



## **ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINO E NORFLOXACINO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia dos Recursos Naturais

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cristiane Maria Leal Costa

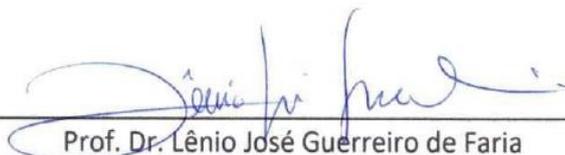
Belém-PA  
Setembro de 2024

**“ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINO E NORFLOXACINO EM SOLUÇÃO  
AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA  
DO CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)”**

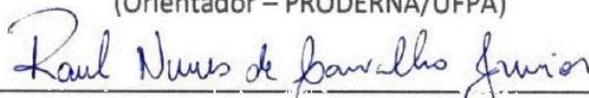
**Rafael Alves do Nascimento**

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

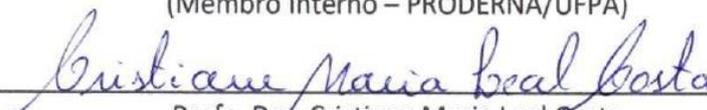
Aprovada por:



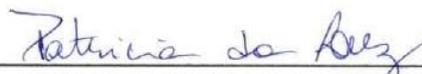
Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria  
(Orientador – PRODERNA/UFPA)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior  
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)



Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa  
(Membro Externo ao Programa – PPGEQ/UFPA)



Profa. Dra. Patrícia Teresa Souza da Luz  
(Membro Externo à Instituição – PPGEMAT/UFPA)



Dra. Elisângela Lima Andrade  
(Membro Externo à Instituição – CRQ-VI)

**Gabriela Rosa**

Digitally signed by Gabriela Rosa  
DN: cn=Gabriela Rosa, o=Unipampa,  
email=gabriela@unipampa.br, c=RS  
Date: 2024.10.18 18:32:25 -03'00'

Profa. Dra. Gabriela da Silveira Rosa  
(Membro Externo à Instituição – Unipampa/RS)

Belém, PA - Brasil  
Setembro de 2024

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

A474a Alves do Nascimento, Rafael.  
Adsorção de ciprofloxacino e norfloxacino em solução aquosa  
por carvão ativado produzido a partir da casca do cupuaçu  
(*Theobroma grandiflorum*) / Rafael Alves do Nascimento. — 2024.  
140 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria  
Coorientação: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Cristiane Maria Leal Costa  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.

1. Remoção de fluoroquinolonas. 2. Contaminantes  
emergentes. 3. Carvão ativado. 4. Casca do cupuaçu. I. Título.

CDD 660.2

---

*Dedico a minha esposa Amanda, aos meus  
pais Zacarias e Júlia, e a meus irmãos Ismael  
e Mayla, com todo amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Este certamente foi o trabalho mais árduo de todo o meu ciclo acadêmico. Além das dificuldades inerentes à pesquisa científica no Brasil, a jornada de escrever esta tese de doutorado foi marcada por momentos de mudanças e cenários desafiadores. Quando iniciei esta pesquisa, jamais imaginei que uma pandemia mundial cruzaria meu caminho, impactando diretamente todos os aspectos da minha vida. Pessoas queridas partiram, mudanças profissionais ocorreram na minha família e as incertezas sobre minhas escolhas de vida e profissão eram constantes em minha mente. Por isso, não haveria melhor forma de finalizar este ciclo senão agradecendo a todas as pessoas que foram meu suporte e que, apesar de tudo, nunca me abandonaram e estiveram comigo em todos os momentos. Esta vitória também é de vocês.

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as bênçãos infindáveis que derramou em minha vida. Ao olhar para o passado, vejo que Ele cuidadosamente escreveu cada detalhe da minha trajetória. Até nos momentos em que pensei em desistir, Ele estava presente.

Agradeço aos meus pais, Zacarias Carmo do Nascimento e Júlia Maria Oliveira Alves, por todo o apoio e incentivo que foram além das palavras. Escrevo este parágrafo com lágrimas nos olhos, lembrando de todas as dificuldades que enfrentamos. Espero um dia retribuir todo o esforço e abnegação de vocês.

Agradeço à minha noiva e futura esposa, Amanda Corrêa. Você é uma luz na minha vida; seu apoio incondicional, paciência e encorajamento foram constantes e essenciais durante toda esta jornada. Sua presença ao meu lado foi fundamental para que eu alcançasse este objetivo. Obrigado por ser quem você é, te amo.

Agradeço aos meus irmãos, Ismael e Mayla, pelo convívio familiar e por sempre torcerem pelo meu sucesso, mesmo estando fisicamente distantes.

Agradeço especialmente a três professores que foram essenciais no meu processo de evolução ao longo da graduação, mestrado e doutorado. Ao Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, que ao término da apresentação do meu trabalho de conclusão de curso perguntou se eu tinha vontade de seguir a carreira acadêmica e, desde então, uma longa parceria e amizade se iniciou. Muito obrigado por todo o ensino, consideração e confiança depositada. Se eu me tornar 50% do professor que você é, estarei satisfeito. À Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa, minha eterna gratidão. Seu profissionalismo, generosidade e inteligência foram essenciais na minha trajetória. Obrigado por me proporcionar congressos e experiências

acadêmicas e profissionais que sozinho eu não conseguiria. Professora, você está eternizada na minha história. E à Profa. Dra. Elisângela de Lima Andrade, com quem aprendi sobre óleos essenciais, secagem e muito mais, mas principalmente sobre perseverança, empatia, coragem e honestidade. Obrigado por todas as trocas, palavras de incentivo e pela sinceridade de sempre, algo raro hoje em dia.

Registro também minha gratidão ao Prof. Dr. Nielson Rodrigues (*In memoriam*) por todo o incentivo e apoio. Infelizmente, sua partida foi precoce, mas seus ensinamentos permanecem comigo. Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Engenharia dos Recursos Naturais, com quem compartilhei momentos de descontração e aprendizado, e aos amigos do Conselho Regional de Química da VI Região, que sempre me incentivaram a finalizar este ciclo. Em especial, agradeço à Profa. Dra. Patrícia da Luz, com quem tive a oportunidade de conviver, aprender e compartilhar momentos. Muito obrigado por tudo.

Agradeço à Universidade Federal do Pará (UFPA), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia dos Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), que direta ou indiretamente fomentaram esta pesquisa. O financiamento foi fundamental para que eu pudesse concluir o doutorado. Jamais teria condições de finalizar sem suporte financeiro.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim e fizeram parte desta importante fase da minha vida. Saibam que essa vitória também tem uma parcela de contribuição de cada um de vocês. Que Deus retribua toda a preocupação e disponibilidade que me foram concedidas.

*“Assim como nas interações sociais, onde conexões entre pessoas criam oportunidades e transformações, na química de superfície, são as interações entre moléculas que possibilitam o entendimento de fenômenos e o surgimento de descobertas”*

— Anônimo

**Resumo** da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia dos Recursos Naturais (Dr. Eng.)

**ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINO E NORFLOXACINO EM SOLUÇÃO  
AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO  
CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)**

**Rafael Alves do Nascimento**

Setembro/2024

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Área de Concentração: Engenharia de Processos

O uso extensivo de antibióticos tem causado diversas consequências negativas para o meio ambiente e a saúde humana. As fluoroquinolonas (FQs), presentes no ambiente aquático, são especialmente preocupantes. Este estudo investigou a remoção de ciprofloxacino (CIP) e norfloxacino (NOR) de soluções aquosas utilizando carvão ativado derivado da casca do cupuaçu (CAC), um adsorvente não convencional e de baixo custo. O CAC foi caracterizado físico-quimicamente e os experimentos de adsorção seguiram o planejamento de Box-Behnken, avaliando os efeitos do tempo de contato, concentração de adsorvato e dosagem de adsorvente sobre a remoção e capacidade de adsorção de CIP e NOR. As condições ótimas do processo de adsorção foram determinadas pela função de desejabilidade, e sob essas condições foram realizados os experimentos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos de adsorção. O CAC apresentou um rendimento similar (50,22%) ao de outros carvões ativados com  $H_3PO_4$ , baixa umidade (4,81%) e cinzas (4,27%). Grupos funcionais ácidos foram identificados no CAC em maior quantidade (3,982 mg Eq/g) do que os básicos (0,092 mg Eq/g), e o pH<sub>Pcz</sub> encontrado foi de 3,85. Uma alta área superficial foi quantificada (1335,66 m<sup>2</sup>/g), com volume e diâmetro médio de poros de 0,753 cm<sup>3</sup>/g e 2,206 nm, respectivamente. Devido às características zwitteriônicas de CIP e NOR, a adsorção foi mais eficiente em pH 5,0. Nessa condição, o CAC assume um caráter básico e como as moléculas de CIP e NOR estão predominantemente em suas formas catiônicas, a interação eletrostática é facilitada. As condições ótimas para a adsorção de CIP foram: tempo de 266,40 min, concentração de 192 mg/L e dosagem de 0,57 g/L; para NOR, 273,60 min, 186 mg/L e 0,55 g/L. O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) e o modelo de resistência à transferência de massa externa (EMTR) melhor ajustaram-se aos dados experimentais, indicando que a difusão de massa externa foi a etapa controladora da adsorção. O modelo de Langmuir indicou que a adsorção ocorreu em monocamada, com capacidades de adsorção de CIP de 6,02 mg/g e NOR de 5,70 mg/g. A análise termodinâmica revelou que a adsorção de CIP e NOR em CAC envolve predominantemente fisissorção. O mecanismo sugerido para a adsorção de CIP e NOR em CAC pode envolver forças eletrostáticas, interações  $\pi$ - $\pi$  e ligações de hidrogênio. A regeneração do CAC foi mais eficaz com NaOH, mas após dois ciclos de utilização, a porcentagem de remoção de CIP e NOR diminuiu para menos de 50%. Assim, o CAC se mostrou um adsorvente eficaz e de baixo custo para a remoção de CIP e NOR, contribuindo também para o reaproveitamento da biomassa do cupuaçu

**Palavras-chave:** Remoção de fluoroquinolonas; contaminantes emergentes; carvão ativado; casca do cupuaçu.

**Abstract** of the Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Natural Resource Engineering (D. Ing.)

**ADSORPTION OF CYPROFLOXACIN AND NORFLOXACIN IN AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM THE SHELL OF THE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)**

**Rafael Alves do Nascimento**

Setembro/2024

Advisors: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Research Area: Process Engineering

The extensive use of antibiotics has caused several negative consequences for the environment and human health. Fluoroquinolones (FQs), present in the aquatic environment, are of particular concern. This study investigated the removal of ciprofloxacin (CIP) and norfloxacin (NOR) from aqueous solutions using activated carbon derived from cupuaçu bark (CAC), an unconventional and low-cost adsorbent. The CAC was characterized physicochemically and the adsorption experiments followed the Box-Behnken design, evaluating the effects of contact time, adsorbate concentration and adsorbent dosage on the removal and adsorption capacity of CIP and NOR. The optimal conditions of the adsorption process were determined by the desirability function, and under these conditions the kinetic, isothermal and thermodynamic adsorption experiments were carried out. CAC showed a similar yield (50.22%) to other activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, low humidity (4.81%) and ash (4.27%). Acidic functional groups were identified in CAC in greater quantities (3.982 mg Eq/g) than basic ones (0.092 mg Eq/g), and the pH<sub>Pcz</sub> was found to be 3.85. A high surface area was quantified (1335.66 m<sup>2</sup>/g), with an average pore volume and diameter of 0.753 cm<sup>3</sup>/g and 2.206 nm, respectively. Due to the zwitterionic characteristics of CIP and NOR, adsorption was more efficient at pH 5.0. In this condition, the CAC assumes a basic character and as the CIP and NOR molecules are predominantly in their cationic forms, the electrostatic interaction is facilitated. The optimal conditions for CIP adsorption were: time of 266.40 min, concentration of 192 mg/L and dosage of 0.57 g/L; for NOR, 273.60 min, 186 mg/L and 0.55 g/L. The pseudo-second order (PSO) model and the external mass transfer resistance (EMTR) model best fitted the experimental data, indicating that external mass diffusion was the controlling step of adsorption. The Langmuir model indicated that adsorption occurred in a monolayer, with CIP adsorption capacities of 6.02 mg/g and NOR of 5.70 mg/g. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption of CIP and NOR on CAC predominantly involves physisorption. The suggested mechanism for the adsorption of CIP and NOR on CAC may involve electrostatic forces,  $\pi$ - $\pi$  interactions and hydrogen bonds. CAC regeneration was more effective with NaOH, but after two cycles of use, the percentage of CIP and NOR removal decreased to less than 50%. Thus, CAC proved to be an effective and low-cost adsorbent for the removal of CIP and NOR, also contributing to the reuse of cupuaçu biomass.

**Keywords:** Removal of fluoroquinolones; emerging contaminants; activated carbon; cupuaçu shell.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura molecular do ciprofloxacino.....	22
Figura 2.2 – Estrutura molecular do norfloxacino.....	22
Figura 2.3 – Etapas de transferência de massa no processo de adsorção .....	28
Figura 2.4 – Tipos de isoterma .....	34
Figura 2.5 – Fruto do cupuaçu.....	45
Figura 2.6 – Representação gráfica do Planejamento de Box-Behnken .....	49
Figura 3.1 – Fluxograma do Processo de Produção, Caracterização, Adsorção e Regeneração do Carvão Ativado.....	53
Figura 3.2 – Fruto e casca do cupuaçu .....	54
Figura 3.3 – Fluxograma de obtenção do CAC .....	56
Figura 4.1 – Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do CAC .....	71
Figura 4.2 – Espectro de FTIR do CAC .....	72
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do CAC.....	73
Figura 4.4 – Isoterma de adsorção e dessorção de $N_2$ para o CAC .....	75
Figura 4.5 – Curva de TG e DTG do CAC.....	76
Figura 4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura do CAC .....	77
Figura 4.7 – Efeito do pH nos sistemas de adsorção CAC-CIP e CAC-NOR .....	78
Figura 4.8 – Representação da especiação química do CIP em função do pH.....	79
Figura 4.9 – Representação da especiação química do NOR em função do pH .....	79
Figura 4.10 – Representação dos grupos funcionais ácidos presentes no CAC .....	80
Figura 4.11 – Efeito da granulometria nas propriedades de adsorção dos sistemas CAC-CIP e CAC-NOR .....	82
Figura 4.12 – Gráfico de Pareto para a variável de Resposta Re (%) para (a) CIP e (b)NOR .	84
Figura 4.13 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para Re (%) de CIP.....	86
Figura 4.14 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para Re (%) de NOR.....	87
Figura 4.15 – Gráfico de Pareto para a variável de $q_e$ para (a) CIP e (b) NOR .....	89
Figura 4.16 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para $q_e$ de CIP.....	91
Figura 4.17 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para $q_e$ de NOR .....	91
Figura 4.18 – Distribuição dos Resíduos em função dos valores preditos para (a) Re (%) - CIP e (b) Re (%) - NOR.....	94
Figura 4.19 – Distribuição dos Resíduos em função dos valores preditos para (a) $q_e$ - CIP e (b) $q_e$ - NOR.....	94

Figura 4.20 – Distribuição dos Resíduos padronizados em função dos valores observados para (a) $q_e$ - CIP e (b) $q_e$ - NOR .....	95
Figura 4.21 – Distribuição dos Resíduos padronizados em função dos valores observados para (a) $Re$ (%) - CIP e (b) $Re$ (%) – NOR .....	95
Figura 4.22 – Probabilidade normal dos resíduos para (a) $Re$ (%) - CIP e (b) $Re$ (%) - NOR	96
Figura 4.23 – Probabilidade normal dos resíduos para (a) $q_e$ - CIP e (b) $q_e$ - NOR.....	96
Figura 4.24 – Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de CIP em CAC.....	98
Figura 4.25 – Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de NOR em CAC.....	98
Figura 4.26 – Ajuste do modelo de PSO aos dados experimentais cinéticos.....	101
Figura 4.27 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC. ....	102
Figura 4.28 – Modelo de difusão de boyd aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC .....	103
Figura 4.29 – Ajuste do modelo EMTR aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC.....	104
Figura 4.30 – Ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção .....	107
Figura 4.31 – Ajuste não linear da equação de van't Hoff para o cálculo de $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ .....	110
Figura 4.32– Ilustração de potencial mecanismo de adsorção de CIP e NOR em CAC.....	113
Figura 4.33 – Ensaio de Regeneração do CAC com NaOH e HCl.....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação da IUPAC em relação ao tamanho dos poros (diâmetro).....	40
Tabela 2.2 – Diferentes biomassas amazônicas precursoras de CA.....	44
Tabela 2.3 – Padrões estimados da função desejabilidade global .....	52
Tabela 3.1 – Propriedades do CIP e NOR .....	55
Tabela 3.2 – Variáveis operacionais e níveis do Planejamento de Box-Behnken.....	63
Tabela 3.3 – Matriz de planejamento de ordem padronizada.....	64
Tabela 3.4 – Modelos cinéticos e de transferência de massa de adsorção .....	66
Tabela 3.5 – Modelos de isothermas de adsorção .....	67
Tabela 3.6 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	67
Tabela 4.1 – Rendimento, umidade e teor de cinzas do CAC.....	69
Tabela 4.2 – Grupos funcionais de superfícies quantificados no CAC.....	70
Tabela 4.3 – Comparação do CAC com outros carvões ativados quimicamente e oriundos de outras biomassas.....	74
Tabela 4.4 – Matriz de experimentos do Planejamento de Box-Behnken.....	83
Tabela 4.5– Estimativa dos efeitos para as resposta Re(%) - CIP e Re(%) - NOR.....	83
Tabela 4.6 – ANOVA para a resposta Re (%) - CIP .....	85
Tabela 4.7 – ANOVA para a resposta Re (%) - NOR.....	85
Tabela 4.8 – Estimativa dos efeitos para as resposta Re(%) - CIP e Re(%) - NOR.....	88
Tabela 4.9 – ANOVA para a resposta qe de CIP .....	89
Tabela 4.10 – ANOVA para a resposta qe - NOR.....	90
Tabela 4.11 – Ajuste dos modelos polinomiais propostos .....	93
Tabela 4.12 – Valores atribuídos à função desejabilidade global .....	97
Tabela 4.13 – Condições operacionais otimizadas na função desejabilidade .....	99
Tabela 4.14 – Otimização das respostas para os sistemas de adsorção.....	99
Tabela 4.15 – Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção.....	100
Tabela 4.16 – Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula .....	102
Tabela 4.17 – Parâmetros estimados do modelo linear de difusão de Boyd .....	103
Tabela 4.18 – Parâmetros estimados do modelo EMTR .....	104
Tabela 4.19 – Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de CIP .....	105
Tabela 4.20 – Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de NOR .....	106

Tabela 4.21 – Fator de separação ( $R_L$ ) calculado nas isotermas de CIP e NOR em CAC .....	108
Tabela 4.22 – Comparação da capacidade máxima de adsorção do CAC com outros adsorventes para a adsorção de CIP e NOR .....	109
Tabela 4.23 – Constante de equilíbrio de adsorção para os sistemas CIP-CAC e NOR-CAC .....	110
Tabela 4.24 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema CIP-CAC e NOR-CAC .	110

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS .....	17
1.1.1 Objetivo geral .....	17
1.1.2 Objetivos específicos .....	18
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES .....	19
2.2 CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA POR COMPOSTOS FARMACÊUTICOS .....	19
2.2.1 Ciprofloxacino e Norfloxacino .....	21
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	23
2.4 ADSORÇÃO .....	24
2.4.1 Sistema Contínuo e Descontínuo .....	25
2.4.2 Tipos de adsorção .....	26
2.4.3 Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção .....	27
2.4.4 Cinética de adsorção .....	28
2.4.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) .....	29
2.4.4.2 Modelo de pseudo segunda ordem (PSO) .....	30
2.4.4.3 Modelo de Elovich .....	31
2.4.4.4 Modelo de difusão intrapartícula .....	31
2.4.4.5 Modelo de difusão de Boyd .....	32
2.4.4.6 Modelo de Transferencia de Massa Externa .....	32
2.4.5 Isotermas de adsorção .....	33
2.4.5.1 Isoterma de Langmuir .....	34
2.4.5.2 Isoterma de Freundlich .....	35
2.4.5.3 Isoterma de SIPS .....	36
2.4.6 Termodinâmica da adsorção .....	37
2.5 CARVÃO ATIVADO .....	38
2.5.1 Propriedades do carvão ativado .....	40
2.5.2 Produção de carvão ativado a partir de biomassa residual .....	43
2.5.2.1 Resíduos da indústria do cupuaçu .....	44
2.5.3 Regeneração do carvão ativado .....	47
2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	48
2.6.1 Planejamento de Box-Behnken .....	49

2.6.2 Otimização simultânea (função desejabilidade) .....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
3.1 MATERIAIS .....	54
3.1.1 Matéria-prima (precursor do adsorvente) .....	54
3.1.2 Reagentes .....	54
3.2 OBTENÇÃO E PREPARO DO CARVÃO ATIVADO .....	55
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	56
3.3.1 Rendimento, Umidade e Teor de cinzas .....	56
3.3.2 pH de superfície .....	58
3.3.3 Grupos funcionais de superfície .....	58
3.3.3.1 Grupos ácidos de superfície (GA) .....	59
3.3.3.2 Grupos básicos de superfície (GB) .....	59
3.3.4 Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) .....	60
3.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) .....	60
3.3.6 Difratomia de Raios-X .....	60
3.3.7 Área superficial específica .....	61
3.3.8 Análises térmicas .....	61
3.3.9 Morfologia .....	61
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO .....	61
3.4.1 Testes preliminares .....	62
3.4.1.1 Efeito do pH .....	62
3.4.1.2 Efeito da granulometria do CA .....	62
3.4.2 Planejamento de Box e Behnken .....	63
3.4.3 Otimização simultânea (Função Desejabilidade) .....	64
3.5 ENSAIOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	65
3.5.1 Cinética de Adsorção .....	65
3.5.2 Isotherma de adsorção .....	66
3.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO .....	67
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	67
3.8 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO .....	68
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	69
4.1.1 Rendimento, Umidade e Teor de Cinzas .....	69
4.1.2 Grupos funcionais de superfície, pH <sub>pcz</sub> e pH de superfície .....	70

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	71
4.1.4 Difractometria de Raios X (DRX).....	73
4.1.5 Área superficial específica.....	74
4.1.6 Análises térmicas.....	76
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	77
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	78
4.2.1 Testes preliminares.....	78
4.2.1.1 Influência do pH.....	78
4.2.1.2 Influência da granulometria.....	81
4.2.2 Ensaio de Adsorção - PBB.....	82
4.2.2.1 Análise das Variáveis de Respostas: Remoção (%) de CIP e NOR.....	83
4.2.2.2 Análise das Variáveis de Respostas: Capacidade de adsorção.....	88
4.2.3 Modelos Polinomiais Propostos.....	92
4.2.4 Análise dos resíduos.....	93
4.2.5 Otimização simultânea: Função desejabilidade.....	97
4.3 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	99
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	105
4.5 TERMODINAMICA DA ADSORÇÃO.....	110
4.6 POTENCIAL MECANISMO DE ADSORÇÃO.....	111
4.7 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO.....	114
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>116</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>138</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>139</b>

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

A contaminação aquática por produtos químicos farmacêuticos é um dos temas ambientais de grande relevância. Nas últimas décadas foram identificados em matrizes aquosas concentrações de antibióticos oriundos de efluentes hospitalares, atividades veterinárias, lodo não tratado de estação de tratamento de efluente e até mesmo em águas residuais (SANDOVAL et al., 2024). Os antibióticos liberados nos corpos de água mesmo em pequenas concentrações são motivo de grande preocupação porque inibem ou destroem certas bactérias benéficas em ecossistemas naturais, além da possibilidade de bioacumular e biomagnificar nas cadeias alimentares, representando riscos para níveis tróficos mais elevados, incluindo humanos (ASHIQ et al., 2021).

O uso extensivo de antibióticos ocasionou uma série de consequências negativas para o meio ambiente e para a saúde humana. De acordo com estimativas, a contagem de mortalidade resultante de infecções resistentes a antibióticos é de aproximadamente  $7 \times 10^5$  por ano em todo o mundo, e este problema está a aumentar em um ritmo sem paralelo (CHATURVEDI et al., 2021).

Entre os antibióticos identificados no ambiente aquático, as fluoroquinolonas (FQs), um grupo de agentes antibacterianos sintéticos, possuem bastante incidência. O Ciprofloxacino (CIP) e o Norfloxacino (NOR) estão entre as FQs mais utilizadas. Esses antibióticos podem controlar bactérias de amplo espectro (bactérias Gram positivas e negativas) que são a causa de infecções graves e invasivas e, portanto o CIP e NOR são constantemente utilizados na medicina humana e veterinária (THAI et al., 2023).

Várias tecnologias foram desenvolvidas como opções para tratamento de águas residuais contendo esses contaminantes, como: separação por membranas, oxidação eletroquímica e ozonização. No entanto, a maioria destas tecnologias são caras e difíceis de manter em escala industrial. Neste contexto, o processo de adsorção se destaca como uma tecnologia eficaz para a remoção desses poluentes, devido ao baixo custo operacional, alta eficiência e fácil operação. No entanto, a seleção do material adsorvente é um fator importante que interfere na eficiência de remoção do contaminante e no custo do processo (KATSIKIANNIS et al., 2015).

Os carvões ativados (CAs) têm sido um dos mais amplamente adsorventes utilizados na tecnologia de adsorção, pois possuem alta capacidade de adsorção, porosidade bem desenvolvida e alta área superficial. Para a produção de CAs, o precursor é submetido ao

processo de carbonização e ativação, que pode ser de natureza física, com o fornecimento de calor, ou química, por meio de agentes químicos. Com o intuito de tornar esse processo menos oneroso, a obtenção de CA a partir de resíduos agroindustriais é vantajosa, visto que esses rejeitos são biomassas lignocelulósicas, que, além de convertê-lo em adsorvente, agrega valor comercial ao produto e reduz o custo envolvido na disposição final do resíduo (KUMAR et al., 2024).

No Brasil, o cupuaçu é uma das frutas nativas da Amazônia que possui maior destaque no cenário da fruticultura, muito em virtude do endocarpo (parte comestível) do fruto, que é utilizado para fazer a polpa. De coloração branco-amarelada, a polpa do cupuaçu é muito apreciada pelo mercado consumidor, devido ao sabor característico e odor agradável, e utilizado para fazer sucos, doces, geleias, sorvetes, entre outras aplicações alimentícias.

Os subprodutos resultantes da industrialização da polpa de cupuaçu, como bagaço e sementes, são utilizados para obtenção de outros produtos alimentícios. Entretanto, com relação as cascas (epicarpo) do cupuaçu, essa biomassa em específico não possui uma aplicação industrial, sendo muitas vezes utilizado como adubo, material de queima para caldeiras e fornos, ou até mesmo descartado como lixo orgânico (SANTOS et al., 2004).

São recentes os estudos que buscam viabilizar a utilização desse resíduo em escala industrial, agregando valor a essa biomassa, por meio dos desenvolvimentos de produtos e processos químicos (SOUSA e OLIVEIRA, 2021; MARASCA, 2022). Por ser uma fonte rica em matéria-prima lignocelulósica, a casca de cupuaçu já foi utilizada como material precursor de carvões ativados a fim de remover: CO<sub>2</sub> do ambiente (CRUZ JÚNIOR et al., 2023) e corante em água (SOUSA et al., 2023). Entretanto, são escassos os dados na literatura relacionados a CA derivado da casca do cupuaçu e que foi aplicado para a remoção de antibióticos em água, o que motiva o desenvolvimento desse estudo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O escopo principal da tese de doutorado foi investigar a remoção dos antibióticos ciprofloxacino e norfloxacino em solução aquosa pelo processo de adsorção, utilizando carvão ativado derivado da casca do cupuaçu como adsorvente não convencional e de baixo custo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir o carvão ativado tendo como precursor a casca do cupuaçu e realizar as devidas caracterizações físicas, químicas e texturais;
- Avaliar por meio de testes preliminares as melhores condições de pH da solução e granulometria do adsorvente para o processo de adsorção dos antibióticos;
- Avaliar o efeito do tempo de contato, da dosagem dos adsorventes e da concentração dos antibióticos por meio do planejamento de Box-Behnken
- Determinar a condição ótima de adsorção com o auxílio da função desejabilidade
- Investigar a cinética e os mecanismos de transferência de massa da adsorção do ciprofloxacino e norfloxacino no carvão ativado produzido
- Investigar as isotermas de equilíbrio de adsorção dos antibióticos em diferentes temperaturas;
- Realizar o estudo termodinâmico de adsorção dos fármacos antibióticos;
- Investigar o processo de regeneração do carvão ativado.

## CAPÍTULO 2

### 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

O Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) define Contaminantes Emergentes (CEs) como quaisquer substâncias químicas ou microbiológica, produzidas ou de ocorrência natural, que não são frequentemente monitorizadas no ambiente, mas que têm um elevado potencial para afetar a saúde humana e o meio ambiente, mesmo em concentrações extremamente baixas (GOMES et al., 2020).

O rápido crescimento populacional e a melhoria dos padrões de vida, combinados com vários fatores antropogênicos, ocasionou o surgimento desses “novos” poluentes tóxicos nos sistemas de água. Compostos farmacêuticos ativos (que incluem os antibióticos, anti-inflamatórios, etc.), produtos de higiene pessoal, conservantes de alimentos, produtos químicos desreguladores endócrinos, poluentes orgânicos e elementos radioativos já foram detectados predominantemente em águas residuais (JAMEEL et al., 2020; MOFIJUR et al., 2023). Estas substâncias, referidas como contaminantes emergentes, representam uma ameaça significativa aos seres humanos e ao meio ambiente. Notavelmente, mais de 3.000 contaminantes químicos e naturais usados em produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais foram encontrados no meio ambiente (DAUGHTON, 2001).

Apesar de suas baixas concentrações no meio ambiente, os CEs podem exercer efeitos tóxicos crônicos nos organismos aquáticos, levando à desregulação endócrina, comprometimento reprodutivo e anormalidades de desenvolvimento (MARLATT et al., 2022). Alguns CEs podem bioacumular e biomagnificar nas cadeias alimentares, representando riscos para níveis tróficos mais elevados, incluindo humanos. Além disso, os CEs podem passar por processos complexos de transformação no meio ambiente, gerando subprodutos potencialmente mais tóxicos ou persistentes (SANG et al., 2014).

#### 2.2 CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA POR COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

Os compostos farmacêuticos incluem antibióticos, anti-inflamatórios, produtos médicos de venda livre, produtos farmacêuticos veterinários e uma variedade de substâncias como, reguladores lipídicos do sangue e hormônios esteróides (CHATURVEDI et al., 2021).

Hospitais, residências e fábricas de medicamentos são as principais fontes de produtos farmacêuticos nas águas residuais (FATIMAZAHRA et al., 2023).

Esses compostos entram nos ambientes aquáticos por intermédio de efluentes de estações de tratamento de águas residuais, lixiviação de aterros sanitários e escoamento agrícola de esterco pecuário. A liberação contínua desses poluentes no meio ambiente afeta significativamente a saúde humana e os sistemas aquáticos. Os produtos farmacêuticos, como contaminantes emergentes, tornaram-se uma grande preocupação devido à sua baixa biodegradabilidade, alta persistência e fácil bioacumulação (SANDOVAL et al., 2024).

Analgésicos e antiinflamatórios são medicamentos utilizados para aliviar a dor e impedir a inflamação. Os analgésicos mais conhecidos são o paracetamol e a aspirina, e os antiinflamatórios mais utilizados são o ibuprofeno, cetoprofeno, diclofenaco e naproxeno (SUNDARARAMAN et al., 2022). Os medicamentos pertencentes à classe dos analgésicos e antiinflamatórios são classificados como contaminantes perigosos devido à sua estabilidade nos sistemas aquáticos (TIWARI et al., 2017). Nesse contexto, diversos estudos e técnicas já foram realizados e aplicados a fim de mitigar a problemática dos anti-inflamatórios em água (COSTA et al., 2021).

Os hormônios são drogas importantes devido ao seu uso extensivo e aos efeitos perigosos em humanos e animais. Os hormônios naturais comuns incluem estrogênios como o estriol junto com seus derivados, enquanto a contraparte sintética é o  $17\alpha$ -etinilestradiol (YANG et al., 2017). Portanto, os estrogênios foram categorizados como poluentes abundantes. A sua presença em águas residuais representa um perigo significativo para os ecossistemas, afetando o crescimento e a reprodução dos seres marinhos (TIWARI et al., 2017).

Os  $\beta$ -bloqueadores são medicamentos amplamente utilizados no tratamento de doenças cardiovasculares, como angina e hipertensão. Esses medicamentos incluem metoprolol (MTP), propranolol e atenolol (YANG et al., 2017). O MTP é uma droga amplamente consumida, e seu metabolismo no corpo humano produz ácido metoprolol e outros derivados que compreendem cerca de 85% do conteúdo urinário. O ácido metoprolol constitui o principal componente do metabólito MTP e pode ser produzido a partir do MTP por biodegradação (EVGENIDOU et al., 2015). Papageorgiou et al. (2016) ao avaliarem a concentração de 55 contaminantes emergentes em uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Volo, Grécia, reportaram a ocorrência dos beta-bloqueadores propranolol e atenolol no esgoto bruto, com 41,7 e 95,8%, respectivamente.

Os reguladores lipídicos representam medicamentos importantes que impedem a progressão das doenças cardiovasculares e reduzem as concentrações de colesterol para prevenir doenças cardíacas (SAMAL et al., 2022). Esses medicamentos consistem principalmente em estatinas e fibratos. O primeiro grupo de reguladores lipídicos raramente está presente no ambiente porque os metabólitos são a principal fonte de estatinas (GRACIA-LOR et al., 2012). Por outro lado, o segundo grupo diminui a quantidade de colesterol, impedindo a formação de lipoproteínas. O ácido clofíbrico e seus derivados estão entre os fibratos mais frequentemente detectados nas águas (TERNES et al., 2002) A presença de benzafibrato já foi detectada em esgoto sanitário, estações de tratamento de efluentes (ETE) e águas superficiais em concentrações alarmantes (ZHOU et al., 2019).

Os antibióticos são produtos farmacêuticos comumente usados que protegem humanos e animais contra doenças e infecções causadas por bactérias (YANG et al., 2017). Os antibióticos mais importantes são tetraciclina, penicilinas, sulfonamidas, macrolídeos e quinolonas. Os antibióticos atuam induzindo a mortalidade bacteriana ou impedindo a proliferação bacteriana e são frequentemente recomendados para fornecer tratamento para infecções bacterianas. No entanto, o uso extensivo de antibióticos também levou a uma série de consequências negativas para o ambiente e para a saúde humana (OKOYE et al., 2022)

A existência de antibióticos em ambiente natural tem o potencial de perturbar o equilíbrio ecológico e levar ao surgimento de cepas de bactérias resistentes a múltiplos medicamentos. De acordo com estimativas, a contagem de mortalidade resultante de infecções resistentes a antibióticos é de aproximadamente  $7 \times 10^5$  por ano em todo o mundo, e este problema está a aumentar a um ritmo sem paralelo (CHATURVEDI et al., 2021). Estudos para a remoção de antibióticos presentes em matrizes aquáticas têm sido desenvolvidos, e diversas são as técnicas descritas na literatura que são capazes de mitigar essa problemática (LANGBEHN et al., 2021). Entretanto, a busca por alternativas de baixo custo e que sejam eficientes, norteiam essa temática ambiental.

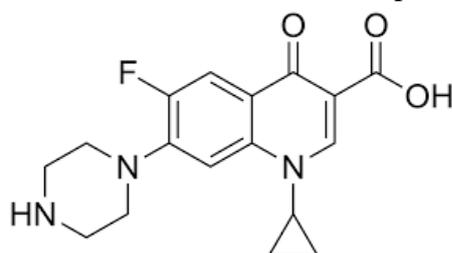
### **2.2.1 Ciprofloxacino e Norfloxacino**

Ciprofloxacino (CIP) e Norfloxacino (NOR) são antibióticos pertencentes ao grupo dos fluoroquinolonas (FQs), um grupo de antibióticos que podem controlar bactérias de amplo espectro (bactérias Gram positivas e negativas) e que são a causa de infecções graves e invasivas em humanos e animais (THAI et al., 2023). Cerca de 30-90% da dose de antibiótico

administrada pode permanecer não degradável no corpo humano ou animal e é amplamente excretada como um composto ativo (ASHIQ et al., 2021).

O CIP cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.1 é um dos antibióticos pertencentes ao grupo dos FQs mais prescritos ao redor do mundo. É utilizado no tratamento de infecções causadas por microrganismos que afetam o trato respiratório, o ouvido, olhos, rins, aparelho urinário e reprodutor, estômago, pele, ossos, articulações, entre outros (ANTONELLI et al., 2020).

Figura 2.1 – Estrutura molecular do ciprofloxacino

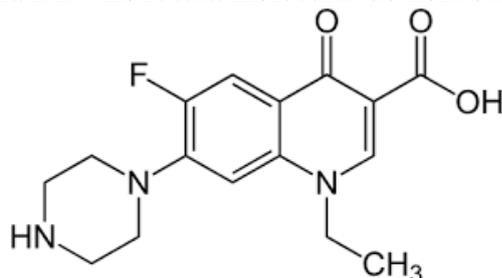


Fonte: Adaptado de US Pharmacopeia.

Após a administração oral de uma dose única de ciprofloxacino, cerca de 15 a 50% é excretada na urina como fármaco inalterado e 10 a 15% como metabolitos em 24 horas. Além disso, cerca de 20 a 40% da dose é excretada nas fezes como o fármaco inalterado e metabolitos dentro de 5 dias (PARADIS et al., 1992; BANNEFELD et al., 1997).

O NOR, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.2 assim como CIP, é uma quinolona sintética de segunda geração e seu uso como antibiótico é amplamente difundido na área medicinal. O norfloxacin foi a primeira fluoroquinolona desenvolvida e a partir dos seu desenvolvimento outros fluoroquinolonas foram sintetizadas como o ciprofloxacino, levofloxacin, ofloxacin, entre outros (ANDRIOLE, 2000; APPELBAUM e HUNTER, 2000). É utilizado no tratamento de infecções bacterianas intestinais, urinárias, e algumas sexuais.

Figura 2.2 – Estrutura molecular do norfloxacin



Fonte: Adaptado de US Pharmacopeia.

A presença de CIP e NOR em águas superficiais e residuais, mesmo em baixas concentrações, compromete o funcionamento dos ecossistemas e é considerada um risco ambiental, pois pode aumentar a resistência de patógenos (ASHIQ et al., 2021).

A ocorrência de FQs no ambiente aquático global, bem como o seu impacto na biota ambiental foram abordados por vários estudos. Quantidades relativas de Ciprofloxacina (CIP, 185 µg/L) (MA et al., 2015) e Norfloxacina (NOR, 703 µg/L) (BAI et al., 2014), já foram detectados em efluentes de estações de tratamento de águas residuais farmacêuticas e hospitalares. Conseqüentemente, a remoção de resíduos de FQs do meio ambiente é uma questão crucial que requer atenção e estudos para a remoção.

