

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES ATIVADOS
MAGNÉTICOS DERIVADOS DE BIOMASSA DE OLIVA PARA A REMOÇÃO
DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Daniel Lucas Costa Rodrigues

Pelotas, 2024

Daniel Lucas Costa Rodrigues

**Preparação e caracterização de biocarvões ativados magnéticos
derivados de biomassa de oliva para a remoção do antibiótico
ciprofloxacino de soluções aquosas**

Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Pelotas, dezembro de 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

R696p Rodrigues, Daniel Lucas Costa

Preparação e caracterização de biocarvões ativados magnéticos derivados de biomassa de oliva para a remoção do antibiótico ciprofloxacino de soluções aquosas [recurso eletrônico] / Daniel Lucas Costa Rodrigues ; Fernando Machado Machado, orientador. — Pelotas, 2024.

88 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Biomassa de oliva. 2. Nanocompósitos. 3. Pirólise em uma única etapa. 4. Mecanismo de interação;. 5. Contaminantes de preocupação emergente. I. Machado, Fernando Machado, orient. II. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Daniel Lucas Costa Rodrigues

Preparação e caracterização de biocarvões ativados magnéticos derivados de biomassa de oliva para a remoção do antibiótico ciprofloxacino de soluções aquosas

Tese aprovada, como requisito, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas

Data da defesa: 18/12/2024

Banca examinadora:

Titular:

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (Orientador)

Doutor em Engenharia, com ênfase Ciência e Tecnologia dos Materiais, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Chiara Valsecchi

Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Eduarda Medran Rangel

Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Profa. Dra. Rubia Flores Romani

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Suplente:

Profa. Dra. Alice Gonçalves Osório

Doutora em Engenharia, com ênfase Ciência e Tecnologia dos Materiais, pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Natali Farias Cardoso

Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar, dedico esta tese, pois foi Sua graça, amor e força que nos sustentaram em cada passo desta caminhada. Sem a fé em Seus planos e a certeza de Sua presença, nada disso seria possível.

À minha amada esposa, Patrícia Pedrotti Soares Rodrigues, minha maior companheira, meu porto seguro e minha inspiração. Obrigado por acreditar em mim mesmo nos momentos mais difíceis, por suas palavras de encorajamento, por seu amor incondicional e por ser uma verdadeira bênção em minha vida. Este trabalho é tão seu quanto meu.

Ao nosso filho Tobias Soares Rodrigues, que com apenas 9 meses já trouxe tanta alegria, esperança e significado para nossas vidas. Você é o presente mais precioso que Deus poderia nos dar, e cada página desta tese carrega o desejo de construir um futuro melhor para você.

Expresso minha mais sincera gratidão ao meu orientador, Professor Dr. Fernando Machado Machado, por sua paciência, dedicação e, sobretudo, por acreditar em mim, mesmo nos momentos mais desafiadores. Sua orientação e apoio foram indispensáveis para a conclusão desta etapa.

Agradeço igualmente à Dr. Ana Carolina Ferreira Piazzzi Fuhr, à Dr. Cristiane Ferraz de Azevedo e à Júlia Amaral Guido, do Laboratório de Pesquisa em Materiais - LPM, pelo suporte valioso no desenvolvimento experimental deste trabalho. Suas contribuições e dedicação foram fundamentais para o êxito deste projeto.

Registro, com especial apreço, minha gratidão à Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo suporte fornecido ao longo desta jornada acadêmica.

Agradeço, ainda, à FAPERGS e ao CNPq pelo auxílio financeiro, imprescindível para a execução desta pesquisa.

Agradeço à Oliva Comércio de Azeites LTDA pela gentil cessão da biomassa de oliva e do forno micro-ondas, cuja disponibilidade foi indispensável para a realização deste trabalho.

Por fim, meu agradecimento a todos que, de alguma forma, contribuíram para que eu alcançasse este marco. A cada um de vocês, o meu mais sincero muito obrigado!

“...As misericórdias do Senhor são a causa de não sermos consumidos, porque as suas misericórdias não têm fim; renovam-se cada manhã. Grande é a tua fidelidade. A minha porção é o Senhor, diz a minha alma...”

Lamentações 3:22-24

“...Quando Cristo, que é a vossa vida, se manifestar, também vos sereis manifestados com Ele em glória...”

Colossenses 3:4

Resumo

A por soluções busca sustentáveis no tratamento de efluentes exige a exploração de precursores inovadores para a produção de biocarvões ativados. Este estudo sintetizou biocarvões ativados magnéticos (BOMs) com áreas de superfície específicas de 743,6 e 595,2 m² g⁻¹ e coercitividades entre 22,6 e 24,2 Oe, utilizando um método rápido de ativação química associada com pirólise assistida por micro-ondas em uma única etapa. A biomassa de oliva (BO) foi empregada como fonte de carbono, enquanto ZnCl₂ e NiCl₂ (nas proporções de 1:1:1 para BOM-1 e 1:1:1,5 para BOM-1.5) foram utilizados como agentes ativador e magnético. Os BOMs resultantes foram caracterizados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, magnetômetro de amostra vibrante (VSM), pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) e ponto isoelétrico (PI), revelando propriedades estruturais e texturais distintas influenciadas pelas proporções dos agentes magnéticos. Além disso, as interações dos BOMs com o antibiótico ciprofloxacina (CP) foram avaliadas através do processo de adsorção em batelada. Os dados experimentais cinéticos foram melhores ajustados ao modelo não linear de ordem fracionária de Avrami. Os BOMs apresentaram rápida cinética de adsorção com $t_{0,95} = 44,31$ min para BOM-1 quando a concentração inicial (C_0) foi de 80 mg L⁻¹. O valor equivalente para BOM-1.5 ($t_{0,95}$) foi de 82.11 min quando $C_0 = 80$ mg L⁻¹. O modelo não linear de isoterma de Liu indicou capacidades de adsorção máximas ligeiramente superiores para BOM-1 (218,44 mg g⁻¹) em comparação com BOM-1.5 (216,76 mg g⁻¹). Estudos espectroscópicos, de adsorção e termodinâmicos confirmaram um processo de adsorção endotérmico e espontâneo, governado por fisissorção, incluindo ligações de hidrogênio e interações π - π . Este trabalho abre caminho para um futuro mais verde no tratamento de efluentes, ao demonstrar o potencial da biomassa de oliva como matéria-prima para a produção de biocarvão ativado magnético, que pode ser facilmente removido da solução usando um campo magnético externo. Por fim, destaca-se que o presente trabalho está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas, especificamente o ODS 6, "Água Limpa e Saneamento", que visa melhorar a qualidade global da água; o ODS 14, "Vida na Água"; e o ODS 15, "Vida Terrestre", ao abordar os impactos prejudiciais de contaminantes nos ecossistemas aquáticos e terrestres, promovendo a preservação da biodiversidade e incentivando o uso sustentável dos recursos naturais.

Palavras-chaves: Biomassa de oliva; Nanocompósitos; Pirólise em uma única etapa; Mecanismo de interação; Contaminantes de preocupação emergente.

Abstract

The search for sustainable solutions in wastewater treatment requires exploring innovative precursors for the production of activated biochars. This study synthesized magnetic activated biochars (BOMs) with specific surface areas of 743.6 and 595.2 m² g⁻¹ and coercivities ranging from 22.6 to 24.2 Oe, using a rapid one-step method combining chemical activation with microwave-assisted pyrolysis. Olive biomass (OB) was used as the carbon source, while ZnCl₂ and NiCl₂ (in proportions of 1:1:1 for BOM-1 and 1:1:1.5 for BOM-1.5) were used as the activating and magnetic agents. The resulting magnetic biochars (BOMs) were characterized using scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption analysis, vibrating sample magnetometry (VSM), pH at the point of zero charge (pH_{PZC}), and isoelectric point (IP) measurements. These analyses revealed distinct structural and textural properties influenced by the proportions of magnetic agents. Furthermore, the interactions between the BOMs and the antibiotic ciprofloxacin (CP) were evaluated through batch adsorption experiments. The kinetic experimental data were best fitted to the nonlinear Avrami fractional-order model. The BOMs exhibited rapid adsorption kinetics, with $t_{0.95}$ = 44.31 min for BOM-1 when the initial concentration (C_0) was 80 mg L⁻¹. The equivalent value for BOM-1.5 ($t_{0.95}$) was 82.11 min when C_0 = 80 mg L⁻¹. The nonlinear Liu isotherm model indicated slightly higher maximum adsorption capacities for BOM-1 (218.44 mg g⁻¹) compared to BOM-1.5 (216.76 mg g⁻¹). Spectroscopic, adsorption, and thermodynamic studies confirmed an endothermic and spontaneous adsorption process governed by physisorption, including hydrogen bonding and π - π interactions. This work paves the way for a greener future in wastewater treatment by demonstrating the potential of olive biomass as a raw material for producing magnetic activated biochar, which can be easily removed from the solution using an external magnetic field. Finally, it is worth highlighting that this study aligns with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), specifically SDG 6, "Clean Water and Sanitation," which aims to improve global water quality; SDG 14, "Life Below Water"; and SDG 15, "Life on Land," by addressing the harmful impacts of contaminants on aquatic and terrestrial ecosystems, promoting biodiversity preservation, and encouraging the sustainable use of natural resources.

Keywords: Olive biomass; Nanocomposites; Single-step pyrolysis; Interaction mechanism, Contaminants of emerging concern

Lista de Figuras

Figura 1 - Fórmula molecular do ciprofloxacino.....	12
Figura 2 - Esquema ilustrativo de um carvão ativo.....	24
Figura 3 - interação das micro-ondas com diferentes materiais	28
Figura 4 - Fluxograma de processo (extração do azeite).	37
Figura 5 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho	43
Figura 6 - (A) vista real frontal; (B) vista frontal do projeto com forno micro-ondas aberto; (C) carvão inserido no tubo de quartzo após carbonização; (D) Esboço de projeto 3D para realização das adaptações do forno de micro-ondas	46
Figura 7 - Análise morfológica dos adsorventes BOMs: BOM-1 (A) e (C) micrografias SE, (E) micrografia BSE e (G) dados integrados de BSE - EDS; e BOM-1.5 (B) e (D) micrografias SE, (F) micrografia BSE e (H) dados integrados de BSE - EDS. (Os pontos amarelos representam a distribuição do elemento Ni nas superfícies dos BOMs).	53
Figura 8 – Curvas de adsorção/dessorção de N ₂ de (A) BOM-1 e (B) BOM-1.5.	55
Figura 9 - (A) Difrátograma de BOM-1 e BOM-1.5. (B) Laços de histerese M-H para BOM-1 e BOM-1.5. (Enfatizando a amplificação da histerese M-H e o isolamento de BOM utilizando um campo magnético externo).....	57
Figura 10 - Espectros de FTIR de (A) BOM-1 antes e após a adsorção de CP e (B) BOM-1.5 antes e após a adsorção de CP.	59
Figura 11 - (A) Ponto isoelétrico e (B) pH no ponto de carga zero dos adsorventes BOM. (C) Efeito do pH na remoção de CP por (C) BOM-1 e (D) BOM-1.5 (Condições: C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , 20 mg de adsorvente e temperatura = 25 °C).	63
Figura 12 - Curvas cinéticas de adsorção de CP a 25 °C e pH 9 em BOM-1:(A) C ₀ = 80 mg L ⁻¹ ;(B) C ₀ = 160 mg L ⁻¹ ; e em BOM-1.5: (C) C ₀ = 80 mg L ⁻¹ ; (D) C ₀ = 160 mg L	68
Figura 13 - Curvas de isotermas de adsorção de CP a 25 °C e pH 9 em: (A) BOM-1; (B) BOM-1.5.	70
Figura 14 - Isotermas de adsorção de CP em BOM: (A) BOM-1 a 35 °C; (B) BOM-1.5 a 35 °C; (C) BOM-1 a 45 °C; (D) BOM-1.5 a 45 °C; (E) BOM-1 a 55 °C; (F) BOM-1.5 a 55 °C.	71
Figura 15 - Mecanismo proposto para a remoção do antibiótico ciprofloxacino utilizando BOMs como adsorventes.	80
Figura 16 - Espectros de UV–VIS de efluentes simulados antes e após o tratamento com BOMs em (A) pH 7 e (B) pH 9. (Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, utilizando 20 mg de nanocompósito e 20 mL de solução de efluente).	82

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações de antibióticos nos meios hídricos.....	10
Tabela 2 - Diferença tipos de interações e suas energias.....	22
Tabela 3 – Principais componentes da biomassa de oliva.....	38
Tabela 4 - Estudos realizados utilizando biomassa de oliva como matéria-prima na preparação de biocarvões, e sua aplicação como adsorvente.....	40
Tabela 5 - Composição química dos efluentes preparados.	51
Tabela 6 - Propriedades texturais dos BOMs: área de superfície externa (S_{ext}), área de superfície microporosa (S_{μ}), área de superfície total (S_{BET}), porcentagem de mesoporos ($S_{Meso\%}$), volume de microporos (V_{μ}), volume de mesoporos (V_m), volume total de poros (V_T) e diâmetro médio dos poros (D_{AP}).	54
Tabela 7 - Parâmetros estimados e estatísticos para ajustar os dados cinéticos adsorção de CP em cada BOM.....	66
Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos e estatísticos para a adsorção do medicamento CP em BOMs.....	74
Tabela 9 - Comparação do Q_m para a adsorção do medicamento CP utilizando diversos adsorventes. As medições foram realizadas nas melhores condições exploratórias de cada estudo.	77
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do medicamento CP em BOM-1 e BOM-1.5.....	78

Lista de Siglas

BO: Biomassa de oliva

BOM: Biocarvão de oliva magnético

CA: Carvão ativado

CPE: Contaminantes de preocupação emergente

C_e : Concentração do fármaco no equilíbrio (mg L^{-1})

C_o : Concentração inicial do fármaco (mg L^{-1})

CP: Cirpofloxacino

DRX: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

ETE: Estação de Tratamento de Efluentes Domésticos

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

h_o : Taxa inicial de adsorção da equação de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

k_f : Constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1})

K_F : Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg}^{-1} \text{g}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

K_g : Constante de equilíbrio de Liu [L mg^{-1}]

K_L : Constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

k_s : Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

m : Massa do adsorvente (g)

MEV: Microscopia Eletrônica de varredura

n_F : Expoente adimensional de Freundlich

n_g : Expoente adimensionais de Liu

n_p : Número de pontos experimentais

PI: Ponto isoelétrico

pH_{pzc} : pH no ponto de carga zero

q : Quantidade de fármaco adsorvida pelo adsorvente (mg g^{-1})

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

Q_m : Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido em um certo tempo t (mg g^{-1})

t : Tempo de contato (h)

$t_{0,5}$: tempo necessário para remover 50% das moléculas do contaminante

$t_{0,95}$: tempo necessário para remover 95% das moléculas do contaminante

v : Volume do adsorvato quando em contato com o adsorvente (L)

VSM: magnetômetro de amostra vibrante

α : Fração de adsorção

ΔG° : Variação da energia livre de Gibbs

ΔH° : Variação da entalpia

ΔS° : Variação da entropia

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo Geral	5
3.2. Objetivos Específicos.....	5
3. Revisão bibliográfica	7
3.1. Legislação referente a contaminação	7
3.2. Contaminantes de preocupação emergente	8
3.2.1. Antibióticos	9
3.2.2. Ciprofloxacino	11
3.3. Processo de adsorção	13
3.4. Modelos de isotermas de adsorção	14
3.4.1. <i>Modelo de isoterma de Langmuir</i>	15
3.4.2. <i>Modelo de isoterma de Freundlich</i>	16
3.4.3. <i>Modelo de isoterma de Liu</i>	16
3.5. Modelos cinéticos de adsorção.....	17
3.5.1. <i>Equação de pseudo-primeira ordem</i>	17
3.5.2. <i>Equação de pseudo-segunda ordem</i>	18
3.5.3. <i>Modelo de ordem Fracionária de Avrami</i>	19
3.6. Estudo Termodinâmicos	20
3.7. Adsorventes.....	22
3.7.1. Carvão ativado	23
3.7.1. Biocarvão ativado.....	25
3.8. Processos de produção de biocarvão ativado	26
3.8.1. Processos de carbonização/pirólise	26
3.8.2. Processos de ativação	29
3.7.3. Biocarvões ativados magnéticos	30
3.8. Resíduo sólido oriundo da produção de azeite	36
4. Materiais e métodos	43
4.1. Matéria-prima e reagentes.....	43
4.2. Adequação de forno convencional de micro-ondas para síntese dos BOMs.....	44
4.3. Produção e caracterização do biocarvão magnético ativado da biomassa de oliva	47
4.4. Caracterização dos biocarvões magnéticos ativados derivados da biomassa de oliva	47
4.5. Estudos de adsorção	48

4.6. Avaliação estatística dos resultados	50
4.7. Estudo de adsorção em efluente hospitalar sintético.....	51
5. Resultados e Discussões	52
5.1. Características morfológicas e texturais do nano compósito	52
5.2. Propriedades estruturais e magnéticas dos BOMs	56
5.3. Influência do pH da solução nas cargas superficiais dos BOMs e na adsorção de CP	61
5.4. Cinética de adsorção da CP sobre os BOMs.....	64
5.5. Estudos isotérmicos de adsorção de CP sobre os BOMs.....	70
5.6. Análise termodinâmica e mecanismos de adsorção do CP em BOMs ..	78
5.7. Teste de purificação de efluentes hospitalares sintéticos	80
6. Conclusão	83
7. Sugestão de trabalhos futuros.....	85
8. Produção Científica e intelectual	86
8.2. Artigos completos publicados em periódicos	86
8.3. Patentes e registros	87
Referência Bibliográficas.....	88

1. Introdução

Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) referem-se a compostos ou materiais químicos que apresentam um risco potencial ou real tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (Sellaoui *et al.*, 2023). Esses contaminantes, que ainda não possuem regulamentação específica em fontes de água potável, são frequentemente negligenciados em programas de monitoramento ambiental. Entre os CPEs, destacam-se substâncias como produtos farmacêuticos, cosméticos, drogas ilícitas e seus subprodutos degradados ou metabolizados parcialmente (Ivshina; Tyumina; Vikhareva, 2018; Moreno Ríos *et al.*, 2022; Noguera-Oviedo; Aga, 2016; Wilkinson *et al.*, 2022)

Os produtos farmacêuticos geram grande preocupação ambiental devido ao seu elevado consumo e à capacidade de alcançarem corpos d'água, como lagos, rios, córregos e aquíferos subterrâneos. Esses compostos podem ser detectados até mesmo na água potável, pois muitas vezes são apenas parcialmente removidos em estações de tratamento de água. Sua presença no ambiente aquático pode prejudicar organismos devido à sua bioatividade inerente e persistência ambiental (Ivshina; Tyumina; Vikhareva, 2018; Moreno Ríos *et al.*, 2022). Além disso, há relatos de que a poluição farmacêutica em rios em todo o mundo apresenta altas concentrações de antibióticos e outros produtos farmacêuticos (Wilkinson *et al.*, 2022).

Entre os antibióticos, o ciprofloxacino (CP) se destaca devido ao seu uso generalizado no tratamento de infecções em todo o mundo (Prutthiwanasan; Phechkrajang; Suntornsuk, 2016). O uso extensivo da CP levou à sua detecção frequente em recursos hídricos. Uma preocupação fundamental é que o corpo humano não absorve completamente a CP durante o tratamento; segundo Thai *et al.* (2023), a biodisponibilidade oral da CP varia de 70% a 80%. Isso significa que uma parte significativa desse medicamento pode ser excretada em efluentes domésticas e hospitalares (Thai; Salisbury; Zito, 2023). Várias tecnologias de remoção, incluindo biorremediação, oxidação avançada e processos de ozonização, foram exploradas para abordar o impacto ambiental da CP (da Silva Bruckmann *et al.*, 2024). No entanto, enfrentam limitações, como altos custos e

eficiência reduzida na eliminação do composto (Igwegbe *et al.*, 2021). Uma técnica com potencial notável para a remoção da CP é a adsorção, caracterizada por sua acessibilidade econômica, flexibilidade operacional e alta eficiência (Alessandretti *et al.*, 2021; Igwegbe *et al.*, 2021).

Para um processo de adsorção eficiente, a seleção de um adsorvente apropriado é crucial (De Azevedo *et al.*, 2023a). Nesse contexto, os biocarvões ativados emergiram como adsorventes altamente eficazes e sustentáveis para a remoção de CPEs (Alessandretti *et al.*, 2021; Igwegbe *et al.*, 2021), ganhando atenção significativa nas pesquisas sobre tratamento de efluentes.

Produzido por meio da conversão termoquímica da biomassa, o biocarvão é conhecido por seu baixo custo, eficiência e benefícios ambientais. Quando ativado, sua estrutura porosa única, grande área de superfície e estabilidade química tornam-no um material excepcional para adsorção. Modificações estruturais podem aprimorar ainda mais suas propriedades, permitindo que ele direcione e remova seletivamente contaminantes (Ai *et al.*, 2019; Qiu *et al.*, 2021; Tan *et al.*, 2017).

Entre as biomassas agroindustriais, aquelas derivadas da produção de azeite de oliva são particularmente notáveis. Essa biomassa rica em carbono está amplamente disponível, uma vez que a fabricação de azeite de oliva é uma atividade industrial e econômica importante em todo o mundo (Saleem *et al.*, 2019a).

Alguns estudos investigaram o uso de biocarvão produzido a partir de resíduos de oliva para a remoção de compostos farmacêuticos. El-Azazy *et al.* (2023) utilizaram biocarvão de poda de oliveiras, preparado em um forno mufla convencional, para adsorver fenotiazinas, como promazina e prometazina. O estudo constatou que esses biocarvões possuem uma área de superfície entre 21,1 e 53,1 m² g⁻¹ e demonstraram uma capacidade significativa para remover esses medicamentos (El-Azazy *et al.*, 2023). Semelhantemente, Al-Sareji *et al.* (2024) examinaram biocarvão derivado de sementes de oliva, também preparado em forno mufla convencional, para a adsorção de diclofenaco e CP. Esses biocarvões apresentaram uma alta área de superfície, variando de 395 a 945 m² mg g⁻¹, e mostraram uma eficácia interessante na adsorção desses

compostos farmacêuticos (de 256,41 mg g⁻¹ e 294,98 mg g⁻¹ para diclofenaco e ciprofloxacino, respectivamente) (Al-sareji *et al.*, 2024).

Em nosso estudo anterior (Rodrigues *et al.*, 2020), demonstramos a remoção da amoxicilina de soluções aquosas usando biocarvões ativados derivados da biomassa de oliva preparados por duas abordagens diferentes: forno mufla convencional e forno de micro-ondas. Os biocarvões ativados exibiram estruturas mesoporosas ricas em grupos oxigenados e tiveram altas áreas de superfície específicas de 1.742 e 1.436 m² g⁻¹, respectivamente. Eles também mostraram uma alta capacidade de remoção de antibióticos, com capacidades de adsorção de 237,02 mg g⁻¹ para o adsorvente preparado no forno mufla convencional e 166,96 mg g⁻¹ para o biocarvão preparado no forno de micro-ondas.

Embora a rota de produção utilizando o forno de micro-ondas resulte em biocarvão ativado com uma área de superfície e capacidades de adsorção ligeiramente inferiores às do produzido em um forno convencional, esse método possui um potencial significativo. Ele oferece a vantagem de produzir adsorventes em uma única etapa extremamente rápida (Thue *et al.*, 2020). Nesse processo, a carbonização, ativação e magnetização ocorrem simultaneamente em uma única etapa (De Azevedo *et al.*, 2023b; Yao *et al.*, 2020). A taxa de aquecimento rápido e o aquecimento volumétrico uniforme proporcionado pela pirólise assistida por micro-ondas aceleram as taxas de reação e aumentam a eficiência energética, tornando-se uma abordagem vantajosa para a produção de biocarvão ativado, incluindo biocarvões ativados magneticamente (El-Azazy *et al.*, 2023; Rodrigues *et al.*, 2020; Thue *et al.*, 2020).

Operacionalmente, o biocarvão ativado magneticamente oferece benefícios significativos em relação ao biocarvão ativado regular. Ele pode ser facilmente retirado do ambiente por um campo magnético, simplificando a recuperação e minimizando o risco de contaminação (De Azevedo *et al.*, 2023b). No entanto, apesar de nossos melhores esforços, não foram encontrados relatos na literatura sobre a produção de biocarvão ativado magneticamente a partir de biomassa de oliva, nem sobre sua aplicação na remoção do antibiótico ciprofloxacino.

