adsorção de TC com o aumento do grau ácido da solução. Esse comportamento pode ser devido ao caráter catiônico da TC a pH mais baixo. Com o aumento do pH, a densidade de carga negativa do carvão ativado cresce e há forte repulsão eletrostática entre as cargas superficiais dos carvões ativados e a forma aniônica da TC, diminuindo a capacidade de adsorção. Para esse sólido, o pH escolhido como mais adequado foi o pH 4, que apresentou maior percentual de remoção de TC comparado aos demais (54%).

O mesmo efeito do pH para CA foi encontrada para remoção de TC por adsorção em biocarvão derivado da palha de milho, derivado da palha de arroz e em carvão ativado obtido a partir de resíduos de processamento industrial de tomate (SAYGILI e GUZEL, 2016; WANG et al., 2017; XU et al., 2013). Os autores

observaram que à medida que houve o aumento do pH da solução, o adsorvente ganhou gradualmente mais capacidade de adsorção até o ponto de adsorção máxima (por volta do ponto isoelétrico da TC). Em contrapartida, o aumento adicional desse pH, ocasionou diminuição da capacidade de adsorção dos sólidos adsorventes.

Tratando-se do CA-H₂O₂, notou-se uma menor variação dos resultados de remoção, não apresentando diferenças entre as diferentes faixas de pH investigadas, tendo o melhor resultado em pH 4,0 (28,6%) e o valor menos expressivo na faixa de pH 6,0 (23,7%). Este resultado pode ser explicado devido à acidificação da solução de TC pelo peróxido de hidrogênio presente nos poros/superfície do carvão ativado, fazendo com que a variação de pH fosse mais difícil de ocorrer. Além disso, as interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e a TC podem ter sido desfavorecidas. Por esse motivo, o caráter do adsorvato e os sítios de ligação disponíveis são importantes para adsorção.

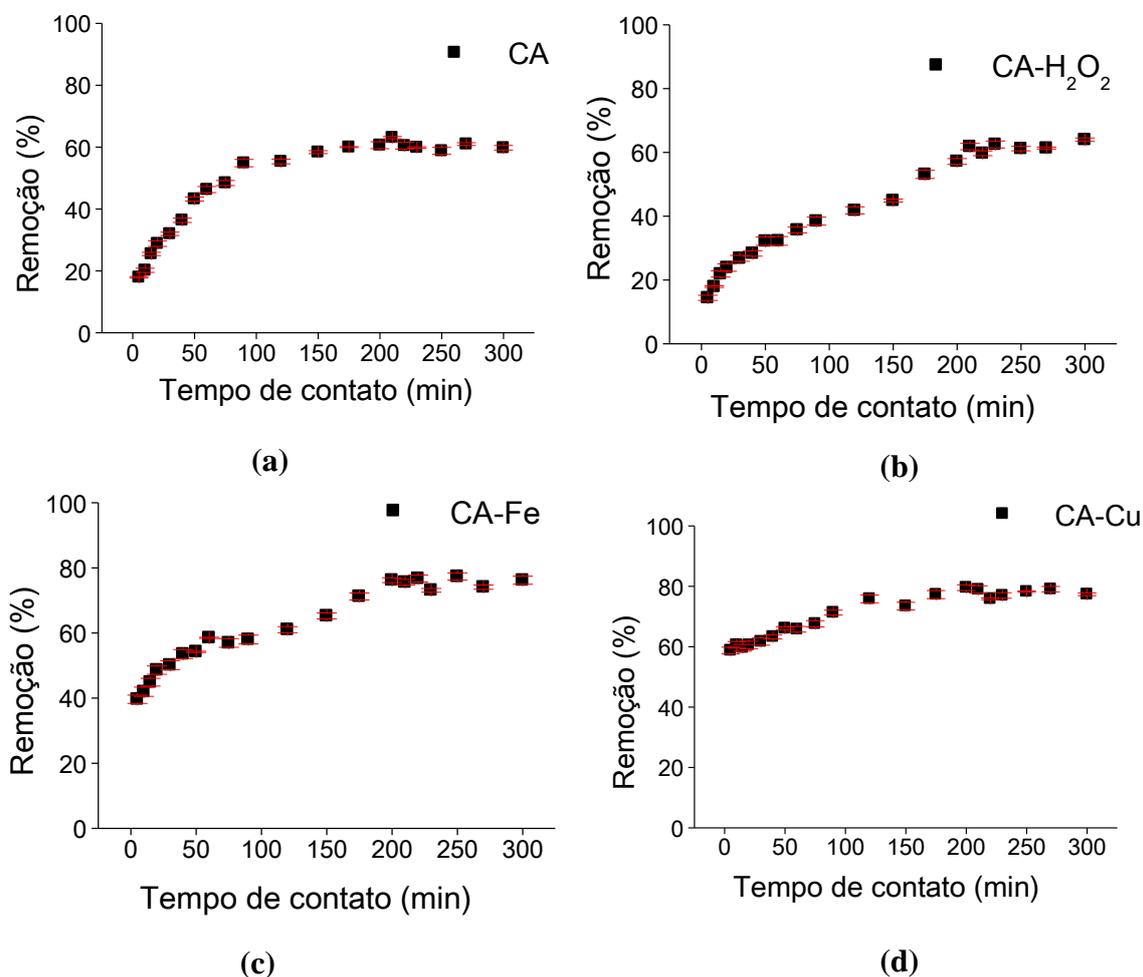
A adsorção de TC nos sólidos CA-Fe e CA-Cu é maior que a adsorção em CA e CA-H₂O₂. A impregnação da superfície com cobre e ferro introduz grupos funcionais mais ácidos no carvão ativado, promovendo sítios ativos de superfície para a adsorção e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção. Além disso, conforme mencionado no item 5.2.1, esses dois sólidos apresentaram uma maior área superficial e maior volume de mesoporos. Nesse caso, a diminuição do pH em valores abaixo e acima do ponto isoelétrico de TC pode ser explicada pela molécula e pelo efeito do pH sobre a estabilidade dos compostos impregnados. Lv et al. (2015) relataram que quando a solução apresentar valor de pH superior a 7,0, ocorrerá a dessilicação da estrutura do material adsorvente resultando na perda de Cu (II), o que diminui bastante a capacidade de adsorção da zeólita (Cu-13X).

A partir do comportamento da molécula de TC em relação ao pH e aos sólidos adsorventes utilizados, foi considerado como pH ótimo para continuidade do estudo, o pH natural das soluções para todos os sólidos impregnados, onde foi possível obter percentuais de remoção de 61%, 49% e 26% para CA-Cu, CA-Fe e CA-H₂O₂, respectivamente.

5.3.2 Influência do tempo de contato

A Figura 25 apresenta a variação da porcentagem de remoção da tetraciclina em função do tempo de contato com o carvão ativado granular no processo de adsorção.

Figura 25. Influência do tempo de contato na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H₂O₂, (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (pH 4,0 para CA, pH natural para os demais sólidos, C₀ de TC = 20 mg.L⁻¹, Ccarvão = 10 g.L⁻¹).



Fonte: Autora própria.

Em todos os casos, após o preenchimento dos poros, a eficiência da remoção não mostrou um aumento significativo. Este comportamento é típico de processos em batelada e ocorre devido a uma grande quantidade de sítios livres presentes na superfície do sólido no início do processo. Quando ocupados pelo adsorvato, esses sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de equilíbrio do processo, atingido no instante onde não há mais transferência de massa ocorrendo entre a fase fluida e a fase adsorvida no sólido (DE FRANCO et al., 2017).

Ahmed e Theydan (2014) avaliaram a remoção de ciprofloxacina e norfloxacina com um carvão ativado obtido a partir de sementes de Albizia. Os autores observaram que a partir de 30 minutos, após uma remoção de quase 80% para os compostos, essa eficiência de remoção não aumentou significativamente nos tempos posteriores. O

mesmo foi relatado por Pacheco (2019) na remoção de diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas.

É possível notar na Figura 25a, que o adsorvente CA mostrou uma cinética com adsorção inicial lenta, provavelmente causada por uma menor afinidade com o composto. Mesmo que as ligações de hidrogênio tenham sido favorecidas pela impregnação do sólido com o peróxido de hidrogênio, comportamento semelhante foi observado para o CA-H₂O₂ (Fig. 25b).

Para o adsorvente CA-Fe (Fig.25c), a remoção foi aumentando rapidamente nos primeiros 5 minutos sendo estabilizada ao longo do tempo. O mesmo pode ser observado para o adsorvente CA-Cu (Fig. 25d). A rápida adsorção de tetraciclina na superfície sólida desses dois sólidos indica uma maior afinidade. Foi relatado que íons metálicos no adsorvente promovem, principalmente, a adsorção de antibióticos através da ponte de ligação catiônica (JI et al., 2009). Segundo Wang et al. (2008), a TC pode ser ligada a íons metálicos para formar um complexo antibiótico-metálico, devido aos seus grupos doadores de elétrons, e também pode formar complexos antibiótico-metal-adsorvente através da quelação com os grupos funcionais da superfície do adsorvente.

Com base nos dados obtidos, 120 min foi definido como o tempo ótimo de contato entre adsorvente-adsorvato para CA e CA-Cu (remoção de 55,4 e 75,8%, respectivamente). Para CA-Fe e para CA-H₂O₂, o tempo escolhido foi de 200 e 210 min respectivamente, alcançando remoções de 76,2% e 61,8%. Nessas condições, a capacidade de adsorção de TC foi de 1,15, 1,39, 1,37 e 1,10 mg.g⁻¹ para CA, CA-Cu, CA-Fe e CA-H₂O₂, respectivamente. É importante ressaltar que deve ser levado em consideração o compromisso entre a capacidade máxima de remoção e o tempo necessário para determinar as melhores condições operacionais.

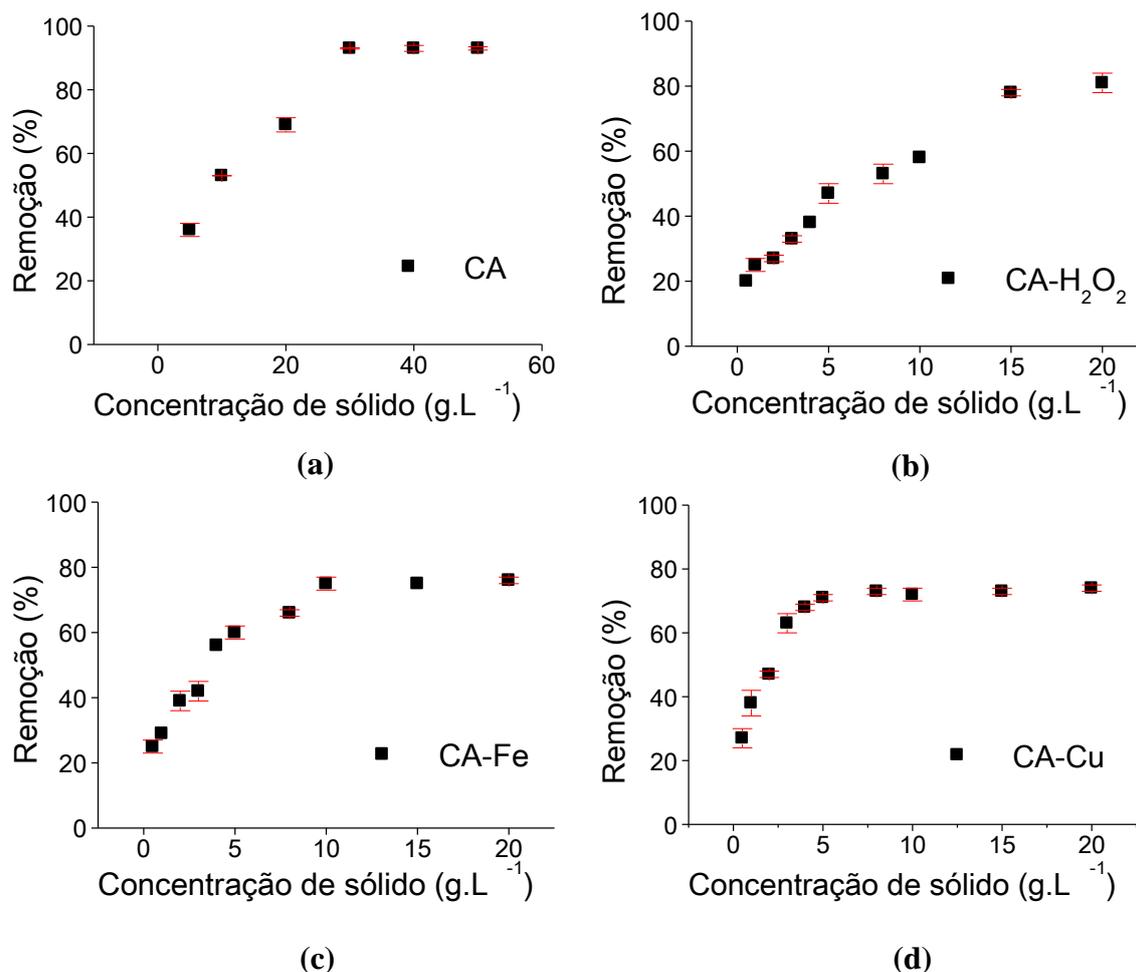
5.3.3 Influência da concentração de adsorvente

O efeito da concentração de adsorvente na adsorção de tetraciclina é mostrado na Figura 26. Em todos os casos, a concentração mais baixa entre os sólidos adsorventes com melhor resultado foi escolhida. Essa escolha foi baseada no custo associado à impregnação do sólido e também pela menor geração de resíduos, tornando interessante selecionar a menor concentração possível como o ponto de operação ideal.