### 2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

As estações de tratamento de esgoto não conseguem remover todos os antibióticos e bactérias resistentes. Ao contrário, as estações de tratamento podem ser focos para o desenvolvimento da resistência microbiana. Há evidências científicas que mostram que microrganismos resistentes a diversas drogas são encontrados no mar, em sedimentos próximos a agriculturas e em zonas industriais e municipais de despejo de resíduos (UN ENVIRONMENT, 2019).

Ciente disso, o melhoramento de métodos para o tratamento de efluentes é um campo de pesquisa crescente. Métodos convencionais de tratamento, como coagulação, floculação, sedimentação e filtração, não são eficientes na remoção de fármacos de efluentes a concentrações inferiores às aquelas causadoras de efeitos indesejáveis no ambiente (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Nas últimas décadas diversas técnicas emergentes surgiram como alternativas promissoras para tratamento de águas residuais e efluentes industriais contaminados com compostos farmacêuticos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA) que abrange tecnologias como a fotodegradação, fotólise, processo fenton, fotofenton entre outros. Entretanto, devido a restrições operacionais, custos elevados e mecanismos de degradação não totalmente elucidado, a adsorção com carvão ativado ainda é a técnica mais aplicada para a remoção de contaminantes farmacêuticos (SANDOVAL et al., 2024).

No Brasil, as legislações vigentes relacionadas à qualidade da água são: a portaria do Ministério da Saúde 2.914/2011 de padrões de potabilidade da água e as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 357/2005 de classificação de corpos de água e CONAMA nº 430/2011 de condições e padrões de lançamento de efluentes

(CONAMA, 2005a; CONAMA, 2011a; b). Existe uma legislação responsável pelos resíduos hospitalares, porém esta não é específica no que diz respeito ao descarte de antibióticos e sua presença no meio ambiente.

Apenas as Resoluções CONAMA nº 358/2005 e RDC ANVISA nº 06/2004, abordam sobre efluentes hospitalares líquidos. Nessas resoluções, os efluentes hospitalares para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo receptor, devem atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento (ANVISA, 2004; CONAMA, 2005b). Entretanto, tais legislações não estabelecem parâmetros limitantes para concentrações dos produtos farmacêuticos em meios aquosos, mesmo que a poluição dos corpos d'água seja tema recorrente no país. Assim, há uma enorme deficiência quanto às normas ambientais, nas quais deveriam ser estipulados limites máximos de resíduos fármacos a serem descartados após a aplicação dos tratamentos dos efluentes, tornando este descarte menos prejudicial à saúde pública e ao meio ambiente (SOUZA, 2016).

Diante das limitações dos métodos convencionais para a remoção de contaminantes farmacêuticos e a falta de regulamentações específicas sobre resíduos desses compostos no meio ambiente, técnicas alternativas como a adsorção emergem como soluções promissoras. Para entender melhor como esse processo funciona e por que ele é considerado tão eficaz, é importante explorar seus fundamentos e os mecanismos que o tornam uma das soluções mais viáveis para o tratamento de efluentes contaminados.

## 2.4 ADSORÇÃO

Dentre as inúmeras técnicas para tratamento de efluentes, a utilização da adsorção tem sido amplamente aplicada e estudada, como por exemplo na separação e purificação de misturas líquidas, gasosas, no pré-tratamento de gases e líquidos antes do uso em sistemas industriais e principalmente no tratamento de águas e efluentes industriais (THOMAS e CRITTENDEN, 1988).

O processo de adsorção baseia-se na transferência de massa de um ou mais constituintes (adsorvato) em uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Esta técnica estuda a aptidão de algumas espécies químicas presentes em fase fluida aderirem nas superfícies da fase sólida, possibilitando assim a sua separação. No tratamento de efluentes, a adsorção atua como um processo de remoção eficiente para uma grande quantidade de solutos (RUTHVEN, 1984).

A separação por adsorção envolve três principais mecanismos: mecanismo estérico, mecanismo de equilíbrio e mecanismo cinético. No mecanismo estérico os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais; o mecanismo de equilíbrio é baseado no sólido com diferentes habilidades para alojar diferentes espécies que são adsorvidas, preferencialmente, a outros compostos; e por fim o mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão das diversas espécies nos poros adsorventes (DABROWSKI, 2001).

#### **2.4.1 Sistema Contínuo e Descontínuo**

A adsorção pode ser categorizada de acordo com o modelo de operação: sistema de operação contínuo ou descontínuo, este também chamado de adsorção em batelada (RUTHVEN, 1984). Os sistemas contínuos mais utilizados para a adsorção são as colunas de leitos fixos. Esse sistema envolve a saturação do adsorvato ao longo de uma coluna em função do: tempo, espessura do adsorvente em relação ao comprimento total da coluna, vazão de alimentação, entre outras variáveis (GUPTA e GARG, 2019). Essa conformação experimental envolve fluxo líquido e transferência de massa complexa, entretanto, quando realizado o correto estudo experimental e modelagem matemática, maior é facilidade de ampliação de escala laboratorial para industrial.

Apesar das vantagens da utilização do processo contínuo com o emprego em ciclos adsorção-regeneração, facilidade de ampliação da escala laboratorial para industrial, dentre outros, a sua aplicação em estudos na fase de desenvolvimento inicial não é recomendável devido à necessidade de elevado volume de fluido a ser tratado, ocasionando a rápida saturação do adsorvente na coluna (AKTAR, 2021). Além do mais, para uma maior efetividade do sistema é aconselhável possuir um conhecimento preliminar das interações e/ou ligações químicas entre adsorvato e adsorvente a ser utilizado. O não cumprimento desse requisito pode ocasionar dispêndio de tempo e recursos na busca do adsorvente ideal para realizar a adsorção ao realizar trocas incessantes de adsorvente nas colunas, e para determinados materiais a necessidade de síntese e/ou ativação física e química.

O processo de adsorção descontínuo (batelada) é uma metodologia experimental mais simples, utilizada para facilitar o entendimento prévio da relação adsorvente-adsorbato, facilitando o entendimento do fenômeno investigado (NOLL; GOUNARIS e HOU, 1992).

Em geral, no processo em batelada, o adsorvente é misturado a solução contendo o adsorbato, em volume pré-definido, utilizando um sistema fechado; depois disso, a concentração final de adsorbato é medida, e após o término do processo, a separação do adsorvente (contendo o adsorbato já adsorvido), é feita por centrifugação, sedimentação ou filtração. Em um processo de adsorção em batelada devidamente projetado, o adsorvente pode ser reutilizado após o processo de dessorção (AKTAR, 2021).

Aplicando corretamente esse modo de operação, importantes informações podem ser obtidas a respeito do entendimento da cinética, mecanismos e equilíbrio de adsorção, além da compreensão e descoberta sobre possíveis interações e/ou ligações químicas entre adsorbato e adsorvente, o que contribui para o entendimento físico-químico do processo e auxilia a tomada de decisão em um período muito curto de tempo, em comparação ao processo contínuo (FAUST e ALY, 1987). Além da flexibilidade operacional, e baixo custo quando comparado com o sistema de adsorção contínuo, os experimentos de adsorção em batelada são os primeiros passos para o controle e desenvolvimento de processos de adsorção em escala industrial, e quando bem controlados e projetados são altamente eficientes, resultando em um efluente de alta qualidade após o tratamento

#### **2.4.2 Tipos de adsorção**

Segundo Ruthven (1984) a adsorção ocorre em dois principais níveis de interação, um de natureza física, nomeada de adsorção física (Fisissorção) e um segundo tipo, com interações mais fortes, a nível energético de reações químicas (Quimissorção) são identificadas como adsorção química.

A adsorção física é causada principalmente pela força de Van Der Waals e pela força eletrostática entre as moléculas do adsorbato e as moléculas que compõem a superfície do adsorvente. Nesse tipo de adsorção a energia envolvida não é suficiente para a quebra das ligações químicas do adsorbato, consistindo em uma adsorção rápida (se não envolver a ocupação de um meio poroso) e reversível, não havendo formação ou quebra de ligações (SUZUKI, 1990).

Outra característica da fisissorção, é a facilidade de formação de camadas sobrepostas (multicamadas), pois, as moléculas adsorvidas não permanecem em local específico da superfície, sujeita a um movimento de translação dentro da interface, sendo significativa em temperaturas baixas e possuindo um calor de adsorção de aproximadamente duas vezes menor que calor latente de evaporação (MASEL, 1996).

Por outro lado, a quimissorção envolve forças de atração química entre as moléculas do adsorvato e a superfície do sólido do adsorvente, resultando em uma nova ligação química nos sítios ativos. Essa transferência de elétrons pode ser comprovada por alguns aspectos espectroscópicos, ressonância de rotação eletrônica e magnética e medidas de susceptibilidade (FAUST e ALY, 1987).

Portanto, a quimissorção possui alto calor de adsorção, que geralmente é associado à energia de ativação e tem mais força que a fisissorção. É irreversível, com liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química e é especificamente localizada, não sendo livres para migrar para superfície (FAUST e ALY, 1987).

### **2.4.3 Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção**

Para Gregg e Sing (1982), os materiais adsorventes são substâncias sintéticas ou naturais que possuem uma superfície interna de poros seletivamente acessíveis a uma determinada combinação de moléculas. A escolha do adsorvente adequado depende diretamente do tipo de adsorvato e é essencial para a garantia da efetividade do método.

Segundo Newcombe et al. (1993) o fenômeno da adsorção é influenciado por características tanto do adsorvente quanto do adsorbato. Nesse contexto, Foust et al., (1982) afirma que a adsorção dependia de vários fatores, como a estrutura molecular do adsorvente, natureza do adsorvato e de condições operacionais que incluem o pH do meio, agitação, temperatura do sistema.

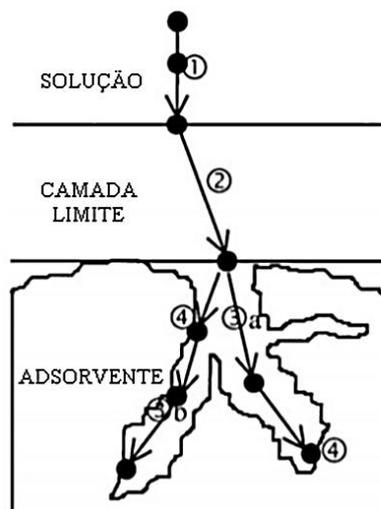
A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade. Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos (NASCIMENTO et al., 2014).

Mudanças no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente e pela dissociação das moléculas do adsorbato, permitindo ou não a interação adsorvato-adsorvente, a depender do pH do meio. A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar a adsorção por proporcionar, por meio da dispersão homogênea das partículas e do maior contato íntimo entre elas, o aumento da taxa de transferência de massa (COONEY, 1999).

### 2.4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção, ou seja, o estudo de adsorção fora do equilíbrio fornece informações sobre a taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente utilizado e as vias de transferência de massa. É um estudo que oferece interpretações sobre a captação do adsorvato e sobre o controle do processo. A cinética de adsorção depende de características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração) (ZOGORSKI; FAUST; HAAS, 1976). O fenômeno de cinética de adsorção depende da velocidade relativa de quatro etapas, conforme a Figura 2.3.

Figura 2.3 – Etapas de transferência de massa no processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987)

1ª: Transporte do adsorbato em solução até a superfície do adsorvente, em decorrência do fenômeno da difusão/convecção

2ª: Difusão através do filme líquido ou camada limite hidrodinâmica – Transferência de massa externa – Contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;

3ª: Difusão intra-poro ou intrapartícula – Difusão das moléculas do adsorvato no interior dos poros;

4ª: Adsorção dentro do poro – Difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície interna dos poros, onde ocorre à quimissorção ou fisissorção.

A primeira etapa é o transporte do adsorbato da fase líquida para a camada limite hidrodinâmica localizada ao redor do adsorvente. A segunda etapa é a difusão externa/difusão do filme fluido. Nesta etapa, o adsorbato é transferido através do filme fluido ao redor do adsorvente. A diferença de concentrações entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa. A terceira etapa é a difusão interna/intrapartículas. A difusão interna descreve a difusão nos poros (difusão nos poros cheios de fluido), difusão superficial/difusão sólida (migração ao longo da superfície dos poros na qual um adsorbato salta de um local de adsorção disponível para outro em uma série de reações de adsorção-dessorção) ou uma combinação de ambos os adsorbatos nos poros do adsorvente. A etapa final é a adsorção (física ou química) do adsorbato nos sítios ativos do adsorvente (WANG e GUO, 2020a).

O consenso sobre estas quatro etapas consecutivas é que a primeira e a quarta etapas são muito rápidas. Assim, a taxa global do processo é determinada pela segunda e/ou terceira etapa (isto é, difusão externa e/ou intrapartícula) porque são as etapas lentas. Quanto maior for a resistência numa determinada fase, maior será a diferença de concentração necessária para ultrapassar esta resistência, e esta etapa é a controladora para a taxa global de adsorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

Nas décadas anteriores, uma infinidade de modelos matemáticos foram postulados com a intenção de descrever dados cinéticos de adsorção. Esses modelos são amplamente categorizados como modelos baseados em cinética de reação, modelos baseados em difusão de transferência de massa e modelos baseados em difusão de reação. Ainda hoje, tais modelos são utilizados para prever o comportamento de sistemas em maiores detalhes e examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, como reação química, controle da difusão e transferência de massa (VAREDA, 2023).

#### 2.4.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)

O modelo cinético pseudoprimeira ordem de Lagergren (1898), descreve a adsorção de sistemas líquido-sólido baseado na capacidade do sólido (HO e McKAY, 1998). Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela Equação 2.1.

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Em que  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (1/min),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente (mg/g). Após a integração da Equação 2.1 e aplicando-se condições de contorno:  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_t, t = t$  obtém-se a Equação 3.2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2.2)$$

#### 2.4.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)

O modelo cinético de pseudosegunda ordem assim como o PFO é um modelo empírico, baseado em cinética de reação (WANG et al., 2024) sendo expresso de acordo com a Equação 2.3 (HO e McKAY, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Na qual,  $k_2$  (g/mg.min) indica a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem. Integrando a Equação 2.3, similarmente à Equação 2.2, obtém-se a Equação 2.4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + K_2 t \quad (2.4)$$

Rearranjando a Equação 2.4, e isolando  $q_t$ , tem-se a Equação 2.5.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (2.5)$$

Os modelos de PFO e PSO são tipicamente empíricos e a maioria deles ignora os mecanismos de transferência de massa presentes em todos os sistemas heterogêneos, portanto, não são capazes de interpretar os mecanismos de adsorção. O problema fundamental destes modelos, especialmente quando aplicado na fisissorção e troca iônica, é a falta de significados físicos e a utilidade limitada dos parâmetros cinéticos empíricos estimado no ajuste de dados experimentais (WANG et al., 2024).

#### 2.4.4.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich tem sido amplamente usada para dados de quimissorção, podendo ser expressa matematicamente da seguinte forma, como mostra a Equação 2.6 (ALLEN e SCAIFE, 1966).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.6)$$

Cuja forma não linear é dada pela Equação 2.7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (2.7)$$

Em que  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial (mg/g min);  $\beta$  indica a constante de desorção (mg/g);  $q_t$  a quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa (mg/g) utilizada no tempo  $t$ . O gráfico ( $q$ ) *versus*  $\ln(t)$  gera uma reta em que se obtêm os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente.

#### 2.4.4.4 Modelo de difusão intrapartícula

De acordo com Weber e Morris (1963) se a difusão intrapartícula é a etapa controladora do processo de adsorção, a capacidade de adsorção pode variar com a raiz quadrada do tempo, de acordo com a Equação 2.8, onde  $k_{dif}$  é a constante de difusão intrapartícula (mg/g min<sup>0.5</sup>),  $C_d$  é a constante relacionada a resistência a difusão e expressa a magnitude da camada limite (mg.g<sup>-1</sup>),  $q_t$  é quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida (mg/g) e  $t$  é o tempo (min).

$$q_t = k_{dif}t^{0.5} + C_d \quad (2.8)$$

Esse modelo sugere ainda que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais da adsorção) possuir o coeficiente linear igual a zero ( $C=0$ ), então a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção. Por outro lado, caso o coeficiente linear demonstre ser diferente de zero ( $C \neq 0$ ), sem cortar a origem, então a difusão intrafilme pode ser o processo que controla a adsorção (WANG et al., 2024).

Contudo, o modelo de difusão intrapartícula possui o inconveniente de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não

considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de  $t=0$ , pois a equação envolve  $t^{1/2}$  (NASCIMENTO, et al. 2014).

#### 2.4.4.5 Modelo de difusão de Boyd

Boyd et al. (1947) desenvolveram um modelo de troca iônica que posteriormente foi aplicado em sistemas de adsorção em diversos estudos (VIEGAS et al., 2014). As frações  $F$  de soluto adsorvido em um tempo  $t$  do processo são obtidas a partir da Equação 2.9, onde  $q_t$  é quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g) em um tempo  $t$  (min) e  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg/g).

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (2.9)$$

$$Bt = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t)) \quad \text{para } F(t) > 0,85 \quad (2.10)$$

$$Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2 \quad \text{para } F(t) \leq 0,85 \quad (2.11)$$

O termo  $Bt$  é calculado para cada valor de  $F$ , onde uma linha reta que atravessa a origem significa que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartículas. Caso contrário, o processo de adsorção é controlado por difusão no filme ou por difusão no filme e intrapartículas (VIEGAS et al., 2014).

A partir da inclinação da reta no gráfico de Boyd, o coeficiente efetivo de difusão intrapartículas [ $D_i$  ( $cm^2/min$ )] pode ser calculado pela Equação 2.12, em que  $R$  é o diâmetro médio das partículas (cm) e  $B$  a constante de Boyd (equivalente numericamente ao coeficiente angular da reta).

$$B = \frac{\pi D_i}{R^2} \quad (2.12)$$

#### 2.4.4.6 Modelo de Transferência de Massa Externa

O modelo de Resistência Externa à Transferência de Massa (EMTR) foi usado para verificar se a transferência de massa externa é a etapa controladora do processo. Nesse modelo, o balanço de massa do sistema pode ser descrito pela Equação 2.13 e a taxa de

variação da concentração de adsorbato no seio da solução, proporcional à força motriz para a adsorção ocorrer na superfície da partícula de adsorvente, pela Equação 2.14.

Assumindo equilíbrio de fases na superfície líquido-sólido e segundo modelo de isoterma de Langmuir, que será apresentado na Seção 2.4.5.1, obtém-se a Equação 2.15 da cinética de adsorção em filme externo (PURANIK et al., 1999).

$$q_t = \frac{V}{m} (C_{(0)} - C_{(t)}) \quad (2.13)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_{TM} (C_{(t)} - C_s) \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{VK_{TM}}{mq_m k_L} [1 + k_L C_s]^2 [C_{(t)} - C_s] \quad (2.15)$$

Onde:  $K_{TM}$  é o coeficiente de transferência de massa em filme externo (m/s);  $V$  é o volume da solução de adsorbato (L);  $m$  é massa do adsorvente (g);  $C_{(t)}$  é a concentração do adsorbato no seio da solução no tempo  $t$  (mg/g);  $C_s$  é a concentração de adsorbato na interface líquido-sólido (mg/L);  $q_t$  é a capacidade de adsorção (mg/g);  $k_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) e  $q_m$  é capacidade máxima de adsorção de Langmuir do adsorvente (mg/g).

Em contraste com os modelos de Weber e Morris e Boyd, o modelo EMTR (Difusão de massa externa - External Mass Transfer) considera que apenas a transferência de massa externa é significativa. Essa suposição é razoável quando o comprimento característico da partícula é pequeno e a fase fluida não é vigorosamente agitada (QUEIROZ et al., 2022).

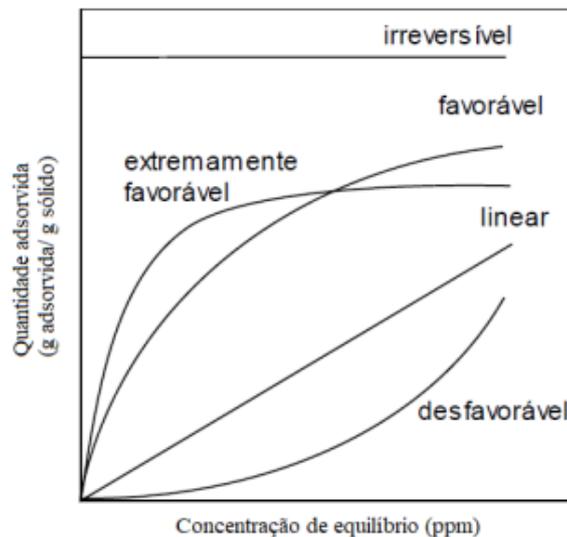
Esta teoria assume que a transferência de massa da solução para a superfície da partícula é unidimensional e movida pela força motriz gerada pelo gradiente de concentração entre a fase líquida e a superfície do adsorvente.

### 2.4.5 Isotermas de adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante e é atingido o equilíbrio. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida  $q_e$  e a concentração da fase fluida  $C_{eq}$  a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Adsorção (RUTHVEN, 1984).

Em suma, isotermas de adsorção trata-se de equações matemáticas usadas para descrever a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ), a temperatura constante. Elas são representadas por meio de gráficos que apresentam diversas formas capazes de descrever o comportamento do mecanismo de adsorção, como mostra a Figura 2.4 (McCABE et al. 2004).

Figura 2.4 – Tipos de isoterma



Fonte: McCabe et al. (2004)

As isotermas convexas para cima são chamadas de favoráveis porque uma carga de sólidos relativamente alta pode ser obtida em baixa concentração no fluido. As equações de Langmuir e Freundlich são usualmente aplicáveis, onde o primeiro modelo se ajusta melhor a isoterma favorável, e o segundo a isoterma fortemente favorável (McCABE et al., 2004).

Segundo Ruthven (1984), as isotermas de adsorção podem indicar: como a superfície sólida adsorverá o soluto; uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para realizar o processo. Vários modelos permitem interpretar dados de adsorção no equilíbrio. Os mais utilizados são as isotermas de Langmuir, de Freundlich, de Sips e de Redlich-Peterson descritos abaixo.

#### 2.4.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a adsorção em diferentes sítios de adsorção (LANGMUIR, 1918). Ele considera que o processo ocorra em

monocamada, que a energia de adsorção é constante e que não depende do grau de ocupação dos sítios adsorventes. Outra hipótese importante é que os sítios são idênticos, energeticamente equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos, além de que cada sítio é capaz de acomodar apenas uma monocamada, descrevendo assim uma adsorção em monocamada (RUTHVEN, 1984).

O modelo de Langmuir pode ser descrito por meio da Equação 2.16 e costuma ser utilizado na adsorção de corantes, metais e outros elementos em superfícies de materiais adsorventes.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.16)$$

Na qual  $q_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg/g),  $q_{max}$  a concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg/g),  $K_L$  a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg/L).

Para determinar se o perfil da isoterma é favorável ou desfavorável, é necessário levar em consideração o fator adimensional  $R_L$ , apresentado na Equação 2.17.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (2.17)$$

Nesta equação,  $C_o$  (mg/L) é a concentração inicial do adsorvato. Ressalta-se que a adsorção é considerada favorável se ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável se ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) e irreversível ( $R_L = 0$ ) (HALL et al, 1966).

#### 2.4.5.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich (1906) apresenta a hipótese de uma adsorção de multicamadas com distribuição não uniforme de energia no local e uma superfície heterogênea. O modelo proposto é uma equação exponencial e assume que a concentração de adsorvido aumenta conforme o aumento da sua concentração na superfície do adsorvente (SYAFI UDDIN et al., 2018). O modelo de Freundlich apresenta um bom ajuste para a adsorção de líquidos, tendo como característica uma isoterma fortemente favorável, a Equação 2.18 descreve o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.18)$$

Na qual  $K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich. Esta expressão é caracterizada pelo fator de heterogeneidade  $1/n$ , e assim a isoterma de Freundlich pode ser usada para descrever sistemas heterogêneos. Pode-se relacionar a constante de Freundlich,  $K_F$  com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável (WANG E GUO, 2020b). Esta teoria sofre da desvantagem de que os dados de equilíbrio em uma ampla faixa de concentração não podem ser ajustados com um único conjunto de constantes (McKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980).

#### 2.4.5.3 Isotherma de SIPS

A isoterma de Sips é um modelo tri-paramétrico que surgiu da combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). A expressão linear e não linear do modelo está apresentada nas equações 2.19 e 2.20, respectivamente, onde  $q_e$  é a quantidade do adsorbato no equilíbrio (mg/g);  $C_e$  a concentração de equilíbrio (mg/L);  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mg/g);  $K_S$  a constante do modelo de Sips (L/mg) $^{1/n_S}$  e  $n_S$  o expoente do modelo (adimensional).

$$\frac{1}{n_S} \ln(C_e) = - \ln\left(\frac{q_m K_S}{q_e}\right) + \ln(K_S) \quad (2.19)$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (2.20)$$

O modelo de Sips é válido para prever os sistemas heterogêneos de adsorção e localizar adsorção sem interações adsorbato-adsorbato. Em baixas concentrações de adsorbato se reduz a isoterma de Freundlich e em altas concentrações é capaz de prever uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir (WANG e GUO, 2020b).

A relação  $1/n_S$  determinada por muitos autores como a constante  $\beta_S$  é conhecida como fator de heterogeneidade e está normalmente relacionada a heterogeneidade do sólido ou do adsorbato, ou uma combinação de ambos. Em geral, esse parâmetro varia de 0 a 1, indicando que quanto mais próximo de 0 mais heterogêneo é o sistema. Valores próximos a unidade, apontam um sólido com locais de ligação relativamente homogêneos e para  $\beta_S = 1$  a equação se reduz ao modelo de Langmuir (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

Como regra geral, os demais parâmetros da equação são governados principalmente pelas condições operacionais, como alteração do pH, temperatura e concentração e seus

valores diferem de acordo com o ajuste linear ou não linear, sendo o mais recomendável o não linear (AYAWEI et al., 2017).

#### 2.4.6 Termodinâmica da adsorção

Parâmetros termodinâmicos indicam a transformação de energia no processo de adsorção, que pode estimar o efeito da temperatura para remoção de contaminante. Grandezas termodinâmicas, como a variação padrão da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), podem determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato.

Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (TRAN et al., 2021; WANG et al., 2024). O calor de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ) podem ser calculados pela equação de van't Hoff (Equação 2.21), obtida pela combinação da equação da energia livre de Gibbs padrão (Equação 2.22) e a equação do terceiro princípio da termodinâmica (Equação 2.23).

$$K_e^0 = e^{\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)} \quad (2.21)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e^0 \quad (2.22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.23)$$

Na equação de van't Hoff,  $K_e^0$  constitui a constante de equilíbrio da adsorção (adimensional),  $R$  é a constante (8,314 J/mol.K) dos gases ideais,  $T$  é a temperatura (K) da solução e os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser determinados a partir de ajuste linear ou não linear. Entretanto, o ajuste não linear é mais indicado a fim de evitar erros nos ajustes de funções (TRAN, 2022).

A aplicação de abordagens errôneas e de supostas unidades da constante termodinâmica ( $K_e^0$ ) propagadas na literatura para estudos de termodinâmica da adsorção, ocasionam cálculos de valores distorcidos para parâmetros termodinâmicos e são temas constantes de pesquisas (LIMA et al., 2019). Nesse contexto, o cálculo correto do  $K_e^0$  deve ser realizado em função da constante de equilíbrio ( $K_x$ ), obtido diretamente do ajuste da isoterma.

A depender da unidade de ( $K_x$ ) a adimensionalização é realizada de diversas maneiras. A saber: quando a unidade de ( $K_x$ ) for [L/mg] a adimensionalização será realizada segundo a

equação 2.24 e quando a unidade for  $[(L/mg)^{1/n}]$  a adimensionalização será conforme a equação 2.25 (TRAN, 2022; WANG et al., 2024). Onde  $M_a$  é a massa molecular do adsorbato (g/mol); 1000 fator de adimensionalização (mg/g);  $\gamma$  é coeficiente de atividade (=1; adimensional);  $C^\theta$  é a concentração padrão para grandezas termodinâmicas padrão (segundo a IUPAC,  $C^\theta$  é 1 mol/L) e  $n$  é o expoente do modelo isotérmico.

$$K_e^0 = \frac{K_x 1000 M_a C^\theta}{\gamma} \quad (2.24)$$

$$K_e^0 = \frac{{}^{1/n}\sqrt{K_x} 1000 M_a C^\theta}{\gamma} \quad (2.25)$$

Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ > 0$ ) expressam o caráter endotérmico do processo de adsorção, e valores negativos de  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ < 0$ ), exotérmico. Com base na magnitude do  $\Delta H^\circ$  é possível estimar a ocorrência de quimissorção ou fisissorção. Em geral, quimissorção ocorre em  $\Delta H^\circ > 80$  kJ/mol e tem uma magnitude mais alta de  $\Delta H^\circ$  do que a fisissorção. O valor de  $\Delta H^\circ$  para ligações covalentes (quimissorção) está frequentemente na faixa de 200–800 kJ/mol, enquanto para ligações de hidrogênio (fisissorção) é menor que 40 kJ/mol. Ressalta-se que a espontaneidade de um processo é dada pelo sinal (positivo ou negativo) de  $\Delta G$  e não de  $\Delta G^\circ$ . A relação entre  $\Delta G$  e  $\Delta G^\circ$  é dado pela equação 2.26:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e^0 \quad (2.26)$$

Quando  $\Delta G$  for negativo (isto é  $\Delta G < 0$ ), a adsorção é espontânea, e quando positivo ( $\Delta G > 0$ ) a adsorção é não espontânea. A variação da energia de gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) está mais relacionada ao processo de adsorção ser favorável ao invés de espontâneo. Quando  $\Delta G^\circ < 0$ , a adsorção é favorável. E quanto mais negativo  $\Delta G^\circ$  é, mais favorável é a adsorção, ou seja, mais deslocada em direção a adsorção do adsorbato o equilíbrio será (TRAN, 2022).

## 2.5 CARVÃO ATIVADO

A adsorção tem sido amplamente utilizada em diversas aplicações industriais e ambientais, especialmente no tratamento de águas e efluentes, devido à sua eficácia na remoção de contaminantes. Dentre os materiais adsorventes mais usados, o carvão ativado (CA) se destaca por suas propriedades excepcionais. O CA é um material sólido, carbonífero, amorfo e não-grafítico. Suas características são dependentes da matéria-prima precursora e do

processo de produção (BANSAL e GOYAL, 2005). As origens do CA são difíceis de serem determinadas, entretanto, a sua aplicação foi utilizada em diversos momentos da História, como pelos egípcios e sumérios para fabricar bronze e estanho (o CA era aplicado na redução de minérios); na primeira guerra mundial, como sugestão de um professor da universidade de moscow, para equipar máscara contra gás venenoso; e como uso medicinal foi comprovado a sua utilização pela primeira vez em Tebas (Grécia) por volta de 1550 AC (VEIGA, 2009; GAYATHIRI et al., 2022).

Os CAs são bem conhecidos por seu uso como adsorventes, apesar de várias outras aplicações já estarem prescritas na literatura. A versatilidade do CA é devida principalmente à sua natureza altamente porosa e sua grande área superficial (SUHAS et al., 2016). Especificamente como adsorvente, as aplicações do CA abrangem um amplo espectro de utilizações, como: no tratamento de águas residuais (WONG et al., 2018), remoção de gases tóxicos do ambiente (MOHAMED et al., 2005), catalisador e catalisador transportador (GURRATH et al., 2000) entre outros.

A produção de carvão ativado é influenciada por diversos fatores que podem afetar suas características como tamanho de partícula, temperatura e taxa de aquecimento. Geralmente, as duas etapas básicas envolvidas na síntese do carvão ativado são: 1- A etapa de carbonização de matérias-primas carbonáceas que geralmente é conduzida em temperaturas abaixo de 800°C e em condições mínimas de oxigênio e 2- A etapa de ativação do carvão gerado a partir da etapa de carbonização (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007; AMER e ELWARDANY, 2020). Alguns autores destacam que a etapa de ativação pode ser realizada antes ou após a carbonização a depender da característica do precursor (MUI et al., 2004).

Cada método de ativação do carvão ativado possui características específicas que influenciam o processo de produção e as propriedades finais do material. A ativação física, por exemplo, gera um carvão ativado predominantemente microporoso, sem a necessidade de aditivos químicos, e requer temperaturas elevadas. Em contrapartida, a ativação química utiliza temperaturas mais baixas e tempos de ativação menores, com o auxílio de agentes químicos que facilitam a abertura e o aumento de poros no material precursor, gerando um carvão ativado com uma mistura de microporos e mesoporos (SUHAS et al., 2016).

Na ativação química, os agentes químicos, como ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido clorídrico ( $HCl$ ) e carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), desempenham um papel essencial no aumento da porosidade e da área de superfície do carvão ativado, otimizando sua capacidade de adsorção. Esses ativadores promovem a decomposição controlada da matéria-prima e rompem as ligações entre as moléculas de carbono,

favorecendo a formação de uma estrutura porosa com elevado número de microporos e mesoporos, o que é crucial para a eficiência do material na remoção de contaminantes (HEIDARINEJAD et al., 2020).

Além disso, o uso de diferentes agentes químicos influencia significativamente a decomposição térmica do material precursor, resultando em variações na distribuição de microporos, mesoporos e macroporos, bem como no volume, tamanho e forma dos poros. Esses fatores, juntamente com a formação de grupos funcionais específicos na superfície do carvão ativado, determinam suas propriedades adsorventes e sua eficácia em aplicações ambientais e industriais (DENG et al., 2010). O processo de ativação química, portanto, oferece flexibilidade no controle das características do carvão ativado, potencializando seu uso em diversas aplicações de purificação e tratamento de resíduos.

### 2.5.1 Propriedades do carvão ativado

O CA possui características peculiares que podem possibilitar a sua utilização nas mais diversas aplicações industriais. Em geral, apresentam alto grau de porosidade e alta área superficial específica ( $S_{BET}$ ). Além disso, as estruturas de carbono do CA podem conter grupos funcionais como carboxila, carbonila, fenol, lactona e quinona que são responsáveis pela interação com as moléculas dos contaminantes. Oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio também estão presentes na forma de grupos funcionais ou átomos químicos na estrutura do carvão ativado, a depender do método de ativação (HEIDARINEJAD et al., 2020).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, classifica a porosidade dos sólidos em relação à geometria dos poros (formato de cilindro, fenda, funil e frasco de tinta) (GREGG e SING, 1982) e em intervalos de tamanhos (microporos, mesoporos e macroporo) de acordo com a medida do diâmetro do poro, conforme apresentado na Tabela 2.1 (XIAO et al., 2012).

Tabela 2.1 – Classificação da IUPAC em relação ao tamanho dos poros (diâmetro)

Classificação	Tamanho do poro (diâmetro)
Microporos	Inferior a 2 nm
Mesoporos	Entre 2 nm e 50 nm
Macroporos	Superior a 50 nm

Fonte: Adaptado GREGG e SING (1982).

Dentre os métodos utilizados para a obtenção da distribuição da área e do volume de poros, utilizam-se isotermas de dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas, baseados nos modelos de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), para a avaliação de mesoporos, e Horváth e Kawazoe (HK), para microporos (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951; HORVÁTH e KAWAZOE, 1983).

A  $S_{BET}$  é uma propriedade de extrema importância para a adsorção de materiais porosos, como os CAs. Em um sólido poroso  $S_{BET}$  é formada pela área superficial externa da partícula, que se torna maior quanto mais irregular for essa superfície e, em sua maioria, por sua área interna, compreendida pelas paredes de rachaduras, cavidades e, principalmente, poros (HEIDARINEJAD et al., 2020).

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é, comumente, utilizado para quantificar a área superficial específica de carvões ativados (BOUCHELTA et al., 2012; KACAN, 2016) e baseia-se nas isotermas de adsorção, avaliando a relação necessária entre um gás (adsorbato) e um material poroso (adsorvente) para o preenchimento de uma monocamada na superfície do sólido. Nessa análise utiliza-se nitrogênio a temperatura de 77 K e obtêm-se como resposta seu volume adsorvido em diferentes pontos de pressões (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938; BRUNAUER et al. 1940).

Os grupos funcionais de superfície têm um papel significativo em processos de adsorção. Um grupo funcional é uma unidade molecular quimicamente reativa, limitada na estrutura de um sólido de tal maneira que os componentes reativos dessa unidade podem interagir com o fluido. Os grupos funcionais de oxigênio, como os ácidos carboxílicos, carboxílicos anidridos, fenóis, lactonas, lactóis, hidroxilos, carbonilos, quinonas e pironas, são os mais relevantes em relação às características superficiais do carvão (HEIDARINEJAD et al., 2020).

Para a quantificação e identificação desses grupos, análises como a titulação de Boehm e FT-IR são comumente utilizados (SHAFEEYAN et al., 2010). Os grupos de superfície podem apresentar caráter ácido ou básico e a escolha do modo de ativação (química ou física), assim como, os fatores que a envolve (temperatura, tempo de ativação, agente ativador) têm influência sobre os tipos e a quantidade de grupos funcionais que se formam em CAs (XIANGLAN et al., 2011).

Os grupos ácidos, como carboxílicos, lactonas e fenólicos, são formados quando o carvão é carbonizado em temperaturas mais baixas e/ou elaborados com soluções oxidantes, ou seja, por meio de ativação química. Nesse contexto, a superfície química do carvão carregada positivamente, propiciando a troca iônica. São compostos pouco estáveis

termicamente que tornam a superfície de carbono hidrofílica e polar (MONTES-MORÁN et al., 2004; SUHAS et al., 2016). A basicidade do CA está relacionada a ressonância dos anéis aromáticos e com a presença de elétrons desemparelhados localizados em sua estrutura molecular, que o faz atrair prótons, atuando como base de Lewis (GAYATHIRI et al. 2022).

Uma outra propriedade desejável para o CA é que ele seja predominantemente amorfo, uma característica que favorece uma estrutura porosa desordenada, essencial para maximizar a área superficial e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção. A presença de impurezas cristalinas ou fases minerais, como óxidos e silicatos, pode impactar negativamente o desempenho adsorvente ao ocupar ou bloquear os poros, reduzindo a área disponível para a adsorção de moléculas-alvo. Além disso, essas impurezas podem alterar as propriedades químicas da superfície, modificando a interação entre o CA e os contaminantes e, assim, diminuindo a eficiência em processos como a captura de poluentes e a purificação de água (ULLAH et al., 2024).

Outra característica essencial para o CA é a estabilidade térmica, especialmente em processos que envolvem altas temperaturas ou ciclos de regeneração. Para avaliar essa estabilidade, as análises de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) são fundamentais. A TG monitora as perdas de massa do CA durante o aquecimento, permitindo a identificação da quantidade de compostos voláteis e resíduos que podem comprometer a estabilidade do material. Por sua vez, a DTG fornece informações detalhadas sobre as taxas de decomposição, ajudando a identificar os intervalos de temperatura em que ocorrem as principais transformações. Uma boa estabilidade térmica é crucial para garantir que o CA mantenha sua estrutura porosa e integridade física durante esses processos, evitando colapsos estruturais e a perda de eficiência. Além disso, a resistência térmica é vital para prevenir a decomposição de grupos funcionais na superfície do carvão, que são essenciais para a interação química com os poluentes (SAKA, 2012).