Assim, este trabalho investiga o uso de biomassa de oliva para produzir nanocompósitos de biocarvão ativado magneticamente em uma única etapa, por meio de um método assistido por micro-ondas, para a adsorção do antibiótico ciprofloxacino. Este estudo emprega uma abordagem abrangente e multidimensional para entender completamente as propriedades físicas, químicas e estruturais dos adsorventes envolvidos. Além disso, inclui uma análise do efeito do pH na eficiência de adsorção, a aplicação de modelos cinéticos, a avaliação de isotermas de adsorção e uma avaliação dos parâmetros termodinâmicos para explorar a viabilidade e a natureza do processo. Com esses dados, foi possível elucidar o mecanismo de interação entre a CP e os biocarvões ativados magneticamente.

Por fim, destaca-se que o presente trabalho está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas, especificamente o ODS 6, "Água Limpa e Saneamento", que visa melhorar a qualidade global da água; o ODS 14, "Vida na Água"; e o ODS 15, "Vida Terrestre", ao abordar os impactos prejudiciais de contaminantes nos ecossistemas aquáticos e terrestres, promovendo a preservação da biodiversidade e incentivando o uso sustentável dos recursos naturais.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Produzir biocarvões ativados magnéticos a base de biomassa de oliva, cloreto de zinco e cloreto de níquel em uma única etapa de pirolise e avaliar a adsorção de ciprofloxacino no meio aquoso.

3.2. Objetivos Específicos

- Adequar um micro-ondas convencional para a preparação de materiais a base de carbono;
- Verificar a influência do percentual de agente ativante, ZnCl_2 e/ou NiCl_2 na produção dos biocarvões ativados;
- Verificar a viabilidade de realização de carbonização de uma única etapa utilizando forno micro-ondas;
- Avaliar a influência dos parâmetros processuais na morfologia, características físico-químicas e estruturais, e propriedades magnéticas dos biocarvões preparados;
- Realizar estudos de adsorção em batelada utilizando os BOMs obtidos para adsorção do antibiótico CP; verificando a influência de fatores críticos como pH, tempo de contato e temperatura na eficiência do processo de adsorção.
- Determinar as curvas cinéticas de adsorção do fármaco, ajustando os resultados experimentais a modelos teóricos;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção; ajustando os dados experimentais a modelos teóricos;
- Verificar a influência da temperatura no processo de adsorção, correlacionando-as com os estudos termodinâmicos;
- Propor um mecanismo de interação entre o ciprofloxacino e os biocarvões magnéticos derivados de biomassa de oliva; e

- Verificar a eficiência dos adsorventes preparados no tratamento de efluentes hospitalar sintético contendo diferentes contaminantes.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Legislação referente a contaminação

Os desastres ambientais recentes nos setores de energia e mineração no Brasil, associados à emissão de poluentes tóxicos no meio ambiente, combinados ao aumento da demanda por água potável e ao crescimento populacional, representam um desafio crítico para a engenharia ambiental. Esse cenário exige o desenvolvimento e a implementação de tecnologias e estratégias inovadoras para a mitigação de poluentes e para a gestão sustentável de recursos hídricos, visando minimizar os impactos à saúde pública e assegurar a sustentabilidade ambiental (Thompson *et al.*, 2020).

No Brasil, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece concentrações máximas permitidas para metais tóxicos, como cádmio, arsênio, cromo, chumbo, cobre, zinco, manganês, mercúrio, entre outros, que podem ser encontrados em corpos hídricos (Brasil, 2005). A Resolução CONAMA 430/2011 complementa essa norma ao estabelecer limites para a concentração de determinados compostos orgânicos e inorgânicos no lançamento de efluentes em corpos hídricos (Brasil, 2011). No entanto, a regulamentação legal desses parâmetros se torna ineficaz, devido ao constante aumento de compostos registrados no CAS-REGISTRY e à falta de atualização da legislação brasileira. Em comparação com os países desenvolvidos, os países em desenvolvimento geralmente carecem de estudos adequados sobre questões relacionadas aos compostos presentes nos corpos hídricos (Brito; Dos Anjos; Dos Santos, 2023)

Embora a legislação brasileira ainda não inclua programas específicos para o monitoramento de contaminantes de preocupação emergente, é recomendável implementar o acompanhamento dessas substâncias em águas superficiais e efluentes, com o objetivo de preservar a qualidade da água e garantir a integridade ambiental (Starling; Amorim; Leão, 2019).

3.2. Contaminantes de preocupação emergente

Os contaminantes de preocupação emergentes (CPEs), em sua maioria de origem antropogênica, incluem uma ampla gama de compostos orgânicos, como defensivos agrícolas, produtos de cuidado e higiene pessoal, surfactantes e seus resíduos, plastificantes e subprodutos de indústrias petroquímicas, aditivos industriais variados, esteroides, hormônios e produtos farmacêuticos (Vasanth Raman *et al.*, 2023). Muitos desses CPEs são detectados nas descargas finais de estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos, evidenciando limitações na eficiência dos sistemas de tratamento atualmente em uso (Đurišić-Mladenović *et al.*, 2024).

A presença desse grupo de contaminantes nas estações de tratamento de efluentes domésticos (ETE) pode ser atribuída à introdução dessas substâncias via escoamento superficial, ao descarte inadequado de efluentes industriais e às deficiências dos próprios sistemas das ETE (Sambaza; Naicker, 2023). Esse cenário é alarmante, considerando a recalcitrância potencial desses compostos e seus efeitos toxicológicos sobre organismos vivos (Sambaza; Naicker, 2023)

Entre os CPEs, os compostos farmacêuticos – incluindo analgésicos, antibióticos, diuréticos, anti-inflamatórios, antineoplásicos, antivirais, antidepressivos, entre outros – merecem destaque devido à sua diversidade e elevado consumo (Marcu *et al.*, 2023). O uso disseminado desses compostos resulta na presença de metabólitos que, por meio da excreção via urina e fezes, acabam nas estações de tratamento de esgoto, onde são tratados juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos dos efluentes (Wang; Xu; Dong, 2024). Contudo, diversos estudos relatam que a remoção desses fármacos durante os tratamentos convencionais é frequentemente incompleta (Đurišić-Mladenović *et al.*, 2024).

Além da forma primária, múltiplas variações desses compostos farmacêuticos também são encontradas em corpos hídricos devido à degradação parcial causada por fatores como temperatura, exposição à radiação ultravioleta (UV) e pH. Em alguns casos, esses derivados podem ser ainda mais

prejudiciais do que o composto original (Lu *et al.*, 2024), demandando atenção especial quanto à sua persistência ambiental.

3.2.1. Antibióticos

Os antibióticos têm sido utilizados rotineiramente para garantir a saúde humana e animal. Desde a descoberta da penicilina para o combate a infecções bacterianas, um número crescente de antibióticos foi rapidamente desenvolvido para o tratamento de diversas infecções (Lu *et al.*, 2024).

Atualmente, a produção de antibióticos em laboratórios se destaca, devido à ampla difusão das técnicas de síntese. No entanto, esses compostos também podem ser obtidos de forma natural, por fermentação, ou por vias sintéticas e semissintéticas, podendo exercer ação bactericida ou bacteriostática, ou seja, ser capazes de eliminar fungos e bactérias ou inibir sua proliferação (Canabal; González-Bello, 2024).

Estima-se que, até 2030, o consumo global de antibióticos ultrapassará 104.000 toneladas, sendo aproximadamente um terço desse total destinado ao uso humano (Pires *et al.*, 2024). Entre os antibióticos consumidos, estima-se que entre 50% e 80% sejam excretados por meio de fezes e urina, resultando na presença tanto do princípio ativo quanto de seus metabólitos nas estações de tratamento de esgoto doméstico e, eventualmente, nos corpos d'água (Kümmerer *et al.*, 2019).

A presença de antibióticos em corpos d'água é reconhecida como um problema emergente, devido aos potenciais efeitos adversos desses compostos sobre a vida aquática e humana (Singh *et al.*, 2019). Estudos indicam que antibióticos podem ter efeitos tóxicos sobre a estrutura microbiana, o crescimento, a respiração e a atividade enzimática de microrganismos aquáticos, incluindo algas e peixes (Menz; Olsson; Kümmerer, 2019; Qiu *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). A exposição prolongada a baixas doses de antibióticos nos ambientes aquáticos exerce uma pressão seletiva sobre os organismos desses ecossistemas, contribuindo para o desenvolvimento de bactérias e genes resistentes a antibióticos (Cheng *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta alguns casos de antibióticos detectados em meios hídricos em diferentes países.

Tabela 1 - Concentrações de antibióticos nos meios hídricos.

Antibiótico	Concentração (ng.L ⁻¹)	Meio hídrico	País	Ref.
Amoxicilina	765,9	Água superficial	China	(Wang; Xu; Dong, 2024)
Amoxicilina	300,00	Água superficial	Índia	(Rathinavelu <i>et al.</i> , 2024)
Amoxicilina	287,50	Água superficial (Macacos)	Brasil	(Monteiro <i>et al.</i> , 2017)
Amoxicilina	38,00	Água superficial (Paraíba do Sul)	Brasil	(Monteiro <i>et al.</i> , 2017)
Cefalexina	575,50	Água superficial (Macacos)	Brasil	(Monteiro <i>et al.</i> , 2017)
Ciprofloxacino	2378,00	Água superficial	Brasil	(Wei <i>et al.</i> , 2023)
Ciprofloxacino	4230,00	Água superficial	Finlândia	(Wei <i>et al.</i> , 2023)
Ciprofloxacino	1168,00	Água superficial	Gana	(Azanu <i>et al.</i> , 2018a)
Ciprofloxacino	591,30	Água superficial	China	(Wang; Xu; Dong, 2024)
Ciprofloxacino	191,00	Água superficial	Espanha	(Lekunberri <i>et al.</i> , 2017a)
Ciprofloxacino	25,70	Água superficial	Hong Kong	(Deng; Li; Ying, 2018a)
Ciprofloxacino	22,27	Água superficial	Ira	(Mirzaei <i>et al.</i> , 2019a)
Ofloxacina	1930,00	Água superficial	China	(Wang; Xu; Dong, 2024)
Ofloxacina	186,00	Água superficial	Espanha	(Lekunberri <i>et al.</i> , 2017a)
Ofloxacina	75,50	Água superficial	Hong Kong	(Deng; Li; Ying, 2018b)
Sulfametoxazol	2861,00	Água superficial	Gana	(Azanu <i>et al.</i> , 2018a)
Sulfametoxazol	2580,00	Água superficial	China	(Wang; Xu; Dong, 2024)
Sulfametoxazol	105,00	Água superficial (Queimados)	Brasil	(Monteiro <i>et al.</i> , 2017)
Sulfametoxazol	81,13	Água superficial	China	(Xu <i>et al.</i> , 2018)
Sulfametoxazol	60,30	Água superficial (Macacos)	Brasil	(Monteiro <i>et al.</i> , 2017)

Sulfametoxazol	29,90	Água superficial	Hong Kong	(Deng; Li; Ying, 2018b)
Tetraciclina	31,50	Água superficial	Hong Kong	(Deng; Li; Ying, 2018b)
Tetraciclina	39,02	Água superficial	China	(Xu <i>et al.</i> , 2018)
Tetraciclina	30,00	Água superficial	Gana	(Azanu <i>et al.</i> , 2018a)
Trimetoprim	820,00	Água superficial	Gana	(Azanu <i>et al.</i> , 2018a)
Trimetoprim	515,40	Água superficial	China	(Wang; Xu; Dong, 2024)
Trimetoprim	95,80	Mar	China	(Du <i>et al.</i> , 2017)
Trimetoprim	76,60	Água superficial	China	(Xu <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Autor.

Dentre os diversos antibióticos disponíveis, a CP recebe atenção especial devido a ampla utilização e consequente detecção em águas superficiais (Azanu *et al.*, 2018b; Deng; Li; Ying, 2018a; Lekunberri *et al.*, 2017b; Mirzaei *et al.*, 2019b; Wei *et al.*, 2023).

3.2.2. Ciprofloxacino

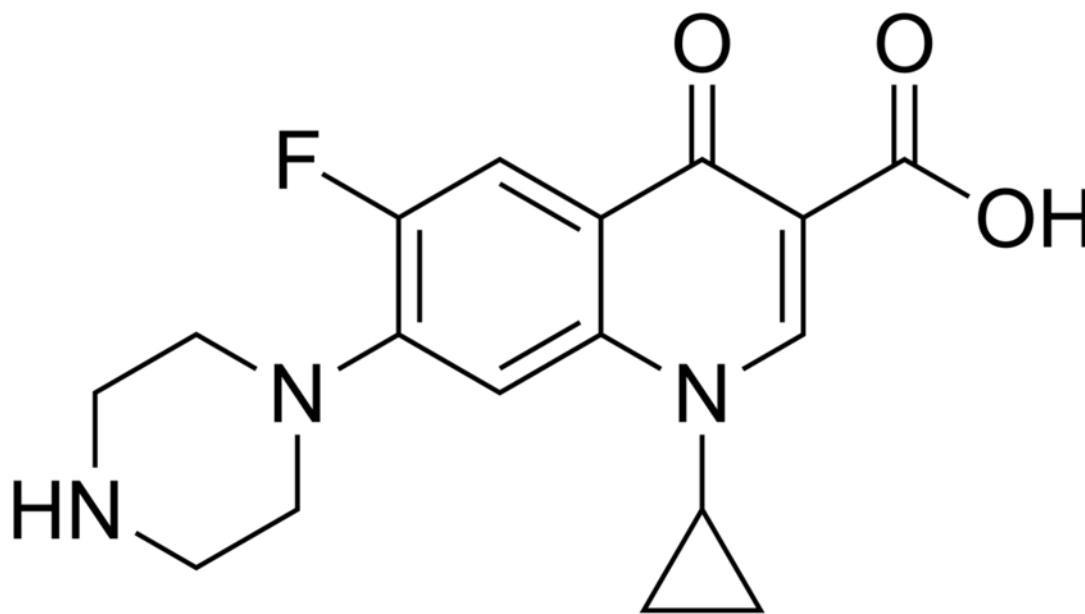
O CP, também conhecido como ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-il-1H-quinolina-3-carboxílico, é um antibiótico sintético amplamente reconhecido por sua eficácia no combate a infecções bacterianas. Classificado como uma fluorquinolona de terceira geração, apresenta uma configuração quase planar, com dimensões aproximadas de 13,5 Å x 3 Å x 7,4 Å, além de ser altamente solúvel em água, com uma solubilidade de $1,15 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$ (Baroni *et al.*, 2024).

Sua estrutura química, demonstrada na

Figura 1, é composta por um esqueleto bicíclico aromático, contendo grupos funcionais com características ácidas e básicas. Entre eles, destacam-se o grupo carboxílico ácido ($\text{pK}_a = 6,09$) e o grupo piperazinil básico ($\text{pK}_a = 8,74$).

O ponto isoelétrico do ciprofloxacino ocorre em pH 7,04, momento em que a molécula possui cargas positivas e negativas em equilíbrio, configurando um estado zwitteriônico.

Figura 1 - Fórmula molecular do ciprofloxacino.



Fonte: (Sheikhmohammadi; Asgari; Hashemzadeh, 2023)

Com fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ e massa molar de $331,347 \text{ g mol}^{-1}$, o ciprofloxacino é comercializado sob os nomes Ciloxan, Cipro e Neofloxin. Reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um medicamento essencial, destaca-se por sua ampla atividade antimicrobiana, com poder de ativação que pode ser até oito vezes maior em relação a outros antibióticos (Sheikhmohammadi; Asgari; Hashemzadeh, 2023). O CP é eficaz contra bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, sendo amplamente utilizado no tratamento de tuberculose, infecções urinárias, infecções de pele e doenças sexualmente transmissíveis. Sua versatilidade e elevado espectro de ação antimicrobiana o tornam uma ferramenta indispensável no combate a infecções bacterianas graves (Akash *et al.*, 2022).

Esse composto pode alcançar ambientes aquáticos tanto pelo metabolismo incompleto no organismo humano quanto pela liberação de

efluentes provenientes da produção de medicamentos. Nas últimas décadas, a presença significativa de CP no meio ambiente tem gerado preocupações sobre os potenciais impactos adversos à saúde humana. Resíduos de CP já foram identificados em águas superficiais, efluentes domésticos e hospitalares, entre outros, e continuam sendo detectados até os dias atuais (Wang; Xu; Dong, 2024).

As características físico-químicas e os processos específicos de cada composto (solubilidade, sorção, degradação ou transformações), bem como fatores ambientais (vulnerabilidade do aquífero, o tempo de residência da água subterrânea, o pH e as condições redox) determinam a presença e permanência de antibióticos no ambiente. Devido a essa complexidade, o destino e a distribuição dos antibióticos na água subterrânea ainda são pouco compreendidos (Khan; Saha; Halder, 2024).

Além disso, o consumo excessivo de CP está associado a distúrbios neurológicos, infecções, alergias, danos a órgãos internos, sangramento gastrointestinal e neutropenia. Em estações de tratamento de esgoto, hospitais, córregos, clínicas não ambientais e até mesmo em sistemas de água domésticos, o CP tornou-se amplamente disseminado, representando um risco significativo ao meio ambiente e à saúde humana (Wei *et al.*, 2023).

3.3. Processo de adsorção

A adsorção é o processo de retenção de uma espécie adsorvível (adsorvato ou adsorbato) na superfície de um sólido ou líquido. A espécie adsorvível encontra-se em uma fase fluida, podendo ser um soluto dissolvido em um solvente ou um gás (Y. He *et al.*, 2024).

Para fins de tese, será considerado o adsorvente como uma fase sólida e o adsorvato como um soluto dissolvido em um solvente, geralmente água. Quando a espécie adsorvível penetra no interior do adsorvente, o processo é denominado absorção. Em algumas situações, é difícil diferenciar adsorção de absorção, sendo mais apropriado utilizar o termo sorção, que engloba ambos os processos: Sorção = Adsorção + Absorção (Lima *et al.*, 2021a).

Portanto, o termo adsorvente pode ser igualmente referido como sorvente, e o adsorbato pode ser denominado sorbato. Diversos materiais são utilizados como adsorventes, incluindo sílica, carvão ativado, biocarvão e biocarvão ativado, alumina, nanotubos de carbono, grafeno e sua família, resinas poliméricas e argilas (Díaz *et al.*, 2024; Rathinavelu *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2024).

Quando o adsorvente é uma biomassa inativa (como algas mortas, fungos, resíduos agrícolas, cascas de frutas, sementes, serragem de madeira, talos de plantas etc.), é denominado biossorvente. Entretanto, se a biomassa estiver ativa (viva), o processo de retenção da espécie é chamado de bioacumulação, que não deve ser confundido com biossorção (MAHLANGU *et al.*, 2024).

A adsorção pode ser física (fisisorção) ou química (quimissorção). Ambas as formas podem ser reversíveis ou irreversíveis. Contrariando a literatura mais antiga, a quimissorção não implica necessariamente adsorção irreversível, assim como a fisisorção não implica adsorção reversível; essas são concepções equivocadas amplamente difundidas na literatura sobre adsorção.

Normalmente, a adsorção de moléculas orgânicas em adsorventes à base de carbono é classificada como fisisorção, enquanto a adsorção de espécies inorgânicas, como metais pesados, é geralmente classificada como quimissorção (Lima *et al.*, 2021a). Tais características serão melhores discutidas nas próximas seções.

3.4. Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção determinam as relações de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida com a concentração das partículas do adsorvente a uma determinada temperatura. Esses modelos são usados para determinar a quantidade (mg) de adsorbato removido da fase líquida por unidade de massa de adsorvente (g) (De Oliveira Carvalho *et al.*, 2019a). Vários modelos de equilíbrio são usualmente empregados para a execução do

projeto experimental de um sistema de adsorção, como as equações de Freundlich, Langmuir e Liu.

3.4.1. Modelo de isoterma de Langmuir

De acordo com a teoria de Langmuir, o processo de adsorção em uma superfície sólida é descrito por um princípio cinético. Nesse contexto, moléculas bombardeiam continuamente a superfície, enquanto ocorre simultaneamente a dessorção ou evaporação dessas moléculas, resultando em um equilíbrio dinâmico no qual a taxa líquida de acumulação na superfície é nula (Langmuir, 1916).

O modelo isotérmico de Langmuir assume que a adsorção é homogênea, na qual a energia de ativação da sorção e as entalpias constantes são possuídas por cada molécula. Todos os sítios devem ter igual afinidade com o adsorvido, bem como nenhuma transmigração de adsorvido no plano da superfície (Kundu; Gupta, 2006).

O modelo de Langmuir é usualmente utilizado para quantificar e contrastar o desempenho em diversos bioadsorventes, e está baseado na premissa de que a adsorção ocorre em monocamada, em um número finito (fixo) de sítio, idênticos e equivalentes, sem interação lateral das moléculas que são adsorvidas.

Tal modelo é matematicamente descrito como (Eq. 1);

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), e C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}).

3.4.2. Modelo de isoterma de Freundlich

Diferentemente do modelo isotérmico de Langmuir, o modelo de Freundlich não se restringe à formação de monocamada na qual é possível sua aplicação à adsorção de multicamadas (Freundlich, 1906). Nesse modelo isotérmico, o calor de adsorção e as afinidades não precisam ser uniformemente distribuídos na superfície heterogênea. A expressão do modelo isotérmico de Freundlich define a heterogeneidade da superfície, bem como a distribuição exponencial dos locais ativos e das energias dos locais ativos (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

O modelo de Freundlich define que a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios (cada um tendo energia de ligação), sendo que os locais de ligação mais fortes são ocupados primeiro, até que a energia de adsorção diminua exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção. Esse modelo é matematicamente descrito como (Eq. 2);

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$], C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

3.4.3. Modelo de isoterma de Liu

O modelo isotérmico Liu é a combinação dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, mas descarta a suposição de que a adsorção ocorre de forma infinita do modelo de Freundlich e a de monocamada do modelo de Langmuir (Liu *et al.*, 2003). Por sua vez, o modelo de Liu prediz que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia, apresentando sítios ativos

preferidos pelas moléculas de adsorvente para ocupação (De Oliveira Carvalho et al., 2019a). O modelo é matematicamente descrito como (Eq. 3);

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_g}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_g}} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde K_g é a constante de equilíbrio de adsorção de Liu, n_g é o expoente de Liu (adimensional) e Q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

3.5. Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção é usada na determinação do tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato nos adsorventes, ou seja, quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com uma fase fluida que contém o componente que sofre adsorção, a concentração do adsorvato diminui com o tempo até que a estabilidade seja atingida. Para a determinação do comportamento cinético da adsorção é necessário o conhecimento da variação da sua velocidade à medida que ela progride. Para a cinética de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de ordem Fracionária de Avrami são usualmente aplicados.

3.5.1. Equação de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi introduzida na literatura por Lagergren (Zhang *et al.*, 2010), sendo utilizada para descrever o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Entretanto, a forma mais utilizada, é descrita pela expressão (Eq. 4);

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 4})$$

onde, k_f é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}) e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$; e $q_t = q_t$ em $t = t$; origina equação;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{Eq. 5})$$

Após rearranjar essa equação numa forma não linear, a equação cinética de pseudo-primeira ordem torna-se;

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (\text{Eq. 6})$$

3.5.2. Equação de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção do adsorvente e relata que capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente. Seu modelo é matematicamente descrito por (Eq. 7);

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

onde, k_s é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato

adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}). A integração nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$; e $q_t = q_e$ em $t = t$ origina a equação (Eq. 8);

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_s \cdot q_e \cdot t)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Então, a taxa inicial de adsorção pode ser obtida quando t se aproxima de zero, gerando a equação a seguir (Eq. 9);

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

onde, h_o é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

3.5.3. Modelo de ordem Fracionária de Avrami

Por mais que os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sejam usados na maioria dos estudos de adsorção, ainda são necessários modelos que determinem os parâmetros cinéticos em sistemas contendo modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial, tempo de adsorção e determinações de cinéticas, contendo ordens de adsorção fracionárias. Para tanto, foi proposto uma equação alternativa de ordem fracionária, na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica. Seu modelo é matematicamente descrito por (Eq. 10);

$$\alpha = 1 - \exp[(-k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção. Substituindo o valor de α na Equação (10), a equação de cinética de Avrami pode ser expressa através de (Eq. 11);

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- (k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}} \right] \right\} \quad (\text{Eq. 11})$$

3.6. Estudo Termodinâmicos

A partir do estudo termodinâmicos do processo de adsorção é possível obter informações essenciais sobre a interação entre o adsorvato - adsorvente. A energia livre de Gibbs (ΔG° , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), a variação da entalpia (ΔH° , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) e a variação da entropia (ΔS° , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) podem ser obtidas através das equações 12, 13 e 14 (Machado *et al.*, 2011).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Eq.12})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (\text{Eq.13})$$

A combinação das equações 12 e 13 resulta na equação 14, a equação de Van't Hoff.

$$\ln(k) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq.14})$$

onde, R é a constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T a temperatura absoluta em Kelvin e K a constante de equilíbrio proveniente da isoterma de adsorção (diferentes constantes de equilíbrio são obtidas a partir de diferentes modelos de isotermas). Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser obtidos a partir da inclinação e interceptação da reta resultante do gráfico de relação de $\ln(K)$ versus $1/T$ (Machado *et al.*, 2011).