Para CA (Fig. 26a), a remoção de TC se estabilizou a partir de uma concentração de sólido adsorvente de 30 g.L⁻¹. Nessa concentração, a remoção alcança um valor máximo de 92,7% com uma concentração residual de TC de 1,46 mg.L⁻¹. A dosagem de

adsorvente de 15 g.L⁻¹ foi selecionada como ideal para CA-H₂O₂ (Fig. 26b), culminando em uma porcentagem de remoção de 78,02%. Enquanto para CA-Fe e CA-Cu (Figs. 26c e d) foram selecionados respectivamente 10 e 5 g.L⁻¹, com remoções em torno de 75,2%.

Figura 26. Influência da dosagem de sólido adsorvente na adsorção em batelada da tetraciclina em (a) CA, (b) CA-H₂O₂, (c) CA-Fe e (d) CA-Cu (pH 4,0 para CA, pH natural para os demais sólidos, C₀ de TC = 20 mg.L⁻¹, Tempo de contato 120, 210, 200 e 120 min para CA).



Fonte: Autora própria.

Conforme mencionado, o adsorvente CA-Cu precisa de menos massa para saturar em relação aos demais sólidos (5 g.L⁻¹), provavelmente pela maior afinidade de troca. Considerando sua estrutura eletrônica, o Cu contém orbitais vazios que podem aceitar elétrons na molécula de tetraciclina. Isso mostra que as interações são superficiais, corroborando com os resultados obtidos durante a caracterização do sólido antes e após a adsorção. Além disso, foi relatado na literatura que o Cu poderia

melhorar sinergicamente a adsorção e remoção da tetraciclina de soluções aquosas (LIU et al., 2017; QIN et al., 2018; WANG et al., 2008).

Adicionalmente, analisando a Figura 26, pode-se observar que há um aumento na eficiência de remoção de tetraciclina de 20 a 90% com aumento na quantidade de sólido de 1 a 80 g.L⁻¹. Isso ocorre devido ao aumento no número de sítios disponíveis na superfície do carvão para a adsorção. Entretanto, a partir de uma dada concentração de sólido, o percentual de remoção permaneceu aproximadamente constante, ocasionado pela saturação dos materiais. Um limite físico é atingido após certa quantidade de sólido presente no sistema, e o aumento da concentração de sólido não exerce mais uma grande influência sobre a remoção, uma vez que as interações entre soluto-soluto são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. Conforme Özer et al. (2004), esse comportamento é observado em sistemas batelada devido ao estabelecimento do equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o soluto em solução.

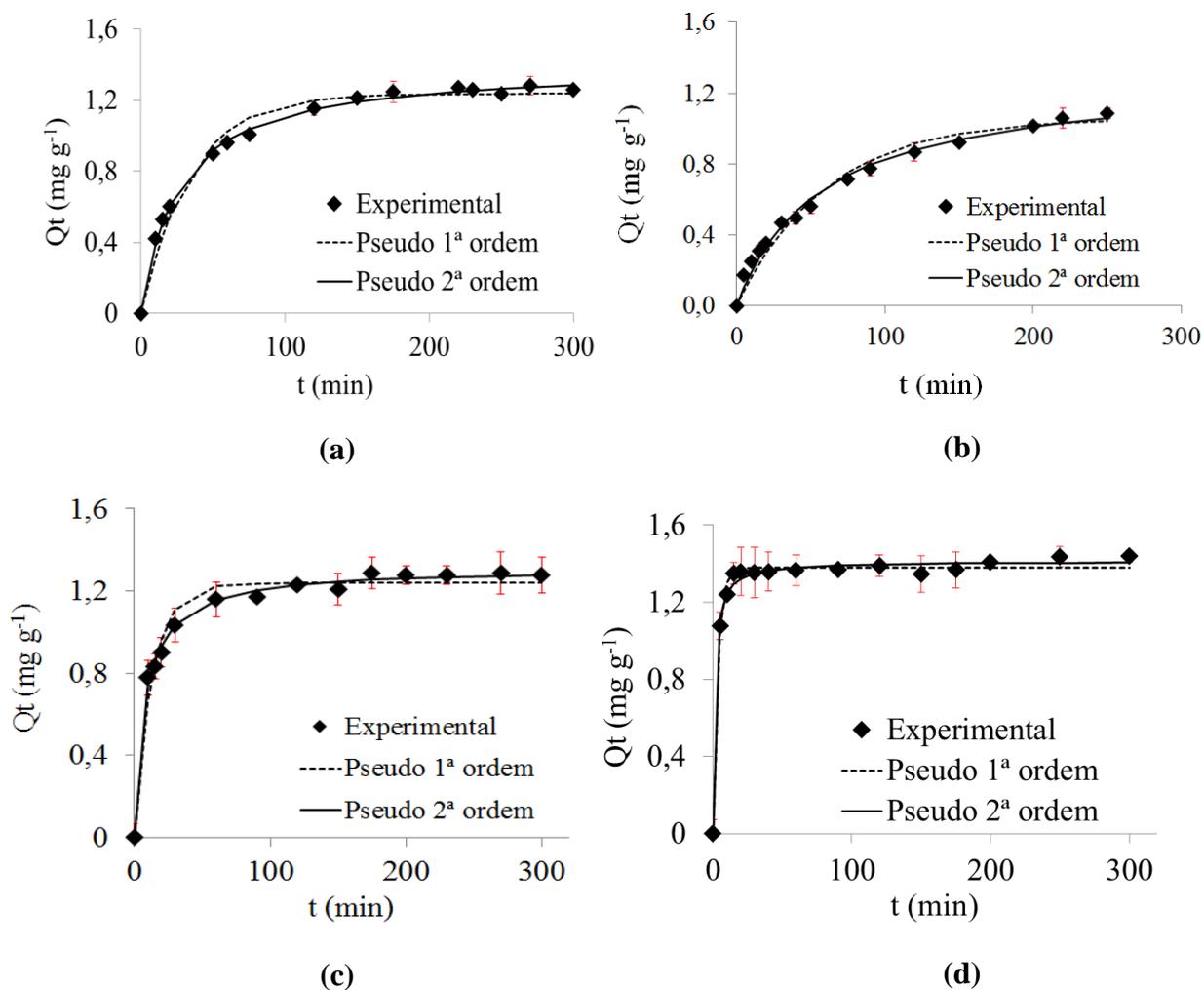
O estudo de adsorção realizado por Husk (2018) sobre o efeito da concentração de adsorvente para a remoção de tetraciclina usando carvão ativado da casca de melão mostrou que a remoção aumentou de 50 para 80% com o aumento da dose de adsorvente de 0,2 para 1,0 g. Nessas condições, o autor observou que a máxima remoção de TC, em aproximadamente 77%, foi obtida na concentração de 16 g.L⁻¹ do sólido adsorvente.

5.3.4 Cinética de adsorção

Neste trabalho, três modelos foram selecionados para ajuste aos dados experimentais: a cinética de pseudoprimeira (PPO) ordem, pseudossegunda ordem (PSO) e o modelo de difusão intrapartícula (DIP). A Figura 27 (a, b, c e d) apresenta os dados das quantidades adsorvidas de tetraciclina nos sólidos convencional e impregnados em função do tempo de contato e os ajustes não lineares aos modelos cinéticos PPO e PSO.

Os modelos cinéticos aplicados (PPO e PSO) supõem que a cinética de adsorção seja controlada pela difusão externa. Entretanto, eles não identificam os mecanismos de difusão dentro da partícula. Dessa forma, o modelo de difusão intrapartícula (DIP) é muito utilizado para fazer a predição da etapa limitante do processo de adsorção, que pode ser tanto a difusão na superfície quanto nos poros do adsorvente, verificando assim, a influência da resistência da transferência de massa no processo de adsorção de fármacos (CHAYID e AHMED, 2015).

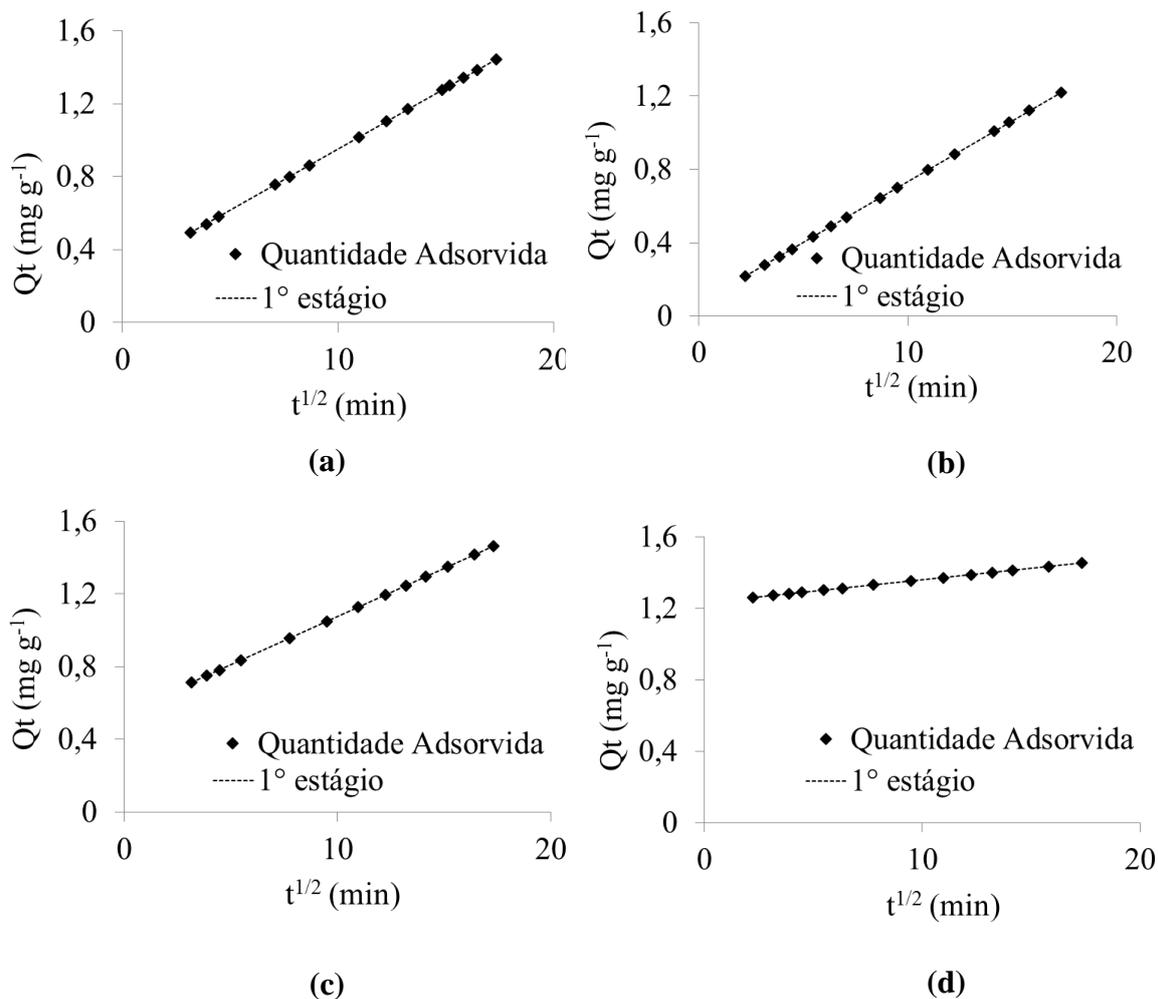
Figura 27. Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em função do tempo: dados experimentais e ajuste aos modelos cinéticos de pseudoprimera e pseudossegunda ordem para (a) CA, (b) CA- H_2O_2 , (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.



Fonte: Autora própria.

O ajuste ao modelo de DIP encontra-se na Figura 28. O modelo de difusão intrapartícula possibilita a visualização do número de estágios que ocorrem na adsorção de um determinado componente. Pela imagem, verifica-se a existência de apenas um estágio no processo de adsorção para a tetraciclina.

Figura 28. Ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais da quantidade adsorvida pelo tempo na adsorção da tetraciclina para (a) CA, (b) CA-H₂O₂, (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.



Fonte: Autora própria.

As comparações dos modelos assim como os valores dos parâmetros cinéticos para a cinética de adsorção da tetraciclina em carvão convencional e nos impregnados estão apresentadas na Tabela 9. Dentre os modelos avaliados, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor coeficiente de determinação (R^2), para todos os sólidos utilizados na adsorção de TC.