A morfologia do carvão ativado também desempenha um papel significativo na sua capacidade de adsorção. Utilizando técnicas como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é possível analisar a distribuição dos poros, seu tamanho e a textura superficial do material, fatores cruciais para o desempenho do carvão ativado em diversas aplicações. A visualização da presença de poros de diferentes tamanhos — microporos, mesoporos e macroporos — permite uma melhor compreensão de como a estrutura porosa se correlaciona com a eficiência em processos de remoção de poluentes. Compreender a morfologia do carvão ativado é essencial para otimizar os processos de produção, assegurando que as condições de ativação favoreçam a formação de uma rede porosa ideal, resultando em um

material mais eficaz e adaptável a diferentes necessidades industriais e ambientais (TETTEH et al., 2024).

Assim, a sinergia entre essas propriedades e análises não apenas aprimora a funcionalidade do carvão ativado, mas também expande suas aplicações em uma variedade de setores, abrangendo desde a purificação de água até o controle de poluentes atmosféricos. Essa versatilidade torna o carvão ativado um material valioso para enfrentar desafios ambientais contemporâneos, contribuindo para soluções sustentáveis em diferentes contextos industriais e ambientais.

### **2.5.2 Produção de carvão ativado a partir de biomassa residual**

A intensificação da produção agrícola em todos os países levou a um aumento significativo na quantidade de resíduos gerados. Esses resíduos vegetais, em geral, são dispostos em pilhas, para serem descartados, queimados ou separados para adubo, ocasionando em custos e perdas financeiras. Além disso, a disposição ou descarte incorreto dessas matérias pode causar graves impactos ambientais, prejudicando a biota local (NOBRE et al., 2023).

A produção de CA tendo como precursor biomassa residual é uma das tendências industriais que tem sido investigadas, bem como a sua eficiência no processo de adsorção. (BEDIA et al., 2018). A conversão desse rejeito em adsorvente, agrega um valor comercial para esse produto, além de reduzir o custo envolvido no tratamento de águas residuais, o qual, em comparação a outros setores industriais é mais oneroso (WONG et al., 2018).

A biomassa residual apresenta algumas características que as tornam favoráveis para a transformação em CA. Além de ser rica em material lignocelulósico, a biomassa apresenta alto conteúdo volátil (acima de 50%), o que permite gerar, durante a carbonização, uma estrutura porosa rudimentar que pode ser facilmente aprimorada por processos de ativação, seja química ou física. Além disso, apresentam, também, densidade relativamente alta, o que influencia positivamente as propriedades mecânicas dos materiais resultantes (MARTÍNEZ et al., 2023a).

Como a região amazônica é conhecida por sua expressiva diversidade de espécies frutíferas e algumas delas com sólidos mercados internos e externos, o emprego de biomassas lignocelulósicas oriundas da região amazônica, para produzir adsorvente de baixo custo é um assunto que desperta interesse da comunidade científica e muitos estudos têm sido desenvolvidos para avaliar as características e eficiências dos CAs produzidos, conforme

indica a Tabela 2.2. A maioria dos estudos que utilizaram biomassas amazônicas como precursoras de carvões ativados concentrou-se na remoção de corantes, íons metálicos e anti-inflamatórios. Contudo, são poucos os trabalhos direcionados à remoção de antibióticos, apesar de esses compostos representarem um crescente desafio ambiental devido à sua presença em corpos hídricos e à resistência aos tratamentos convencionais de purificação. Assim, a produção de carvões ativados a partir de biomassas amazônicas para a adsorção de resíduos farmacêuticos, como antibióticos, constitui uma lacuna significativa na literatura e representa uma oportunidade promissora para novos estudos na área.

Tabela 2.2 – Diferentes biomassas amazônicas precursoras de CA

<b>Biomassa (precursor do CA)</b>	<b>Contaminante aquoso</b>	<b>Fonte</b>
Endocarpo do Murumuru	Naproxeno e Ibuprofeno	Costa et al. (2021)
Sementes de açaí	Íons metálicos (Pb <sup>2+</sup> ; Fe <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> )	Queiroz et al. (2020)
Casca do bacurí	Corante azul brilhante	Saucier et al. (2015)
Caroço do Tucumã	Diclofenaco de sódio	Costa (2020)
Casca da Castanha do Pará	Fenol	Silva (2023)
Casca da Castanha do Pará e Caroco do açaí	Corante azul básico 26	Souza et al. (2019)
Resíduo do Babaçu	Azul de metileno	Nobre et al. (2023)

### 2.5.2.1 Resíduos da indústria do cupuaçu

As indústrias de processamento de frutas na Amazônia, como as que trabalham com o cupuaçu [*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) K.Schum.], geram uma quantidade significativa de resíduos agroindustriais, provenientes de cascas, sementes e polpas remanescentes. Esses subprodutos, quando descartados de forma inadequada, representam um problema ambiental relevante, contribuindo para a contaminação do solo e dos corpos d'água, além de gerar impactos negativos para a biodiversidade local. No caso do cupuaçu, a produção é particularmente intensa devido à popularidade da fruta na região e ao seu uso na fabricação de polpas, doces e cosméticos, o que resulta em grandes volumes de resíduos que frequentemente não são aproveitados.

O cupuaçu, é uma das frutas nativas da Amazônia com maiores destaques no âmbito regional e nacional, juntamente com o açaí (*Euterpe oleracea* e *Euterpe precatória*) e a castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*). O cupuaçuzeiro, em condições naturais, é uma árvore

retilínea, podendo atingir mais de 30 m de altura e perímetro de tronco superior a 100 cm. O fruto é grande e volumoso que pode medir cerca de 10-40 cm de comprimento e pesar entre 400 g e 1,2 kg. O formato é do tipo baga com característica elipsóide e as extremidades arredondadas (Figura 2.5), que cai da árvore quando maduro, após quatro a quatro meses e meio desde a polinização (ALVES et al., 2022).

O epicarpo é lenhoso, de coloração marrom e resistente. O mesocarpo é esponjoso e pouco resistente. O endocarpo (parte comestível) tem coloração branco-amarelada, de sabor ácido e odor agradável, e recobre as sementes (GONDIM, 2001).

Figura 2.5 – Fruto do cupuaçu



No Brasil, a produção de cupuaçu concentra-se na região Norte e Nordeste. Dados do Censo Agropecuário estimam que o volume da produção nacional de cupuaçu, em 2017, último ano de publicação pelo IBGE, foi de 21.240 toneladas, correspondente a uma área colhida de 13.504 hectares, com a atuação de 15.747 estabelecimentos produtivos (IBGE, 2017). No mercado internacional a expectativa é ainda muito mais animadora, pois, de acordo com dados da Transparency Market Research (TMR), a cadeia do fruto amazônico deve movimentar até 62 milhões de dólares até 2030. Elementos que reiteram o cupuaçu como um importante bioativo e componente propulsor da bioeconomia e desenvolvimento local (EMBRAPA, 2022).

A composição média do fruto é de cerca de 35 % de polpa, 20 % de sementes e 45 % de casca (FREITAS et al., 2014). Os subprodutos resultantes da industrialização da polpa de cupuaçu, como bagaço e sementes, podem ser utilizados para obtenção de outros produtos alimentícios. A partir do bagaço podem ser desenvolvidas farinhas com o auxílio de processos de secagem, sendo que essa transformação mantém o valor nutricional, o sabor e o cheiro

característicos do fruto e permite um armazenamento prático e maior tempo de conservação (GUTIÉRREZ-ÁLZATE et al., 2023).

Em função de suas propriedades, a semente é considerada valiosa, pois possui semelhança botânica e química com a semente de cacau, possibilitando a sua utilização na fabricação de produtos similares ao chocolate, conhecido popularmente como “cupulate” (NAZARÉ et al., 1990).

Com relação as cascas (epicarpo) do cupuaçu, essa biomassa amplamente disponível, ainda carece de aplicações industriais consolidadas, sendo muitas vezes utilizada de forma limitada como adubo, combustível para caldeiras e fornos, ou simplesmente descartada como resíduo orgânico (SANTOS et al., 2004). São recentes os estudos que buscam viabilizar a utilização desse resíduo em escala industrial, agregando valor a essa biomassa, por meio dos desenvolvimentos de produtos e processos químicos (SOUSA e OLIVEIRA, 2021; MARASCA, 2022). Devido à sua composição rica em matéria-prima lignocelulósica, a casca de cupuaçu tem se mostrado promissora como material precursor para a produção de carvão ativado (CA).

Estudos recentes já exploraram o uso da casca de cupuaçu para a obtenção de CA em diferentes contextos. Cruz Júnior et al. (2022), por exemplo, relataram a produção de CA por pirólise a 500 °C em forno rotativo sob atmosfera de nitrogênio, com ativação química utilizando KOH. O produto final apresentou uma estrutura microporosa (SBET de 2221 m<sup>2</sup>/g) e excelente capacidade de captura de CO<sub>2</sub> (3,7 a 4,4 mmol/g a 25 °C). Já Sousa et al. (2023) utilizaram CA obtido da casca de cupuaçu para a remoção do corante alaranjado de metila, em meio aquoso. O adsorvente foi preparado por ativação química utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 85% seguido de carbonização à 500 °C por 60 minutos. Os resultados indicaram uma capacidade de adsorção do CA de ~19,70 mg/g, entretanto, nenhuma informação a respeito da morfologia, porosidade ou grupos funcionais foram relatados.

Outro exemplo é o trabalho de Brito et al. (2020), que produziram CA utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH como agentes ativantes e constataram que o CA ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi mais eficaz na remoção do corante azul royal reativo Dianix CC, com uma área superficial (S<sub>BET</sub>) de 913 m<sup>2</sup>/g. O material apresentou grupos funcionais oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres, que conferiram propriedades ácidas ao adsorvente (pHPCZ = 4,8). Em outra pesquisa, Dias (2013) produziu CA impregnando a casca de cupuaçu com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e realizando carbonização a 600 °C, obtendo um CA com S<sub>BET</sub> de 390,99 m<sup>2</sup>/g e significativa capacidade de remoção de azul de metileno (294,12 mg/g).

Embora esses estudos tenham destacado o potencial da casca de cupuaçu para a produção de CA aplicado à remoção de corantes e captura de CO<sub>2</sub>, há uma lacuna significativa na literatura quanto à sua utilização para a remoção de antibióticos de água, sendo este um problema crescente, representando uma ameaça à saúde pública e à biodiversidade aquática.

Além disso, muitos dos trabalhos citados utilizam atmosfera controlada no processo de produção de CA, o que pode aumentar o rendimento e a porosidade do produto final, mas também implica em maiores custos operacionais, tornando o processo economicamente menos viável. Nesse sentido, este estudo propõe desenvolver uma rota de produção mais simples, visando reduzir custos e viabilizar a aplicação do CA derivado da casca de cupuaçu na remoção de antibióticos de água.

Dessa forma, o presente trabalho busca contribuir para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e econômicas, ampliando o escopo de aplicação dessa biomassa residual e propondo alternativas para mitigar o impacto dos antibióticos em ambientes aquáticos.

### **2.5.3 Regeneração do carvão ativado**

Após o processo de adsorção, uma questão crítica é o destino do carvão ativado saturado com poluentes. Em vez de ser descartado, a regeneração desse material tem se mostrado uma alternativa economicamente e ambientalmente vantajosa, permitindo sua reutilização e reduzindo a necessidade de produção de novos adsorventes. A regeneração do carvão ativado, além de minimizar os custos, contribui para a sustentabilidade do processo de tratamento de efluentes, uma vez que prolonga a vida útil do adsorvente e reduz a geração de resíduos. Dessa forma, torna-se essencial entender os métodos mais eficazes para regenerar o carvão ativado de maneira que ele recupere sua capacidade adsorvente sem perder suas características originais, garantindo a continuidade da remoção eficiente de contaminantes (WANG et al., 2024).

Diversas técnicas de regeneração de carvão ativado têm sido relatadas, como ultrassom, processos eletroquímicos e os convencionais: regeneração térmica e química. Do ponto de vista da minimização do consumo de recursos, a regeneração química destaca-se como uma opção atrativa, visto que pode ser realizada com baixo consumo energético, perda mínima de adsorvente e sem necessidade de preparo especializado (GARCÍA-REYES, et al., 2021).

A viabilidade deste processo depende das interações entre o poluente e o carvão ativado. Por isso, é fundamental estar atento tanto a capacidade de adsorção do material

quanto seus mecanismos dominantes para um adsorbato específico, além de ser capaz de encontrar um eluente eficiente. A solução eluente deve conter prótons como amônio, sódio, cálcio, H<sup>+</sup>. Se eles estiverem presentes em concentrações suficientes, ocorre a interação eletrostática com o adsorvente podendo substituir a macromolécula ligada.

Caso a concentração do eluente for suficiente e não houver impedimento estérico algum, esses íons são liberados no eluente favorecendo a dessorção. Portanto, não apenas a presença dos íons mas a quantidade na qual eles se encontram influencia consideravelmente nos valores de eficiência, o que sugere que a concentração dos eluentes seja um parâmetro relevante no processo de dessorção (PATEL, 2021). Além dessas considerações, é necessário observar que a escolha do eluente não pode se basear apenas na alta capacidade de dessorção, mas também em aspectos como preservação da capacidade do adsorvente, não poluição e baixo custo (ZANELLA et al., 2014).

## 2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

No contexto do tratamento de efluentes e do desenvolvimento de tecnologias de adsorção, o planejamento de experimentos (DOE – Design of Experiments) surge como uma ferramenta essencial para otimizar processos e aprimorar a eficiência de adsorventes, como o carvão ativado. O DOE é uma técnica estatística utilizada para compreender as relações de causa e efeito num determinado processo. É baseada nos três princípios básicos da experimentação: replicação, aleatoriedade e blocagem (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Montgomery (2017) define o planejamento de experimentos como sendo uma série de execuções experimentais, relacionadas a um processo, nas quais são feitas alterações propositalmente nas variáveis de entrada para que se possa observar e identificar os motivos das mudanças que impactaram na variável de resposta. Com o DOE pode-se determinar quais variáveis de entrada são responsáveis pelas mudanças observadas na resposta, desenvolver um modelo para a variável de resposta relacionando as variáveis influentes de entrada e usar esse modelo para desenvolver e melhorar processos ou realizar outra tomada de decisão.

Um dos principais objetivos do DOE é obter a quantidade máxima de “informação” do processo limitando o tempo e o número de observações necessárias, e, conseqüentemente reduzindo o número de experimentos. Foi relatado na literatura diversas utilizações do DOE nas mais diversas áreas a saber: química, farmacêutica, ambiental, alimentícia, entre outros (ANTONY, 2023). Em suma, a aplicação do DOE busca obter um modelo matemático capaz de descrever um dado fenômeno, permitindo eficiência e economia no processo experimental.

Além disso, o uso de métodos estatísticos na análise de dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões.

### 2.6.1 Planejamento de Box-Behnken

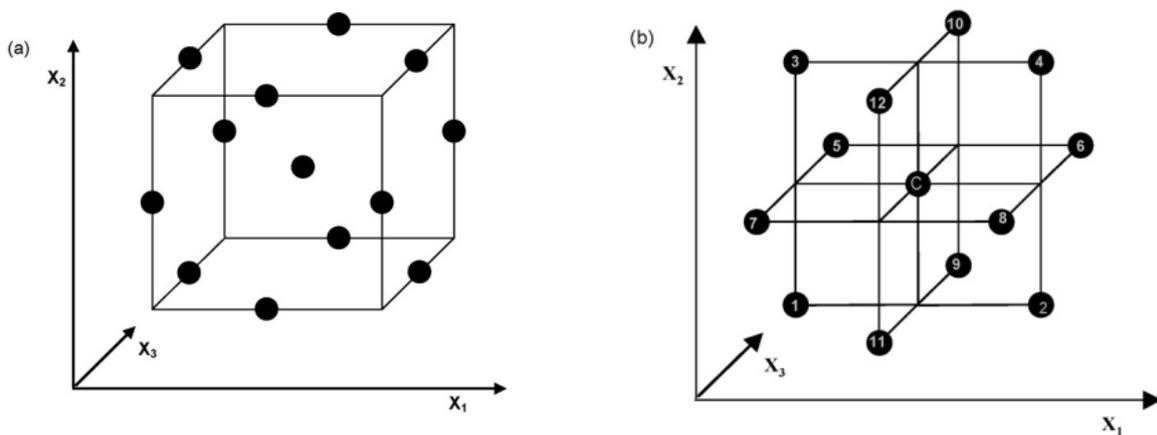
Box e Behnken (1960) desenvolveram uma família de planejamentos de três níveis ( $3^k$ ) para modelar superfícies de resposta de ordem quadrática. Esse arranjo é formado pela combinação fatorial  $2^k$  e um delineamento de bloco incompleto, o que resulta em um planejamento eficiente em termos de execuções necessárias e que também é rotacional (MONTGOMERY, 2017).

A Equação 2.27 define o número de experimentos necessários para o desenvolvimento do planejamento de Box-Behnken (PBB), onde  $N$ ,  $k$  e  $C_0$ , correspondem respectivamente ao número de experimentos, número de variáveis (fatores), e o número de pontos centrais (FERREIRA et al., 2007).

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (2.27)$$

Para um PBB de três fatores sua representação gráfica pode ser vista de duas formas: Um cubo que consiste no ponto central interligado ao ponto médio das arestas, como pode ser observado na Fig. 2.6a; e uma combinação de três planejamentos fatoriais  $2^2$  interligados e um ponto central, conforme mostrado na Fig. 2.6b.

Figura 2.6 – Representação gráfica do Planejamento de Box-Behnken



Uma comparação entre o Planejamento de Box-Behnken (PBB) e o Planejamento Composto Central Rotacional e o Planejamento Fatorial Completo para três níveis, demonstrou que o PBB é mais eficiente, uma vez que a eficiência de um planejamento experimental é

medida dividindo o número de coeficientes no modelo estimado pelo número de experimentos. Outra vantagem do BBD é que ele não contém combinações para as quais todos os fatores estão simultaneamente em seus níveis mais altos ou mais baixos. Portanto, esse planejamento é útil para evitar experimentos realizados em condições extremas, para as quais podem ocorrer resultados insatisfatórios (FERREIRA et al., 2007).

### 2.6.2 Otimização simultânea (função desejabilidade)

Quando se tem mais de uma variável de resposta, normalmente há interesse em encontrar os valores operacionais ótimos de cada uma das variáveis independentes para que sejam satisfeitas simultaneamente os seus requisitos. Uma técnica passível para resolução desses casos de otimização é a técnica proposta por Derringer e Suich (1980) com o uso de funções *desirability* (desejabilidade) (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Derringer e Suich (1980) descrevem que a abordagem geral da técnica consiste em converter primeiro cada variável de resposta, descrita por um modelo ajustável ( $\hat{y}_i$ ), em uma função individual *desirability*  $d_i$  que varia em uma faixa de  $0 \leq d_i \leq 1$ , onde,  $d_i = 1$  representa a resposta desejável (região aceitável) e  $d_i = 0$  a resposta completamente indesejável (fora da região aceitável). Assim, as variáveis de entrada são combinadas de tal forma a maximizar a *desirability* global (D) para  $m$  respostas, conforme apresenta a Equação 2.28:

$$D = (d_{i1}d_{i2}d_{i3} \dots d_{im})^{1/m} \quad (2.28)$$

Se qualquer resposta da função individual *desirability* ( $d_{im}$ ) for completamente indesejável ( $d_{im} = 0$ ), então a desejabilidade global é igual a zero. O problema limita-se em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D, com a vantagem de que o uso da média geométrica faz com que a desejabilidade global seja igual a zero (0) sempre que uma das repostas tiver um valor inaceitável, não importa quão satisfatório sejam os valores das outras variáveis (BARROS NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2010).

Se o objetivo é maximizar, minimizar ou assumir um valor mediano para uma variável de respostas, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas, onde  $I_i$ ,  $S_i$ , e  $M_i$  são respectivamente, os valores inferior, superior e mediano, desejados para a resposta  $Y_i$  com  $I_i \leq M_i \leq S_i$  (COSTA, 2003).

Se o valor alvo  $M_i$  para a resposta  $\hat{Y}_i$  é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{T_i - I_i}\right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq T_i \\ \left(\frac{S_i - \hat{Y}_i(x)}{S_i - M_i}\right)^t & \text{se } T_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.29)$$

Em que  $I_i$  e  $S_i$  são o menor e o maior valor aceitável para a resposta respectivamente e  $s$  e  $t$  é o peso, que quando iguais a um (1) a função desejabilidade aumenta linearmente com  $M_i$ . Com relação aos expoentes, escolhendo  $s < 1$  e  $t < 1$  a função é do tipo convexa; e para  $s > 1$  e  $t > 1$  a função é do tipo côncava.

Se o valor alvo  $T_i$  para a resposta  $\hat{Y}_i$  for um valor máximo, então sua desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{T_i - I_i}\right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq T_i \\ 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > T_i \end{cases} \quad (2.30)$$

Se o valor alvo  $T_i$  para a resposta  $\hat{Y}_i$  for um valor mínimo, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < T_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{T_i - I_i}\right)^s & \text{se } T_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq I_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.31)$$

De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns, (2010) a função desejabilidade, consiste em três etapas:

- Conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as  $m$  respostas;
- Definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta;
- Maximizar a desejabilidade global  $D$ , em relação aos fatores controlados.

Na Tabela 2.3, estão indicados os padrões estimados na escala de desejabilidade global (D) e seus respectivos conceitos de qualidade para as respostas obtidas, propostos por Lazić (2004). Este parâmetro é utilizado para a determinação do ponto ótimo, em função de restrições nas variáveis operacionais de entrada.

Tabela 2.3 – Padrões estimados da função desejabilidade global

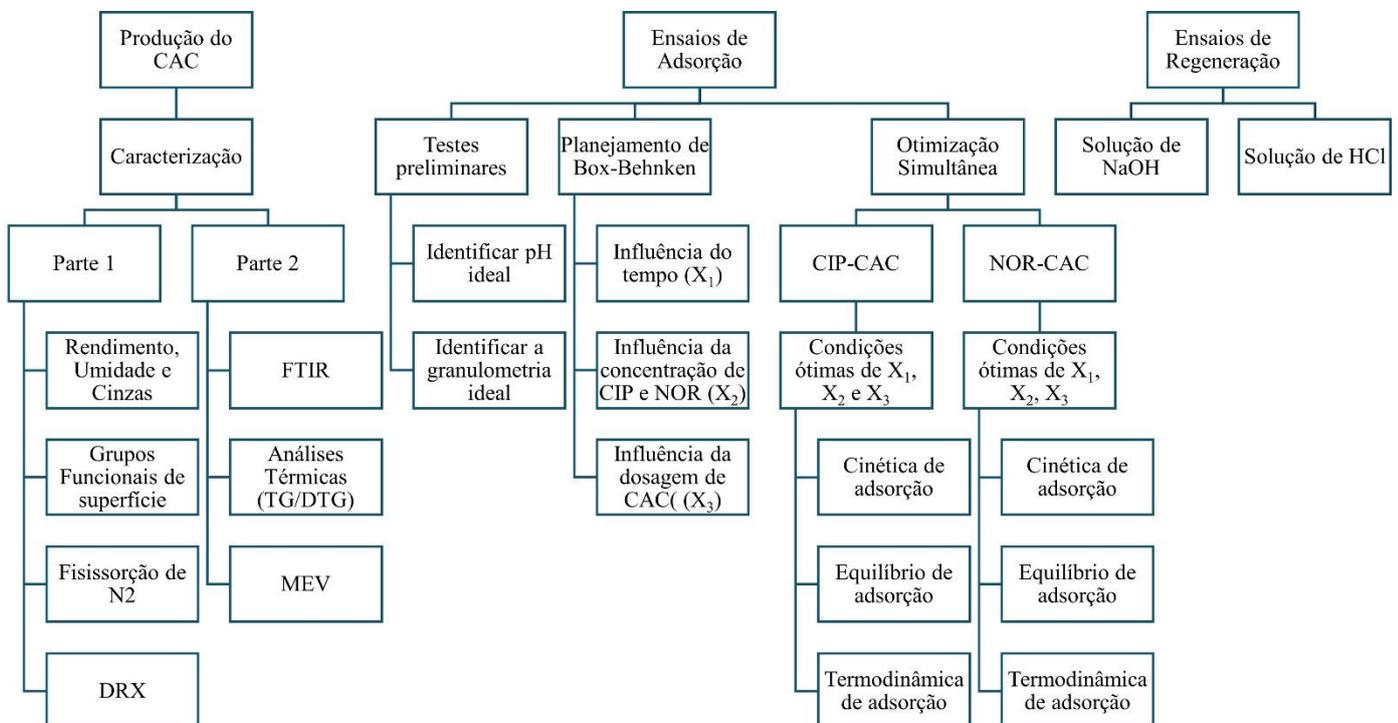
<b>Padrões estimados da função Desejabilidade Global</b>	<b>Conceito de qualidade</b>
1,00	Excelente
1,00–0,80	Muito Bom
0,80–0,63	Bom
0,63–0,37	Satisfatório
0,37–0,20	Ruim
0,20–0,00	Muito ruim

## CAPÍTULO 3

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados para a elaboração dos testes experimentais estão esquematicamente apresentados na Figura 3.1, que apresenta todo o processo, desde a produção e caracterização do carvão ativado até os ensaios de adsorção e regeneração. As caracterizações do carvão ativado foram realizadas em três diferentes laboratórios: no Laboratório de Óleos da Amazônia (LOA), vinculado ao Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Pará (UFPA), no Laboratório de Química do Instituto Federal de Alagoas (IFAL) e no Laboratório de Caracterização de Partículas (LCP/UFPA). Além disso, os ensaios de adsorção e regeneração do carvão ativado foram conduzidos no próprio Laboratório de Caracterização de Partículas (LCP), garantindo uma análise abrangente e precisa das propriedades do material e de sua eficiência no processo de tratamento de efluentes.

Figura 3.1 – Fluxograma do Processo de Produção, Caracterização, Adsorção e Regeneração do Carvão Ativado



### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Matéria-prima (precursor do adsorvente)

A matéria-prima utilizada na produção de carvão ativado foi a casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), gentilmente doada por uma cooperativa de polpas de frutas localizada na cidade de Ananindeua, Região Metropolitana de Belém, estado do Pará. Como na cooperativa não há interesse econômico nas cascas de cupuaçu (Figura 3.2), elas são trituradas manualmente e descartadas.

Figura 3.2 – Fruto e casca do cupuaçu



As cascas trituradas foram transportadas (~ 40 min.) em sacos plásticos hermeticamente fechados até o Laboratório de Engenharia dos Recursos Naturais da Amazonia (LEPRON), localizado no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (LEQ/UFGPA), onde foram armazenadas até o início das análises.

#### 3.1.2 Reagentes

Ciprofloxacino e Norfloxacino, utilizados neste estudo como adsorbatos, foram adquiridos em grau espectroscópico [ $\geq 98\%$  (HPLC)] e na forma sólida pulverizada junto à Sigma-Aldrich (Brasil). Todas as propriedades desses reagentes estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades do CIP e NOR

Propriedades	Ciprofloxacino	Norfloxacino
Fórmula molecular	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Comprimento de Onda ( $\lambda$ , nm)	270 nm	273 nm
Massa Molecular (g/mol)	331,34	319,33
Solubilidade em água (mg/mL)*	3,46	161
pKa <sub>1</sub> e pKa <sub>2</sub>	6,1 e 8,7	6,1 e 8,3
Número CAS	85721-33-1	70458-96-7

Fonte: PubChem; \*Ashiq et al. (2021)

Os demais reagentes utilizados neste estudo como ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), cloreto de potássio (KCl) foram utilizados em grau P.A, de acordo com a necessidade dos experimentos.

### 3.2 OBTENÇÃO E PREPARO DO CARVÃO ATIVADO

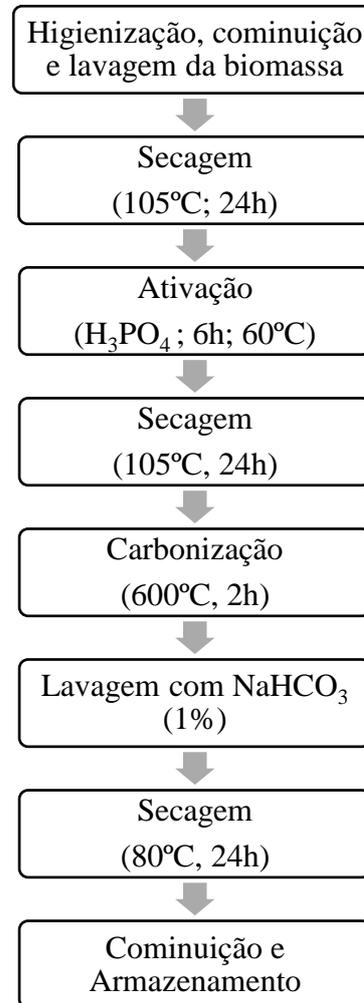
As cascas de cupuaçu foram lavadas com água corrente, sanitizadas com hipoclorito de Sódio (NaClO) a 10% e secas a 80 °C em estufa com circulação de ar forçada (QUIMIS Q314M222). Após essa etapa as amostras foram cominuídas em moinho de facas, lavadas com água destilada e posteriormente secas a 105 °C por 24h. A ativação da biomassa foi realizada com Ácido Fósforo (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 88%) na proporção de 1g de biomassa: 2,5 mL de solução ácida, a 60 °C por 6h em chapa aquecedora e agitadora (NETLAB). Em seguida, a mistura acidificada foi filtrada a vácuo e as amostras retidas foram submetidas a secagem a 105°C durante 24h conforme reportado por Chandrasekaran et al. (2020).

A carbonização foi efetuada em cadinhos de porcelana com aproximadamente 5g de amostra por vez. O procedimento foi realizado em forno mufla (QUIMIS Q-318M24, São Paulo) a 600 °C por 2h a uma taxa de aquecimento de 17 °C/min. O alcance da temperatura foi obtido em rampa por 1 hora de aquecimento a 300°C, 1h por 400°C e 1h a 500°C.

As amostras foram lavadas repetidamente com bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 1% até o pH da água destilada, e em seguida, secas a 80°C por 24h e armazenadas em dessecador hermeticamente fechado. O carvão ativado obtido foi cominuído manualmente e peneirado em conjunto de peneiras de 10 até 12 mesh Tyler, obtendo-se um diâmetro médio de sauter de 1,40 mm. Além disso, 90% do peso da amostra ficou retido em uma peneira padrão de 80 mesh (180  $\mu$ m = 0,18 mm), caracterizando o carvão ativado obtido da casca do cupuaçu

(CAC) como um carvão granular, segundo a ASTM D2862 – 16 (ASTM, 2022). A Figura 3.3 apresenta o fluxograma detalhado para a obtenção do CAC

Figura 3.3 – Fluxograma de obtenção do CAC



### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

#### 3.3.1 Rendimento, Umidade e Teor de cinzas

O rendimento (R%) dos carvões foi calculado usando a Equação 3.1, em que,  $M_{inicial}$  inicial representa a massa de biomassa no início do processo e  $M_{CA\ final}$  a massa de carvão obtida, todas em base seca.

$$R(\%) = \frac{M_{inicial}}{M_{CA\ final}} \times 100 \quad (3.1)$$

A determinação do teor de umidade do CA foi realizada em triplicata, de acordo com a Norma ASTM D2867 – 17 (ASTM, 2017). Inicialmente, somente a cápsula de porcelana com tampa e o conjunto contendo ~1 g de CA foram pesados, na sua vez, em balança analítica (SHIMADZU). Em seguida, a cápsula de porcelana destampada, contendo a amostra de CA, foi transferida para um forno mufla (QUIMIS Q-318M24, São Paulo) a temperatura de 150°C ± 5°C durante 3 horas. Após esse procedimento, a cápsula de porcelana contendo a amostra foi tampada e transferida para um dessecador até atingir a temperatura ambiente, e em seguida, foi realizada a pesagem do conjunto capsula e amostra. A umidade (U%) foi obtida segundo a Equação 3.2, na qual A é massa da cápsula tampada (g); B é a massa da cápsula tampada mais a amostra (g) e C é a massa da cápsula tampada mais a amostra seca (g).

$$U (\%) = \frac{B - C}{B - A} \quad (3.2)$$

O teor de cinzas foi obtido de acordo com a Norma ASTM D2866-11 (ASTM, 2018). Inicialmente, três cápsulas de porcelana foram aquecidas em forno tipo mufla (QUIMIS Q-318M24, São Paulo), durante 1 hora a temperatura de 650°C ± 25°C. Após esse procedimento, o equipamento foi desligado e os recipientes permaneceram dentro da mufla, esfriando naturalmente, até ~100°C. Em seguida, as cápsulas de porcelana foram transferidas para um dessecador até o alcance da temperatura ambiente e posteriormente, suas massas foram determinadas em balança analítica.

Aproximadamente 1g do CA seco foi utilizado para a determinação do teor de cinza. As amostras foram transferidas para as cápsulas de porcelanas secas e em seguida, transferidas para o forno mufla a 650°C ± 25°C, onde a calcinação foi realizada durante 4 horas. Após esse procedimento, o equipamento foi desligado e os recipientes contendo as cinzas permaneceram dentro da mufla, esfriando naturalmente, até ~100°C. Em seguida, os conjuntos capsulas + cinzas foram transferidos para um dessecador até o alcance da temperatura ambiente e posteriormente, suas massas foram determinadas em balança analítica.

O teor de cinzas (TC %) foi calculado de acordo com a Equação 3.3, em que D representa a massa da cápsula antes da calcinação (g); E a massa da cápsula adicionada de CA antes da calcinação (g) e F a massa da cápsula mais cinzas (g).

$$TC (\%) = \frac{F - D}{E - D} \quad (3.3)$$

### 3.3.2 pH de superfície

A aferição do pH de superfície do CA foi realizado em triplicata, de acordo com a norma ASTM 3838-05 (ASTM, 2017). Aproximadamente 15 g de CA foi submetido a secagem em forno mufla (QUIMIS Q-318M24, São Paulo) a  $150 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Em seguida, as amostras foram dispostas em um dessecador até o alcance da temperatura ambiente. Após esse procedimento, ~5 g de CA, determinados em balança analítica (SHIMADZU) foram adicionados a um tubo de vidro cilíndrico, preenchido com 100 mL de água destilada. O recipiente com água e carvão foi acoplado a um condensador de aquecimento-refluxo por um tempo de  $900 \pm 10$  segundos. Logo após essa etapa, as amostras foram filtradas a vácuo e resfriadas até  $\sim 50 \pm 5^\circ\text{C}$ . O pH de superfície foi determinado por meio do pH do líquido filtrado, medido por um pHmetro de bancada (BEL ENGINEERING PHS3BW).

### 3.3.3 Grupos funcionais de superfície

Para a determinação dos grupos funcionais de superfície, utilizou-se a técnica de volumetria por neutralização e retorno, baseada no método de Boehm (BOEHM, 1994; BOEHM, 2002) que identifica os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície de carvões ativados.

Segundo essa metodologia, o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos presentes nos CAs; o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutraliza somente grupos carboxílicos. Assim, a determinação específica dos grupos ácidos é obtida por diferença por meio da neutralização dos constituintes. Por sua vez, os grupos básicos presentes nos CAs como pironas, quinonas e cromeno são determinados por meio da neutralização desses constituintes com o ácido clorídrico (HCl).

### 3.3.3.1 Grupos ácidos de superfície (GA)

Para identificação dos grupos ácidos de superfície, utilizou-se 2,5 g de CA, adicionados em três Erlenmeyer com tampa e rosca, de 125 mL. Cada um dos erlenmeyers foi respectivamente preenchido com 25 mL de solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 N, 25 mL de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 0,1 N e 25 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 0,1 N. Os frascos foram vedados e submetidos à agitação (130 rpm), em mesa agitadora, a temperatura ambiente (28 °C), por 24 h. Uma alíquota de 10 mL de cada uma das bases foi titulada empregando-se solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, fenolftaleína como indicador e sob agitação em agitador magnético por titulação de retorno. Para cada uma das soluções empregadas foi preparada uma amostra em branco (sem o adsorvente), titulada da mesma maneira que as amostras com o CA.

Os grupos funcionais ácidos identificados no CA foram calculados pela Equação 3.4, em que:  $V_b$  e  $V_{am}$  são os volumes da solução padrão de HCl gastos nas titulações do branco (mL) e nas titulações das amostras (mL), respectivamente;  $V_{sp}$  é o volume da solução padrão de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>, utilizado na experiência de adsorção (mL);  $V_{al}$  e o volume da alíquota do filtrado tomado para titulação, (mL) e  $N_{HCl}$  é a concentração da solução de HCl, em (Eq./L).

$$GA (mEq.) = \frac{V_{sp} \times N_{HCl} \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (3.4)$$

### 3.3.3.2 Grupos básicos de superfície (GB)

Os ensaios foram realizados em triplicata, em erlenmeyers de 125 mL com tampa e rosca, utilizando 2,5 g de CA e 25 mL de solução padrão de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 N. Os frascos contendo as amostras foram submetidos à agitação em mesa agitadora, a temperatura ambiente (28 °C) por 24 h. A solução foi titulada empregando-se solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N e fenolftaleína como indicador, sob agitação em agitador magnético (NETLAB). Uma amostra em branco foi preparada e titulada de maneira similar à amostra com o adsorvente.

Os grupos funcionais básicos identificados no CA foram calculados pela Equação 3.5, em que:  $V_b$  e  $V_{am}$  são os volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco (mL) e nas titulações das amostras (mL), respectivamente;  $V_{sp}$  é o volume da solução padrão

de HCl, utilizado na experiência de adsorção (mL);  $V_{al}$  é o volume da alíquota do filtrado tomado para titulação, (mL) e  $N_{NaOH}$  é a concentração da solução de NaOH, em (Eq/L).

$$GA (mEq.) = \frac{V_{sp} \times N_{NaOH} \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (3.5)$$

### 3.3.4 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi baseada no método *DRIFT* (KOSMULSKI, 2009; COSTA et al., 2021). O método consiste no preparo de suspensões, constituídas de 50 mg de CA, adicionadas a 50 mL de solução de KCl (0,1 M). O pH dessas suspensões variou de 2 a 12 mediante o ajuste com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambos a 0,1 M.

As suspensões foram submetidas à agitação em mesa agitadora com rotação de 130 rpm, a temperatura de 28 °C por 24 h. Após essa etapa, o pH das soluções obtidas da drenagem das suspensões foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada previamente calibrado (BEL ENGINEERING PHS3BW). Posteriormente, plotou-se o gráfico da variação do pH ( $\Delta pH$ ) *versus* pH inicial das amostras, para a obtenção do valor do pH<sub>PCZ</sub>.

### 3.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho do CAC foi obtido utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo IRAffinity 1, com faixa de comprimento de onda entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho médio - MIR), e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A análise foi realizada pelo método KBr, empregando o acessório, e o resultado medido em Transmitância.

### 3.3.6 Difratometria de Raios-X

O difratograma de raios-x do carvão foi realizado em difratômetro PHILIPS ANALYTICAL X RAY, modelo X'PERT-MPD, com emissão de radiação monocromática  $K\alpha$  do cobre = 1,54056 Å. As condições de operação do difratômetro para as análises foram feitas em  $2\theta$ , nas condições de tensão e corrente iguais a 40 kV e 40 mA, respectivamente.

### 3.3.7 Área superficial específica

Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas para o CAC usando um analisador de área de superfície MICROMERITICS modelo TRISTAR II 3020 (Norcross, EUA) a fim de determinar a área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume e tamanho de poros pelo método de Brunauer – Emmett – Teller (BET). As amostras passaram por pré-tratamento (desgaseificação) a uma temperatura de 300 °C por três (3) horas. As isotermas de sorção/dessorção foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) a 77 K.