A partir da definição dos parâmetros termodinâmicos pode-se definir se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, conhecer a espontaneidade do sistema e saber se a adsorção vai ocorrer com absorção ou liberação de energia (Machado *et al.*, 2016). Ainda, processos nos quais os valores de ΔH° estão entre 0,4 e 80 kJ.mol⁻¹ caracterizam-se como processos de adsorção física, como as interações do tipo van der Waals. Quando ΔH° possui valores entre 200 e 800 kJ.mol⁻¹, são indicativos de adsorção química (Lima *et al.*, 2021a). Um valor de ΔH° positivo indica que o processo é endotérmico, ou seja, ocorre mediante absorção de energia. Quando ΔH° assume valores negativos o processo é exotérmico, ou seja, com liberação de energia (Machado *et al.*, 2011).

Os valores de ΔG° determinam se o processo é ou não é espontâneo. Quando ΔG° é negativo o processo é espontâneo, indicando que o adsorvato tem alta afinidade com o adsorvente, resultando em alta capacidade de adsorção. Valores negativos de ΔS° indicam que a aleatoriedade da superfície adsorvato-adsorvente está diminuindo porque existe interação entre adsorvato e adsorvente (Machado *et al.*, 2011). A Tabela 2 apresenta diferentes tipos de interações, bem com a magnitude das energias envolvidas

Tabela 2 - Diferença tipos de interações e suas energias.

Tipo de Interação	Magnitude de Energia (kJ.mol ⁻¹)
Ligação covalente	200–800 ¹
Ligação iônica com formação de um cristal	200–400 ¹
Atração eletrostática	30–80 ²
Íon-dipolo	5–60 ²
Dipolo-dipolo	0,5–15 ²
Dipolo induzido por íon	0,4–4 ²
Dispersão	4–40 ²
Ligação de hidrogênio	4–60 ²

Fonte: (Lima *et al.*, 2021a)

3.7. Adsorventes

A escolha do adsorvente para a realização do processo de adsorção é de extrema importância, pois a eficiência do processo está diretamente ligada as propriedades de textura do material, bem como as suas interações com o adsorvato. Adsorventes que apresentem elevada resistência mecânica e inércia química, insolubilidade, elevada capacidade de adsorção e elevada disponibilidade são extremamente desejados (Jeguirim *et al.*, 2018).

Muitos materiais são utilizados como adsorventes para remoção de contaminantes de efluentes, tais como argilas, sílicas gel, polímeros, r(Sophia A. & Lima, 2018)e carvão ativado (Sophia A.; Lima, 2018). Todavia, o carvão ativo é o adsorvente mais utilizado no setor industrial, pois apresenta elevada taxa de remoção de contaminantes em plantas de estações de tratamento de efluentes industriais. Aliado a isso, o CA possui um amplo espectro de remoção de contaminantes, tornando-o eficiente para adsorção de diferentes compostos presentes em soluções aquosas (Korzh; Smolin; Klymenko, 2016).

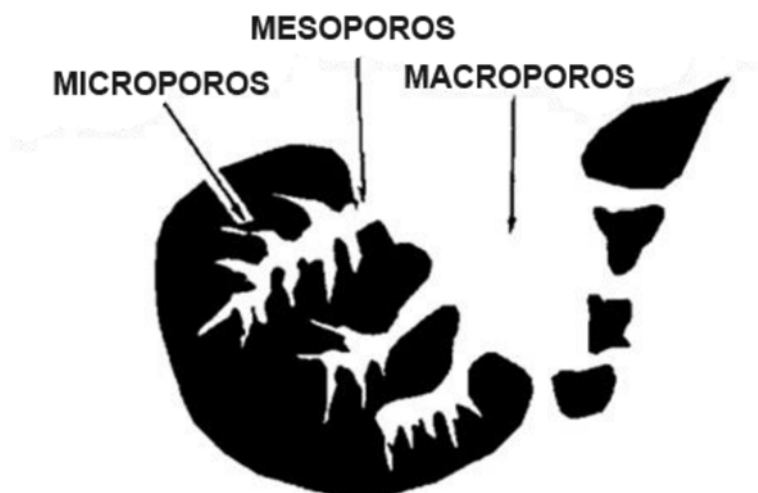
3.7.1. Carvão ativado

O Carvão ativado (CA) é uma forma processada de carbono que possui grande quantidade de poros, que proporcionam ao material uma elevada área superficial (Tareq; Akter; Azam, 2019). Esse material tem sido utilizado como adsorventes desde a era pré-histórica, e atualmente é usado em um campo muito mais amplo do nosso cotidiano, que vai desde a fabricação de bens de consumo até a sua utilização como adsorvente no tratamento de efluentes.

Para suas aplicações predominantes como adsorventes, a sua estrutura de poros é a propriedade mais importante a ser controlada (Inagaki; Kang, 2014). Para desenvolvimento de poros, oxidação parcial de materiais carbonizados sob condição controladas, processo denominado de 'ativação', geralmente é realizada (Inagaki; Kang, 2014). A ativação, que pode ser realizada via processos físico, químico ou físico-químico, produz uma grande quantidade de poros assemelhando-se a uma rede porosa relativamente grande que fornece acesso à área interna da superfície por difusão (Saleem *et al.*, 2019b).

A porosidade pode ser classificada segundo o seu tamanho em macro, meso e microporo, sendo convencionados pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Poros com diâmetros maiores que 50 nm denominam-se macroporos, diâmetros entre 2 nm e 50 nm são denominados mesoporos e diâmetros menores que 2 nm recebem o nome de microporos (Feiqiang *et al.*, 2018). A Figura 2 apresenta um esquema ilustrativo de uma estrutura de CA.

Figura 2 - Esquema ilustrativo de um carvão ativo



Fonte: Autor.

A presença de porosidade na estrutura de todos os CA é evidente. Entretanto, a proporção dessa porosidade é variável, sendo influenciada diretamente pela escolha do material precursor e da técnica utilizada para ativação do mesmo.

A superfície do CA é predominantemente hidrofóbica (Yang; Hsiao; Chang, 2016) porém, pode conter grupos funcionais polares de acordo com o processo de ativação. Tais grupos funcionais possuem heteroátomos, principalmente oxigênio e ainda nitrogênio, cloro e enxofre, que aumentam a polaridade da superfície do adsorvente (De Oliveira Carvalho et al., 2019a).

O carvão ativado (CA) é geralmente encontrado em duas formas principais: granular ou em pó. Ambas as apresentações podem ser utilizadas de maneira eficaz para a remoção de contaminantes. Porém, a utilização do CA em pó é superior comparada à sua forma granular, devido à sua velocidade de adsorção, relacionada a maior área de contato entre o adsorvente e adsorvato (Darweesh; Ahmed, 2017).

De acordo com o relatório “Previsão do mercado de carvão ativado para 2028 – Análise global por tipo e aplicação”, publicado pela *ResearchAndMarkets.com*, o mercado global de carvão ativado deverá crescer

de US\$ 3,85 bilhões em 2022 para US\$ 6,08 bilhões em 2028, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 8,2% de 2023 a 2028. O mercado é segmentado por tipo (granular/extrudado, em pó, favo de mel, impregnado e reativado) e aplicação (tratamento de água, gás e ar, automotivo, catalisador, produtos químicos, alimentos e bebidas, mineração, produtos farmacêuticos e outros). Em 2022, o carvão ativado em pó liderou a participação de mercado, enquanto o segmento granular/extrudado é projetado para registrar o maior crescimento até 2028. No que se refere à aplicação, o tratamento de água foi o principal motor do mercado em 2022, mas o segmento de gás e ar deve apresentar o maior crescimento no período de previsão. Regionalmente, a Ásia-Pacífico foi a principal região em 2022, destacando-se pela forte contribuição de China e Índia. A China, em particular, apresentou um aumento expressivo na participação global de vendas de produtos químicos, passando de 28,3% em 2011 para 43,0% em 2021, segundo o Conselho Europeu da Indústria Química. (Global activated carbon market report 2023: Sector is expected to reach \$6 bn by 2028, 2024)

3.7.1. Biocarvão ativado

A crescente demanda por carvão ativado (CA) nos últimos anos tem impulsionado o interesse na investigação de métodos de produção mais sustentáveis e econômicos. Nesse contexto, destaca-se a obtenção do biocarvão ativado a partir de resíduos agroindustriais. Essas biomassas lignocelulósicas oferecem vantagens significativas, como ampla disponibilidade, baixo custo e renovabilidade, o que simplifica o processo produtivo (DÍAZ et al., 2024).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais promove a redução de custos operacionais, diminui a necessidade de descarte de resíduos e mitiga os impactos ambientais. Essas vantagens posicionam o biocarvão como uma alternativa sustentável e promissora. Nesse contexto, diversas pesquisas têm se concentrado em aprimorar o uso de materiais lignocelulósicos na produção de carvão ativado, visando aumentar a eficiência do processo e reduzir os custos

de produção. Esse enfoque contribui para o desenvolvimento de soluções mais econômicas e ambientalmente responsáveis para o setor industrial (Díaz *et al.*, 2024; González-García, 2018; Wang *et al.*, 2024)

3.8. Processos de produção de biocarvão ativado

3.8.1. Processos de carbonização/pirólise

Atualmente existem diferentes rotas de pirolise do material precursor como parte do processo da produção do biocarvão. Particularmente interessantes são aquelas rotas que utilizam forno convencional ou assistidas por micro-ondas.

3.7.1.1. Forno convencional

A utilização de forno convencional (por exemplo, aquecimento elétrico, de vapor e de gás de combustão), a fonte de calor externa aquece a partícula da parte externa para o centro da partícula através de mecanismos de convecção, condução e radiação resultando em aquecimento da superfície do leito e distribuição da temperatura desuniforme na partícula, gerando um gradiente de temperatura da superfície quente para o interior da partícula (Kumar N *et al.*, 2020)

A redução da influência do gradiente térmico através da diminuição da partícula, forma da partícula e teor de umidade do material precursor são benéficos para obter uma uniformidade de pirolise do material precursor (Cunha *et al.*, 2018). Entretanto, para evitar o gradiente térmico alguns artifícios são utilizados tais como: a redução de tamanho da partícula, secagem previa da partícula e uma taxa de aquecimento mais lenta para melhor uniformidade na pirolise da partícula. Porém, a utilização desses artifícios resulta em um alto consumo de energia, elevando o custo total da produção dos carvões ativados.

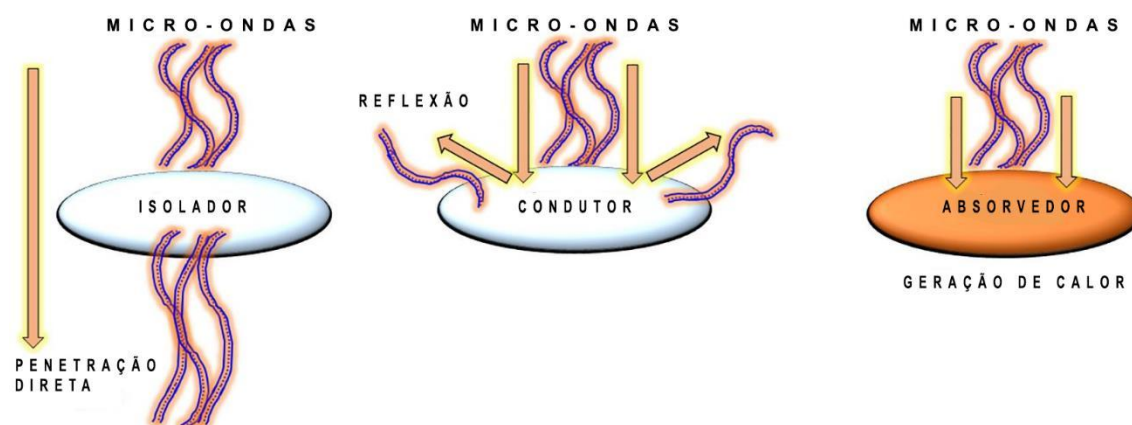
A rota assistida pelo forno convencional pode apresentar algumas desvantagens tais como: elevado gradiente térmico no interior da partícula, deposição de carbono e obstrução da rede micro porosa devido a formação de alcatrão e a impregnação do mesmo no material a ser carbonizado/pirolisado. Isso pode ser evitado utilizando reatores verticais ou inclinados possibilitando, assim, o escoamento do alcatrão (Ao *et al.*, 2018).

3.7.1.2. Rotas assistidas por micro-ondas

Micro-ondas é uma forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda que variam de 1 m a 1 mm com frequências entre 0,3 e 300 GHz. Esses comprimentos de onda são regulados para fins industriais, científicos e médicos, a fim de evitar interferências. As frequências disponíveis de 0,915 GHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz e 24,124 GHz são basicamente para uso industrial, porém, para fins domésticos geralmente são usados 0,915 GHz e 2,45 GHz. Os comprimentos de onda correspondentes usados no aquecimento doméstico de micro-ondas são de 12 ou 33 cm, fornecendo aquecimento altamente eficiente e menos penetrante.

Em geral, a radiação na faixa de micro-ondas interage de maneira diferente com as três classes de materiais: i) o isolante (que permite a penetração direta do micro-ondas sem causar perdas da radiação), ii) o condutor (que bloqueia e reflete as ondas), e iii) o absorvedor ou “dielétrico” (que absorve o micro-ondas e o converte em energia térmica). A Figura 2 ilustra a interação de micro-ondas com diferentes tipos de materiais.

Figura 3 - interação das micro-ondas com diferentes materiais



Fonte: adaptado (Foong *et al.*, 2020)

A utilização de rotas assistidas por micro-ondas para síntese – preparação de diversos materiais tem atraído atenção de pesquisadores, pois são extremamente rápidas quando comparada as rotas convencionais. Na produção de CA, a redução no tempo de pirólise ocorre devido às micro-ondas fornecerem energia para as partículas de carbono, convertendo-as em calor dentro das próprias partículas por rotação dipolo e condução iônica (He, M. *et al.*, 2024).

A carbonização desenvolvida utilizando micro-ondas ocorre do centro da partícula em direção a camada superficial, de modo que os voláteis primários produzidos no núcleo da estrutura se difundem na região de temperatura mais baixa. Juntamente com o escape de produtos voláteis, pode ocorrer a formação de macro poros desobstruídos, favorecendo o desenvolvimento de estrutura porosa. A produção de alcatrão é geralmente menor quando comparada as rotas convencionais, pois a volatilização de gases leves (como metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono), compostos oxigenados (ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e fenóis), hidrocarbonetos aromáticos (como benzeno e tolueno) e, dependendo do conteúdo da biomassa, compostos nitrogenados e sulfurados (como amônia e sulfeto de hidrogênio) é favorecida por taxas de aquecimento rápidas e tratamento térmico mais uniforme (He, M. *et al.*, 2024).

3.8.2. Processos de ativação

3.8.2.1. Processo de ativação física

A ativação física do material precursor carbonizado é realizada através da oxidação do biocarvão mediante um fluxo de gás oxidante. Para esse processo duas etapas significativas devem ser consideradas, a carbonização e posteriormente a oxidação utilizando gases oxidantes (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018).

Na carbonização, a decomposição térmica do material em elevadas temperaturas em um intervalo de tempo, resulta na liberação de gases como oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4), devido a decomposição da matéria orgânica do material precursor.

Entretanto, a necessidade de inserir o biocarvão sob um fluxo de gás oxidante, como: vapor de água, CO_2 ou misturas de gases em elevadas temperaturas, é de extrema importância, pois, de fato ocorre a penetração do agente oxidante na estrutura do material. A penetração do agente oxidante no biocarvão resulta na volatilização dos hidrocarbonetos depositados na etapa da carbonização, resultando na formação de uma estrutura porosa (Awad *et al.*, 2020).

Além disso, heteroátomos podem ser ligados covalentemente à estrutura do carvão ativado (CA) durante o processo de ativação, como, por exemplo, oxigênio, hidrogênio, enxofre e fósforo provenientes de agentes oxidantes químicos.

4.8.2.2. Processo de ativação química

A ativação química consiste na impregnação de um agente ativante (desidratante) no material precursor e posteriormente a carbonização em elevadas temperaturas. Diferentes produtos químicos são utilizados como

agente ativantes como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto férrico (FeCl_3), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K_2CO_3) e cloreto de zinco (ZnCl_2) (Sophia A.; Lima, 2018).

Sugere-se que durante a impregnação do agente ativante juntamente com o material precursor resulte em algumas reações de hidrólise que são vistas em uma perda de peso, no material volátil de saída, no enfraquecimento da estrutura e aumento da elasticidade. Durante a carbonização o agente ativante evita a formação de voláteis, aumentando assim o rendimento do processo. Cabe salientar que, em baixas proporções, a impregnação com sais inorgânicos resulta em uma perda mínima de massa. Isso ocorre porque a quantidade do agente ativante pode ser distribuída de forma uniforme por todo o precursor, alcançando uma ampla dispersão no interior das partículas (Giovanny Rincón-Silva; Moreno-Piraján; Giraldo, 2016).

A retirada do material inorgânico através de refluxo em meio ácido/básico e posteriormente a extração do ácido do material com água deionizada/destilada, resulta em uma estrutura de poros disponível, com micro porosidade uniforme e baixa macro porosidade (Sophia A.; Lima, 2018).

3.7.3. Biocarvões ativados magnéticos

O processo de magnetizar tem por objetivo ampliar as perspectivas funcionais do biocarvão ativado, associando-o com partículas metálicas. Essa associação proporciona a solução de problemas enfrentados na etapa de separação do adsorvente quando em meio aquoso, simplificando, assim, o processo de purificação – tratamento de águas e efluentes (Rai; Singh, 2018).

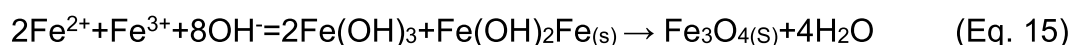
A separação dos carvões ativados magnéticos pode ser obtida aplicando um campo magnético externo (Yegane Badi *et al.*, 2018), que permite fácil separação do adsorvente do meio aquoso. Ainda, a interação como um campo magnético externo pode ajudar nas etapas de lavagem/purificação dos carvões ativados magnéticos, acelerando a sua reutilização.

A utilização de precursores metálicos compostos à base de ferro (Fe) e cobalto (Co) são mais corriqueiros, porém, devido ao custo relativamente baixo, disponibilidade de composto e capacidade de introduzir propriedades magnéticas, compostos à base de ferro são comumente usados (Siddiqui *et al.*, 2019). Diversos compostos a base de ferro são utilizados, hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH), magnetita (Fe₃O₄) e a maghemita (γ -Fe₂O₃), porém, a magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃) apresentam as maiores propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente. A magnetita, a mais magnética de ambas, é um óxido cristalino com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso, composto por uma mistura de ferro férrico – Fe(III) e ferroso - Fe(II), enquanto a maghemita, possui estrutura idêntica, diferenciando na sua composição de principalmente por Fe (III) (Wang; Bai, 2017). Existem também, estudos que utilizam ferrita de manganês (MnFe₂O₄) (Eyvazi; Jamshidi-Zanjani; Khodadadi Darban, 2019), ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) (Saucier *et al.*, 2017) e ferrita de níquel (NiFe₂O₄) (Fröhlich; Foletto; Dotto, 2019).

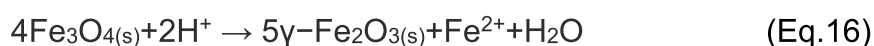
Diferentes rotas de preparação de biocarvões margênticos são utilizadas e entre essas destacam-se a co-precipitação química, a carbonização hidrotérmica e por pirólise.

4.8.3.1. Co-precipitação química

A co-precipitação de óxidos metálicos é o método convencional usado para produzir partículas magnéticas devido à sua simplicidade no processo de produção (Siddiqui *et al.*, 2019). A magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃), a maghemita (γ -Fe₂O₃) e a ferrita de manganês (MnFe₂O₄) são exemplos de nanopartículas mais comumente produzidas por essa rota (Eyvazi; Jamshidi-Zanjani; Khodadadi Darban, 2019). A magnetita é preparada por precipitação alcalina dos sais de Fe (II) e Fe(III) , de acordo com a Eq. (15):



A reação começa com a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, com taxas muito rápidas, seguidas pela transformação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em FeOOH em taxas de reação mais lentas. Finalmente, ocorre uma reação de estado sólido entre FeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, devido à baixa atividade de água da solução, resultando na formação de Fe_3O_4 . Devido à instabilidade da magnetita em um ambiente oxidante, essa reação ocorre em condições livres de oxigênio, introduzindo um gás inerte (por exemplo, nitrogênio) no meio de reação. Na presença de oxigênio e dependendo do pH (por exemplo, pH 7), a magnetita pode ser oxidada à sua forma isomórfica, ou seja, hematita (Thines *et al.*, 2017), de acordo com a Eq. (16):



No entanto, esse processo de oxidação é lento à temperatura ambiente, sem interface definida entre as duas fases, e foi relatado que pode ocorrer a temperaturas superiores a 110 °C por oxidação controlada (Rai; Singh, 2018).

A magnetização de carvões ativados por co-precipitação pode ser conseguida usando duas abordagens experimentais diferentes: *in situ* ou *ex situ*. O método *in situ* baseia-se na formação simultânea de nanopartículas de Fe_3O_4 e sua impregnação na estrutura de materiais à base de carbono a um certo pH (entre 11 e 12), temperatura (abaixo de 100 °C) e sob condições de agitação. No método *ex-situ*, as partículas de óxido magnético são primeiro sintetizadas pelo método de co-precipitação e depois dispersas em uma solução contendo o material à base de carbono, sob pH e temperatura controlados (Siddiqui *et al.*, 2019).

4.8.3.2. Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica é um processo termoquímico que converte biomassa úmida em um material carbonizado, chamado hidrocarvão, por meio de reações em alta temperatura e pressão em um ambiente aquoso.

Temperaturas de síntese variam entre 150 e 350°C, sob pressão entre 2–10 MPa e algumas horas de processo, dependendo do tipo de material e produto final necessário (Siddiqui *et al.*, 2019). Por se tratar de um processo “a úmido”, a secagem da matéria-prima não é necessária, tornando-o um processo energeticamente eficiente. O processo de tratamento hidrotérmico aumenta a solubilidade, acelera interações físico-químicas de materiais e solventes de carbono, permite reações complexas de ácido/base e melhora o conteúdo de carbono no produto final (Siddiqui *et al.*, 2019).

A utilização da técnica para verificar o efeito de várias concentrações de Fe com serragem pinus como material precursor foi realizada por Gai *et al.* (Gai *et al.*, 2017). O nanocomposto hidrocarboneto magnético produzido neste estudo foi utilizado como nano-catalisador para a decomposição do fenol e também mostrou que a concentração de Fe^{3+} pode afetar o tamanho e estrutura das nanopartículas magnéticas, parâmetros esses que podem afetar a atividade catalítica e desempenho do material. (Gai *et al.*, 2017).