A aplicabilidade do modelo cinético é comparada avaliando o coeficiente de determinação (R^2) e a concordância entre os valores Q_e estimado pelo modelo e o valor de Q_e determinado experimentalmente. Conforme mencionado anteriormente, o modelo cinético de pseudossegunda ordem apresentou melhor coeficiente de determinação referente aos outros modelos cinéticos estudados para os quatro sólidos utilizados na adsorção de TC. Em relação ao modelo de difusão intrapartícula, os resultados indicam

que a mesma não é a etapa determinante da velocidade do processo, uma vez que o valor da constante de difusão intrapartícula (C) se apresenta maior que zero. Isso indica também que a etapa de limitação de taxa pode ser a difusão na camada limite (GAO et al., 2013).

Tabela 9. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula ajustados aos dados experimentais para adsorção de tetraciclina, na temperatura de 25°C, nos adsorventes CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu.

	Pseudoprimeira ordem		Pseudossegunda ordem		Difusão intrapartícula	
CA q_{exp}= 1,28 mg.g⁻¹	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,24	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,39	C (mg.g ⁻¹)	0,28
	K ₁ (min ⁻¹)	0,030	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,106	K ₃ (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,067
	R ²	0,981	R ²	0,997	R ²	0,872
	χ ²	0,003	χ ²	0,000	χ ²	0,017
CA-H₂O₂ q_{exp}= 1,09 mg.g⁻¹	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,06	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,30	C (mg.g ⁻¹)	0,068
	K ₁ (min ⁻¹)	0,017	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,038	K ₃ (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,067
	R ²	0,980	R ²	0,991	R ²	0,977
	χ ²	0,004	χ ²	0,002	χ ²	0,004
CA-Fe q_{exp}= 1,29 mg.g⁻¹	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,24	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,31	C (mg.g ⁻¹)	0,54
	K ₁ (min ⁻¹)	0,075	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,279	K ₃ (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,053
	R ²	0,973	R ²	0,995	R ²	0,563
	χ ²	0,003	χ ²	0,001	χ ²	0,033
CA-Cu q_{exp}= 1,44 mg.g⁻¹	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,38	Q _e (mg.g ⁻¹)	1,41	C (mg.g ⁻¹)	1,231
	K ₁ (min ⁻¹)	0,286	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,058	K ₃ (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,013
	R ²	0,992	R ²	0,993	R ²	0,679
	χ ²	0,001	χ ²	0,001	χ ²	0,003

A cinética de adsorção da tetraciclina em carvão ativado derivado da casca de avelã foi estudada por Fan et al. (2016). Segundo os autores, ao comparar os resultados obtidos com a aplicação de diferentes modelos cinéticos, a adsorção da TC a partir da solução aquosa pode ser bem expressa pelo modelo de pseudossegunda ordem com excelente coeficiente de determinação (R²=0,997), além de apresentar concordância com a capacidade de adsorção para a TC entre o valor experimental e calculado em equilíbrio. Do mesmo modo, Saygılı e Güzel (2016) ao explicarem a cinética da adsorção da TC em carvão ativado de resíduos de tomate por ativação química de ZnCl₂, concluíram que, assim como no presente estudo, os valores de R² do modelo de pseudossegunda ordem (0,989–0,996) foram melhores em comparação com os da pseudoprimeira ordem (0,971–0,985).

Li et al. (2013) na preparação de carvões ativados a partir de *Iris tectorum* empregando nitrato férrico para remoção de tetraciclina de soluções aquosas constataram que o modelo de pseudossegunda ordem combina com os dados experimentais com valores R^2 mais altos (0,997) tanto para o sólido puro e depois de impregnado. Além disso, os autores abordaram que o modelo químico foi baseado na presunção de que os limites de taxa foram afetados através do compartilhamento de elétrons ou de forças covalentes entre adsorvente e adsorvido (KUMAR; RAMAMURTHI; SIVANESAN, 2005).

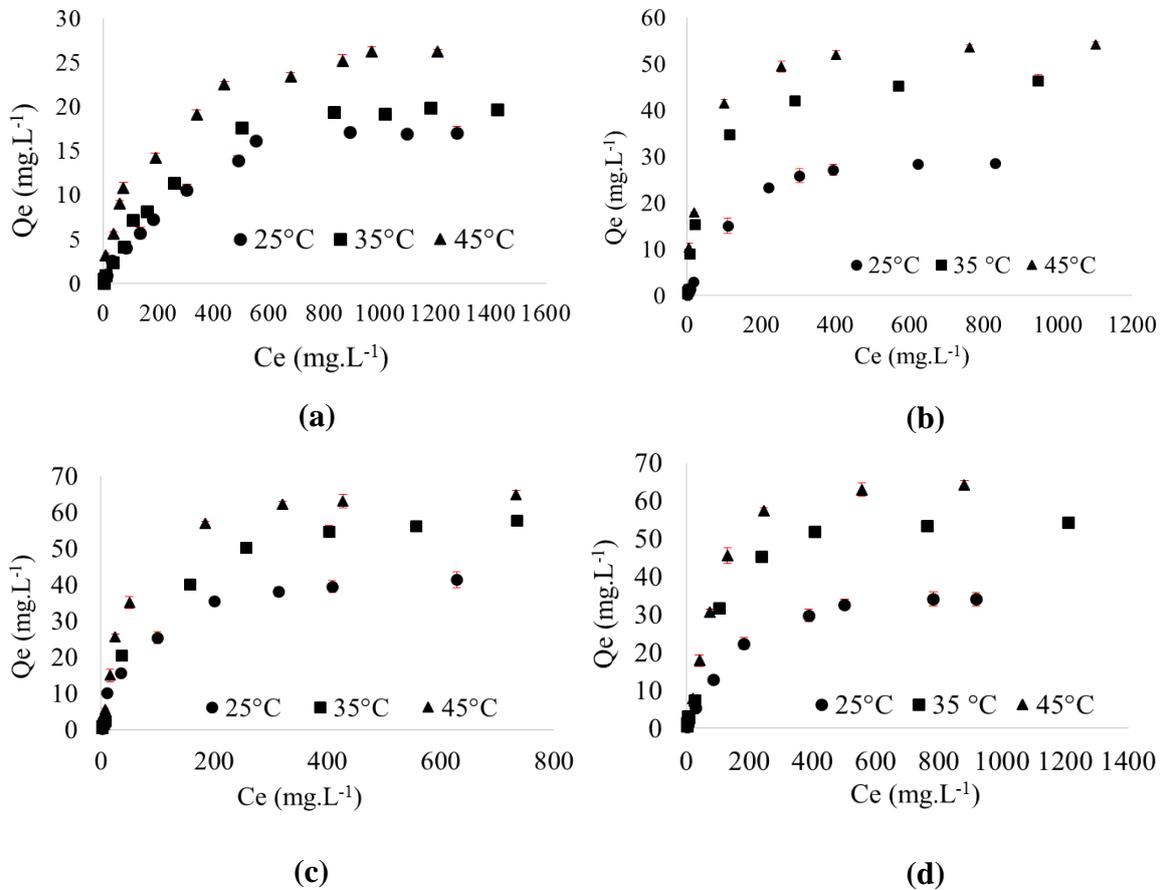
Diante do exposto, o modelo da cinética de pseudossegunda ordem é mais apropriado para descrever o comportamento de adsorção da TC nos adsorventes utilizados neste estudo. Esses resultados demonstraram que a sorção da TC nos adsorventes é possivelmente controlada pelo mecanismo de quimissorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO e McKAY, 2004).

5.3.5 Isotermas de adsorção

Para observar o efeito da temperatura, os experimentos foram determinadas as isotermas de adsorção em três diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C) com diferentes concentrações, utilizando-se as condições operacionais encontradas nos itens anteriores para cada tipo de adsorvente. A Figura 29 (a, b, c e d) apresenta os dados experimentais de equilíbrio para a tetraciclina.

Observa-se que, à medida que se aumentou a temperatura do processo de 25 °C para 45 °C houve também um aumento na capacidade de adsorção da TC em todos os sólidos adsorventes utilizados. Visto isso, pode-se considerar que o processo de adsorção desse fármaco em carvão ativado granular é endotérmico, permitindo a operação sob uma faixa de temperatura. Esse fenômeno geralmente ocorre devido ao aumento na taxa de difusão molecular e à diminuição da viscosidade da solução com o aumento da temperatura, facilitando a difusão da molécula de adsorvato através da camada limite externa aos poros internos do adsorvente (SONG et al., 2013). Alguns autores que investigaram a adsorção de fármacos em carvão ativado também relataram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a adsorção (AHMAD e KUMAR, 2010; SOUSA, 2015).

Figura 29. Isotermas de adsorção de tetraciclina a 25, 35 e 45°C nos adsorventes (a) CA, (b) CA-H₂O₂, (c) CA-Fe e (d) CA-Cu.



Fonte: Autora própria.

Avaliando-se os dados pode se dizer que a eficiência de remoção da tetraciclina variou entre os adsorventes usados. Para o fármaco, a maior remoção obtida foi utilizando CA-Cu ($Q_e = 64,12 \text{ mg.g}^{-1}$ em 45°C). A sequência de eficiência de remoção para esse antibiótico entre os adsorventes segue a seguinte ordem: CA-Cu > CA-Fe > CA-H₂O₂ > CA.

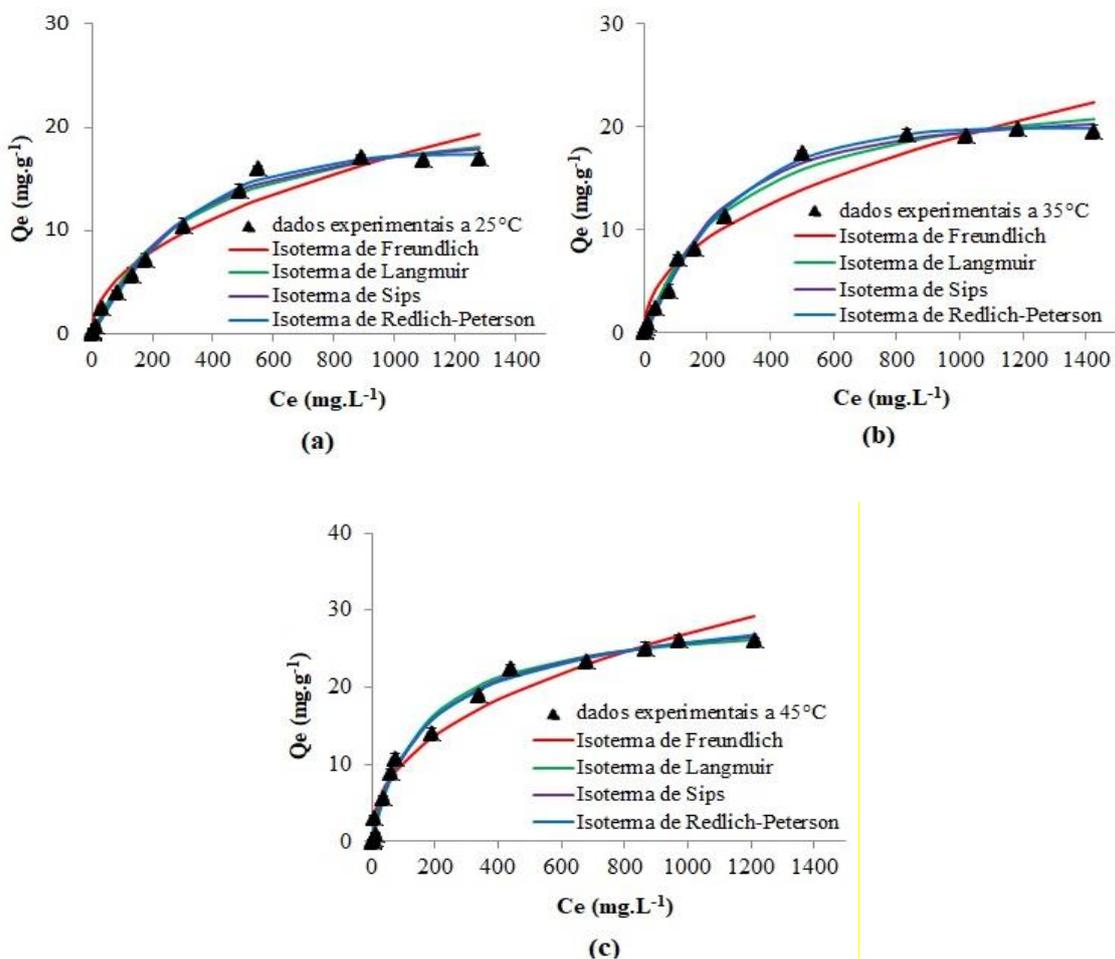
Conforme mencionado no item 3.3.5, para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais foram modelados para as isotermas de Langmuir (Eq. 4), Freundlich (Eq. 6), Sips (Eq. 7) e Redlich-Peterson (Eq. 8) nas três temperaturas estudadas. A Tabela 10 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção da tetraciclina em todas as temperaturas para CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu respectivamente. Adicionalmente, nas Figuras 30 a 33 são mostrados comparativos entre os dados experimentais do equilíbrio de adsorção e os valores preditos pelos modelos das isotermas obtidas para cada tipo de adsorvente.