### 3.3.8 Análises térmicas

A termogravimetria (TG) do CAC foi realizada em analisador termogravimétrico TGA-51H da SHIMADZU (Tóquio, Japão), utilizando massa aproximada de 9 mg de amostra. Durante a análise a temperatura foi avaliada de 30 °C (temperatura ambiente) até 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de Nitrogênio, e vazão de 50 mL/min. O perfil de termodecomposição foi adquirido por um microcomputador acoplado ao instrumento, utilizando o software TA-60 WS da Shimadzu a uma taxa de um ponto a cada 0,5 s.

### 3.3.9 Morfologia

A morfologia do CAC foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura, TESCAN, modelo VEGA 3 com corrente de feixe de elétrons de 85-90  $\mu A$  e voltagem de aceleração de 10kV. A amostra foi metalizada com fina camada de Au/Pd para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens, em metalizadora QUORUM TECHNOLOGIES SC7620. A metalização foi realizada com uma corrente de 45 mA em 200 segundos, duas vezes recoberta.

## 3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em elermeyers de 250 mL com tampa de rosca, utilizando-se um banho orbital Dubnoff (DUBNOFF-157) com controle de temperatura e rotação de 130 rpm. Para a determinação da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e percentual de remoção  $R_e$  (%) de cada adsorbato, utilizaram-se as equações 3.6 e 3.7, respectivamente. Em que,  $C_0$  é a concentração inicial (mg/L) da solução e  $C_t$  a concentração no tempo t (mg/L).

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_{(t)}) \quad (3.6)$$

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C_{(t)}}{C_0} 100 \quad (3.7)$$

Após os ensaios, as soluções de ciprofloxacino (CIP) e norfloxacina (NOR) foram coletadas com auxílio de uma seringa acoplada a um filtro de membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ . As concentrações de CIP e NOR foram determinadas com o auxílio de uma curva de calibração construída em função da concentração da solução dos adsorbatos (eixo y) e das absorbâncias medidas (eixo x). As absorbâncias das soluções foram medidas em Espectrofotômetro UV/VISÍVEL (SHIMADZU UV-1800) em comprimento de onda de 270 e 273 nm, para CIP e NOR, respectivamente. Tais comprimentos de onda são descritos na literatura como de máxima absorção para essas substâncias e seus valores foram comprovados experimentalmente por intermédio de uma varredura espectral (190 a 800 nm).

### 3.4.1 Testes preliminares

Com o intuito de melhor operacionalizar os ensaios de adsorção, foram realizados testes preliminares buscando-se analisar os efeitos do pH da solução e da granulometria do CA na adsorção dos antibióticos (CIP e NOR).

#### 3.4.1.1 Efeito do pH

O efeito do pH da solução foi avaliado na adsorção de CIP e NOR em CAC. Soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) foram utilizadas para ajustar o pH nas faixas de 1,0 a 10,0, mantendo-se fixos: volume e a concentração de adsorbato (50 mL e 180 mg/L, respectivamente), a granulometria do CA (1,4 mm), o tempo de adsorção (240 min), a dosagem de CA (0,6 g/L) e a temperatura (30 °C).

#### 3.4.1.2 Efeito da granulometria do CA

Foram realizados testes para verificar o efeito da granulometria do CA no processo de adsorção a fim de se encontrar uma granulometria padrão de trabalho. Três diferentes granulometrias de CA foram testadas: 1,80 mm; 1,40 mm e 1,00 mm. Essas granulometrias foram baseadas em trabalhos da literatura (JJAGWE et al., 2021), e estão em conformidade com a granulometria de carvão ativado granular determinado pela ASTM D2862 – 16

(ASTM, 2022). Os testes de adsorção foram realizados em triplicata, mantendo-se fixos o volume e a concentração de adsorbato (50 mL e 180 mg/L, respectivamente), o tempo de adsorção (240 min), o pH da solução (5,0), a temperatura (30 °C) e a dosagem de adsorvente (0,6 g/L)

### 3.4.2 Planejamento de Box e Behnken

Os ensaios experimentais de adsorção de CIP e NOR em CAC foram realizados utilizando o planejamento de Box-Behnken (PBB). Mantendo-se constantes o volume e a temperatura da solução, bem como a granulometria e pH ideal identificado nos testes preliminares.

Foram realizadas 15 corridas experimentais, cujas variáveis de entrada estudadas, com seus respectivos valores reais e codificados, podem ser observadas na Tabela 3.2. A matriz de planejamento de ordem padronizada pode ser visualizada na Tabela 3.3, com a combinação de tratamentos necessários para um planejamento com três fatores. As variáveis de resposta analisadas foram: Re (%) e  $q_e$  (mg/g). O tratamento e a análise estatística foram efetuados por intermédio do software Statistica® 10.

Tabela 3.2 – Variáveis operacionais e níveis do Planejamento de Box-Behnken

Variáveis originais	Variáveis codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Tempo de contato (t)	X <sub>1</sub>	(min.)	180	240	300
Concentração de adsorbato (Cant)	X <sub>2</sub>	(mg/L)	30	180	330
Dosagem de adsorvente (Ccac)	X <sub>3</sub>	(g/L)	0,4	0,6	0,8

Esses limites operacionais do planejamento de Box-Behnken foram escolhidos com base em estudos similares preditos na literatura para a adsorção de outros contaminantes emergentes em CA obtido de biomassa agroindustrial (ZHANG et al., 2017; GUO e WANG, 2023). Além disso, os testes preliminares permitiram obter condições e parâmetros estáveis para o bom funcionamento dos experimentos de adsorção em batelada, exercendo influência nos níveis propostos de tempo de contato, concentração de adsorbato e dosagem de adsorvente utilizados no planejamento experimental.

Tabela 3.3 – Matriz de planejamento de ordem padronizada

Ensaio	Fatores		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Uma regressão linear múltipla foi utilizada para determinar a relação matemática entre as variáveis operacionais e as variáveis de resposta, de acordo com a Equação 3.8, onde  $\hat{Y}$  corresponde a cada uma das variáveis de resposta (variáveis dependentes),  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  os níveis codificados das variáveis independentes (variáveis de entrada),  $\beta_0$  é a constante, intercepto, e  $\beta_1$  a  $\beta_9$  são os coeficientes de regressão linear, quadrático e de interação entre os termos (MONTGOMERY, 2017).

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3 \quad (3.8)$$

A verificação da qualidade dos modelos propostos baseou-se no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) gerado pela análise de variância (ANOVA) e na análise dos resíduos (independência, normalidade, homogeneidade da variância dos resíduos). O tratamento e a análise estatística foram realizados utilizando Statistica® 10 (STATSOFT) com nível de significância  $\alpha = 0,05$

### 3.4.3 Otimização simultânea (Função Desejabilidade)

A determinação da condição ótima de adsorção foi realizada utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e a Função Desejabilidade (DERRINGER e SUICH, 1980).

A MSR se caracteriza pela análise e interpretação de cada uma das respostas estudadas por meio de gráficos de superfície, e a função desejabilidade global busca avaliar a combinação de variáveis de entrada para otimizar simultaneamente múltiplas respostas.

As variáveis de Resposta do processo de adsorção [Remoção (%) e Capacidade de Adsorção ( $q_e$ )] foram otimizadas de acordo com a Função Desejabilidade. As condições desejáveis para esse estudo são: maior Re (%) e maior  $q_e$  (mg/g). Essa otimização simultânea inclui três etapas básicas:

- 1- Definição dos valores 0; 0,5 e 1 que correspondam a valores indesejável, meio termo e desejável, respectivamente para as respostas individuais ( $d_i$ ), no caso Rendimento e Capacidade de Adsorção;
- 2- Aplicação de condição à resposta que correspondam a diferentes resultados de otimização (o comportamento da função é direcionado se a resposta individual deve ser maximizada ou minimizada);
- 3- Construção da função desejabilidade global D por intermédio da união das funções individuais.

Após determinar a condição ótima por meio da função de desejabilidade, foram realizados três ensaios experimentais de adsorção, utilizando as condições operacionais estabelecidas pela função. O objetivo era validar a técnica de otimização, demonstrando experimentalmente que as condições operacionais previstas e suas respectivas respostas podem, de fato, ser reproduzidas no ambiente experimental. Com a validação concluída, os ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram realizados sob as condições otimizadas.

### 3.5 ENSAIOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

#### 3.5.1 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em diferentes tempos de contato: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min., em condições operacionais previstas pela função desejabilidade e testes preliminares, a saber: granulometria do CAC, pH da solução e Concentração do antibiótico, mantidos sob agitação na temperatura de 28°C. De posse dos dados experimentais, plotou-se a curva da capacidade de adsorção ( $q_e$ , mg/L) versus tempo ( $t$ , min.), para realizar o ajuste dos modelos cinéticos, conforme apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Modelos cinéticos e de transferência de massa de adsorção

Modelo	Equação	Referência
PPO	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	Lagergren (1898)
PSO	$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 q_e t}{(1 + k_2 q_e t)}$	Ho e Mckay (2004)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	Allen e Scaife (1966)
Tempo de meia-vida (PSO)	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e}$	Ho, Ng e Mckay (2000)
Taxa de adsorção inicial (PSO)	$h = k_2 q_e^2$	
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C_d$	Weber e Morris (1963)
Difusão de Boyd	$B_t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t))$ $B_t = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2$	Boyd et al. (1947)
Difusão de massa externa	$\frac{dC_s}{dt} = \frac{VK_{TM}}{mq_m k_L} [1 + k_L C_s]^2 [C_{(t)} - C_s]$	Puranik et al. (1999)

Além disso, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963), o de difusão de Boyd et al. (1947) e o de resistência externa a transferência de massa (EMTR) (PURANIK et al., 1999) foram usados para investigar os mecanismos de transferência de massa de CIP e NOR em CAC.

### 3.5.2 Isoterma de adsorção

Na investigação do equilíbrio de adsorção variou-se a concentração inicial de cada fármaco em 2, 8, 15, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 330 mg/L, durante 24h (tempo acima do necessário para garantir o equilíbrio termodinâmico, segundo a cinética de adsorção). As demais condições operacionais como granulometria, pH e dosagem do CAC, foram determinadas nos estudos preliminares e de otimização. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 28, 35 e 45 °C. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, (Tabela 3.5) foram ajustados aos dados experimentais relacionando a concentração do soluto ( $C_e$ , mg/L) pela quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ , mg/g).

Tabela 3.5 – Modelos de isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Langmuir (1918)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Freundlich (1906)
Sips	$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}}$	Sips (1948)

### 3.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

Para o estudo termodinâmico das isotermas de equilíbrio, obtidas em diferentes temperaturas (28, 35 e 45 °C), foram utilizados os parâmetros  $\Delta G$ , bem como  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , obtidos pelo ajuste não linear da equação de van't Hoff. O cálculo correto da constante de equilíbrio de adsorção ( $K_e^0$ ) deve ser realizado em função da constante de equilíbrio ( $K_x$ ), obtido diretamente do ajuste da isoterma, sendo realizada as devidas considerações para sua adimensionalização. As equações citadas são mostradas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Equação	Utilização
$K_e^0 = e^{\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)}$	Determinar $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ a partir de valores de $K_e^0$ em função da Temperatura
$K_e^0 = \frac{K_x 1000 M_a C^\theta}{\gamma}$	Calcular $K_e^0$ quando $K_x$ for expresso em [L/mg]
$K_e^0 = \frac{1}{\gamma} \sqrt[n]{K_x} \frac{1000 M_a C^\theta}{\gamma}$	Calcular $K_e^0$ quando $K_x$ for expresso em [(L/mg) <sup>1/n</sup> ]
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	Determinar $\Delta G^\circ$ em função $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$

### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos e de equilíbrio foram realizados nos *softwares* OriginPro 8 (OriginLab) e Statística 10.0, por análise de regressão não linear. Para avaliação estatística dos ajustes matemáticos, utilizaram-se as seguintes estatísticas: coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajus}$ ), raiz do erro quadrado médio (RMSE) e o critério de informação de Akaike corrigido (AICc), estas são representadas pelas Equações 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 respectivamente (TSAI e JUANG, 2000; HO, 2004; MAIA et al, 2019). A análise da amplitude dos resíduos (AR) também foi utilizada como parâmetro (MONTGOMERY, 2017).

$$R^2 = \left[ \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,pred})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right] \quad (3.9)$$

$$R_{ajus}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{n - 1}{p - 1} \quad (3.10)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_i^n \frac{(q_{i,exp.} - q_{i,pred.})^2}{N}} \quad (3.11)$$

$$AICc = n \ln \sum_i^n \left[ \frac{(q_{i,exp.} - q_{i,pred.})^2}{n} \right] + 2(p + 1) + \frac{2(p + 1)(p + 2)}{n - p - 2} \quad (3.12)$$

Onde  $n$  é o número de experimentos realizados,  $p$  é o número de parâmetros do modelo matemático ajustado,  $q_{i,pred.}$  é o valor de  $q$  (capacidade de adsorção, em mg/g) predito pelo modelo matemático ajustado e  $\bar{q}_{i,pred}$  é a média desses valores;  $q_{i,exp.}$  é o valor observado experimentalmente e  $\bar{q}_{i,exp}$  é a média dos valores de  $q$  obtidos experimentalmente.

### 3.8 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO

Os ensaios de regeneração do CAC saturado com CIP e NOR foram realizados de acordo com a metodologia adaptada de Wang et al. (2017), utilizando o método de dessorção de NaOH (0,25 mol/L) e HCl (0,25 mol/L). Inicialmente, CIP e NOR foram adsorvidos no CAC sob condições experimentais preditos pelo planejamento de Box-Behnken e pela cinética de adsorção. O objetivo era garantir que os sítios ativos do CAC estivessem totalmente ocupados antes do início dos ensaios de regeneração.

As amostras de CAC saturadas com CIP e NOR foram adicionadas separadamente em béqueres contendo 1000 mL de NaOH 0,25 mol/L e 1000mL de HCl 0,25 mol/L para dessorção de CIP e NOR. A mistura foi mantida sob agitação a velocidade de 125 rpm à temperatura ambiente.

Após a dessorção, os carvões ativados foram então separados da solução de NaOH,e HCl, lavado com água destilada, secos em estufa a 105°C durante 24h e submetidos novamente ao ciclo de adsorção em condições preditas pelo planejamento de Box-Behnken A porcentagem de remoção de CIP e NOR foi então calculada. O ciclo de adsorção e dessorção foi repetido quatro vezes para avaliar a eficiência do CAC.

## CAPÍTULO 4

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

##### 4.1.1 Rendimento, Umidade e Teor de Cinzas

O Rendimento, umidade e cinzas do CAC estão apresentados na Tabela 4.1. O rendimento de 50,22% está dentro da faixa apresentada na literatura para rendimento de CA obtido por ativação com  $H_3PO_4$  (42,15 a 56,25%) e em temperaturas próximas a 600 °C (PRAHAS et al., 2008). Comparando esse resultado com biomassas residuais amazônicas como endocarpo do murumuru, ouriço da castanha do Pará e caroços de açaí, cujos rendimentos foram respectivamente, 40,81% (COSTA et al., 2021), 34,7% (CARMONA et al., 2017) e 55,00% (SILVA et al., 2021), os resultados mostram-se ainda mais relevante, indicando que as cascas de cupuaçu, utilizada no presente estudo como percussores do CAC, são excelentes biomassas carbonáceas

Tabela 4.1 – Rendimento, umidade e teor de cinzas do CAC

Análises (%)	Resultados $\pm$ desvio padrão
Rendimento	50,22 $\pm$ 0,041
Umidade	4,81 $\pm$ 0,005
Teor de Cinzas	4,27 $\pm$ 0,021

O baixo valor de umidade quantificado (4,81%) é um bom indicativo de que o processo de carbonização ocorreu de maneira eficiente. O excesso de umidade em CA pode condicionar o processo de adsorção com a ocupação dos poros do CA por moléculas de água ao invés das moléculas de adsorbato e/ou dificultar a interação poro-adsorbato (SILVA, 2009; LAM et al., 2017). Além disso, a umidade quantificada no CAC foi próximo ao descrito na ASTM D2867 – 23 para Carvão Ativado Granular com essas características (4,9% de umidade).

Com relação ao teor de cinzas, baixo valor foi identificado para o CA produzido a partir da casca do cupuaçu, o que é totalmente desejável. Um alto teor de cinza (> 12%) implica na diminuição da resistência mecânica do sólido carbonáceo e da capacidade de adsorção (ÇEÇEN, 2014; LAM et al., 2017). Ademais, a depender da solução em que o

carvão ativado for imerso, a solubilização das cinzas pode alterar o pH do meio e promover reações indesejáveis (QURESHI et al., 2008; YAKOUT et al., 2013).

#### 4.1.2 Grupos funcionais de superfície, pH<sub>pcz</sub> e pH de superfície

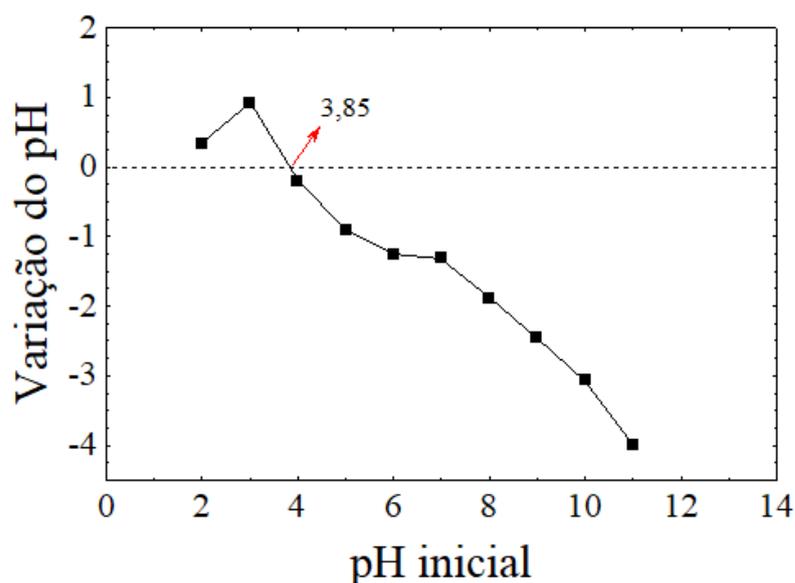
Os grupos funcionais de superfície identificados e quantificados no CA segundo o método de Boehm estão expressos na Tabela 4.2. Devido ao processo de ativação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, maiores grupos ácidos foram quantificados (3,982 mg Eq/g) em comparação aos básicos (0,092 mg Eq/g). A basicidade dos carvões ativados é associada à presença de grupos alifáticos, como quinonas, bem como a ressonância dos elétrons presentes em compostos aromáticos, enquanto a acidez nos CAs é atribuída a presença de grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (COSTA et al., 2021).

Tabela 4.2 – Grupos funcionais de superfícies quantificados no CAC

<b>Grupos Funcionais</b>	<b>Teores (mEq/g)</b>
Carboxílico (–COOH)	1,318
Fenólico (–OH)	1,953
Lactona (–COOR)	0,711
Total Grupos Ácidos	3,982
Total Grupos Básicos	0,092

Nos grupos funcionais ácidos, os grupos fenólicos estão em maior concentração do que os grupos carboxílicos e lactonas. Os grupos fenólicos e lactonas são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos do que os grupos ácidos carboxílicos (LIU et al., 2007). Comportamentos similares foram reportados por Neme et al. (2022), indicando que no processo de ativação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, grupos fosfatos são introduzidos na cadeia molecular da biomassa promovendo interações moleculares, ocasionando em um caráter ácido do CA obtido.

O valor de pH de superfície de 2,1 e de pH<sub>pcz</sub> igual a 3,85 (Figura 4.1) ratificam a acidez do CAC, principalmente devido a maior presença de grupos funcionais ácidos em comparação aos básicos (Tabela 4.2). O valor de pH<sub>pcz</sub> encontrado para o CA obtido neste estudo é similar a de outros CAs ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cujos precursores também foram biomassas da região amazônica, como por exemplo, o CA tendo como precursores a casca da Castanha do Pará e o caroço do açaí, cujos valores de pH<sub>pcz</sub> foram, respectivamente, 3,9 e 3,6 (SOUZA et al., 2019).

Figura 4.1 – Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) do CAC

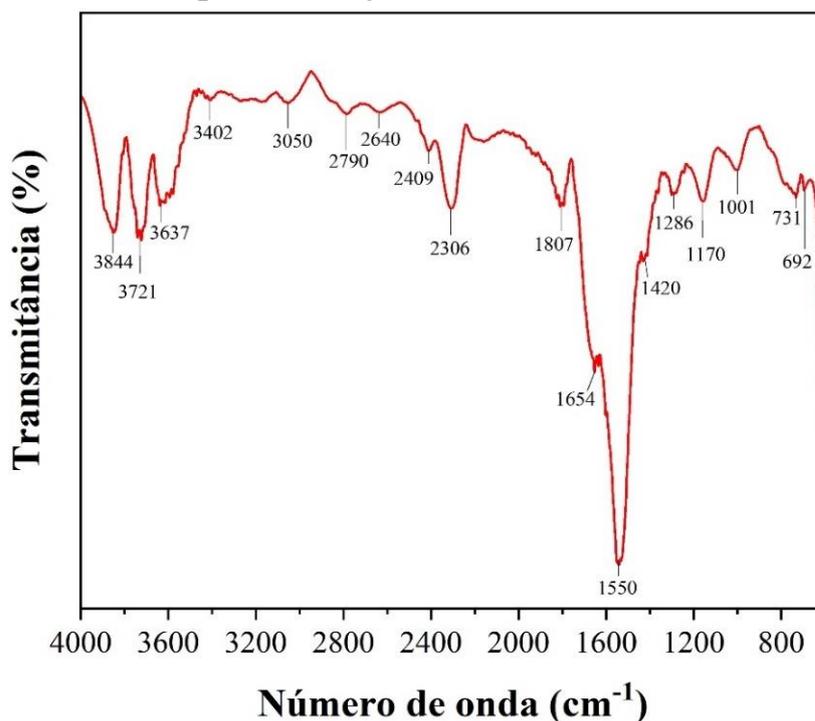
O valor de pH<sub>pcz</sub> indica o valor de pH no qual o CAC apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (MORENO-CASTILLA, 2004). O conhecimento do PCZ permite prever a carga superficial do adsorvente de acordo com o pH da solução. Para valores de pH da solução maiores do que o pH<sub>pcz</sub>, a superfície do CA é predominantemente negativa (caráter básico) e, portanto, o CA terá afinidade para interagir com espécies catiônicas, enquanto para valores de pH da solução menores do que o pH<sub>pcz</sub>, o CA terá afinidade para interagir com espécies aniônicas, pois a sua superfície é carregada predominantemente com cargas positivas (ALYASIRI et al., 2023).

Esse parâmetro é de suma importância para o estudo de adsorção, pois influencia diretamente na interação dos íons dos adsorbatos com as cargas dos adsorventes, permitindo prever as possíveis interações eletrostáticas (repulsão ou atração), de forma que o valor do pH da solução pode favorecer ou não o processo adsorptivo.

#### 4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro do FTIR para o CAC com bandas de absorção no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  está apresentado na Figura 4.2 e foi obtido com a intenção de auxiliar na identificação dos grupos funcionais de superfície presentes no carvão ativado.

Figura 4.2 – Espectro de FTIR do CAC



O espectro apresenta bandas com números de onda em 3844 cm<sup>-1</sup> e 3721 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a moléculas de água fisisorvidas, conforme observado por Zubir e Zaini (2020). Além disso, as bandas de absorção com números de onda de 3637 cm<sup>-1</sup>, 3402 cm<sup>-1</sup>, 3050 cm<sup>-1</sup> e 2790 cm<sup>-1</sup> correspondem a grupos OH, especialmente OH livre (3637 cm<sup>-1</sup>), OH associado, em fenóis, que participam de ligações intramoleculares (3402 cm<sup>-1</sup>) e OH que participam de ligação de hidrogênio intramolecular com C=O (3050 cm<sup>-1</sup> e 2790 cm<sup>-1</sup>), cujas interações são típicas em ácidos carboxílicos (WAGHMARE et al., 2023; CHATIR et al., 2023).

Bandas entre 2306 cm<sup>-1</sup> a 2640 cm<sup>-1</sup> são relatadas na literatura como pertencentes a grupos OH presentes em ácido carboxílico (Re et al., 2012), enquanto a banda de 1807 cm<sup>-1</sup> é associada ao grupo carbonila (FONTOURA et al., 2022), sugerindo a presença de ácidos carboxílicos e lactonas, ratificando a análise de grupos funcionais de superfície. A banda de absorção mais intensa (número de onda igual a 1550 cm<sup>-1</sup>) e a banda com número de onda em 1654 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a grupos C=C presentes em anel aromático, indicando a presença de compostos fenólicos, além da estrutura grafítica do CAC (SOUZA et al., 2019; NEME et al., 2022; OFGEA et al., 2022).

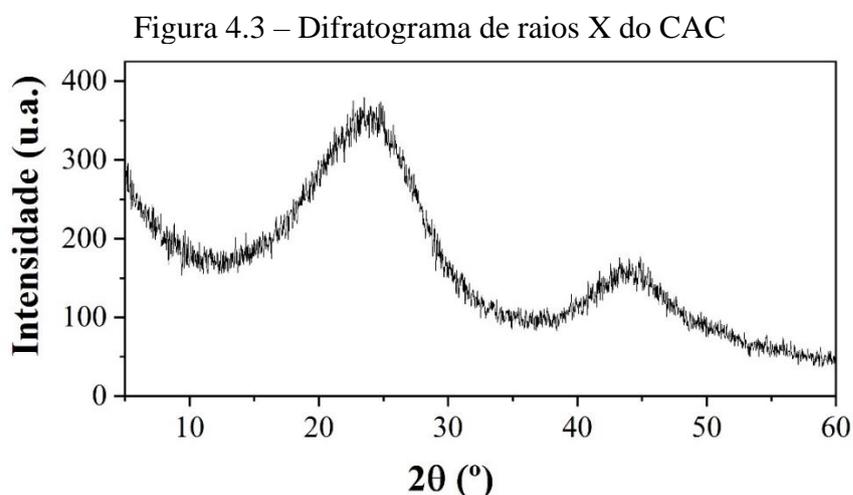
Ademais, as bandas em 1420 cm<sup>-1</sup> e 1286 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao grupo C-O de ácido carboxílico devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O (PEREIRA et al., 2014; EL FARISSI et al., 2023). A banda em 1170 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao alongamento P=O ligado a hidrogênio e as vibrações de alongamento

O-C em P-O-C aromático; e a banda em  $1001\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento do grupo P-O-C (alifático), ao alongamento assimétrico P-O-C (aromático), a flexão P-OH, ao alongamento assimétrico P-O-P em polifosfatos e alongamento simétrico de  $\text{PO}_2$  e  $\text{PO}_3$  em complexos fosfato-carbono. Estes grupos funcionais são presumivelmente derivados do processo de ativação do carvão com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (PUZIY et al., 2002; SILVA et al., 2021).

Por fim, as bandas com número de onda em  $731\text{ cm}^{-1}$  e  $692\text{ cm}^{-1}$ , são indicativas de deformação fora do plano do grupo C-H em anéis benzênicos substituídos, sugerindo a presença de grupos fenólicos (MAHMOOD et al., 2017). Portanto, os resultados da espectroscopia na região do infravermelho indicam a maior presença de grupos ácidos no CAC, ratificando a análise de grupos funcionais.

#### 4.1.4 Difratomia de Raios X (DRX)

O difratograma de Raios X obtido do CAC é apresentado na Figura 4.3. A análise da figura apresenta duas reflexões amplas e difusas, de intensidades diferentes, em aproximadamente  $2\theta=24^\circ$  e  $2\theta=44^\circ$ , os quais podem ser atribuídos a característica amorfa do CAC.



De fato, os carvões ativados, de uma forma geral, são constituídos de materiais grafiticos e as reflexões amplas ocorrem devido a formação de estruturas desordenadas de carbono (LAZZARINI et al., 2016). Normalmente, tais regiões amplas são identificadas em uma mesma faixa angular, independente do precursor e dos agentes ativadores utilizados no processo produtivo (COSTA et al., 2021; SOUZA et al., 2019).

#### 4.1.5 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica, do volume total e diâmetro dos poros do CAC foi realizada pelos métodos de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, utilizando as isotermas de BET. Os valores obtidos de S<sub>BET</sub>, V<sub>poros</sub> e Dp para o CAC foram, respectivamente de 1335,66 m<sup>2</sup>/g, 0,753 cm<sup>3</sup>/g e 2,206 nm e encontram-se no intervalo de área superficial (589 – 1651,31 m<sup>2</sup>/g) e volume total de poros (0,280 – 1,220 cm<sup>3</sup>/g), de outros carvões, também ativados quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e utilizando biomassa como material precursor, conforme apresenta a Tabela 4.3.

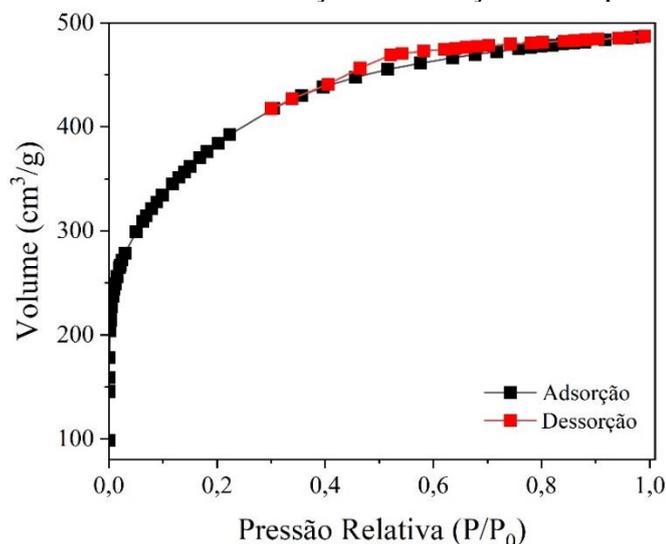
Tabela 4.3 – Comparação do CAC com outros carvões ativados quimicamente e oriundos de outras biomassas.

Precursor	Ativador químico	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	Autor
Casca do cupuaçu	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1335,66	0,753	2,206	Este estudo
Casca da Castanha-do-Pará	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1651,31	1,194	-	Souza et al. (2019)
Caroço de açaí	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	990,81	0,722	-	Souza et al. (2019)
Casca do coco verde	KOH	1005,77	0,653	-	DasSharma et al. (2020)
Fibra de estigma do milho	KOH	11	0,010	563,2	Mbarki et al. (2022)
Fibra de estigma do milho	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	589	0,280	10,2	Mbarki et al. (2022)
Fibra de estigma do milho	ZnCl <sub>2</sub>	389	0,180	15,4	Mbarki et al. (2022)
Endocarpo do murumuru	ZnCl <sub>2</sub>	271,18	0,108	0,436	Costa et al. (2021)
Casca de Esteva	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1210	0,750	2,730	El Farissi et al. (2023)
Casca de macadamia	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1190	1,220	-	Harabi et al. (2024)

A isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> do CAC é apresentado na Figura 4.4. De acordo com a classificação da IUPAC (1985), atualizada por Thommes et al. (2015), a isoterma pode ser classificada como do Tipo I (b). Esse tipo de isoterma exibe uma concavidade em relação ao eixo da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) e a quantidade adsorvida tende a se estabilizar em um valor limite. Geralmente, isso indica a formação de uma única monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente. Observa-se ainda na Figura 4.4 que, para baixos

valores de pressão relativa ( $P/P_0 \approx 0,05$ ), o volume do gás adsorvido não inicia de zero. Esse “salto” de volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas sugere a presença de microporos (GREEG e SING, 1982; SOUZA et al., 2019).

Figura 4.4 – Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  para o CAC



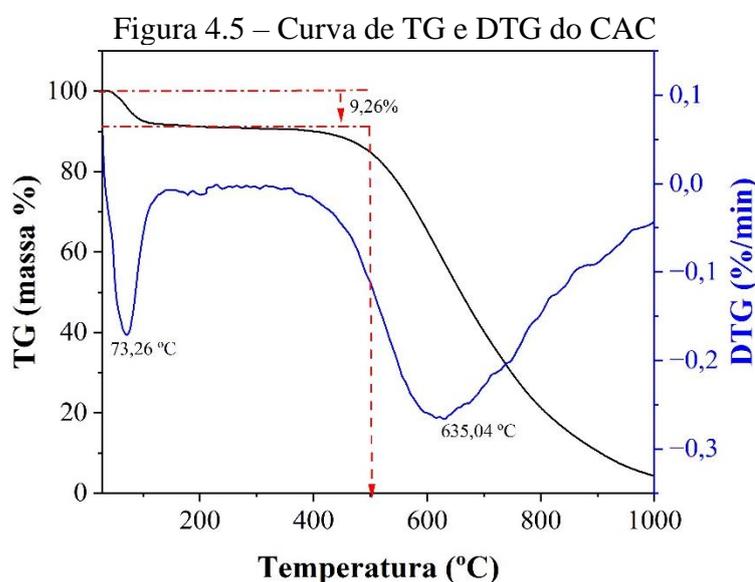
O  $D_p$  encontrado para o CAC ( $\sim 2,2$  nm), também sugere a classificação da isoterma como do Tipo I (b), conforme Thommes et al. (2015). Essas isotermas são comuns em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ( $< \sim 2,5$  nm). Na Figura 4.4, observa-se ainda que, após o preenchimento da monocamada, as curvas de dessorção apresentam um aumento sutil na região mesoporosa, indicando um pequeno loop de histerese do tipo H4, característicos de poros com formato de fendas (BARDESTANI et al., 2019).

A alta área superficial específica e o significativo volume de poros do CAC (ambos obtidos pelo método de adsorção/dessorção de  $N_2$ , utilizando a isoterma de BET), juntamente com a possível presença de volume elevado de microporos e mesoporos estreitos (observados pela característica da isoterma) podem estar relacionados a utilização de  $H_3PO_4$  como agente ativador. Segundo Sych et al. (2012) e Tareq et al. (2019) o  $H_3PO_4$  atua como um catalisador ácido, promovendo a ruptura de ligações no precursor, a formação de ligações cruzadas via ciclização e reações de condensação. Além disso, o ácido fosfórico também pode combinar-se com espécies orgânicas para formar pontes de fosfato e de polifosfatos. A presença desses grupos fosfatos origina um processo de expansão da estrutura, deixando a matriz em um estado ampliado com uma estrutura de poros acessíveis, justificando o grande volume de

poros e alta área superficial específica do CAC em comparação com outros agentes ativadores químicos, conforme observado na Tabela 4.3.

#### 4.1.6 Análises térmicas

A Figura 4.5 apresenta a curva de análise termogravimétrica (TG) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) do CAC. O primeiro evento de perda de massa ( $\sim 9,26\%$ ) foi identificado na curva de TG no intervalo aproximado de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pode estar relacionado a perda de moléculas de água fisisorvidas na superfície do carvão, conforme reporta Yadav et al. (2021).



Após o alcance da Temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , até aproximadamente  $500^{\circ}\text{C}$ , pouca variação de massa foi identificada. Essa análise indica a ausência dos principais componentes estruturais da casca do cupuaçú devido ao processo de carbonização, a saber, hemicelulose, celulose e lignina, uma vez que suas temperaturas de degradação ocorrem, para a hemicelulose e celulose no intervalo de  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para lignina entre  $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (REIS et al., 2019; AZAR et al., 2023). Nesse contexto pode-se afirmar que o CAC é estável termicamente até a  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O segundo evento de perda de massa inicia-se a partir de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e corresponde a degradação e volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos como alcatrão e grupos de superfícies oxigenados, até a completa carbonização (NGUYEN et al., 2022). A temperatura que corresponde a taxa máxima de oxidação do CAC foi identificada em  $\sim 635\text{ }^{\circ}\text{C}$  e está próxima a de outros carvões ativados oriundos de biomassa lignocelulósica e

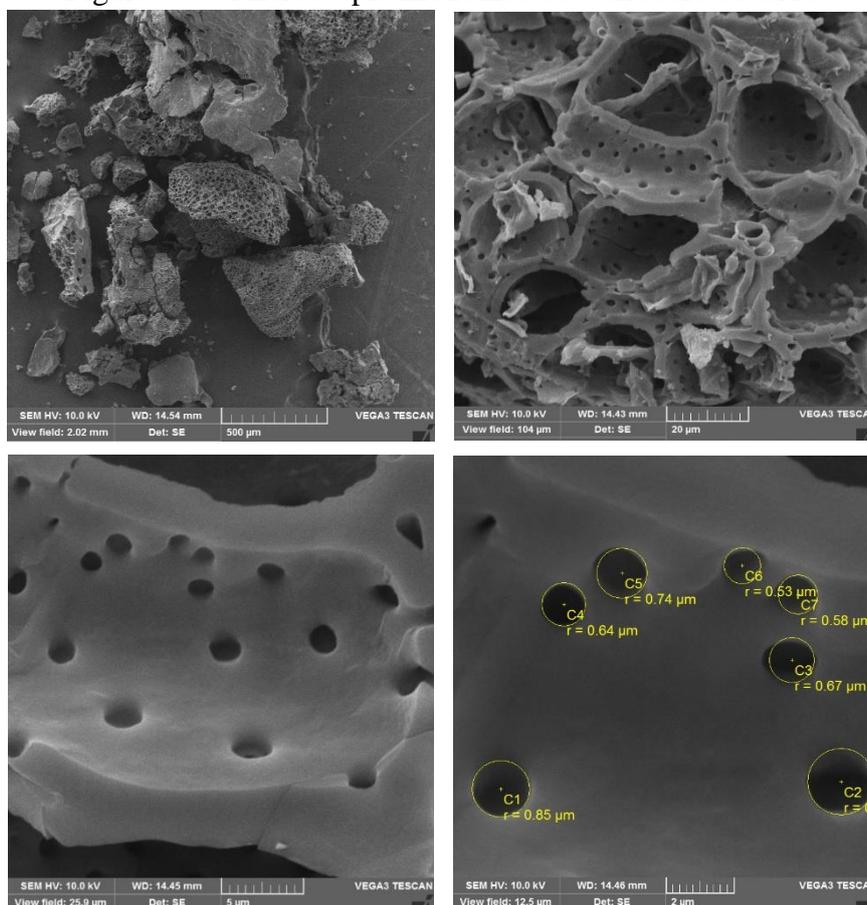
ativados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em condições similares, a saber:  $613\text{ }^\circ\text{C}$  para o CA obtido da inflorescência do sabugueiro (DABROWSKA et al., 2023);  $\sim 675\text{ }^\circ\text{C}$  para o CA obtido do bagaço da cana de açúcar (LIOU, 2010) e  $617\text{ }^\circ\text{C}$  para o CA obtido da casca do coco (HIGAI et al., 2021).

#### 4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura para o CAC estão apresentadas nas Figuras 4.6. O carvão ativado exibe claramente uma estrutura porosa com textura densa e irregular (Figura 4.6a). Além disso uma estrutura tubular em partes do carvão, também foi visualizada (Figura 4.6b), indicando uma possível preservação da anatomia do tecido celular do precursor após ativação e carbonização, conforme preconiza Hu et al. (2017).