4.8.3.3. Magnetização por pirólise

A pirólise é um método termoquímico que consiste na decomposição de uma estrutura carbonácea a temperaturas superiores a 400 °C sob atmosfera inerte (ausência de oxigênio). O resultado é a formação de produtos sólidos (biocarvão vegetal), líquidos (alcatrão e uma solução aquosa de orgânicos) e gasosos (CO , CO_2 , H_2 e CH_4) (Siddiqui *et al.*, 2019; Thines *et al.*, 2017). A incorporação de nanopartículas magnéticas no precursor de carbono pode ser realizada por reação pré ou pós-revestimento (Siddiqui *et al.*, 2019) O pré-revestimento é o processo mais utilizado e consiste na combinação de óxidos de ferro ou sais de ferro com o precursor carbonáceo seguido de pirólise. Já o processo pós-revestimento, o precursor é primeiramente pirolisado e depois impregnado com o componente magnético.

Normalmente a realização da pirólise é realizada em um forno convencional (Siddiqui *et al.*, 2019), porém existem trabalhos que utilizam rotas assistidas por micro-ondas (Thines *et al.*, 2017). A magnetização de precursores

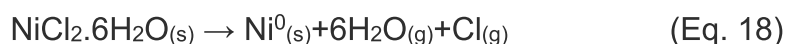
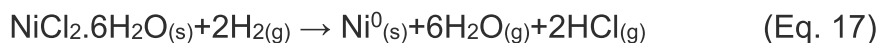
carbonáceos por esse processo é altamente eficaz; no entanto, os materiais resultantes exibem propriedades magnéticas relativamente inferiores (Feiqiang *et al.*, 2018). Por outro lado, esse método apresenta vantagens significativas, como alta produtividade em uma única etapa e custos de produção reduzidos em comparação à rota convencional utilizando fornos (Siddiqui *et al.*, 2019).

A pirólise utilizando forno convencional foi utilizado por (Saucier *et al.*, 2017) e (Sellaoui *et al.*, 2017) para incorporar nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 sobre a superfície do pó carvão ativado comercial. O método utilizado baseou-se na preparação dos carboxilatos de Fe (III) e Co (III) (misturando o ácido carboxílico correspondente com sais metálicos) e sua combinação com carvão ativo comercial (à temperatura ambiente e sob condições de agitação), seguido de calcinação a temperaturas variando entre 260 e 600 °C. O resultado foi em carvões ativados magnéticos para remoção amoxicilina e paracetamol e alcançando capacidades máximas de adsorção de 280,9 e 444,2 mg g^{-1} de amoxicilina e 215,1 e 399,9 mg g^{-1} de paracetamol na temperatura de 50 °C (Saucier *et al.*, 2017; Sellaoui *et al.*, 2017).

Estudo realizado por Thue *et al.* demonstrou a preparação de biocarvão via pirólise em micro-ondas baseados na utilização de biomassa oriunda de madeira (*Entandrophragma cylindricum* ou *Sapelli*) e sais de metais de transição (Co, Ni, Cu, e Zn) como agentes ativadores (Thue *et al.*, 2017). Foram comparados os efeitos e proporções [de 0,5:1, 1:1, 1,5:1 e 2:1, (massa/massa)] de Co, Ni, Cu e Zn com a biomassa. Co, Ni, Cu e Zn proporcionaram ao biocarvão uma grande variação nas propriedades físico-químicas e de sorção. As amostras preparadas com Zn demonstraram alta porosidade e grandes áreas de superfície, independentemente das proporções utilizadas. Esse resultado estava de acordo com as expectativas baseadas em diversos estudos envolvendo o uso de Zn (Dos Reis *et al.*, 2016; Saygılı; Güzel, 2016; Shang *et al.*, 2015; Sophia A.; Lima, 2018). Entretanto, o estudo revelou que CoCl_2 , NiCl_2 e CuCl_2 também podem ser utilizados como agentes ativadores para o desenvolvimento de materiais de alta porosidade e ampla variabilidade de grupos funcionais de superfície, que poderiam ser utilizados em diversas aplicações, como adsorção de poluentes orgânicos, sugerindo também, a obtenção de propriedades magnéticas devido a presença de metais inclusos nos materiais carbonosos. Cabe salientar que sais

como NiCl_2 e ZnCl_2 podem ser utilizados como agentes ativadores para o preparo dos carvões ativados magnéticos, concedendo propriedades magnéticas ao produto final.

Em particular, a formação de níquel metálico em materiais de carbono pode ser explicada por um processo que envolve três etapas principais:



Na primeira etapa, ocorre a interação entre os íons metálicos (M^{2+}) e os grupos funcionais presentes nas macromoléculas da biomassa, como os grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e hidroxilas ($-\text{OH}$) de carboidratos, principalmente celulose e hemiceluloses, além dos grupos fenólicos ($\text{Ph}-\text{OH}$) da lignina na superfície da biomassa. A segunda etapa consiste na decomposição térmica da biomassa, durante a qual gases como H_2 , CH_4 , CO_2 , CO e outros são liberados. Por fim, a terceira etapa é caracterizada pela redução dos íons metálicos Ni^{2+} para níquel metálico (Ni^0) e Zn^{2+} para óxido de zinco (ZnO) em altas temperaturas, na presença de gases redutores como H_2 e CH_4 . Foi demonstrado que, na temperatura de 600°C , utilizada durante o processo de carbonização, e na presença desses gases redutores, os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} foram efetivamente convertidos em partículas de Ni^0 e ZnO , respectivamente (THUE et al., 2020).

Um estudo realizado por Thue e colaboradores (2020) realizou a síntese de biocarvões a partir da semente de tucumã com razões de peso de ZnCl_2 , de 1,0:1,0 com uma razão de peso de NiCl_2 variando de 1,5, 2,0 e 2,5. Todos os materiais produzidos neste estudo demonstraram comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Essa propriedade é caracterizada por valores nulos ou próximos de zero para a coercividade (H_c) e a remanência (M_r), bem como pela ausência de loop de histerese nas curvas de magnetização. Além disso, a relação M_r/M_s (remanência de saturação normalizada) foi inferior a 25%, atendendo aos critérios descritos na literatura (Cazetta et al., 2016). O

superparamagnetismo é uma característica essencial para a reutilização e regeneração dos materiais, pois permite que, ao remover o campo magnético externo, os materiais se desmagnetizem completamente, evitando a aglomeração das partículas. Embora a introdução de ZnCl_2 na síntese dos biocarvões tenha aprimorado as características texturais, também resultou na redução da magnetização de saturação (M_s). Essa diminuição foi atribuída ao processo de lixiviação parcial realizado após a pirólise do material, porém, os valores de M_s obtidos permaneceram comparáveis aos relatados na literatura (Cazetta *et al.*, 2016) e os materiais puderam ser facilmente separados em solução aquosa utilizando um ímã, destacando seu potencial para aplicações de separação magnética (Thue *et al.*, 2020).

Outro estudo realizado por Azevedo e colaboradores (2023) investigou a síntese de biocarvões ativados a partir de serragem de acácia-negra, utilizando ZnCl_2 e NiCl_2 como agentes ativadores e magnéticos. Foram testadas duas proporções em massa (1:0,5:0,5 e 1:1:1), resultando na obtenção de biocarvões magnéticos. Para avaliar as propriedades magnéticas dos materiais contendo cloreto de níquel, foi aplicada a técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), onde os loops de histerese obtidos confirmaram o comportamento ferromagnético dos biocarvões, evidenciado pela presença de partículas de níquel (De Azevedo *et al.*, 2023b). Os valores de coercividade (H_a), remanência (M_r) e magnetização de saturação (M_s) foram consistentes com aqueles relatados na literatura, reforçando o potencial desses materiais para aplicações que demandam resposta magnética (Nascimento *et al.*, 2023b; Thue *et al.*, 2020).

3.8. Resíduo sólido oriundo da produção de azeite

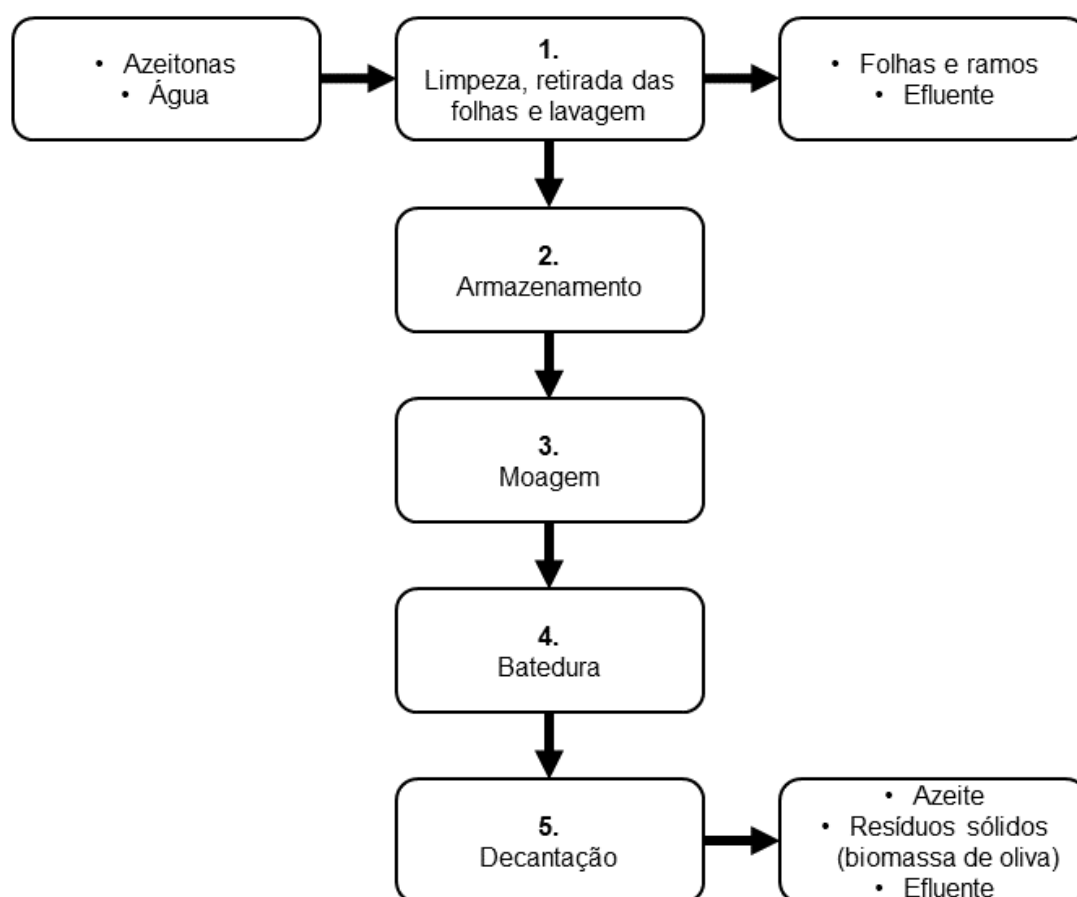
A União Europeia possui diversos dos principais produtores de azeite de oliva do mundo. Estima-se que essa contribua com cerca de 68% da produção total mundial (Berbel; Posadillo, 2018).

Nos últimos anos o Brasil tem se apresentando como um promissor produtor de azeite de oliva. A intensificação no cultivo de oliveiras e produção do

azeite de oliva em regiões do país como Minas Gerais e no Rio Grande do Sul, tem se acentuado devido as características climáticas favoráveis para o cultivo dessa cultura.

O processo de extração de azeite de oliva compreende-se em cinco etapas: limpeza para retirar as folhas e realizar a lavagem do material, armazenamento, a moagem para destruir o tecido da planta; a batedura, fase contínua para retirada do óleo disperso na pasta moída; e a decantação que ocorre a separação do sólido-líquido, que consiste na separação do óleo contido na pasta. Pode ser observado na Figura 4, o fluxograma básico do processo industrial de extração de azeite.

Figura 4 - Fluxograma de processo (extração do azeite).



Fonte: Autor.

Pode ser observado na Figura 4, que os subprodutos do processo de extração de azeite são as folhas, ramos, efluentes e os resíduos sólidos. Entretanto, os principais subprodutos que apresentam maior risco ao meio ambiente são efluentes produzidos pelo processo de decantação e a biomassa de oliva, devido a disposição de elevada carga orgânica concentrada nesses resíduos.

As indústrias beneficiadoras de produtos agroindustriais têm visado a reutilização desses resíduos para minimização dos impactos ambientais gerados na produção de azeite de oliva, e também, como fonte de obtenção de recursos financeiros, através do processamento desses resíduos.

A necessidade de compreender a composição é evidente para encontrar alternativas da utilização dessa biomassa. Pode ser observado na Tabela 3 alguns componentes principais encontrados na biomassa de oliva.

Tabela 3 – Principais componentes da biomassa de oliva.

Análise elementar	%
Carbono	46,50
Hidrogênio	6,40
Nitrogênio	0,40
Enxofre	0,00
Cloro	0,34
Carbono fixo	16,20
Matéria volátil	72,70
Cinzas	2,30
Umidade	8,80
Celulose	28,10-40,40
Hemicelulose	18,50-32,20
Lignina	25,3-27,20

Fonte: Adaptado (Saleem *et al.*, 2019b).

Diversos estudos estão sendo realizados para otimização do processo de extração de azeite, com vistas de reduzir a geração de resíduos e obter maior rendimento na extração do azeite de oliva. Os resíduos sólidos oriundos desse processamento do azeite, estão atualmente sendo aproveitados para ração animal, adubo (compostagem), extração de componentes orgânicos (antioxidantes e enzimas) (Başakçılardan Kabakcı; Baran, 2019; Berbel; Posadillo, 2018; Gullón *et al.*, 2018; Manzanares *et al.*, 2020). Estudos relatam a utilização da biomassa de oliva como matéria-prima precursora na preparação de CA através de rotas de ativação física, química e físico-química. A Tabela 4 apresenta estudos que utilizam parte da biomassa de oliva, o caroço, como matéria-prima de biocarvão, bem como algumas características dos estudos de adsorção realizados pelos autores.

Tabela 4 - Estudos realizados utilizando biomassa de oliva como matéria-prima na preparação de biocarvões, e sua aplicação como adsorvente.

Precursor	Método de ativação	Adsorvato	Q_m (mg.g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Tempo de contato (h)	Temp.(°C)	pH	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Referência
Caroço de oliva	Plasma (N ₂ no plasma de 30 min)	Fenol	635,20	-	4	30	-	988	(Soudani <i>et al.</i> , 2017)
Caroço de oliva	Plasma (N ₂ no plasma de 10 min)	Fenol	323,26	-	4	30	-	1055	(Soudani <i>et al.</i> , 2017)
Caroço de oliva	Plasma (N ₂ no plasma de 5 min)	Fenol	226,35	-	4	30	-	1140	(Soudani <i>et al.</i> , 2017)
Caroço de oliva	Ativação química (H ₃ PO ₄)	Amoxicilina	57,00	93,00	133	20	-	1174	(Limousy <i>et al.</i> , 2016)
Caroço de oliva	Ativação química (H ₃ PO ₄)	Fenol	110,30	-	4	30	-	-	(Soudani <i>et al.</i> , 2017)
Caroço de oliva	Ativação química (H ₃ PO ₄)	Cobalto (II)	10,25	-	10	30	5	1194	(Bohli; Quederni, 2016)
Caroço de oliva	Ativação química (H ₃ PO ₄)	Cobre (II)	14,16	-	10	30	5	1194	(Bohli; Quederni, 2016)
Caroço de oliva	Pós tratamento químico (H ₃ PO ₄) +O ₃	Cobalto (II)	16,20	-	10	30	5	798	(Bohli; Quederni, 2016)
Caroço de oliva	Pós tratamento químico (H ₃ PO ₄) +O ₃	Níquel (II)	12,44	-	10	30	5	798	(Bohli; Quederni, 2016)
Caroço de oliva	Pós tratamento químico (H ₃ PO ₄) +O ₃	Cobre (II)	17,91	-	10	30	5	798	(Bohli; Quederni, 2016)

Caroço de oliva	Pós tratamento químico (H ₃ PO ₄) +HNO ₃	Cobalto (II)	14,08	-	10	30	5	173	(Bohli; Ouederni, 2016)
Caroço de oliva	Pós tratamento químico (H ₃ PO ₄) +HNO ₃	Cobre (II)	34,16	-	10	30	5	173	(Bohli; Ouederni, 2016)
Caroço de oliva	Ativação química (NaOH)	Amoxicilina	238,12	-	1,5	-	6	2188	(Jafari; Heidari; Rahmadian, 2018)
Poda de oliveira	Termoquímica (700°C)	Promazina	640,76	98,64	1,5	-	-	53,12*	(El-Azazy et al., 2023)
Poda o	Termoquímica (700°C)	Prometaniza	346,95	95,87	1,5	-	-	53,12*	(El-Azazy et al., 2023)
Caroço de oliva	Ativação química (KOH)	Diclofenaco	256,41		1,5	25	7	945,61	(Al-sareji et al., 2024)
Caroço de Oliva	Ativação química (KOH)	Ciprofloxacino	294,98		1,5	25	7	945,61	(Al-sareji et al., 2024)
Biomassa de Oliva	Ativação química (ZnCl ₂)	Amoxicilina	237,02	94,,40	24	25	7	1792,00	(Rodrigues et al., 2020)
Biomassa de Oliva	Ativação química (ZnCl ₂)	Amoxicilina	166,96	91,96	24	25	7	1436,00	(Rodrigues et al., 2020)

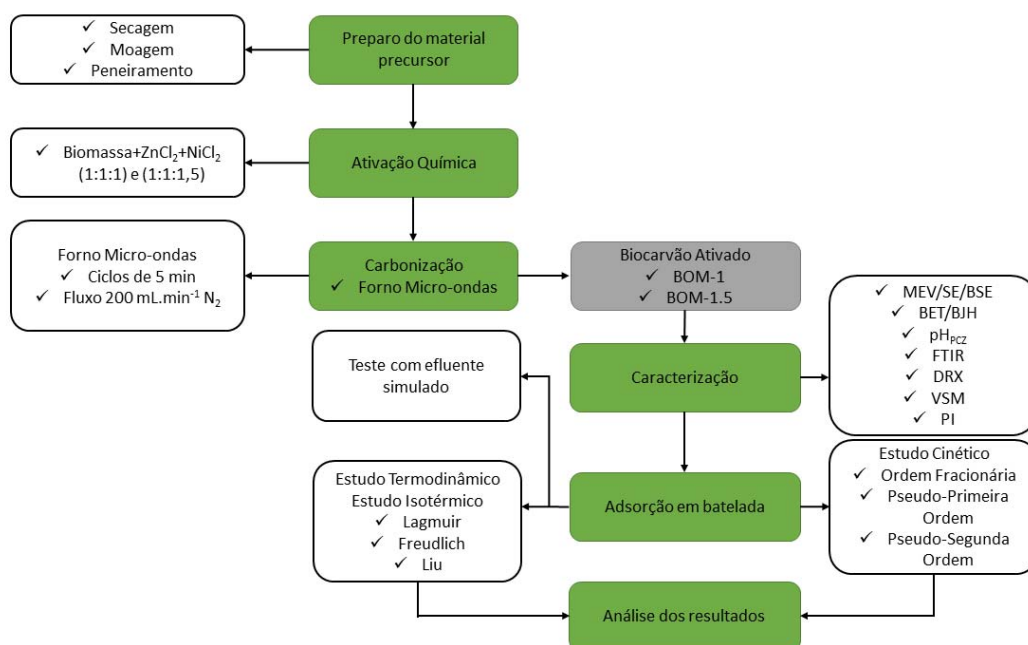
Fonte: Autor.

Como visto na Tabela 4, é possível verificar que existem trabalhos que versam sobre a utilização da biomassa de oliva na produção de biocarvão. No entanto, apesar dos melhores esforços, não foram encontrados na literatura trabalhos que relatam a utilização de Ni como metal incorporado à biomassa de oliva (BO) visando obter propriedades magnéticas. Ainda, não foram encontrados trabalhos que versam sobre a utilização de NiCl_2 com agente ativante e que proporciona propriedades magnéticas de carvões ativados magnéticos em uma única etapa, por pirólise de BO via fornos micro-ondas. Tais afirmações justificam a realização dessa proposta pesquisa.

4. Materiais e métodos

A Figura 5 ilustra, de forma sintética, o fluxo metodológico que será adotado no desenvolvimento desta tese.

Figura 5 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho



Fonte: Autor.

4.1. Matéria-prima e reagentes

A biomassa de oliva utilizada como matéria-prima para os adsorventes, composta por um resíduo de bagaço de oliva com uma mistura de epicarpo, endocarpo e mesocarpo, foi obtida de uma instalação de produção de azeite localizada em Pinheiro Machado (Estância Guarda Velha - Azeite Batalha), Brasil. O ZnCl₂ (Dinâmica®) foi empregado como agente ativador, enquanto o NiCl₂ (Dinâmica®) serviu como precursor para a geração das partículas de Ni.

O ciprofloxacino (CP, CAS No. 86393-32-0; $C_{17}H_{18}FN_3O_3$; massa molecular de 331,347 g mol⁻¹; solubilidade em água a pH 7 = 1,70 g L⁻¹) foi fornecida pela Khautz (Pelotas, Brasil). A CP é um composto zwitteriônico pertencente à classe das quinolonas, contendo substituintes ciclopropil, ácido carboxílico, flúor e piperazin-1-il nas posições 1, 3, 6 e 7, respectivamente (Kümmerer, 2008; Zhang *et al.*, 2017).

Para a preparação de uma solução estoque de antibiótico a 1000 mg L⁻¹, uma quantidade adequada de CP foi dissolvida em água deionizada e posteriormente diluída. Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambas a 0,10 mol L⁻¹, foram empregadas para o ajuste do pH.

4.2. Adequação de forno convencional de micro-ondas para síntese dos BOMs

A adaptação de um forno convencional de micro-ondas para a síntese de biocarvão magnético de oliva surge como uma alternativa inovadora e eficiente, especialmente útil em ambientes laboratoriais e em processos de pesquisa. Para garantir que o forno de micro-ondas atendesse às necessidades dessa síntese, foram realizadas modificações e ajustes cuidadosos, com o objetivo de assegurar a uniformidade no aquecimento, a segurança do processo e a obtenção de um produto de alta qualidade.

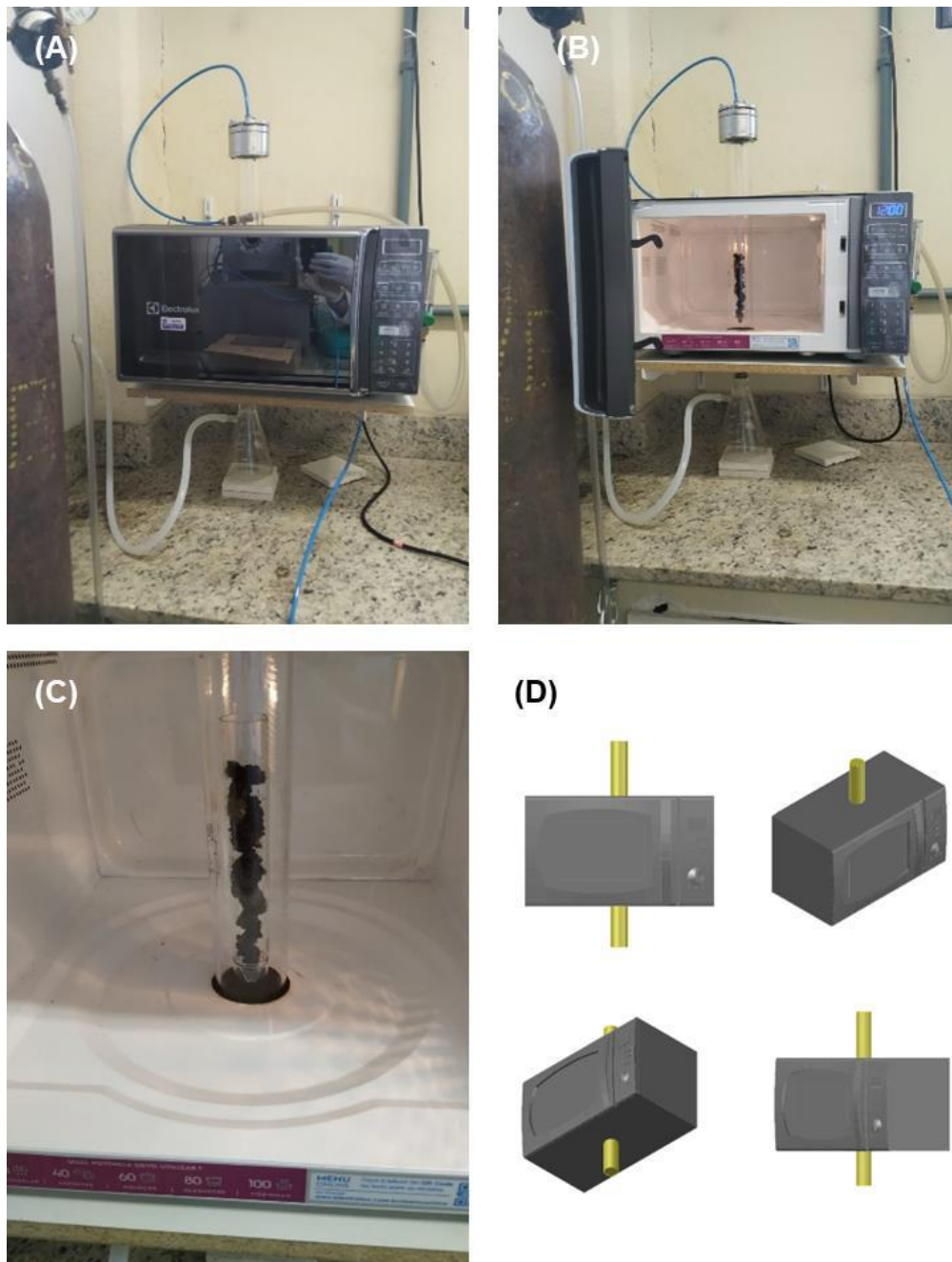
Inicialmente, a temperatura e o controle térmico desempenham um papel fundamental. O forno de micro-ondas foi adaptado para proporcionar um aquecimento rápido e uniforme, visto que aquecimentos desiguais poderiam comprometer a qualidade do biocarvão. Além disso, a criação de uma atmosfera controlada com gases inertes, como nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar) dentro do forno é essencial para o sucesso da pirólise. A biomassa de oliva previamente processada foi inserida em um tubo de quartzo, sob uma atmosfera inerte, o que impediu a combustão completa e favoreceu a formação do biocarvão. Para que ocorresse como esperado, o forno de micro-ondas foi modificado com a instalação de válvulas de entrada e um sistema de vedação eficiente, permitindo que esses gases substituíssem o ar na câmara do forno.

