

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PRICILA DE SOUZA ARAÚJO**

**UTILIZAÇÃO DE BENTONITA E FIBRA DE SISAL COMO  
ADSORVENTES NA REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA**

**JOÃO PESSOA – PB**  
**2022**

**PRICILA DE SOUZA ARAÚJO**

**UTILIZAÇÃO DE BENTONITA E FIBRA DE SISAL COMO ADSORVENTES NA  
REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Dra. Fabíola Dias da Silva  
Curbelo

Coorientador: Dr. Genaro Zenaide Clericuzi.

**João Pessoa  
2022**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A663u Araújo, Pricila de Souza.

Utilização de bentonita e fibra de sisal como adsorventes na remoção do antibiótico amoxicilina / Pricila de Souza Araújo. - João Pessoa, 2023.  
80 f. : il.

Orientação: Fabíola Dias da Silva Curbelo.

Coorientação: Genaro Zenaide Clericuzi.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Adsorção. 2. Isoterma. 3. Cinética. 4. Termodinâmica. I. Curbelo, Fabíola Dias da Silva. II. Clericuzi, Genaro Zenaide. III. Título.

UFPB/BC

CDU 544.723.2(043)

# **PRICILA DE SOUZA ARAÚJO**

## **UTILIZAÇÃO DE BENTONITA E FIBRA DE SISAL COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de setembro de 2022

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo – PPGEQ/CT/UFPB  
(Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 GENARO ZENAIDE CLERICUZI  
Data: 07/12/2023 14:05:47-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

---

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi – PPGEQ/CT/UFPB  
(Coorientador)

---

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena – DEQ/CT/UFPB  
Examinador Externo

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues – PPGEQ/UAEQ/UFCG  
Examinador Externo

A meu pai Luiz Petrócio (*in memoriam*)

**Dedico.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

A Felipe Murga por toda ajuda para realização deste trabalho.

A minha família.

Aos professores Fabíola e Genaro, pela paciência, orientação e apoio na realização deste trabalho em meio a tantas dificuldades encontradas.

Ao corpo técnico dos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química, pelo suporte nas análises necessárias para a realização deste trabalho.

Ao SETEC/SR/DPF/PB por permitir que minhas análises fossem realizadas no Laboratório de Química Forense.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFPB), por todos os ensinamentos, e contribuição para o meu engrandecimento intelectual.

Aos servidores da PPGEQ-UFPB Fabricio e Nicholas por todo suporte durante o curso de mestrado.

Aos amigos Daniel Arnóbio, José Neto, Manoel Teodoro e em especial a minha grande amiga Maria Eduarda Pessoa pelo companheirismo nessa jornada do mestrado.

**Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu.**

Eclesiastes 3:1

## RESUMO

Os riscos e impactos dos antibióticos no meio ambiente é um problema que vem chamando a atenção de pesquisadores, uma vez que a liberação contínua de efluentes contaminados com essas substâncias, associados à falta de tecnologias eficientes de tratamentos ainda é um desafio. Tendo em vista que a amoxicilina é um dos antibióticos mais prescritos no Brasil e no mundo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a bentonita e a fibra de sisal como adsorventes na adsorção da amoxicilina de em meio aquoso. Os adsorventes foram caracterizados por técnicas de ponto de carga zero, difração de raio-X, fluorescência de raio-X, titulação de Boehm, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria, microscopia eletônica de varredura e adsorção física de N<sub>2</sub>. Os ensaios de adsorção ocorreram com variação de concentração (10 ppm a 100 ppm) e temperatura (23 °C, 33 °C, 43 °C). A influência da massa de adsorvente e pH do meio também foram investigadas. Por meio das análises de caracterização verificou-se que a bentonita é do tipo cálcica, mesoporosa (9,86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), de estrutura heterogênea formada por agregados de partículas menores. O sisal também é um material mesoporoso (2,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), fibroso com superfície rugosa e arranjo celular fino e compactado, os grupos funcionais de superfície da fibra apresentam a seguinte ordem: carboxílicos (-COOH) > lactonas (-COOR) > fenólicos (-OH). Os dados cinéticos para a bentonita seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem, alcançando 92,3 % de remoção em 360 min de ensaio com capacidade de adsorção de 0,92 mg.g<sup>-1</sup>. Para o sisal a cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, alcançando 17,2 % de remoção em 300 min com capacidade de adsorção de 1,72 mg.g<sup>-1</sup>. Os modelos de isoterma para ambos os adsorventes na temperatura de 23°C se ajustaram ao modelo de Langmuir, para 33 °C seguiram o modelo de Sips e para a temperatura de 43 °C, os dados isotérmicos da bentonita seguiram o modelo de Sips e do sisal o modelo de Langmuir. Os dados termodinâmicos indicaram que a natureza do processo de adsorção foi espontânea e exotérmica, com exceção da adsorção com sisal na temperatura de 43 °C. A bentonita é um adsorvente eficaz para remoção de amoxicilina em sistemas de tratamento por adsorção. Quando comparado a bentonita, o sisal não apresentou resultados equivalentes, mas por se tratar de um material natural, de baixo custo e de fácil acesso, ele ainda pode ser pensado como alternativa de adsorvente.

Palavras-chave: Tratamento; Adsorção; Isoterma; Cinética; Termodinâmica.

## ABSTRACT

The risks and impacts of antibiotics on the environment is a problem that has drawn the attention of researchers, since the continuous release of effluents contaminated with these substances, associated with the lack of efficient treatment technologies, is still a challenge. Considering that amoxicillin is one of the most prescribed antibiotics in Brazil and in the world, the main objective of this work was to evaluate bentonite and sisal fiber as adsorbents in the adsorption of amoxicillin in an aqueous medium. The adsorbents were characterized by zero charge point techniques, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Boehm titration, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning electron microscopy and physical N<sub>2</sub> adsorption. The adsorption tests occurred with variation of concentration (10 ppm to 100 ppm) and temperature (23 °C, 33 °C, 43 °C). The influence of the adsorbent mass and pH of the medium were also investigated. Through the characterization analysis it was verified that the bentonite is of the calcium type, mesoporous (9.86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), with a heterogeneous structure formed by aggregates of smaller particles. Sisal is also a mesoporous material (2,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), fibrous with a rough surface and a fine and compacted cell arrangement, the fiber surface functional groups present the following order: carboxylic (-COOH) > lactones (-COOR) > phenolics (-OH). Kinetic data for bentonite followed the pseudo-first order model, reaching 92.3 % removal in 360 min of assay with adsorption capacity of 0.92 mg.g<sup>-1</sup>. For sisal, the kinetics followed the pseudo-second order model, reaching 17.2 % removal in 300 min with adsorption capacity of 1.72 mg.g<sup>-1</sup>. The isotherm models for both adsorbents at the temperature of 23 °C were adjusted to the Langmuir model, for 33 °C they followed the Sips model and for the temperature of 43 °C, the isothermal data for bentonite followed the Sips model and for sisal the model from Langmuir. The thermodynamic data indicated that the nature of the adsorption process was spontaneous and exothermic, except for adsorption with sisal at a temperature of 43 °C. Bentonite is an effective adsorbent for removing amoxicillin in adsorption treatment systems. When compared to bentonite, sisal did not present equivalent results, but because it is a natural, low-cost and easily accessible material, it can still be thought of as an alternative adsorbent.

Keywords: Treatment; Adsorption; Isotherm; Kinetics; Thermodynamics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Estrutura molecular da amoxicilina	18
Figura 3.2	Agave Sisalana	24
Figura 3.3	Tipos de isotermas de adsorção	25
Figura 4.1	Adsorventes obtidos após tratamento inicial	33
Figura 5.1	Ponto de carga zero (Pcz) da bentonita	41
Figura 5.2	Ponto de carga zero (Pcz) do sisal	42
Figura 5.3	Valores de pKa da amoxicilina indicados na forma estrutural	42
Figura 5.4	Difratograma de raios-X da bentonita	43
Figura 5.5	Difratograma de raios-X do sisal	44
Figura 5.6	Espectro na região do infravermelho da bentonita	46
Figura 5.7	Espectro na região do infravermelho do sisal	47
Figura 5.8	TG e DTG da bentonita	49
Figura 5.9	TG e DTG da fibra de sisal	49
Figura 5.10	Microscopia Eletrônica de Varredura da bentonita a 200 mesh em escalas de: 400 $\mu\text{m}$ (a); 100 $\mu\text{m}$ (b); e 50 $\mu\text{m}$ (c)	50
Figura 5.11	Microscopia Eletrônica de Varredura do sisal com fibras em torno de 1 cm de comprimento em escala de: 400 $\mu\text{m}$ (a) e (b); e escala de 50 $\mu\text{m}$ (c)	51
Figura 5.12	Curvas de calibração para a amoxicilina	53
Figura 5.13	Modelos de cinética de adsorção à 23°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)	56
Figura 5.14	Curvas de Isoterma de Adsorção para a bentonita (a) e para o sisal (b)	57
Figura 5.15	Modelos de Isoterma de Adsorção à 23°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)	59
Figura 5.16	Modelos de Isoterma de Adsorção à 33°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)	59
Figura 5.17	Modelos de Isoterma de Adsorção à 43°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)	59
Figura 5.18	Efeito da massa de bentonita no (a) $q_{\text{eq}}$ e na (b) remoção de amoxicilina	60
Figura 5.19	Efeito da massa de sisal no (a) $q_{\text{eq}}$ e na (b) remoção de amoxicilina	61

Figura 5.20	Curvas de calibração da amoxicilina em 230 nm em (a) pH 3,00, (b) pH 5,00, (c) pH 9,00 e (d) pH 11,00	62
Figura 5.21	Gráfico $q_{eq}$ versus pH para a bentonita (a) e para o sisal (b)	63
Figura 5.22	Especiação dependente do pH da amoxicilina	64
Figura 5.23	Especiação da amoxicilina	65
Figura 5.24	Diagrama esquemático para mecanismo de aluminol protonado em bentonita e carbonil desprotonado em amoxicilina	66
Figura 5.25	Diagrama esquemático de repulsão entre grupos aluminol não protonado na bentonita e grupos carboxila desprotonado em amoxicilina	66
Figura 5.26	Reação entre grupos carbonila e grupos funcionais amina na amoxicilina	67
Figura 5.27	$\ln K_{ads}^{med}$ versus $1/T$ usando como adsorvente (a) Bentonita e (b) Sisal	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais diferenças entre quimissorção e fisissorção	20
Tabela 3.2	Fator de Separação e tipo de Isotherma	27
Tabela 5.1	Composição química da Bentonita	45
Tabela 5.2	Composição química do sisal	45
Tabela 5.3	Resultado da titulação de Boehm para a fibra de sisal	48
Tabela 5.4	Dados das variáveis a e b da equação linear $ABS_j = a + b \cdot C_j$ da curva de calibração para a amoxicilina	54
Tabela 5.5	Dados da curva cinética à 23°C	54
Tabela 5.6	Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	55
Tabela 5.7	Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Langmuir	57
Tabela 5.8	Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Freundlich	58
Tabela 5.9	Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Sips	58
Tabela 5.10	Dados das variáveis a e b da equação linear $ABS_j = a + b \cdot C_j$ da curva de calibração para a amoxicilina para diferentes pH estudados	62
Tabela 5.11	Constantes da equação polinomial obtida pelo gráfico $\ln K_{ads}^{med}$ versus $1/T$	68
Tabela 5.12	Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C	68

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>17</b>
3.1	MERCADO, CONSUMO E DESCARTE DE ANTIBIÓTICOS	17
3.2	AMOXICILINA	18
3.2.1	Legislação	19
3.3	ADSORÇÃO	20
3.4	ADSORVENTES	22
3.4.1	Argilas do tipo Bentonita	22
3.4.2	Fibra de Sisal	23
3.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	24
3.5.1	Isoterma de Langmuir	26
3.5.2	Isoterma de Freundlich	27
3.5.3	Isoterma de Sips	28
3.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	29
3.6.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	29
3.6.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	30
3.6.3	Análise de regressão não linear	30
3.7	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	30
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>32</b>
4.1	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	33
4.2.1	Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> )	33
4.2.2	Difração de Raio-X (DRX)	34
4.2.3	Fluorescência de Raio-X (FRX)	34
4.2.4	Titulação de Boehm	35
4.2.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	36
4.2.6	Termogravimetria (TG)	37

4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.2.8	Adsorção Física de N <sub>2</sub>	38
4.3	PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO	38
4.4	CURVA DE CALIBRAÇÃO	39
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	39
4.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	39
4.7	ESTUDO TERMODINÂMICO	40
<b>5</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO	41
5.1.1	Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> )	41
5.1.2	Difração de Raio-X (DRX)	43
5.1.3	Fluorescência de Raio-X (FRX)	44
5.1.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho	45
5.1.5	Titulação de Boehm	47
5.1.6	Termogravimetria (TG)	48
5.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.1.8	Adsorção Física de N <sub>2</sub>	52
5.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO	53
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	54
5.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	56
5.5	EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE	60
5.6	EFEITO DE PH	61
5.7	ESTUDO TERMODINÂMICO	67
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de produtos farmacêuticos e o incentivo à expansão do parque farmacêutico levam a uma maior geração de efluentes com tais resíduos (ROCHA, KLIGERMAN, OLIVEIRA, 2019). E a liberação contínua no meio ambiente desses efluentes contaminados, associados à falta de tecnologias eficientes de tratamento de esgoto, tornam-se um grande desafio para os pesquisadores (THUROW, 2015). Embora estudos apontem que há relatos sobre a presença de fármacos no meio ambiente desde a década de 50, apenas nos anos 90, com a evolução de equipamentos e de procedimentos analíticos, o número de estudos e publicações na área apresentou um aumento significativo (SILVA, 2009; WATKINSON et al., 2009).

A introdução destes compostos no meio ambiente através de fontes antropogênicas constitui um risco latente para os organismos aquáticos e terrestres. Apesar de presentes em níveis de traço, esses compostos são bioacumuláveis e pseudo-persistentes. No caso específico dos antibióticos, estes podem ainda causar resistências em populações de bactérias, tornando-os ineficazes no tratamento de algumas doenças. Com isso, o problema ultrapassa a questão ambiental, tornando-se um problema de saúde pública. Portanto, se faz necessário desenvolver metodologias de tratamento que sejam eficazes para a remoção deste tipo de contaminantes de matrizes aquosas (BEHERA et al., 2011; HOMEM, 2011).

Atualmente várias técnicas são utilizadas para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos, por exemplo, a ozonização, a irradiação ultravioleta, a cloração, a nanofiltração e a osmose reversa (DING et al., 2012). Porém, estes processos apresentam alto custo, especialmente quando usados para tratar grandes fluxos de resíduos. No entanto, a biossorção usando adsorventes naturais como carvão ativado, argilas naturais, algas marinhas e fibras vegetais está entre as técnicas mais práticas, verdes e econômicas utilizadas para a remoção de contaminantes em meios aquáticos (BENDJEFFAL, 2018).

A adsorção apresenta grandes vantagens quando comparado com outras técnicas, pois pode ser utilizada tanto em processo em batelada como contínuo na remoção de compostos químicos persistentes. Ela pode ser aplicada em concentrações mais baixas de contaminantes, é de fácil operação e o material adsorvente pode ser regenerado, tornando o investimento menor quanto comparado com as outras técnicas já mencionadas (SILVA, 2015; THUROW, 2015).

Materiais de origem natural como as argilas têm sido amplamente testados como adsorventes de contaminantes de águas, devido a certas propriedades, tais como: alta

capacidade de troca de cátions (CTC); capacidade de saturação na presença de água; e grande área superficial (SILVA, 2015).

Nos últimos 20 anos, fibras naturais como juta, cânhamo, sumaúma e *Agave sisalana* (sisal) tornaram-se os bioadsorventes mais empregados e de mais baixo custo devido às suas propriedades, como morfologia superficial, boa área superficial, ampla faixa de porosidade, alta permeabilidade a gases, bons diâmetros e pequeno tamanho de poro interfibroso (CRISPIANO et al., 2020; BENDJEFFAL, 2018).

O Brasil possui depósitos de bentonitas policatiônicas na região nordeste nos estados da Paraíba, Piauí, Pernambuco e Bahia (COELHO, 2009). A produção interna bruta de bentonita ainda é modesta, contudo, o estado da Paraíba é líder em extração (AMORIM et al., 2006; FARIAS, 2003). O Brasil também é um dos maiores produtores da fibra de sisal (SILVA et al., 2019). Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a bentonita e a fibra de sisal, como adsorvente na remoção do antibiótico amoxicilina em efluente sintético, através da técnica de adsorção. A escolha deste produto farmacêutico foi efetuada levando em conta que ele é um dos antibióticos mais prescritos no Brasil e no mundo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a bentonita e a fibra do sisal como adsorventes no processo de remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso sintético.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a bentonita e a fibra do sisal, naturais, pelas análises de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raio-X (FRX), determinação de grupos funcionais de superfície pelo método de Boehm, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar a bentonita e a fibra de sisal, naturais, quanto ao seu percentual de remoção total (% Rem) e a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_{eq}$ );
- Promover o estudo de isoterma de adsorção da amoxicilina em meio aquoso, utilizando a bentonita e a fibra de sisal naturais como adsorventes, e ajustar aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips;
- Promover o estudo de cinética de adsorção da amoxicilina em meio aquoso, utilizando a bentonita e a fibra de sisal naturais como adsorventes, e ajustar aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de amoxicilina em meio aquoso utilizando como adsorventes a bentonita e a fibra do sisal naturais.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 MERCADO, CONSUMO E DESCARTE DE ANTIBIÓTICOS

Conforme dados divulgados no relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) em 2018, o Brasil supera a média da Europa, Canadá e Japão em número de doses de antibióticos para consumo humano utilizados. Nesta análise foi empregado como indicador o número de doses diárias (DDD) consumidas para cada mil habitantes. No Brasil, esse índice ficou em 22 DDD para cada mil habitantes, colocando o país como o 19º maior consumidor de antibióticos entre as 65 nações pesquisadas. E entre eles, a amoxicilina é o antibiótico mais comercializado na América e está entre os mais utilizados em todo o mundo (OMS, 2018; SILVA et al., 2022).

A indústria farmacêutica possui um grande potencial poluidor em razão da ausência ou ineficiência do tratamento de efluentes, podendo, desta forma, vir a lançar no meio ambiente substâncias químicas nocivas. No entanto, as principais rotas de contaminação do meio ambiente por antibióticos são oriundas de ações do próprio usuário. O descarte sem tratamento de medicamentos vencidos ou que já não são mais utilizados no esgoto ou no lixo comum contamina o solo e dele passa para o lençol freático. E a utilização deliberada, por via oral ou por meio de injeção, com excreção de uma parcela do medicamento não metabolizada pelo organismo, ainda que passe pela estação de tratamento de esgoto (ETE), acaba atingindo as fontes de abastecimento de água potável devido à remoção ineficaz do contaminante. Ao longo deste percurso há exposição de inúmeros organismos, levando à circulação de resíduos de fármacos em diversos níveis tróficos (CARVALHO et al., 2009; DESCHAMPS et al., 2012; SILVA; WOLFF; CARISSIMI, 2022).

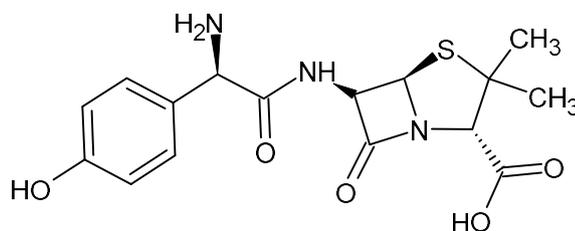
Estudos realizados no Brasil, nos Estados Unidos e na Europa mostram concentrações de fármacos em águas residuais, águas superficiais, subterrâneas e em menor medida em água potável na faixa de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (BORRELLY et al., 2012; CUNHA et al., 2016). Por isso, os riscos e os impactos da contaminação de antibióticos no meio ambiente são assuntos que vêm sendo discutidos, cada vez mais. Além da baixa biodegradabilidade, a alta toxicidade para as bactérias do meio ambiente, leva a longo prazo ao desenvolvimento de espécies bacterianas resistentes, tornando o medicamento ineficaz no tratamento de algumas doenças. Contudo, ainda não é possível determinar o efeito crônico que a exposição de antibióticos pode acarretar para seres humanos e animais. Percebe-se então que a remoção desses fármacos por meio de métodos convencionais no tratamento de esgotos doméstico e industrial deixa de ser apenas um

problema ambiental para tornar-se um problema também de saúde pública (HERNANDO et al., 2006; HIRSCH et al., 1998; HOMEM, 2011; GONZALEZ et al., 2013).