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais nas temperaturas de 25, 35 e 45°C nos adsorventes CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu.

		CA			CA-H ₂ O ₂			CA-Fe			CA-Cu		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	Q _m [*]	22,89	24,90	29,58	34,50	49,11	56,78	45,82	65,45	71,57	41,47	61,61	72,93
	K _L ^{**}	0,003	0,004	0,006	0,008	0,022	0,025	0,015	0,011	0,019	0,006	0,010	0,010
	R ²	0,988	0,999	0,991	0,990	0,999	0,994	0,992	0,999	0,995	0,997	0,999	0,985
Freundlich	K _F ^{***}	0,66	0,82	1,50	1,81	5,40	7,45	3,56	3,93	5,20	1,72	3,89	6,62
	N	2,12	2,20	2,39	2,30	2,97	3,28	2,50	2,38	2,44	2,20	2,53	2,92
	R ²	0,959	0,959	0,963	0,896	0,922	0,921	0,950	0,922	0,921	0,967	0,91	0,894
Sips	Q _m [*]	20,71	22,02	31,79	31,11	48,74	55,70	47,71	61,66	66,49	40,90	56,49	65,40
	K _S ^{**}	0,001	0,001	0,010	0,002	0,020	0,020	0,019	0,006	0,009	0,006	0,002	0,001
	Γ	1,19	1,29	0,88	1,34	1,02	1,08	0,920	1,16	1,26	1,03	1,37	1,60
	R ²	0,990	0,994	0,992	0,997	0,994	0,995	0,993	0,996	0,998	0,997	0,998	0,999
Redlich-Peterson	K _r ^{**}	0,05	0,07	0,23	0,18	1,05	1,33	0,79	0,91	1,16	0,22	0,43	0,53
	A _r ^{****}	0,0001	0,0003	0,016	0,0010	0,0206	0,0199	0,024	0,0051	0,0091	0,0024	0,0019	0,0013
	β	1,37	1,30	0,90	1,26	1,01	1,03	0,95	1,09	1,09	1,11	1,19	1,25
	R ²	0,994	0,997	0,993	0,999	0,994	0,995	0,993	0,995	0,996	0,998	0,998	0,997

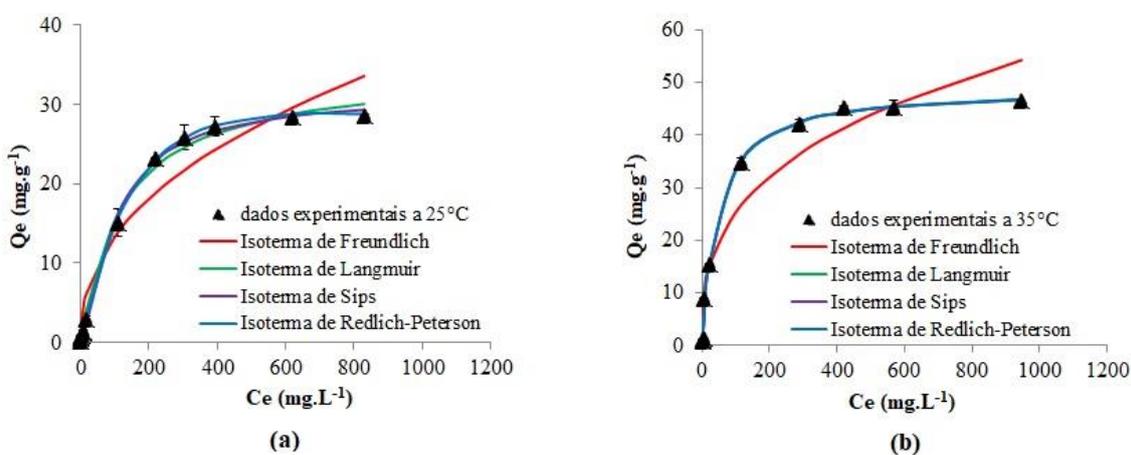
* (mg.g⁻¹); ** (L.mg⁻¹); *** (mg.g⁻¹).(L.mg⁻¹)^{1/n}; **** (L.mg⁻¹)^β

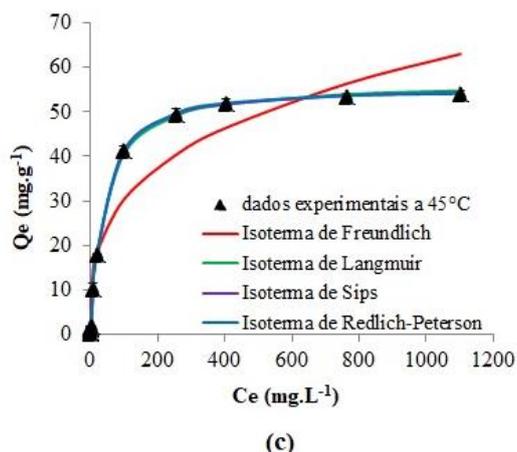
Figura 30. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado (CA) e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C



Fonte: Autora própria.

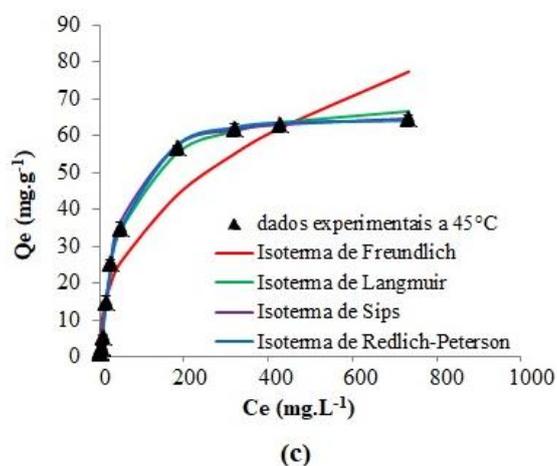
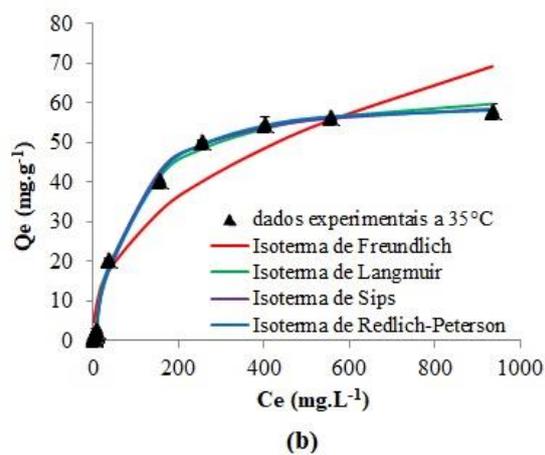
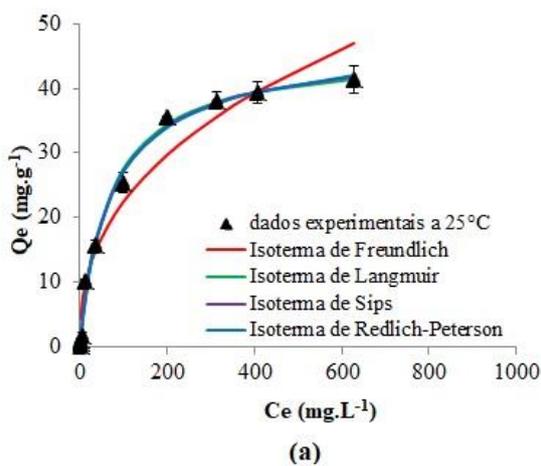
Figura 31. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-H₂O₂ e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.





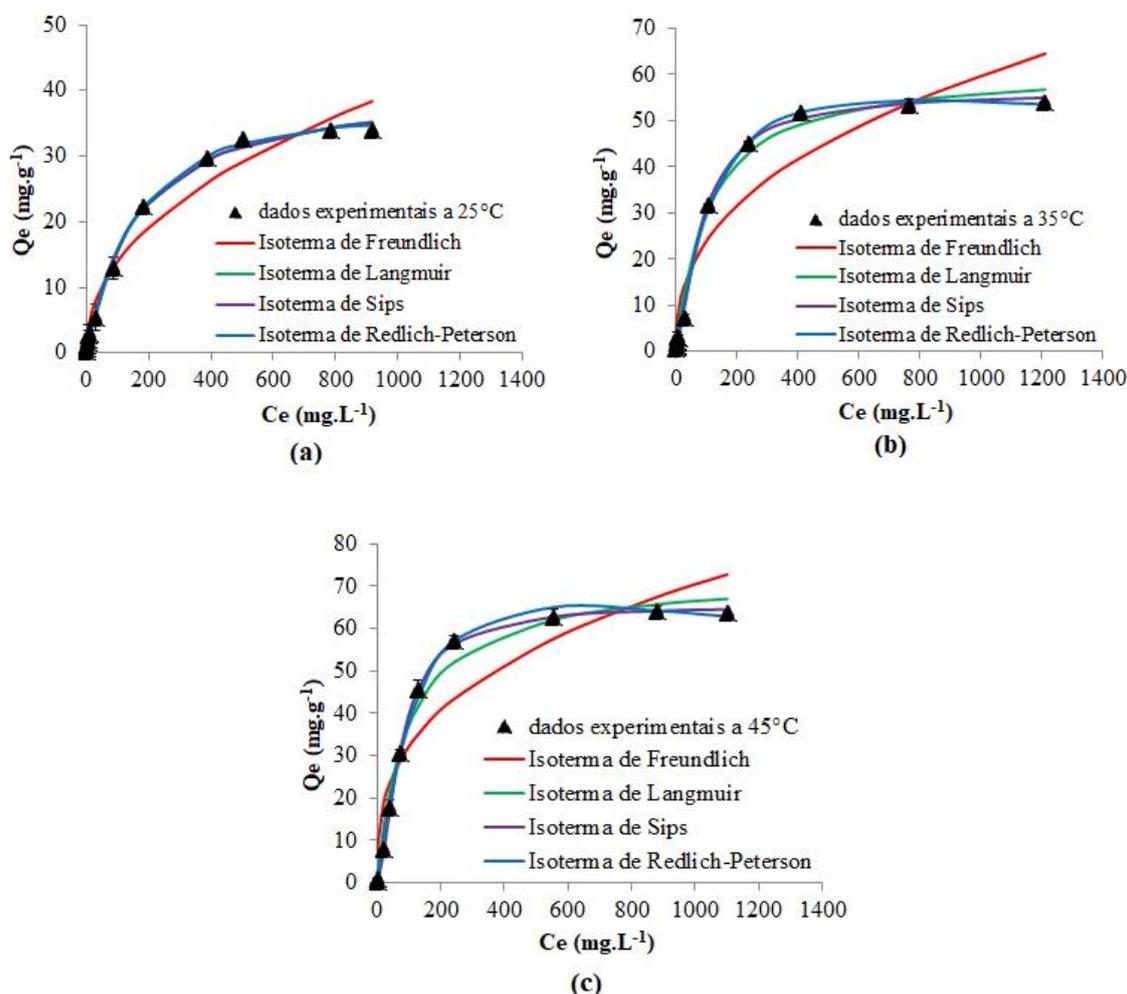
Fonte: Autora própria.

Figura 32. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-Fe e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.



Fonte: Autora própria.

Figura 33. Isotermas de adsorção da tetraciclina em carvão ativado CA-Cu e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a temperatura de: (a) 25 °C; (b) 35 °C; e (c) 45 °C.



Fonte: Autora própria.

Analisando os dados obtidos (Tabela 10), pode-se concluir que todos os modelos se ajustaram em parte aos dados experimentais, sendo que alguns com mais ou menos afinidade. Os resultados relacionados a Freundlich apresentaram um grande desvio dos dados, demonstrando uma menor correlação com os dados de equilíbrio do final da curva, tendo em vista que seu modelo prevê o aumento contínuo da quantidade adsorvida, o que não se observa nos dados experimentais.

Para o caso em estudo, é suposto que inicialmente a quimissorção ocorra de forma superficial, com a distribuição das moléculas de tetraciclina ao longo do plano dos sólidos adsorventes. Enquanto existem sítios ativos disponíveis, o comportamento segue Langmuir. Devido às interações entre os grupos funcionais do composto, após

atingido um determinado valor de concentração do meio, acontece um realinhamento das moléculas, acarretando em um aumento da superfície de adsorção. Isto explica o aumento gradativo e sutil na porção final da curva de equilíbrio, atingindo uma capacidade máxima adsorptiva até pouco mais de 29,6; 56,8; 71,6; 72,9 mg.g⁻¹ para CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu, respectivamente.

Pezoti et al. (2016) afirmaram que a isoterma de Redlich-Peterson foi a equação que melhor descreveu os dados experimentais para temperaturas entre 25 e 55 °C em seu estudo da adsorção da amoxicilina em carvão ativado preparado a partir de sementes de goiaba. Similarmente, Franco (2018) comparando os mesmos modelos citados neste trabalho, verificou que o modelo de Redlich-Peterson apresentou uma melhor predição dos dados experimentais para remoção de paracetamol em carvão ativado. Além disso, vale ressaltar que o parâmetro β obtido pela autora encontrava-se próximo de 1, aproximando-se mais à equação de Langmuir.