Poros com características esféricas foram identificados (Figura 4.6c) com diâmetro variando de  $0,53$  a  $0,85\text{ }\mu\text{m}$  (Figura 4.6d). Essas características do CAC podem facilitar a transferência de massa do adsorbato para o adsorvente, uma vez que as moléculas de adsorbato podem facilmente alcançar o interior da estrutura, facilitando a adsorção nas estruturas internas (MOPOUNG e DEJANG, 2021).

Figura 4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura do CAC



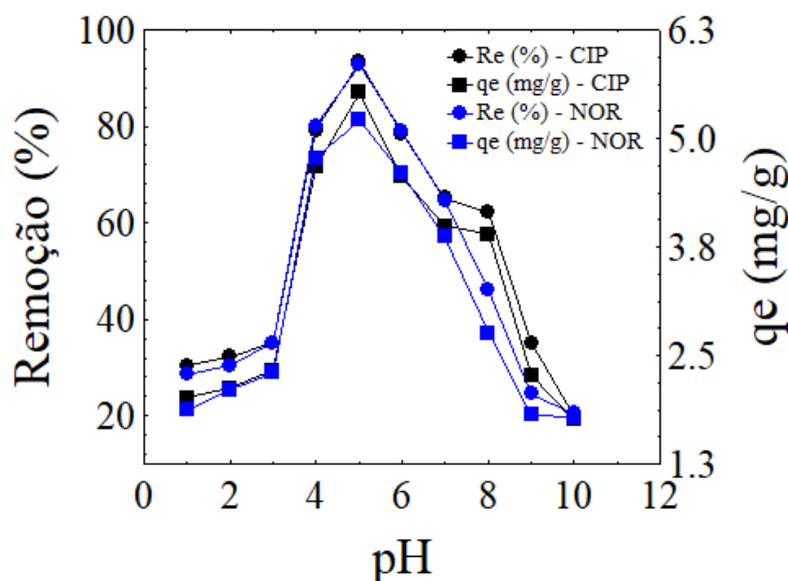
## 4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Testes preliminares

#### 4.2.1.1 Influência do pH

O pH da solução é um dos principais parâmetros influenciadores do processo adsorptivo. A escolha do pH de forma indevida pode modificar tanto as cargas superficiais da superfície do CA, quanto promover a dissociação do adsorbato em espécies aniônicas e/ou catiônicas e prejudicar eventuais interações eletrostáticas entre ambos. A Figura 4.7 apresenta a remoção e capacidade de adsorção de Ciprofloxacino e Norfloxacino por CAC função das modificações propositas do pH.

Figura 4.7 – Efeito do pH nos sistemas de adsorção CAC-CIP e CAC-NOR



As propriedades de adsorção do CAC ( $q_e$  e  $Re$ ) apresentaram comportamentos similares para ambos os antibióticos utilizados neste estudo. Maiores valores de  $Re$  (%) e  $q_e$  (mg/g) foram encontrados em pH de solução variando de 4,0 a 6,0 conforme observado na Figura 4.7. Nessa região, a remoção de CIP e NOR variou de ~ 80% (pH = 4,0), atingindo seu máximo em ~ 93% (pH = 5,0), retornando para 80% em pH = 6,0. A capacidade de adsorção também apresentou esse mesmo comportamento com variações de ~ 4,7; 5,4 e 4,6 mg/g em pH igual a 4,0; 5,0 e 6,0 respectivamente.

O CIP e o NOR são compostos zwitteriônicos conforme apresenta a Figura 4.8 e 4.9 (CIP:  $pK_{a1} = 6,1$  e  $pK_{a2} = 8,7$ ; NOR:  $pK_{a1} = 6,1$  e  $pK_{a2} = 8,3$ ) e quando dissociados, a depender

do pH da solução, são também encontrados em suas formas, catiônica ou aniônica (ASHIQ et al., 2021). Quando dissociado o ciprofloxacino é encontrado na forma catiônica (com o grupo amina protonado) em  $\text{pH} < 6,1$ , e na forma aniônica (com a desprotonação do ácido carboxílico) em  $\text{pH} > 8,7$ . Por sua vez, o norfloxacino é predominante catiônico em  $\text{pH} < 6,1$  e aniônico em  $\text{pH} > 8,3$ .

Figura 4.8 – Representação da especiação química do CIP em função do pH

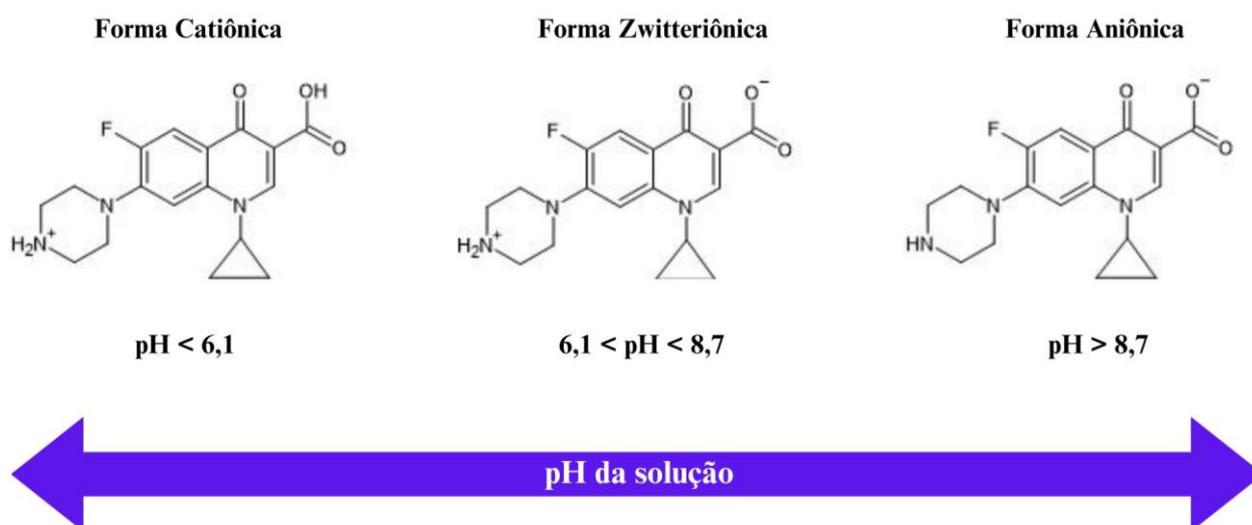
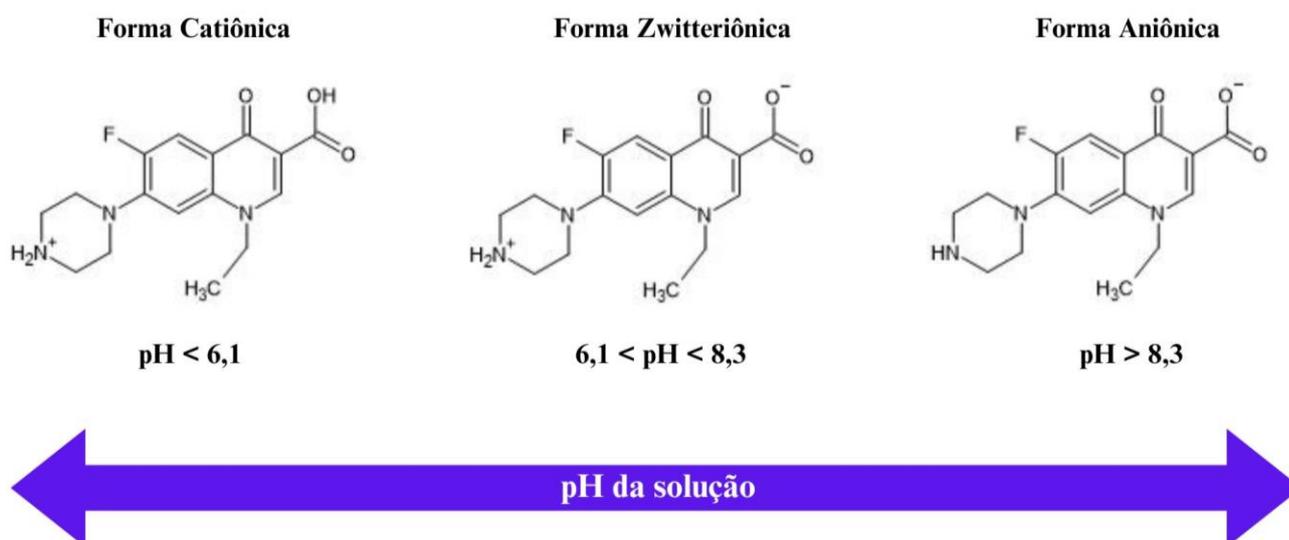
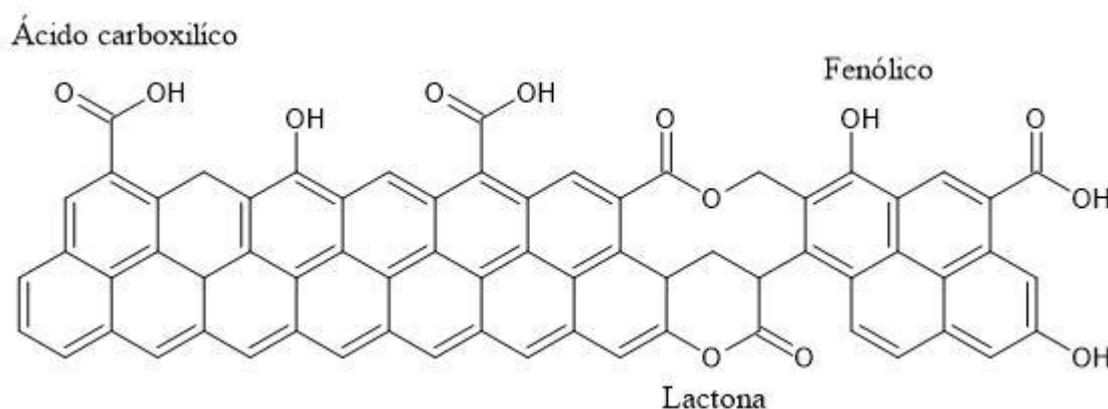


Figura 4.9 – Representação da especiação química do NOR em função do pH



Como o CAC, por sua vez, apresenta em grande parte, grupos ácidos em sua superfície (Figura 4.10) a modificação do pH da solução também proporciona modificações químicas nos grupos funcionais, alterando suas cargas e facilitando o fenômeno adsorptivo, uma vez que as espécies de CIP e NOR, aniônicas ou catiônicas, ou até mesmo os antibióticos em suas formas eletricamente neutras podem interagir eletrostaticamente com os grupos funcionais.

Figura 4.10 – Representação dos grupos funcionais ácidos presentes no CAC



Em solução cujo pH for menor do que o  $pH_{pcz}$ , cargas positivas se formam na superfície do CAC devido à protonação dos grupos básicos e protonação da carbonila presente nos ácidos carboxílicos. Assim, como o CAC possui um  $pH_{pcz} = 3,85$ , em solução cujo pH for menor do que o  $pH_{pcz}$ , o carvão possuirá um caráter ácido, com afinidade para espécies aniônicas. Segundo Guilarduci et al. (2006) fenólicos e lactonas se hidrolisam em pH próximos a 10 e 7,0, respectivamente. Portanto, os ácidos carboxílicos presentes no CAC são os grupos funcionais que provavelmente sofrem modificações químicas e consequentemente influenciam nas cargas superficiais do CAC.

Em solução cujo pH é maior o que o  $pH_{pcz}$ , cargas negativas se formam na superfície do CAC devido a desprotonação do ácido carboxílico, que segundo Martínez et al. (2023b) ocorre em pH próximos a 4,0, seguido pela desprotonação da lactona e fenólicos. Assim, a superfície do CAC terá um caráter básico e, portanto, afinidade para espécies catiônicas.

Nesse contexto, a região de pH 4,0 a 6,0 é extremamente favorável para as interações eletrostáticas entre os íons de CIP e NOR e as cargas superficiais do CAC, pois nessa condição as moléculas de CIP e NOR estão predominantemente em suas formas catiônicas (com o grupo amina protonado), e os grupos carboxilas presentes no CAC estão desprotonados. Essa condição promove uma interação eletrostática entre os grupos funcionais, corroborando com os resultados mostrados na Figura 4.7, onde os maiores valores de  $Re$  (%) e  $q_e$  (mg/g) foram encontrados na faixa de pH de 4,0 a 6,0 com valor máximo em pH 5,0.

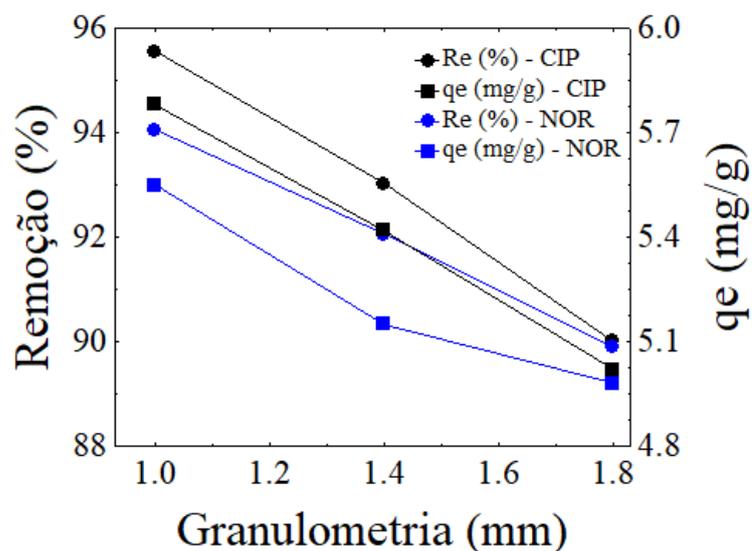
Em pH de solução  $< 3,85$  (pH<sub>pzc</sub> do CAC) a superfície do CAC está carregada positivamente e, como nessa condição de pH o CIP e NOR estão predominantemente em sua forma catiônica, ocorre uma repulsão eletrostática entre os grupos funcionais protonados do CAC e o grupo amina protonado dos antibióticos. Este comportamento consubstancia a análise da Figura 4.7 em regiões de pH 1,0 a 3,0, cujos valores de  $R_e$  (%) e  $q_e$  (mg/g) dos antibióticos em CAC foram menores que 35% e 2,8 mg/g, respectivamente. Na faixa de pH de 6,1 a 8,3, ambos os antibióticos estão em sua forma zwitteriônica, isto é, eletricamente neutras e, portanto, o processo de interação eletrostática não está em sua máxima capacidade. Nessa condição, o processo de remoção variou de ~20 a 80%.

Na região de 8,3 a 8,7 o CIP encontra-se na forma zwitteriônica, o NOR na forma aniônica e a superfície do CAC carregada negativamente. Nessa situação ocorre uma repulsão eletrostática entre a forma aniônica do NOR e o CAC e uma afinidade parcial do CAC com o CIP, que está na forma zwitteriônica. Este comportamento foi observado na Figura 4.7, onde o CIP apresentou nessa condição de pH, melhores valores de  $R_e$  e  $q_e$  do que o NOR. A partir do pH 8,7 o CIP e o NOR estão nas suas formas aniônicas e como a carga superficial do CAC é negativa, não há interação eletrostática e, portanto, baixos valores de  $R_e$  e  $q_e$  foram quantificados.

#### 4.2.1.2 Influência da granulometria

A granulometria do CA é um parâmetro importante e que deve ser considerado nos estudos de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). O CAC foi avaliado em três granulometrias específicas (1,0; 1,4 e 1,8 mm) e a porcentagem de remoção e capacidade de adsorção foram as respostas utilizadas para a tomada de decisão. A Figura 4.11 apresenta os resultados de adsorção em função da granulometria de CAC utilizada.

Figura 4.11 – Efeito da granulometria nas propriedades de adsorção dos sistemas CAC-CIP e CAC-NOR



Observa-se na Figura 4.11 que os melhores resultados de Re (%) e  $q_e$  (m/g) foram obtidos quando o CAC apresentou menor granulometria, isto é, 1,0 mm. Segundo Belhacemi (2021), carvões ativados com menor granulometria, apresentam maior quantidade de sítios ativos e favorecem o fenômeno da adsorção. De fato, isso já foi reportado por outros autores, tais como Othmani et al. (2021) e Pathak et al. (2022) em estudos de remoção de poluentes em solução aquosa, indicando que a diminuição da granulometria do CA implica em uma maior superfície de contato do adsorvente com o adsorbato, otimizando a sorção das moléculas de adsorbato.

Brito et al. (2010) e Ferreira et al. (2019), também complementam esse entendimento, indicando que quanto maior a partícula adsorvente, maior a resistência difusiva esse material sofre no meio, interferindo na adsorção.

#### 4.2.2 Ensaios de Adsorção - PBB

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e os resultados dos ensaios experimentais são apresentados na matriz de experimentos do Planejamento Box-Behnken (Tabela 4.4). As modificações propostas pelo planejamento proporcionaram variações de Remoção (%) e  $q_e$  (mg/g) para ambas as soluções de fármacos analisadas (ciprofloxacino e norfloxacino).

Tabela 4.4 – Matriz de experimentos do Planejamento de Box-Behnken

Ensaio	Fatores			CIP-CAC		NOR-CAC	
	Tempo (X <sub>1</sub> )	Concentração (X <sub>2</sub> )	Dosagem (X <sub>3</sub> )	Re (%)	qe (mg/g)	Re (%)	qe (mg/g)
1	-1	-1	0	72,22	4,85	70,12	4,61
2	1	-1	0	98,5	5,23	96,22	5,01
3	-1	1	0	68,43	5,09	65,24	4,87
4	1	1	0	70,05	6,14	69,01	5,91
5	-1	0	-1	65,59	5,17	62,14	4,83
6	1	0	-1	71,14	6,2	69,21	6,03
7	-1	0	1	69,24	4,82	66,18	4,61
8	1	0	1	84,33	5,21	81,57	5,05
9	0	-1	-1	80,23	5,23	78,22	5,03
10	0	1	-1	62,23	6,04	59,09	5,82
11	0	-1	1	97,23	4,85	94,22	4,6
12	0	1	1	70,23	5,49	67,93	4,98
13	0	0	0	95,55	5,77	93,03	5,52
14	0	0	0	93,67	5,87	91,51	5,62
15	0	0	0	96,64	5,8	94,44	5,49

## 4.2.2.1 Análise das Variáveis de Respostas: Remoção (%) de CIP e NOR

A princípio todas as variáveis individuais (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>), quadráticas (X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup>, X<sub>3</sub><sup>2</sup>) e interações lineares (X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>) apresentaram efeitos significativos para as respostas, uma vez que seu valor absoluto foi maior que o erro, conforme observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5– Estimativa dos efeitos para as resposta Re(%) - CIP e Re(%) - NOR

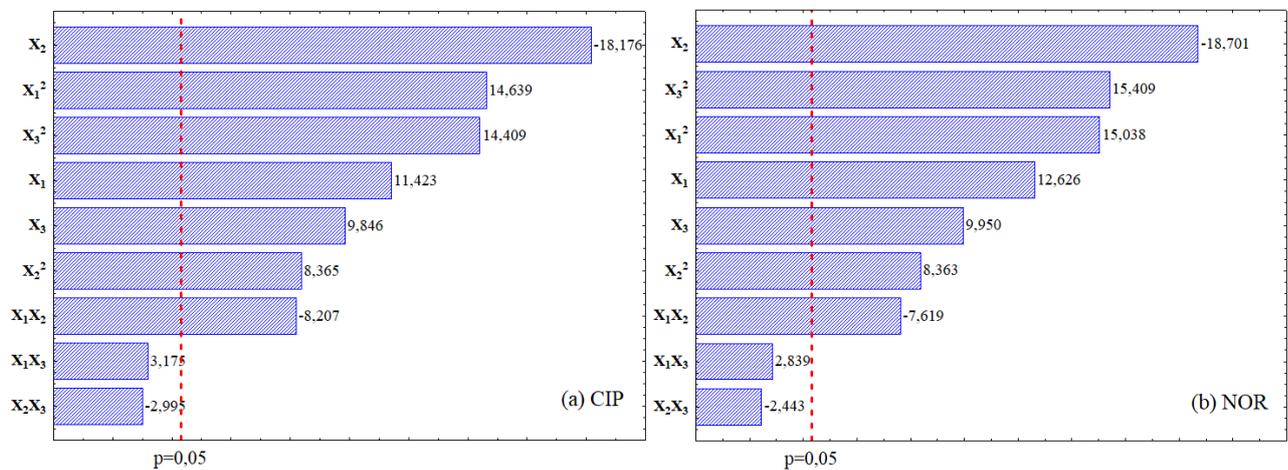
Efeitos	Re (%) - CIP	Re (%) - NOR
	Valores estimados ± erro	Valores estimados ± erro
X <sub>1</sub>	12,135 ± 1,062	13,082 ± 1,036
X <sub>2</sub>	-19,310 ± 1,062	-19,377 ± 1,036
X <sub>3</sub>	10,460 ± 1,062	10,310 ± 1,036
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	11,446 ± 0,782	11,468 ± 0,763
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	6,541 ± 0,782	6,378 ± 0,763
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	11,266 ± 0,782	11,750 ± 0,763
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-12,330 ± 1,502	-11,165 ± 1,465
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	4,770 ± 1,502	4,160 ± 1,465
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-4,500 ± 1,502	-3,580 ± 1,465
Grande Média	75,785 ± 0,434	73,262 ± 0,423

O tempo de contato (X<sub>1</sub>) e a dosagem de CA (X<sub>3</sub>) exibiram efeitos positivos, enquanto a concentração inicial dos antibióticos (X<sub>2</sub>) efeito negativo, isto é, o aumento das variáveis isoladas X<sub>1</sub> e X<sub>3</sub>, a partir do nível inferior (-1) para o superior (+1) propiciou um aumento na

% de Remoção e em contrapartida, na variável  $X_2$ , propiciou um decréscimo na % de Remoção.

Os diagramas de Pareto visualizados na Figura 4.12, apresentam de forma clara e concisa os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha divisória ( $p = 0,05$ ) devem ser considerados no modelo matemático futuro. Portanto, somente as variáveis individuais e quadráticas relacionadas ao tempo de contato ( $X_1$  e  $X_1^2$ ), concentração do antibiótico ( $X_2$  e  $X_2^2$ ) e dosagem do adsorvente ( $X_3$  e  $X_3^2$ ), além da interação linear do tempo de contato e concentração do antibiótico ( $X_1X_2$ ), apresentaram efeito significativo na Remoção de CIP e NOR.

Figura 4.12 – Gráfico de Pareto para a variável de Resposta Re (%) para (a) CIP e (b) NOR



Para a determinação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta Re (%) de CIP e NOR, com mais propriedade, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) conforme indicado na Tabela 4.6 e 4.7, respectivamente. As referidas tabelas apresentam os efeitos das variáveis de adsorção sobre a resposta na forma linear, quadrática e com termos cruzados, que podem ser avaliados com base na estatística F e no valor de p.

Tabela 4.6 – ANOVA para a resposta Re (%) - CIP

Remoção (%) de CIP						
Efeitos	Coef. Reg.	SQ	GL	QM	F	p
$X_1$	6,067	294,516	1	294,516	130,477	0,0076*
$X_2$	-9,655	745,752	1	745,752	330,383	0,0030*
$X_3$	5,230	218,823	1	218,823	96,943	0,0102*
$X_1^2$	-11,446	483,719	1	483,718	214,297	0,0046*
$X_2^2$	-6,541	157,966	1	157,966	69,982	0,0140*
$X_3^2$	-11,266	468,624	1	468,624	207,610	0,0048*
$X_1 X_2$	-6,165	152,029	1	152,029	67,352	0,0145*
$X_1 X_3$	2,385	22,753	1	22,753	10,080	0,0865
$X_2 X_3$	-2,250	20,250	1	20,250	8,971	0,0957
Falta de ajuste		35,264	3	11,755	5,207	0,1653
Erro Puro		4,514	2	2,257		
Total		2468,547	14			
$\beta_0$	95,287					
$R^2$				0,9839		

Tabela 4.7 – ANOVA para a resposta Re (%) - NOR

Remoção (%) de NOR						
Efeitos	Coef. Reg.	SQ	GL	QM	F	p
$X_1$	6,541	342,304	1	342,304	159,416	0,0062*
$X_2$	-9,689	750,975	1	750,975	349,741	0,0028*
$X_3$	5,155	212,592	1	212,592	99,008	0,0099*
$X_1^2$	-11,468	485,587	1	485,587	226,145	0,0044*
$X_2^2$	-6,378	150,195	1	150,195	69,948	0,0140*
$X_3^2$	-11,750	509,805	1	509,805	237,424	0,0042*
$X_1 X_2$	-5,582	124,657	1	124,657	58,055	0,0168*
$X_1 X_3$	2,080	17,306	1	17,306	8,059	0,1049
$X_2 X_3$	-1,790	12,816	1	12,816	5,969	0,1345
Falta de ajuste		37,979	3	12,660	5,896	0,1484
Erro Puro		4,294	2	2,147		
Total		2510,393	14			
$\beta_0$	92,993					
$R^2$				0,9832		

Com base no nível descritivo p, as variáveis de entrada individuais e quadráticas relacionadas ao tempo de contato ( $X_1$  e  $X_1^2$ ), concentração do antibiótico ( $X_2$  e  $X_2^2$ ) e dosagem do adsorvente ( $X_3$  e  $X_3^2$ ), além da interação linear do tempo de contato e concentração do antibiótico ( $X_1X_2$ ), apresentaram efeito significativo a um nível de

significância menor que 5% ( $\alpha = 0,05$ ) na Remoção de CIP e NOR. O valor de p para cada um dos efeitos dessas variáveis foi menor ou igual a 0,05 ( $p \leq 0,05$ ), indicando a probabilidade de cada variável de entrada estar dentro da região de aceitação da hipótese nula (efeitos não significativos). Assim, para as variáveis supracitadas, há uma baixa probabilidade de aceitação da hipótese nula e conseqüentemente, uma alta probabilidade de aceitação da hipótese alternativa, que considera o efeito estatisticamente influente na variável de resposta.

Analisando as Tabelas 4.6 e 4.7, observa-se que todas as variáveis individuais ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) apresentaram efeitos significativos na % de Remoção de CIP e NOR. Os gráficos de superfícies de Resposta e contorno (Figura 4.13 e 4.14) apresentam, respectivamente, o comportamento da Remoção (%) de CIP e NOR em função das modificações do tempo de contato ( $X_1$ ), dosagem do CAC ( $X_3$ ) e concentração inicial dos antibióticos ( $X_2$ ).

Na elaboração da superfície de resposta, a variável de entrada  $X_1$ , que corresponde ao tempo de adsorção de CIP e NOR, foi mantida no seu maior nível (+1), claramente devido ao seu efeito positivo nas respostas, conforme observado na Tabela de Efeitos (Tabela 4.5).

Figura 4.13 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para Re (%) de CIP

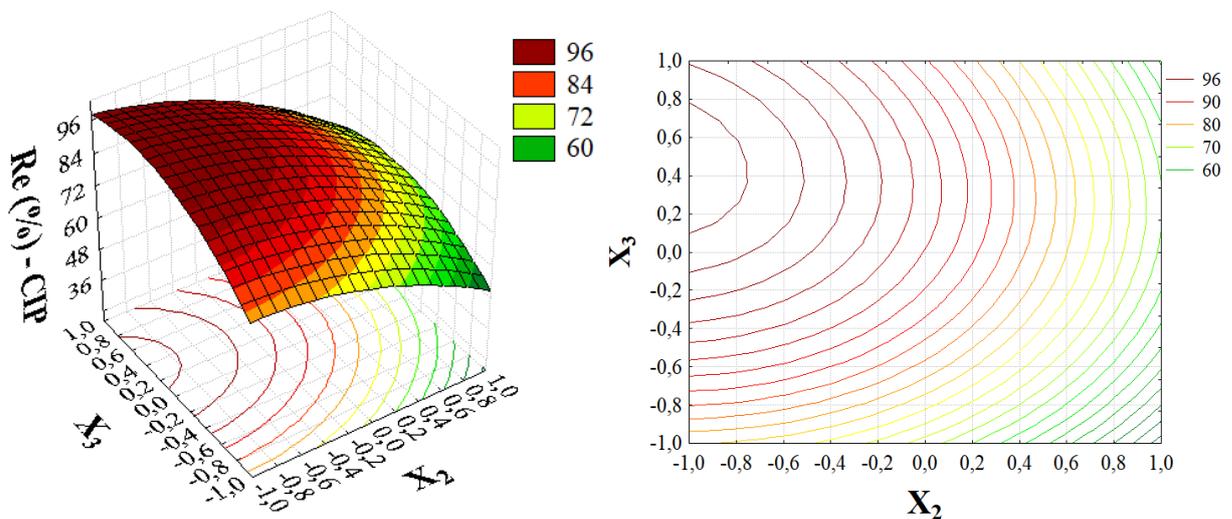
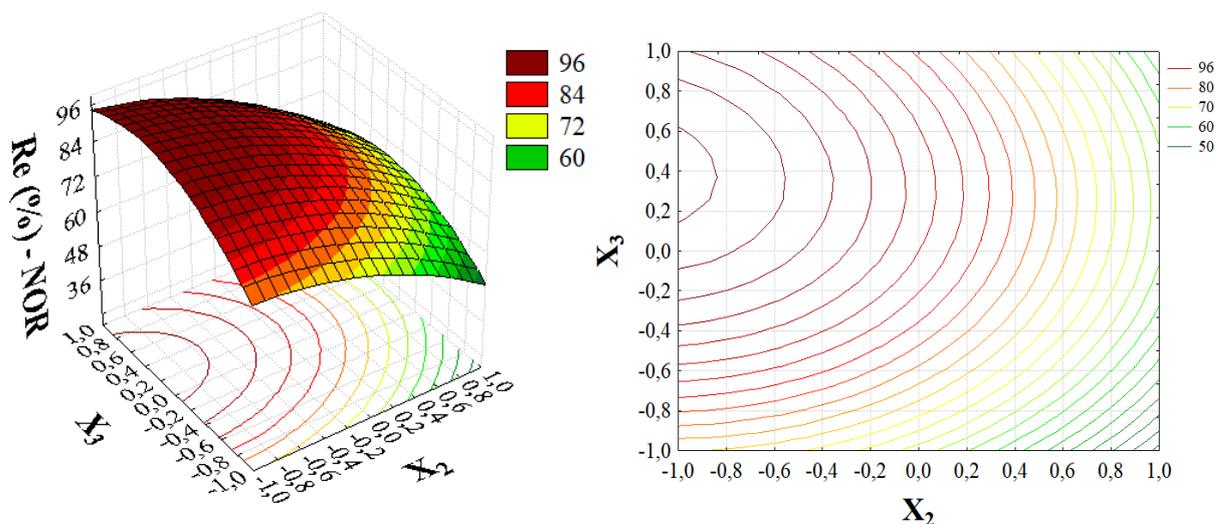


Figura 4.14 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para Re (%) de NOR



Analisando as superfícies de resposta, observa-se inicialmente um comportamento similar de porcentagem de remoção para ambos os fármacos, utilizando o CAC como adsorvente. A diminuição da concentração inicial de CIP e NOR (variável  $X_2$ ) e o aumento da dosagem do adsorvente (variável  $X_3$ ) propiciaram maiores porcentagem de remoção dos antibióticos norfloxacino e ciprofloxacino. Assim, a diminuição da concentração dos antibióticos de 330 g/L (+1) para 30 g/L (-1), combinado com o aumento da dosagem de CAC de 0,4 g/L (-1) para 0,8 g/L (+1) resultou em porcentagens de remoção maiores que 90%, conforme observado na Figura 4.13 e 4.14.

A concentração inicial do adsorbato é uma das principais variáveis que influenciam na remoção de antibióticos por carvão ativado e seu efeito negativo na % de remoção já foi reportado por outros autores na literatura (FRANCO et al., 2017; GUO e WANG, 2023). Esse comportamento está associado a saturação dos íons de adsorbato nos sítios ativos do adsorvente e seu processo de interação, quer seja físico ou químico (LUO et al., 2021).

Quando em menor concentração inicial de antibióticos, os íons ocupam/interagem com os sítios ativos do carvão quase que em proporção ideal, e, conseqüentemente, após a adsorção, menor é a concentração residual de antibiótico em solução. De outro modo, quando em maiores concentrações de fármacos, a interação física e/ou química também ocorre, porém há muito mais íons de antibióticos a serem adsorvidos do que sítios disponíveis, o que impacta em menores porcentagens de remoção (POURETEDAL e SADEGH, 2014).

Não há ainda, limites impostos na legislação brasileira para lançamento de efluentes industriais ou domésticos, capazes de assegurar a não contaminação de corpos de água superficiais ou subterrâneos por antibióticos. Considerando que concentrações de fluoroquinolonas na ordem de 100 ng/L a 10 µg/L e 100 mg/L a 500 mg/L já foram

identificadas, respectivamente, em águas residuais e em efluentes hospitalares (ANTONELLI et al., 2020; ASHIQ et al., 2023) as remoções superiores a 90% de CIP e NOR em concentrações acima de 30g/L, encontrados neste estudo, já garantem maior confiabilidade dos resultados e indica excelente eficiência do CAC em remover tais fármacos.

A influência positiva da dosagem do adsorvente ( $X_3$ ) na porcentagem de remoção dos fármacos também pode ser observada na Figura 4.13 e 4.14. De fato, o aumento da dosagem de CAC de 0,4g/L para 0,8g/L promoveu maiores porcentagem de remoção de CIP e NOR (> 90%). Segundo CHEIK et al. (2023) a dosagem do adsorvente é outro fator primordial nos estudos de adsorção e sua influência na remoção está associado a maior disponibilidade de sítios ativos capazes de interagir com os íons do adsorbato. Em maior concentração de CAC, há mais sítios ativos capazes de interagir com íons de CIP e NOR e, portanto, a remoção é mais eficiente. Resultados similares foram reportados por NGUYEN et al. (2022) e YANG et al. (2022), indicando também a influência positiva da dosagem do adsorvente na remoção de CIP e NOR.

#### 4.2.2.2 Análise das Variáveis de Respostas: Capacidade de adsorção

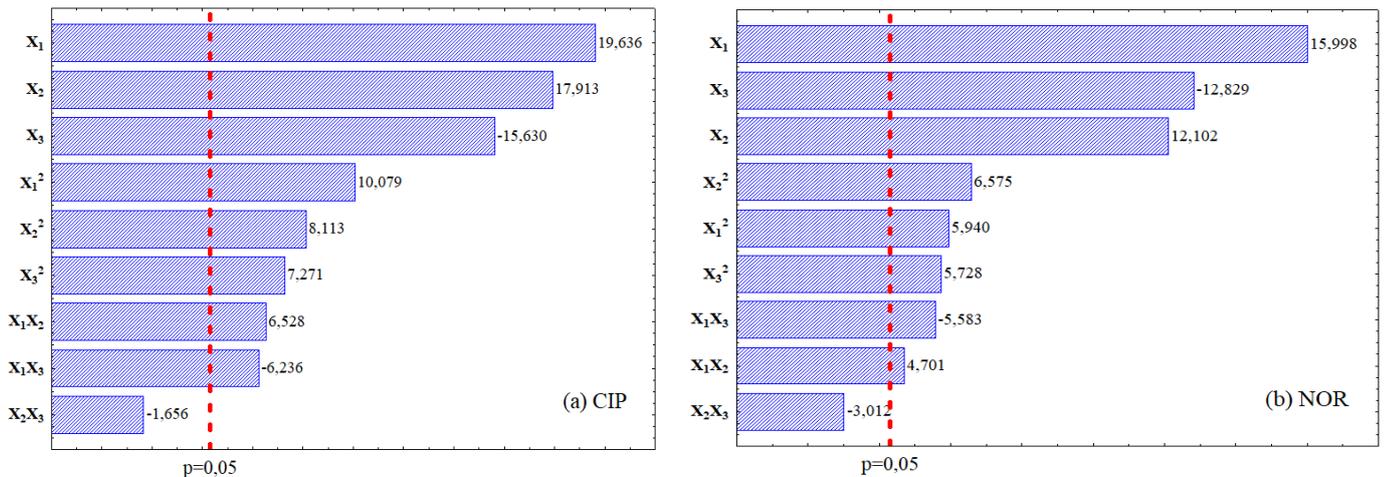
A princípio todas as variáveis individuais ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ), quadráticas ( $X_1^2$ ,  $X_2^2$ ,  $X_3^2$ ) e as interações lineares  $X_1X_2$ , e  $X_1X_3$  apresentaram efeitos significativos para as respostas, uma vez que seu valor absoluto foi maior que o erro, observado os limites de confiança de 95%, conforme observado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Estimativa dos efeitos para as resposta Re(%) - CIP e Re(%) - NOR

Efeitos	qe - CIP (%)	qe - NOR (%)
	Valores estimados $\pm$ erro	Valores estimados $\pm$ erro
$X_1$	0,712 $\pm$ 0,036	0,770 $\pm$ 0,048
$X_2$	0,650 $\pm$ 0,036	0,582 $\pm$ 0,048
$X_3$	-0,567 $\pm$ 0,036	-0,617 $\pm$ 0,048
$X_1^2$	0,269 $\pm$ 0,027	0,210 $\pm$ 0,035
$X_2^2$	0,217 $\pm$ 0,027	0,233 $\pm$ 0,035
$X_3^2$	0,194 $\pm$ 0,027	0,203 $\pm$ 0,035
$X_1 X_2$	0,335 $\pm$ 0,051	0,320 $\pm$ 0,068
$X_1 X_3$	-0,320 $\pm$ 0,051	-0,380 $\pm$ 0,068
$X_2 X_3$	-0,085 $\pm$ 0,05	-0,205 $\pm$ 0,068
Grande Média	5,360 $\pm$ 0,015	5,112 $\pm$ 0,020

Analisando os gráficos de Pareto (Figura 4.15) para a capacidade de adsorção de (a) CIP e (b) NOR, somente as variáveis individuais e quadráticas relacionadas ao tempo de contato ( $X_1$  e  $X_1^2$ ), concentração do antibiótico ( $X_2$  e  $X_2^2$ ) e dosagem do adsorvente ( $X_3$  e  $X_3^2$ ), além das interações lineares do tempo de contato e concentração do antibiótico ( $X_1X_2$ ) e tempo de contato e dosagem de adsorvente ( $X_1X_3$ ), apresentaram efeitos significativos na capacidade de adsorção de CAC em CIP e NOR.

Figura 4.15 – Gráfico de Pareto para a variável de  $q_e$  para (a) CIP e (b) NOR



A ANOVA (Tabela 4.9 e 4.10) apresenta com mais propriedade as variáveis cujos efeitos são estatisticamente significativos para a capacidade de adsorção do CAC para CIP e NOR.