### 3.2 AMOXICILINA

A amoxicilina possui na sua estrutura (Figura 3.1) um anel  $\beta$ -lactâmico que lhe confere baixa estabilidade, o que a torna susceptível a diversos processos de degradação, nomeadamente a abertura do anel através de beta-lactamases (enzimas existentes em determinadas bactérias) ou de hidrólise química. Também possui um grupo carbonila, estando sujeita a um ataque nucleofílico. Devido à instabilidade do anel, seria esperado que este antibiótico fosse menos persistente no meio ambiente. Porém, tal como referido anteriormente, seu uso extensivo e contínuo torna-o um composto pseudo-persistente, não sendo por isso possível excluir a sua presença no meio ambiente. De fato, a amoxicilina tem sido detectada entre  $0,6 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $6940 \text{ ng.L}^{-1}$  em diferentes matrizes aquosas, incluindo águas marinhas (KOT-WASIK et al., 2006).

Figura 3.1 – Estrutura molecular da amoxicilina



Embora a amoxicilina seja um dos antibióticos mais prescritos em todo o mundo, no que se refere a métodos de remoção de matrizes ambientais não é um dos compostos mais estudados (CHA et al., 2006; FERRECH et al., 2006). Portanto, com a inegável presença deste antibiótico no meio ambiente, surge a necessidade de se adaptar medidas de modo a mitigar o problema. Dessa forma, vários métodos de degradação e de remoção têm sido estudados para o tratamento de águas contaminadas com esse antibiótico. Métodos como, eletrocoagulação (BALARAK; CHANORIKA; ATTAOLAH, 2019), remoção utilizando: carvão ativado (FRANCO et al., 2017; HANAFY et al., 2021; LIMA et al. 2019; MOUSSAVI et al., 2013; SOUZA et al., 2020); bentonitas organofilizadas (GUÉGAN; FORESTIER, 2021; GOWRI et al., 2020; ZHA et al., 2013); nanocompósitos (KHAKHA et al. 2020; MOHAMMED et al.,

2019); bioadsorventes (SAMARGHANDI et al., 2019; VICENTIN, 2019); entre outros (AHMED et al., 2015; SILVA; WOLFF; CARSSIMI, 2022; HOMEM, 2011).

### 3.2.1 Legislação

É conhecido que muitos fármacos estão sendo estudados em razão da sua recorrência em esgotos domésticos, águas superficiais e solos, entre estes, os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, meios de contraste de raios-X etc. (LONGIN, 2008). Somado a isso, temos que os tratamentos de efluentes convencionais não são capazes de remover com eficiência estas substâncias farmacológicas (THUROW, 2015).

Segundo os autores Stumpf et al., (1999) a presença de produtos farmacêuticos residuais em águas superficiais pode ser um indicativo de contaminação de esgoto das estações de tratamento de efluentes (ETE), visto que, sua presença é frequente em análises de efluentes das ETE e em águas naturais em concentrações na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$ . De acordo com Xu et al. (2007) a maioria dessas estações de tratamento não foram projetadas para remover micropoluentes altamente polares como é o caso dos antibióticos, sendo assim, esses contaminantes podem alcançar o solo, as águas superficiais e até mesmo as águas subterrâneas.

Diante do exposto, é importante salientar que no Brasil ainda não existe regulamentação para limites máximos de disposição para produtos farmacêuticos presentes em água para consumo humano e efluentes, tanto industriais como domésticos (SILVA, 2015). Porém, existem resoluções de órgãos como o CONAMA e a ANVISA que regulamentam o descarte correto desses contaminantes.

Desde 2010 no Brasil, os antibióticos só podem ser vendidos com receita médica (Projeto de Lei nº 6492/06 em vigor desde novembro de 2010) (BRASIL, 2010), mas, na prática, isso não é completamente respeitado. Segundo pesquisa do Conselho Regional de Farmácia de São Paulo, 68 % das farmácias do Estado admitem já ter vendido antibióticos sem receita médica. Além do consumo humano, na medicina veterinária, os antibióticos possuem uma vasta gama de aplicações, sendo usados como promotores de crescimento, para a prevenção e controle de doenças na criação de gado, aves, ovelhas e cavalos, e como aditivos de alimento de peixe na aquicultura e criação de porcos onde são intensivamente empregados (HERNÁNDEZ et al., 2009; OXALL, 2004).

### 3.3 ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno de transferência de massa sólido-fluido, no qual moléculas presentes em um fluido (líquido ou gás) concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Quando as fases se encontram, o componente líquido ou gasoso se difunde na fase sólida e a força motriz para esta difusão ocorre devido à diferença de concentração entre a solução e o sólido. De modo geral, no processo de adsorção existem quatro etapas: difusão da molécula de adsorvato para a proximidade do material adsorvente; difusão da molécula de adsorvato pela camada limite nas proximidades do material adsorvente; difusão da molécula de adsorvato pelos poros do adsorvente; e interação da molécula de adsorvato com a superfície do adsorvente. O denominado adsorvato é a substância no estado adsorvido, já o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (CHEREMISINOFF, 2002).

Tabela 3.1 – Principais diferenças entre quimissorção e fisissorção

Propriedades	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças entre adsorvato-adsorvente	Fracas – tipo Van der Waals	Fortes – de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre, em geral, em temperaturas elevadas
Natureza do adsorvente e do adsorvato	Não seletiva – não depende da natureza dos agentes envolvidos	Seletiva – altamente específica
Calor de adsorção	Valor pequeno, em torno de $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Apresenta valores elevados – grandeza dos valores envolvidos nas reações químicas $> 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Velocidade do processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantânea
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível e, geralmente, a partícula dessorvida é diferente da adsorvida
Energia de ativação	Valor pequeno, em torno de $4 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Na ordem das ligações químicas
Números de camada	Várias camadas	Uma camada – monocamada

Fonte: Adaptado de Garcia. (2014)

O processo de adsorção pode ser classificado segundo as forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção).

A adsorção física ocorre devido às interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Já na adsorção química ocorre rearranjo dos elétrons do adsorvato e do adsorvente, com força de atração equivalente à formação de ligações químicas, covalentes ou iônicas (CIOLA, 1981; FERNANDES, 2008).

Dentre os fatores que influenciam à adsorção têm-se: natureza do adsorvente e do adsorvato e as condições de adsorção. Dentre os parâmetros que afetam o mecanismo de adsorção, Silva (2005) cita:

- A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer;
- O tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção é outro fator que afeta a adsorção;
- O diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida define seu acesso aos poros do adsorvente. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, por consequência, a adsorção é mais favorável;
- A solubilidade no soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas;
- Moléculas de impureza podem competir com o adsorvato pelo sítio ativo do adsorvente diminuindo a taxa de adsorção do material de interesse;
- O pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do adsorvente pode haver grupos funcionais de cargas positivas ou negativas. O pH da solução afeta tanto as cargas na superfície dos adsorventes como influencia na ionização de diversos solutos. Portanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso;
- A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e entre o adsorvato e o adsorvente. Dependendo da natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente, a temperatura pode influenciar positiva ou negativamente na capacidade de adsorção.

### 3.4 ADSORVENTES

#### 3.4.1 Argilas do tipo Bentonita

Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma vantagem em usar este material como adsorvente é sua abundância. As argilas possuem aplicações em diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente usadas na adsorção e na retenção de resíduos de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos (SANTOS, 1989; SILVA, 2015).

Dentre as argilas, as bentonitas são as mais empregadas devido à alta capacidade de adsorção, ao elevado teor de matéria coloidal e à grande possibilidade de ativação. O nome bentonita é uma terminologia aplicada a argilas com granulação muito fina constituídas essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo a mais comum a montmorilonita, presente em concentrações que variam de 60 % a 95 %. No entanto, ela pode vir a conter outros minerais como quartzo, feldspato, cristobalita, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (ABREU, 1973; LUZ, 2008). A denominação bentonita advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight na cidade de Fort Benton no estado do Wyoming nos Estados Unidos da América.

No que se refere ao tipo, a bentonita pode ser cálcica ou sódica. Elas são idênticas em composição mineralógica, diferindo apenas em relação aos cátions trocáveis. As bentonitas também podem ser classificadas como não-expansivas ou expansivas. As expansivas possuem uma característica física muito particular: elas expandem várias vezes o seu volume quando em contato com a água formando géis tixotrópicos. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar da sua célula unitária. O sódio é o cátion que provoca uma expansão mais notável (BRIGATTI, GALAN e THENG, 2006; LUZ, 2008).

O mercado mundial da bentonita se concentra nos Estados Unidos. Este país é o maior produtor e tem investido enormes somas nesta indústria, proporcionando diversificação no uso e na aplicação deste mineral. No Brasil, a produção gira em torno de 300 mil t.ano<sup>-1</sup>, o que representa 3 % do consumo mundial. No Sumário Mineral de 2015 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (BRASIL, 2016), o estado da Paraíba aparece como o principal produtor nacional de bentonita, totalizando 87 % da produção, seguido por São Paulo (7,3 %), Rio de Janeiro (4,4 %) e Paraná (0,2 %). As principais jazidas de bentonita em operação no

estado estão localizadas no município de Boa Vista. Atualmente, nove empresas de mineração estão instaladas neste município. Os depósitos de argilas na cidade de Boa Vista no estado da Paraíba, estão localizados em minas denominadas de Lages, Bravo, Juá e Canudos (DANTAS et al., 1984).

### 3.4.2 Fibra de Sisal

A fibra de sisal é obtida das folhas da planta *Agave sisalana* (Figura 3.2) extraídas por meio do processo de maceração e de métodos químicos e mecânico. A maceração é um processo microbiano bastante empregado para degradação de matéria vegetal não fibrosa. Trata-se de um processo de liberação da biomassa lignocelulósica sem danos significativos à fibra da celulose. O método químico, por outro lado, envolve o uso de ácidos e de álcalis para dissolver a biomassa lignocelulósica. Ele é empregado com o propósito de aumentar tanto a área de superfície como o grau de cristalinidade das fibras. Por fim, o método mecânico é realizado por meio de decorticação, que pode ser manual (raspagem com faca), com madeira (acionada pelo mecanismo mão-pé) ou mecânico propriamente dito. Este método basicamente separa a polpa da parte fibrosa (TEKLU, 2021).

Quanto à produção, cerca de 4,5 milhões de toneladas de fibra de sisal são produzidas no mundo todos os anos, sendo a Tanzânia e o Brasil os dois principais produtores. A fibra de sisal é uma fibra dura. Ela geralmente tem de 80 cm a 120 cm de comprimento e de 0,2 mm a 0,4 mm de diâmetro. Uma planta de sisal produz aproximadamente de 200 a 250 folhas. Cada folha contém de 1.000 a 1.200 feixes de fibras e cada feixe é composto por 4 % de fibra, 0,75 % de cutícula, 8 % de matéria seca e 87,25 % de água. Quimicamente, a fibra de sisal contém, em peso, 78 % de celulose, 8 % de lignina, 10 % de hemicelulose, 2 % de ceras e, cerca de, 1 % de cinzas (MARTINS, 2003).

Figura 3.2 – Agave Sisalana



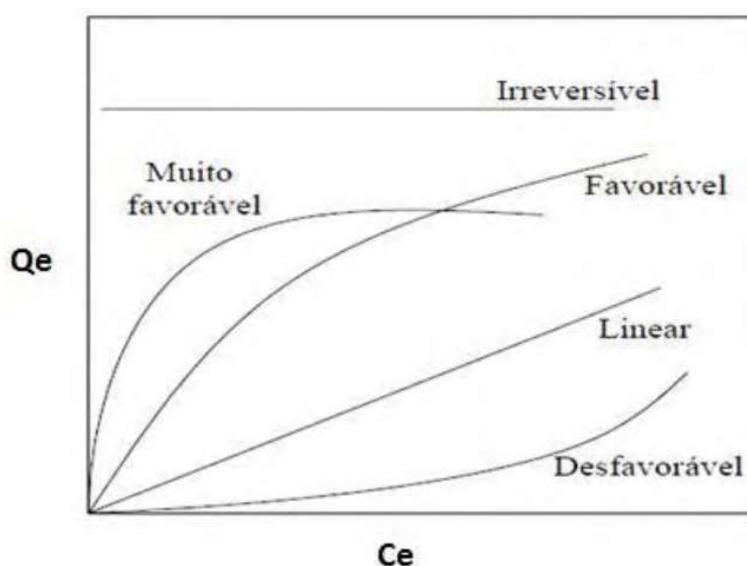
As aplicações tradicionais da fibra de sisal são na fabricação de sacos de juta, esteiras, tapetes, cordéis, cordas e cordoalhas. Esta fibra é bastante valorizada para uso em cordas devido à sua resistência mecânica, durabilidade, capacidade de esticar, afinidade por certos corantes e resistência à deterioração em água salgada. Na indústria, a fibra de sisal é separada em três categorias: a fibra de grau inferior, que é processada pela indústria de papel devido ao seu alto teor de celulose e hemiceluloses; a fibra de grau médio, que é utilizada na indústria de cordoaria para a confecção de cordas, enfardadeiras e cordéis para ataduras; e a de grau superior, material constituído de fibras limpas, secas, em ótimo estado de maturação, com maciez, brilho e boa resistência, sendo utilizada para fabricação de tapetes por exemplo.

### 3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

São chamadas de isotermas, as curvas obtidas da relação entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $q_{eq}$ ) e a concentração da solução no equilíbrio ( $C_e$ ) à temperatura ou pressão constante. A isoterma é uma curva contínua, sem saltos, refletindo o comportamento da adsorção, que é um processo dinâmico sem intermitências. Os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (GARCIA, 2014). A Figura 3.3 ilustra as formas mais comuns de

isotermas. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Ela parte da origem e não apresenta capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas de favoráveis por extrair quantidades relativamente altas de adsorvato mesmo que este esteja em baixas concentrações no fluido. As isotermas convexas são chamadas de desfavoráveis ou de não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Estas isotermas são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, o processo de transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida quando a isoterma se torna, então, favorável (McCABE et al., 2005).

Figura 3.3 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: SILVA, 2005

A isoterma é obtida através de um procedimento experimental que consiste em colocar a solução contendo o adsorvato (substância que será adsorvida) em contato com diferentes massas de adsorvente. Após o equilíbrio do processo, calcula-se a concentração da solução e a quantidade de material adsorvido. O percentual de remoção (% Rem) corresponde à quantidade de material adsorvente que é capaz de adsorver/remover o adsorvato da solução. Ele é calculado por meio da Equação (3.1).

$$\%Rem = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) 100 \quad (3.1)$$

Onde:

$C_i$ : concentração inicial em  $\text{mg.L}^{-1}$  (partes por milhão – ppm);

$C_f$ : concentração final em ppm.

A quantidade de adsorbato por unidade de massa de material adsorvente ( $q_{eq}$ ) obtida em experimentos em bateladas é calculada de acordo com a Equação (3.2).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_e) \quad (3.2)$$

Onde:

$C_i$ : concentração inicial em ppm;

$V$ : volume do efluente sintético em litros (L);

$m$ : massa do adsorvente em gramas (g);

$C_e$ : concentração de equilíbrio em ppm.

Muitas equações teóricas ou semiempíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Certos modelos de isotermas de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os dados experimentais de sorção, permitindo, dessa forma, uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção sobre as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente. Entre os modelos mais utilizados, destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich (SILVA, 2012).

### 3.5.1 Isoterma de Langmuir

Este é considerado o modelo mais simples de isotermas de adsorção. Ele pressupõe as seguintes considerações: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfícies homogêneas; cada sítio ativo pode acomodar somente uma entidade adsorvida; a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou da ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1918). Esse modelo consegue descrever de forma satisfatória a adsorção física ou química. A isoterma de Langmuir pode ser definida a partir da Equação (3.3):

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

Onde:

$q_{eq}$ : quantidade adsorvida em  $mg.g^{-1}$ ;

$C_e$ : concentração do adsorvato após ser atingido o equilíbrio em  $mg.L^{-1}$ ;

$q_m$ : capacidade máxima de adsorção em  $mg.g^{-1}$ ;

$K_L$ : constante de Langmuir.

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das suas limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , definido pela Equação (3.4). Esse fator possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a Tabela 3.2 (FERNANDES, 2008; SILVA, 2015).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_m} \quad (3.4)$$

Tabela 3.2 – Fator de Separação e tipo de Isoterma

Fator de separação, $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	linear
$0 < R_L < 1$	favorável
$R_L = 0$	irreversível

Fonte: SILVA, 2015

### 3.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de equilíbrio de Freundlich é uma equação empírica usada para a descrição da adsorção. O modelo sugere que a adsorção ocorre com formação de multicamadas (energias de adsorção diferentes) com interação entre as moléculas adsorvidas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (SILVA, 2015). O modelo de Freundlich é expresso pela Equação (3.5).

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Onde;

$q_{eq}$ : quantidade de soluto adsorvido ( $mg \cdot g^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $mg \cdot L^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, o que permite a existência de uma cobertura superficial infinita. O modelo considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior for o valor de  $n$  (menor será o valor de  $1/n$ ), mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quando o valor de  $1/n$  for igual a 1, a adsorção será linear, ou seja, as energias serão idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de  $1/n$  for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

### 3.5.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo também denominada de Langmuir-Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação. Em baixas concentrações do adsorvato, o modelo é efetivamente reduzido para a isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry e em altas concentrações do adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica presente na isoterma de Langmuir (Ho et al., 2002 apud OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Matematicamente, a expressão que descreve esse modelo é representada na Equação (3.6).

$$q_{eq} = \frac{q_{MÁX} K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}} \quad (3.6)$$

Onde:

$K_S$ : constante da isoterma de Sips, com energia de adsorção em  $L \cdot mg^{-1}$ ;

$n_s$ : grau de heterogeneidade do sistema;

$q_{MAX}$ : capacidade máxima de adsorção teórica em  $mg.g^{-1}$ .

O fator de heterogeneidade,  $n_s$ , está relacionado com a superfície do adsorvente. Se seu valor estiver entre 0 e 1, a superfície é caracterizada como heterogênea (Freundlich) e se for igual a 1, ela é definida como uma superfície homogênea (Langmuir) (SIPS, 1948).

### 3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade pela qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois pode determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2015).

#### 3.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A expressão matemática de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação (3.7) proporciona uma análise compreensível da cinética de adsorção. Esta é uma das primeiras equações matemáticas elaboradas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido. Ela é bastante utilizada e se fundamenta na capacidade de adsorção do sólido (HO e MACKAY, 1998).

$$\frac{dx}{dt} = K_1(X - x)dt \quad (3.7)$$

Onde:

$K_1$ : Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem em  $min^{-1}$ ;

$X$  e  $x$ : São as capacidades de adsorção em equilíbrio em  $mg.g^{-1}$  em um determinado tempo  $t$ .

Este modelo avalia se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa e independe da concentração do adsorvato. Ele é definido devidamente pela forma não linear expressa na Equação (3.8).

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3.8)$$

Onde:

$K_1$ : Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem em  $\text{min}^{-1}$ ;

$q_{eq}$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas no equilíbrio em  $\text{mg.g}^{-1}$  em um determinado tempo  $t$ ;

$t$ : tempo da adsorção em min.

### 3.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação (3.9).

$$q_t = \frac{K_2 q_{eq} t}{1 + K_2 q_{eq}^2 t} \quad (3.9)$$

Onde:

$K_2$ : constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem em  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ;

$q_{eq}$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas no equilíbrio em  $\text{mg.g}^{-1}$  em um determinado tempo  $t$ ;

$t$ : tempo da adsorção em min.

### 3.6.3 Análise de regressão não linear

A função estatística qui-quadrado ( $\chi^2$ ) é basicamente a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados previstos teoricamente nos modelos. Se os dados do modelo forem semelhantes aos dados experimentais, o valor de  $\chi^2$  da Equação (3.10) será um número pequeno e vice-versa.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (3.10)$$

## 3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A estimativa de valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância, pois permite analisar a espontaneidade da operação e identificar a

natureza do processo (quimiossorção ou fisissorção). Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados em estudos deste tipo são a constante de equilíbrio ( $K_{ads}$ ), a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S_{ads}$ ). Esses parâmetros podem ser estimados por métodos gráficos a partir de dados isotérmicos obtidos a diferentes temperaturas. As equações (3.11), (3.12), (3.13) e (3.14) expressam a relação entre cada um desses parâmetros:

$$\frac{\partial(K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (3.11)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (3.12)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (3.13)$$

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.14)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;

$K_{ads}$ : constante de equilíbrio da adsorção em  $\text{L.g}^{-1}$ ;

$\Delta G_{ads}$ : Energia livre de Gibbs da adsorção em  $\text{J.mol}^{-1}$ ;

$\Delta S_{ads}$ : Entropia da adsorção em  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta H_{ads}$ : Entalpia da adsorção em  $\text{J.mol}^{-1}$ ;

Do valor estimado para a constante de equilíbrio da adsorção ( $K_{ads}$ ) e através da equação de Van't Hoff – Equação (3.12) – é possível obter um gráfico de comportamento linear de  $\ln K_{ads}$  versus  $T^{-1}$  que permite estimar os parâmetros termodinâmicos  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta H_{ads}$  obtidos a partir dos respectivos coeficientes linear e angular. Em certos casos, o gráfico de  $\ln K_{ads}$  versus  $T^{-1}$  pode assumir um comportamento não linear, do tipo polinomial de segunda ordem, definido pelas equações 3.15 e 3.16 (CESTARI et al., 2009; ZUBIETA et al., 2008 apud NASCIMENTO et al., 2020).

$$\ln K_{ads} = A + B \cdot T^{-1} + CT^{-2} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial(K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = B + 2CT^{-1} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (3.16)$$

Sendo A, B e C, os coeficientes de regressão polinomial, T a temperatura do sistema adsorativo (K) e R a constante dos gases ( $8,314 \text{ J/K.mol}$ ).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A maior parte deste trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFQ), no Laboratório de Operações Unitárias (LOP) e no Laboratório de Petróleo (LAPET), todos pertencentes ao Departamento de Engenharia Química localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (DEQ/CT/UFPB). Algumas análises, no entanto, foram realizadas nas instalações do Laboratório de Química Forense do Setor Técnico Científico da Superintendência Regional do Departamento de Polícia Federal no Estado da Paraíba (SETEC/SR/DPF/PB), instituição com a qual a universidade possui cooperação.