5.3.6 Parâmetros termodinâmicos

Para verificar o efeito da temperatura na adsorção da tetraciclina, os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados a partir das Equações 9 e 10. Os resultados dos parâmetros termodinâmicos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tetraciclina nos adsorventes CA, CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu

	ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ T ⁻¹)
	25°C	35°C	45°C		
CA	-24,4	-27,2	-30,1	60,0	283,1
CA-H₂O₂	-28,7	-32,2	-35,8	76,0	351,4
CA-Fe	-31,6	-33,2	-34,7	15,0	156,2
CA-Cu	-28,6	-30,8	-32,9	35,2	214,3

Verificam-se valores negativos para ΔG nas três temperaturas de estudo, indicando que a adsorção da tetraciclina sobre os adsorventes foi um processo espontâneo e favorável (ZHANG et al., 2016). Além disso, a diminuição de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em altas temperaturas. Comportamento semelhante foi obtido por Maia (2017) na adsorção de diclofenaco de sódio sobre material argiloso. A autora obteve valores de ΔG entre -

16,67 e -32,59 kJ.mol⁻¹ e assumiu que os valores obtidos nesta faixa são consequência de um processo espontâneo.

Os valores positivos de ΔH confirmam que o processo de adsorção para os sistemas de estudo é endotérmico, corroborando com o comportamento observado na Figura 29 do item 5.3.5, 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 antibióticos fluoroquinolonas em carvão ativado obtido pela biomassa lignocelulósica. Em seu estudo sobre adsorção de vários antibióticos em carvão ativado produzido a partir de casca de coco da Bahia, Silva (2012) também relatou que o processo de adsorção apresentou natureza endotérmica. Existem vários estudos na literatura que relatam caráter endotérmico de processos de adsorção de poluentes emergentes farmacológicos em diferentes sólidos adsorventes (BLASIOLI et al., 2014; CHAO et al., 2014; ÖTKER e AKMEHMET-BALCIOGLU, 2005; SURIYANON et al., 2013).

Alguns autores afirmam que valores de ΔH baixo (<15 kJ.mol⁻¹) indicam que as interações entre adsorvente e adsorvato são provavelmente físicas (AHMAD e KUMAR, 2010; GERÇEL et al., 2007). Entretanto, de acordo com Crini e Badot (2008), valores de entalpia de adsorção na faixa de <40 a <800 kJ.mol⁻¹ caracterizam adsorção química. Desse modo, pode-se afirmar que as interações entre os sólidos adsorventes utilizados neste estudo e a TC podem ser tanto químicas quanto físicas, dependendo somente das forças de ligações entre eles.

Os valores positivos de ΔS encontrados representam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). Um comportamento termodinâmico similar foi obtido por Klein e colaboradores (2015), na adsorção de cobalto por quitina.

5.3.7 Análise comparativa dos sólidos

A impregnação dos sólidos adsorventes utilizados no processo de adsorção introduz características específicas com a finalidade de intensificar a capacidade de adsorção do material na remoção de determinados poluentes. Comparativamente aos resultados obtidos nos itens 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3, percebe-se que os sólidos impregnados se destacaram em relação ao sólido sem tratamento. Para os ensaios de pH, não foi necessário a realização do ajuste para obter bons percentuais de remoção de TC para

nenhum dos materiais tratados.

Fazendo uma comparação direta com o carvão ativado sem tratamento, considerando o tempo de contato de 120 minutos, CA-Cu e CA-Fe tiveram uma maior capacidade de adsorção. Acredita-se que o papel de ponte desempenhado pelos íons metálicos presentes na superfície dos sólidos garantiu uma melhor afinidade do adsorvente com a TC. Por sua vez, CA-H₂O₂ apesar de ter apresentado um comportamento inferior ao CA no mesmo tempo avaliado, obteve uma capacidade de adsorção de TC significativa em tempos maiores.

O desempenho de adsorção de CA-Fe, CA-Cu e CA-H₂O₂ mostrado no item 5.3.3 indicou que a quantidade de TC adsorvida não depende especificamente da área superficial específica do adsorvente. Entre eles, o CA-Cu apresentou a maior captação de tetraciclina a partir de uma menor dosagem de sólido em relação às demais. Comparativamente ao carvão ativado, os sólidos impregnados proporcionaram uma redução de no mínimo 50% de massa de adsorvente para a adsorção da TC.

Quando se estuda uma metodologia objetivando-se a remediação de um dano ambiental por meio da adsorção de certo contaminante, é recomendado que se use um material que tenha uma cinética de reação rápida. Bansal e Goyal (2005) afirmaram que um material poroso, além de ter uma área superficial razoável, deve conter uma rede relativamente ampla que interligue estes sítios de adsorção, o que influenciará na velocidade de adsorção. Materiais com cinética mais lenta não são considerados bons adsorventes do ponto de vista prático, mesmo quando comporte uma grande capacidade de adsorção, pois demandará um maior tempo para a adsorção do composto, exigindo maiores custos para se manter um determinado sistema em suas condições apropriadas de funcionamento.

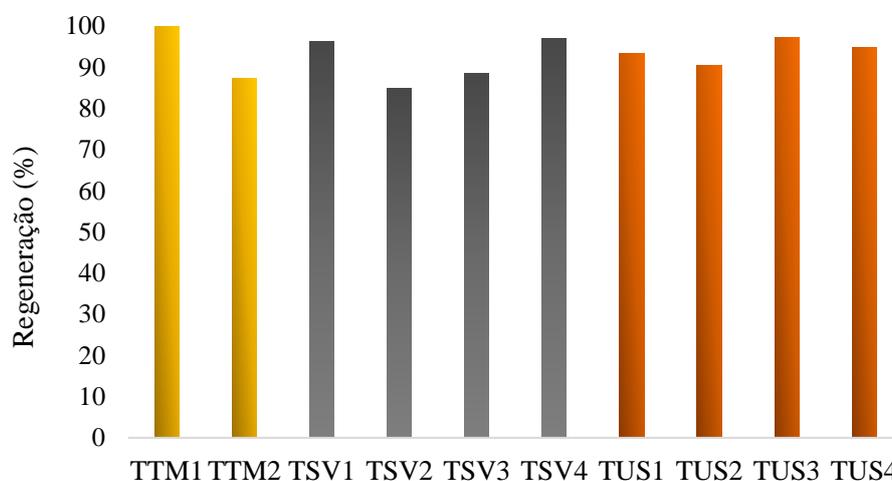
Sendo assim, entre os adsorventes avaliados neste estudo, o mais viável economicamente é o sólido modificado com sulfato de cobre que, além de ter proporcionado uma boa capacidade de adsorção de TC, demandou uma menor concentração de sólido e apresentou uma cinética rápida comparada aos demais.

5.4 Ensaio de regeneração

5.4.1 Análise da eficiência de regeneração

Na Figura 34 é mostrada uma comparação dos tipos de tratamentos em relação à eficiência de regeneração. Observa-se que as técnicas de regeneração empregadas para o CA-TC proporcionaram capacidades regenerativas superiores a 85%.

Figura 34. Comparação dos tipos de tratamentos empregados para a regeneração do carvão ativado saturado com tetraciclina.



Fonte: Autora própria.

Conforme os resultados apresentados na Figura 34 verificou-se que TTM1 e TTM2 obtiveram uma eficiência de regeneração de 100 e 87%, respectivamente. Shah et al. (2014) estudaram o efeito da regeneração térmica de compostos orgânicos voláteis adsorvidos em carbono sob controle de fluxo de ar. Os autores encontraram valores de capacidade de regeneração em torno de 95%, conduzida durante 2 horas a 80 °C para a acetona.

Entre os tratamentos químicos utilizados, o TSV1 e o TSV4 apresentaram eficiências de regeneração por volta de 96%. Uma alta afinidade do fármaco com a solução regenerante e o efeito da temperatura podem explicar esses resultados, uma vez que ambas as técnicas facilitam a solubilidade/remoção do composto do carvão utilizado. O tratamento com água deionizada 100% comparado aos demais foi considerado o mais baixo (85%). Testes preliminares de adsorção foram realizados para o sólido tratado com essa solução regenerante e, ao final, apresentaram uma capacidade de adsorção muito baixa. Desse modo, a água deionizada 100% não foi considerada como um bom solvente para dessorver TC. Lu et al. (2011) estudaram a regeneração química de carvão ativado usado para adsorção de corante. Ao final dos experimentos, os autores também concluíram que a água pura não é um bom solvente para dessorção comparada aos demais.

Żółtowska-Aksamitowska et al. (2018) testaram água, metanol e etanol para regeneração de biossorvente oriundo de quitina e lignina saturado por ibuprofeno e paracetamol. Os autores verificaram que a água não se mostrou favorável à dessorção e atribuíram este resultado à presença de ligações fortes entre adsorventes e adsorvato. A dessorção do ibuprofeno e paracetamol foi favorável em etanol (82%) e metanol (80%), respectivamente. Cooney et al. (1983) avaliaram dezenove solventes por meio de ensaios em batelada para a regeneração de carvão ativado exaurido por fenol. Entre os solventes utilizados, o que apresentou melhores resultados foi o metanol, apresentando 88% de eficiência de regeneração após 1 hora de processo. Comparativamente a este trabalho, o estudo é viável uma vez que se obteve uma eficiência de regeneração de carvão ativado saturado por tetraciclina de 97% utilizando o mesmo tempo que os autores mencionados.

Conforme a Figura 34, houve uma variação na eficiência de regeneração à medida que se aumentou o tempo do processo durante o tratamento ultrassônico. Nesse tipo de tratamento, o melhor resultado foi alcançado em 20 minutos, com um percentual de regeneração de 97%. Para tratamento ultrassônico no tempo de 5 e 30 minutos, a eficiência de regeneração apresentou valores similares. Porém, no tempo de 10 minutos houve uma redução da mesma. Esses fatores podem ocorrer devido à própria amostra de carvão ativado ou às condições de agitação dos frascos no experimento. A partir desses resultados, pode-se considerar que a regeneração ultrassônica usando o tempo de 30 minutos é efetiva. Por outro lado, considerando a questão operacional, até mesmo pelo consumo energético, acredita-se ser preferível realizar a regeneração em tempos menores.

A viabilidade da regeneração por ultrassom de carvão ativado saturado em tricloroetileno (TCE) foi avaliada por Lim e Okada (2005). A dessorção de TCE foi investigada utilizando uma frequência de 20 kHz, em ensaios de 1 hora. Nessas condições, observou-se que 64% do TCE foi dessorvido e rapidamente degradado pela radiação. Além disso, mesmo promovendo irradiação ultrassônica prolongada em alguns ensaios, a decomposição do TCE não excedia o valor crítico de 64%.

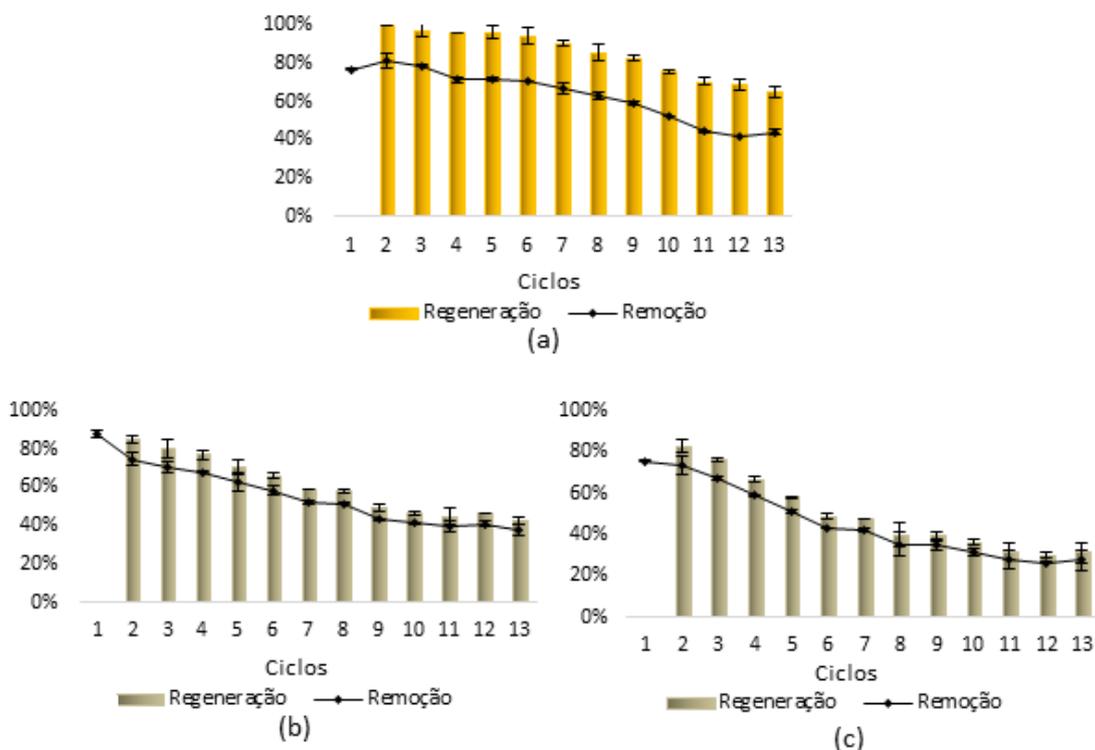
Nesse contexto, foram escolhidos como métodos de maior teor de regeneração para o estudo dos ciclos de adsorção/dessorção, os tratamentos dos tipos: térmico a 200 °C (TTM1), solução de metanol 100% (TSV1), água deionizada 100% com aquecimento a 60°C (TSV4) e o ultrassônico de 5 (TUS1) e 20 (TUS3) minutos.