Outro aspecto relevante foi o ajuste preciso do tempo de processamento. Embora o forno de micro-ondas permita um aquecimento rápido, é necessário controlar cuidadosamente o tempo de exposição à temperatura para garantir que o processo de pirólise seja concluído adequadamente, sem que ocorra decomposição excessiva ou formação de produtos indesejados. Dessa forma, a adaptação do forno para ajustar tanto o tempo de aquecimento quanto o tempo de residência da biomassa foi essencial para otimizar a produção de biocarvão magnético.

Adicionalmente, foi instalada uma solução para exaustão e condensação de gases, um componente crucial para capturar os compostos voláteis gerados durante o processo de pirólise. Esse sistema foi projetado para remover os gases de maneira eficiente, evitando a liberação de substâncias nocivas ao ambiente de trabalho. Filtros e sistemas de condensação foram implementados para capturar e tratar esses compostos voláteis de maneira segura.

Então, a adequação de um forno convencional de micro-ondas para a síntese de biocarvão magnético de oliva envolveu modificações no controle térmico, a criação de uma atmosfera inerte, a adição de precursores magnéticos, que é a instalação de sistemas de exaustão adequados. Essas modificações permitem a obtenção de biocarvão magnético de alta qualidade, com diversas aplicações, incluindo a adsorção de metais pesados, a purificação de água e a remoção de poluentes ambientais. A Figura 6 apresenta o forno micro-ondas adequado para síntese dos BOMs.

Figura 6 - (A) vista real frontal; (B) vista frontal do projeto com forno micro-ondas aberto; (C) carvão inserido no tubo de quartzo após carbonização; (D) Esboço de projeto 3D para realização das adaptações do forno de micro-ondas



Fonte: Autor.

4.3. Produção e caracterização do biocarvão magnético ativado da biomassa de oliva

A BO foi cuidadosamente lavada com água destilada e seca em estufa a 100 °C por 72 h. Em seguida, o material bruto foi moído em moinho de facas e misturado com agentes de ativação/magnetização. Foram utilizadas duas proporções diferentes de biomassa para os sais, a fim de avaliar o impacto da variação da proporção do agente precursor na formação de partículas magnéticas e nas propriedades finais do adsorvente. Na primeira condição, 100 g de biomassa de oliva foram combinados com 100 g de ZnCl_2 e NiCl_2 cada, produzindo um adsorvente com a razão 1:1:1 (designado como BOM-1). Na segunda condição, foram usados 100 g de biomassa com 100 g de ZnCl_2 e 150 g de NiCl_2 , resultando em uma proporção de 1:1:1,5 (BOM-1.5). Em ambos os casos, as misturas resultantes foram homogeneizadas com água destilada, aquecidas por 30 min a 80 °C e secas em estufa por 24 horas a 100 °C.

O processo de pirólise foi realizado em um forno de micro-ondas convencional equipado com um reator de quartzo, operando a 2450 MHz (Rodrigues *et al.*, 2020). As pastas secas foram submetidas à radiação de micro-ondas a 1400 W por um ciclo de 5 minutos em atmosfera de N_2 . Após a pirólise, os produtos foram tratados em refluxo com HCl 0,6 M por 1 hora a 80 °C e, em seguida, enxaguados com água destilada até atingir pH neutro (Thue *et al.*, 2022). Os materiais resultantes (BOM-1 e BOM-1.5) foram secos em estufa e peneirados em malha 200 para os testes de adsorção.

4.4. Caracterização dos biocarvões magnéticos ativados derivados da biomassa de oliva

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização morfológica e química dos BOMs. Para tanto, um microscópio JEOL JSM-6610LV, equipado com detectores para elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), foi utilizada. Adicionalmente, a espectroscopia de raios X por

dispersão de energia (EDS) foi empregada para analisar a composição elementar dos adsorventes.

As propriedades texturais dos BOMs (porosidade e área superficial específica) foram analisadas utilizando um analisador volumétrico Micromeritics ASAP 2020 a uma temperatura de 77 K. O diâmetro e a distribuição dos poros foram medidos utilizando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda)(Barrett; Joyner; Halenda, 1951). A área superficial específica foi determinada pelo método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller)(BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A avaliação estrutural das amostras de BOMs envolveu a análise de difração de raios X (DRX), realizada utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex® 300 equipado com ânodo de cobre [λ ($K_{\alpha 1}$) = 1,54051 Å]. Os parâmetros de varredura foram configurados com uma faixa de 5 a 100° e uma taxa de varredura de 0,03° s⁻¹. Além disso, os tamanhos médios de domínios cristalinos (D_{CS}) das partículas de níquel nas amostras de BOMs foram determinados utilizando a equação de Scherrer (Scherrer, 1912).

As propriedades magnéticas dos BOMs foram caracterizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo EZ9 da MicroSense. O campo magnético (H) variou de -20 kOe a +20 kOe (De Azevedo et al., 2023b).

A análise de espectroscopia FTIR foi realizada tanto para os BOMs puros quanto para as amostras carregadas com o medicamento CP, com o objetivo de elucidar o mecanismo de adsorção. Utilizou-se um espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21, registrando espectros na faixa de 450 a 4000 cm⁻¹.

A medição do ponto isoelétrico (PI) foi realizada utilizando o Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments), e o pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi determinado conforme descrito por Carvalho et al (De Oliveira Carvalho et al., 2019).

4.5. Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata, utilizando o processo de adsorção em batelada. Primeiramente, o estudo investigou o efeito do pH da solução na

adsorção de CP pelos BOMs. O experimento foi realizado a 25 °C utilizando 20 mg de adsorvente (BOM-1 ou BOM -1.5) e 20 mL de solução de CP (100 mg L⁻¹) em uma faixa de pH de 4 a 10.

Nos experimentos de cinética de adsorção, foram utilizados 20 mg de adsorvente (BOM-1 ou BOM-1.5) e 20 mL de solução de CP (80 ou 160 mg L⁻¹, pH = 9), colocados em frascos Erlenmeyer de 50 mL e agitados por períodos entre 1 e 360 min em um agitador termostático recíprocante. Para os estudos de equilíbrio de adsorção, empregaram-se 20 mg de adsorvente e 20 mL de solução de CP (50 a 300 mg L⁻¹, pH 9), com os frascos sendo agitados por 360 min em temperaturas de 25 a 55 °C.

Após cada estudo, foram coletadas alíquotas de 1 mL da solução do antibiótico, e a concentração final de CP foi determinada utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV mini-1240, com absorbância medida a 272 nm. A quantidade do composto farmacêutico adsorvido e a porcentagem de remoção do CPE pelos biocarvões ativados foram calculados mediante aplicação das Equações (20) e (21), respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (20)$$

e

$$\%Remoção = 100 \times \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (21)$$

onde q representa a quantidade de CP adsorvida pelos BOMs (mg g⁻¹); C_o a concentração inicial da solução contendo o fármaco em contato com o adsorvente (mg L⁻¹); C_f a concentração do composto farmacêutico após o processo de adsorção (mg L⁻¹); V o volume de solução de CP (L) em contato com o biocarvão ativado e m a massa de adsorvente (g).

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados e contrapostos os modelos de equilíbrio de Langmuir, de Freundlich e de Liu. A estimação dos parâmetros

termodinâmicos será efetuada a partir das Equações 12 – 14, levado em consideração os dados isotérmicos do modelo que melhor se ajudar aos dados experimentais. Os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami.

4.6. Avaliação estatística dos resultados

Os modelos isotérmicos e cinéticos serão ajustados empregando um método de ajuste não linear, a partir do *software* MATLAB®. O desempenho de um determinado modelo foi analisado utilizando métricas estatísticas, a saber: o coeficiente de determinação (R^2), o critério de informação de Akaike (AIC) e o Erro Quadrático Médio (MSE) (Ferreira Piazzzi Fuhr *et al.*, 2024). As Equações 22 a 24 definem essas métricas estatísticas.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_Y} (\hat{Y}_{i,m} - Y_{i,e})^2}{\sum_{i=1}^{N_Y} (Y_{i,e} - \bar{Y}_{i,e})^2} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$AIC = N_Y \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_Y} (Y_{i,m} - Y_{i,e})^2}{N_Y} \right) + 2N_P + \frac{2N_P (N_P + 1)}{N_E - N_P - 1} \quad (\text{Eq. 23})$$

$$MSE = \frac{1}{N_Y} \times \sum_{i=1}^{N_Y} (\hat{Y}_{i,m} - Y_{i,e})^2 \quad (\text{Eq. 24})$$

Onde N_E é o número de experimentos, N_P é o número de parâmetros, N_Y é o estado das medições das variáveis, $Y_{i,e}$ é o valor experimental da variável independente, $Y_{i,m}$ é o valor da variável independente previsto pelo modelo, e $\hat{Y}_{i,e}$ é a média dos valores observados.

4.7. Estudo de adsorção em efluente hospitalar sintético

Para avaliar a eficiência dos adsorventes preparados e sua aplicabilidade em escala real foram preparados dois efluentes (ver Tabela 5), em diferentes pHs, contendo CP e outros componentes orgânicos e inorgânicos frequentemente encontrados em efluentes hospitalares.

Tabela 5 - Composição química dos efluentes preparados.

Componentes	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	Efluente 1	Efluente 2
Ciprofloxacino	100.0	100.0
Paracetamol	20.0	20.0
Amoxicilina	20.0	20.0
Urea	50.0	50.0
Cafeína	50.0	50.0
Cloridrato de sódio	50.0	50.0
pH	7	9

Fonte: Autor.

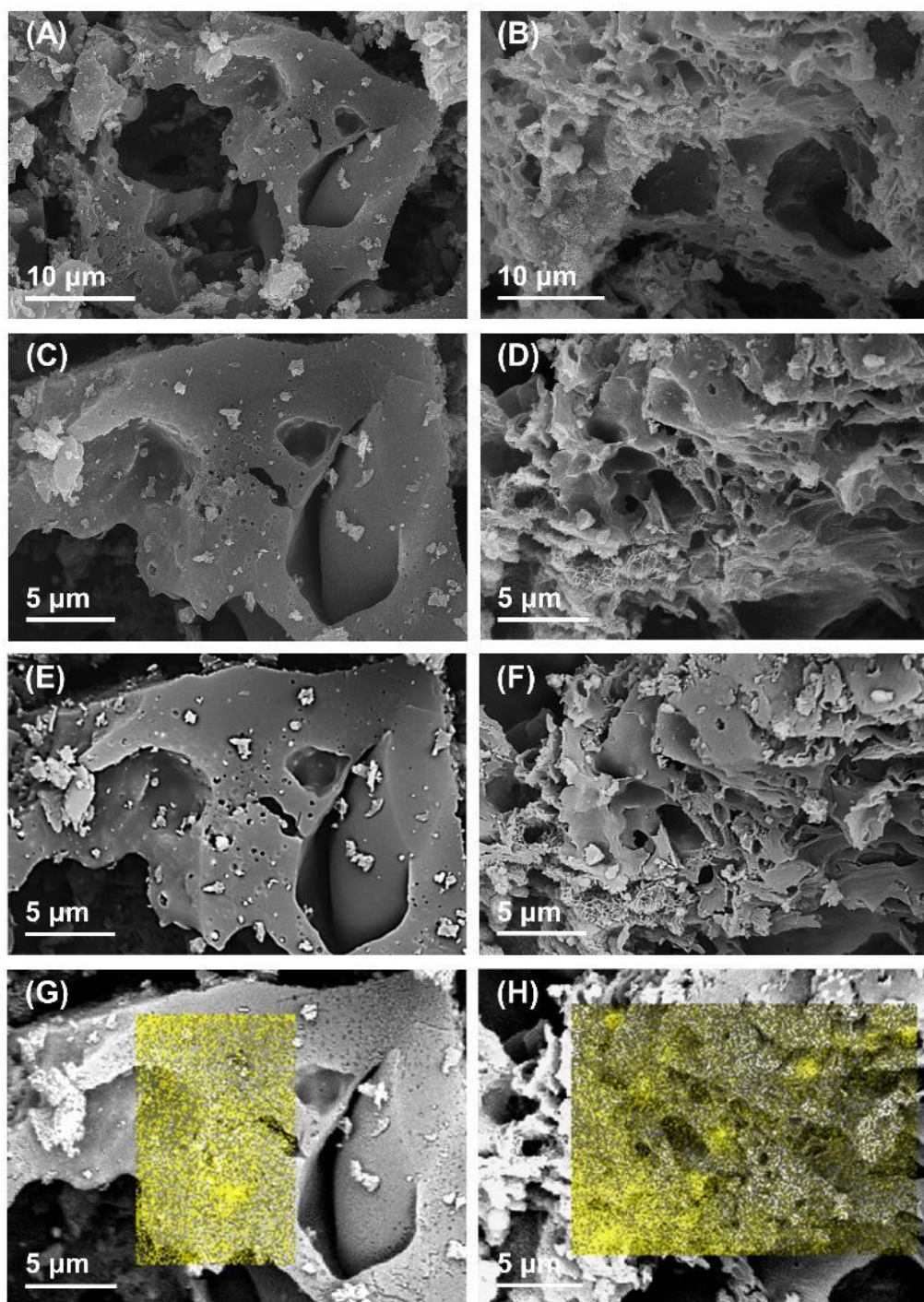
5. Resultados e Discussões

5.1. Características morfológicas e texturais do nano compósito

A MEV é uma técnica poderosa e amplamente utilizada para a análise detalhada de superfícies e estruturas de materiais à base de carbono. A combinação das imagens obtidas com detectores SE e BSE permite uma análise morfológica mais completa e detalhada das amostras de BOMs. Enquanto o SE fornece uma visão detalhada da topografia, o BSE oferece informações sobre a composição do material (De Azevedo et al., 2023b). A morfologia dos BOMs e das partículas de Ni na estrutura de carbono do adsorvente são apresentadas na Figura 7. O detector SE foi utilizado para estudar a morfologia geral das amostras de BOMs, revelando que tanto as amostras BOM-1 (Figura 7A e 7C) quanto BOM-1.5 (Figura 7B e 7D) consistem em micropartículas de carbono com canais de tamanhos variados. Na imagem BSE, é possível observar que o BOM-1 (Figura 7E) possui menos partículas de Ni (áreas mais brilhantes) em comparação com a amostra BOM-1.5 (Figura 7F).

Essas informações são consistentes com o mapeamento elementar EDS destacado em amarelo, indicando que o BOM-1 (Figura 7G) possui uma densidade menor de partículas de Ni do que o BOM-1.5. Esse fenômeno foi atribuído à menor quantidade de precursor de partículas de níquel (NiCl_2) utilizado na produção do BOM-1 em comparação com o BOM-1.5 (Figura 7H).

Figura 7 - Análise morfológica dos adsorventes BOMs: BOM-1 (A) e (C) micrografias SE, (E) micrografia BSE e (G) dados integrados de BSE - EDS; e BOM-1.5 (B) e (D) micrografias SE, (F) micrografia BSE e (H) dados integrados de BSE - EDS. (Os pontos amarelos representam a distribuição do elemento Ni nas superfícies dos BOMs).



Fonte: Autor

A Tabela 6 apresenta as propriedades texturais dos BOMs. Com base nessa, é evidente que a ativação química associada a pirólise assistida por micro-ondas resultou na produção de biocarvão magnético com áreas de superfície específicas atraentes de 743,6 e 595,2 m² g⁻¹ para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente.

Quanto à porosidade, BOM-1 e BOM-1.5 exibiram volumes totais de poros e diâmetros médios de poros de 0,457 cm³ g⁻¹ e 5,1 nm, e 0,378 cm³ g⁻¹ e 5,8 nm, respectivamente.

Tabela 6 - Propriedades texturais dos BOMs: área de superfície externa (**S_{ext}**), área de superfície microporosa (**S_μ**), área de superfície total (**S_{BET}**), porcentagem de mesoporos (**S_{Meso%}**), volume de microporos (**V_μ**), volume de mesoporos (**V_m**), volume total de poros (**V_T**) e diâmetro médio dos poros (**D_{AP}**).

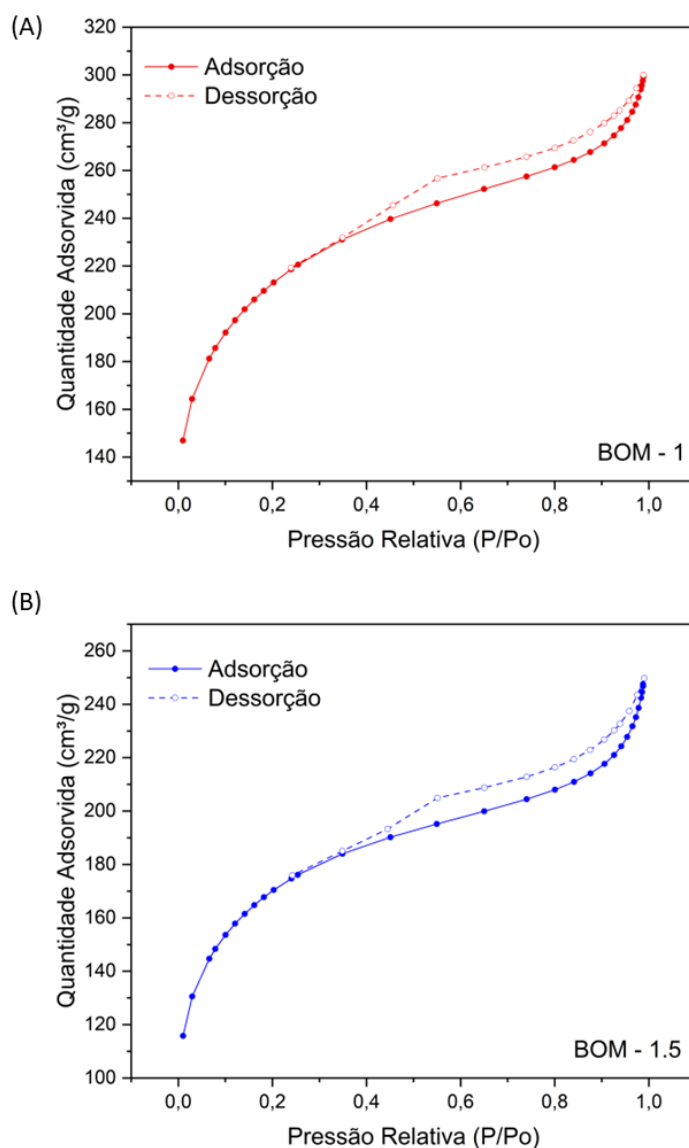
	S_{ext}	S_μ	S_{BET}	S_{Meso%}	V_μ	V_m	V_T	D_{AP}
	(m ² g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)	(%)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)
BOM-1	446.04	297.6	743.6	70.8	0.133	0.324	0.457	5.1
BOM-1.5	356.01	239.2	595.2	71.9	0.106	0.272	0.378	5.8

Fonte: Autor.

O aumento na proporção de NiCl₂ durante a preparação do biocarvão levou à formação de mais e maiores partículas de Ni dispersas na estrutura de carbono (como ilustrado na Figura 7), que cobriram uma ampla área dos canais e poros na superfície do BOM-1.5, resultando em uma área de superfície específica e volume total de poros menores para este adsorvente (De Azevedo et al., 2023b; Thue et al., 2022). As curvas de adsorção/dessorção de N₂ de ambos os BOMs (ver Figura 8) exibem características típicas de materiais à base de carbono micro-mesoporosos, classificados como Tipo H4 (Nascimento *et al.*, 2023b). Além disso, BOM-1 e BOM-1.5 apresentam percentuais de mesoporos de 70,8% e 71,9%, respectivamente, indicando sua natureza predominantemente mesoporosa. A estrutura mesoporosa no biocarvão é vantajosa para

aplicações relacionadas à adsorção de CPEs, pois facilita umedecimento e o transporte da solução por todo o volume do adsorvente (Dos Reis et al., 2023).

Figura 8 – Curvas de adsorção/dessorção de N₂ de (A) BOM-1 e (B) BOM-1.5.



Fonte: Autor.

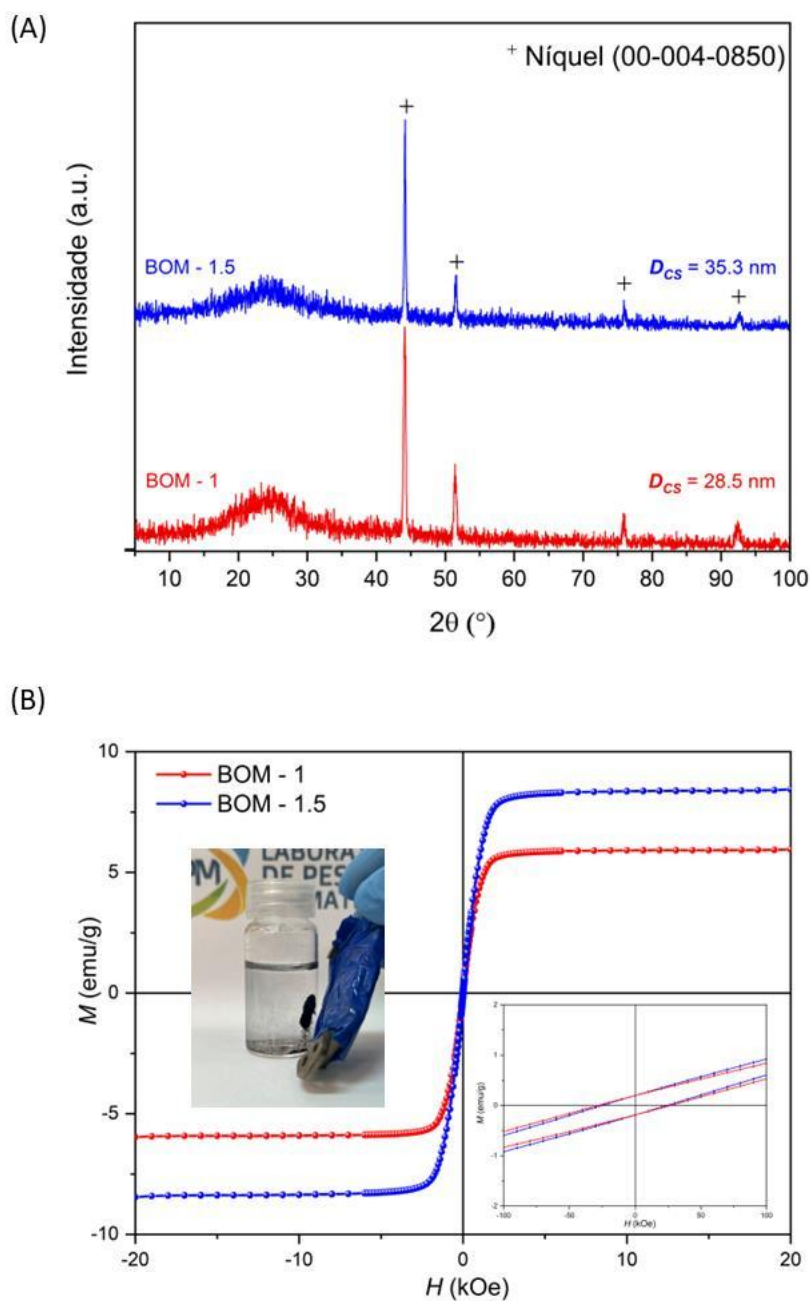
5.2. Propriedades estruturais e magnéticas dos BOMs

Informações valiosas sobre a estrutura e dimensões dos BOMs foram coletadas por meio da análise de DRX. Com essa técnica, é possível verificar a eficácia do processo de lixiviação e determinar o tamanho médio dos cristalitos das partículas magnéticas (De Azevedo et al., 2023b). Os resultados revelaram que ambas as amostras de BOM exibiram um "leve abaulamento" entre 10 e 40°, característico de materiais à base de carbono amorfo (Nascimento *et al.*, 2023b), conforme mostrado na Figura 9A. Além disso, é possível confirmar a presença de partículas de Ni com um sistema cristalino cúbico (especificamente correspondente ao cartão ICDD 00-004-0850), com picos proeminentes em aproximadamente 44,5°, 51,9°, 75,8° e 92,41°. Ademais, a equação de Scherrer indica que a rota de produção utilizada no estudo pode fornecer partículas de Ni nanoestruturadas com um D_{CS} de 28,5 nm e 35,3 nm para BOM-1 e BOM-1,5, respectivamente.