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

A argila bentonítica PMT-3 utilizada foi fornecida pela empresa Pegmatech – Especialidade Tecnológica LTDA, localizada no distrito industrial de Mangabeira na cidade de João Pessoa, Paraíba, Brasil. Já as fibras de sisal foram obtidas comercialmente.

Para esta pesquisa, a bentonita foi inicialmente lavada com água destilada para remover qualquer impureza solúvel. Em seguida, ela foi seca em estufa na temperatura de 110 °C por 24 h para eliminação da umidade. Após seca, a bentonita foi peneirada utilizando-se uma malha com granulometria de 200 mesh a fim de obter um material uniforme.

As fibras de sisal foram cortadas em pedaços de aproximadamente 1 cm, lavadas com água destilada sucessivas vezes para eliminação de possíveis impurezas e então secas em estufa na temperatura de 110 °C por 24 h para eliminação da umidade.

Os adsorventes obtidos após tratamento estão ilustrados na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Adsorventes obtidos após tratamento inicial



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A bentonita e as fibras de sisal foram caracterizadas por determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), Difractometria de Raios-X (DRX), estudo Termogravimétrico (TG), determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm, Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios-X (FRX), além de determinação da área superficial específica pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller).

### 4.2.1 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ); através deste parâmetro é possível saber o valor de pH no qual um sólido apresenta carga nula em sua superfície, isto é, quando o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução for menor do que o valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material sólido, a superfície do adsorvente ficará carregada positivamente. Por outro lado, se o pH da solução for maior do que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material sólido, sua superfície ficará carregada negativamente (FREITAS; CÂMARA; MARTINS, 2015). Portanto, o pH do meio aquoso afeta tanto a carga superficial dos adsorventes como a ionização do poluente em solução (ANASTOUPoulos, 2020). Logo, o pH da solução afetará a adsorção de amoxicilina (PUTRA et al., 2009; MORADI, 2015; ZHA et al., 2013) e vários mecanismos de adsorção têm sido relatados, entre eles, a troca de cátions, a interação  $\pi$ - $\pi$  etc.

Para o procedimento experimental de ponto de carga zero, foram adicionados 20 mg (vinte miligramas) do adsorvente em 20 mL (vinte mililitros) de água destilada sob dez (10) diferentes condições iniciais de pH, ajustadas com soluções de HCl ou de NaOH nas concentrações de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após 24 h (vinte e quatro horas) de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 130 rpm (cento e trinta rotações por minuto), na temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado.

#### 4.2.2 Difração de Raio-X (DRX)

O fenômeno da difração é uma interferência entre ondas que surge quando existe um objeto em seu caminho. A radiação X é uma forma de radiação eletromagnética gerada quando elétrons são acelerados a elevada velocidade e o feixe produzido atinge um alvo metálico. Na análise de difração de raio-X, um feixe monocromático de raios X é direcionado para uma amostra pulverizada espalhada em um suporte, revelando a existência de possível estrutura cristalina. Então, pelo movimento do detector em diferentes ângulos mede-se a difração e os resultados obtidos são identificados por comparação com bases de dados (ALEXANDRE; BUENO, 2006; ATKINS, 2018).

Os difratogramas de raios-X da bentonita e da fibra de sisal foram obtidos usando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, com fonte radioativa Cu-K $\alpha$  de 30 kV/30 mA. As amostras foram escaneadas de  $5^\circ 2\theta$  a  $60^\circ 2\theta$  a uma taxa de varredura de  $1^\circ 2\theta$  por minuto.

#### 4.2.3 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Quando amostras sólidas são expostas a raios-X de comprimento de onda curto ou a raios gama (a radiação primária), um elétron pode ser deslocado, ou seja, ocorre ionização. A energia associada a esses raios é suficiente para deslocar elétrons dos orbitais internos dos átomos constituintes. A estrutura atômica é então instável e a vacância orbital é preenchida por um elétron da camada externa. Este evento libera energia na forma de um fóton de raios-X. A energia do fóton emitido é igual à diferença nos níveis de energia envolvidos na transição eletrônica. Este fenômeno é conhecido como fluorescência de raios-X (FRX). A análise de FRX é uma técnica de análise instrumental, nuclear, multielementar e simultânea, que permite a determinação dos elementos químicos presentes em vários tipos de amostra em forma de

óxidos. Aplica-se raios-X à amostra e, em seguida, analisa-se os raios-X fluorescentes reemitidos característicos do elemento (MOFFAT et al., 2011).

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720, obtendo como resultado as porcentagens em massa dos elementos presentes nas amostras.

#### 4.2.4 Titulação de Boehm

Em 1994, por meio de técnicas titulométricas, Boehm desenvolveu um método de determinação de grupos funcionais com caráter ácido (carboxílicos, lactonas e fenólicos) e básico. Na titulação de Boehm, uma solução padronizada de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutraliza grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), uma solução padronizada de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza tanto grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) como lactonas ( $-\text{COOR}$ ), uma solução padronizada de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) neutraliza grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), lactonas ( $-\text{COOR}$ ) e fenólicos ( $-\text{OH}$ ) e, por fim, uma solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) neutraliza grupos básicos (BOEHM, 1994).

Desta forma, para determinar a relação dos grupos funcionais presentes na superfície da fibra do sisal, foram pesadas várias amostras de 1,00 mg (um miligrama) do material, que foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 150 ml. A essas amostras foram adicionados 50 ml de soluções padronizadas de  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ou de  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) conforme estabelecido no método. Em seguida, esses Erlenmeyers foram fechados e agitados a 150 rpm em agitador horizontal por 24 horas, a temperatura de, aproximadamente,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após esse período, as amostras foram filtradas individualmente em papel de filtro qualitativo e delas foram retiradas alíquotas de 10 ml (dez mililitros).

Para as alíquotas de 10 ml de  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foram adicionados 20 mL de  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e gotas do indicador fenolftaleína a 1 % (g/mL) em etanol. Posteriormente, essas alíquotas foram tituladas por retorno com solução padrão de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A relação ponderal em  $\text{mmol.g}^{-1}$  dos grupos ácidos (carboxílicos, lactonas e fenólicos) da superfície do sisal foi determinada aplicando a Equação (4.1).

$$m \text{ (mmol. g}^{-1}\text{)} = V_T N_b \frac{(V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (4.1)$$

Onde:

$V_T$  – volume em mL de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> adicionado à amostra ;

$N_b$  – concentração de NaOH (no caso, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>);

$V_{am}$  e  $V_b$  – volumes em mL da solução padrão de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gastos, respectivamente, na titulação da amostra e do branco;

$V_{al}$  – volume em mL da alíquota retirada após centrifugação.

Para a determinação dos grupos básicos utilizou-se procedimento análogo. As amostras permaneceram em contato com a solução padronizada de HCl por 24 h (vinte e quatro horas). Após filtração, uma alíquota de 10 mL foi retirada, à qual foi adicionada gotas da solução etanólica de fenolftaleína. Então, essa alíquota foi titulada com solução padrão de NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). A relação ponderal em mmol.g<sup>-1</sup> dos grupos básicos na superfície do sisal foi obtida por meio da Equação (4.2).

$$m \text{ (mmol. g}^{-1}\text{)} = V_T N_b \frac{(V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (4.2)$$

Onde:

$V_T$  – volume em mL do HCL 0,1 mol.L<sup>-1</sup> adicionado à amostra;

$N_b$  – concentração de NaOH (no caso, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>);

$V_{am}$  e  $V_b$  – volumes em mL da solução padrão de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gastos na titulação da amostra e do branco;

$V_{al}$  – volume em mL da alíquota retirada após centrifugação.

Todos os ensaios descritos acima foram realizados em triplicata. Também foi efetuado um teste sem adição de adsorvente, ou seja, um teste em branco.

#### 4.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho (IR) é o estudo da dispersão, reflexão, absorção ou transmissão de radiação IR na faixa espectral de 800 nm a 1.000.000 nm (0,8 µm

a 1000  $\mu\text{m}$ ). O espectro IR pode ser dividido em três sub-regiões: 12.500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,8–2,5  $\mu\text{m}$ ; IR próximo), 4.000–400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5–25  $\mu\text{m}$ ; IR médio) e 400–10  $\text{cm}^{-1}$  (25–1000  $\mu\text{m}$ ; IR distante). Apenas a região do infravermelho médio (muitas vezes referida simplesmente como infravermelho) é considerada aqui por ser a região amplamente utilizada na análise de drogas, de fármacos, de agrotóxicos e de outros compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação no infravermelho pode excitar vibrações moleculares (e movimentos de rotação moleculares associadas), logo, as bandas de absorção que aparecem nos espectros na região do infravermelho de argilas, de minerais argilosos ou outros minerais correspondem às excitações dessas vibrações moleculares (MOFFAT et al., 2011; SKOOG; HOLLER; WEST, 2014).

As análises de FT-IR das amostras foram feitas em estado sólido utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. A caracterização foi realizada nos comprimentos de onda na faixa de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com dezesseis acumulações e velocidade de varredura de 0,2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.6 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica que envolve a medida da variação da massa de uma amostra (em função da temperatura ou do tempo), quando essa é aquecida em uma atmosfera controlada mediante uma taxa de aquecimento programada. O equipamento responsável por esta análise é constituído por um forno, uma microbalança, um controlador de temperatura e um sistema de aquisição de controle de dados. E a curva termogravimétrica fornece os dados da massa remanescente, enquanto sua derivada primeira (DTG) fornece a taxa máxima de decomposição (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A análise de termogravimetria foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm/CEAR da UFPB e utilizando equipamento TGA/DTG da marca TA Instruments. As amostras foram pesadas em cadinho de alumina e analisadas no intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de gás sintético com fluxo de 40 mL/min.

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

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de uma amostra sólida, sendo um dos mais

versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007 apud NASCIMENTO et al, 2020). Então, como é necessário analisar a influência que as características morfológicas dos materiais exercem sobre suas capacidades de remover o adsorvato presente em solução, foram realizadas análises dos adsorventes por meio de microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo LEO 1430, utilizando tensão de 15 kV e difração de elétrons retroespalhados, instrumento que pertence ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

#### 4.2.8 Adsorção Física de N<sub>2</sub>

A determinação da área superficial específica é uma das medidas mais importantes em diversas áreas de pesquisas de materiais. Para partículas sólidas, a área superficial específica tem sido geralmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, conhecido pela sigla BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A partir da medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material, é possível obter informação da superfície de uma ampla faixa de materiais porosos, tais como a extensão da área superficial específica, o tamanho dos poros e sua distribuição (DOLFINI, 2018; SING, 1985).

Para execução da análise, utilizou-se um microporosímetro da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova Station A, com temperatura de degasificação de 150 °C para a bentonita e de 70 °C para o sisal, empregando N<sub>2</sub> como gás adsorvato.

### 4.3 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO

O fármaco amoxicilina foi adquirido comercialmente na forma do princípio ativo (amoxicilina tri-hidratada) mediante apresentação da documentação para pesquisa científica na região de João Pessoa, Paraíba.

O efluente sintético foi preparado pela diluição de 100 mg de amoxicilina tri-hidratada em 1 L (um litro) de água destilada com pH  $\cong$  7,0 obtendo assim uma solução de 100 mg.L<sup>-1</sup> (cem miligramas por litro ou partes por milhão – ppm). A partir dessa solução, foram preparadas, por diluição, as demais soluções para os experimentos requeridos nesta pesquisa.

#### 4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a construção da curva de calibração analítica, foram preparadas amostras em triplicata de soluções aquosas de amoxicilina tri-hidratada em  $\text{pH} \cong 7,0$  na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . A curva de calibração foi obtida por análise de espectroscopia na região do ultravioleta, ensaio realizado no Laboratório de Química Forense do Setor Técnico Científico da Superintendência Regional do Departamento de Polícia Federal no Estado da Paraíba (SETEC/SR/DPF/PB). A espectroscopia na região do ultravioleta e visível é descrita pela Lei de Lambert-Beer. Ela relaciona a intensidade da radiação incidente no sistema absorvente com a intensidade da radiação transmitida. Cada composto químico absorve luz ao longo de determinado intervalo de comprimento de onda e a concentração da solução analisada é diretamente proporcional a absorbância da amostra, isto é, o quanto o composto absorverá da luz incidente na amostra (MOFFAT et al., 2011).

As análises foram realizadas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e o comprimento de onda estudado foi o de 230 nm, pois é o comprimento de onda que a amoxicilina apresenta a maior absorbância,  $A^1_{230} = 225 \text{ ua}$ .

#### 4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada adsorvente (bentonita e sisal), utilizando a proporção de 10 % p/V de bentonita em solução de adsorvato e 1 % p/V de sisal em solução de adsorvato (efluentes sintéticos descritos na seção 4.3). A condição de concentração foi obtida a partir dos ensaios de isotermas. Visando-se estudar a cinética de remoção, foram coletadas amostras em intervalos de tempos de 2,5 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 300 min, 360 min, 420 min e 480 min, para a obtenção da curva de concentração do corante em função do tempo de remoção, a fim de avaliar o tempo de equilíbrio. O procedimento experimental para a realização dos ensaios da cinética de adsorção é o mesmo descrito na seção 4.6 a seguir.

#### 4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com

concentrações iniciais diferentes e conhecidas. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (CAVALCANTE, 1998).

Para a realização dos ensaios de adsorção foram utilizados a proporção de 10 % p/V de bentonita em solução de adsorvato e 1 % p/V de sisal em solução de adsorvato (efluentes sintéticos descritos na seção 4.34.1).

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, na temperatura de, aproximadamente, 23°C, em uma mesa agitadora da marca SOLAB, modelo Orbital SL – 180/D, sob agitação de 130 rpm (cento e trinta rotações por minuto) por 5 h (cinco horas). Para os ensaios de remoção com bentonita, após o tempo de agitação definido no experimento, as amostras foram centrifugadas com força de 2600 g por 5 min para separação do adsorvente da solução de adsorvato. Em seguida, os efluentes foram submetidos à leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 230 nm.

#### 4.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

As temperaturas de 23 °C, 33 °C e 43 °C foram escolhidas para o estudo em questão. Os ensaios foram realizados em duplicata nas concentrações de 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, e 100 ppm. O tempo de contato foi de 5 h (cinco horas) para cada ensaio. Atingido o equilíbrio de adsorção, obtêm-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Com esses dados pode-se calcular os parâmetros termodinâmicos conforme descrito na seção 3.7.

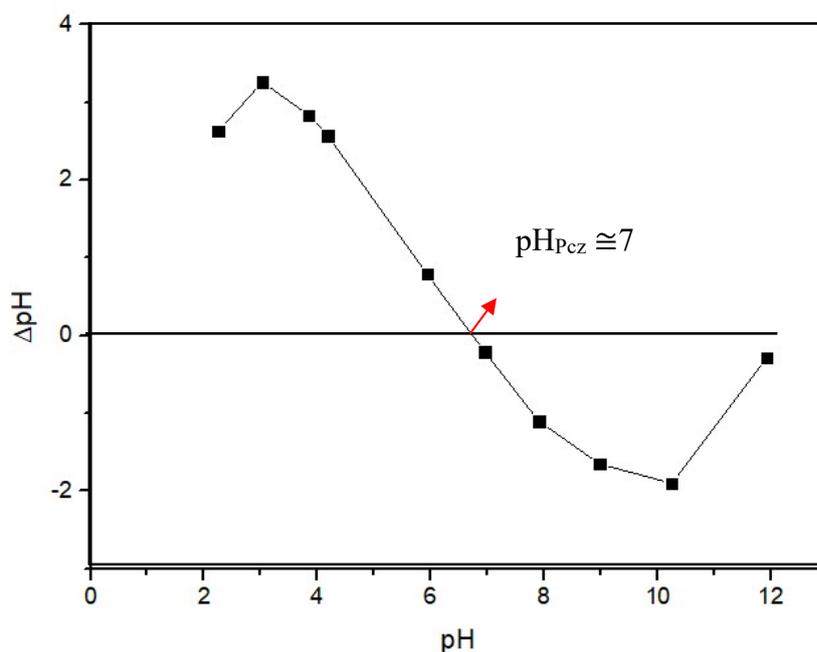
## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO

#### 5.1.1 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

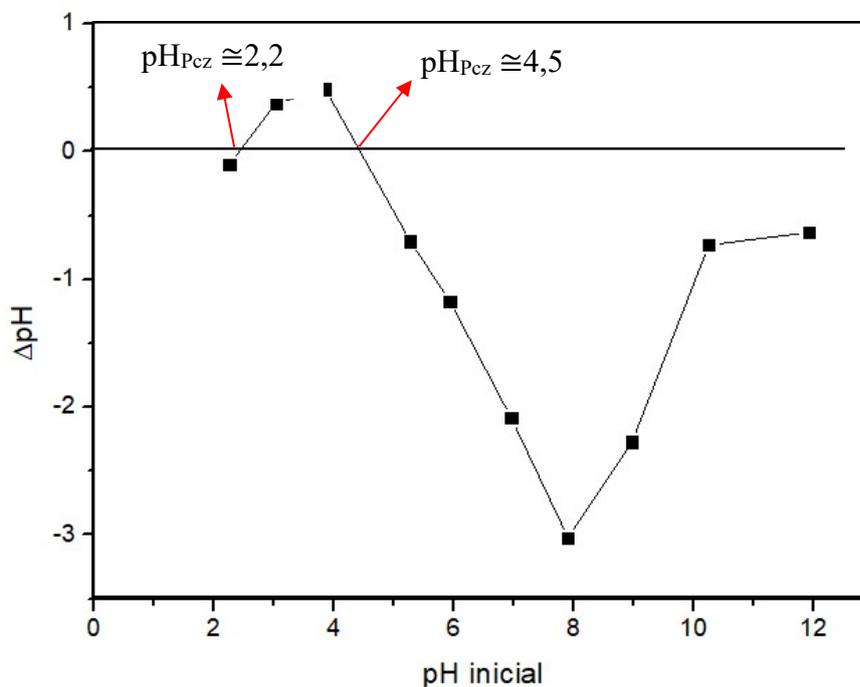
Os resultados obtidos para a determinação do pH do ponto de carga zero dos adsorventes em estudo, bentonita e sisal, estão apresentados graficamente na Figura 5.1 e na Figura 5.2. Conforme ilustrado na Figura 5.1, o valor determinado de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para a bentonita foi de aproximadamente 7,0. Portanto, em soluções com valores de pH superiores a 7,0, as cargas superficiais do adsorvente serão negativas. Nessa situação, a adsorção de cátions será favorecida. Por outro lado, em valores de pH inferiores a 7,0, o adsorvente terá carga superficial positiva e a adsorção de ânions prevalecerá.

Figura 5.1 – Ponto de carga zero (Pcz) da bentonita

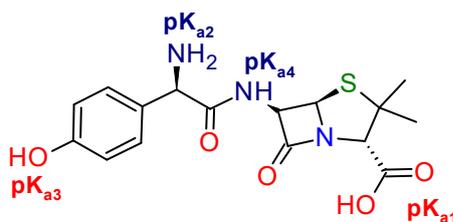


Para o sisal foi observado dois pontos de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , em aproximadamente 2,2 e 4,5. Entre esses dois pontos a carga superficial do sisal encontra-se positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Em pH acima de 4,5, a superfície do adsorvente encontrar-se-á carregada negativamente, favorecendo, desta maneira, a adsorção de ânions em solução.