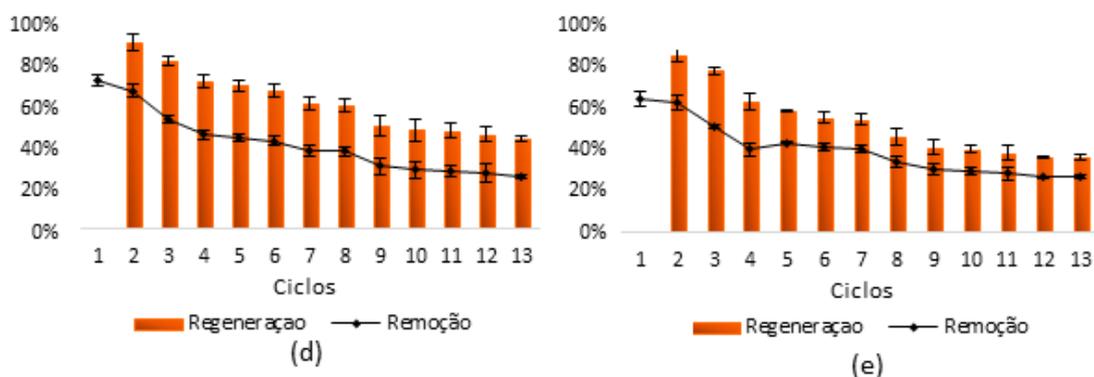
5.4.2 Análise da capacidade regeneração: ciclos (adsorção/dessorção)

As mudanças na eficiência de adsorção de TC em solução aquosa e também a perda de massa do adsorvente foram determinadas para avaliar a reutilização de adsorventes para aplicações práticas. Além disso, um limite de 60% de capacidade de regeneração foi estabelecido para determinar o final dos ciclos pois acredita-se que abaixo desse valor o processo torna-se inviável economicamente. Os resultados experimentais são apresentados na Figura 35.

Nota-se que o TTM1 (Fig. 35a) ainda não havia atingido o limite de regeneração estabelecido, apresentando resultados consistentes em torno de 90% de regeneração até o sexto ciclo. No tratamento ultrassônico no tempo de 5 minutos (Fig. 35d) atingiu o limite de 60% no sétimo ciclo, o tratamento com solução de metanol 100% (Fig. 35b) e tratamento ultrassônico de 20 minutos (Fig. 35e) no sexto ciclo e o tratamento com água deionizada 100% com aquecimento a 60°C (Fig. 35c) no quarto ciclo.

Figura 35. Ciclos de adsorção/dessorção do adsorvente CA saturado por tetraciclina e capacidade de adsorção para os tratamentos (a) TTM1, (b) TSV1, (c) TSV4, (d) TUS1 e (e) TUS3.





Fonte: Autora própria.

Shah e seus colaboradores (2014) conseguiram manter uma capacidade de regeneração em torno de 95% durante oito ciclos consecutivos para o tratamento térmico de compostos voláteis adsorvidos. Essandoh et al. (2015) avaliaram os ciclos de adsorção/dessorção de ácido salicílico e ibuprofeno em carvão ativado originado da madeira do pinheiro, utilizando metanol (PA) como regenerante. Foi verificado que a capacidade de adsorção do material utilizado para ambos os adsorventes era de aproximadamente 75% após o quarto ciclo, o que viabiliza a utilização do biocarvão como alternativa de baixo custo à adsorção.

Conforme Figura 35, à medida que se aumenta o número de ciclos, é observado que a capacidade de regeneração e remoção diminui. Este comportamento corrobora com os resultados obtidos durante a caracterização de porosidade do material (Tabela 7), podendo ser atribuído à deposição tanto do poluente já adsorvido e não regenerado como de impurezas na superfície do carvão ativado. Dessa forma, ocorre um bloqueio progressivo dos poros ativos do adsorvente, impedindo uma eficiência na nova adsorção. Similarmente, o tempo de dessorção pode ter sido insuficiente para o processo, o que acarreta em uma dessorção incompleta.

Outra explicação pode ser devido ao fato de os métodos regenerativos terem alterado as características superficiais do adsorvente. Pode ter ocorrido uma desprotonação de grupos funcionais importantes para o processo de sorção devido a modificação da carga superficial do material. Adicionalmente, interações irreversíveis entre as moléculas podem estar relacionadas, uma vez que esta ação está mais associada a processos de adsorção de natureza quimissortiva (HOPPEN, 2017). A perda de massa de adsorvente no decorrer dos ciclos também é um fator a ser considerado. Durante as

análises, houve uma perda geral de adsorvente, o que pode influenciar nas condições ótimas propostas para a adsorção. Esse fator pode ser confirmado pela diminuição da área superficial específica e volume de poros do sólido adsorvente após a regeneração, conforme mostrado no item 5.2.2.

Similarmente ao presente estudo, Kyzas e Deliyanni (2015) também verificaram uma redução da capacidade de adsorção com a repetição dos ciclos de adsorção/dessorção de efluente farmacêutico em carvão ativado de casca de batata. Os autores atribuíram este comportamento à saturação progressiva dos poros ativos pelas moléculas do adsorvato, degradação do material adsorvente em função do pH e bloqueio progressivo dos poros ativos do adsorvente por diferentes impurezas, que não o adsorvato. Análogo a isto, Kyzas et al. (2014) ao notarem decréscimo da capacidade adsortiva do adsorvente à medida que se aumentava os ciclos de adsorção e dessorção do corante Vermelho Remazol 3BS, atribuíram à irreversibilidade da reação e a alterações das características na superfície do adsorvente.

Mesmo com todas essas considerações, o resultado global para a eficiência de adsorção do carvão ativado regenerado foi considerável. Portanto, do ponto de vista de um uso contínuo do sólido convencional, o TTM1 tem maior capacidade de regeneração do carvão ativado que foi usado no tratamento de águas contaminadas por tetraciclina. Desse modo, com base nos resultados apresentados, esse tratamento foi selecionado como o agente regenerativo ótimo para o estudo.

5.4 Tratamento com matriz aquosa real

Nesta etapa buscou-se avaliar a capacidade adsortiva do CA para remoção de TC, aplicando as condições operacionais ótimas encontradas nos itens 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 deste trabalho, tendo como matriz aquosa água bruta real, com elevado teor de cor e turbidez.

5.4.1 Caracterização da água bruta, determinação de tetraciclina e tratamento preliminar

Na Tabela 12 é mostrado os resultados obtidos para a caracterização físico-química da matriz aquosa.

Tabela 12. Caracterização físico-química da água bruta coletada nas proximidades da Ecobarreira Arroio Dilúvio, localizada no município de Porto Alegre – RS, Brasil.

Parâmetros*	Teores
pH	7,5
Cor (mgPt-Co.L ⁻¹)	36,0
Turbidez (NTU)	7,9
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L ⁻¹)	188,0
Alcalinidade (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	225,7

*Métodos analíticos seguiram os padrões do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

Com essa caracterização inicial é possível ter informações relevantes sobre a qualidade da água em questão. Observa-se que o parâmetro de turbidez é considerado elevado para consumo direto, pois de acordo com o Anexo XX da Portaria de Consolidação 5/2017 do Ministério da Saúde o limite máximo permitido de turbidez seria de 5 UT. O mesmo acontece para o parâmetro de cor, sendo o limite da legislação vigente para esse parâmetro de 15 mgPt-Co.L⁻¹, respectivamente. Os demais parâmetros apresentam valores dentro do limite estabelecido pela legislação (1000 mg.L⁻¹ para sólidos dissolvidos totais e 500 mg.L⁻¹ de CaCO₃ para alcalinidade). A água bruta é uma matriz complexa e deve ser submetida a um tratamento antes de ser utilizada para consumo direto.

Assim como observado por diversos pesquisadores (HUMBERT et al., 2008; JIANG et al., 2017; LI et al., 2003; MATSUI et al., 2012; YOON et al., 2003), existe um efeito negativo da presença de matéria orgânica natural e de outros compostos, sugerindo que ela pode competir com os micropoluentes pelos sítios ativos do adsorvente e causar um decaimento da capacidade adsortiva do sólido. Yoon et al. (2003) sugerem ainda que as moléculas de matéria orgânica natural bloqueiam os poros do carvão ativado, reduzindo a área superficial disponível para a adsorção de determinados poluentes. Desse modo, a quantidade de TC presente na matriz real e coagulada fortificadas e a eficiência de remoção do tratamento preliminar são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de tetraciclina presente em matriz bruta e coagulada e eficiência de remoção para tratamento preliminar (coagulação/floculação)

Tipo de água	Quantidade de TC (mg.L⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Matriz bruta	284,4	98,2
Água coagulada	5,2	

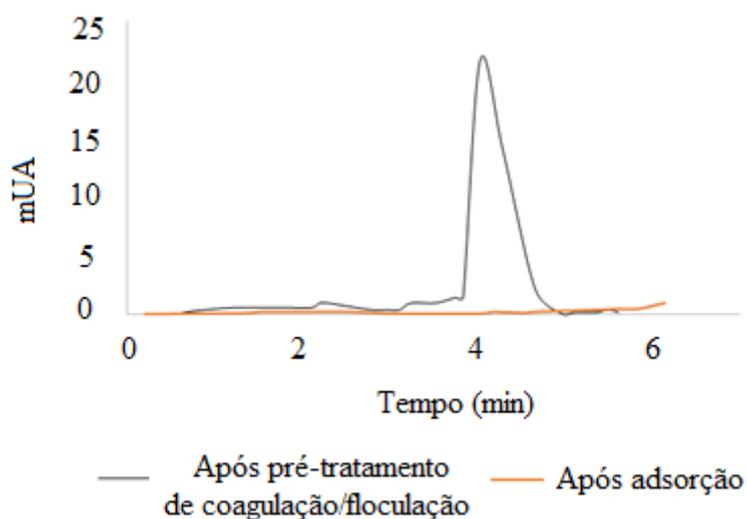
Como verificado na Tabela 13, a matriz aquosa real fortificada apresentou uma quantidade inicial de TC de 284,4 mg.L⁻¹. Após o tratamento convencional de coagulação/floculação, obteve-se uma concentração residual de TC de 5,2 mg.L⁻¹. Com isso, houve uma eficiência de remoção desse composto de 98,2%. Apesar de ser uma remoção aparentemente significativa, nota-se que esse tipo de composto não foi removido por completo, e de certa forma, apresenta-se em uma “concentração alta”, uma vez que poluentes emergentes como os fármacos, são encontrados em matrizes aquosas em concentrações na faixa de µg.L⁻¹ e ng.L⁻¹ e já apresentam riscos para o meio ambiente devido seu caráter bioacumulativo (ZHANG et al., 2016). Sendo assim, a adsorção atua como uma alternativa à versão de polimento do tratamento convencional de água e efluentes a fim de minimizar nível traço desses tipos de contaminantes.

5.4.2 Aplicação das condições ótimas de adsorção

Inicialmente tem-se que a concentração inicial de TC na água coagulada foi de 5,2 mg.L⁻¹ de TC. Ao final dos ensaios de adsorção nas condições de pH 4,0, dosagem de sólido adsorvente de 30 mg.L⁻¹ e tempo de 120 minutos, obteve-se uma concentração residual de TC de 0,03 mg.L⁻¹, representando uma redução de 99,4% comparada a concentração inicial do fármaco estudado, comprovando a eficiência do tratamento complementar de adsorção.

Na Figura 36 é mostrada a altura dos picos em relação ao tempo de retenção obtidos por CLAE para a matriz aquosa fortificada após o tratamento preliminar e após o tratamento de adsorção. A redução da altura é aparente, corroborando com os resultados obtidos.

Figura 36. Cromatograma da tetraciclina em matriz aquosa fortificada após tratamento preliminar e após o tratamento de adsorção.



Fonte: Autora própria.