A análise VSM foi realizada para examinar as propriedades magnéticas das amostras de nanocompósitos, com os resultados ilustrados na Figura 9B. Tais resultados mostram que as amostras de nanocompósitos exibem resposta magnética quando estimuladas por um campo externo (H), com coercividade (H_C) de 22,66 Oe para BOM-1 e 24,2 Oe para BOM-1.5. Ainda, o formato das histereses é característico de materiais ferromagnéticos, o que pode ser atribuído às partículas de níquel nanoestruturadas presentes na estrutura dos adsorventes (Nascimento *et al.*, 2023a, 2023b). Além disso, os valores de magnetização de saturação (M_S) e remanência (M_R) para BOM-1 foram determinados como 5,89 e 0,158 emu g⁻¹, respectivamente, enquanto para BOM-1.5 foram 8,32 e 0,196 emu g⁻¹, respectivamente. Esses resultados indicam que tanto M_S quanto M_R aumentaram com a fração de massa de NiCl₂ na estrutura de carbono.

Comportamento semelhante foi observado por Thue et al. (Thue *et al.*, 2022) para biocarvão magnético de Tucumã e Ni e por De Azevedo et al. (De Azevedo et al., 2023b) para biocarvão ativado magnético derivado da serragem de Acácia-negra e Ni.

Figura 9 - (A) Difratoograma de BOM-1 e BOM-1.5. (B) Laços de histerese M-H para BOM-1 e BOM-1.5. (Enfatizando a amplificação da histerese M-H e o isolamento de BOM utilizando um campo magnético externo).



Fonte: Autor.

Com base nesses achados, ambos os BOMs podem ser facilmente movidos em um meio aquoso utilizando um campo magnético externo (ver imagem na Figura 9B). Essa característica é crucial, pois pode tornar o processo de tratamento de efluentes mais barato e rápido, eliminando etapas tradicionais de separação do adsorvente.

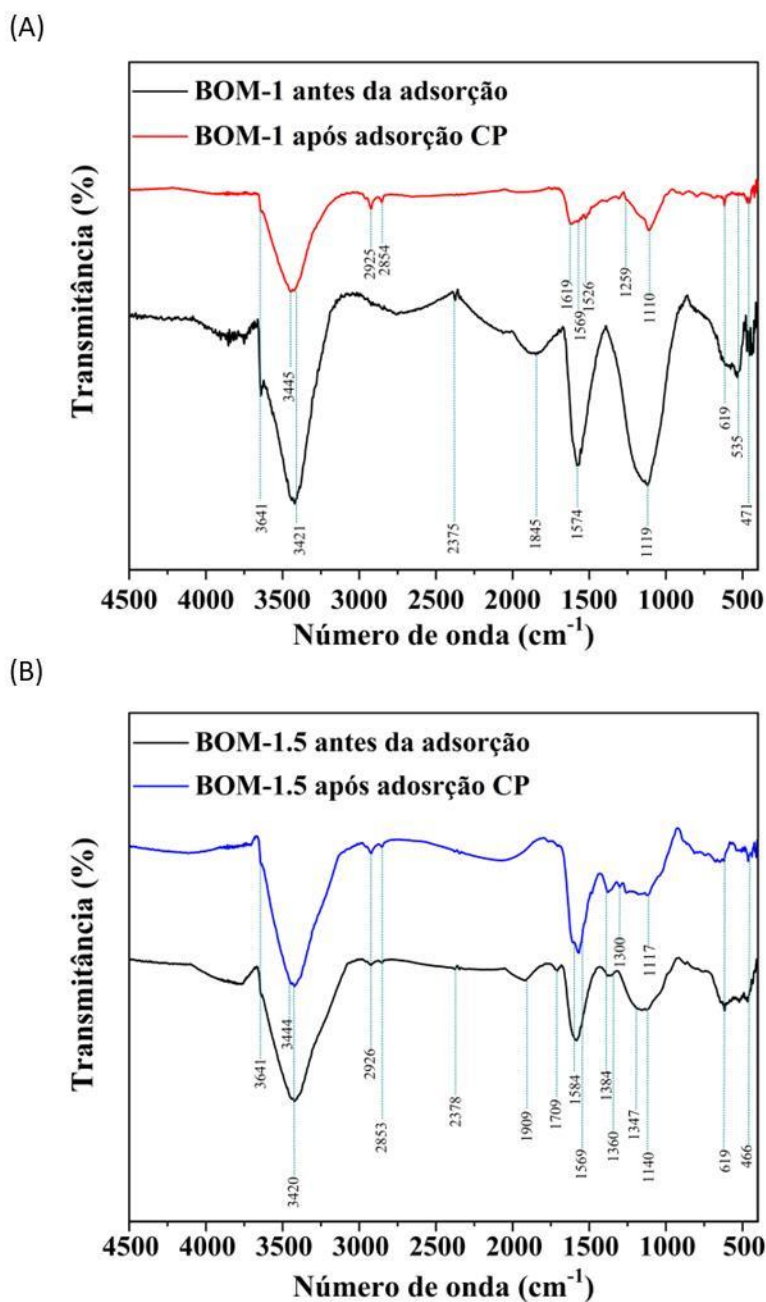
A Figura 10 mostra os espectros de FTIR de BOM-1 e BOM-1.5 antes e após a adsorção de CP. Ao analisar o espectro de FTIR do adsorvente BOM-1 puro (Figura 10A), foram identificados picos em torno de 3641 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento dos grupos de superfície Si-OH (Smith, 1999). A banda em 3421 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do grupo O-H, também é notada (De Azevedo et al., 2023b; Raupp et al., 2021), e no espectro de BOM-1 carregado com CP, observa-se uma diminuição na intensidade dessa banda. Além disso, um pequeno pico em 3445 cm^{-1} , característico das ligações aromáticas N-H de amidas, também foi detectado (Smith, 1999). Picos em 2375 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento da ligação C-H hibridizada sp^2 , foram observados apenas no espectro do BOM-1 puro (De Azevedo et al., 2023b; Hiew et al., 2019).

Na região de 1845 cm^{-1} no espectro do adsorvente BOM-1, é observada uma banda característica da ligação C=O (Smith, 1999) e após a adsorção, essa banda não é evidente. O modo de estiramento da ligação dupla C=C (De Azevedo et al., 2023a), observado no espectro de BOM-1 em torno de 1574 cm^{-1} , desloca-se para 1569 e 1526 cm^{-1} após a adsorção de CP. Uma banda intensa em 1119 cm^{-1} antes da adsorção e em 1110 cm^{-1} após a adsorção sugere a presença de ligações C-O associadas ao estiramento de grupos carboxilatos, ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ésteres (De Azevedo et al., 2023b; Raupp et al., 2021).

Após a adsorção, a região 1120 a 1110 cm^{-1} pode também representar o estiramento característico das ligações C-N e C-F da molécula de CP (Smith, 1999); a mudança na intensidade e na forma da banda pode indicar a presença desses grupos funcionais. Nas regiões de 619 , 535 e 471 cm^{-1} , picos característicos de ligações Ni-O e Ni-N (De Azevedo et al., 2023a) foram observados tanto nos espectros de BOM-1 quanto no de BOM-1 carregado com CP, indicando que esses grupos não participaram do processo de adsorção. Além dos picos mencionados anteriormente, o espectro de BOM-1 carregado com CP mostra picos em 2925 , 2854 , 1619 e 1259 cm^{-1} , atribuídos ao

estiramento C–H (Pires *et al.*, 2019) e ao estiramento O–H e COO[–] de ácidos carboxílicos (Smith, 1999), que são característicos da molécula de CP.

Figura 10 - Espectros de FTIR de (A) BOM-1 antes e após a adsorção de CP e (B) BOM-1.5 antes e após a adsorção de CP.



Fonte: Autor.

Os espectros vibracionais de BOM-1.5 (Figura 10B) mostram semelhança com os de BOM-1. O pico em 3641 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação Si-OH, foi observado [20,36]. Bandas associadas às ligações O-H (estiramento) apresentaram os mesmos números de onda (3420 cm^{-1}) antes e após a adsorção (De Azevedo et al., 2023b; Raupp et al., 2021)(Pires et al., 2019). No espectro de BOM-1.5 carregado com CP, um estiramento em 3444 cm^{-1} , característico das ligações N-H do adsorbato, é observado dentro dessa banda. Picos na região de 2926 e 2853 cm^{-1} , característicos das ligações C-H (Pires et al., 2019), são identificados em ambos os espectros. Os picos no espectro de BOM-1.5 em 2378 e 1347 cm^{-1} , indicativos da presença de ligações C-H (hibridizadas sp^2 e sp^3) (De Azevedo et al., 2023a), são observados antes da adsorção de CP e desaparecem após o processo de adsorção.

Picos em 1909 e 1709 cm^{-1} são característicos de ligações C=O (Smith, 1999), enquanto picos em 1584 e 1569 cm^{-1} antes e após a adsorção, respectivamente, são atribuídos às ligações C=C (De Azevedo et al., 2023b). Nos números de onda 1384 e 1360 cm^{-1} no espectro de BOM-1.5, foi identificado o estiramento característico do grupo CH_3 . Uma banda em 1140 cm^{-1} no BOM-1.5 indica a presença de ligações C-O. Nas regiões de 619 e 466 cm^{-1} , em ambos os espectros, foram observados picos característicos de ligações Ni-O e Ni-N (De Azevedo et al., 2023a). Além disso, picos adicionais no espectro de BOM-1.5 carregado com CP nas regiões de 1612 , 1300 , 1261 e 1117 cm^{-1} indicam a presença de grupos COO^- , C-N, O-H e C-F, característicos da molécula de CP (Smith, 1999).

Com base nas bandas de FTIR, os grupos funcionais O-H, C-H, C=C, C-O e C=O podem desempenhar um papel essencial na interação entre os BOMs e os antibióticos CP.

5.3. Influência do pH da solução nas cargas superficiais dos BOMs e na adsorção de CP

O pH da solução é um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção, pois pode influenciar significativamente a carga dos grupos funcionais do adsorvente e sua dissociação nos sítios ativos. Além disso, diferentes adsorventes possuem intervalos de pH ideais que variam dependendo da natureza do adsorvente utilizado (De Azevedo et al., 2023b; Ferreira Piazzzi Fuhr et al., 2024; Jara-Cobos et al., 2023; Mansour et al., 2018; Zhang et al., 2017), o que pode afetar a solubilidade e o grau de ionização (Jara-Cobos et al., 2023; Mansour et al., 2018). Essa característica é particularmente relevante quando o processo de adsorção é regido por interações eletrostáticas, como as observadas entre estruturas baseadas em carbono e corantes sintéticos (dos Santos Escobar et al., 2021).

Metodologias eletroquímicas, como aquelas que determinam o PI e o pH_{PCZ} , são amplamente aplicadas para analisar a carga superficial dos adsorventes à base de carbono. Os valores de PI representam as cargas superficiais externas das partículas de carbono em uma solução. Por outro lado, o pH_{PZC} varia em resposta à carga total superficial das partículas de adsorvente (externa e interna) (Menéndez et al., 1995). Na Figura 11A, é possível ver que os valores de pH do PI e, na Figura 11B, os valores de pH_{PZC} encontrados para BOM-1 e BOM-1.5 foram 5,28 e 7,74, e 4,53 e 7,49, respectivamente.

A superfície de materiais porosos à base de carbono tende a ser mais ácida devido a oxidação dos grãos e partículas que formam a superfície. Em contraste, o interior tende a ser mais básico, pois o processo de envelhecimento é mais lento devido às restrições difusionais (Boehm, 2008). Portanto, a diferença entre pH_{PZC} e PI pode ser entendida como um indicador da distribuição da carga superficial nos carvões porosos (Menéndez et al., 1995). Valores positivos sugerem uma superfície externa mais negativamente carregada do que a superfície interna da partícula, enquanto valores mais próximos de zero indicam uma distribuição de carga superficial mais uniforme. Tanto BOM-1 (pH_{PZC}

– $PI = 2,46$) quanto BOM-1.5 ($pH_{PZC} - PI = 2,96$) apresentam valores superiores a zero para essa diferença, indicando que a superfície externa tem uma carga parcial mais negativa do que a interna (Menéndez *et al.*, 1995).

Avaliar a constante de dissociação ácida (pK_a) do adsorvato é importante para elucidar o mecanismo de adsorção de um dado sistema. O medicamento CP possui dois valores de pK_a : $pK_{a1} = 5,56$ e $pK_{a2} = 8,77$ (De Oliveira Carvalho *et al.*, 2019b).

Quando $pH < pK_{a1}$, predomina a forma catiônica do CP; os grupos amina estão protonados (CP^+). Quando $pH > pK_{a2}$, a forma aniônica é prevalente devido à desprotonação do grupo carboxílico (CP^-). O equilíbrio de cargas entre os dois grupos ($5,56 < pH < 8,77$) leva à forma neutra (e predominante) do CP, que é chamada de Zwitterionica (Kim Ngan Tran *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2017), onde há a presença de grupos amina protonados e grupos carboxílicos desprotonados (Zhang *et al.*, 2017).

Para entender o impacto do pH no sistema BOM – CP, avaliamos a remoção do medicamento CP por adsorventes em uma faixa de pH de 4 a 10 (veja as Figura 11C e 10D). Destaca-se que soluções com pH inferiores a 4 favorecem a precipitação do antibiótico CP.

Os resultados mostram que a adsorção permanece essencialmente constante dentro dessa faixa de pH. Em pH 9, BOM-1 obteve uma eficiência de remoção de 93,11% (Figura 11C), enquanto BOM-1.5 obteve 73,34% (Figura 11D).

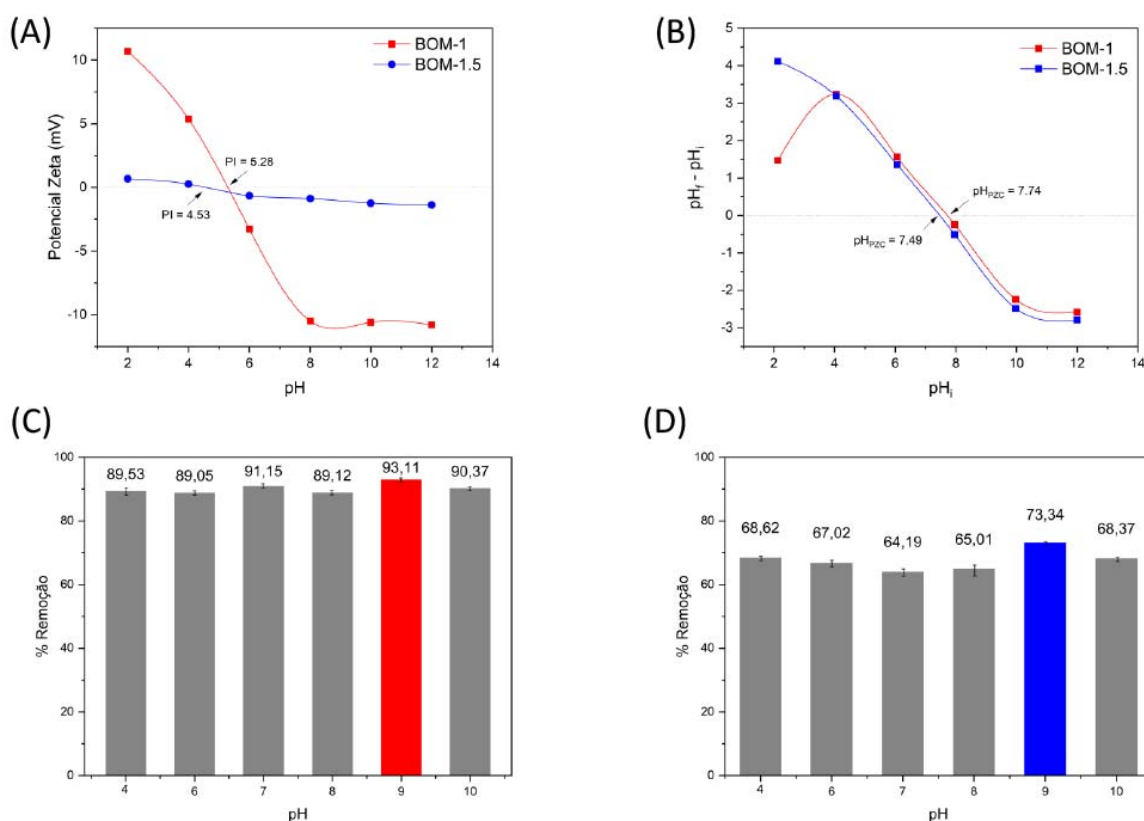
Notavelmente, para ambos os adsorventes, um pH de 9 na solução do adsorvato favoreceu mais a interação com o medicamento CP. Nessas condições, ou seja, com $pH > pH_{PCZ}$ de ambos os BOMs e $pH > pK_{a2}$ do CP, os adsorventes têm uma superfície externa mais negativamente carregada e o CP está presente em sua forma aniônica (De Oliveira Carvalho *et al.*, 2019b; Zhang *et al.*, 2017).

Essas características nos levam a acreditar que as interações eletrostáticas não são fatores determinantes no processo de adsorção do sistema em estudo. Ao analisar o pH ideal para a remoção de CP e o comportamento da remoção ao longo das faixas de pH estudadas, observa-se que as interações eletrostáticas não determinam a

remoção do CP nos BOMs. Wang et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar metacrilato de glicidila para remoção de CP. A maior remoção foi alcançada em pH 10 com as resinas magnéticas multifuncionais de metacrilato de glicidila 30% como adsorvente, onde o adsorvato e o adsorvente estavam carregados negativamente (Wang *et al.*, 2016).

Com base nos resultados de pH obtidos nas Figura 11C e 11D e considerando que efluentes reais contendo compostos farmacêuticos são predominantemente básicos (Fatimazahra *et al.*, 2023; Vasconcelos *et al.*, 2009), foi selecionado um pH de 9 para a solução do adsorvato nos estudos de adsorção.

Figura 11 - (A) Ponto isoelétrico e (B) pH no ponto de carga zero dos adsorventes BOM. (C) Efeito do pH na remoção de CP por (C) BOM-1 e (D) BOM-1.5 (Condições: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, 20 mg de adsorvente e temperatura = 25 °C).



Fonte: Autor.

5.4. Cinética de adsorção da CP sobre os BOMs

Após a preparação e caracterização dos adsorventes BOMs, o método de adsorção em batelada foi utilizado para avaliar a eficiência de remoção do medicamento CP de uma solução à base de água. As cinéticas de adsorção do antibiótico CP nos adsorventes BOM-1 e BOM-1.5 são mostradas na Figura 12 (A)–(D).

A partir das curvas cinéticas para o BOM-1 (Figura 12A e 12B), é evidente que uma concentração inicial de 80 mg L⁻¹ levou 90 minutos para atingir o equilíbrio, enquanto uma concentração inicial de 160 mg L⁻¹ necessitou apenas de 60 minutos. A cinética mais rápida para a solução de maior concentração pode ser explicada pela maior disponibilidade de moléculas de CP para ocupar os sítios de adsorção, aumentando a taxa inicial de adsorção (Gao *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024; Lu *et al.*, 2020). Quando comparado ao BOM-1, fica claro que o BOM-1.5 (Figura 12C e 12D) atinge o equilíbrio mais lentamente para ambas as concentrações iniciais testadas. Para uma concentração inicial de 80 mg L⁻¹, o BOM-1.5 precisou de 180 minutos para atingir o equilíbrio, enquanto uma concentração inicial de 160 mg L⁻¹ levou 120 minutos. O melhor desempenho do BOM-1 nas cinéticas de adsorção de CP pode ser atribuído às propriedades texturais dos adsorventes destacadas na Tabela 2. Apesar de o BOM-1.5 ter um diâmetro ligeiramente maior que o BOM-1 (13,7 % maior), este último possui uma área superficial maior (25,2 % maior) e volume de poros superior (20,9 % maior) que o BOM-1.5, o que favorece uma adsorção mais rápida (Ouyang *et al.*, 2023; Zeng *et al.*, 2018).

Três modelos cinéticos não lineares foram aplicados para avaliar os dados cinéticos do CP em ambos os adsorventes BOM: PPO, PSO e AV. O modelo mais adequado para explicar as cinéticas de adsorção de cada BOM foi selecionado por meio de uma análise estatística detalhada. O poder preditivo de cada modelo foi avaliado utilizando critérios estatísticos: R^2 , AIC e MSE. Os resultados dos modelos são apresentados na Tabela 7. Essa tabela mostra que todos os modelos cinéticos demonstraram boa capacidade preditiva, com valores de R^2 de pelo menos 0,91, valores

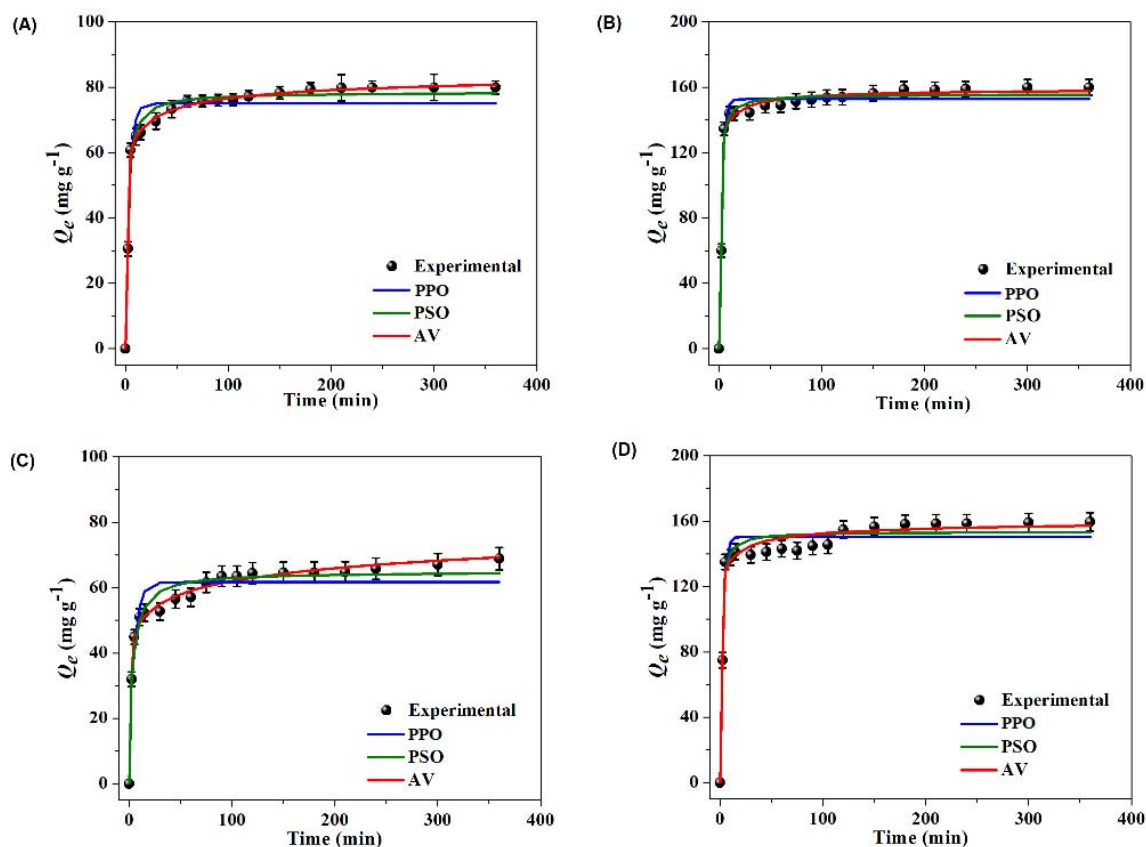
de AIC abaixo de 70 e valores de MSE abaixo de 50. Ao utilizar essas ferramentas estatísticas, foi possível determinar o modelo que melhor descreve o sistema de adsorção para cada BOM analisado.