Figura 5.2 – Ponto de carga zero (Pcz) do sisal



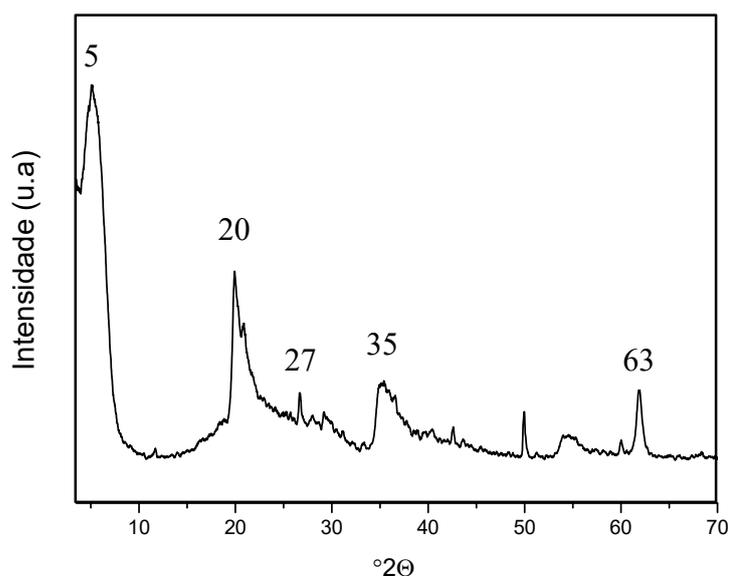
A Figura 5.3 indica os grupos funcionais responsáveis pelos diferentes valores das constantes de dissociação ácida da amoxicilina,  $pK_{a1} = 2,68$  no grupo carboxila,  $pK_{a2} = 7,49$  no grupo amida,  $pK_{a3} = 9,63$  no grupo fenólico e  $pK_{a4} = 12,03$  no grupo amina. Em valores de pH de 2,68 a 7,49, a amoxicilina apresenta-se sob forma zwitteriônica (RODRIGUES et al., 2020). As experiências foram conduzidas com solução de amoxicilina em pH 7,0 para ambos os adsorventes, tendo em vista as características de  $pK_a$  da amoxicilina, o valor de  $pH_{PZC}$  da bentonita e do sisal e o pH encontrado normalmente em efluentes (entre pH 6,0 e 7,0).

Figura 5.3 – Valores de  $pK_a$  da amoxicilina indicados na forma estrutural

### 5.1.2 Difração de Raio-X (DRX)

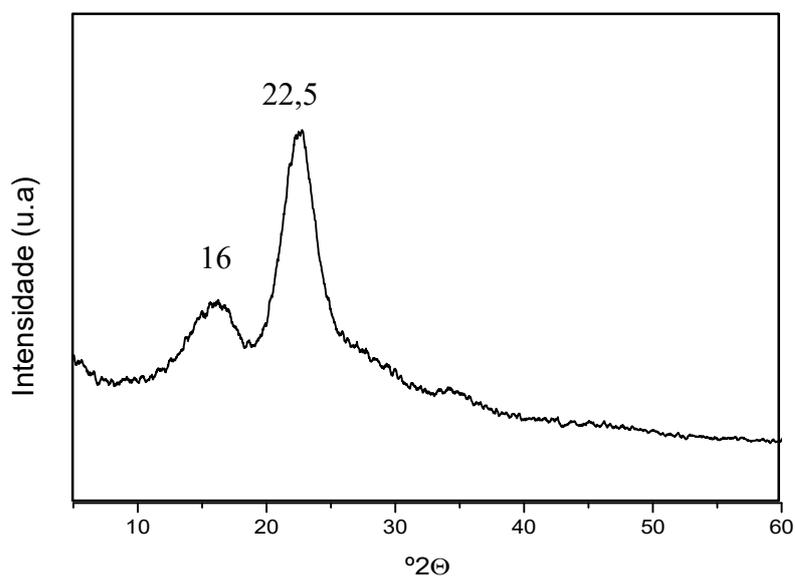
Padrões de DRX são comumente empregados para identificar argilominerais. Neste trabalho, no entanto, não apenas a bentonita como o sisal foram caracterizados por esta técnica. Na Figura 5.4 é apresentado o difratograma da bentonita. Observa-se significativos picos de difração nas posições em torno de  $2\theta = 5,0^\circ$ ;  $20,0^\circ$ ;  $63,0^\circ$ , o que caracteriza maior abundância de bentonita argilomineral de tipo montmorilonita. Os picos de menor abundância, em torno de  $2\theta = 27,0^\circ$ ;  $35,0^\circ$  são específicos da bentonita argilomineral de tipo nontronita (AQUINO, 2021; GONÇALVES et al., 2014; WENG et al., 2018).

Figura 5.4 – Difratograma de raios-X da bentonita



Na Figura 5.5 é ilustrado o difratograma do sisal, onde pode-se observar dois picos, um localizado em cerca de  $16^\circ$  e outro localizado entre  $20^\circ$  e  $25^\circ$  de  $2\theta$  (BRITO et al., 2019). Sabe-se que os principais componentes do sisal são a lignina, a celulose e a hemicelulose. A lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, já a celulose, biopolímero de cadeia longa, distribuído de forma aleatória, tende a formar pontes de hidrogênio, e, portanto, os dois picos observados correspondem aos picos mais proeminentes associados à fase de celulose que é a fase cristalina presente nas fibras (GUPTA; TIWARI; SHARMA, 2022).

Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X do sisal



### 5.1.3 Fluorescência de Raio-X (FRX)

A Tabela 5.1 apresenta os resultados de FRX para a bentonita, onde pode-se identificar a composição dos compostos inorgânicos presentes na amostra analisada. Verifica-se que a bentonita apresenta um teor de dióxido de silício significativamente maior do que de outros óxidos. Também é possível observar que se trata de uma bentonita cálcica, visto que há presença de óxido de cálcio e magnésio na composição da argila e não foi encontrado óxido de sódio (KAUFHOLD et al., 2018).

A fibra de sisal é composta basicamente de cadeias de celulose que carbonizam a altas temperaturas. Como ilustrado na Figura 5.9, após queima, a porcentagem de cinzas restante é de, aproximadamente, 1 % p/p. Então, na Tabela 5.2 é apresentada a composição de compostos inorgânicos presentes nas cinzas desta fibra.

Tabela 5.1 – Composição química da Bentonita

	Composição (%)
SiO <sub>2</sub>	60,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,05
MgO	10,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22
CaO	0,72
K <sub>2</sub> O	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,12
SO <sub>3</sub>	0,07
MnO	0,06
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
SrO	0,02
ZnO	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,01

Tabela 5.2 – Composição química do sisal

	Composição (%)
CaO	45,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,12
SiO <sub>2</sub>	7,87
MgO	5,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87
SO <sub>3</sub>	2,40
K <sub>2</sub> O	0,68
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
MnO	0,39
TiO <sub>2</sub>	0,22

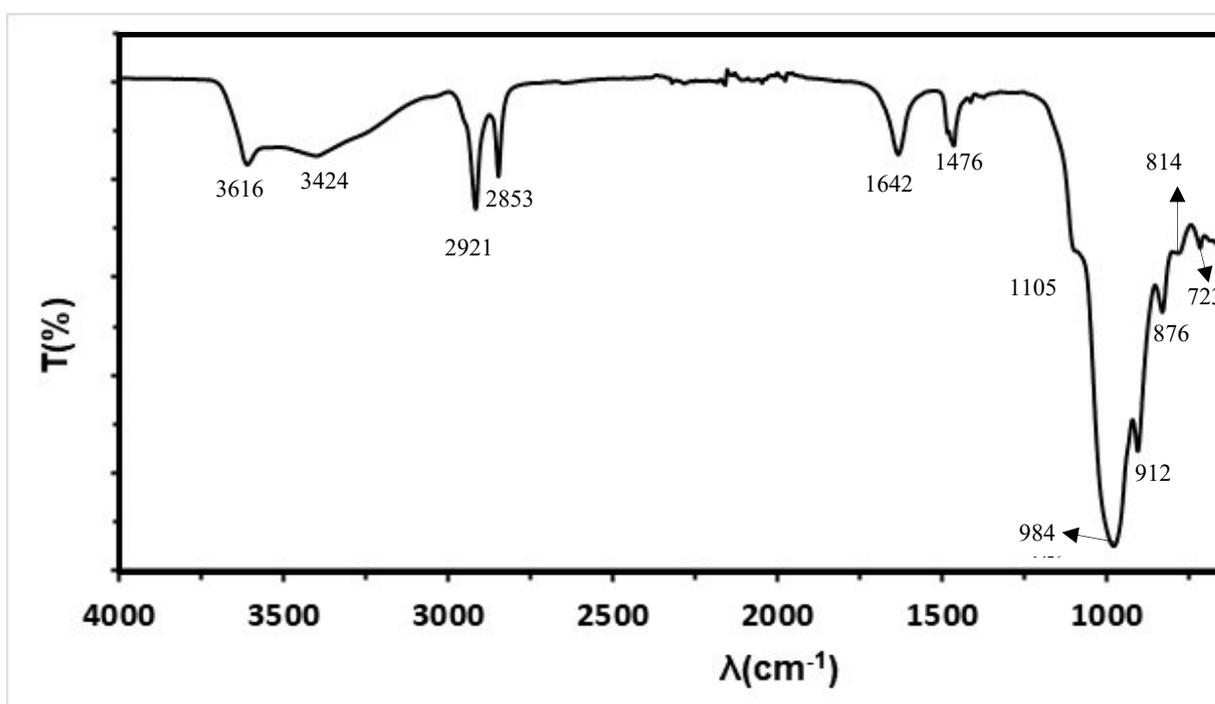
#### 5.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho visam a identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Na Figura 5.6 e na Figura 5.7 são apresentados os espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier da bentonita e do sisal, respectivamente.

Para a bentonita (Figura 5.6), as bandas na região de 3616 cm<sup>-1</sup> e 3424 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento de hidroxila presente na estrutura da montmorilonita, argilomineral predominante nas argilas bentoníticas e às vibrações da ligação O-H de moléculas de água presente na região interlamelar (DENG et al., 2019). As bandas correspondentes à

estrutura cristalina da montmorilonita são verificadas pelas vibrações em  $1105\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao grupo Si-O-Si (GOWRI et al, 2020; ÖZÇELIK; BILGIN; ŞAHIN, 2020). O pico em  $1642\text{ cm}^{-1}$  corresponde a flexão H-O-H. Em  $984\text{ cm}^{-1}$  observamos a banda correspondente ao estiramento Si-OH, já as bandas observadas em  $912\text{ cm}^{-1}$  e  $876\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento OH de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Em  $814\text{ cm}^{-1}$  notamos o estiramento Si-O de sílica e de quartzo (PUTRA et al, 2009).

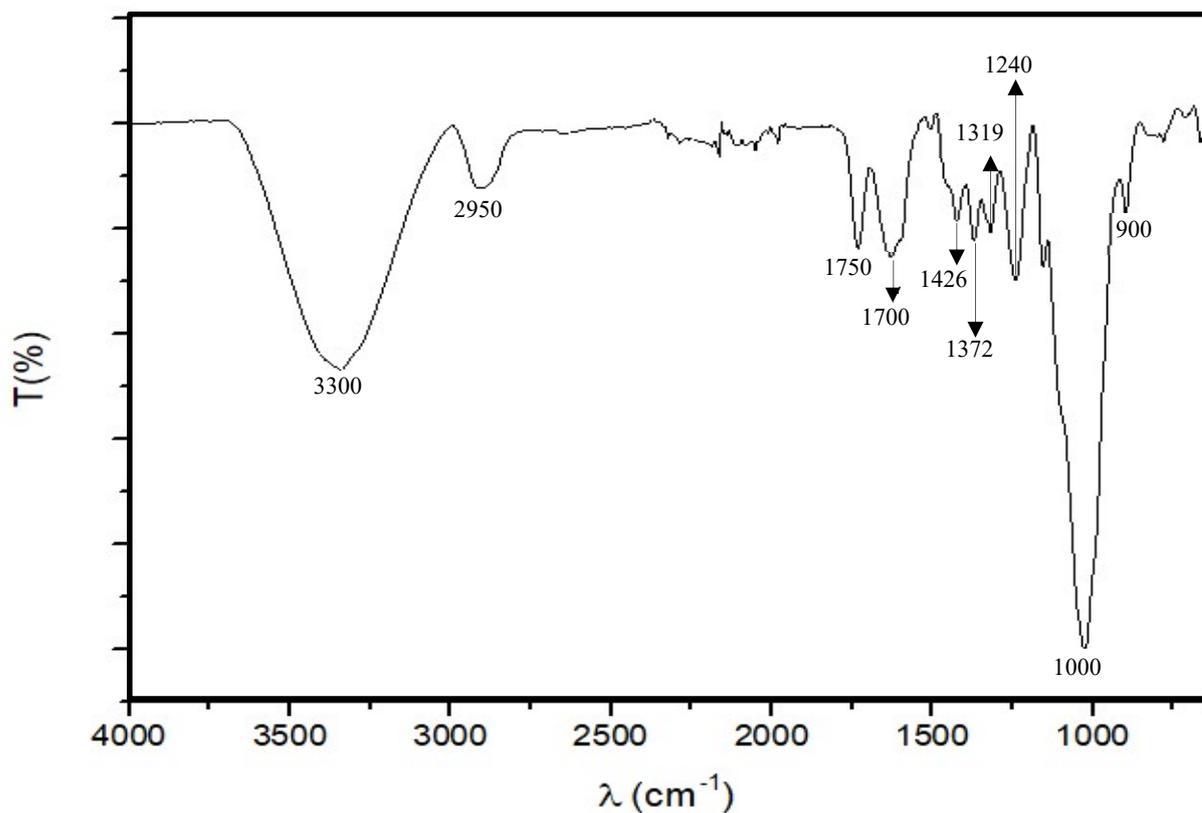
Figura 5.6 – Espectro na região do infravermelho da bentonita



O espectro de FT-IR apresentado na Figura 5.7 mostra as principais bandas vibracionais encontradas nas fibras de sisal:  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  e a região entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento OH da lignina, da celulose e da hemicelulose (BENDJEFFAL, et al, 2018). Em  $2950\text{ cm}^{-1}$ , pode ser observada a presença de vibrações de estiramento C-H. A banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  é relativa à deformação axial assimétrica da ligação C=O do grupo carbonila e a banda menos intensa em  $1426\text{ cm}^{-1}$  é relativa à deformação axial simétrica da ligação C=O desse mesmo grupo, que, associadas com a banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  de deformação axial assimétrica de O-C=C, sugere a presença de ácidos, lactonas ou ésteres ligados a anéis aromáticos (DOLFINI, 2018). A banda em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligações C-O de lignina, celulose e hemicelulose ou, a ligações C-O-C de celulose e hemicelulose (DU et al, 2022; VARGAS et al., 2019). Os

anéis guaiacílicos da lignina podem ser observados entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  (TEKLU; WANGATIA; ALEMAYEHU, 2018).

Figura 5.7 – Espectro na região do infravermelho do sisal



### 5.1.5 Titulação de Boehm

A titulação de Boehm foi utilizada com o propósito de determinar os grupos funcionais da superfície da fibra do sisal. As propriedades ácidas da fibra são devidas, principalmente, aos de grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), lactonas ( $-\text{COOR}$ ) e fenólicos ( $-\text{OH}$ ). Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 5.3 e cada resultado é a média aritmética das análises realizadas em triplicata como descrito na seção 4.2.4.

Tabela 5.3 – Resultado da titulação de Boehm para a fibra de sisal

Grupos superficiais	Concentração	
	(mmol.g <sup>-1</sup> )	%
Carboxílicos	1,0398	54,28
Fenólicos	0,1095	5,71
Lactonas	0,6019	31,42
Básicos	0,1642	8,57

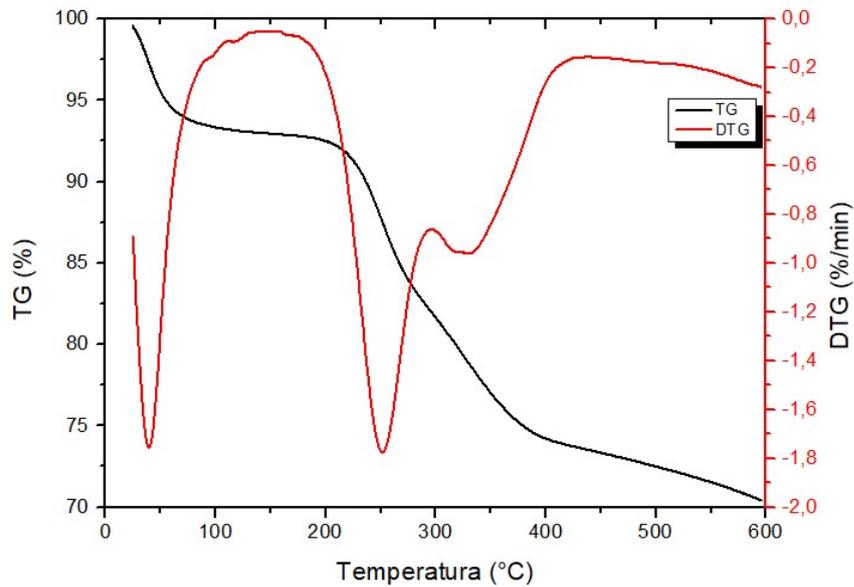
A associação das bandas de deformação axial dos grupos carboxílicos do espectro de FTIR (Figura 5.7) corrobora as determinações da titulação de Boehm, nas quais se verificou que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície da fibra de sisal foram os carboxílicos. É possível observar que a soma dos grupos ácidos é superior aos grupos básicos, o que evidencia uma característica ácida da superfície da fibra do sisal.

De acordo com os resultados da titulação de Boehm (Tabela 5.3), a fibra de sisal analisada apresenta percentagens relativas dos grupos superficiais ácidos na seguinte ordem: carboxílicos (-COOH) > lactonas (-COOR) > fenólicos (-OH).

#### 5.1.6 Termogravimetria (TG)

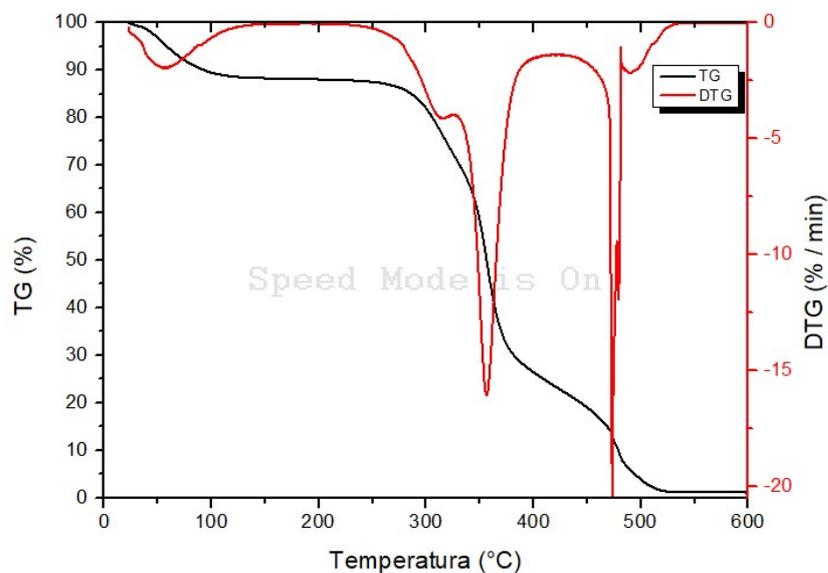
Os gráficos das análises termogravimétricas para a bentonita e para o sisal estão apresentados, respectivamente, na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Para a bentonita, a perda de massa observada entre 25 °C e 75 °C estão relacionadas à remoção de moléculas de água entre as camadas e a perda de massa entre 550 °C e 750 °C são causadas por desidroxilação (GONÇALVES et al., 2014; ÖZÇELİK; BILGIN; ŞAHİN, 2020).

Figura 5.8 – TG e DTG da bentonita



Para a fibra de sisal, as zonas mais relevantes de perda de peso estão localizadas entre 320 °C-380 °C e entre 380 °C-580 °C (DU, et al, 2022). A perda de massa em baixa temperatura (25 °C-220 °C) é atribuída às reações de desidratação intra e intermoleculares (MARTIN et al., 2009). À medida que a temperatura aumenta os grupos funcionais da superfície começam a pirólisar e, portanto, de 350 °C em diante, o pico de perda de massa é referente a pirólise de hemicelulose e celulose (MARTINS,2016; TEODORO et al., 2011; XINGE et al., 2013).