Tabela 4.9 – ANOVA para a resposta  $q_e$  de CIP

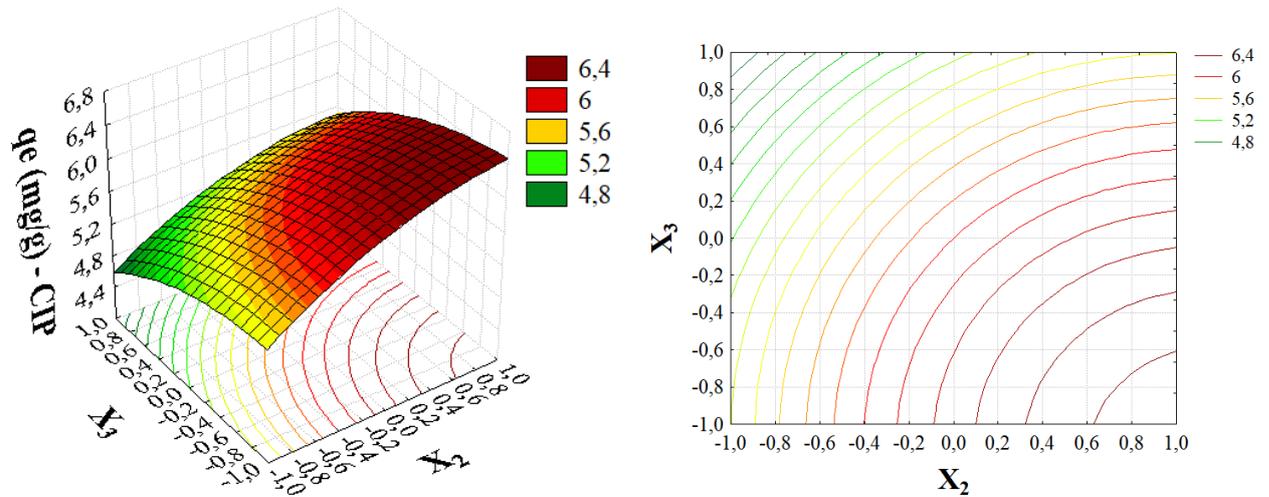
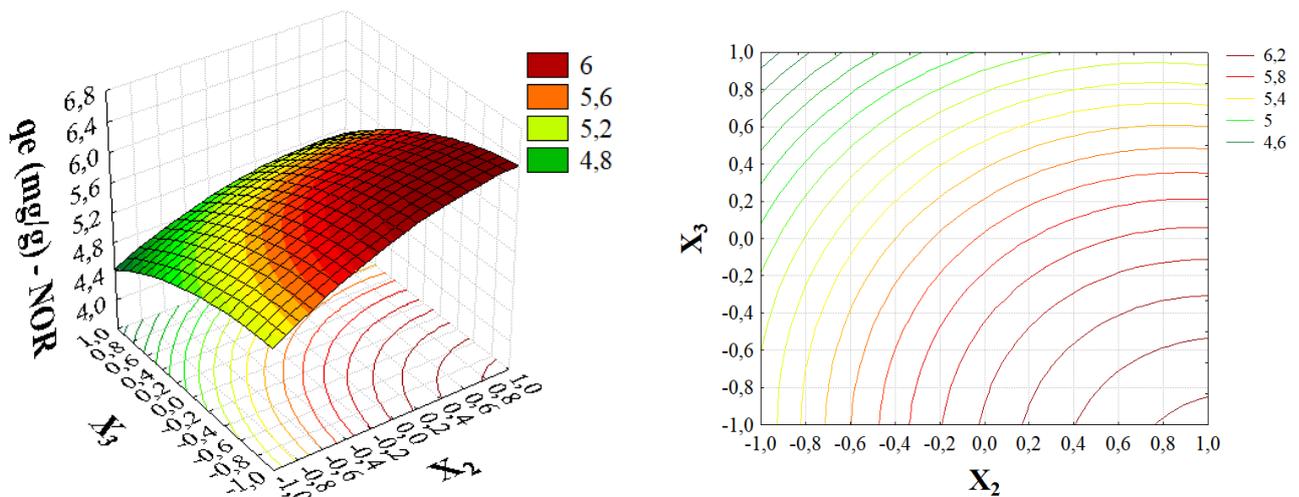
Capacidade de adsorção ( $q_e$ – CIP)						
Efeitos	Coef. Reg.	SQ	GL	QM	F	P
$X_1$	0,356	1,015	1	1,015	385,562	0,0026*
$X_2$	0,325	0,845	1	0,845	320,886	0,0031*
$X_3$	-0,284	0,644	1	0,644	244,600	0,0041*
$X_1^2$	-0,269	0,267	1	0,267	101,586	0,0097*
$X_2^2$	-0,217	0,173	1	0,173	65,823	0,0149*
$X_3^2$	-0,194	0,139	1	0,139	52,862	0,0184*
$X_1 X_2$	0,167	0,112	1	0,112	42,617	0,0227*
$X_1 X_3$	-0,160	0,102	1	0,102	38,886	0,0248*
$X_2 X_3$	-0,042	0,007	1	0,007	2,744	0,2395
<b>Falta de ajuste</b>		0,032	3	0,011	4,085	0,2029
<b>Erro Puro</b>		0,005	2	0,007		
<b>Total</b>		3,269	14			
$\beta_0$	5,813					
$R^2$				0,9885		

Tabela 4.10 – ANOVA para a resposta  $q_e$  - NOR

<b>Capacidade de adsorção (<math>q_e</math> – NOR)</b>						
<b>Efeitos</b>	<b>Coef. Reg.</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>X<sub>1</sub></b>	0,385	1,186	1	1,186	255,928	0,0039*
<b>X<sub>2</sub></b>	0,291	0,679	1	0,679	146,463	0,0068*
<b>X<sub>3</sub></b>	-0,309	0,763	1	0,763	164,593	0,0060*
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	-0,210	0,163	1	0,163	35,283	0,0272*
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	-0,233	0,200	1	0,200	43,232	0,0223*
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	-0,203	0,152	1	0,152	32,812	0,0291*
<b>X<sub>1</sub> X<sub>2</sub></b>	0,160	0,102	1	0,102	22,101	0,0424*
<b>X<sub>1</sub> X<sub>3</sub></b>	-0,190	0,144	1	0,144	31,165	0,0306*
<b>X<sub>2</sub> X<sub>3</sub></b>	-0,102	0,042	1	0,042	9,070	0,0948
<b>Falta de ajuste</b>		0,006	3	0,002	0,405	0,7678
<b>Erro Puro</b>		0,009	2	0,005		
<b>Total</b>		3,378	14			
<b><math>\beta_0</math></b>	5,543					
<b>R<sup>2</sup></b>				0,9956		

Com base na ANOVA (Tabelas 4.9 e 4.10) somente a interação linear da concentração inicial do adsorbato e a dosagem do adsorvente ( $X_2$   $X_3$ ) não apresentaram efeitos significativos na capacidade de adsorção ( $q_e$ ). As demais variáveis, de acordo com o valor de  $p$ , apresentaram efeitos significativos ( $p \leq 0,05$ ), indicando uma baixa probabilidade de aceitação da hipótese nula (hipótese que considera os efeitos das variáveis não significativos), e conseqüentemente, uma alta probabilidade de aceitação da hipótese alternativa, que considera o efeito estatisticamente influente na variável de resposta.

Todas as variáveis individuais ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) apresentaram influência na variável de resposta. O tempo de adsorção foi a variável mais influente, tanto para a Capacidade de adsorção de CIP ( $p = 0,0026$ ) quanto para Capacidade de adsorção de NOR ( $p = 0,039$ ). Devido a sua influência positiva na variável de resposta (Tabela de Efeitos e Gráfico de Pareto), na construção da superfície e gráficos de contorno (Figura 4.16 e 4.17), o valor de  $X_1$  foi mantido em seu maior nível (+1), a fim de se observar o comportamento da Capacidade de adsorção em função das modificações propositais de  $X_2$  e  $X_3$ .

Figura 4.16 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para  $q_e$  de CIPFigura 4.17 – Superfície de Resposta e Gráfico de Contorno para  $q_e$  de NOR

Observa-se um comportamento similar de capacidade de adsorção do CAC, considerando ambos os fármacos como adsorbato. O aumento da concentração inicial de CIP e NOR (variável  $X_2$ ) e a diminuição da dosagem do adsorvente (variável  $X_3$ ) propiciaram maiores capacidades de adsorção. Assim, o aumento da concentração inicial dos antibióticos de 30 g/L (-1) para 330 g/L (+1), combinado com a diminuição da dosagem de CAC de 0,8 g/L (+1) para 0,4 g/L (-1), resultou em capacidades de adsorção de aproximadamente 6,0 mg/g, conforme observado nas Figuras 4.16 e 4.17.

A influência do aumento da concentração inicial dos antibióticos impactando em melhores capacidade de adsorção pode ser explicada pela maior disponibilidade de íons de

adsorvato disponíveis para interagir com os sítios ativos do Carvão Ativado. Avci et al. (2020), em condições de maior concentração de adsorvato, os sítios ativos do adsorvente possuem maior capacidade e facilidade de interação, o que impacta no aumento da intensidade da força motriz na transferência de massa, considerando o mesmo número de sítios ativos disponíveis no processo. Resultados similares foram observados nos estudos de Guo e Wang (2023) e Cheikh et al. (2023) respectivamente para a adsorção de CIP e NOR.

A influência negativa da dosagem do adsorvente, na capacidade de adsorção de CIP e NOR também já foi reportado na literatura (ZHANG et al., 2017; NGUYEN et al., 2022). Este comportamento pode estar associado a ocupação/interação dos sítios ativos com os íons do adsorbato. Em menor dosagem de adsorvente, os sítios são mais facilmente preenchidos em virtude de maior disponibilidade de íons de adsorbato para cada partícula adsorvente (ANTONELLI et al., 2020).

Além disso, em dosagens maiores de adsorvente os sítios ativos podem se sobrepor e/ou as partículas do carvão podem se agregar, o que resultaria em uma diminuição da área superficial específica e um aumento no comprimento do caminho difusional (COSTA et al., 2021). Essa situação dificultaria a interação dos íons do CIP e NOR com os locais de ligação do CAC, impactando no não preenchimento ou semi preenchimento dos sítios ativos, resultando na diminuição da capacidade de adsorção.

#### 4.2.3 Modelos Polinomiais Propostos

Os modelos polinomiais propostos para as respostas: Remoção e Capacidade de adsorção [Re (%) – CIP; Re (%) – NOR; qe (mg/g) – CIP; qe (mg/g) – NOR], foram baseados na análise de regressão múltipla. As Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, apresentam os modelos polinomiais em função das variáveis codificadas segundo os coeficientes de regressão, obtidos na análise de variância (Tabela 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9).

$$\begin{aligned} \mathbf{Re\ (\%)\ -\ CIP} = & 95,287 + 6,067X_1 - 9,655X_2 + 5,230X_3 - 11,466X_1^2 - 6,541X_2^2 - \\ & 11,266X_3^2 - 6,165X_1X_2 + 2,385X_1X_3 - 2,250X_2X_3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Re\ (\%)\ -\ NOR} = & 95,993 + 6,541X_1 - 9,689X_2 + 5,155X_3 - 11,468X_1^2 - 6,378X_2^2 - \\ & 11,750X_3^2 - 5,582X_1X_2 + 2,080X_1X_3 - 1,790X_2X_3 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{qe\ (mg/g)\ -\ CIP} = & 5,813 + 0,356X_1 + 0,325X_2 - 0,284X_3 - 0,269X_1^2 - 0,217X_2^2 - \\ & 0,194X_3^2 + 0,167X_1X_2 - 0,160X_1X_3 - 0,042X_2X_3 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{qe\ (mg/g)\ -\ NOR} = & 5,543 + 0,385X_1 + 0,291X_2 - 0,309X_3 - 0,210X_1^2 - 0,233X_2^2 - \\ & 0,203X_3^2 + 0,160X_1X_2 - 0,190X_1X_3 - 0,102X_2X_3 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Os valores de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  nos modelos polinomiais propostos estão correlacionados com as variáveis de entrada originais, e podem ser decodificados para variáveis reais mediante a Equação 4.5, onde  $X_n$  representa os valores codificados,  $V_R$  os valores reais,  $\overline{V_R}$  os valores médios reais e  $S$  é a distância entre o valor real no ponto central e os valores nos pontos inferiores e superiores.

$$X_n = \frac{V_R - \overline{V_R}}{S} \quad (4.5)$$

Inicialmente, o ajuste dos modelos foi avaliado considerando o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que indica a capacidade, em porcentagem, de reprodução das variabilidades experimentais, além do teste F para falta de ajuste, onde  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , sinaliza a falta de ajuste do modelo a um nível de confiança de 95%.

No presente estudo,  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$  e os coeficientes de determinação variaram de 98,32 a 99,56%, dentro da região experimental estudada, conforme a Tabela 4.11. Desse modo, conclui-se no primeiro momento, que os modelos são satisfatórios, uma vez que não há indícios de falta de ajuste e os valores de  $R^2$  indicam uma boa reprodutibilidade experimental.

Tabela 4.11 – Ajuste dos modelos polinomiais propostos

Modelos	$R^2$ (%)	Teste F para falta de ajuste		Análise
		$F_{\text{calculado}}$	* $F_{\text{tabelado}}$	
<i>Re (%) – CIP</i>	98,39	5,207	19,16	Adequado
<i>Re (%) – NOR</i>	98,32	5,896	19,16	Adequado
<i>qe (mg/g) – CIP</i>	98,85	4,085	19,16	Adequado
<i>qe (mg/g) – NOR</i>	99,56	0,405	19,16	Adequado

\*Anexo A – Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade, considerando GL para Falta de ajuste (V1) = 3 e GL para Erro puro (V2) = 2.

#### 4.2.4 Análise dos resíduos

Para as respostas avaliadas, observa-se na Figura 4.18 para *Re (%)* de CIP (a) e NOR (b), e na Figura 4.19 para *qe* de CIP (a) e NOR (b) que os resíduos são independentes e se distribuem de forma aleatória. A plotagem dos resíduos em função dos valores preditos e/ou observados é útil para detectar se existe correlação entre os resíduos.

Segundo Montgomery (2013) a independência dos resíduos é o principal pressuposto para a validação da ANOVA, a não observância a esse pressuposto é um problema

potencialmente sério e difícil de corrigir. Entretanto, examinando as Figuras 4.1 e 4.12 não há razão para suspeitar de qualquer violação das suposições de independência.

Figura 4.18 – Distribuição dos Resíduos em função dos valores preditos para (a) Re (%) - CIP e (b) Re (%) - NOR

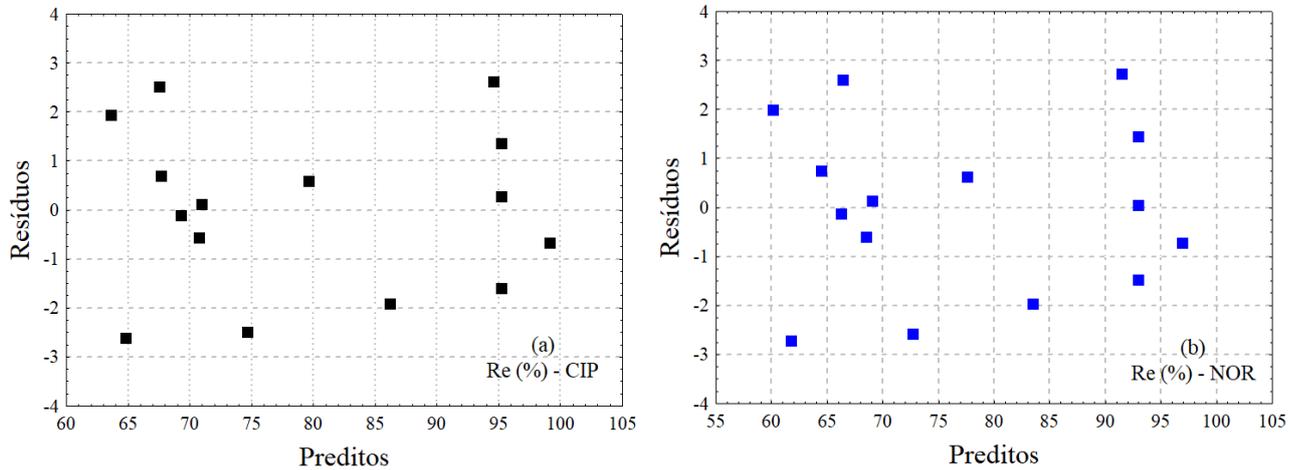
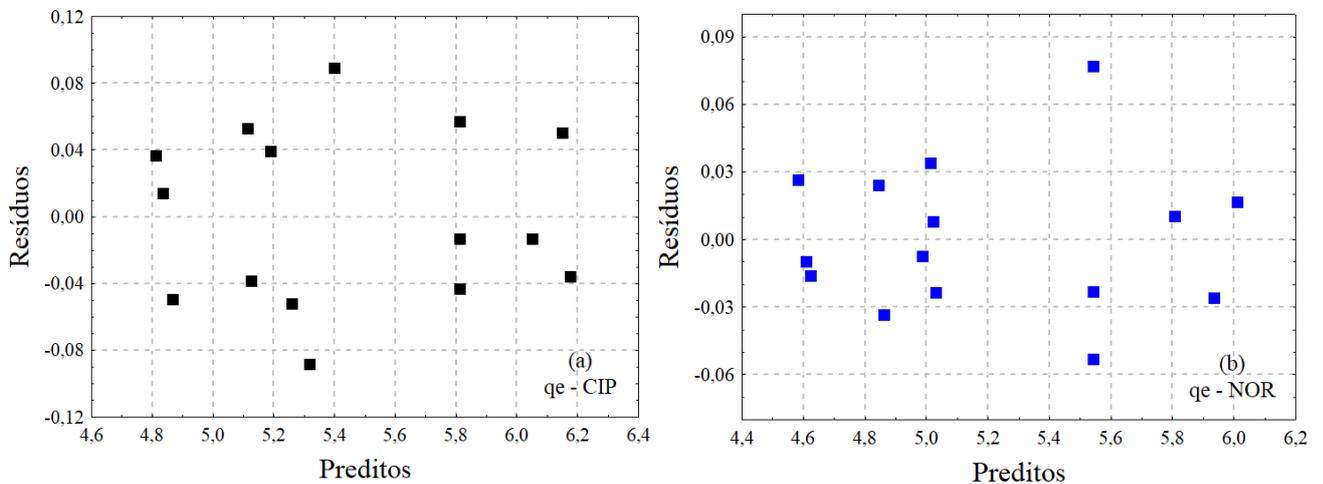


Figura 4.19 – Distribuição dos Resíduos em função dos valores preditos para (a)  $q_e$  - CIP e (b)  $q_e$  - NOR



Examinando-se a forma da distribuição dos resíduos nas Figuras 4.18 e 4.19 pode-se afirmar que não existe evidência concreta para se duvidar da homogeneidade de variâncias, pois não há contração ou expansão no formato da distribuição dos resíduos, que de acordo com a literatura específica (MASON, GUNST, HESS, 1989; BOX, HUNTER, HUNTER, 2005; MYERS, MONTGOMERY, ANDERSON-COOK, 2009) esse comportamento se constitui numa evidência da homocedasticidade dos resíduos.

Na Figura 4.20 e 4.21, respectivamente, observa-se a distribuição dos resíduos padronizados versus valores experimentais de Remoção e Capacidade de adsorção. Os resíduos padronizados ( $Z_{ij}$ ) foram calculados segundo a Equação 4.6, onde  $e_{ij}$  são os resíduos e QMR é o valor obtido da divisão da soma dos quadrados (SS) pelo grau de liberdade (GL), caracterizando assim uma estimativa da variância obtida. Os dados para o cálculo de QMR podem ser observados na ANOVA para cada uma das respostas (Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9).

$$Z_{ij} = \frac{e_{ij}}{\sqrt{QMR}} \quad (4.5)$$

Figura 4.21 – Distribuição dos Resíduos padronizados em função dos valores observados para (a) Re (%) - CIP e (b) Re (%) – NOR

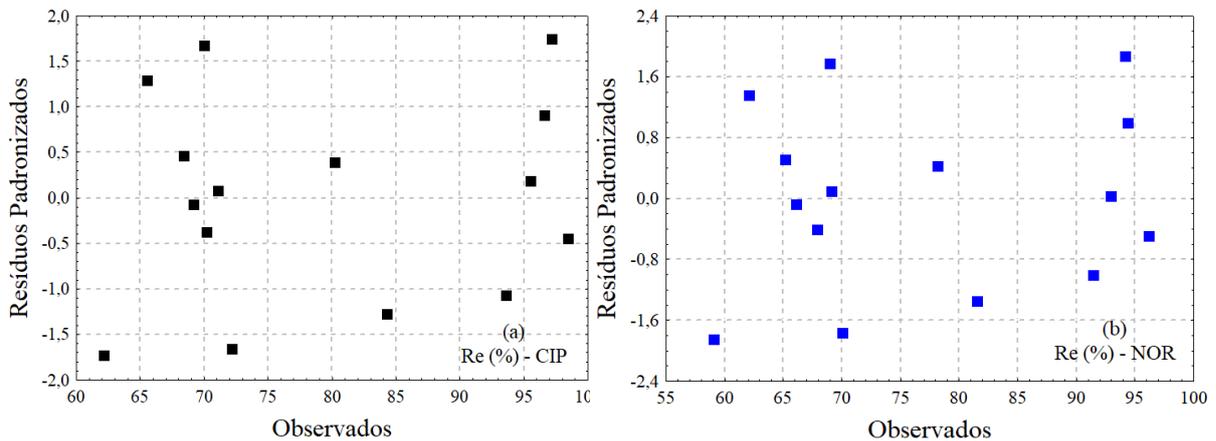
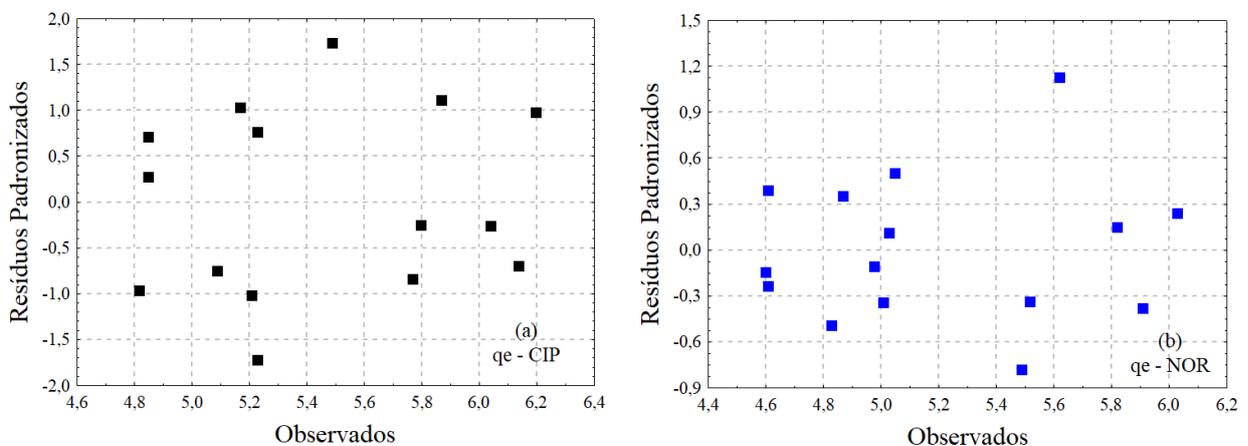


Figura 4.20 – Distribuição dos Resíduos padronizados em função dos valores observados para (a) qe - CIP e (b) qe - NOR



Na análise gráfica observa-se a ausência de dados discrepantes ou *outliers* (fora do intervalo +3 e -3), que são resíduos muito maiores que outros e que podem distorcer a análise de variância, sendo esta análise, mais um indicativo da independência dos resíduos.

A normalidade dos resíduos pode ser observada mediante os gráficos de probabilidade normal dos resíduos para cada uma das respostas. O exame das Figuras 4.22 e 4.23, evidencia que os pontos estão dispostos em torno de uma reta que passa pela origem e possui coeficiente angular igual a 1, ou seja, uma reta de 45°. Nesse sentido, os resíduos têm uma distribuição de probabilidade normal, o que significa dizer que a suposição de normalidade pode ser considerada satisfeita.

Figura 4.22 – Probabilidade normal dos resíduos para (a) Re (%) - CIP e (b) Re (%) - NOR

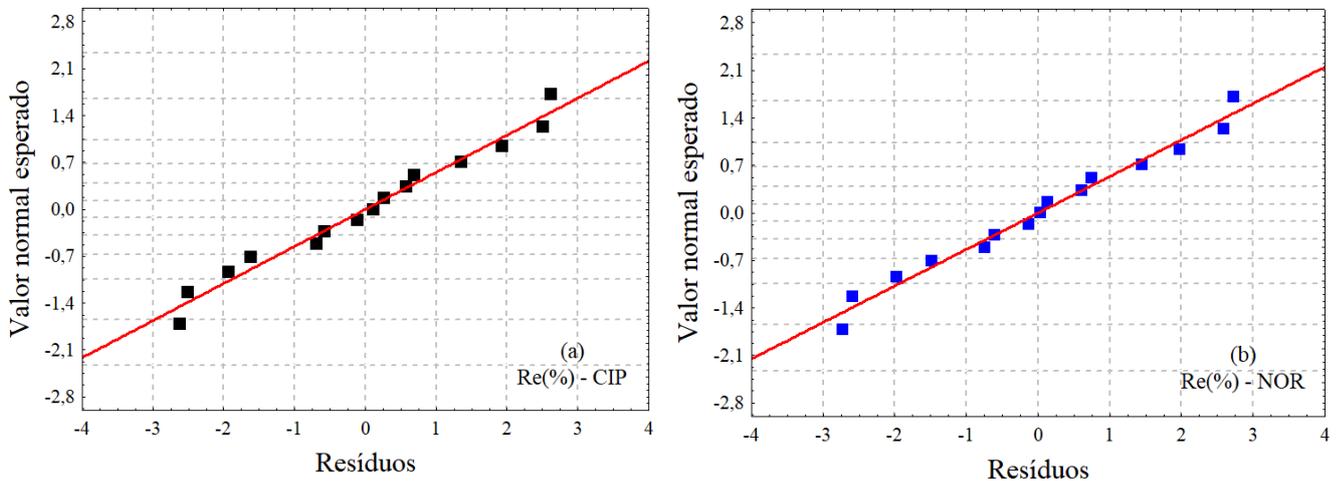
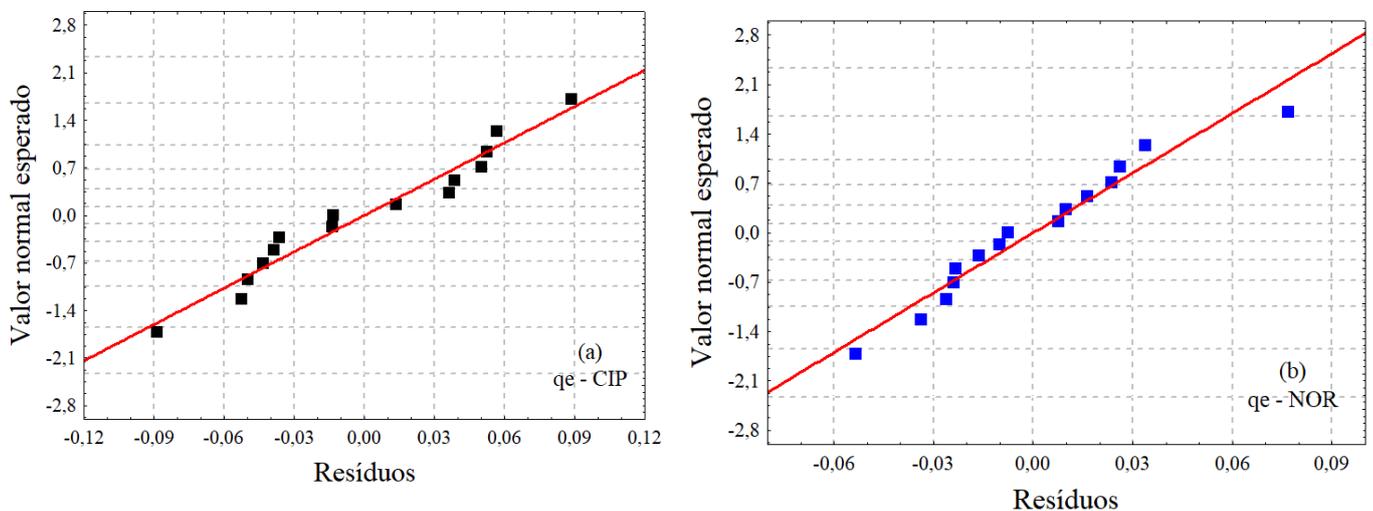


Figura 4.23 – Probabilidade normal dos resíduos para (a) qe - CIP e (b) qe - NOR



#### 4.2.5 Otimização simultânea: Função desejabilidade

A otimização simultânea das respostas estudadas ( $q_e$  e % Re, para ambos os antibióticos) foi realizada por meio da função desejabilidade global (Derringer e Suich, 1980), com uma grade de 50 pontos utilizada para cada uma das três variáveis operacionais de entrada. A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros utilizados na otimização numérica a fim de obterem-se simultaneamente os maiores percentuais de remoção de antibióticos, e maior capacidade de adsorção.

Tabela 4.12 – Valores atribuídos à função desejabilidade global

Sistemas de adsorção	Variáveis de Resposta	Parâmetros Atribuídos na Otimização				
		Baixo	Médio	Alto	s	t
CAC-CIP	Remoção (% Re)	62,23 (0)	80,36 (0)	98,5 (1)	4	4
	Capacidade de Adsorção ( $q_e$ )	4,82 (0)	5,51 (0)	6,20 (1)	4	4
CAC-NOR	Remoção (% Re)	59,09 (0)	77,65 (0)	96,22 (1)	4	4
	Capacidade de Adsorção ( $q_e$ )	4,60 (0)	5,31(0)	6,03 (1)	4	4

s e t: expoentes da função desejabilidade; (0) e (1) valores indesejáveis e desejáveis para a resposta, respectivamente.

Os valores dos expoentes "s" e "t" determinam a importância da função para encontrar o valor desejado, sendo que para  $s = t = 1$ , a função desejabilidade aumenta linearmente com os valores medianos desejados para a resposta; para  $s < 1$  e  $t < 1$ , a função torna-se convexa; e para  $s > 1$  e  $t > 1$ , a função mostra-se côncava.

A Figura 4.24 e 4.25 ilustra os perfis da função desejabilidade para os sistemas de adsorção CAC-CIP e CAC-NOR, indicando um coeficiente de desejabilidade global (D) de 0,993 e 0,989, respectivamente. Estes valores de D podem ser considerados aceitáveis e excelentes, segundo classificação proposta por Lazic (2004).

Figura 4.24 – Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de CIP em CAC

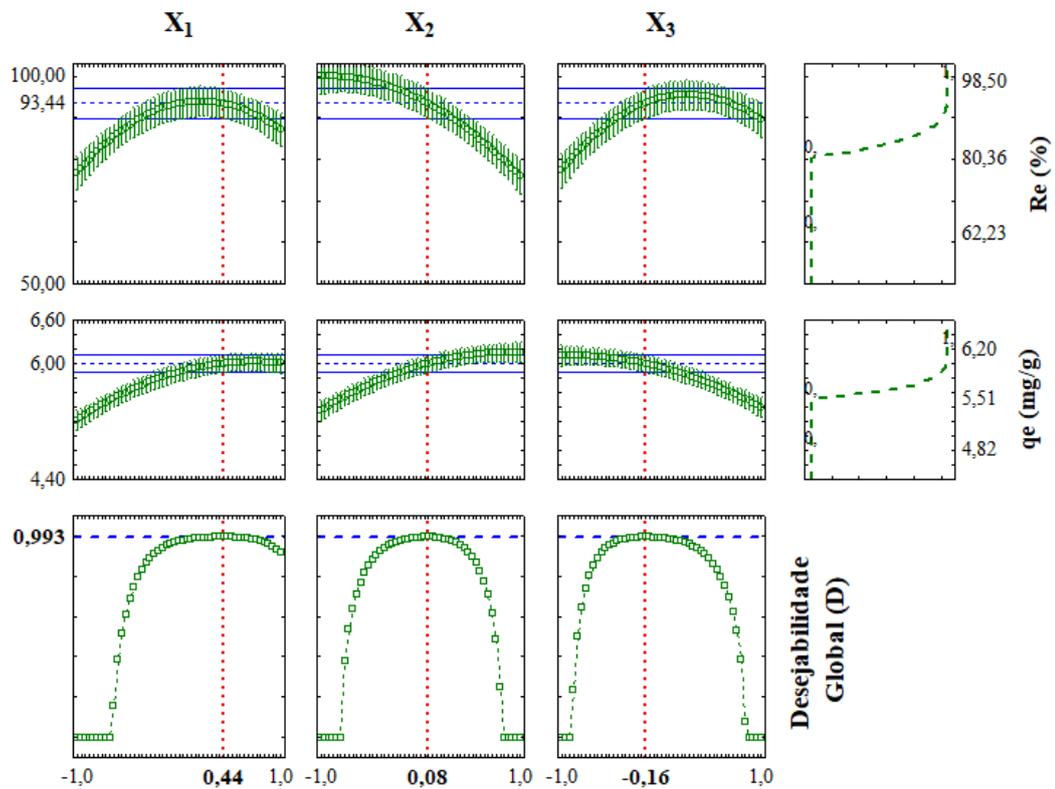
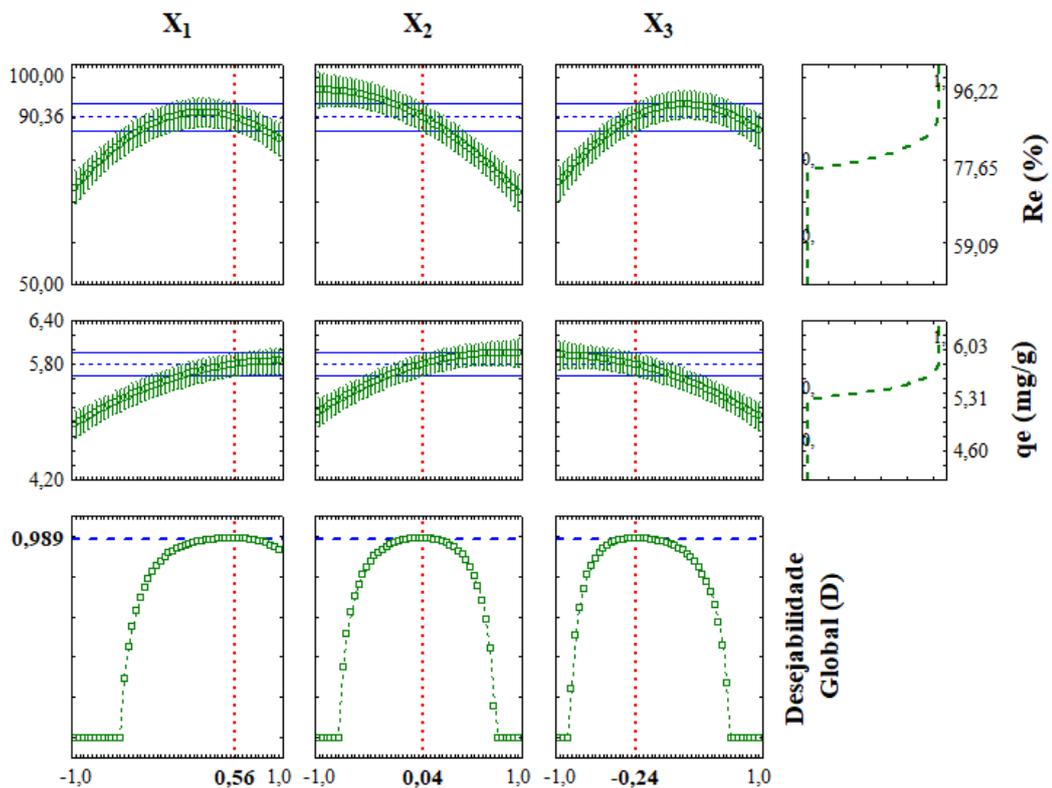


Figura 4.25 – Perfil da função desejabilidade para as propriedades de adsorção de NOR em CAC



A condição ótima para maximizar simultaneamente a porcentagem de remoção e capacidade de adsorção, para ambos os sistemas (CAC-CIP e CAC-NOR) foi predita pela função desejabilidade e os valores estão expressos na Tabela 4.13, na sua forma codificada e decodificada.

Tabela 4.13 – Condições operacionais otimizadas na função desejabilidade

Sistema de adsorção	Variável de entrada codificada	Valor otimizado	Variável de entrada natural	Valor otimizado
CAC-CIP	X <sub>1</sub>	0,44	t (min)	266,40
	X <sub>2</sub>	0,08	Cant (mg/L)	192,00
	X <sub>3</sub>	-0,16	Ccac (g/L)	0,57
CAC-NOR	X <sub>1</sub>	0,56	t (min)	273,60
	X <sub>2</sub>	0,04	Cant (mg/L)	186,00
	X <sub>3</sub>	-0,24	Ccac (g/L)	0,55

Utilizando-se os valores das variáveis de entrada (tempo, concentração dos antibióticos e dosagem do carvão ativado) preditos pela função, a Re (%) e a qe (mg/g) foram obtidas experimentalmente, para ambos os sistemas, e os valores apresentados na Tabela 4.14. Observa-se que estes valores experimentais são bem próximos aos valores preditos pela função desejabilidade, podendo assim validar a eficiência dessa técnica de otimização simultânea, dentro da região experimental explorada neste estudo.

Tabela 4.14 – Otimização das respostas para os sistemas de adsorção

Sistema de adsorção	Variável de Resposta	Valor otimizado predito	Valor médio experimental $\pm$ desvio padrão
CAC-CIP	Re (%)	93,44	92,89 $\pm$ 2,56
	qe (mg/g)	6,00	5,90 $\pm$ 0,16
CAC-NOR	Re (%)	90,36	89,21 $\pm$ 2,35
	qe (mg/g)	5,80	5,71 $\pm$ 0,19

### 4.3 CINÉTICA E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), de pseudossegunda ordem (PSO) e Elovich foram utilizados para elucidar a cinética de adsorção de CIP e NOR em CAC. Os ajustes foram realizados a partir das Equações descritas na Tabela 3.4 e os resultados estão

sumarizados na Tabela 4.15, juntamente com os parâmetros estimados e as estatísticas utilizadas para auxiliar na tomada de decisão.