Tabela 7 - Parâmetros estimados e estatísticos para ajustar os dados cinéticos adsorção de CP em cada BOM.

Modelo	BOM-1		Modelo	BOM-1.5	
PPO	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹	PPO	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹
k_1 (min ⁻¹)	0.2679 ± 0.0317	0.3814 ± 0.0517	k_1 (min ⁻¹)	0.2062 ± 0.0403	0.3797 ± 0.0573
q_e (mg g ⁻¹)	75.0634 ± 1.2047	152.8468 ± 1.3495	q_e (mg g ⁻¹)	61.6824 ± 1.4599	150.5819 ± 1.7206
R^2	0.9525	0.9805	R^2	0.9099	0.9626
AIC	51.2727	59.2090	AIC	56.6601	70.1505
MSE	16.1311	25.7283	MSE	22.1459	48.9699
PSO	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹	PSO	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0071 ± 0.0008	0.0066 ± 0.0009	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0050 ± 0.0009	0.0068 ± 0.0013
q_e (mg g ⁻¹)	77.9473 ± 0.7937	155.7657 ± 1.0599	q_e (mg g ⁻¹)	64.8966 ± 1.3826	153.6273 ± 1.3938
R^2	0.9938	0.9914	R^2	0.9609	0.9808
AIC	29.2524	45.2211	AIC	42.4582	58.8244
MSE	4.4169	11.2997	MSE	9.6046	25.15226
AV	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹	AV	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹
k_{AV} (min ⁻¹)	0.5370 ± 0.0659	2.0000 ± 0.0901	k_{AV} (min ⁻¹)	0.0081 ± 0.00004	2.0000 ± 0.0777

q_e (mg g ⁻¹)	77.0000 ± 1.9048	158.0000 ± 4.2852	q_e (mg g ⁻¹)	65.7800 ± 4.6043	160.0000 ± 5.9766
n_{AV}	0.2183 ± 0.0200	0.2496 ± 0.0490	n_{AV}	0.1564 ± 0.0618	0.2110 ± 0.0573
R^2	0.9988	0.9954	R^2	0.9919	0.9923
$t_{9.5}$ (min)	44.31	66.25	$t_{9.5}$ (min)	82.11	99.61
$t_{0.5}$ (min)	3.16	2.94	$t_{0.5}$ (min)	3.66	2.96
AIC	-9.1589	36.6191	AIC	17.6232	45.1524
MSE	0.4099	6.0565	MSE	1.9812	1.8377

Figura 12 - Curvas cinéticas de adsorção de CP a 25 °C e pH 9 em BOM-1:(A) $C_o = 80 \text{ mg L}^{-1}$; (B) $C_o = 160 \text{ mg L}^{-1}$; e em BOM-1.5: (C) $C_o = 80 \text{ mg L}^{-1}$; (D) $C_o = 160 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Autor.

Analisando os parâmetros estimados e estatísticos, pode-se concluir que o modelo AV é o melhor modelo cinético não linear para descrever a adsorção de CP em ambas os BOMs para todas as concentrações iniciais de CP. Esse modelo apresentou valores de R^2 ($0,9919 < R^2 < 0,9988$) mais próximos de 1 e valores de MSE mais baixos ($0,41 < \text{MSE} < 10,00$) em comparação com os modelos PPO e PSO.

Além disso, o modelo AV teve os menores valores de AIC ($-9,16 < \text{AIC} < 45,15$), com $\Delta_{\text{AIC}} = \text{AIC}_{\text{PPO}} - \text{AIC}_{\text{AV}}$ variando entre 22,59 e 60,43, e $\Delta_{\text{AIC}} = \text{AIC}_{\text{PSO}} - \text{AIC}_{\text{AV}}$ variando entre 8,90 e 38,41 para os dados obtidos com BOM-1; e $\Delta_{\text{AIC}} = \text{AIC}_{\text{PPO}} -$

AIC_{AV} variando entre 39,04 e 25,00, e $\Delta_{AIC} = AIC_{PSO} - AIC_{AV}$ variando entre 24,83 e 13,67 para os dados obtidos com BOM-1.5. Sabendo que $\Delta_{AIC} > 10$ indica evidência forte de que o modelo com (Burnham & Anderson, 2004)vamente melhor (Burnham; Anderson, 2004), concluímos que o modelo AV é o mais adequado para ajustar os resultados experimentais.

Com base nisso, podemos concluir que os parâmetros indicam que os valores de q_t previstos pelo modelo AV estão muito próximos dos valores experimentais de q_e confirmando ainda mais sua adequação (De Azevedo et al., 2024). Além disso, o modelo AV considera que diferentes processos cinéticos podem ocorrer durante a adsorção de CP em ambos BOMs (De Azevedo et al., 2024).

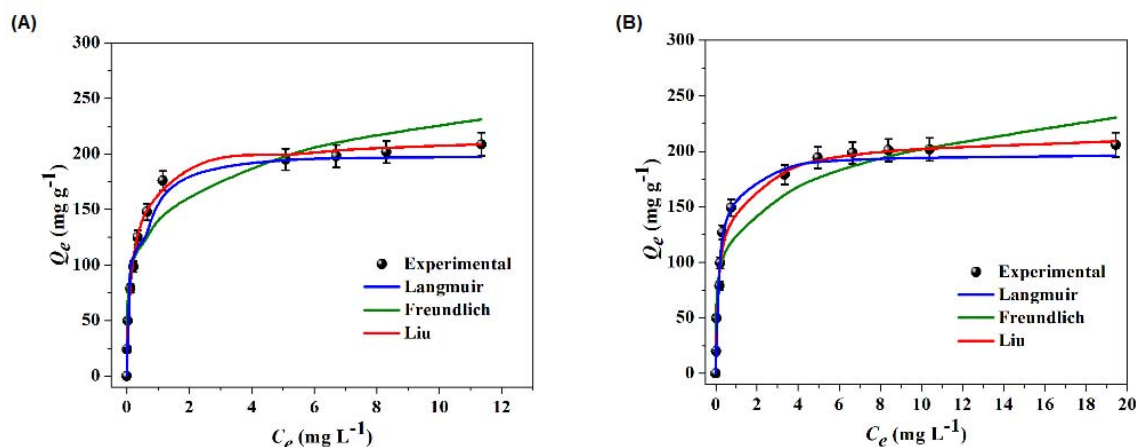
Por meio da interpolação da curva AV, é possível estimar o tempo esperado para os nanocompósitos de BOM removerem 50% (tempo de meia adsorção, $t_{0,50}$) e 95% (tempo próximo à saturação completa, $t_{0,95}$) do CP da solução aquosa. Os valores de $t_{0,50}$ e $t_{0,95}$ para a adsorção de 80,0 mg L⁻¹ de CP em BOM-1 foram estimados em 3,16 min e 44,31 min, respectivamente. Usando o BOM-1.5, $t_{0,50}$ e $t_{0,95}$ foram de 3,66 min e 82,11 min, respectivamente. Para uma solução de 160 mg L⁻¹ de CP, os tempos registrados usando o BOM-1 foram $t_{0,50}$ de 2,94 min e $t_{0,95}$ de 66,25 min; e para o BOM-1.5, $t_{0,50}$ foi de 2,96 min, e $t_{0,95}$ foi de 99,61 min.

Com base nesses resultados, é evidente que ambos os adsorventes atingem a saturação rapidamente. Essa característica é altamente desejável em processos de tratamento de efluentes, pois permite a redução do tempo de processamento e o aumento da taxa de tratamento (De Azevedo et al., 2023a, 2023b).

5.5. Estudos isotérmicos de adsorção de CP sobre os BOMs

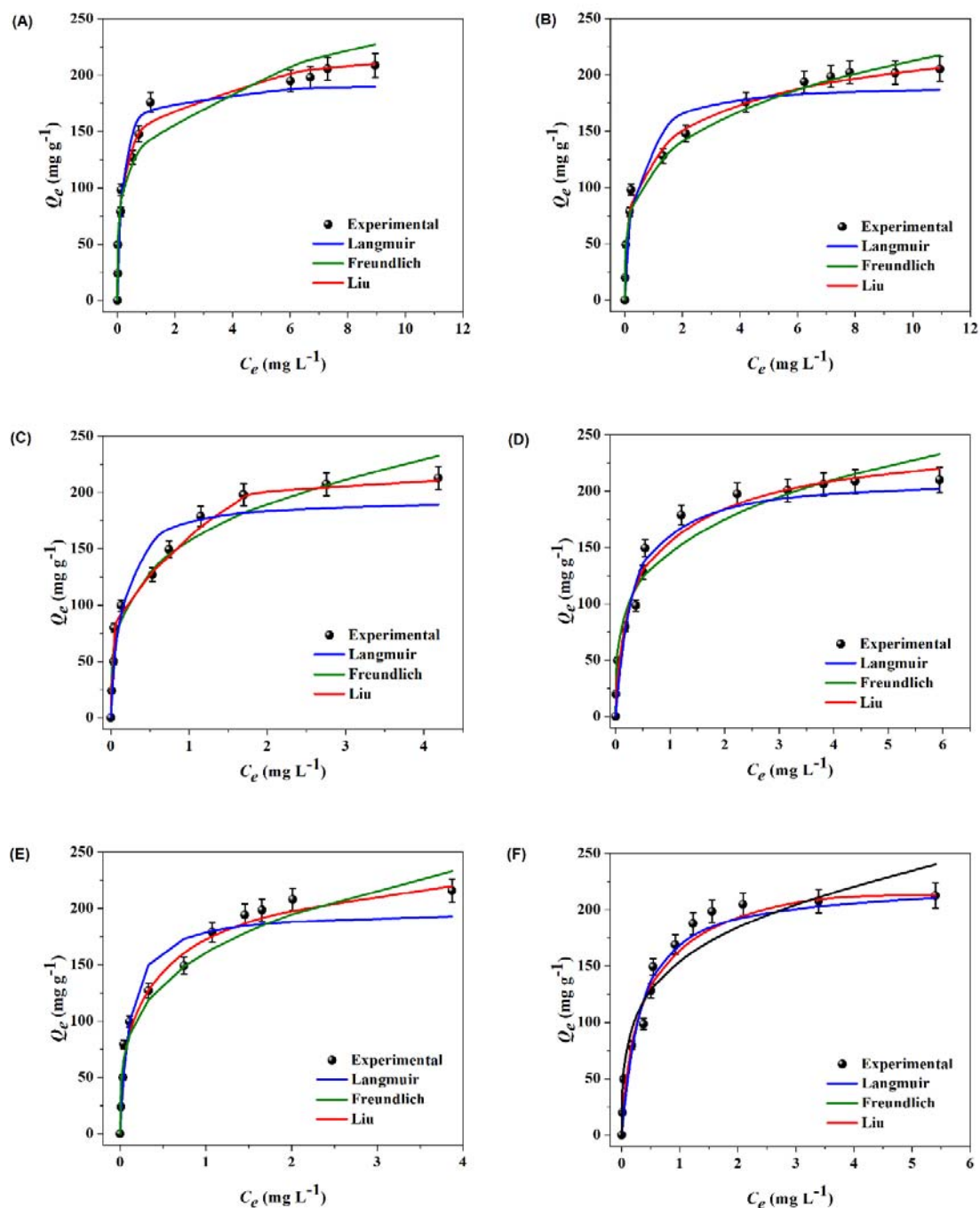
Sob condições de equilíbrio, a isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração do adsorvato remanescente na solução a uma dada temperatura (De Azevedo et al., 2023a, 2023b). Os parâmetros derivados dos modelos de equilíbrio de adsorção fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (Q_m) e as potenciais interações entre o adsorvato e o adsorvente (Thue *et al.*, 2023). Aqui, os experimentos de equilíbrio foram conduzidos em temperaturas variando de 25 °C a 55 °C. A curva isotérmica de adsorção para o CP em BOMs a 25 °C é apresentada na Figura 13 (A) - (B), e entre 35 °C e 55 °C são fornecidas na Figura 14.

Figura 13 - Curvas de isotermas de adsorção de CP a 25 °C e pH 9 em: (A) BOM-1; (B) BOM-1.5.



Fonte: Autor.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de CP em BOM: (A) BOM-1 a 35 °C; (B) BOM-1.5 a 35 °C; (C) BOM-1 a 45 °C; (D) BOM-1.5 a 45 °C; (E) BOM-1 a 55 °C; (F) BOM-1.5 a 55 °C.



Fonte: Autor.

Três modelos não lineares de isotérmicas de adsorção, nomeadamente Langmuir, Freundlich e Liu, foram avaliados, e seu desempenho foi analisado usando as métricas estatísticas R^2 , MSE e AIC. A Tabela 7 apresenta os parâmetros de ajuste para esses três modelos de isotérmicas aplicados aos dados experimentais em diferentes temperaturas. Após analisar os parâmetros estimados e seus desvios padrão, juntamente com o desempenho estatístico dos modelos, os resultados indicam que o modelo Liu é o mais adequado para prever a tendência dos dados em ambas os BOMs analisadas, com valores de R^2 próximos de 1 ($0,9708 < R^2 < 0,9944$) e os menores valores de MSE ($27,76 < MSE < 198,94$) em comparação com os modelos Freundlich e Langmuir. Além disso, esse modelo apresentou os menores valores de AIC ($45,88 < AIC < 73,17$), com $\Delta_{AIC} = AIC_{Langmuir} - AIC_{Liu}$ variando entre 4,15 e 24,47, e $\Delta_{AIC} = AIC_{Freundlich} - AIC_{Liu}$ variando entre 0,05 e 32,92 para os dados obtidos com BOM-1; e $\Delta_{AIC} = AIC_{Langmuir} - AIC_{Liu}$ variando entre 0,96 e 8,56, e $\Delta_{AIC} = AIC_{Freundlich} - AIC_{Liu}$ entre 2,61 e 23,10 para os dados obtidos com BOM-1.5.

Com base nos critérios em que um $\Delta_{AIC} < 2$ indica evidência substancial de que ambos os modelos são igualmente bons, $4 \leq \Delta_{AIC} < 7$ indica evidência considerável de que o modelo com maior AIC é inferior ao modelo com o menor AIC, e $\Delta_{AIC} \geq 10$ indica evidência forte de que o modelo com o menor AIC é significativamente melhor (Burnham; Anderson, 2004), podemos concluir que a equação não linear de Liu é a mais adequada para elucidar os dados experimentais da isotérmica de adsorção do CP em ambas os BOMs, seguida pelos modelos Langmuir e Freundlich.

A Tabela 7 mostra que os valores de Q_m aumentam com o aumento da temperatura, atingindo um valor máximo a 55 °C de $218,4482 \pm 4,7622$ e $216,7605 \pm 7,1406 \text{ mg g}^{-1}$ para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pela maior mobilidade das moléculas de CP em temperaturas mais altas, o que aumenta a velocidade de difusão das moléculas de CP na superfície dos adsorventes (Thue *et al.*, 2023).

Ao comparar os valores de Q_m dos adsorventes analisados, o BOM-1 apresenta maiores valores do que o BOM-1.5 às temperaturas de 25 °C e 55 °C. Conforme

ênfâtizado anteriormente, as propriedades texturais dos nanocompósitos tais como área superficial e volume total de poros explicam o melhor desempenho do BOM-1 em comparação com o BOM-1.5.

Para comparar a capacidade de adsorção dos BOMs na remoção de CP de soluções aquosas, a Tabela 8 compara as capacidades de adsorção deste antibiótico em diversos adsorventes da literatura. Conforme mostrado nesta tabela, ambas os BOMs demonstraram capacidades de adsorção adequadas em comparação com outros materiais, alcançando valores de Q_m mais elevados, mesmo com uma quantidade menor de adsorvente.

Entre os nove adsorventes apresentados, incluindo adsorventes à base de sílica, pedra-pomes carregada com bentonita e carvão ativado, os BOMs exibiram altos valores de Q_m , superando cinco dos adsorventes. Isso destaca sua excepcional capacidade de remover o antibiótico CP, confirmando sua alta eficácia. Além disso, sua capacidade de adsorção e a facilidade de remoção do meio aquoso usando um campo magnético externo demonstram ainda mais sua eficácia.

Essas características indicam que os adsorventes BOM podem ser potencialmente valiosos em aplicações reais de tratamento de água.

Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos e estatísticos para a adsorção do medicamento CP em BOMs.

BOM-1					
Langmuir					
<i>T</i> (°C)	<i>K_L</i> (L mg ⁻¹)	<i>Q_m</i> (mg g ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>
25	10.5940 ± 3.4347	198.9247 ± 24.2483	0.9500	70.3560	252.0609
35	7.3285 ± 3.3991	192.4158 ± 13.5623	0.9472	71.1569	269.4570
45	8.8383 ± 2.9744	194.2055 ± 10.6485	0.9365	73.6705	332.2461
55	9.3508 ± 2.4423	198.2851 ± 9.3441	0.9532	69.9611	243.8995
Freundlich					
<i>T</i> (°C)	<i>K_F</i> ((mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	<i>n_F</i>	<i>R</i> ²	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>
25	149.6400 ± 9.4963	5.5853 ± 0.8419	0.8989	78.8072	509.7554
35	141.7530 ± 6.6120	4.6352 ± 0.5544	0.9512	70.1958	248.7163
45	157.7708 ± 4.7432	3.6943 ± 0.3085	0.9677	65.5658	169.0988
55	161.0353 ± 4.6526	3.6599 ± 0.3021	0.9647	66.5715	183.8812
Liu					
<i>T</i> (°C)	<i>K_C</i> (L mg ⁻¹)	<i>n_L</i>	<i>Q_m</i> (mg g ⁻¹)	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>

25	5.1545 ± 0.0802	0.7605 ± 0.0669	210.0710 ± 4.4597	0.9944	45.8834	27.7605
35	6.0176 ± 0.0684	0.6124 ± 0.0929	212.0026 ± 4.2788	0.9772	63.0470	116.0382
45	6.7914 ± 0.3823	0.6988 ± 0.0973	214. 5336 ± 7.3182	0.9708	69.5161	198.9420
55	7.0581 ± 0.0240	0.7099 ± 0.0697	218.4482 ± 4.7622	0.9852	65.7753	145.6606

BOM-1.5

Langmuir						
<i>T</i> (°C)	<i>K_L</i> (L mg ⁻¹)	<i>Q_m</i> (mg g ⁻¹)		<i>R</i> ²	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>
25	5.2638 ± 0.8401	197.9253 ± 8.2097		0.9798	64.2944	103.3408
35	3.4751 ± 1.1976	191.6010 ± 9.8975		0.9378	79.0044	320.3995
45	3.5864 ± 0.8869	211.6051 ± 14.9361		0.9697	74.1353	161.9572
55	3.2127 ± 0.9837	222.7556 ± 22.1197		0.9681	76.4106	165.4239

Freundlich

<i>T</i> (°C)	<i>K_F</i> ((mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	<i>n_F</i>	<i>R</i> ²	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>
25	129.0794 ± 6.4202	5.1198 ± 0.5525	0.9382	78.8351	316.2538
35	119.8312 ± 4.3253	4.0167 ± 0.2595	0.9879	57.7218	62.3304
45	147.7969 ± 5.4425	3.9207 ± 0.3879	0.9533	75.7897	250.2053

55 154.5850 ± 5.7464 3.8318 ± 0.4202 0.9316 80.3164 354.4237

Liu

<i>T</i> (°C)	<i>K_c</i> (L mg ⁻¹)	<i>n_L</i>	<i>Q_m</i> (mg g ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>AIC</i>	<i>MSE</i>
25	3.8201 ± 0.8962	0.6891 ± 0.0101	203.8783 ± 3.3916	0.9910	55.7352	45.8688
35	2.8327 ± 0.0183	0.6694 ± 0.0141	210.4350 ± 7.2158	0.9816	71.5801	155.1860
45	3.7190 ± 0.0985	0.8507 ± 0.0614	213.4054 ± 6.1087	0.9729	73.1752	175.4457
55	3.1818 ± 0.2109	0.8458 ± 0.0209	216.7605 ± 7.1406	0.9776	72.5640	167.3878

Fonte: Autor

Tabela 9 - Comparação do Q_m para a adsorção do medicamento CP utilizando diversos adsorventes. As medições foram realizadas nas melhores condições exploratórias de cada estudo.

Adsorventes	CP concentração (mg.L ⁻¹)	Adsorvente dosagem (mg)	Modelo	T(°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	Ref.
Biocarvão de caroço de azeitona	10 – 60	1000	Langmuir	35	294.9	(Al-sareji et al., 2024)
Biocarvão obtidos de folhas de chá	150 - 500	200	Langmuir	40	238.1	(Li et al., 2018)
Carvão ativado de Jerivá	100 – 900	30	Liu	40	335.8	(De Oliveira Carvalho et al., 2019b)
Xerogel de sílica	10 – 90	20	Langmuir	25	24.45	(Guzel Kaya et al., 2021)
Material de sílica mesoporosa	10 – 300	20	Langmuir	25	139.25	(Lu et al., 2020)
Aerogéis de sílica modificada	5 – 125	50	Langmuir	25	51.54	(Sert Çok et al., 2025)
Estruturas de sílica mesoporosa	5 – 30	20	Freundlich	25	47.24	(da Silva de Assis; dos Santos; Eiras, 2024)
Pedra-pomes carregada com bentonita	5 – 30	5	Langmuir	45	54.00	(Khan et al., 2024)
Carvão ativado à base de resina de troca iônica	10 – 60	30	Langmuir	25	384.8	(Li et al., 2024)
BOM-1	50 – 300	20	Liu	55	218.45	Presente estudo
BOM-1.5	50 – 300	20	Liu	55	216.76	Presente estudo

5.6. Análise termodinâmica e mecanismos de adsorção do CP em BOMs

A análise termodinâmica do processo de adsorção de CP por BOMs foi realizada utilizando os parâmetros: variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°), empregando as equações de Van't Hoff, conforme descrito na referência (Lima et al., 2019).

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do medicamento CP em BOM-1 e BOM-1.5

T (°C)	BOM-1			BOM-1.5		
	ΔG°	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔH°	ΔS°
	(kJ mol ⁻¹) 1)	(kJ mol ⁻¹) 1)	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) 1)	(kJ mol ⁻¹) 1)	(kJ mol ⁻¹) 1)	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) 1)
25	-32.86			-32.21		
35	-34.11	3.48	122.02	-33.37	9.93	141.19
45	-35.34			-35.14		
55	-36.51			-36.32		

Fonte: Autor.

Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 10. Valores negativos de ΔG° indicam que o processo é espontâneo na faixa de temperatura analisada e que o CP possui alta afinidade pelos BOMs (Antonelli *et al.*, 2020). Além disso, os valores positivos obtidos para ΔH° implicam que o processo é endotérmico. Valores positivos de ΔS° indicam um aumento significativo na desordem na interface sólido-líquido, destacando a preferência do CP pela superfície dos adsorventes (Bergmann; Machado, 2015; De Azevedo et al., 2023b; Lima et al., 2021b). Por fim, como os valores de ΔH° são menores que 20 kJ mol⁻¹ (3,48 e 9,93 kJ mol⁻¹ para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente),

sugere-se que a remoção de CP pelos BOMs ocorre predominantemente por interações físicas (Igwegbe *et al.*, 2021; Jara-Cobos *et al.*, 2023).