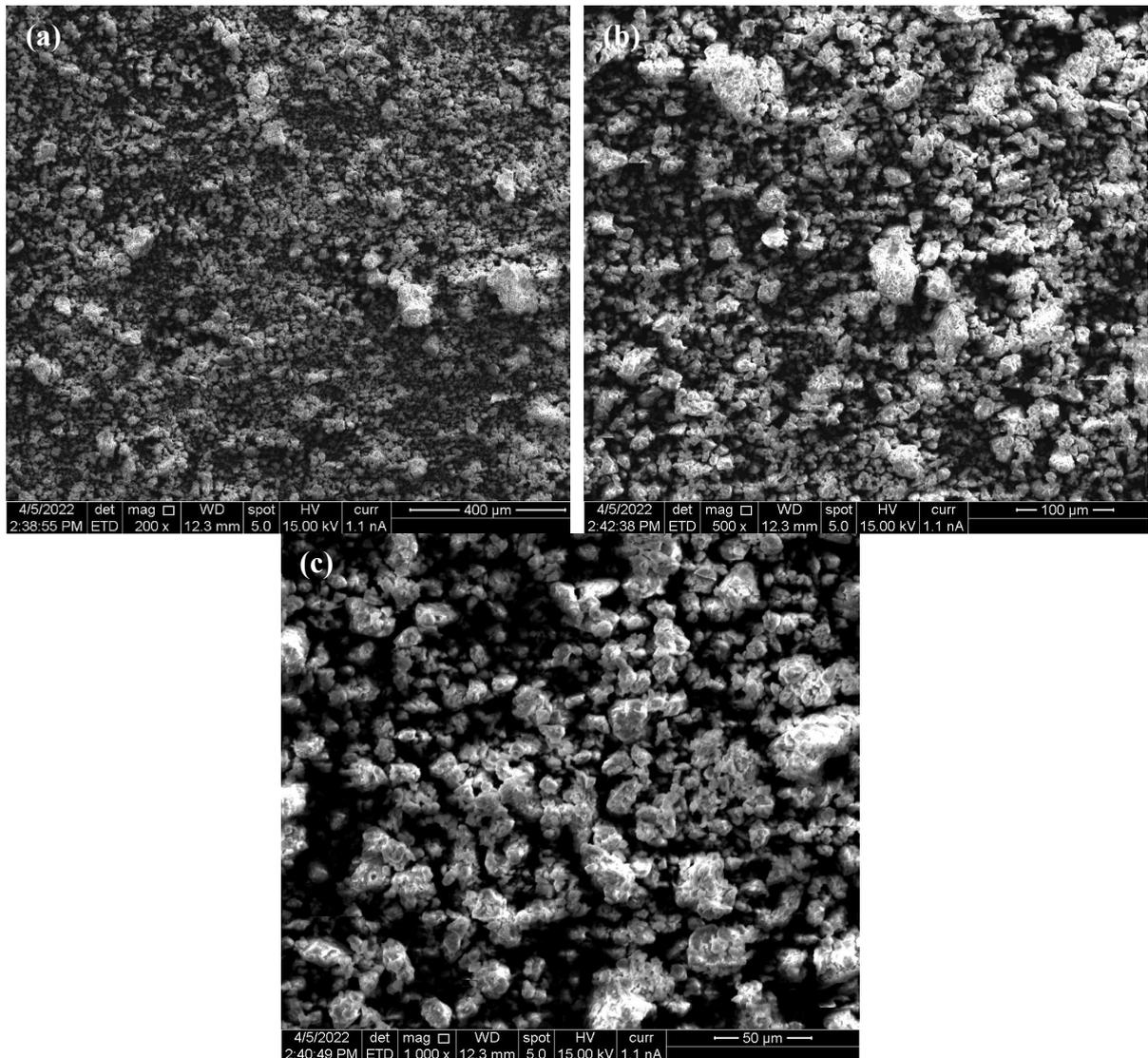
Figura 5.9 – TG e DTG da fibra de sisal



### 5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

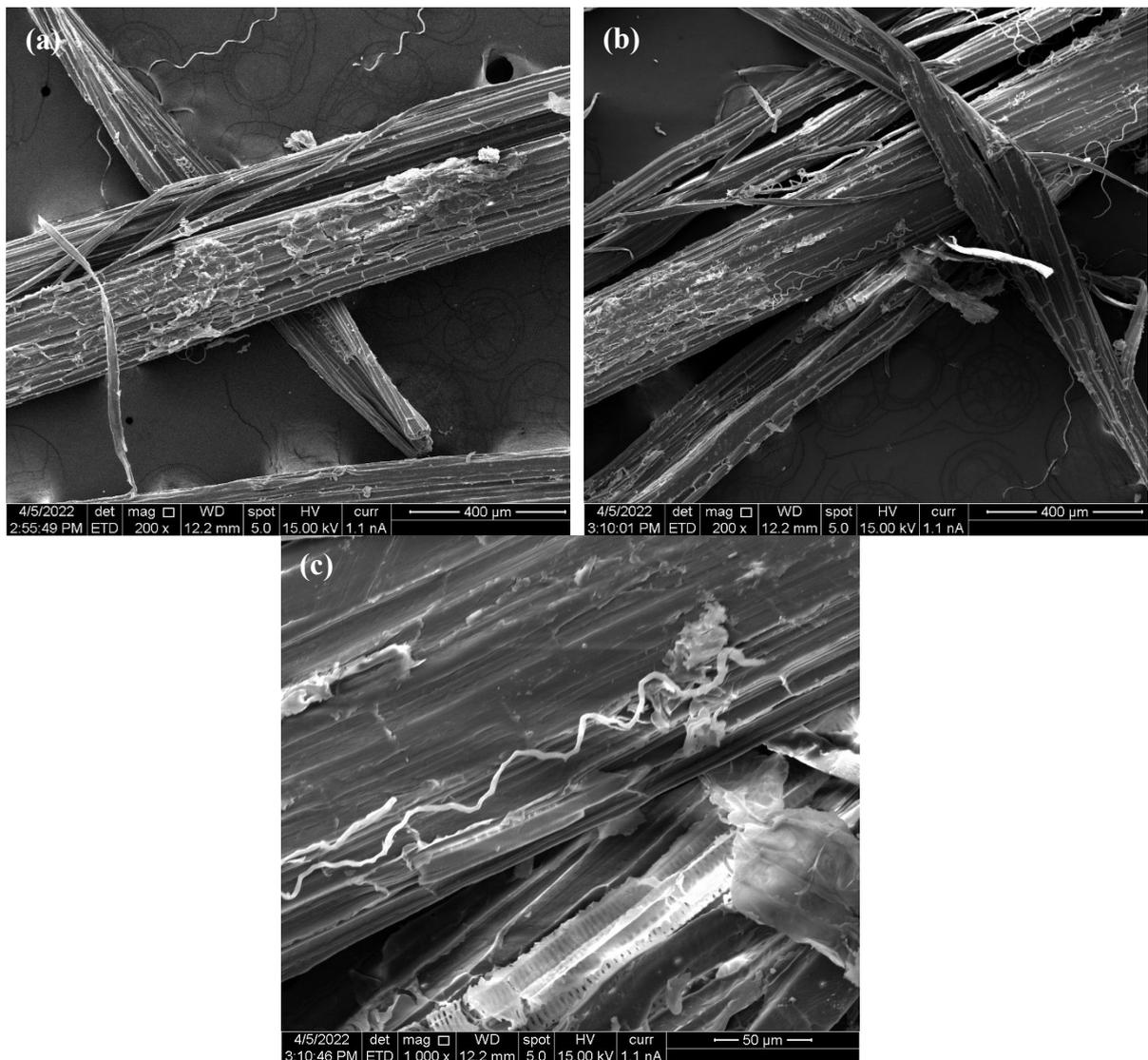
A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite obter informações sobre a morfologia através da observação e análise de características microestruturais de superfícies sólidas. Na Figura 5.10 observa-se que a microscopia da bentonita apresenta uma estrutura heterogênea formada por agregados de partículas menores com ampla distribuição de tamanho (GILI, HILA, 2021; PUTRA et al., 2009, SU et al., 2011). As imagens obtidas pelo MEV não permitem definir visualmente se a superfície das partículas é porosa.

Figura 5.10 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da bentonita a 200 mesh em escalas de: 400  $\mu\text{m}$  (a); 100  $\mu\text{m}$  (b); e 50  $\mu\text{m}$  (c)



As imagens de MEV das fibras de sisal estão representadas na Figura 5.11. Nota-se que o adsorvente é um material fibroso com superfície rugosa e arranjo celular fino e compactado, no qual se percebe que as células do parênquima estão amplamente distribuídas ao longo da fibra (DINIZ et al., 2021). Fibras de sisal são formadas por feixe, composto de células individuais denominadas fibras elementares ou microfibrilas, unidas entre si por lignina e poliose, de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido do comprimento da fibra, o que lhe garante certa rigidez (MARTIN et al., 2009). Nelas, há uma organização de fibrilas menores para formar fibras maiores (DENG, HU, LI, 2020; VARGAS, 2019).

Figura 5.11 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sisal com fibras em torno de 1 cm de comprimento em escala de: 400  $\mu\text{m}$  (a) e (b); e escala de 50  $\mu\text{m}$  (c).



A inspeção visual dessas microestruturas revela que há pouca porosidade na superfície. Apesar disso, existem algumas cavidades e revestimentos regulares que parecem estruturas de haste que são muito importantes para fins de adsorção (TEKLU; WANGATIA; ALEMAYEHU, 2018). Como o sisal está em sua forma natural, isto é, ele não passou por nenhum tratamento, a superfície da fibra não é tão exposta (DU et al., 2022), mas observando a Figura 5.11 (c) podemos notar que seu núcleo é poroso.

#### 5.1.8 Adsorção Física de N<sub>2</sub>

Através da análise foi possível obter uma área superficial BET dos adsorventes analisados. Para a bentonita a área superficial foi de 9,86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e diâmetro de poro de 3,95 nm o que a classifica como tipo de material mesoporoso (diâmetro de poro entre 2 nm e 50 nm).

Os autores Kaufhold et al. (2018) descrevem que bentonitas cálcicas tendem a apresentar valores de área superficial BET mais altas do que as bentonitas sódicas. A maior parte das bentonitas com maior composição de íons sódio (Na<sup>+</sup>) apresenta valores de área superficial BET < 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, já as bentonitas cálcicas [com maior composição de íons cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>)] apresentam uma ampla distribuição de valores de área superficial BET, variando de 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 130 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (KAUFHOLD et al., 2018; PUTRA et al., 2009). Segundo esses autores, seria esperado um valor de área superficial mais alto para a amostra analisada, no entanto, outros pesquisadores encontraram área superficial para bentonita natural cálcica de 14 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (HAYATI-ASHTIANI, 2011) e de 31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (CAGLAR et al., 2009). Valores de área superficial BET mais baixos também foram encontrados para adsorventes como bentonitas arganofilizadas, 3,79 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (SHA et al., 2013) e perlita expandida, 1,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (VICENTIN; ROCHA, 2021).

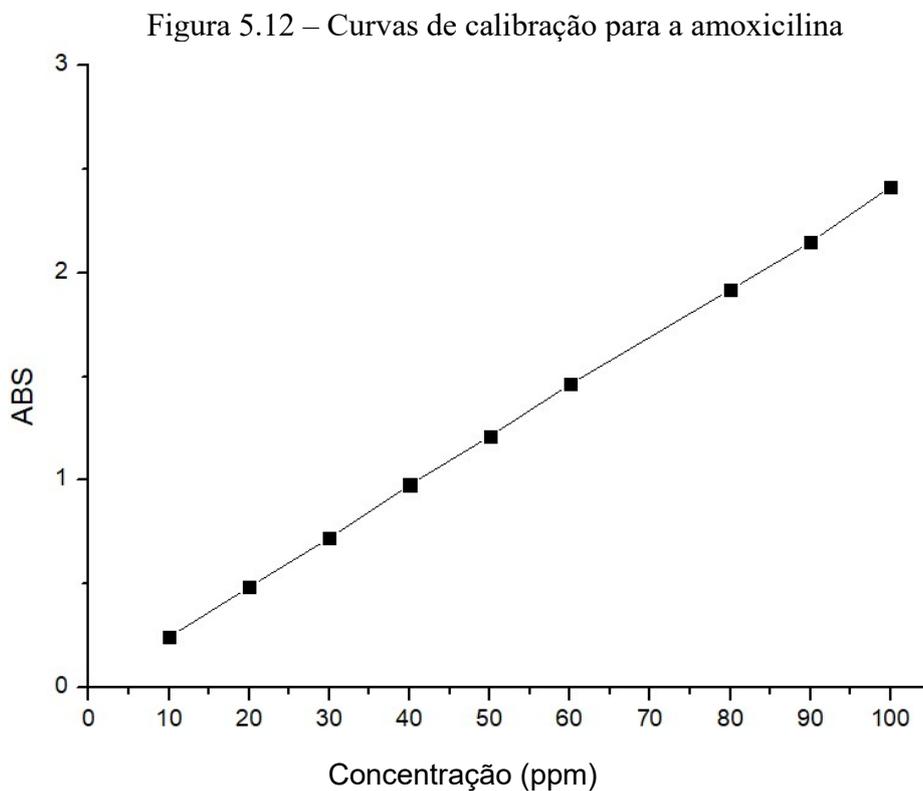
Para o sisal a área superficial foi de 2,19 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> com diâmetro de poro de 3,28 nm. Os baixos valores de área superficial e de volume de poro são típicos de adsorventes de base lignocelulósica. É importante esclarecer que, mesmo com baixa área superficial, este tipo de adsorvente pode atingir capacidades de adsorção interessantes devido à presença de grupos funcionais na superfície (VARGAS et al. 2019).

A composição química de fibras naturais afeta a área superficial específica de biossorventes. Os tratamentos térmicos, oxidativos e alcalinos conduzem ao aumento da área superficial específica (KOSTIC; PEJIC; VUKCEVIC, 2018). Como pode-se observar nos estudos de Dizbay-Onat, Vaidia e Lungu (2016), após tratamento oxidativo com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a fibra

de sisal alcançou  $885 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e após calcinação a área superficial foi para valores maiores que  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Portanto, uma área superficial relativamente baixa dos adsorventes estudados indica que apenas a superfície externa era acessível ao gás nitrogênio (HAYATI-ASHTIANI, 2011; KAUFHOLD et al., 2018, SHA et al., 2013).

## 5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração para a amoxicilina está apresentada na Figura 5.12. Como descrito na seção 4.4, os experimentos foram realizados em triplicata, logo a curva foi obtida por meio da média aritmética dos valores de absorbância para a amoxicilina a 230 nm.



Com a equação da reta mostrada na Tabela 5.4, foram calculadas as concentrações finais das soluções submetidas aos ensaios de adsorção. O valor de  $R^2$  próximo de 1 indica que a reta obtida para a curva de calibração está bem descrita pela regressão linear dos pontos.

Tabela 5.4 – Dados das variáveis a e b da equação linear  $ABS_j = a + b \cdot C_j$  da curva de calibração para a amoxicilina

Variável		R <sup>2</sup>
a	b	
0,0085	0,024	0,9998

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados da curva cinética de adsorção na concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> e temperatura de 23 °C são apresentados na Tabela 5.5. É possível observar que as concentrações tendem a diminuir e o percentual de remoção tende a aumentar ao longo do tempo para os ensaios com bentonita. Para o sisal, tanto a concentração de equilíbrio como o percentual de remoção não variam substancialmente. Os valores de equilíbrio não apresentaram uma constância significativa para se determinar o tempo de equilíbrio do sistema para os adsorventes estudados.

Tabela 5.5 – Dados obtidos da curva cinética à 23°C

t (min)	Bentonita			Sisal		
	C <sub>eq</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	q <sub>eq</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	q <sub>eq</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
2,5	45,94	54,06	0,54	86,16	13,83	1,38
5	42,34	57,66	0,58	-	-	-
10	42,88	57,12	0,57	-	-	-
15	33,29	66,71	0,67	85,62	14,38	1,44
30	24,31	75,69	0,76	84,71	15,29	1,53
60	23,68	76,32	0,76	83,07	16,93	1,69
120	19,62	80,38	0,80	-	-	-
180	13,97	86,03	0,86	85,06	14,94	1,49
240	22,72	77,28	0,77	84,76	15,24	1,52
300	21,39	78,61	0,79	82,79	17,21	1,72
360	7,68	92,32	0,92	85,42	14,58	1,46
420	22,18	77,82	0,78	-	-	-
480	29,90	70,10	0,70	87,20	12,80	1,28

Para a bentonita, entre 300 min a 420 min, a remoção variou de 77 % a 92 %. A capacidade de adsorção em equilíbrio máxima foi de  $0,92 \text{ mg.g}^{-1}$ , observada no tempo de 360 min. Outros estudos obtiveram resultados similares na porcentagem de remoção de amoxicilina. Putra et al (2009) obtiveram uma remoção de 88 % utilizando bentonita e de cerca de 95 % utilizando carvão ativado como adsorvente. Vicentin e Rocha (2021) obtiveram remoção de 51 % nos primeiros minutos do processo utilizando perlita expandida como adsorvente e Wheng et al (2018), utilizando bentonita funcionalizada com nanopartículas de Fe/Ni, alcançaram 97,5 % de remoção.

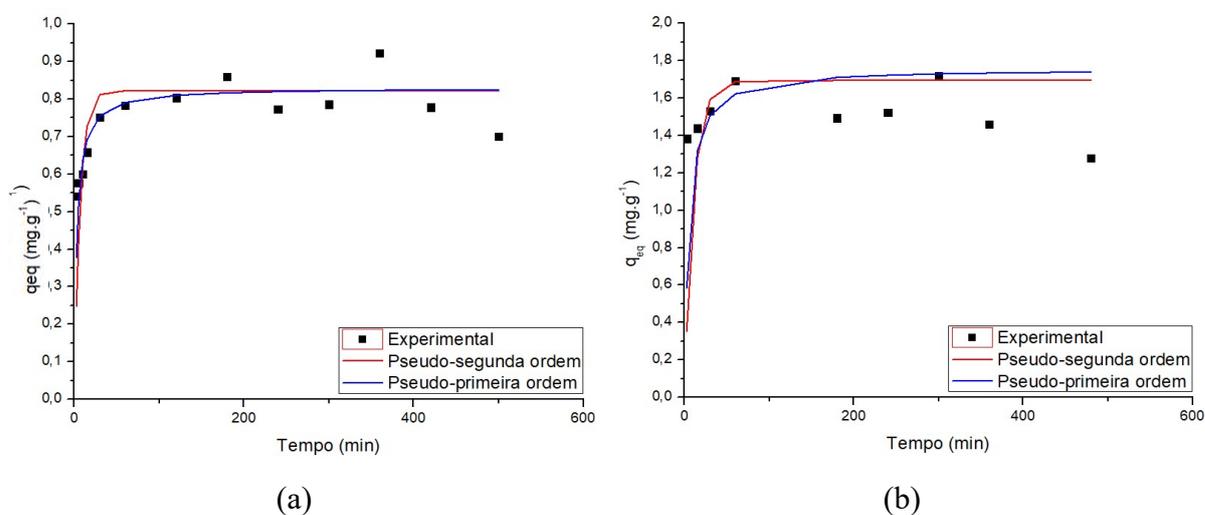
Já para o sisal a remoção em variou de 12 % a 17 %, e a capacidade de adsorção de adsorção máxima foi observada no tempo de 300 min, porém quando comparado com a bentonita, o sisal apresentou capacidade de remoção do sisal apresentou valores maiores, variando de  $1,28 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $1,72 \text{ mg.g}^{-1}$ . Não foram encontrados outros trabalhos científicos utilizando fibra de sisal natural para remoção de compostos orgânicos que corroborem a este estudo.

Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem estão apresentados na Tabela 5.6 e os gráficos respectivos estão apresentados na Figura 5.13.

Tabela 5.6 –Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Modelos	Parâmetros	Bentonita	Sisal
Pseudo-primeira ordem	$q_{eq} \text{ (exp)}$	0,73	1,50
	$q_{eq} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,82	1,69
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,13	0,09
	$\chi^2$	0,20	0,82
	$R^2$	0,62	0,13
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq} \text{ (exp)}$	0,73	1,50
	$q_{eq} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,83	1,76
	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,37	0,11
	$\chi^2$	0,09	0,59
	$R^2$	0,71	0,98

Figura 5.13 – Modelos de cinética de adsorção à 23°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)



Na Figura 5.13 (a) e (b), observa-se que nos primeiros minutos do ensaio cinético os adsorventes praticamente alcançam suas capacidades máximas de adsorção. Na Figura 5.13 (a), pode-se identificar a convergência das curvas dos modelos cinéticos para a bentonita. Comparando os valores de  $\chi^2$ , é possível verificar que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor na descrição do fenômeno, desta forma, pode-se considerar que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres e, assim, o acesso da amoxicilina aos sítios ativos da bentonita é a etapa mais lenta do processo de adsorção (DOLFINI, 2018).

Para o sisal (Figura 5.13 (b)), quando comparado os valores de  $\chi^2$  para os modelos, conclui-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta erros mais baixos entre os dados experimentais e teóricos descrevendo melhor o fenômeno da cinética de adsorção, assim pode-se assumir que a etapa dominante e de controle de adsorção é a quimissorção (PUTRA et al., 2009).