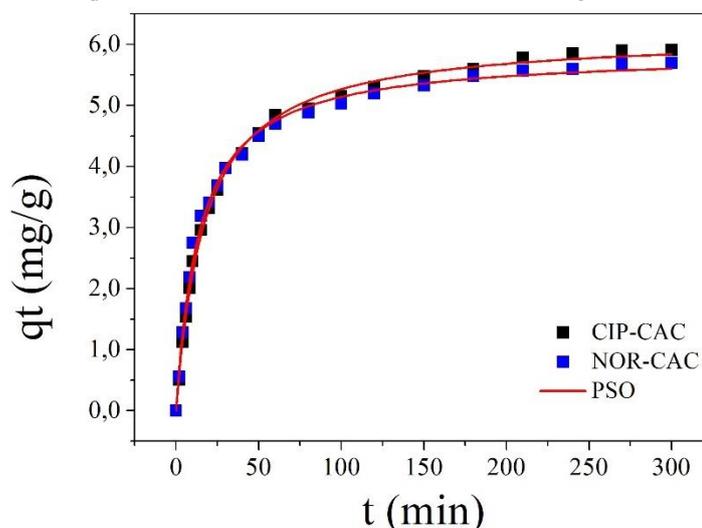
Tabela 4.15 – Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção

Modelos	Parâmetros	$R^2$	$R^2_{ajus}$	RMSE	AICc	ARP
<b>CIP-CAC</b>						
PPO	$q_e = 5,511$ $k_1 = 0,045$	0,977	0,976	0,291	-80,22	(-1,35 ; 1,37)
PSO	$q_e = 6,172$ $k_2 = 0,009$	0,998	0,998	0,089	-90,47	(-1,49 ; 2,04)
Elovich	$\alpha = 0,798$ $\beta = 0,841$	0,979	0,978	0,277	-50,89	(-1,81 ; 1,54)
<b>NOR-CAC</b>						
PPO	$q_e = 5,287$ $k_1 = 0,054$	0,969	0,968	0,316	-75,43	(-1,53 ; 1,74)
PSO	$q_e = 5,862$ $k_2 = 0,012$	0,996	0,996	0,113	-86,69	(-1,51 ; 1,42)
Elovich	$\alpha = 1,056$ $\beta = 0,936$	0,975	0,973	0,286	-43,21	(-2,12 ; 1,12)

RMSE: raiz quadrada do erro médio; AICc: Critério de Akaike corrigido; ARP: amplitude dos resíduos padronizados

O modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais pois apresentou os maiores valores de  $R^2$  ( $\geq 0,996$ ) e  $R^2_{ajust}$  ( $\geq 0,996$ ) e menores valores de AICc ( $\leq -86,69$ ) e RMSE ( $\leq 0,113$ ) para a adsorção de CIP e NOR em CAC. Além disso, os resíduos padronizados estão na faixa de -3 a +3, evidenciando a ausência de *outliers*, indicando, portanto, que os resíduos são independentes. O modelo de PSO também foi que melhor estimou a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), os valores de  $q_e$  preditos pelo modelo são os mais próximos aos experimentais (Figura 4.26).

Figura 4.26 – Ajuste do modelo de PSO aos dados experimentais cinéticos



O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), definido como o tempo necessário para os adsorventes removerem metade da quantidade de adsorbato até atingir o equilíbrio, bem como a taxa de adsorção inicial ( $h$ ) foram calculados para o modelo de PSO, pois são frequentemente utilizados para avaliar a velocidade de adsorção (HO, NG e MCKAY, 2000).

Os resultados indicam que a adsorção de CIP em CAC [ $t_{1/2} = 18$  min;  $h = 0,3428$  mg/g.min] e NOR em CAC [ $t_{1/2} = 14,21$  min;  $h = 0,4123$  mg/g.min] apresentam características de velocidade de reação similares, com valores relativamente pequenos de  $t_{1/2}$  e altos valores de  $h$ . Esses resultados concordam com os achados de Rocha et al. (2020) e Saucier et al. (2017), os quais, indicam que os adsorbatos estudados em solução aquosa apresentam elevadas taxas de adsorção inicial e tempo de meia vida relativamente curto, provavelmente devido a porosidade e/ou heterogeneidade da superfície dos adsorventes.

Nos estudos de adsorção de CIP em carvão ativado tendo como precursor a biomassa de coco (ZHU et al., 2015) e o resíduo desilicado da casca do arroz (ZHANG et al., 2017), o modelo de PSO também foi o mais indicado para o ajuste aos dados cinéticos experimentais. Comportamentos similares também foram observados na adsorção de NOR em carvão ativado derivado da casca de arroz e café (PAREDES-LAVERDE et al., 2018) e do caule de lótus (LIU et al., 2011).

Os modelos cinéticos baseados na transferência de massa por difusão (difusão intrapartícula, difusão de boyd e EMTR) também foram ajustados aos dados experimentais a fim de elucidar o mecanismo de transferência de massa entre os adsorbatos (CIP e NOR) e o adsorvente (CAC). Na figura 4.27 é apresentado o ajuste do modelo de difusão intrapartícula

aos dados experimentais e a Tabela 4.16 apresenta os parâmetros obtidos pela extrapolação linear das retas ajustadas.

Figura 4.27 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC.

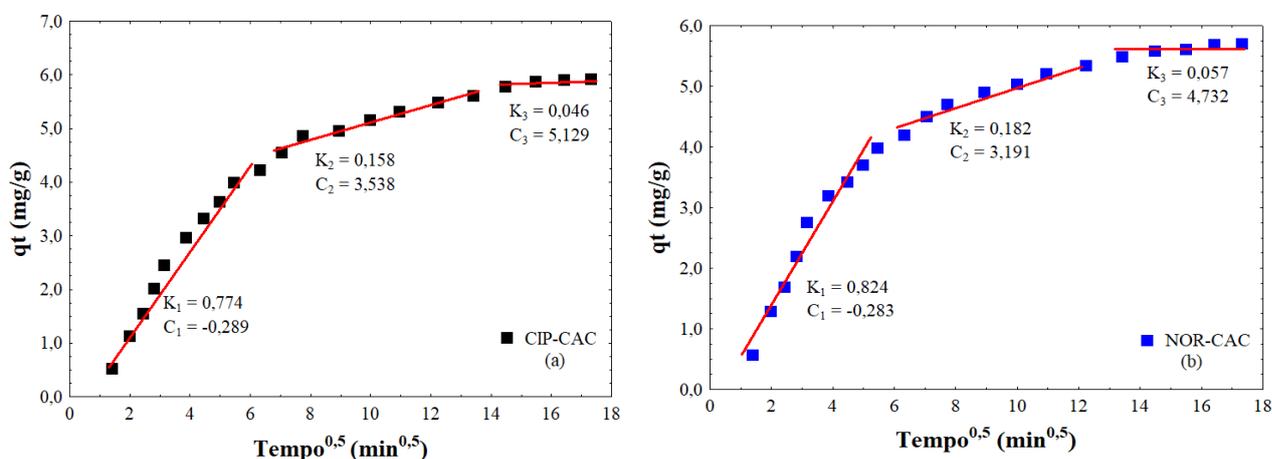


Tabela 4.16 – Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula

	Seção I			Seção II			Seção III		
	$k_1$	$C_1$	$R^2$	$k_2$	$C_2$	$R^2$	$k_3$	$C_3$	$R^2$
CIP-CAC	0,774	-0,289	0,969	0,158	3,538	0,967	0,046	5,129	0,899
NOR-CAC	0,824	-0,283	0,956	0,182	3,191	0,951	0,057	4,732	0,967

Uma multilinearidade é observada na Figura 4.27, sugerindo que três são as etapas presentes no mecanismo de adsorção de CIP e NOR em CAC. A Seção I corresponde a adsorção de superfície externa ou adsorção no filme. Nessa etapa os íons de CIP e NOR, transferidos da solução para a superfície do adsorvente são adsorvidos rapidamente devido a elevada força motriz.

A Seção II é a etapa equivalente a difusão intrapartícula. Nessa fase, os íons de CIP e NOR que são adsorvidos na superfície do CAC adentram os poros e se difundem na estrutura interna do adsorvente. Este é um processo lento, tanto que a constante de difusão intrapartícula,  $K_2$ , é menor que  $K_1$ . O valor de  $C$  (intercepto do ajuste linear) que fornece um entendimento da espessura da camada limite, não intercepta a origem e, portanto, a difusão intrapartícula não é sozinha a etapa controladora da taxa de adsorção (ALBADARIN; MANGWANDI, 2015).

A terceira etapa é evidenciada quando o número de sítios ativos disponíveis se torna pequeno e/ou as moléculas de CIP e NOR estão em pequenas quantidades na solução. Assim,

não há força motriz suficiente para continuar a transferência de massa e a adsorção atinge o estágio de equilíbrio (HAMEED; TAN; AHMAD, 2008).

O gráfico de  $Bt$  versus  $t$  que descreve o modelo de difusão de Boyd, para a adsorção de CIP E NOR em CAC é apresentado na Figura 4.28. Nenhum dos ajustes lineares atravessa a origem (Coef linear = 0; Tabela 4.17) e os pontos experimentais estão espalhados, indicando que o mecanismo de adsorção é governado por difusão externa ou por difusão externa e difusão intrapartícula (WANG e GUO, 2020).

Figura 4.28 – Modelo de difusão de boyd aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC

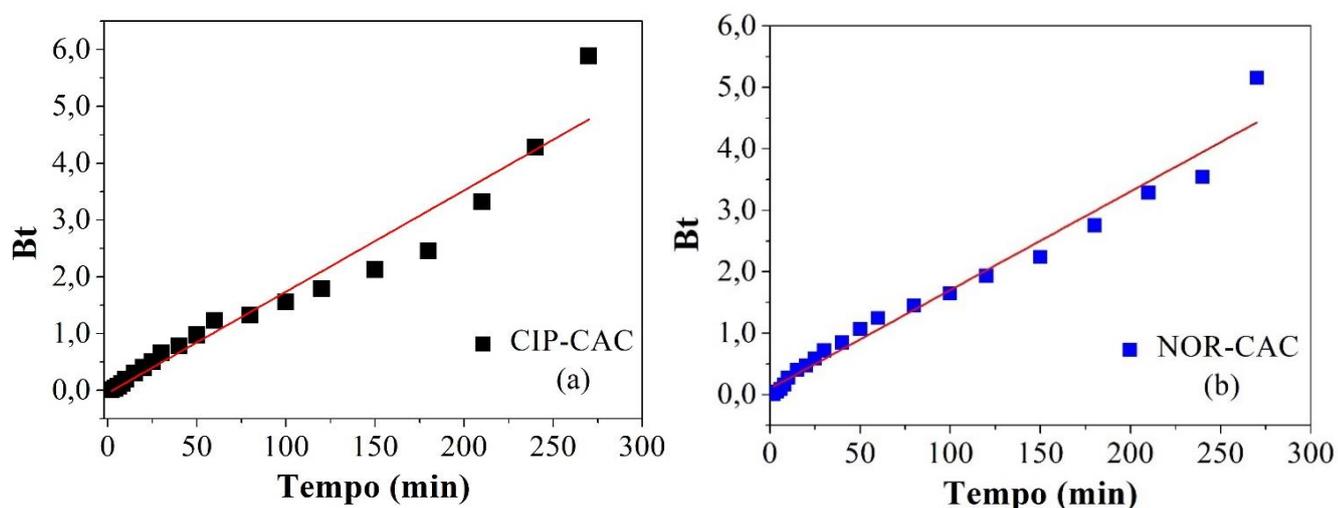


Tabela 4.17 – Parâmetros estimados do modelo linear de difusão de Boyd

	Coef. Angular	Coef. Linear	$R^2$
CIP-CAC	0,018	-0,042	0,948
NOR-CAC	0,016	0,097	0,972

A Figura 4.29 apresenta o ajuste do modelo EMTR aos dados cinéticos experimentais de CIP-CAC e NOR-CAC, a fim de verificar se a difusão em filme externo é a etapa controladora do processo de adsorção. O coeficiente de transferência de massa em filme externo ( $K_{TM}$ ) estimado pelo modelo, bem como os coeficientes de determinação e RMSE são apresentados na Tabela 4.18.

Figura 4.29 – Ajuste do modelo EMTR aos dados cinéticos experimentais de adsorção de (a) CIP-CAC e (b) NOR-CAC

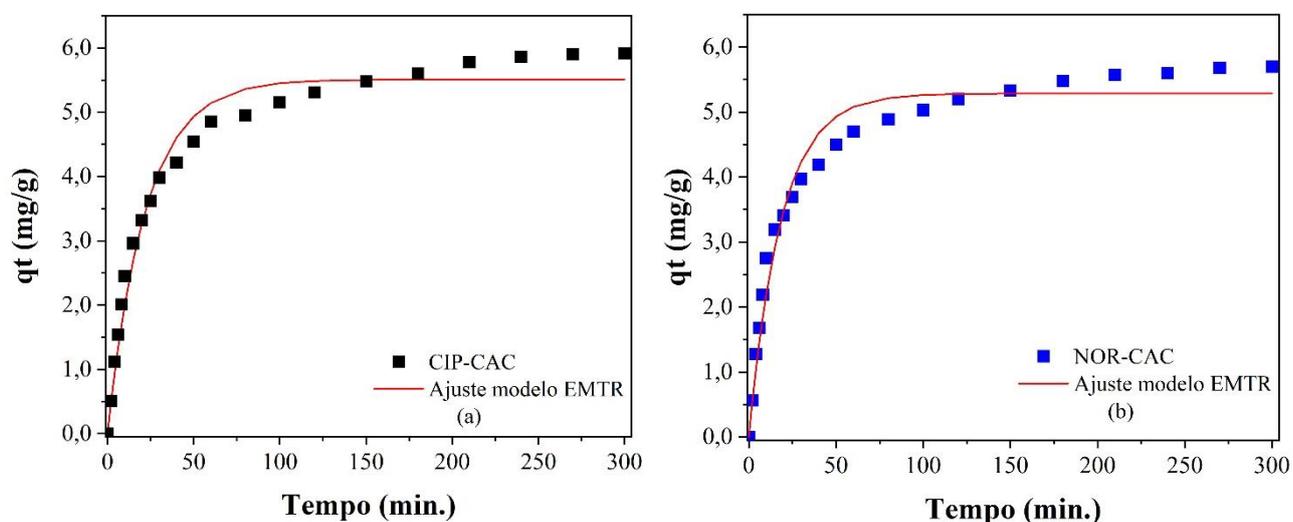


Tabela 4.18 – Parâmetros estimados do modelo EMTR

	$K_{TM}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$RMSE$
CIP-CAC	$7,39 \times 10^{-4}$	0,990	0,185
NOR-CAC	$8,38 \times 10^{-4}$	0,986	0,196

O modelo de difusão em filme externo apresentou ajustes satisfatórios com valores de  $R^2 \geq 0,986$ , e baixos valores de RMSE, o que significa que o modelo é capaz de explicar ~98,8% das variabilidades experimentais. O menor valor de  $K_{TM}$  foi observado para o sistema CIP-CAC, sugerindo maior resistência a transferência de massa em filme externo em comparação com o sistema NOR-CAC. Esta análise está em concordância com a interpretação obtida no modelo de Difusão Intrapartícula, no qual o maior valor de C (parâmetro que fornece um entendimento da espessura da camada limite) foi observado no sistema CIP-CAC, indicando uma camada limite mais espessa e, portanto, uma maior resistência a transferência de massa.

Dentre os modelos de transferência de massa avaliados, o modelo EMTR apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais e, portanto, para CIP-CAC e NOR-CAC a difusão de massa externa foi a etapa controladora do processo de adsorção. Resultados similares foram observados por Antonelli et al. (2020) na adsorção de CIP em argila modificada e Liu et al. (2017) na adsorção de NOR em CA granular, em que a difusão em filme externo foi a etapa dominante da adsorção.

#### 4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais de CIP-CAC e NOR-CAC em diferentes temperaturas de trabalho (28, 35 e 45 °C) indicaram que os modelos de Sips e Langmuir apresentaram ajustes satisfatórios, conforme detalhado na Tabela 4.19 e 4.20. Ambos os modelos, apresentaram consistentemente em todas as temperaturas avaliadas, os maiores valores de  $R^2$  e  $R^2_{ajus}$ , ambos próximos à unidade ( $\geq 0,96$ ), e os menores valores de RMSE e AICc. Além disso, os resíduos padronizados estão na faixa de -3 a +3, evidenciando a ausência de *outliers*, indicando, portanto, que os resíduos são independentes.

No entanto, o valor superestimado de ajuste da capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $q_m$ ) pelo modelo de Sips inviabilizou sua seleção para representar os dados experimentais dos sistemas adsorptivos estudados. Portanto, a isoterma de Langmuir foi adotada para representar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de CIP-CAC e NOR-CAQ.

Tabela 4.19 – Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de CIP

Modelos	Parâmetros	$R^2$	$R^2_{ajus}$	RMSE	AICc	ARP
<b>CIP-CAC 28 °C</b>						
Experimental	$q_m = 6,020$					
Langmuir	$q_m = 6,153$ $K_L = 0,073$	0,966	0,962	0,313	-80,22	(-0,93 ; 2,63)
Freundlich	$K_F = 1,732$ $n = 4,438$	0,947	0,942	0,386	-71,57	(-1,35 ; 1,76)
Sips	$q_m = 7,155$ $K_S = 0,149$ $n = 1,585$	0,988	0,985	0,193	-85,44	(-1,54 ; 1,58)
<b>CIP-CAC 35 °C</b>						
Experimental	$q_m = 6,050$					
Langmuir	$q_m = 6,169$ $K_L = 0,080$	0,965	0,961	0,310	-79,92	(-1,00 ; 2,70)
Freundlich	$K_F = 1,834$ $n = 4,619$	0,944	0,934	0,393	-65,87	(-1,36 ; 1,66)
Sips	$q_m = 7,096$ $K_S = 0,160$ $n = 1,585$	0,989	0,986	0,185	-87,33	(-1,54 ; 1,58)

CIP-CAC 45 °C						
Experimental	$q_m = 6,130$					
Langmuir	$q_m = 6,189$ $K_L = 0,090$	0,967	0,963	0,297	-80,89	(-1,22 ; 2,56)
Freundlich	$K_F = 1,950$ $n = 4,820$	0,945	0,939	0,384	-66,99	(-1,41 ; 1,66)
Sips	$q_m = 7,081$ $K_S = 0,177$ $n = 1,585$	0,992	0,991	0,146	-91,39	(-1,73 ; 1,44)

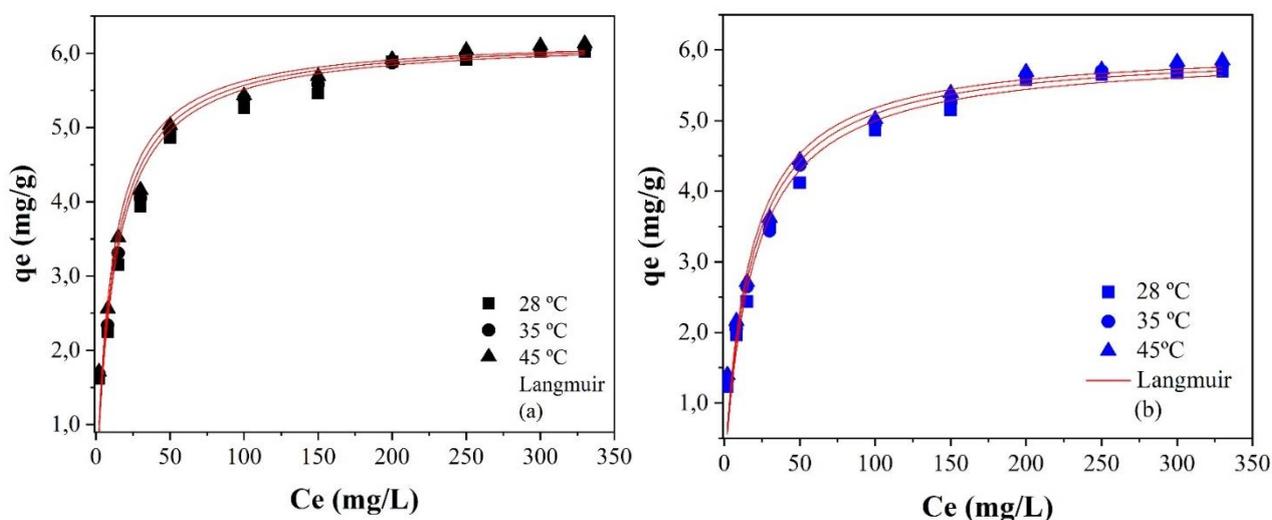
Tabela 4.20 – Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de NOR

Modelos	Parâmetros	$R^2$	$R^2_{ajus}$	RMSE	AICc	ARP
NOR-CAC 28 °C						
Experimental	$q_m = 5,701$					
Langmuir	$q_m = 5,984$ $K_L = 0,046$	0,967	0,963	0,318	-81,45	(-0,83 ; 2,29)
Freundlich	$K_F = 1,333$ $n = 3,812$	0,962	0,958	0,340	-80,86	(-1,18 ; 1,18)
Sips	$q_m = 7,123$ $K_S = 0,105$ $n = 1,548$	0,994	0,992	0,147	-90,63	(-1,70 ; 1,66)
NOR-CAC 35 °C						
Experimental	$q_m = 5,790$					
Langmuir	$q_m = 5,999$ $K_L = 0,050$	0,964	0,963	0,328	-80,96	(-0,96 ; 2,34)
Freundlich	$K_F = 1,421$ $n = 3,949$	0,960	0,956	0,342	-79,44	(-1,12 ; 1,58)
Sips	$q_m = 7,223$ $K_S = 0,116$ $n = 1,591$	0,993	0,991	0,156	-89,92	(-0,99 ; 1,51)
NOR-CAC 45 °C						
Experimental	$q_m = 5,850$					
Langmuir	$q_m = 6,016$ $K_L = 0,054$	0,962	0,958	0,334	-80,03	(-1,06 ; 2,38)
Freundlich	$K_F = 1,500$ $n = 4,073$	0,959	0,956	0,343	-79,32	(-1,11 ; 1,52)
Sips	$q_m = 7,241$ $K_S = 0,125$ $n = 1,608$	0,993	0,992	0,148	-91,24	(-1,37 ; 1,56)

As isotermas de adsorção de CIP e NOR em CAC, obtidas experimentalmente (Figura 4.30), podem ser classificadas como Tipo L2, segundo a classificação de Giles et al. (1974) indicando a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente. Este resultado é consistente com a alta afinidade observada entre os antibióticos e a superfícies do CAC especialmente em baixas concentrações de equilíbrio (Figura 4.30). Em concentrações mais elevadas, as isotermas atingiram uma capacidade máxima, sugerindo uma saturação na adsorção.

O modelo de Langmuir foi adequado para descrever os dados experimentais, enfatizando a formação de uma monocamada de adsorvato, que todos os sítios ativos do CAC são equivalentes energeticamente, e que a interação entre moléculas de adsorvato são inexistentes (WANG, et al., 2024). Resultados similares foram observados nos estudos de adsorção de CIP e NOR em CA de biomassa de bambu (GUO E WANG, 2023) e pó de café usado (NGUYEN et al., 2022), respectivamente.

Figura 4.30 – Ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção



Analisando as Tabela 4.19 e 4.20, observa-se que  $q_m$  obtido experimentalmente aumentou com o aumento da temperatura para ambos os sistemas de adsorção. Este comportamento também foi previsto somente pelo modelo de Langmuir, o que corrobora para a escolha deste modelo em descrever os dados de equilíbrio de adsorção de CIP e NOR.

A Tabela 4.21 apresenta o valor do fator de separação ( $R_L$ ) calculado em todas as concentrações iniciais e em todas as temperaturas de adsorção. Como os valores estão no intervalo de 0 e 1, há um indicativo de que as isotermas de adsorção de CIP e NOR são

favoráveis e, portanto, indicam uma afinidade significativa do adsorbato para com o adsorvente, até o alcance do equilíbrio (OUYANG et al., 2023).

Tabela 4.21 – Fator de separação ( $R_L$ ) calculado nas isotermas de CIP e NOR em CAC

$C_0$ (mg/L)	CIP-CAC			NOR-CAC		
	28 °C	35 °C	45° C	28 °C	35 °C	45 °C
<b>2</b>	0,873	0,862	0,847	0,916	0,909	0,903
<b>8</b>	0,631	0,610	0,581	0,731	0,714	0,698
<b>15</b>	0,477	0,455	0,426	0,592	0,571	0,552
<b>30</b>	0,313	0,294	0,270	0,420	0,400	0,382
<b>50</b>	0,215	0,200	0,182	0,303	0,286	0,270
<b>100</b>	0,120	0,111	0,100	0,179	0,167	0,156
<b>150</b>	0,084	0,077	0,069	0,127	0,118	0,110
<b>200</b>	0,064	0,059	0,053	0,098	0,091	0,085
<b>250</b>	0,052	0,048	0,043	0,080	0,074	0,069
<b>300</b>	0,044	0,040	0,036	0,068	0,063	0,058
<b>330</b>	0,040	0,036	0,033	0,062	0,057	0,053

Os valores de capacidade de adsorção do CAC para os antibióticos CIP e NOR foram comparados a outros materiais adsorventes, conforme apresenta a Tabela 4.22. Os resultados indicam que o CAC é um adsorvente promissor para remoção de fluoroquinolonas, especialmente CIP e NOR. Em comparação com outros adsorventes, o CAC demonstrou uma eficiência similar ou superior, possivelmente devido à sua alta área superficial, estrutura porosa bem desenvolvida e afinidade química específica com as moléculas de CIP e NOR. Isso sugere que o CAC pode ser uma opção eficaz e viável para a purificação de águas contaminadas com esses antibióticos, contribuindo para a redução da poluição ambiental e para a proteção da saúde pública.

Tabela 4.22 – Comparação da capacidade máxima de adsorção do CAC com outros adsorventes para a adsorção de CIP e NOR

Adsorvente	qm (mg/g)	pH da solução	Temperatura (° C)	Adsorbato	Autor
CAC	6,02	5,0	28	CIP	Este estudo
CAC	5,70	5,0	28	NOR	Este estudo
Nanopartículas de ZnO	0,16	4,0	25	CIP	Dhiman e Sharma (2018)
Cinza da casca de arroz	7,47	8,0	25	CIP	Dhiman (2022)
Nanotubos de Carbono	1,74	-	-	CIP	Avci et al. (2020)
CA comercial	1,86	-	25	CIP	Avci et al. (2019)
Alumina	1,15	-	25	CIP	Avci et al. (2019)
Montmorilonita (MMT)	0,60	-	25	CIP	Avci et al. (2019)
MMT adicionada de sais de amonio	1,67	-	25	CIP	Avci et al. (2019)
CA granular derivado do caroço de tâmara	2,09	9,0	30	CIP	Darweesh e Ahmed (2017)
Nanofibras de carbono	10,36	5,0	25	CIP	Li, X. et al. (2016)
CA granular derivado de lodo ativado	13,78	7,0	28	CIP	Gupta e Garg (2019)
CA magnetizado de salgueiro	6,26	-	25	NOR	Wang et al. (2017)
CA granular derivado do caroço de tâmara	1,99	5,0	30	NOR	Darweesh e Ahmed (2017)
Nanocompósito de CA/Fe203/ $\beta$ ciclodextrina e alginato de sódio	2,55	5,0	35	NOR	Yadav et al. (2021)
Biocarvão de pó de palha de sorgo	6,25	7,0	25	NOR	Liao et al (2023)
Resíduo de minério de ferro	6,48	4,0	25	NOR	Fang et al. (2021)
Óxido de Titânio	28,51	4,5	25	NOR	Peng et al. (2012)
Biocarvão de cascas de toranja	3,75	3,0	45	NOR	Zhang et al. (2022)
Biocarvão de resíduo de mandioca	0,90	7,0	15	NOR	Li, F. et al. (2016)

-: informações não disponíveis

#### 4.5 TERMODINAMICA DA ADSORÇÃO

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, inicialmente, calculou-se a constante de equilíbrio  $K_e^0$  (adim.) por meio da constante de Langmuir  $K_L$  (L/mg), obtida nos ajustes de equilíbrio de adsorção considerando as temperaturas de trabalho. Os resultados observados para  $K_e^0$  são mostrados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Constante de equilíbrio de adsorção para os sistemas CIP-CAC e NOR-CAC

	CIP – CAC			NOR – CAC		
	28 °C	35 °C	45 °C	28 °C	35 °C	45 °C
$K_L$ (L/mg)	0,073	0,080	0,090	0,046	0,050	0,054
$K_e^0$ (adim.)	24187,82	26507,20	29820,6	10089,18	10966,50	11843,82

A variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) foram obtidas por meio da equação de van't Hoff (Equação) na forma não linear, conforme apresentado na Figura 4.31 e o valor de  $\Delta G^\circ$  segundo a equação 2.22. Todos os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.24.

Figura 4.31 – Ajuste não linear da equação de van't Hoff para o cálculo de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$

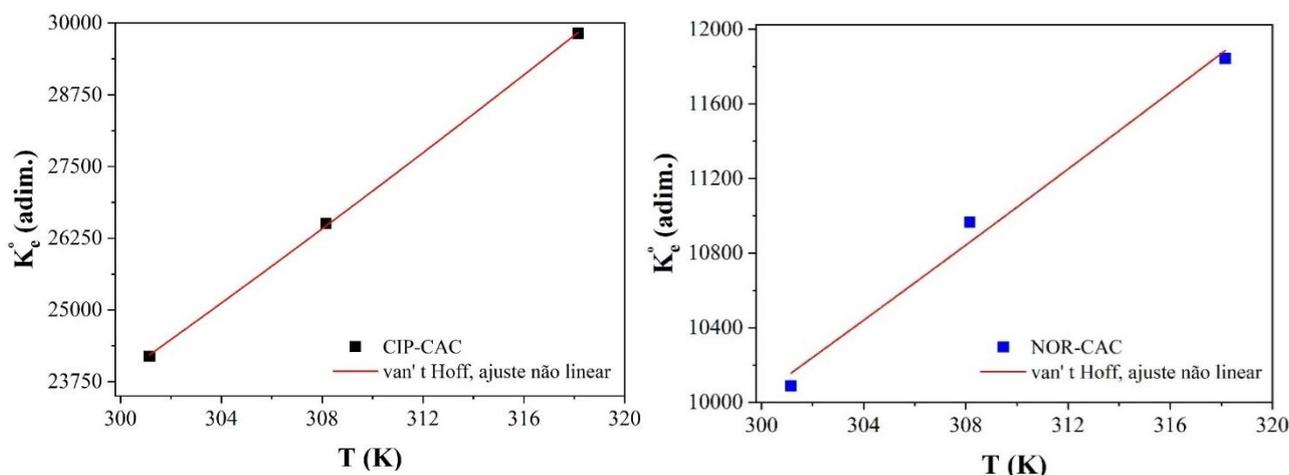


Tabela 4.24 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema CIP-CAC e NOR-CAC

	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$R^2$	$R^2_{ajus}$
	28 °C	35 °C	45 °C				
CIP – CAC	-25,27	-26,09	-27,25	9,78	116,41	0,999	0,998
NOR – CAC	-14,88	-15,64	-16,56	7,37	101,18	0,988	0,977

Os valores de  $\Delta G^\circ$  negativos, indicam que o processo de adsorção de CIP e NOR em CAC é favorável (WANG et al., 2024). Resultados similares foram observados nos estudos

adsorptivos de CIP em CA de *Prosopis juliflora* (CHANDRASEKARAN et al., 2020) e de NOR em biocarvão magnetizado (WANG et al., 2020). Observa-se também que o aumento da temperatura favorece ainda mais o processo de adsorção, uma vez que a negatividade dos valores de  $\Delta G$  cresce com o aumento da temperatura, conforme é apresentado na Tabela 4.24. Este resultado também corrobora com a análise obtida no estudo de equilíbrio, onde maior capacidade de adsorção foi alcançada em maior temperatura.

Os valores positivos para  $\Delta S$  (101,18 J/mol K e 116,41 J/mol K) indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução no processo de adsorção de CIP. Como em um processo de adsorção, ocorre adsorção e dessorção naturalmente, o aumento da aleatoriedade das moléculas de adsorbato está relacionado a processos dissociativos, nos quais a energia absorvida durante a quebra de ligações e/ou interações (dessorção) é maior que a energia liberada durante a formação da ligação e/ou interação (adsorção) (TRAN, 2022; WANG et al., 2024). Nesse contexto, o valor positivo de  $\Delta S$  indica que o CIP e o NOR possuem alta afinidade pelo CAC, uma vez que a energia necessária para a formação de ligações/e ou interações com a CAC é menor do que a energia necessária para quebrar as mesmas ligações/e ou interações.

A entalpia positiva  $\Delta H$  (9,78 kJ/mol e 7,37 kJ/mol) denota um processo endotérmico, e a magnitude do  $\Delta H$  indica que a adsorção de CIP e NOR em CAC envolve fisissorção, uma vez que os valores de  $\Delta H$  para CIP e NOR é  $< 40$  kJ/mol (TRAN, 2022). Alguns estudos relataram comportamentos semelhantes em que os parâmetros termodinâmicos obtidos indicaram que a adsorção de CIP e NOR foi favorável, endotérmica e com predominância de fisissorção (CARVALHO et al., 2019; CHANDRASEKARAN et al., 2020; WANG et al., 2020).

#### 4.6 POTENCIAL MECANISMO DE ADSORÇÃO

Elucidar um potencial mecanismo de adsorção requer a junção de diversas informações obtidas durante o desenvolvimento do estudo. É incorreto pressupor o mecanismo de adsorção com base somente na análise da cinética de adsorção ou de equilíbrio (TRAN et al., 2017). Para uma análise mais eficaz, é necessário obter informações a respeito da química de superfície do adsorvente e suas interações com o adsorbato ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , titulação de Boehm, FTIR), analisar propriedades texturais e morfológicas do adsorvente ( $S_{\text{BET}}$ , DRX, MEV e TGA), além das informações obtidas nos estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção.

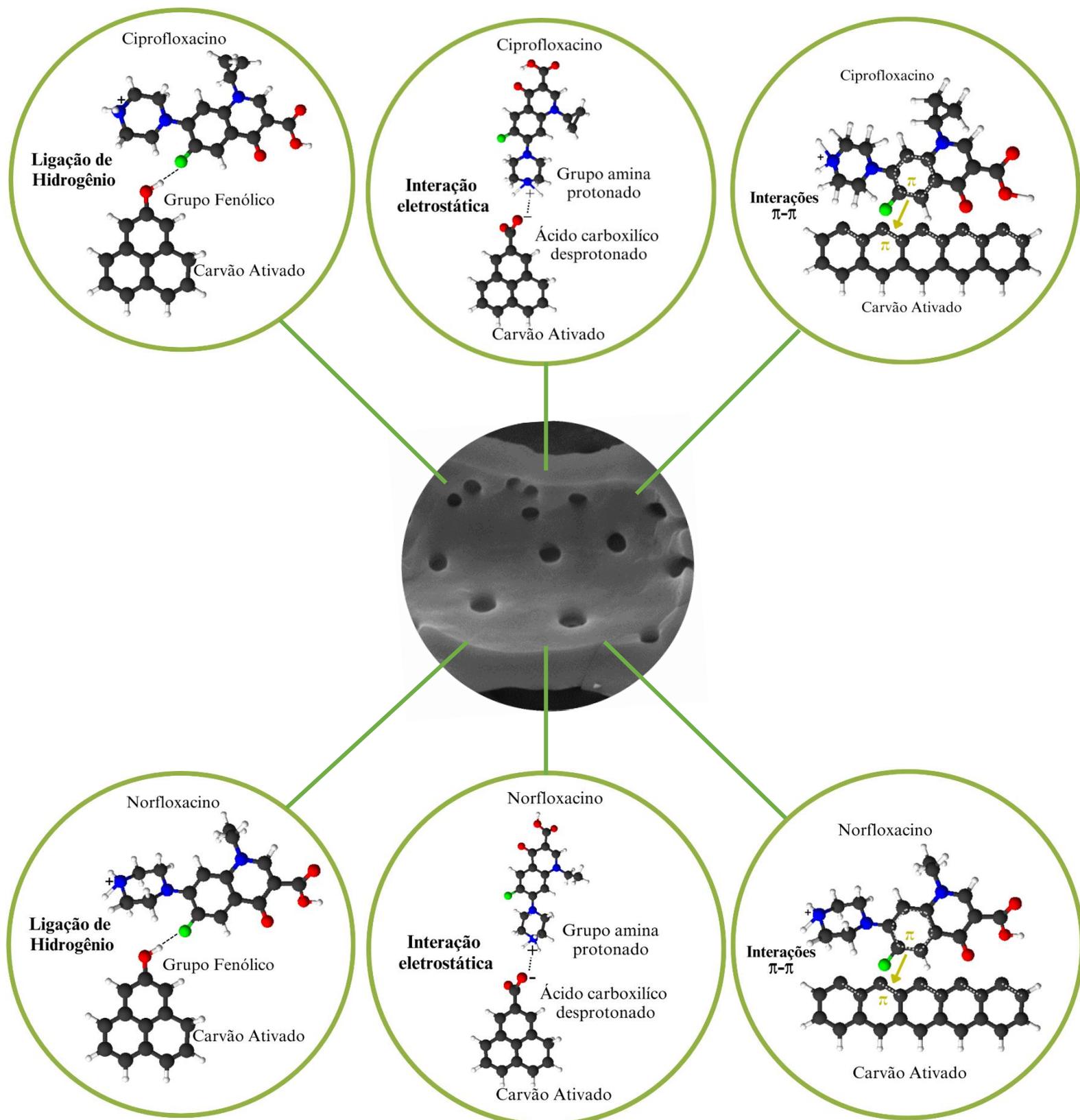
No CAC, grupos funcionais ácidos foram os principais identificados pela titulação de Boehm. Esses grupos foram observados em ordem de concentração, destacando-se os grupos fenólicos, seguidos por grupos carboxílicos e lactonas. A análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) corroborou essas descobertas, evidenciando absorções características em 2640, 2306, 1807, 1654 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  associadas à presença desses grupos funcionais (Figura 4.2). A variação do pH da solução revelou a capacidade desses grupos de desprotonar ou protonar, influenciando na carga superficial do CAC. Em condições de pH de trabalho (pH = 5,0), o CAC adquire carga predominantemente negativa, enquanto moléculas de ciprofloxacina (CIP) e norfloxacina (NOR) se encontram predominantemente catiônicas, favorecendo interações eletrostáticas. A Figura 4.32 apresenta um diagrama esquemático de potencial mecanismo de adsorção de CIP e NOR em CAC.

Além disso, a superfície do CAC contém grupos funcionais aromáticos que fazem ligações dupla entre carbonos (confirmado pelo FTIR), e o CIP e o NOR são compostos orgânicos que possuem estrutura aromática. Por isso, o CAC e as moléculas de CIP e NOR podem fazer interações  $\pi-\pi$ , com o CAC na função de receptor de elétrons, enquanto o anel aromático do CIP e NOR o doador (ASHIQ et al., 2021). Os grupos oxigenados do CAC também podem fazer ligações de hidrogênio com as moléculas de CIP e NOR, em função dos elementos altamente eletronegativos presentes nas moléculas dos antibióticos, ou vice-versa e podem ter contribuídos para o mecanismo de adsorção (DHIMAN, 2022; GEORGIN et al., 2024).

A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) e estrutura de poros bem desenvolvida de no CAC (confirmado pelas isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e pela análise de microscopia eletrônica de varredura) forneceu sítios ativos abundantes para a adsorção de CIP e NOR. Além disso, considerando que a molécula de CIP e NOR possuem configuração plana e dimensões (comprimento, largura e espessura) aproximadas de 13,5 Å  $\times$  3 Å  $\times$  7,4 Å para o CIP (LI, X. et al., 2016) e 13,28 Å  $\times$  2,56 Å  $\times$  7,54 Å para o NOR (BEDNÁREK et al., 2024), é possível que as moléculas dos antibióticos podem ter acessado facilmente os poros do CAC, uma vez que o diâmetro médio dos poros do CAC foi de 2,206 nm.