Salienta-se que, como a adsorção é um processo de transferência de fases, os micropoluentes removidos da água por esse tipo de tratamento não são degradados, permanecendo adsorvidos ao sólido. Assim, o destino dos resíduos será o destino do sólido, ou seja, do lodo gerado durante o tratamento da água, reforçando a importância da correta destinação desse resíduo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

A investigação experimental da remoção do micropoluente de interesse emergente tetraciclina (TC), por adsorção em sólido adsorvente convencional e modificado por cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio e o estudo de regeneração conduziram às seguintes conclusões:

- ✓ Os ensaios de caracterização dos sólidos mostraram sutil tendência ao aumento tanto da área superficial específica como da área e volume de mesoporos após a adição das soluções impregnantes. Assim como esperado, observou-se também uma diminuição na área superficial dos materiais nas etapas de adsorção e regeneração. Após a funcionalização química, os adsorventes apresentaram maior tendência à acidez. Entretanto, não foi observado nenhum comprometimento das características estruturais do material adsorvente.
- ✓ Nas melhores condições estudadas para o processo para o sólido convencional empregando-se uma concentração inicial da TC de 20 mg.L^{-1} (pH de 4,0, massa de adsorvente 3 g, tempo de contato de 120 minutos) foi obtido em média, uma remoção de 92% da tetraciclina presente em solução. Comparado ao carvão ativado sem tratamento, os sólidos preparados se destacam, uma vez que não foi necessário a realização do ajuste de pH (uso do pH natural da solução de TC), apresentaram uma cinética inicial mais rápida e proporcionaram uma redução de no mínimo 50% de massa de adsorvente ($15, 10$ e 5 g.L^{-1} para CA-H₂O₂, CA-Fe e CA-Cu, respectivamente) para a adsorção da tetraciclina. Entre eles, o melhor resultado foi obtido com o sólido de CA-Cu, apresentando remoção acima de 75%, com tempo de contato de 120 min e dosagem sólida de 5 g.L^{-1} .

- ✓ No estudo cinético, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.
- ✓ Ao determinar as isotermas de adsorção, observou-se um comportamento endotérmico durante o processo de remoção de TC. Também foi observado que a capacidade de remoção da tetraciclina variou entre os adsorventes usados (CA-Cu > CA-Fe > CA-H₂O₂ > CA). A correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio deu-se para o modelo de isoterma de Redlich-Peterson.
- ✓ O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é endotérmico e as interações da TC com os sólidos adsorventes ocorreram de forma espontânea e favorável, e que há um aumento na desordem do sistema.
- ✓ A adsorção com carvão ativado convencional em matriz aquosa real mostrou-se eficiente, apresentando ao final uma remoção de 99,4% do composto.
- ✓ A regeneração térmica, química e ultrassônica são prometidamente eficientes para o adsorvente estudado. Entre as três técnicas, o tratamento térmico a 200 °C foi selecionado como o agente regenerativo ótimo para o estudo, uma vez que obteve melhor desempenho na remoção de tetraciclina adsorvida. Ao final dos ciclos de adsorção/dessorção, a capacidade regenerativa foi de 65%.

Visto tudo que foi abordado, este trabalho apresenta resultados bastante promissores, com grande potencial em termos de remoção do micropoluente emergente tetraciclina, tanto em matriz aquosa sintética como real, além de uma viabilização do processo de adsorção em eficiência e minimização de resíduos/custos de tratamento, dada a possibilidade de diminuição da dosagem de sólido adsorvente e perspectiva de regeneração e reutilização do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWUYI, Yusuf G.; APPAW, Collins. Sonochemical oxidation of carbon disulfide in aqueous solutions: Reaction kinetics and pathways. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 20, p. 4957–4964, 2002.

AGOSTINHO, Jorge; DIAS, Ferreira. Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação Engenharia Química, 2011.

AHMAD, Rais; KUMAR, Rajeev. Conducting polyaniline/iron oxide composite: A novel adsorbent for the removal of amido black 10b. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3489–3493, 2010.

AHMED, Muthanna J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1–10, 2017.

AHMED, Muthanna J.; THEYDAN, Samar K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.014>>

AKSU, Zümriye; TUNÇ, Özlem. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, v. 40, p. 831–847, 2005.

ALKAN, Mahir; OZMETIN, Cengiz; OZDEMIR, Yasemin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, v. 124, p. 89–101, 2006.

ÁLVAREZ, P. M. et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2155–2165, 2004.

ÁLVARO GUEDES SOARES. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina, p. 154, 2001. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/277548/1/Soares_AlvaroGuedes_D.pdf>

AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê; et al. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 2010, p. 61–67, 2012.

ANDERSON, Collin R.; RUPP, Heidi S.; WU, Wen Hsin. Complexities in tetracycline analysis - Chemistry, matrix extraction, cleanup, and liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1075, n. 1–2, p. 23–32, 2005.

ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos de Origem Animal. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, p. 1–76, 2009. Disponível em: <<file:///Users/Carol/Desktop/4944-15366-3-PB.pdf>>

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22st edition, 2012.

APPEL, Chip et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, v. 113, p. 77–93, 2003.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada, v. 5, p. 1–6, 2009.

ARIAS, David Gutierrez. Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água, 2013.

ARSAND, Juliana Bazzan et al. Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 12, 2018.

BABIĆ, Sandra et al. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1043–1061, 2007.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005.

BAUTITZ, Ivonete Rossi. Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton, 2006.

BELTRAME, Fernando Antonio. Valorização De Resíduos Sólidos Orgânicos Para Grandes Geradores, 2018.

BERČIČ, Gorazd; PINTAR, Albin; LEVEC, Janez. Desorption of Phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 12, p. 4619–4625, 1996.

BERMUDEZ, Jose M. et al. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: revising conventional wisdom, v. 33, n. 7, p. 1115–1118, 2012.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos en el ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

BIRKHOLZ, D. A.; STILSON, S. M.; ELLIOTT, H. S. **Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water - A Review**. Elsevier Ltd., 2014. v. 2 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00035-9>>

BISOGNIN, Ramiro Pereira; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista DAE**, v. 66, n. 210, p. 78–95, 2018.

BLASIOLI, Sonia 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**, v. 419, p. 148–159, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.039>>

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção em leito fixo**, 2006.

BOUTILLARA, Yasmine et al. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl₂ and its application to SO₂ and H₂S capture by activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, n. March, p. 631–637, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.183>>

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. **Universidade Federal de Uberlândia**, p. 147, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/505>>

BRASIL. Portaria n.º 344, de 12 de maio de 1998. (*) -Modificada pela resolução 33/2000, p. 25, 2000. Disponível em: <http://www.sinfarmig.org.br/media/144457_regulacaotecnica.pdf>

BRASIL. Nbr10004 - Classificação De Resíduos Sólidos. [s. l.], p. 1–14, 2006.

BRASIL. Portaria 2914/2011. **Diário Oficial da União**, v. 2011, p. 1–16, 2011. Disponível em: <http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>

BRAUN, Julia Catiane Arenhart. Adsorção de fósforo em carvão ativado impregnado com óxidos de ferro, 2018.

BROWN, N. W. et al. Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 20, p. 3269–3281, 2004.

BUTH, Daniel Frederico. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado, 2009.

CABRERA-LAFAURIE, Wilman A.; ROMÁN, Félix R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, Arturo J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 899–906, 2014.

CACO, Ana I. et al. Solubility of Antibiotics in Different Solvents . Part II . Non-Hydrochloride Forms of Tetracycline and Ciprofloxacin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 8083–8089, 2008.

ÇALIŞKAN, E. et al. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 134–140, 2012.

CANIZARES, Pablo et al. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, v. 131, p. 243–248, 2006.

CARBALLA, Marta; OMIL, Francisco; LEMA, Juan M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4790–4796, 2005.

CARONI, Ana Luisa Porpino Fernandes. Estudo de Adsorção de Tetraciclina em Partículas de Quitosana, p. 1–145, 2009.

CASTRO, Cíntia S.; GUERREIRO, Mário C.; A OLIVEIRA MARAÍSA GONÇALVES, Luiz C. Remoção De Compostos Orgânicos Em Água Empregando Carvão Ativado Impregnado Com Óxido De Ferro: Ação Combinada De Adsorção E Oxidação Em Presença De H₂O₂. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561–1565, 2009. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No6_1561_38-AR08528.pdf>

CAYRES, Vanessa Pulita. Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo, 2006.

CHAO, Yanhong et al. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 60–67, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.048>>

CHAYID, Marwa A.; AHMED, Muthanna J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.021>>

CHEN, Yung Chih; LIN, Ching Erh. Migration behavior and separation of tetracycline antibiotics by micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 802, n. 1, p. 95–105, 1998.

CONAMA. Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005, n. 283, p. 12, 2005.

COONEY, David O.; NAGERL, Andrew; HINES, Anthony L. Solvent regeneration of activated carbon. **Water Research**, v. 17, n. 4, p. 403–410, 1983.

COUTO, O. M. et al. Effect of solution ph and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **21st International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2014 and 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2014**, v. 3, n. November 2014, p. 1681–1700, 2014.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

CRISTINA M. C. M. COUTO, M. Conceição B. S. M. Montenegro e Salette Reis. Complexação da tetraciclina, da oxitetraciclina e da clortetraciclina com o cation cobre (II). Estudo potenciométrico, v. 23, n. II, p. 457–460, 2000.

CRITTENDEN, John C. et al. **Principles of Water treatment**. v. 112

DABROWSKI, A. Adsorption - Theory to practice Dabrowski. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 3, p. 209–227, 2013.

DAVIS, Rafael et al. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea com ZnO na Degradação do Antibiótico Tetraciclina, 2013.

DE CARVALHO, Eduardo Viviani et al. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n. 1–2, p. 1–8, 2009.

DE FRANCO, Marcela Andrea Espina et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947–956, 2017.

DE SÁ, Fernando; FIOL, Del; SILVA, Arilson. Use of tetracyclines during pregnancy. **Ciênc. Biol. Saúde**, v. 7, n. 1, p. 55–58, 2005.

EL-NAAS, Muftah H.; AL-ZUHAIR, Sulaiman; ALHAIJA, Manal Abu. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 997–1005, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.007>>

ERSAN, Mehtap et al. Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 96, p. 22–32, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.04.001>>

ESSANDOH, Matthew et al. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219–227, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>>

FAN, Hong Tao et al. Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 109983–109991, 2016.

FLAHERTY, Colleen M.; DODSON, Stanley I. Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. **Chemosphere**, v. 61, n. 2, p. 200–207, 2005.

FRANCO, Marcela Andrea Espina De. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura, 2018.

FRANZ, Marcus; ARAFAT, Hassan A.; PINTO, Neville G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, v. 38, p. 1807–1819, 2000.

GAO, Yuan et al. Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by $H_4P_2O_7$ and KOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 582–590, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.011>>

GARBELLINI, Gustavo S. et al. AplicaçãO Do Ultra-Som Em Sistemas EletroquíMicos: ConsideraçÕEs TeóRicas E Experimentais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123–133, 2008.

GARCÍA-MATEOS, F. J. et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 18–30, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>>

GAVRILESCU, Maria et al. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GERÇEL, Özgül et al. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 11, p. 4843–4852, 2007.

GILES, Charles H.; D'SILVA, Anthony P.; EASTON, Ian A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

GINEBREDA, Antoni et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 153–162, 2010.

GIRARDI, Rubia; PINHEIRO, Adilson; UNIDO, Reino. Regulations in Different Countries of Hormones and Antibiotics of the Cyclin Family in Drinking Water, p. 1–8, 2011.

GON, Cunha et al. Remoção de corante têxtil por ação combinada de adsorção/oxidação usando carvão ativado, v. 11, 2019.

GOTHWAL, Ritu; SHASHIDHAR, Thhatikkonda. Antibiotic Pollution in the Environment: A Review. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 43, n. 4, p. 479–489, 2015.

GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

GUO, Dongsheng et al. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1788–1793, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.068>>

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 499–506, 2008.

HANWELL, Marcus D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Advances in Mathematics**, v. 262, p. 476–483, 2014.

HARO, Nathalia K. Remoção dos fármacos Atenolol , Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado, 2017.

HASHEMIAN, Saeedeh; SALARI, Khatereh; YAZDI, Zahra Atashi. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1892–1900, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009>>

HE, Lin et al. Electronic-property dependent interactions between tetracycline and graphene nanomaterials in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 66, p. 286–294, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.030>>

HELLWEGER, Ferdi L.; RUAN, Xiaodan; SANCHEZ, Sarah. A simple model of tetracycline antibiotic resistance in the aquatic environment (with application to the Poudre River). **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 2, p. 480–497, 2011.

HIRSCH, Roman et al. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 815, n. 2, p. 213–223, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578–584, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 158, n. li, p. 77–97, 2004. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3.pdf>>

HOPPEN, Mariana Irene. Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃, 2017.

HUMBERT, Hugues et al. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1635–1643, 2008.

HUSK, Melon. Kinetics and Adsorption Studies of Tetracycline from Aqueous Solution Using Kinetics and Adsorption Studies of Tetracycline from Aqueous Solution Using Melon Husk, n. June, 2018.

JAGUARIBE, E. F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 41–47, 2005.

JANK, Louíse et al. Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 1013–1037, 2014.

JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JAWHARI, T.; QUINTANILLA, L.; PASTOR, J. M. A comparison of specular reflection and PA-FTIR techniques in the analysis of annealed injection-molded polyamide 6,6. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, n. 3, p. 463–471, 1994.

Jl, Liangliang et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 2322–2327, 2009.

JIANG, Luhua et al. Adsorption of Estrogen Contaminants by Graphene Nanomaterials under Natural Organic Matter Preloading: Comparison to Carbon Nanotube, Biochar, and Activated Carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 11, p. 6352–6359, 2017.

JIMENEZ, Ricardo Sarti et al. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JUANG, Ruey Shin; LIN, Su Hsia; CHENG, Ching Hsien. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 3, p. 251–260, 2006.