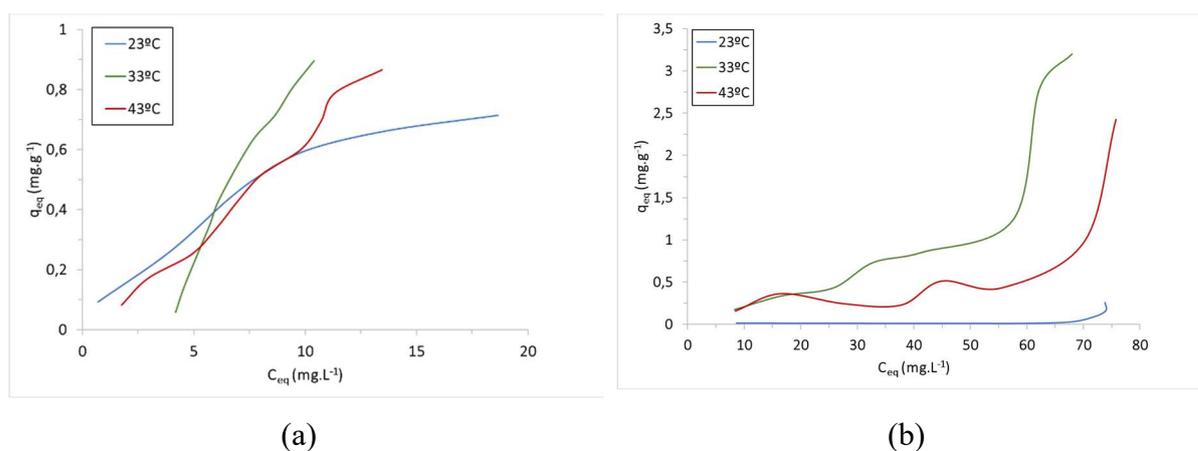
#### 5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas são construídas com o objetivo de melhor compreender o que acontece no processo de adsorção. É por meio da isoterma de equilíbrio que se descreve como o adsorvente interage com o adsorvato, pois a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o seu mecanismo.

Analisando os gráficos da Figura 5.14 (a) e (b) observa-se que, para a bentonita, nas três temperaturas estudadas, a isoterma de adsorção da amoxicilina apresenta comportamento

levemente côncavo e, como explicado na Figura 3.3, isto indica comportamento favorável para adsorção, ou seja, que a capacidade de remoção do adsorvato é relativamente alta mesmo em baixos níveis de concentração de amoxicilina. Para o sisal, as curvas se comportam de forma desfavorável indicando uma baixa capacidade de remoção em todas as concentrações para as três temperaturas avaliadas.

Figura 5.14 – Curvas de Isoterma de Adsorção para a bentonita (a) e para o sisal (b)



Os resultados dos ensaios de isoterma para os adsorventes estudados foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, obtendo os parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correção descritos na Tabela 5.7, na Tabela 5.8 e na Tabela 5.9.

Tabela 5.7 –Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Langmuir

Adsorvente	Temperatura (°C)	$q_{M\acute{a}x}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$\chi^2$
Bentonita	23	1,20	0,09	0,98	0,96	0,02
	33	336,30	$3,00 \times 10^{-4}$	0,49	0,99	0,48
	43	338,29	$3,00 \times 10^{-4}$	0,67	0,99	0,57
Sisal	23	1838,53	$2,96 \times 10^{-6}$	0,08	0,99	1,44
	33	1254,83	$3,40 \times 10^{-5}$	0,55	0,99	2,14
	43	10,29	$1,20 \times 10^{-3}$	0,47	0,99	2,79

Tabela 5.8 –Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Freundlich

Adsorvente	Temperatura (°C)	n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
Bentonita	23	1,70	14,00x10 <sup>-2</sup>	0,96	0,03
	33	0,52	1,00x10 <sup>-3</sup>	0,94	0,13
	43	0,52	1,00x10 <sup>-2</sup>	0,64	0,85
Sisal	23	0,27	3,75x10 <sup>-8</sup>	0,38	2,33
	33	0,38	5,32	0,91	3,35
	43	0,21	1,49x10 <sup>-9</sup>	0,92	660,93

Tabela 5.9 –Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção para o modelo de Sips

Adsorvente	Temperatura (°C)	q <sub>Máx</sub> (mg/g)	ns	K <sub>S</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
Bentonita	23	1,11x10 <sup>3</sup>	0,59	1,26x10 <sup>-4</sup>	0,96	0,03
	33	0,97	4,68	1,46x10 <sup>-4</sup>	0,99	0,02
	43	0,97	4,68	1,46x10 <sup>-4</sup>	0,99	4,45
Sisal	23	182,69	2,14	2,25x10 <sup>-7</sup>	0,19	1,19
	33	41,02	2,95	3,39x10 <sup>-7</sup>	0,91	6,17
	43	41,02	2,95	3,39x10 <sup>-7</sup>	0,36	9,20

Para o tratamento dos dados foi utilizado o método de regressão não-linear, através da ferramenta solver do Microsoft Office e os ajustes dos modelos foram avaliados pelos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) e qui-quadrado (χ<sup>2</sup>).

Os gráficos para os modelos de isoterma dos adsorventes estudados na temperatura de 23 °C estão apresentados na Figura 5.15, para temperatura de 33 °C são ilustrados na Figura 5.16 e para a temperatura de 43 °C são mostrados na Figura 5.17.

Figura 5.15 – Modelos de Isoterma de Adsorção à 23°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)

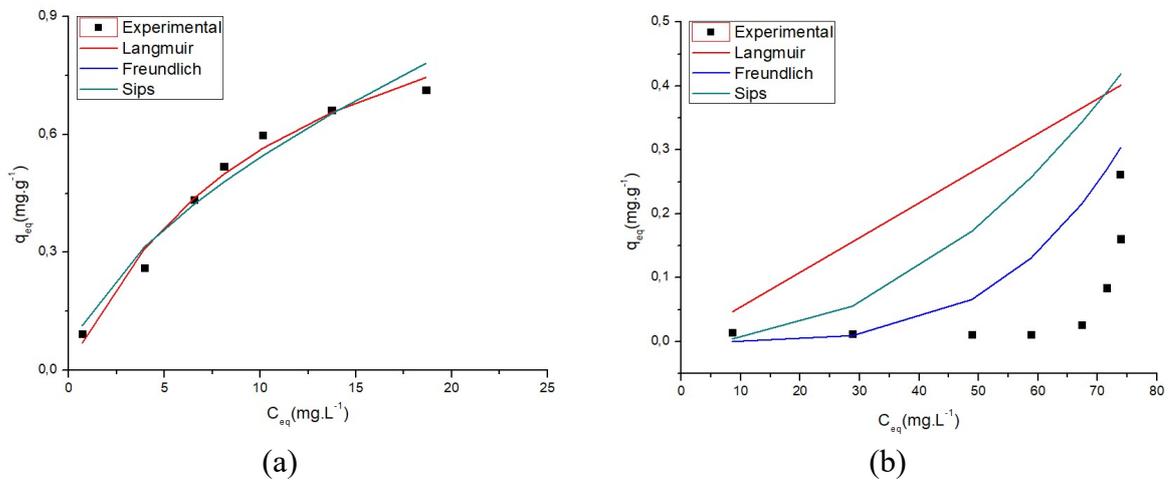


Figura 5.16 – Modelos de Isoterma de Adsorção à 33°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)

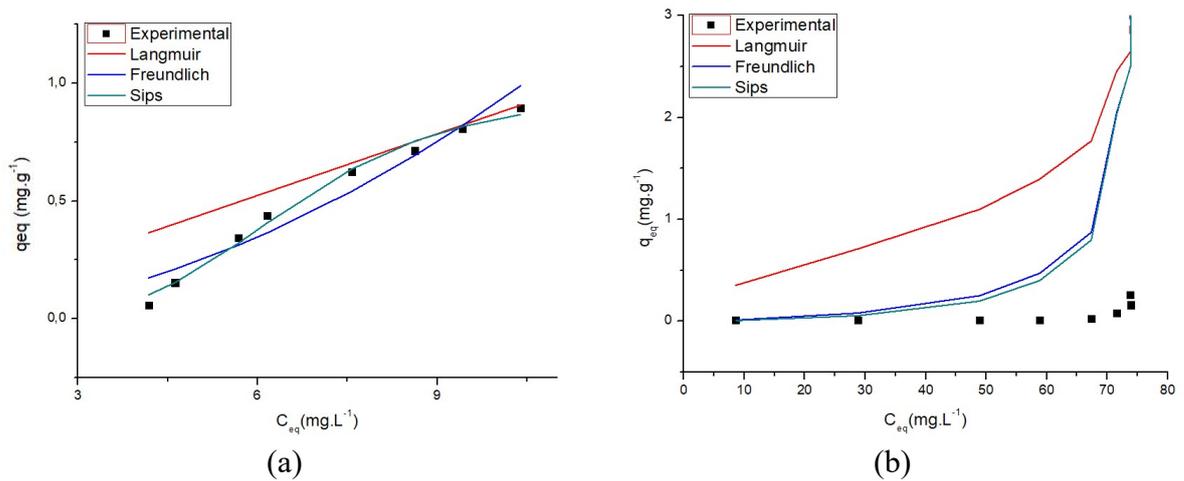
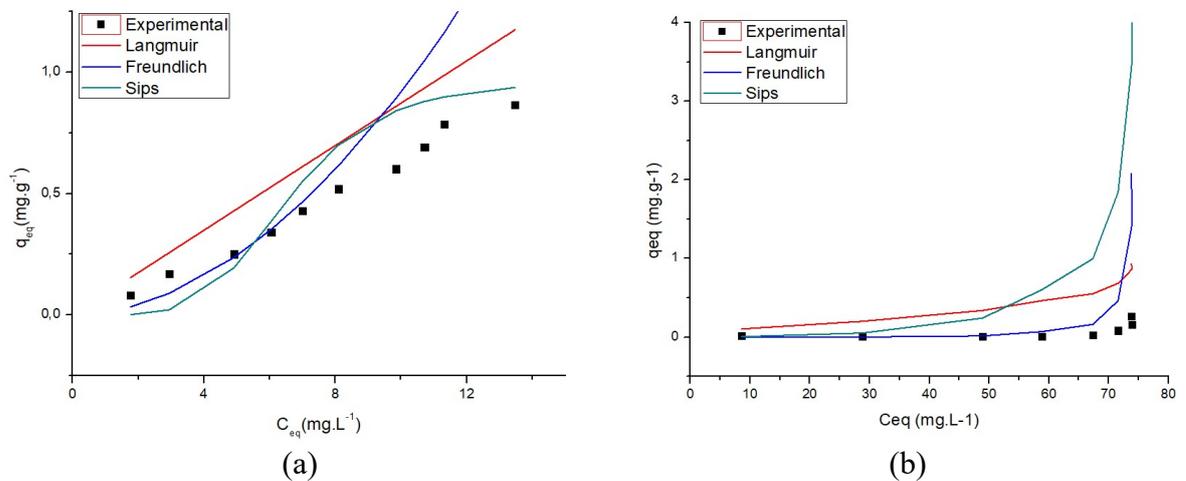


Figura 5.17 – Modelos de Isoterma de Adsorção à 43°C para a bentonita (a) e para o sisal (b)



Através da análise dos gráficos dos modelos, bem como dos dados dos parâmetros apresentados para cada modelo, verifica-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir, pois é o que apresenta menor  $\chi^2$  e  $R^2$  mais próximo a 1. Analisando os gráficos para a temperatura de 33 °C, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais correspondentes à bentonita e ao sisal é o modelo de Sips. Por fim, para a temperatura de 43 °C é observado que para a bentonita o modelo que melhor se ajusta é o de Sips e para o sisal é o de Langmuir.

### 5.5 EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

Para avaliar o efeito da quantidade de massa de adsorvente na remoção da amoxicilina foram realizados experimentos utilizando 10 mL de efluente sintético, seção 4.3, na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> para diferentes massas de bentonita (de 0,1 g a 2,0 g) e de sisal (0,05 g a 1,0 g). Na Figura 5.18 e na Figura 5.19 são apresentados os gráficos obtidos para a bentonita e para o sisal, respectivamente.

Figura 5.18 – Efeito da massa de bentonita no (a)  $q_{eq}$  e na (b) remoção de amoxicilina

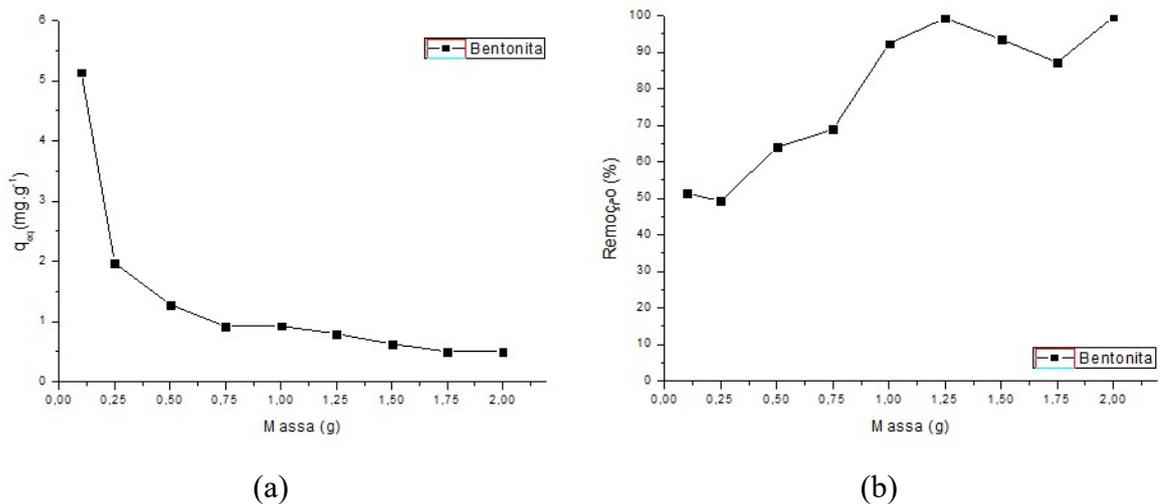
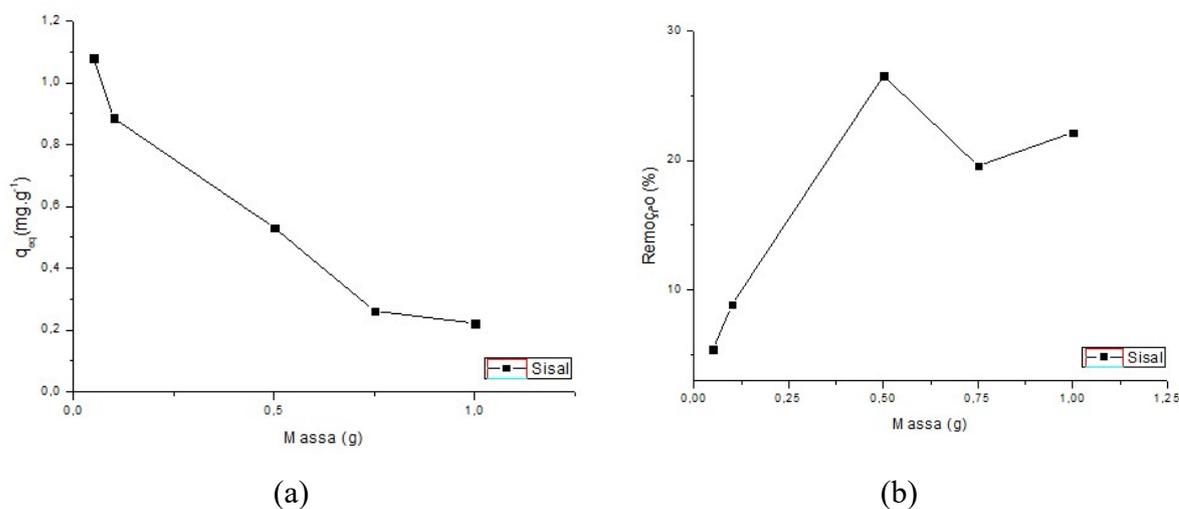


Figura 5.19 – Efeito da massa de sisal no (a)  $q_{eq}$  e na (b) remoção de amoxicilina



A remoção de antibióticos cresce com o aumento da massa de adsorvente. Esta correlação pode estar relacionada ao aumento na área de superfície do adsorvente e na disponibilidade de mais locais de adsorção (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

A máxima remoção de amoxicilina com o adsorvente bentonita ocorreu na dosagem de 1,25 g/10 mL; para o sisal, ela se deu em 0,5 g/10 mL. Após tais dosagens, não foram observadas variações discrepantes. Este comportamento pode estar atribuído à não-disponibilidade de sítios ativos no adsorvente e ao estabelecimento de equilíbrio entre as moléculas do antibiótico amoxicilina no adsorvente e na solução (PADAMI et al, 2008).

## 5.6 EFEITO DE pH

Para verificar como o pH afeta a adsorção da amoxicilina utilizando bentonita e fibra de sisal, foram feitos experimentos de adsorção para diferentes valores de pH. É importante destacar que a amoxicilina apresenta efeito batocrômico em pH alcalino, isto é, há um deslocamento para energia mais baixa ou maior comprimento de onda. Em pH ácido, a amoxicilina apresenta  $\lambda$  máximo de absorção em 230 nm ( $A^1_1 = 225$  ua); já em pH básico, ela apresenta  $\lambda$  máximo de absorção em 247 nm ( $A^1_1 = 286$  ua) (MOFFAT et al., 2011). Como o valor de absorvância varia de acordo com o pH, para cada valor de pH estudado foi feita uma curva de calibração de amoxicilina correspondente, uma vez que o comprimento de onda que foi utilizado em todos os experimentos do estudo da remoção da amoxicilina foi 230 nm. As

curvas de calibração estão apresentadas na Figura 5.20 e os valores dos parâmetros da curva de calibração para os diferentes pH estão apresentados na Tabela 5.10.