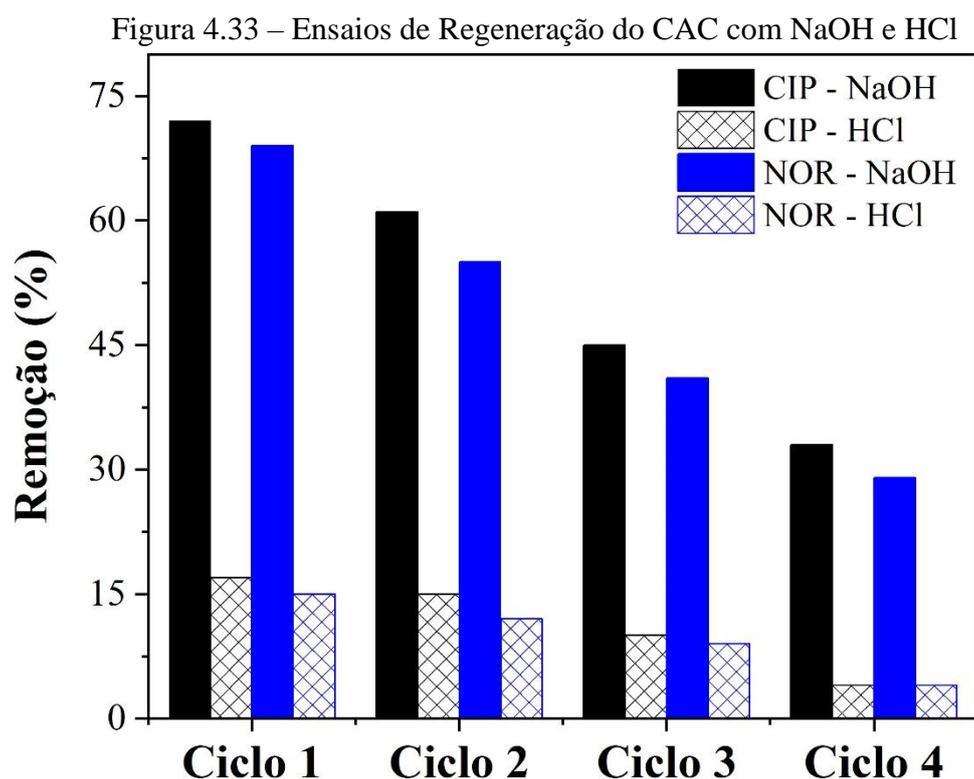
A análise cinética, de equilíbrio e termodinâmica, aliada aos potenciais mecanismos de adsorção descritos, apontam para a predominância de fisissorção e destacam o excelente desempenho do CAC na remoção de CIP e NOR em soluções aquosas. Estes resultados não só ampliam o entendimento sobre os processos de adsorção envolvidos, mas também reforçam a viabilidade do uso do CAC como adsorvente eficaz para a remoção de CIP e NOR em sistemas aquosos.

Figura 4.32– Ilustração de potencial mecanismo de adsorção de CIP e NOR em CAC



#### 4.7 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO

Os resultados dos ensaios de regeneração do CAC, utilizando NaOH e HCl são apresentados na Figura 4.33. Após quatro ciclos de adsorção/dessorção a amostra dessorvida com NaOH apresentou os melhores resultados tanto para remoção de CIP quanto para NOR. A porcentagem de Remoção de CIP diminuiu de 72% no primeiro ciclo com NaOH para 33% ao final do quarto ciclo. Para o NOR o valor variou de 69% para 29%.



A solução de HCl apresentou uma eficiência de remoção relativamente baixa e sem grande variação em ambos os compostos e em cada ciclo de tratamento, o que inviabiliza a sua utilização na dessorção do CAC. Tradicionalmente, solventes inorgânicos como NaOH e HCl têm sido empregados com sucesso na regeneração de CA (WANG et al., 2017; GHOSH et al., 2023). A escolha depende da natureza das interações iniciais entre adsorbato e adsorvente, e como a solução dessorvente afeta a química de superfície do adsorvente e suas interações possíveis.

Os resultados apresentados na Figura 4.33 mostraram que o NaOH foi mais eficaz na regeneração do CAC, indicando que as interações eletrostáticas presentes desempenham um papel dominante na adsorção de CIP e NOR. A alteração da polaridade tanto da superfície quanto dos adsorbatos foi benéfica para o processo de dessorção superficial. Este

comportamento é consistente com estudos reportados na literatura que também observaram uma eficácia superior da dessorção com NaOH em processos em que predominam mecanismos físicos, permitindo uma regeneração química do material e contrariando as forças atrativas presentes (WANG et al., 2017; GARCÍA-REYES et al., 2021).

Portanto, a reutilização do CAC como adsorvente para a remoção de CIP e NOR em soluções aquosas é uma opção viável e simples. No entanto, são necessários estudos futuros para avaliar sua aplicação em larga escala e otimizar os processos envolvidos. Uma ficha técnica do CAC, resumindo todas as propriedades físico-químicas, o aspecto físico, o manuseio e a eficiência, está disponível para consulta no Apêndice A fornecendo informações detalhadas e essenciais para a correta utilização e avaliação do produto.

## CAPÍTULO 5

### 5 CONCLUSÃO

O CAC utilizado como adsorvente apresentou características promissoras para adsorção de CIP e NOR em solução aquosa. O rendimento do CAC foi de 50,22% e baixa umidade (4,81%) e cinzas foram quantificados (4,27%). Esses resultados indicam que a casca de cupuaçu é um excelente precursor carbonáceo e que a ativação com  $H_3PO_4$  proporcionou características no CA similares a de outras biomassas residuais.

Em virtude da ativação química, maior quantidade de grupos funcionais ácidos foram identificados no CAC e o  $pH_{Pcz}$  encontrado foi de 3,85. O pH 5,0 da solução pode ser considerado a condição ideal para a adsorção de CIP e NOR. Nessa condição o CAC assume um caráter básico (pH da solução >  $pH_{Pcz}$  do carvão), e como as moléculas de CIP e NOR estão predominantemente em suas formas catiônicas, a interação eletrostática com o CAC é facilitada.

O tempo de contato, a concentração inicial dos antibióticos e a dosagem do CAC foram influentes ( $p \leq 0,05$ ) na porcentagem de remoção e capacidade de adsorção. A condição ótima operacional para adsorção de CIP foi no tempo de 266,40 min, em concentração de 192 mg/L, com dosagem de adsorvente de 0,57, já para o NOR a condição ótima foi de 273,60 min, 186 mg/L, 0,55 g/L. Nessas condições operacionais, a porcentagem de adsorção e a capacidade de adsorção obtidas experimentalmente foram, respectivamente, de  $92,89 \pm 2,56$  % e  $5,90 \pm 0,16$  mg/g para CIP e  $89,21 \pm 2,35$  % e  $5,71 \pm 0,19$  mg/g para NOR. Estes valores experimentais são bem próximos aos valores preditos pela função desejabilidade, podendo assim validar a eficiência dessa técnica de otimização simultânea, dentro da região experimental explorada neste estudo.

A cinética de adsorção para ambos os antibióticos foi mais bem descrita pelo modelo de PSO. A análise do modelo de difusão intrapartícula permitiu observar a presença de regiões distintas de adsorção e que a etapa de difusão intrapartícula não é a etapa limitante do mecanismo. Boyd colabora com essa análise ao afirmar que a etapa limitante da transferência de massa é governada pela difusão externa ou pela difusão externa mais a difusão intrapartícula. Dentre os modelos de transferência de massa avaliados, o modelo EMTR apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais e, portanto, para CIP-CAC e NOR-CAC a difusão de massa externa foi a etapa controladora do processo de adsorção.

No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais de adsorção, indicando que a adsorção de CIP e NOR ocorreu em monocamada. E, como os valores do fator de separação ( $R_L$ ) estão no intervalo de 0 e 1, há um indicativo de que as isotermas de adsorção de CIP e NOR são favoráveis. Além disso, os valores de capacidade de adsorção de CIP e NOR encontrados experimentalmente indicam que o CAC é um adsorvente promissor para remoção desses antibióticos em solução.

Por meio da análise termodinâmica observou-se que o aumento da temperatura favorece a adsorção e que valores de  $\Delta G^\circ$  negativos, sugerem que o processo de adsorção de CIP e NOR em CAC é favorável. A entalpia positiva denota um processo endotérmico, e a magnitude do  $\Delta H$  indica que a adsorção de CIP e NOR em CAC envolve predominância de fisissorção.

O mecanismo sugerido de adsorção de CIP e NOR em CAC pode envolver forças eletrostáticas, entre o grupo amina protonado presente nas moléculas dos antibióticos e o grupo carboxílico desprotonado presente na estrutura do CAC; interações  $\pi$ - $\pi$  entre as moléculas de CIP e NOR com a estrutura aromática do CAC; e ligações de hidrogênio entre os grupos oxigenados do CAC e as moléculas de CIP e NOR, em função dos elementos altamente eletronegativos presentes nas moléculas dos antibióticos. Além disso, é possível que as moléculas dos antibióticos podem ter acessado facilmente os poros do CAC, uma vez que o diâmetro médio dos poros do CAC foi de 2,206 nm. Os resultados dos ensaios de regeneração indicam que a solução de NaOH é mais eficaz do que a solução de HCl e que após 2 ciclos de utilização, a porcentagem de remoção de CIP e NOR diminui para menos de 50%.

Portanto, com base nos resultados deste estudo, as características químicas e texturais do CAC produzido por ativação química foram favoráveis para a remoção dos antibióticos estudados. Outro fator relevante, é o reaproveitamento da biomassa do cupuaçu que, anteriormente descartada, torna-se matéria-prima de baixo custo na produção de carvão ativado, o que promove uma movimentação da economia local. Por isso, o CAC pode ser considerado um adsorvente vantajoso para a remoção desses contaminantes emergentes. No entanto, ainda são necessários estudos futuros para avaliar a aplicação do CAC em larga escala e otimizar os processos de adsorção envolvidos.

## REFERÊNCIAS

- AKTAR, Jinat. Batch adsorption process in water treatment. In: **Intelligent environmental data monitoring for pollution management**. Academic Press, 2021. p. 1-24. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4>
- ALBADARIN, Ahmad B.; MANGWANDI, Chirangano. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 86-93, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.040>
- ALLEN, J. A.; SCAIFE, P. H. The Elovich equation and chemisorption kinetics. **Australian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 11, p. 2015-2023, 1966. doi: <https://doi.org/10.1071/CH9662015c>
- ALVES, R. M. et al. *Theobroma grandiflorum* Cupuaçu. In: CORADIN, Lidio; CAMILLO, Julcéia; VIEIRA, Ima Célia Guimarães (Ed.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Norte**. Brasília, DF: MMA, 2022. (Série Biodiversidade; 53). 1452p. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/biodiversidade-e-ecossistemas/manejo-e-uso-sustentavel/flora>. Acesso em: 12 nov 2022
- ALYASIRI, Hiba et al. Recent advances in the application of activated carbon for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewater: A review. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2023. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0150157>
- AMER, Mahmoud; ELWARDANY, Ahmed. Biomass carbonization. In: **Renewable energy-resources, challenges and applications**. IntechOpen, 2020. doi: <https://doi.org/10.5772/intechopen.81765>
- ANDRIOLE, Vincent T. The quinolones: prospects. In: **The quinolones**. Academic Press, 2000. p. 477-495. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012059517-4/50017-9>
- ANTONELLI, Raissa et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104553, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- ANTONY, Jiju. **Design of experiments for engineers and scientists**. Elsevier, 2023.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da diretoria colegiada – RDC nº 306**, de 7 de dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde, 2004.
- APPELBAUM, P. C.; HUNTER, P. A. The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. **International journal of antimicrobial agents**, v. 16, n. 1, p. 5-15, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-8579\(00\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S0924-8579(00)00192-8)

ASHIQ, Ahmed et al. Carbon-based adsorbents for fluoroquinolone removal from water and wastewater: a critical review. **Environmental Research**, v. 197, p. 111091, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111091>

ASTM 3838-05, 2017. **Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. American Society for Testing and Materials.

ASTM D2867 – 17, 2017. **Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon**. American Society for Testing and Materials.

ASTM D2866-11, 2018. **Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. American Society for Testing and Materials.

ASTM D2862 – 16, 2022. **Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon**. American Society for Testing and Materials. 2022.

AVCI, Ayça; İNCI, İsmail; BAYLAN, Nilay. A comparative adsorption study with various adsorbents for the removal of ciprofloxacin hydrochloride from water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 10, p. 250, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4315-6>

AVCI, Ayça; İNCI, İsmail; BAYLAN, Nilay. Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, p. 127711, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127711>

AYAWEI, Nimibofa et al. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017. doi: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

AZAR, Fatima-Zahra et al. Direct cost-efficient hydrothermal conversion of Amazonian lignocellulosic biomass residue. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-9, 2023. doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04045-8>

BANNEFELD, K.-H.; STASS, H.; BLASCHKE, G. Capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection, an adequate alternative to high-performance liquid chromatography, for the determination of ciprofloxacin and its metabolite desethyleneciprofloxacin in human plasma. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 692, n. 2, p. 453-459, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(96\)00539-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(96)00539-7)

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. CRC press, 2005.

BARDESTANI, Raof; PATIENCE, Gregory S.; KALIAGUINE, Serge. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019. doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. 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. doi: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BEDIA, Jorge et al. A review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. **C**, v. 4, n. 4, p. 63, 2018. doi: <https://doi.org/10.3390/c4040063>

BEDNÁREK, Jan et al. Revelation of high-adsorption-performance activated carbon for removal of fluoroquinolone antibiotics from water. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 2, p. 2585-2599, 2024. doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02577-z>

BELHACHEMI, Meriem. Adsorption of organic compounds on activated carbons. In: NUNEZ-DELGADO, Avelino (Ed.). **Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution**. Elsevier, 2021. p. 355-385.

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

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

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; ZOUBIDA, M.; CHEKKAT, F. A.; RAMDANE, N.; BELLAT, J. P. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 215-222, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.014>

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. **Some new three level designs for the study of quantitative variables**. University of Wisconsin and the American Cyanamid Company. *Technometrics*, v. 2, n. 4, 1960.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. 2. ed., New Jersey: Wiley, 2005.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JUNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947

BRITO, Suzana Modesto de Oliveira et al. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 84-92, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>

BRITO, Mylena Junqueira Pinto et al. Royal blue dianix CC dye adsorption onto biochars: kinetics, diffusion modeling, equilibrium and thermodynamic adsorption data. **Desalination and Water Treatment**, v. 197, p. 424-437, 2020. doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25965>

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; & TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1º ed, p. 260, ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2003.

CARMONA, Iara Nobre et al. Potencial Energético da Biomassa e Carvão Vegetal de Resíduos de castanha-do-pará (*Bertholletia Excelsa* Bonpl.). In: Anais.. **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, 2017, . Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2017. Disponível em: <<https://proceedings.science/cbctem/trabalhos/potencial-energetico-da-biomassa-e-carvao-vegetal-de-residuos-de-castanha-do-par?lang=pt-br>> Acesso em: 23 Mai. 2023.

CARDOSO, Natali F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.010>

CARVALHO, Caroline et al. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4690-4702, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3954-2>

ÇEÇEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. **Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment**. John Wiley & Sons, 2011

CHANDRASEKARAN, Arunkumar et al. Adsorptive removal of Ciprofloxacin and Amoxicillin from single and binary aqueous systems using acid-activated carbon from *Prosopis juliflora*. **Environmental Research**, v. 188, p. 109825, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109825>

CHATIR, El Mehdi et al. Thermal treatment of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-impregnated hydrochar under controlled oxygen flows for producing materials with tunable properties and enhanced diclofenac adsorption. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 34, p. 101164, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101164>

CHATURVEDI, Preeti et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. **Environmental Research**, v. 194, p. 110664, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>

CHEIKH, Sabrina et al. Adsorption behavior and mechanisms of the emerging antibiotic pollutant norfloxacin on eco-friendly and low-cost hydroxyapatite: Integrated experimental and response surface methodology optimized adsorption process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 392, p. 123424, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123424>

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005a.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 358**, de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências, 2005b.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2011a.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, 2011b.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, Raylime L. T. et al. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116980, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>

COSTA, Walber. **Adsorção de Diclofenaco de Sódio em Carvão Ativado de Caroço de Tucumã: Sistema Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, p. 71, 2020.

CRUZ JR, Orlando F. et al. Enhanced CO<sub>2</sub> capture by cupuassu shell-derived activated carbon with high microporous volume. **Carbon Letters**, v. 33, n. 3, p. 727-735, 2023. doi: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42823-022-00454-3>

DĄBROWSKA, Wiktoria et al. The Influence of Oxidation and Nitrogenation on the Physicochemical Properties and Sorption Capacity of Activated Biocarbons Prepared from the Elderberry Inflorescence. **Molecules**, v. 28, n. 14, p. 5508, 2023. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28145508>

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)

DARWEESH, Teeba M.; AHMED, Muthanna J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 138, p. 139-145, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.032>

DASSHARMA, Debasish et al. A mechanistic insight into enrofloxacin sorptive affinity of chemically activated carbon engineered from green coconut shell. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104140, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104140>

DAUGHTON, Christian G. Emerging pollutants, and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 12, n. 10, p. 1067-1076, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(01\)00287-2](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(01)00287-2)

DENG, Hui et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 373-381, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.019>

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980

DIAS, Poliana dos Santos. **Caracterização dos Carvões Ativados Obtidos a Partir da Casca do Cupuaçu e do Caroco do Pequi e Avaliação do Processo de Adsorção de Azul de Metileno em Meio Aquoso**. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2013. 103 p.

DHIMAN, Neha. Analysis of non competitive and competitive adsorption behaviour of ciprofloxacin hydrochloride and ofloxacin hydrochloride from aqueous solution using oryza sativa husk ash (single and binary adsorption of antibiotics). **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100108, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100108>

DHIMAN, Neha; SHARMA, Neeta. Batch adsorption studies on the removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using ZnO nanoparticles and groundnut (*Arachis hypogaea*) shell powder: a comparison. **Indian Chemical Engineer**, v. 61, n. 1, p. 67-76, 2019. doi: <https://doi.org/10.1080/00194506.2018.1424044>

EL FARISSI, Hammadi et al. The efficiency of carbon modified by phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) used in the removal of two antibiotics amoxicillin and metronidazole from polluted water: Experimental and theoretical investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 391, p. 123237, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123237>

EMBRAPA. **Série de lives debate os desafios e oportunidades da cadeia do cupuaçuzeiro**. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/70498971/serie-de-lives-debate-os-desafios-e-oportunidades-da-cadeia-do-cupuacuzeiro>. Acesso em: 29 de nov. 2022.

EVGENIDOU, Eleni N.; KONSTANTINOU, Ioannis K.; LAMBROPOULOU, Dimitra A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905-926, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>

FANG, Nan et al. Toward broader applications of iron ore waste in pollution control: Adsorption of norfloxacin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126273, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126273>

FATIMAZAHRA, Sayerh et al. Review of hospital effluents: special emphasis on characterization, impact, and treatment of pollutants and antibiotic resistance. **Environmental**

**Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 3, p. 393, 2023. doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11002-5>

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment**. Boston: Butterworth Publishers, 1987.

FERREIRA, SL Costa et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>

FERREIRA, Rachel M. et al. Adsorption of indigo carmine on Pistia stratiotes dry biomass chemically modified. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28614-28621, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3752-x>

FONTOURA, Camilla Rocha de Oliveira et al. Optimization of one-pot H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated hydrochar synthesis by Doehlert design: Characterization and application. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105775, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105775>

FOUST, S.A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982

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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem.** A5 7, 385–470, 1906

GARCÍA-REYES, Cinthia Berenice et al. Remoção de ciprofloxacina, ranitidina e clorfenamina de solução aquosa por adsorção. Análise mecanística e de regeneração. **Tecnologia e Inovação Ambiental**, v. 24, p. 102060, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102060>

GAYATHIRI, Muniandy et al. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 294, p. 133764, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>

GEORGIN, Jordana et al. Environmental remediation of the norfloxacin in water by adsorption: Advances, current status and prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 103096, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103096>

GHOSH, Soumya et al. A review on ciprofloxacin removal from wastewater as a pharmaceutical contaminant: Covering adsorption to advanced oxidation processes to computational studies. **Materials Today Communications**, p. 107500, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107500>

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

GOMES, Inês B. et al. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. **NPJ Clean Water**, v. 3, n. 1, p. 39, 2020. doi: <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>

GONDIM, T. M. de S. et al. Aspectos da produção de cupuaçu. Rio Branco, AC: Embrapa, 2001. 46p. (Embrapa Documentos 67)

GRACIA-LOR, Emma et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 453-462, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption. Surface Area and Porosity**. Academic Press. London, 1982

GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600015>

GUO, Yue; WANG, Qingyue. Exploring the adsorption potential of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-activated porous carbon materials from waste bamboo biomass for ciprofloxacin rapid removal in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 32, p. 103318, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103318>

GUPTA, Anirudh; GARG, Anurag. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 250, p. 109474, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109474>

GURRATH, M. et al. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. **Carbon**, v. 38, n. 8, p. 1241-1255, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00026-9)

GUTIÉRREZ-ÁLZATE, Katherine et al. Physicochemical, Rheological, and Nutritional Quality of Artisanal Fermented Milk Beverages with Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Pulp and Flour. **Foods**, v. 12, n. 11, p. 2217, 2023. doi: <https://doi.org/10.3390/foods12112217>

HALL, Kenneth R. et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966. doi: <https://doi.org/10.1021/i160018a011>

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.028>

HARABI, S. et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on activated carbons from macadamia nut shells. **Environmental Research**, v. 247, p. 118281, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118281>

HEIDARINEJAD, Zoha et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393-415, 2020. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>

HIGAI, Daisuke; HUANG, Zhebin; QIAN, Eika W. Preparation and surface characteristics of phosphoric acid-activated carbon from coconut shell in air. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 40, n. 2, p. e13509, 2021. doi: <https://doi.org/10.1002/ep.13509>

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. **Separation and Purification Methods**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000. doi: <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>

HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, n. 6, p. 470-475, 1983. doi: <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>

HU, Lijuan et al. Monolithic bamboo-based activated carbons for dynamic adsorption of toluene. **Journal of Porous Materials**, v. 24, p. 541-549, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0289-6>

IBGE. Produção Agropecuária – Cupuaçu. 2017. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cupuacu/br>. Acesso em: 11 de jan 2023.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, Anastasia. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>

JAMEEL, Yusuf; VALLE, Denis; KAY, Paul. Spatial variation in the detection rates of frequently studied pharmaceuticals in Asian, European and North American rivers. **Science of The Total Environment**, v. 724, p. 137947, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137947>

JJAGWE, Joseph et al. Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 292-322, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>

KATSIGIANNIS, A. et al. Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 49-57, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.109>

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116-123, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.044>

KOSMULSKI, M. **Surface Charging and Points of Zero Charge**. CRC press, 2009.

KUMAR, Pramila et al. Exploring the role of activated charcoal from lignocellulosic biomass wastes for sustainable water treatment. **Journal of the Energy Institute**, v. 114, p. 101626, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101626>

LAGERGREN, S. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAM, Su Shiung et al. Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1376-1387, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131>

LANGBEHN, Rayane K. et al. Antibiotics in wastewater: From its occurrence to the biological removal by environmentally conscious technologies. **Environmental Pollution**, v. 275, p. 116603, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116603>

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

LARGITTE, L.; PASQUIER, RJCER. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

LAZIĆ, Z. R. (2004). **Design of experiments in chemical engineering: A practical guide**. Weinheim: John Wiley & Sons. <http://dx.doi.org/10.1002/3527604162>

LAZZARINI, Andrea et al. Graphitization of activated carbons: a molecular-level investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman techniques. **Physics Procedia**, v. 85, p. 20-26, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.076>

LI, Fangze et al. Effects of biochars prepared from cassava dregs on sorption behavior of ciprofloxacin. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 795-803, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.076>

LI, Xiaona et al. Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: quantitative measurement by in situ fluorescence. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. e14-e20, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.006>

LIAO, Xinyi et al. Selective adsorption of antibiotics on manganese oxide-loaded biochar and mechanism based on quantitative structure–property relationship model. **Bioresource Technology**, v. 367, p. 128262, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128262>

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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>

- LIU, Tzong-Horng. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 129-142, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- LIU, Pingping et al. Sorption of sulfadiazine, norfloxacin, metronidazole, and tetracycline by granular activated carbon: kinetics, mechanisms, and isotherms. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, p. 1-14, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3320-x>
- LIU, Weifeng et al. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: mechanisms, isotherms and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 431-438, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.099>
- LUO, Bin et al. Investigation into the influencing factors and adsorption characteristics in the removal of sulfonamide antibiotics by carbonaceous materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 319, p. 128692, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128692>
- MA, Yeping et al. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge. **Science of the Total Environment**, v. 518, p. 498-506, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.100>
- MAHMOOD, Tahira et al. Potential of used Camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 548-563, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.024>
- MARASCA, Nicole. **Aproveitamento da casca de cupuaçu para diferentes aplicações da biorrefinaria**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-graduação em Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins, p. 99, 2022.
- MARLATT, V. L. et al. Impacts of endocrine disrupting chemicals on reproduction in wildlife and humans. **Environmental Research**, v. 208, p. 112584, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112584>
- MARTÍNEZ, Rodrigo J. et al. Competitive adsorption of anionic and cationic molecules on three activated carbons derived from agroindustrial waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 168, p. 106660, 2023a. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106660>
- MARTÍNEZ, Rodrigo J. et al. Waste resources utilization for biosorbent preparation, sorption studies, and electrocatalytic applications. In: **Valorization of Wastes for Sustainable Development**. Elsevier, 2023. p. 395-418. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95417-4.00015-9>
- MASEL, Richard I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996.
- MASON, R. L.; GUNST, R. G.; HESS, J. L. **Statistical design and analysis of experiments**. New York: Wiley, 1989.

MBARKI, Fatma et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114546, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 2004, 1152p.

McKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. **The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes**. Water Research. v. 14, n. 1, p. 15-20, 1980. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90037-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90037-8)

MOFIJUR, M. et al. Advances in identifying and managing emerging contaminants in aquatic ecosystems: Analytical approaches, toxicity assessment, transformation pathways, environmental fate, and remediation strategies. **Environmental Pollution**, p. 122889, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122889>

MOHAMED, Abdul Rahman et al. Oil palm ash/Ca (OH)<sub>2</sub>/CaSO<sub>4</sub> absorbent for flue gas desulfurization. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 28, n. 8, p. 939-945, 2005. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.200407106>

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, 2017

MOPOUNG, Sumrit; DEJANG, Nuchjira. Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. **Scientific reports**, v. 11, n. 1, p. 13948, 2021. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93249-x>

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

MUI, Edward LK; KO, Danny CK; MCKAY, Gordon. Production of active carbons from waste tyres—a review. **Carbon**, v. 42, n. 14, p. 2789-2805, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.023>

MYERS. R. H.; MONTGOMERY. D. C.; ANDERSON-COOK, C.M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3rd. ed. New Jersey: Wiley, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NAZARÉ, R.F.R.; BARBOSA, W.C.; VIÉGAS, R.M.F. **Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate**. Embrapa Amazônia Oriental-Séries anteriores (INFOTECA-E), 1990

NEME, Ibsa; GONFA, Girma; MASI, Chandran. Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Results in Materials**, v. 15, p. 100304, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100304>

NEWCOMBE, Gayle; HAYES, Rob; DRIKAS, Mary. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 65-71, 1993. doi: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2)

NGUYEN, Van-Truc et al. Adsorption of norfloxacin from aqueous solution on biochar derived from spent coffee ground: Master variables and response surface method optimized adsorption process. **Chemosphere**, v. 288, p. 132577, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132577>

NOBRE, João Rodrigo Coimbra et al. Potential of agro-industrial residues from the Amazon region to produce activated carbon. **Heliyon**, v. 9, n. 7, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17189>

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. S. **Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control**. Michigan: Lewis Publisher, 1992. p. 8-10

OKOYE, Charles O. et al. Antibiotic resistance in the aquatic environment: analytical techniques and interactive impact of emerging contaminants. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 96, p. 103995, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103995>

OTHMANI, Amina et al. Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight. **Separation and Purification Technology**, v. 274, p. 119062, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119062>

OUYANG, Jinbo et al. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated biochars derived from different agricultural biomasses for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. **Particuology**, v. 75, p. 217-227, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.07.016>

PAPAGEORGIOU, Myrsini et al. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 547-569, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>

PARADIS, D. et al. Comparative study of pharmacokinetics and serum bactericidal activities of cefpirome, ceftazidime, ceftriaxone, imipenem, and ciprofloxacin. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 36, n. 10, p. 2085-2092, 1992. doi: <https://doi.org/10.1128/aac.36.10.2085>

PAREDES-LAVERDE, Marcela et al. Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural

adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 98-108, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.047>

PATEL, Himanshu. Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 101302, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>

PATHAK, Shivangi et al. A state-of-the-art review of various adsorption media employed for the removal of toxic Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): An approach towards a cleaner environment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102674, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102674>

PENG, Hong et al. Adsorption of norfloxacin onto titanium oxide: effect of drug carrier and dissolved humic acid. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 66-71, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.045>

PEREIRA, Rúbner Gonçalves et al. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476-486, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of amoxicillin, cephalixin, 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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>

PRAHAS, Devarly et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 32-42, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>

PURANIK, P.; MODAK, J.; PAKNIKAR, K. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, n. 2, p. 189-197, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00017-1)

PUZIY, A. M. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, n. 9, p. 1493-1505, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00317-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00317-7)

QUEIROZ, Leandro S. et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>

QUEIROZ, Vânia et al. Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79875-79889, 2022. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18479-y>

QURESHI, K.; BHATTI, I.; KAZI, R.; ANSARI, A. K. Physical and chemical analysis of activated carbon prepared from sugarcane bagasse and use for sugar

decolorisation. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 3, p. 145-149, 2008

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. G.; & SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>

REIS, Jardson S. et al. Combustion properties of potential Amazon biomass waste for use as fuel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 3535-3539, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08457-5>

ROCHA, L. S.; PEREIRA, D.; SOUSA, É.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of The Total Environment**, 137272., 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137272>

RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

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

SAKA, Cafer. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020>

SAMAL, Kundan et al. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. **Energy Nexus**, v. 6, p. 100076, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>

SANDOVAL, Miguel A. et al. Contaminants of emerging concern: Occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in Latin America. **Environmental Pollution**, p. 123397, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123397>

SANG, Ziye et al. Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: a study of their distributions, photodegradation and toxicities. **Water Research**, v. 52, p. 260-274, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.002>

SANTOS, Eyde Cristianne Saraiva dos et al. Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia. **Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2004. Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022004000100015&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022004000100015&lng=en&nrm=abn). Acesso em 20 de mar. 2023.

SAUCIER, Caroline et al. Comparison of a homemade bacuri shell activated carbon with carbon nanotubes for food dye removal. **CLEAN–Soil, Air, Water**, v. 43, n. 10, p. 1389-1400, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/clen.201400669>

SAUCIER, C.; KARTHICKEYAN, P.; RANJITHKUMAR, V.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; DE BRUM, I. A. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, 24(6), 5918-5932, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8304-7>

SEGNEANU, Adina Elena et al. Organic compounds FT-IR spectroscopy. In: UDDIN, Jamal. **Macro To Nano Spectroscopy**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. p. 145 -164. doi: <https://doi.org/10.5772/50183>

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

SILVA, Janice da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. Tese (Doutor em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 116, 2009.

SILVA, Marcela C. et al. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 114771, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114771>

SILVA, Maria C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de resíduos de casca de castanha do pará (*Bertholletia excelsa*) e sua aplicação na adsorção de fenol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, p. 116, 2023.

SIPS, R., 1948. **On the structure of a catalyst surface**. The Journal of Chemical Physics. 16, 490e495. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

SOUSA, H. C; OLIVEIRA, J. D. Biomass characterization cupuaçu bark (*Theobroma grandiflorum*) and açai fruit stone (*Euterpe oleracea*) biomass for the purpose of removing potentially toxic metals from chemical laboratory effluents. **Journal of Interdisciplinary Debates**, v. 2, n. 03, 2021. doi: <https://doi.org/10.51249/jid02.03.2021.447>

SOUSA, Mayra P. S et al. Adsorption of methyl orange dye onto activated carbon prepared from cupuaçu shell. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 14, 2023. doi: <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i14.44394>

SOUZA, A. R. C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Dissertação de Mestrado. Toledo, 2016

SOUZA, Thielle. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- activated carbons produced from açai stones and Brazil nut shells: removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28533-28547, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04215-0>

SUHAS, GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>

SUNDARARAMAN, Sathish et al. Emerging pharma residue contaminants: Occurrence, monitoring, risk and fate assessment—A challenge to water resource management. **Science of the Total Environment**, v. 825, p. 153897, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153897>

SUZUKI, Motoyuki. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

SYAFIYUDDIN, A.; SALMIATI, S.; JONBI, J.; & FULAZZAKY, M. A. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 59-70, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.066>

SYCH, N. V. et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied surface science*, v. 261, p. 75-82, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>

TAREQ, Rizwan; AKTER, Nahida; AZAM, Md Shafiul. Biochars and biochar composites: Low-cost adsorbents for environmental remediation. In: OK SIK, Yong et al. **Biochar from biomass and waste**. Elsevier, 2019. p. 169-209. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8>

TERNES, Thomas A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002. doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es015757k>

TETTEH, Isaac K.; ISSAHAKU, Ibrahim; TETTEH, Antonia Y. Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives. **Carbon Trends**, p. 100328, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100328>

THAI, Van-Anh et al. Fluoroquinolones: Fate, effects on the environment and selected removal methods. **Journal of Cleaner Production**, p. 137762, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137762>

THOMAS, Jhon W.; CRITTENDEN, Barry. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann, 1998. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1959-2.X5001-0>

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. doi: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TIWARI, Bhagyashree et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1-12, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>

TRAN, Hai Nguyen et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

TRAN, Hai Nguyen et al. Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106674, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>

TRAN, Hai Nguyen. Improper estimation of thermodynamic parameters in adsorption studies with distribution coefficient  $K_d$  ( $Q_e/C_e$ ) or Freundlich constant (Kf): Considerations from the derivation of dimensionless thermodynamic equilibrium constant and suggestions. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, 2022. doi: <https://doi.org/10.1155/2022/5553212>

ULLAH, Sami et al. Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 106480, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106480>

UN ENVIRONMENT. Frontiers 2019: Emerging Issues of Environmental Concern. 2019. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/frontiers-201819-emerging-issues-environmental-concern>. Acesso em: 10 de novembro de 2023.

VAREDA, João P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, p. 121416, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121416>

VEIGA, Paula. **Health and Medicine in ancient Egypt; magic and science**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de Lisboa.

VIEGAS, Rui M. et al. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. **Adsorption**, v. 20, p. 737-746, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9>

WAGHMARE, Charuta et al. Experimental investigation of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated papaya peels for methylene blue dye removal from aqueous solution: Evaluation on optimization, kinetics, isotherm, thermodynamics, and reusability studies. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118815, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118815>

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020a. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020b. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

WANG, Jinpeng et al. Adsorption characteristics and mechanism of norfloxacin in water by  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ BC. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 2, p. 242-254, 2020. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.078>

WANG, Yankun et al. The Deactivation Mechanisms, Regeneration Methods and Devices of Activated Carbon in Applications. **Journal of Cleaner Production**, p. 143751, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143751>

WANG, Man et al. Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and sodium benzenesulfonate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, p. 36-42, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.006>

WANG, Yu et al. Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. **Chemosphere**, v. 349, p. 140736, 2024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140736>

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987. doi: <https://doi.org/10.1021/es00164a002>

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WONG, Syieluing et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>

XIANGLAN, Zhang et al. Surface functional groups and redox property of modified activated carbons. **Mining Science and Technology (China)**, v. 21, n. 2, p. 181-184, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mstc.2011.02.020>

XIAO, H.; PENG, H.; DENG, S.; YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 127-133, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.054>

YADAV, Sushma et al. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ $\beta$ -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124840, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>

YAKOUT, S. M.; DAIFULLAH, A. A. M.; EL-REEFY, S. A.; ALI, H. F. Surface modification and characterization of a RS activated carbon: density, yield, XRD, ash, and moisture content. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 3, p. 718-726, 2013. doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.846538>

YANG, Yi et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596, p. 303-320, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

YANG, Yuxuan et al. Efficient with low-cost removal and adsorption mechanisms of norfloxacin, ciprofloxacin and ofloxacin on modified thermal kaolin: experimental and theoretical studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 430, p. 128500, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128500>

ZANELLA, Odivan; TESSARO, Isabel Cristina; FÉRIS, Liliana Amaral. Desorption-and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, n. 9, p. 1447-1459, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>

ZHANG, Binpeng et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 316-325, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>

ZHANG, Ming et al. Study on optimal adsorption conditions of norfloxacin in water based on response surface methodology. **Water Supply**, v. 22, n. 4, p. 3661-3672, 2022. doi: <https://doi.org/10.2166/ws.2022.008>

ZHOU, Yangjian et al. Trace amounts of fenofibrate acid sensitize the photodegradation of bezafibrate in effluents: Mechanisms, degradation pathways, and toxicity evaluation. **Chemosphere**, v. 235, p. 900-907, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.008>

ZHU, Xuan et al. Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. **Environmental Technology**, v. 36, n. 24, p. 3094-3102, 2015. doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1054316>

ZOGORSKI, J. S.; FAUST, S. D.; HAAS, J. H. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p. 329 - 341. 1976. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90041-2)

ZUBIR, Muhammad Hadzirun Muhamad; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Twigs-derived activated carbons via H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnCl<sub>2</sub> composite activation for methylene blue and congo red dyes removal. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 14050, 2020. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71034-6>

## APÊNDICE A

### FICHA TÉCNICA DO CARVÃO ATIVADO

**Nome do Produto:** Carvão Ativado Granular de Casca de Cupuaçu (CAC)

**Descrição do Produto:** Carvão ativado granular obtido da casca de cupuaçu, com alta área superficial e excelente capacidade de adsorção de fluoroquinolonas.

**Propriedades Físico-Químicas:**

Propriedades	Especificações
Diâmetro médio de Sauter	1,40 mm
Umidade	4,81 %
Cinzas	4,87 %
pH <sub>pcz</sub>	3,85
pH de superfície	2,1
Grupos funcionais ácidos	3,982 mEq/g
Grupos funcionais básicos	0,092 mEq/g
Área Superficial Específica (S <sub>BET</sub> )	1335,66 m <sup>2</sup> /g
Volume médio de poros	0,753 cm <sup>3</sup> /g
Diâmetro médio de poros	2,206 nm
Estabilidade Térmica	≤ 500 °C
Aspecto	Granular
Capacidade de adsorção de Ciprofloxacino*	6,02 mg/g
Capacidade de adsorção de Norfloxacino*	5,70 mg/g

\* Obtidas em solução com pH 5,0; Temperatura de 28°C; Dosagem do CAC de ~ 0,5 g/L e Concentração dos antibióticos de ~190 mg/g

**Armazenamento e Manuseio:**

- Manter em local seco e ventilado.
- Evitar exposição a temperaturas extremas.
- Utilizar equipamentos de proteção individual (EPIs) adequados durante o manuseio para evitar inalação de poeira.

**Segurança:**

- Não inflamável, porém deve ser mantido longe de fontes de ignição.
- Em caso de contato com os olhos, lavar abundantemente com água.

**Eficiência:**

Após 2 ciclos de utilização, a porcentagem de remoção diminui para menos de 50%.

## ANEXO A

## LIMITES UNILATERAIS DA DISTRIBUIÇÃO F DE FISHER AO NÍVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 5. Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.

G1	V1																					
	V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240	
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8		
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492		
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538		
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643		
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382		
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687		
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249		
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947		
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727		
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559		
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426		
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319		
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230		
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155		
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090		
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035		
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986		
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943		
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905		
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870		
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839		
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811		
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785		
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762		
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740		
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720		
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702		
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685		
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669		
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654		
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544		
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476		
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430		
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370		
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333		
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307		
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237		