JUANG, Ruey Shin; WU, Feng Chin; TSENG, Ru Ling. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1–3, p. 191–199, 2002.

JÚNIOR, Paulo Augusto Mavaieie. Remoção de carbono orgânico dissolvido em águas de abastecimento por pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular, 2019.

JUNIOR, Tito Roberto Sant'Anna Cadaval. Adsorção de cromo (VI) utilizando quitosana, n. Vi, 2012.

KAALE, Eliangiringa; CHAMBUSO, Mhina; KITWALA, John. Analysis of residual oxytetracycline in fresh milk using polymer reversed-phase column. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1289–1293, 2008.

KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study, v. 51, p. 25–40, 2001.

KEMPER, Nicole. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2008.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. **Fuel**, v. 215, n. April 2017, p. 499–505, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.068>>

KLEIN, L. et al. Cinética, Equilíbrio E Termodinâmica Da Adsorção De Cobalto Utilizando Quitina, n. February, p. 15824–15831, 2015.

KUMAR, K. Vasanth; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>>

KYZAS, George Z.; DELIYANNI, Eleni A. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 97, n. September, p. 135–144, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.08.020>>

KYZAS, George Z.; KOSTOGLU, Margaritis. Green adsorbents for wastewaters: A critical review. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 333–364, 2014.

KYZAS, George Z.; LAZARIDIS, Nikolaos K.; KOSTOGLU, Margaritis. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327–336, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.063>>

KYZAS, George Z.; LAZARIDIS, Nikolaos K.; MITROPOULOS, Athanassios Ch. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 148–159, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045>>

LAGERGREN, S., 1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band.* 24, 1-39.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEAL, R. M. P. Ocorrência e comportamento ambiental de resíduos de antibióticos de uso veterinário, v. 3, n. September, 2012.

LEMLEY, Ann; WAGENET, Linda; KNEEN, Barbera. Activated Carbon Treatment of Drinking Water, p. 433–470, 1995.

LI, Gang et al. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, p. 273–282, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.08.015>>

LI, Qilin et al. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 773–784, 2003.

LIAN, Fei et al. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu^{2+} and pH. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 264–270, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.014>>

LIM, Jae L.; OKADA, Mitsumasa. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 4, p. 277–282, 2005.

LIMA, Eder C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria . Wrong use of equilibrium constant in the Van ' t Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>>

LIU, Su et al. Science of the Total Environment Facile synthesis of Cu (II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. **Science of the Total Environment**, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.087>>

LIU, Su et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 546–553, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.087>>

LOPES, André Romualdo. Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio, 2014.

LU, Pei Jen et al. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 305–311, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>>

LV, Jun Min et al. Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu-13X. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 247–253, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.080>>

MACÊDO, Lúcia Paula Martins Prado De. Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos. **Dissertação (mestre em desenvolvimento de processos ambientais)- Universidade Católica de Pernambuco**, p. 92, 2012.

MACHADO, Larisse Maria de Oliveira. Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, 2013.

MAIA, GS. Adsorção de diclofenaco de sódio em material argiloso, p. 104, 2017.

MAROTO-VALER, M. Mercedes et al. Thermal regeneration of activated carbons saturated with ortho- and meta-chlorophenols. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 2, p. 148–156, 2006.

MASSARO, Fernanda Cristina. Estudos Ecológicos e Ecotoxicológicos de Espécies Nativas de Hydra (Cnidaria : Hydrozoa), 2011.

MATSUI, Yoshihiko et al. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4741–4749, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.002>>

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

MEZZARI, Isabella Anna. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas, 2002.

MONTANHER, Camila Canassa; CORADIN, Danielli De Camargo; FONTOURADA-SILVA, Sérgio Eduardo. Avaliação parasitológica em alfaces (lactuca sativa) comercializadas em restaurantes self-service por quilo, da cidade de Curitiba, Paraná, Brasil, v. 29, n. 66, p. 63–71, 2007.

MONTEIRO, Nuno Filipe Afonso. Estudo da degradação eletroquímica de tetraciclinas, 2014.

MOUSSAVI, Gholamreza et al. Preparation , characterization and adsorption potential of the NH₄ Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 119–128, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.069>>

MURANAKA, Cinthia Tiemi. Combinação de adsorção por carvão ativado para tratamento de efluentes de fenol. p. 140, 2010.

NAHM, Seung Won et al. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 500–509, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.023>>

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2014.

NATÁLIA, Maria et al. Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular, p. 691–697, 2017.

NAZARI, Ghadir; ABOLGHASEMI, Hossein; ESMAIELI, Mohamad. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 000, p. 1–9, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.006>>

NERO, Guilherme. Uso de excremento de cupim como precursor na fabricação de carvão ativado magnetizado para adsorção de amoxiciclina. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.

OLADIPO, Akeem Adeyemi; GAZI, Mustafa. Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. **Journal of Water Process Engineering**, p. 1–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>>

ÖTKER, Havva Merih; AKMEHMET-BALCIOĞLU, Işil. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 251–258, 2005.

ÖZER, Ahmet; ÖZER, Dursun; ÖZER, Ayla. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183–2191, 2004.

PACHECO, Ingrid da Silva. Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada, 2019.

PAMREDDY, Annapurna et al. Determination of antibiotics (tetracyclines and sulfonamides) in biosolids by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1298, p. 68–75, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.014>>

PEREIRA-MAIA, Elene Cristina et al. Tetraciclina e gliciliclinas: Uma visão geral. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 700–706, 2010.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de $FeCl_3$ como agente ativante, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

PEREIRA, Fulvy Antonella Venturi. Desenvolvimento e aplicação de adsorventes para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados do petróleo, 2015.

PETRIE, Bruce; BARDEN, Ruth; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v.

72, n. 0, p. 3–27, 2014.

PEZOTI, Osvaldo et al. Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1305–1314, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.074>>

PINTO, Gláucia Maria Ferreira et al. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219–224, 2014.

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**, v. 1, p. 64–73, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>>

QIN, Qingdong et al. Simultaneous removal of tetracycline and Cu(II) by adsorption and coadsorption using oxidized activated carbon. **RSC Advances**, v. 8, n. 4, p. 1744–1752, 2018.

RAHMAN, Ateeq et al. Chemical preparation of activated carbon from Acacia erioloba seed pods using H₂SO₄ as impregnating agent for water treatment: An environmentally benevolent approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117689, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117689>>

REDLICH, O. & Peterson. Uma isotérmica de adsorção útil. **The Journal of Physics Chemical**, v. 63, 1959.

REGALBUTO, John R. Regalbuto & Robles, 2004, 2004.

REGITANO, Jussara Borges; LEAL, Rafael Marques Pereira. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601–616, 2010.

ROCKER, Cristiana et al. Biossorção de íons Cr (III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática Pistia stratiotes, n. Iii, p. 335–346, 2019.

ROMÁN, S. et al. Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 201–206, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.017>>

RUBIO, Andressa Jenifer. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água, p. 450–455, 2016.

RUELA, Iara C. A. et al. Otimização E Validação De Método Para Determinação De Resíduos De Oxitetraclina , Tetraciclina E Clortetraciclina Em Leite, v. 25, n. 1, p. 139–146, 2005.

RYU, Dong-yeon et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Urea/nitric acid

co-impregnated pitch-based activated carbon fiber for the effective removal of formaldehyde. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.036>>

SADAF, Sana; BHATTI, Haq Nawaz. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 541–553, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.004>>

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 33–40, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>>

SAN MIGUEL, G.; LAMBERT, S. D.; GRAHAM, N. J. D. The regeneration of field-spent granular-activated carbons. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2740–2748, 2001.

SAOUDI, Fethi; HAMD AOUI, Oualid. Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1–3, p. 69–76, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.005>>

SAYGILI, Hasan; GÜZEL, Fuat. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 131, p. 22–29, 2016.

SCHWANKE, R. O. et al. Medidas de difusividade em fase líquida de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas do tipo y, p. 88040, 2003.

SHAH, Irfan Khursheed; PRE, Pascaline; ALAPPAT, B. J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1733–1738, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.006>>

SHARMA, Yogesh C.; UPADHYAY, Siddh N. Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir, n. 19, p. 2983–2988, 2009.

SHIMABUKU, Q. L. et al. Modificação do carvão ativado com AgNO₃ e sua utilização na remoção do indicador viral bacteriófago T4, p. 1–7, 2011.

SILVA, Bruna. Resíduos de antibióticos e antiparasitários em alimentos de origem animal. **Aleph**, p. 0–38, 2015.

SILVA, Niléia. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. **Aleph**, 2012.

SIPS, Robert. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

ŠKRÁŠKOVÁ, Karolina et al. Fast and sensitive UHPLC methods with fluorescence and tandem mass spectrometry detection for the determination of tetracycline antibiotics in surface waters. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 927, p. 201–208, 2013.

SONG, Yu et al. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 401–409, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.002>>

SOUSA, Ivo Ezequiel Silva. Métodos de eliminação de fármacos e seus metabolitos ao nível das Estações de Tratamento de Águas Residuais, p. 60, 2015. Disponível em: <http://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/5146/1/PPG_24077.pdf>

SURIYANON, Nakorn; PUNYAPALAKUL, Patiparn; NGAMCHARUSSRIVICHAI, Chawalit. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 208–218, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.052>>

TAGLIAFERRO, Gerônimo V et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TAN, Zhenzhen et al. Sorption of tetracycline on H₂O₂-modified biochar derived from rape stalk. **Environmental Pollutants and Bioavailability**, v. 31, n. 1, p. 198–207, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/26395940.2019.1607779>>

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and Engineering, n. 38, p. 1215–1249, 1999. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms15684>><http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC06750B><http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.6b00600><http://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.1602164><http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CC06475>>

TONUCCI, Marina Caldeira. Adsorção sulfametoxazol nanotubos de carbono : estudos cinéticos e termodinâmicos, 2014.

UEDA, J.; TAVERNARO, R.; MAROSTEGA, V. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. **Ciências do Ambiente On**, v. 5, p. 1–6, 2010. Disponível em: <<http://www2.ib.unicamp.br/revista/be310/index.php/be310/article/view/176/129>>

VALCÁRCEL, Y. et al. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1062–1071, 2011.

VALE, L. B. Do. Remoção de Desreguladores Endócrinos em Estações de Tratamento de Água e de Esgoto: Estudo Comparativo das Técnicas Disponíveis e Projeto Preliminar de Uni- dade de Tratamento, n. November 2015, 2018.

VARANDA, Fátima et al. Solubility of antibiotics in different solvents. 1. Hydrochloride forms of tetracycline, moxifloxacin, and ciprofloxacin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 18, p. 6368–6374, 2006.

VASQUES A.R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. **Dissertação**, p. 153, 2008.

VECCHIO, Paola Del. Remoção de ácido acetilsalicílico por adsorção, 2016.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.020>>

VIÑAS, Pilar et al. Liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection for the analysis of tetracycline residues in honey. **Journal of Chromatography A**, v. 1022, n. 1–2, p. 125–129, 2004.

WANG, Hua et al. Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw under different temperatures. **PLoS ONE**, v. 12, n. 8, p. 1–14, 2017.

WANG, Xiaoxing et al. Molecular basket sorbents polyethylenimine–SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: Characterization and sorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 169, p. 103–111, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.023>>

WANG, Y. U. Ju. et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 3254–3259, 2008.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. 89, 31 – 60.

WU, Yunhai et al. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu²⁺-N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 222–233, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.034>>

XU, Jianhong et al. Bromate reduction and reaction-enhanced perchlorate adsorption by FeCl₃-impregnated granular activated carbon. **Water Research**, v. 149, p. 149–158, 2019.

XU, Renkou et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 87–93, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.098>>

YAMAGUCHI, N. U. et al. Grafeno funcionalizado com nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ para remoção de glifosato, 2016.

YAO, Ying et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 408–413, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.046>>

YOON, Yeomin et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530–3537, 2003.

YOUSEF, Rushdi I.; EL-ESWED, Bassam; AL-MUHTASEB, Ala'a H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143–1149, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>>

ZANELLA, Odivan. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. **Dissertação De Mestrado**, 2012.

ZANELLA, Odivan; TESSARO, Isabel Cristina; FÉRIS, Liliana Amaral. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. **Chemical Engineering and Technology**, v. 37, n. 9, p. 1447–1459, 2014.

ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, M. R. G.; BECK, C. Medidas Mitigadoras para a Indústria de Fármacos Comarca de Londrina – PR, Brasil: Impacto Ambiental do Despejo de Resíduos em Corpos Hídricos. **3rd International Workshop Advances In Cleaner Production**, p. 11, 2011.

ZHANG, Lei et al. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 26–33, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.127>>

ZHANG, Shaopeng et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325–334, 2016.

ZHANG, Xiaonuo et al. Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 418–428, 2019.

ZHOU, John L.; MASKAOUI, Khalid; LUFADJEU, Adeleye. Optimization of antibiotic analysis in water by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 731, p. 32–39, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.021>>

ŻÓŁTOWSKA-AKSAMITOWSKA, Sonia et al. Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1223–1233, 2018.