Figura 5.20 – Curvas de calibração da amoxicilina em 230 nm em (a) pH 3,00, (b) pH 5,00, (c) pH 9,00 e (d) pH 11,00

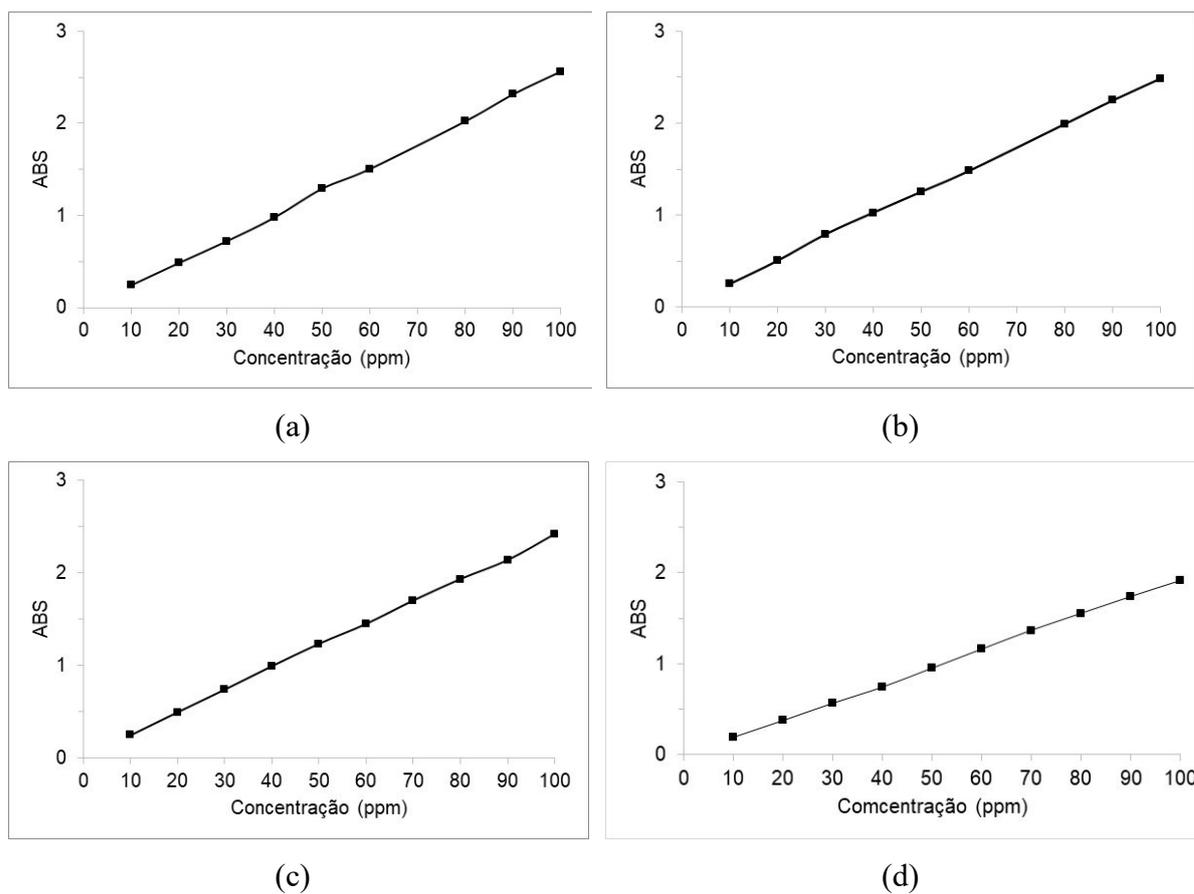
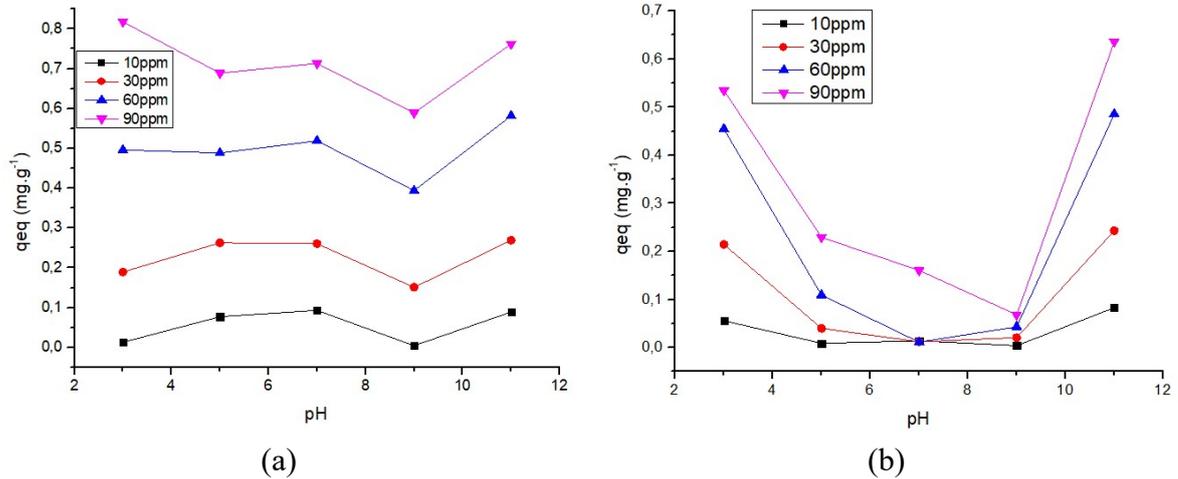


Tabela 5.10 – Dados das variáveis a e b da equação linear  $ABS_j = a + b \cdot C_j$  da curva de calibração para a amoxicilina para diferentes pH estudados

pH	Variável		$R^2$
	a	b	
3	0,0221	0,0247	0,9996
5	0,0365	0,0259	0,9994
7	0,0085	0,024	0,9998
9	0,0259	0,02396	0,9996
11	-0,0111	0,0194	0,9995

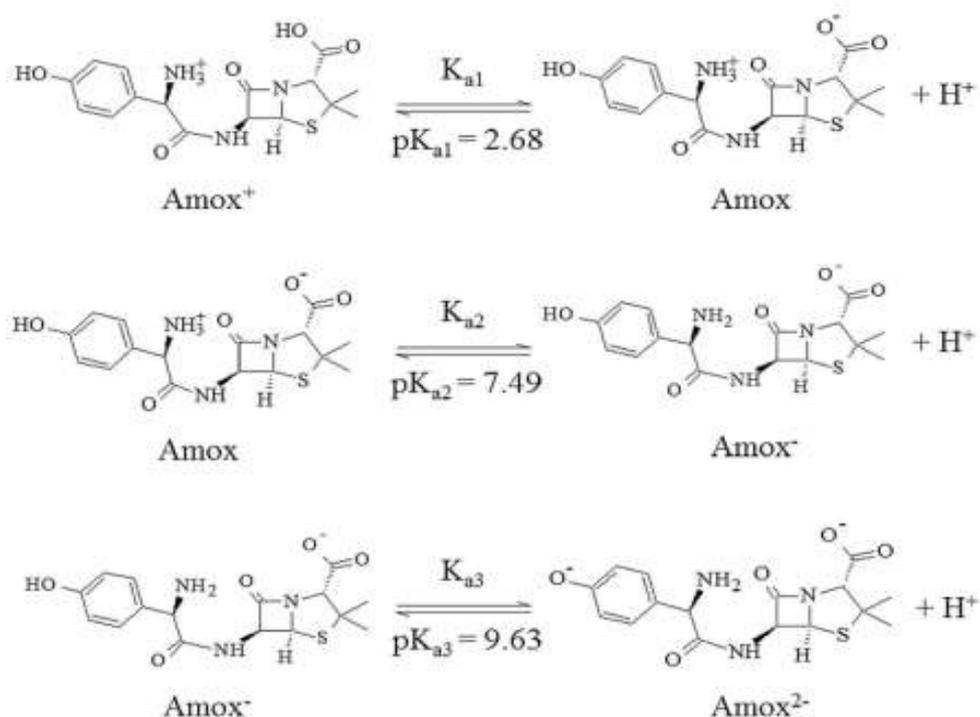
Com as curvas e calibração para cada valor de pH foi possível calcular os parâmetros isotérmicos e plotar os gráficos de capacidade de adsorção ( $q_{eq}$ ) versus pH (Figura 5.21).

Figura 5.21 – Gráfico  $q_{eq}$  versus pH para a bentonita (a) e para o sisal (b)



A carga da molécula de amoxicilina exibe um comportamento catiônico-zwitteriônico-aniônico ao longo da faixa de pH 0-14, mudando gradualmente dependendo do pH, devido aos diferentes grupos funcionais como carboxila ( $pK_{a1} = 2,68$ ), amina ( $pK_{a2} = 7,49$ ) e hidroxila fenólica ( $pK_{a3} = 9,63$ ) (Figura 5.22) presente na molécula (ANOSTOPOULOS et al., 2020). Desta forma, em  $\text{pH} < pK_{a1}$ , a carga positiva do grupo amino da amoxicilina determina a carga da molécula.

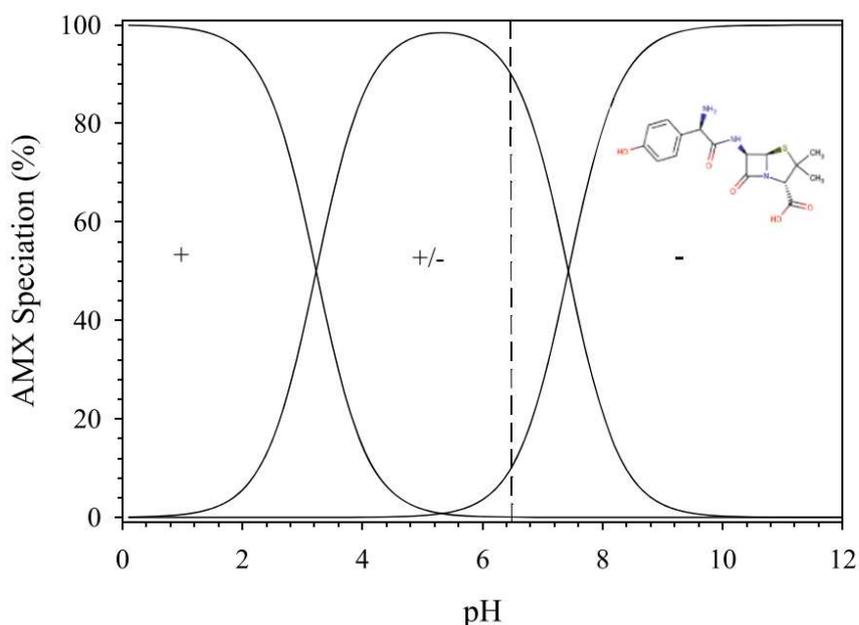
Figura 5.22 – Especificação dependente do pH da amoxicilina



Fonte: Anostopoulos et al. (2020)

Como se pode observar na Figura 5.22 e na Figura 5.23, em  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , tanto o grupamento carboxílico como o grupamento amina da molécula encontram-se protonados e a amoxicilina adquire uma carga positiva. Em  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$  ocorre a desprotonação do grupo carboxílico, portanto, em valores de pH entre  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$ , predomina a forma zwitteriônica da amoxicilina. Para valores de pH entre  $\text{pK}_{a2}$  e  $\text{pK}_{a3}$  a forma desprotonada de grupos carboxílicos e amina são dominantes. Finalmente, em  $\text{pH} > \text{pK}_{a3}$  a desprotonação da hidroxila fenólica é favorecida e a molécula de amoxicilina torna-se duplamente carregada negativamente (OLIVEIRA, 2018; PEZOTI et al., 2016).

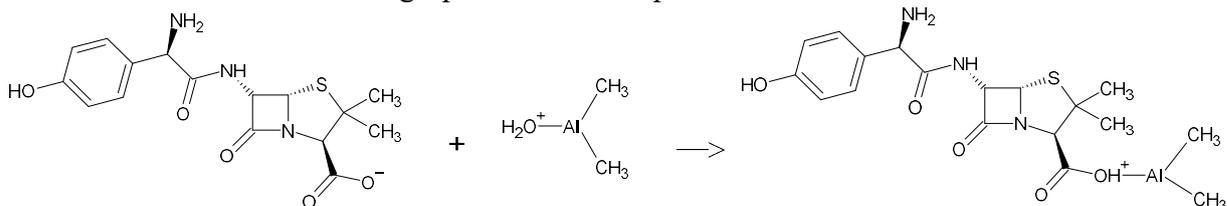
Figura 5.23 – Especificação da amoxicilina



Fonte: Oliveira. (2018)

A protonação para ambos os grupos funcionais amoxicilina e adsorventes em pH baixo aumenta a capacidade de adsorção da argila e do sisal. Para a bentonita, a troca catiônica é um mecanismo que pode explicar tal comportamento. Cátions de baixa valência na estrutura da bentonita (como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) foram trocados por grupos funcionais com carga positiva da amoxicilina (grupo carboxila e amina protonados). Um segundo mecanismo possível são as interações entre os grupos silanol e aluminol protonados da bentonita e átomos de oxigênio carregados negativamente do grupo carboxila. Os grupos de sílica e alumina na superfície da bentonita podem ser protonados quando o pH da solução fica abaixo do seu  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (PUTRA et al., 2009). A Figura 5.24 mostra um possível mecanismo dessas interações.

Figura 5.24 – Diagrama esquemático para mecanismo de grupos aluminol protonados na bentonita e grupo carboxila desprotonado na amoxicilina

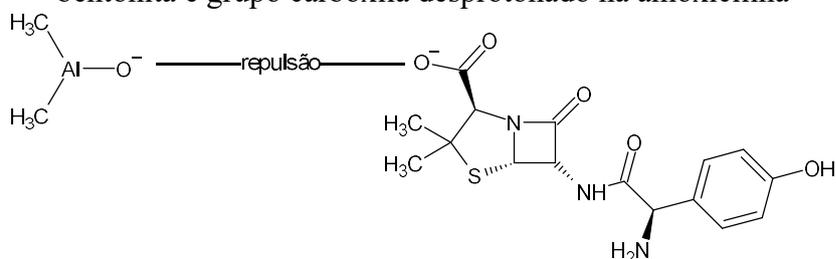


Fonte: Adaptado de Putra et al. (2009)

De maneira análoga, para o sisal, os grupos funcionais de superfície que estão carregados positivamente interagem com os átomos de oxigênio carregados negativamente do grupo carboxila da amoxicilina.

Em  $\text{pH} > 7$ , a presença de  $\text{AlO}^-$  devido a desprotonação de grupos aluminol na bentonita fornece uma força repulsiva a à molécula de amoxicilina negativamente carregada pela desprotonação da carboxila. No sisal, há desprotonação dos grupos funcionais de superfície da fibra. Um mecanismo proposto para essas repulsões é mostrado na Figura 5.25. Esse mecanismo pode explicar a diminuição na capacidade de adsorção dos adsorventes em  $\text{pH} 9$ .

Figura 5.25 – Diagrama esquemático de repulsão entre grupos aluminol não protonado na bentonita e grupo carboxila desprotonado na amoxicilina

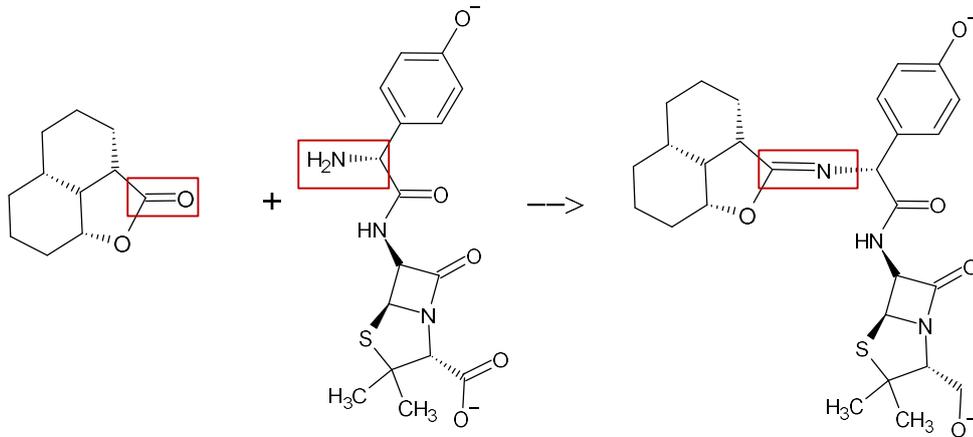


Fonte: Adaptado de Putra et al. (2009)

Como já mencionado, acima do  $\text{pKa}_3$  a amoxicilina encontra-se com carga duplamente negativa (vide Figura 5.22) e os grupos funcionais de superfície dos adsorventes encontram-se também carregados negativamente. Nestas condições, seria esperado uma força repulsiva entre essas cargas, mas como observado na Figura 5.21, há um aumento na capacidade de adsorção para os dois adsorventes estudados.

Para o sisal, um possível mecanismo para este caso, seria a interação entre os grupos amina presentes na amoxicilina e grupos funcionais carboxilas presentes no sisal como mostrado na Figura 5.26.

Figura 5.26 – Reação entre grupos carbonila e grupos funcionais amina na amoxicilina



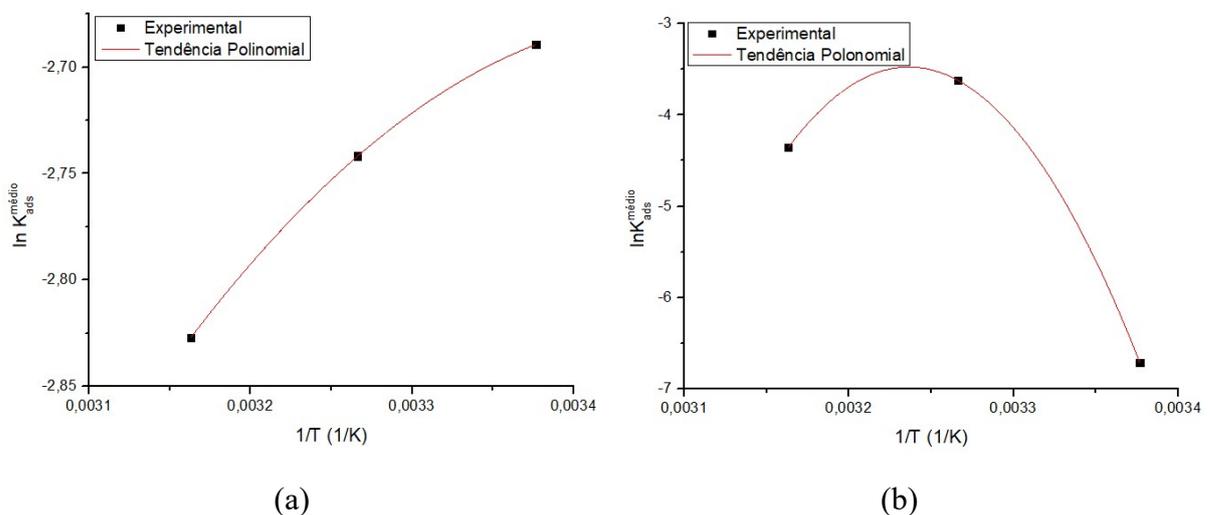
Fonte: Adaptado de Putra et al. (2009)

A atração eletrostática entre as moléculas de amoxicilina e a superfície dos adsorventes é provavelmente o mecanismo de adsorção predominante, mas vários outros mecanismos podem estar envolvidos neste processo (OLIVEIRA, 2018).

## 5.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

Para plotar os gráficos (a) e (b) da Figura 5.27 foi necessário realizar a média aritmética dos valores encontrados para a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) em cada temperatura. Os valores de  $K_{ads}$  foram calculados, ponto a ponto, pela Equação (3.14). Desta forma foi possível obter os gráficos de  $\ln K_{ads}^{med}$  versus  $1/T$  que estão apresentados na Figura 5.27.

Figura 5.27 –  $\ln K_{ads}^{med}$  versus  $1/T$  usando como adsorvente (a) Bentonita e (b) Sisal



Foi observado que os pontos apresentam uma tendência polinomial. Assim, para a obtenção das variáveis termodinâmicas, os cálculos foram realizados a partir da equação polinomial de Van't Hoff Equação (3.15). Os dados obtidos estão expressos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Constantes da equação polinomial obtida pelo gráfico  $\ln K_{ads}^{med}$  versus  $1/T$ .

	A	B	C
Bentonita	-22,41674	$11,39091 \times 10^3$	$-1,64 \times 10^6$
Sisal	$-1,72447 \times 10^3$	$10,63550 \times 10^5$	$-1,64E \times 10^8$

Por meio da relação expressa na Equação (3.16), ao derivar a equação polinomial obtida graficamente, podemos encontrar a entalpia. Os valores para os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

	Temperatura (°C)	$\ln K_{ads}$	$\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{ads}$ (kJ/mol.K)	$\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)
Bentonita	23	-2,69	-17,59	-0,08	-41,80
	33	-2,74	-13,92	-0,07	-34,82
	43	-2,83	-10,49	-0,06	-28,40
Sisal	23	-6,71	-383,36	-1,35	-783,25
	33	-3,62	-82,02	-0,29	-173,26
	43	-4,19	200,26	0,59	389,08

Para o sisal na temperatura de 43 °C, o valor da energia livre de Gibbs foi positivo ( $\Delta G > 0$ ), indicando que o processo é dito endergônico, ou seja, não espontâneo.

Quando as forças envolvidas no processo são fracas, do tipo de Van der Waals, a adsorção é dita física ou fisissorção, com energia de adsorção de até -20 kJ/mol. Quando envolver ligações químicas, o processo é designado como quimissorção, ou adsorção química, com energia de adsorção em torno de -200 kJ/mol (ATKINS; PAULA; SMITH, 2018). Portanto, os valores negativos de entalpia para a bentonita, nas temperaturas estudadas, mostram que o processo de adsorção é físico. Já para o sisal, em quase todas as temperaturas estudadas, têm-se valores entálpicos inferiores a -20 kJ/mol, assim é possível concluir a quimissorção no processo, ocorrendo a formação de monocamadas com interações entre adsorvente e adsorvato específicas e seletivas.

Valores negativos de  $\Delta H_{\text{ads}}$  denotam processos exotérmicos, isto é, que liberam calor para o meio, favorecidos, portanto, pela diminuição da temperatura. A redução da temperatura diminuiria a energia cinética das moléculas presentes no sistema e, conseqüentemente, seu grau de desordem, justificado pelos valores de entropia. O baixo valor de  $\Delta S_{\text{ads}}$  significa muitas vezes que não houve nenhuma mudança notável na entropia durante a adsorção. Ao contrário disso, um alto valor de  $\Delta S_{\text{ads}}$  reflete o aumento na desordem na interface sólido-solução durante o processo de adsorção.

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou o desempenho adsorptivo da bentonita e da fibra de sisal para remoção da amoxicilina em meio aquoso. Os adsorventes foram caracterizados por técnicas de  $pH_{PCZ}$ , DRX, FRX, FT-IR, titulação de Boehm, TG-DTG, MEV e adsorção física de  $N_2$ .

Com os resultados do estudo de caracterização para a bentonita conclui-se que se trata de uma bentonita cálcica, apresentando picos de difração e de absorção no infravermelho específicos de argilomineral bentonita. Pela análise morfológica observou-se que se trata de um material mesoporoso com estrutura heterogênea formada por agregados de partículas menores com ampla distribuição de tamanho. Para o sisal foi possível identificar os grupos funcionais de superfície da fibra e sua análise morfológica identificou que se trata de um material mesoporoso e fibroso com superfície rugosa e arranjo celular fino e compactado.

Em razão dos resultados de  $pH_{PCZ}$  para os adsorventes e levando em conta as características de  $pK_a$  da amoxicilina e o pH encontrado normalmente em efluentes, foi adotado pH 7 para os experimentos de cinética e isoterma de adsorção. Quanto ao percentual total de remoção de amoxicilina, foram obtidos máximos de 92 % para bentonita e de 17 % para o sisal, valores alcançados, respectivamente, nos tempos de 360 min e 300 min. No entanto, foi observado que a capacidade de adsorção em equilíbrio foi maior para o sisal ( $1,72 \text{ mg.g}^{-1}$ ) do que para a bentonita ( $0,92 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Os dados isotérmicos de adsorção da amoxicilina na temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  para a bentonita e para o sisal podem ser previstos pelo modelo de Langmuir. Por outro lado, na temperatura de  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguiram o modelo de Sips. Para a temperatura de  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ , os dados isotérmicos de adsorção para a bentonita seguiram o modelo de Sips e para o sisal, o modelo de Langmuir. Assim, o estudo isotérmico mostrou que a superfície dos adsorventes estudados era composta por sítios de adsorção homogêneos e heterogêneos que estavam prontos para reagir com moléculas do antibiótico amoxicilina.

Os dados cinéticos para a bentonita foram modelados adequadamente pelo modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, assim o acesso da amoxicilina aos sítios ativos da bentonita é a etapa mais lenta do processo de adsorção. Com relação ao sisal, os dados cinéticos foram modelados adequadamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem indicando que a etapa dominante e de controle de adsorção é a quimissorção. O estudo termodinâmico corroborou os resultados do

estudo cinético e destacaram que a natureza do processo de adsorção foi espontânea e exotérmica, com exceção da adsorção com sisal na temperatura de 43 °C.

O presente estudo mostra que a bentonita é um adsorvente eficaz, que pode ser utilizado para a remoção do antibiótico amoxicilina em sistemas de tratamento por adsorção, pois nas temperaturas e faixa de pH estudados, este material apresentou uma boa capacidade de remoção. Quando comparado a bentonita, o sisal não apresentou resultados equivalentes quanto ao percentual de remoção, mas apresenta valores maiores de capacidade de adsorção em equilíbrio e por também se tratar de um material natural, de baixo custo e de fácil acesso, ele ainda pode ser pensado como alternativa de adsorvente para remoção de amoxicilina em meio aquoso.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F.. Recursos minerais do Brasil. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973

AHMED, M. B.; ZHOU, John L.; NGO, H. H.; GUO, W.. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. **Science Of The Total Environment**, v. 532, p. 112-126, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S.. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray spectrometry**, v. 35, n.4, p. 257- 260, 2006. DOI: 10.1002/xrs.900.

AMORIM, L.V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C.. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30 – 40, 2006. DOI: 10.1590/S1517-70762006000100006.

ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS, I.; ORFANOS, A. G.; MANARIOTIS, I. D.; TATARCHUK, T.; SELLAOUI, L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MITTAL, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review. **Journal of Environmental Management**, v. 261, p. 110236, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110236.

AQUINO, R. B.. **Remoção de CO<sub>2</sub> Em Argilas Bentoníticas E Zeólitas ZSm-5 Modificadas Com Aminas**. 2021. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; SMITH, D.. **Físico-Química: Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

BALARAK, D.; CHANDRIKA, K.; ATTAOLAH, M.. Assessment of Effective Operational Parameters on Removal of Amoxicillin from Synthetic Wastewater Using Electrocoagulation Process. **Journal of Pharmaceutical Research International**, v. 29, n. 1, p. 1–8, 2019. DOI: 10.9734/jpri/2019/v29i130227.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H.. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science Of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351-4360, 2011. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.

BENDJEFFAL, H.; DJEBLI, A.; MAMINE, H.; METIDJI, T.; DAHAK, M.; REBBANI, N. DOUHEDJA, Y.. Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fibers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 5, p. 984-992, 2018. DOI: 10.1016/j.cjche.2017.10.016.

BERKTAS, I.; GHAFAR, A. N.; FONTANA, P.; CAPUTCU, A.; MENCELOGLU, Y.; OKAN, B. S.. Synergistic Effect of Expanded Graphite-Silane Functionalized Silica as a Hybrid Additive in Improving the Thermal Conductivity of Cementitious Grouts with Controllable Water Uptake. **Energies**, v. 13, n. 14, p. 3561, 2020. DOI: 10.3390/en13143561.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.

BORRELY, S. I.; CAMINADA, S. M. L.; PONEZI, A. N.; SANTOS, D. R.; SILVA, V. H. O.. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 36, n. 4, p. 556-563, 2012.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: DNPM, 2016

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada nº 44, de 26 de outubro de 2010. Dispõe sobre o controle dos medicamentos à base de substâncias antimicrobianas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 de outubro de 2010.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**: Elsevier, v. 1, cap. 2, p. 19-86, 2006. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01002-0.

BRITO, J. Q. A.; DIAS, F. S.; CUNHA, S.; RAMOS, L. P.; TEIXEIRA, L. S. G.. Multiple response optimization of alkaline pretreatment of sisal fiber (*Agave sisalana*) assisted by ultrasound. **Biotechnology Progress**, p. 2802, 2019. DOI: 10.1002/btpr.2802.

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 242-248, 1 jul. 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.028.

CARVALHO, E. V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C.. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, p. 1-8, 2009.

CAVALCANTE, C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. 1998. 65 f. Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Ceará, 1998.

CHA, J.M., YANG, S., CARLSON, K.H. Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v. 1115, n. 1-2, p. 46-57, 2006. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.02.086

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

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

COELHO, J. M. **Relatório Técnico 43: Perfil da bentonita**. Ministério de Minas e Energia - MME Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-Sgm, 2009. 59 p.

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.

CRISPINIANO, F. F.; XAVIER, C. S. F.; VIEIRA, F. F.; ALMEIDA, M. M.. Avaliação da cinética de secagem da fibra do sisal e do uso das fibras na adsorção de corante têxtil sintético. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020. DOI: 10.1590/S1517-707620200004.1199.

CUNHA, M. A.; ASSUNÇÃO, G. L. M.; MEDEIROS, I. M.; FREITAS, M. R.. Antibiotic Resistance Patterns of Urinary Tract Infections in a Northeastern Brazilian Capital. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v. 58, n. 2, p. 1-4, 2016. DOI: 10.1590/S1678-9946201658002.

DANTAS, J. R. A.; FREITAS, V. P. M.; GOPINATH, T.; FEITOSA, R. N.. Depósitos de Bentonita da Região de Boa Vista, Estado da Paraíba, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 1984.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds *in natural* sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001. DOI: 10.1063/1.1347984.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 2012. 48 p.

DENG, Z.; HU, J.; LI, H. Sisal xylem fibre-based activated carbon fibres for fuel adsorption: Effect of thermal stabilization of diammonium phosphate: Sisal based ACF for fuel adsorption. **Royal Society Open Science**, v. 7, n. 9, 2020. DOI: 10.1098/rsos.200966.

DESCHAMPS, E.; VASCONCELOS, O.; LANGE, L.; DONNICI, C. L.; SILVA, M. C.; SALES, J. A.. Management of effluents and waste from pharmaceutical industry in Minas Gerais, Brazil. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 4, n. 48, p. 727-736, 2012. DOI: 10.1590/S1984-82502012000400017.

DING, R.; ZHANG, P.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents. **Water Research**, London, v. 46, n. 13, p. 4081- 4090, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2012.05.013.

DINIZ, J. F. B.; DELGADO, J. M. P. Q.; VILELA, A. F.; GOMEZ, R. S.; VIANA, A. D.; FIGUEIREDO, M. J.; DINIZ, D. D. S.; RODRIGUES, I. S.; ROLIM, F. D.; SANTOS, I. B.. Drying of Sisal Fiber: a numerical analysis by finite-volumes. **Energies**, v. 14, n. 9, p. 2514, 27 abr. 2021. DOI: 10.3390/en14092514.

DIZBAY-ONAT, M.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 583–590, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.016.

DOLFINI, N. Avaliação da Remoção de Amoxicilina por Adsorção em Carvão Ativado de Origem Mineral. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.

DU, J.; FAN, D.; DONG, Z.; YANG, X.; ZHAO, L.. Fabrication of quaternized sisal fiber by electron beam radiation and its adsorption of indigo carmine from aqueous solution. **Cellulose**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 5137-5149, 29, 2022. DOI: 10.1007/s10570-022-04568-9.

FARIAS, P. S. C. **Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. 2003. 241 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geografia, Departamento de Ciências Geográficas, UFPE, Recife, 2003.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 162, p. 616-645. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.

FERECH, M., COENEN, S., DVOZAKOVA, K., HENDRICKX, E., SUETENS, C., GOOSSENS, H., European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC): outpatient antibiotic use in europe.. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**. v. 58, n. 2, p. 401-407, 2006. DOI: 10.1093/jac/dkl188.

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

FRANCO, M. A. E.; CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. P.; FÉRIS, L. A.. 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: 10.1016/j.jclepro.2017.05.197.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Bluncher Chemistry Proceesings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

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

GILI, M. B. Z., HILA, F. C. Characterization and Radiation Shielding Properties of Philippine Natural Bentonite and Zeolite. **Philippine Journal of Science**, v.150, n. 6, p. 1475-1488, 2021.

GONÇALVEZ, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L.. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas (Evaluation of the effect of diferente heat

treatments on the smectite phases transformation). **Cerâmica**, v. 60, p. 316–322, 2014. DOI: 10.1590/S0366-69132014000300002.

GONZÁLEZ-PLEITER, M.; GONZALO, S.; RODEA-PALOMARES, I.; LEGANÉS, F.; ROSAL, R.; BOLTES, K.; MARCO, E.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F.. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment. **Water Research**, v. 47, n. 6, p. 2050-2064, 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.020.

GOWRI, M.; LATHA, N.; SUGANYA, K.; KUMAR, S. K.; ALAHMADI, T. A.; ALHARBI, S. A.; MURUGAN, M.; RAJAN, M.. Amoxicillin loaded Nickel functionalized polymeric bentonite carrier for enhanced therapeutic activity. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 12, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1007/s10965-020-02340-w.

GUÉGAN, R.; FORESTIER, L. L. Performance evaluation of organoclays for the amoxicillin retention in a dynamic context. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126859, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126859.

GUPTA, U. S.; TIWARI, S.; SHARMA, U. Mechanical and Surface Characterization of Sisal Fiber (Agave Sisalana) After Cold Glow Discharge Oxygen Plasma Treatment. **Biomass Conversion And Biorefinery**, p. 1-22, 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03247-w.

HAYATI-ASHTIANI, M.. Characterization of Nano-Porous Bentonite (Montmorillonite) Particles using FTIR and BET-BJH Analyses. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 28, n. 3-4, p. 71-76, 2011. DOI: 10.1002/ppsc.201100030.

HANAFY, H.; LI, Z.; SELLAOUI, L.; YAZIDI, A.; WANG, H.; LIMA, E. C.; CIMIRRO, N. F. G. M.; LAMINE, A. B.; ERTO, A.. Theoretical interpretation of the adsorption of amoxicillin on activated carbon via physical model. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 24, p. 30714–30721, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-12696-1.

HERNÁNDEZ, D. R.; SÁNCHEZ, S.; SANTINÓN, J. J.; DOMITROVIC, H. A.. Fontes não-convencionais de proteína na primeira alimentação do bagre sul-americano (*Rhamdia quelen*). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 878-884, 2009. DOI: 10.1590/S0103-84782009005000019.

HERNANDO, M; MEZCUA, M; A FERNANDEZALBA,; BARCELO, D.. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334-342, 2006. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.09.037.

HIRSCH, R.; TERNES, T. A.; HABERER, K.; MEHLICH, A.; BALLWANZ, F.; KRATZ, K.. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, v. 815, n. 2, p. 213-223, 1998. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00335-5.

HO, Y. S.; MAKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, 1998, 9, 70. DOI: 10.1016/S0923-0467(98)00076-1.

HOMEM, V. M. F. C. **Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos De Águas Contaminadas**. 2011. Tese de Doutorado Em Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto, 2011.

IMANIPOOR, J.; MOHAMMADI, M.; DINARI, M.; EHSANI, M. R.. Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and Recyclable MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Adsorbent. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 1, p. 389–403, 2021. DOI: 10.1021/acs.jced.0c00736.

KAHKHA, M. R. R.; ZARANDI, A. F.; SHAFIGHI, N.; KOSARI, S.; KAHKHA, B. R.. Magnetic bentonite nanocomposite for removal of amoxicillin from wastewater samples using response surface methodology before determination by high performance liquid chromatography. **Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal**, v. 3, n. 3, p. 25–31, 2020. DOI: 10.24200/amecj.v3.i03.108.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; KLINKENBERG, M.; SIEGESMUND, S.; UFER, K.. N2-BET specific surface area of bentonites. **Journal Of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 275-282, set. 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.018.

KOSTIC, M.; PEJIC, B.; VUKCEVIC, M. New Sources of Lignocellulosic Fibres and Their Properties: waste hemp (cannabis sativa) fibers as a biosorbent and a 3 precursor for biocarbon sorbents: influence of their chemical composition on pb(ii) removal. In : STEVANOVIC, Tatjana. **Chemistry of Lignocellulosics**. Quebec: Crc Press, 2018. p. 3-16.

KOT-WASIK, A., DEBSKA, J., NAMIEŚNIK, J.. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**. n.26, p. 557-568, 2007. DOI: 10.1016/j.trac.2006.11.004.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, n. 42, v. 40, p. 1361, 1918

IMA, D. R.; LIMA, E. C.; UMPIERRES, C. S.; THUE, P. S.; EL-CHAGHABY, G. A.; SILVA, R. S.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; BIRON, C.. Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 16, p. 16396–16408, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04994-6.

LONGHIM, S. P. **Estudo da degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade de seus produtos**. 2008. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química. Unversidade de Brasília. Brasília, 2008.

LUZ, B. A.; OLIVEIRA, H. C. CAPÍTULO 11 Argila – Bentonita. **Rochas e Minerais Industriais - Cetem**, v. 2, n. 239–253, 2008.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F.. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009. DOI: 10.1590/S0104-14282009000100011.

MARTINS, J. J. A. Comparação de dois Métodos para Produção de Carvão Ativado a Partir do Pendão de Sisal. 2016. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

MARTINS, G. S. **Preparação e Caracterização de Compósitos de Poli (cloreto de vinila) Reforçados com Fibras de Sisal**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

McCABE, W. L., SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of chemical Engineering**. S1: Higher Education. Seventh Edition, 2005.

MOFFAT, A. C. et al. **Clarke's analysis of drugs and poisons**. London: Pharmaceutical press, 2011.

MOHAMMED, A. A.; AL-MUSAWI, T. J.; KAREEM, S. L.; ZARRABI, M.; AL-MA'ABREH, A. M.. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 4629–4643, 2019. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.10.010.

MORADI, S. E. Highly Efficient Removal of Amoxicillin from Water by Magnetic Graphene Oxide Adsorbent. **Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara**, v. 60, n. 74, p. 41-48, 2015.

MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A.; YAGHMAEIAN, K.; ESKANDARI, M.. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 119–128, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.069.

NASCIMENTO, R.F; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. B.; RAULINO, G. S. C.. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R.. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013. DOI: 10.1590/S0366-69132013000200021.

OLIVEIRA, T.; FERNANDEZ, E.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; BOUSSAFIR, M.; SOHMIYA, M.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R.. Competitive Association of Antibiotics with a Clay Mineral and Organoclay Derivatives as a Control of Their Lifetimes in the Environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02049.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE - OMS. (2018). **Report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation**.

OXALL, A. B. A. Fate of Veterinary Medicines Applied to Soils. **Pharmaceuticals In the Environment**, p.103-119, 2004. DOI: 10.1007/978-3-540-74664-5\_8.

ÖZÇELİK, G.; BILGIN, M.; ŞAHİN, S. Carbamazepine sorption characteristics onto bentonite clay: Box-Behnken process design. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 18, P. 100323, 2020. DOI: 10.1016/j.scp.2020.100323.

PADMINI., E.; KALAVATHY, M. H.; LIMA ROSE, M. Surface Modified Agave sisalana as an Adsorbent for the Removal of Nickel from Aqueous Solutions - Kinetics and Equilibrium Studies. **Carbon letters**, v. 9, n. 2, p. 97–104, 2008. DOI: 10.5714/CL.2008.9.2.097.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C.. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.042.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 64–73, 2014. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.03.006.

PUTRA, E. K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: **Mechanisms, isotherms and kinetics**. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009. DOI: 10.1016/j.watres.2009.02.039.

ROCHA, A. C. L.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. M. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reuso de efluentes da indústria de antibióticos. **Saúde em Debate**, v. 43, n. spe3, p. 165–180, 2019. DOI: 10.1590/0103-11042019S312.

RODRIGUES, D. L. C.; MACHADO, F. M.; OSÓRIO, A. G.; AZEVEDO, C. F.; LIMA, E. C.; SILVA, R. S.; LIMA, D. R.; GONÇALVES, F. M.. Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 33, p. 41394–41404, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-09583-6.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**, 2ª ed. São Paulo Edgard Blucher, 1989.

SAMARGHANDI, M. R.; ASGARI, G.; SHOKOOHI, R.; DARGAHI, A.; ARABKOUHSAR, A.. Removing amoxicillin antibiotic from aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* bioadsorbent: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 152, p. 306–315, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.23941.

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

SILVA, J. A. A. A. **Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada**. 2009. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia

Química, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2009.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes** Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Ilha Solteira, 2015.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012, 100 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

SILVA, O. R. R. F.; CARTAXO, W. V.; GONDIM, T. M. S.; ARAUJO, A. E.; SILVA, C. A. D.. A cadeia produtiva do sisal no Nordeste brasileiro. In: LUCIANO FEIJÃO XIMENES, L. F.; SILVA, M. S. L.; BRITO, L. T. de L. **Tecnologias de convivência com o semiárido brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2019. p. 913-952. (Série BNB Ciência e Tecnologia).

SILVA, V. F.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Contaminação de efluentes por amoxicilina: consequências ambientais e métodos de remoção. **Brazilian Journal Of Science**, v. 2, n. 1, p. 8-20, 2022. DOI: 10.14295/bjs.v1i2.17.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

SING, K. S. W. E. A. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chem.- IUPAC**, Great Britain, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SIPS, ROBERT. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948. DOI: 10.1063/1.1746922.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos da Química Analítica**. 3ª Ed. Cengage Learning, 2014.

SOUZA, A. D. F. C.; LACERDA, G. E.; PICANÇO, A. P.; GUARDA, E. A.; GUARDA, P. M.; PORTELINHA, T. C. G.. Remoção de amoxicilina da água utilizando carvão ativado de coco babaçu (*orbignya phalerata*). **Revista DAE**, v. 68, n. 225, p. 193–202, 2020. DOI: 10.36659/dae.2020.062.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Polar Drug Residues in Sewage and Natural Waters in The State of Rio de Janeiro, Brazil **Science of The Total Environment**, v. 225, p.135-141, 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00339-8.

TEKLU, T. Characterization of Physico-chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Ethiopian Sisal Fibers. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–12, 2021. DOI: 10.1080/15440478.2020.1848730.

TEKLU, T.; WANGATIA, L. M.; ALEMAYEHU, Esayas.. Removal of Pb (II) from aqueous media using adsorption onto polyaniline coated sisal fibers. **Journal Of Vinyl and Additive Technology**, Ethiopia, v. 25, n. 2, p. 189-197, 2018. DOI: 10.1002/vnl.21652.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polimeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000048.

THUROW, E. P. **Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente**. 2015. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

VARGAS, V. H.; PAVEGLIO, R. R.; PAULETTO, P. S.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, L. G.. Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 4, p. 523–536, 2019. DOI: 10.1080/00986445.2019.1605362.

VICENTIN, B. M. **Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos, Programa de Pósgraduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019

VICENTIN, B. M.; ROCHA, R. D. C. Expanded perlite: Potential for removing antibiotics from water. **Water SA**, v. 47, n. 4, p. 417–422, 2021. DOI: 10.17159/wsa/2021.v47.i4.3817.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. **Science Of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711-2723, 2009. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.

WENG, X.; CAI, W.; LAN, R.; SUN, Q.; CHEN, Z.. Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 562–569, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.01.100.

XINGE, Xie et al. Estudo Experimental na Preparação de Fibra de Sisal Ativada com Ácido Fosfórico. **Química e Indústria de Produtos Florestais: Produtos Florestais Química e Indústria I, Pequim**, v. 33, n. 3, p. 105-109, 2013.

XU, W. H., ZANG, G., ZOU, S. C., LI, X. D. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, **Journal of environmental Science**, v. 145, p. 672-679, 2007. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.05.038.

ZHA, S. X.; ZHOU, Y.; JIN, X.; CHEN, Z.. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. **Journal Of Environmental Management**, v. 129, p. 569-576, 2013. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.08.032.