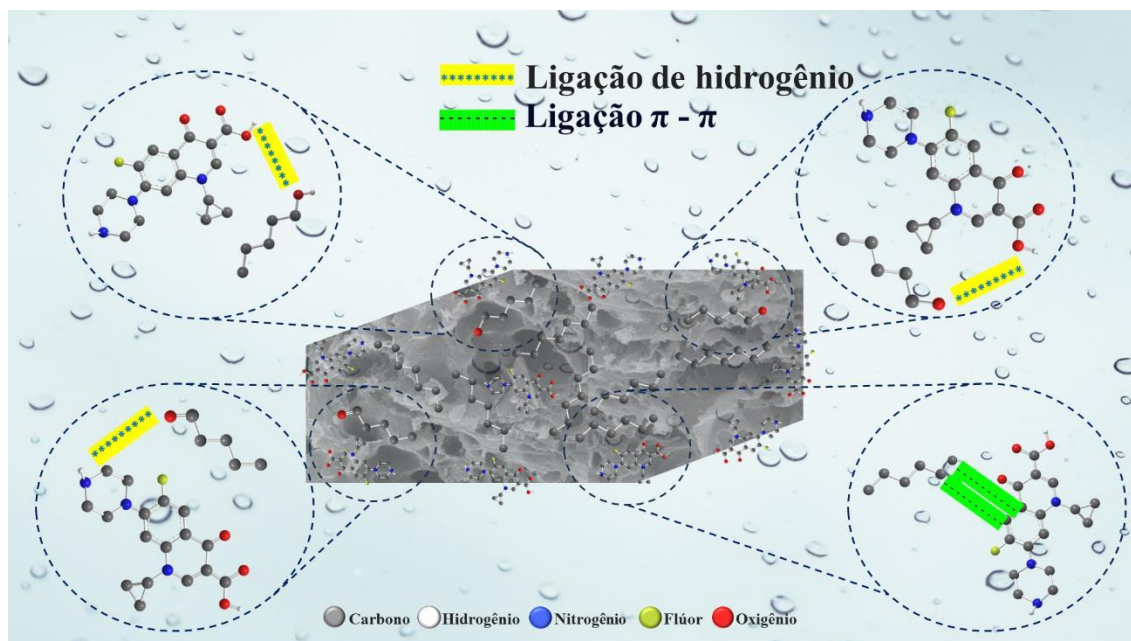
Um mecanismo de adsorção de CP em BOMs pode ser proposto (ver Figura 15) considerando as condições experimentais utilizadas no estudo e os resultados obtidos da análise de FTIR combinados com os dados de adsorção.

A análise da adsorção de CP em BOMs sugere que mecanismos específicos devem ser excluídos com base nas condições experimentais. A análise de pH mostra que as interações eletrostáticas não são o principal fator para a adsorção de CP, uma vez que sua remoção permanece quase constante ao longo da faixa de pH estudada. No pH do estudo (pH = 9), tanto o CP quanto o adsorvente possuem cargas negativas, indicando repulsão; no entanto, essa repulsão não impede significativamente a remoção de CP, que é levemente maior nesse pH. Portanto, o pH não impacta de forma notável a remoção de CP neste estudo. Em vez disso, em soluções mais básicas, a formação de ligações de hidrogênio entre o CP e os grupos funcionais dos BOMs predomina (Al-Buriahi *et al.*, 2022).

Os resultados de FTIR sugerem interações significativas entre os grupos funcionais O–H, C–O, C=O, C=C e C–H, que desempenham um papel ativo no processo de remoção de CP pelos BOMs. Essas interações são evidenciadas por deslocamentos nos números de onda, onde reduções indicam distúrbios nas vibrações moleculares desses grupos funcionais. Tais mudanças sugerem que a molécula de CP forma complexos com esses grupos por meio de interações específicas.

Os dados termodinâmicos indicam que o processo de adsorção é predominantemente físico, com potencial para a formação de ligações de hidrogênio (destacadas em amarelo) e interações π - π (destacadas em verde) entre os anéis aromáticos do CP e a superfície dos BOMs. Além disso, a natureza rica em elétrons do CP sugere que os anéis benzênicos podem participar de interações π - π com os adsorventes. Esses achados estão alinhados com resultados previamente relatados na literatura para a adsorção de CP (Al-Buriahi *et al.*, 2022; Igwegbe *et al.*, 2021).

Figura 15 - Mecanismo proposto para a remoção do antibiótico ciprofloxacino utilizando BOMs como adsorventes.



Fonte: Autor.

5.7. Teste de purificação de efluentes hospitalares sintéticos

Os efluentes sintéticos foram preparados para verificar a eficiência dos BOMs como adsorventes na remoção mútua de diversos compostos farmacêuticos frequentemente detectados em efluentes reais (ver Tabela 4).

Espectros de UV-VIS de efluentes não tratados (pH 7,0 e 9,0) e aqueles tratados com BOM-1 e BOM-1.5 foram medidos na faixa de 200 a 500 nm (Figura 16). A área sob as bandas de absorção foi utilizada para determinar o percentual da combinação de CPEs removida da água residual simulada.

O adsorvente BOM-1 removeu 98,9% (Figura 16A) da mistura de CPEs a pH 7,0 e 99,4% a pH 9,0 (Figura 16B). O BOM-1.5 removeu 97,04% (Figura 16A) da combinação de CPEs a pH 7,0 e 97,31% a pH 9,0 (Figura 16B).

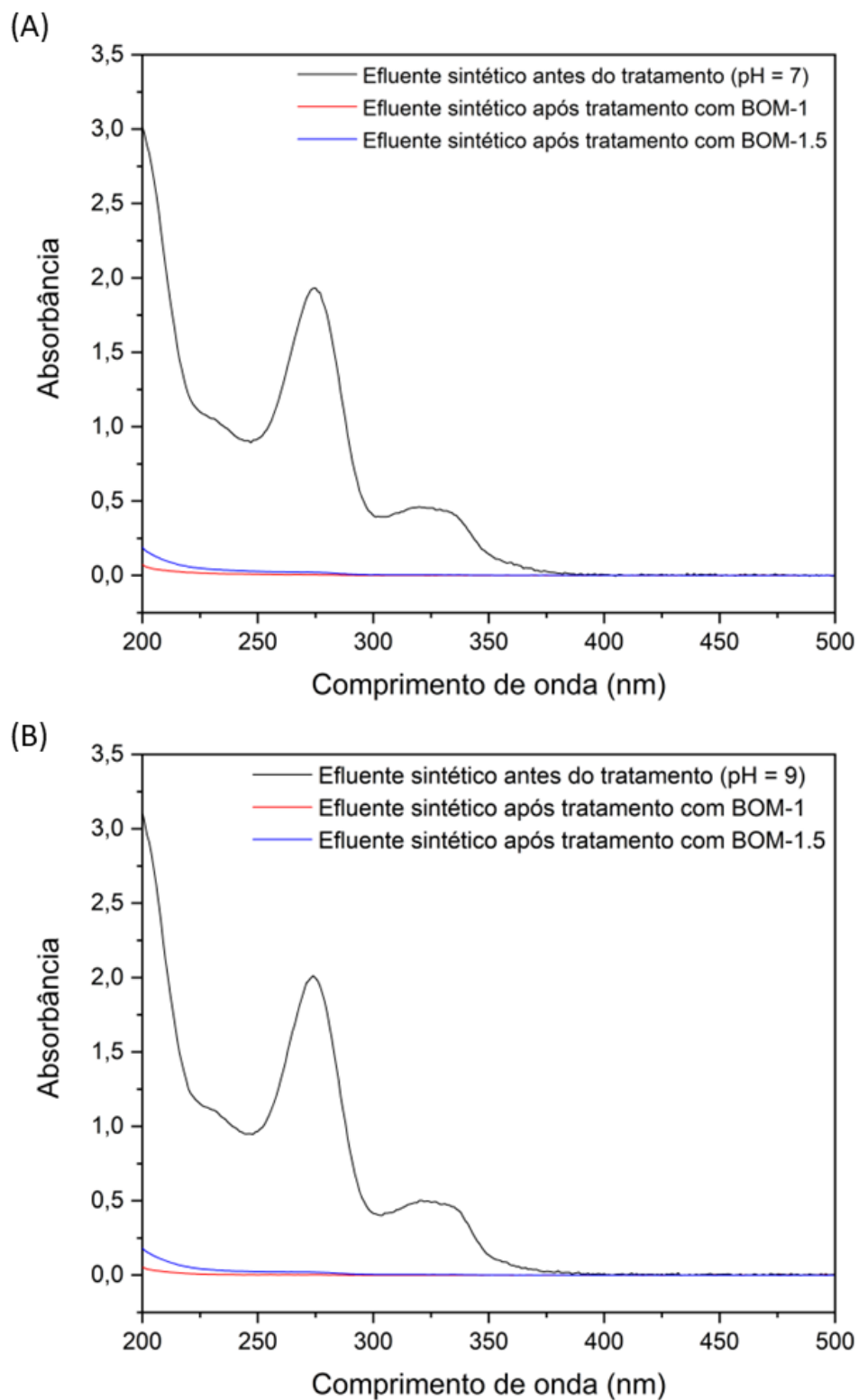
A eficácia do nanocompósito BOM-1 para tratar efluentes simuladas apresentou desempenho ligeiramente melhor em dois valores de pH diferentes, quando comparado com o nanocompósito BOM-1.5. Esse resultado está de

acordo com os achados anteriores deste trabalho. Além disso, ambos os adsorventes mostraram ser mais eficientes no tratamento da mistura de contaminantes a pH 9, um resultado consistente com os nossos achados apresentados na Seção 5.3.

Com base nesses achados e sabendo que efluentes reais normalmente apresentam características básicas (Fatimazahra *et al.*, 2023; Vasconcelos *et al.*, 2009), podemos concluir que ambos os BOMs têm grande potencial para tratar efluentes reais contaminadas com CPEs.

Finalmente, é importante destacar a facilidade de remoção dos BOMs da água utilizando um campo magnético externo. Essa característica melhora significativamente a eficiência do método de adsorção, eliminando a necessidade de técnicas adicionais de separação, como filtração ou centrifugação, que normalmente são exigidas em estratégias convencionais de tratamento de efluentes (De Azevedo *et al.*, 2023b).

Figura 16 - Espectros de UV-VIS de efluentes simulados antes e após o tratamento com BOMs em (A) pH 7 e (B) pH 9. (Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, utilizando 20 mg de nanocompósito e 20 mL de solução de efluente).



Fonte: Autor.

6. Conclusão

Neste estudo, a estrutura, propriedades texturais e características superficiais do biocarvão ativado magnético derivado da biomassa de oliva, preparado por ativação química e pirólise por micro-ondas (convencional adequado) em uma única etapa, foram caracterizadas de forma abrangente.

A rota de preparação utilizada no presente trabalho proporcionou a produção de biocarvão magnético com áreas de superfície específicas atraentes de 743,6 e 595,2 m² g⁻¹ para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente. Ainda, a partir da rota em um único estágio, foi possível produzir nanocompósitos com coercitividades de 22,6 e 24,2 Oe, e tamanho médio de domínios cristalinos de D_{cs} = 28,5 e 35,3 nm para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente.

A capacidade de adsorção do antibiótico ciprofloxacino pelos adsorventes preparados foi avaliada. A equação cinética não linear de ordem fracionária de Avrami foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, para ambos os adsorventes preparados. Os BOMs apresentaram rápida cinética de adsorção com $t_{0,95}$ = 44,31 min para BOM-1 quando a concentração inicial (C_0) foi de 80 mg L⁻¹. O valor equivalente para BOM-1.5 ($t_{0,95}$) foi de 82,11 min quando C_0 = 80 mg L⁻¹. O melhor desempenho do BOM-1 nas cinéticas de adsorção de CP pode ser atribuído às propriedades texturais dos adsorventes.

O modelo não linear de Liu foi o que melhor se ajustou os dados isotérmicos experimentais, em todas as temperaturas avaliada. Verificou-se que com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção de ambos os adsorventes aumenta. A maior mobilidade das moléculas de CP em temperaturas mais altas explicam tal comportamento. Conforme determinado pelo modelo de Liu, as capacidades máximas de adsorção de ciprofloxacino foram 218,4 mg g⁻¹ e 216,7 mg g⁻¹ para BOM-1 e BOM-1.5, respectivamente, a 55 °C. As propriedades texturais dos nanocompósitos explicam o melhor desempenho do BOM-1 em comparação com o BOM-1.5.

Estudos termodinâmicos sugeriram que a adsorção é exotérmica, espontânea e predominantemente física. Dados espectroscópicos e de adsorção sugerem que as interações π - π e a formação de ligações de hidrogênio entre as

moléculas do antibiótico CP e os adsorventes nanocompósitos de BOMs são os principais responsáveis pelo mecanismo de adsorção. Ainda, com base nos resultados alcançados nos testes de efluentes hospitalares simulados, pode-se concluir que ambos os BOMs têm grande potencial para aplicação em sistemas de tratamentos de efluentes contaminadas com diferentes contaminantes de preocupação emergentes.

Por fim, destaca-se que este trabalho auxilia no desenvolvimento de um caminho para um futuro mais sustentável no tratamento de efluentes, ao evidenciar o potencial da biomassa de oliva como matéria-prima para a produção de biocarvão ativado magnético, um material que pode ser eficientemente recuperado da solução por meio de um campo magnético externo.

7. Sugestão de trabalhos futuros

Como perspectivas futuras para continuação desse trabalho pode ser proposto:

- Realizar análise de custos da produção dos BOMs;
- Buscando corroborar os resultados obtidos através das técnicas espectroscópicas para a elucidação das interações entre BOMs e CP seria interessante utilizar a técnica de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) para definir a composição elementar, bem como o estado químico e eletrônico das amostras;
- Realizar estudos teóricos de interação entre BOMs e CP;
- Testar diferentes proporções de materiais precursores na preparação do compósito magnético;
- Testar a eficiência dos adsorventes na remoção de outros contaminantes de preocupação emergente; e
- Testar os adsorventes em uma escala piloto.

8. Produção Científica e intelectual

8.1. Artigos aceitos para publicação em periódicos

1. **Rodrigues, Daniel Lucas Costa**, Fuhr, Ana Carolina Ferreira Piazzzi, Guido, Júlia Amaral, De Azevedo, Cristiane Ferraz, Rangel, Adrize Medran, Dotto, Guilherme Luiz, Alomar, Suliman Yousef, & Machado, Fernando. (2024). *Olive biomass-derived magnetic activated biochar for ciprofloxacin removal: Integrated kinetic, isotherm, thermodynamic, and spectroscopic analysis*. **Separation and Purification Technology**, **131014**. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131014>.

8.2. Artigos completos publicados em periódicos

1. De Azevedo, Cristiane Ferraz, **Rodrigues, Daniel Lucas Costa**, Silveira, Leandro Lemos, Lima, Eder Cláudio, Osorio, Alice Gonçalves, Andreazza, Robson, De Pereira, Cláudio Martin Pereira, Poletti, Tais, & Machado, Fernando. (2023). Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. **Bioresource Technology**, **388**, 129708. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129708>
2. **Rodrigues, Daniel Lucas Costa**, Machado, Fernando, Osório, Alice Gonçalves, De Azevedo, Cristiane Ferraz, Lima, Eder Cláudio, Da Silva, Raphaele S., Lima, Diana Ramos, & Gonçalves, Fernanda Medeiros. (2020). *Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies*. **Environmental Science and Pollution Research**, **27**, 41394–41404. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09583-6>
3. De Oliveira Carvalho, Caroline, **Rodrigues, Daniel Lucas Costa**, Lima, Eder Cláudio, Santanna Umpierres, Cibele, Caicedo Chaguezac, Diana Fernanda, & Machado, Fernando. (2019). *Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (Syagrus romanzoffiana)*. **Environmental**

Science and Pollution Research, **26**, 4690–4702.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3954-2>

8.3. Patentes e registros

1. **RODRIGUES, D. L. C.** ; MACHADO, F. M. ; GONCALVES, F. M. ; LIMA, E. C. Título: "Carvão Ativado a Partir de Biomassa de Oliva: Processo de Obtenção e Aplicação do Mesmo" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Número do registro: BR102019016905. Depósito: 14/08/2019.

Referência Bibliográfica

Al, T. *et al.* Daptomycin adsorption on magnetic ultra-fine wood-based biochars from water: Kinetics, isotherms, and mechanism studies. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 273, p. 8–15, 2019.

AKASH, S. *et al.* Remediation of pharmaceutical pollutants using graphene-based materials - A review on operating conditions, mechanism and toxicology. **Chemosphere**, [s. l.], v. 306, p. 135520, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522020136>. Acesso em: 15 nov. 2024.

AL-BURIAHI, A. K. *et al.* Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 47, 2022.

ALESSANDRETTI, I. *et al.* **Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], p. 122383, 2020.

AL-SAREJI, O. J. *et al.* A sustainable and highly efficient fossil-free carbon from olive stones for emerging contaminants removal from different water matrices. **Chemosphere**, [s. l.], v. 351, 2024.

ANTONELLI, R. *et al.* Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 6, 2020.

AO, W. *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 92, n. April, p. 958–979, 2018.

AWAD, A. M. *et al.* Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 301, p. 112335, 2020.

AZANU, D. *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 622–623, p. 293–305, 2018a.

AZANU, D. *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 622–623, p. 293–305, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>. Acesso em: 7 abr. 2020.

BARONI, G. *et al.* Resistência bacteriana a antibióticos no município de Rio Bonito do Iguaçu-PR: análise dos exames de cultura de urina de uma Unidade de Saúde Pública. **Brazilian Journal of Health Review**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. e70890, 2024. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJHR/article/view/70890>.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126>.

BAŞAKÇILARDAN KABAKCI, S.; BARAN, S. S. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars. **Waste Management**, [s. l.], v. 100, p. 259–268, 2019.

BERBEL, J.; POSADILLO, A. Review and Analysis of Alternatives for the Valorisation of Agro-Industrial Olive Oil By-Products. **Sustainability**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 237, 2018.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (org.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015. (Carbon Nanostructures). Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-18875-1>. Acesso em: 11 abr. 2020.

BOEHM, H.-P. Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies. *In*: ADSORPTION BY CARBONS. [S. l.]: Elsevier, 2008. p. 301–327. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080444642500171>.

BOHLI, T.; OUEDERNI, A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 16, p. 15852–15861, 2016.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. [S. l.]: Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 2005. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/conama/resolucoes/resolucoes-do-conama-2005-a-2010/resolucoes-conama-357-05.pdf>.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. [S. l.]: Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/conama/resolucoes/resolucoes-do-conama/resolucoes-conama-430-11.pdf>.

BRITO, L. M.; DOS ANJOS, R. M. O.; DOS SANTOS, J. R. B. DESCARTE DE MEDICAMENTOS DOMICILIARES: UMA ANÁLISE DE AMOSTRA OBTIDA DE UMA AÇÃO DE EXTENSÃO REALIZADA NO MUNICÍPIO DE SEROPÉDICA-RJ. **Arquivos de Ciências da Saúde da UNIPAR**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 3660–3682, 2023. Disponível em: <https://ojs.revistasunipar.com.br/index.php/saude/article/view/10009>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>.

BURNHAM, K. P. .; ANDERSON, D. Raymond. **Model Selection and Multimodel Inference**. New York, NY: Springer New York, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/b97636>.

CANABAL, R.; GONZÁLEZ-BELLO, C. **Chemical sensors for the early diagnosis of bacterial resistance to β -lactam antibiotics**. [S. l.]: Academic Press Inc., 2024.

CAZETTA, A. L. *et al.* Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 1058–1068, 2016.

CHENG, D. *et al.* A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 387, p. 121682, 2020.

CUNHA, M. R. *et al.* Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 23, p. 23315–23327, 2018.

DA SILVA BRUCKMANN, F. *et al.* Adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution and fresh synthetic urine by graphene oxide: Conventional and statistical physics modeling approaches. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 487, 2024.

DA SILVA DE ASSIS, D. A.; DOS SANTOS, E. G.; EIRAS, D. Efficient and reusable mesoporous silica structures for ciprofloxacin removal from water media. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 60, 2024.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and environmental safety**, [s. l.], v. 138, p. 139–145, 2017.

DE AZEVEDO, C. F. *et al.* Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac anti-inflammatory. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 454, p. 140102, 2023a. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722055826>.

DE AZEVEDO, C. F. *et al.* Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 388, p. 129708, 2023b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852423011367>.

DE AZEVEDO, C. F. *et al.* Experimental and modeling of potassium diclofenac uptake on activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 31, n. 35, p. 48650–48662, 2024.

DE OLIVEIRA CARVALHO, C. *et al.* Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 4690–4702, 2019a.

DE OLIVEIRA CARVALHO, C. *et al.* Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 4690–4702, 2019b.

DENG, W. J.; LI, N.; YING, G. G. Antibiotic distribution, risk assessment, and microbial diversity in river water and sediment in Hong Kong. **Environmental Geochemistry and Health**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 2191–2203, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0092-1>. Acesso em: 7 abr. 2020.

DENG, W. J.; LI, N.; YING, G. G. Antibiotic distribution, risk assessment, and microbial diversity in river water and sediment in Hong Kong. **Environmental Geochemistry and Health**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 2191–2203, 2018b.

DÍAZ, B. *et al.* Synthesis Methods, Properties, and Modifications of Biochar-Based Materials for Wastewater Treatment: A Review. **Resources**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 8, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-9276/13/1/8>.

DOS REIS, G. S. *et al.* Application of design of experiments (DoE) for optimised production of micro- and mesoporous Norway spruce bark activated carbons. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 10113–10131, 2023.

DOS REIS, G. S. *et al.* The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 93, p. 590–597, 2016.

DOS SANTOS ESCOBAR, O. *et al.* Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 105553, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343721005303>.

DU, J. *et al.* Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: Occurrence, distribution and ecological risks. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 595, p. 521–527, 2017.

ĐURIŠIĆ-MLADENOVIĆ, N. *et al.* **Occurrence of contaminants of emerging concern in different water samples from the lower part of the Danube River Middle Basin – A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2024.

EL-AZAZY, M. *et al.* Competitive adsorptive removal of promazine and promethazine from wastewater using olive tree pruning biochar: operational parameters, kinetics, and equilibrium investigations. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 34, p. 82387–82405, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-023-27688-6>.

EYVAZI, B.; JAMSHIDI-ZANJANI, A.; KHODADADI DARBAN, A. Synthesis of nano-magnetic MnFe₂O₄ to remove Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution: A comprehensive study. **Environmental Pollution**, [s. l.], p. 113685, 2019.

FATIMAZAHRA, S. *et al.* **Review of hospital effluents: special emphasis on characterization, impact, and treatment of pollutants and antibiotic resistance**. [S. l.]: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2023.

FEIQIANG, G. *et al.* Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 555, n. April, p. 43–54, 2018.

FERREIRA PIAZZI FUHR, A. C. *et al.* Exploring diclofenac potassium adsorption on activated carbon: A comprehensive statistical physics and experimental approach. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 407, 2024.

FOONG, S. Y. *et al.* Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 389, p. 124401, 2020.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. chem**, [s. l.], v. 57, n. 385471, p. 1100–1107, 1906.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 229, p. 828–837, 2019.

GAI, C. *et al.* Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 204, p. 566–576, 2017.

GAO, X. *et al.* Adsorption characteristics of ciprofloxacin hydrochloride on polystyrene microplastics in freshwater. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 31, n. 16, p. 24139–24152, 2024.

GIOVANNY RINCÓN-SILVA, N.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus Globulus* labill seed). **Adsorption**, [s. l.], v. 22, p. 33–48, 2016.

GLOBAL ACTIVATED CARBON MARKET REPORT 2023: SECTOR IS EXPECTED TO REACH \$6 BN BY 2028. **Focus on Catalysts**, [s. l.], v. 2024, n. 1, p. 3, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1351418023004993>.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, [s. l.], v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211730624X>. Acesso em: 19 jun. 2018.

GULLÓN, B. *et al.* Valorisation of olive agro-industrial by-products as a source of bioactive compounds. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 645, p. 533–542, 2018.

GUZEL KAYA, G. *et al.* Low-cost silica xerogels as potential adsorbents for ciprofloxacin removal. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], v. 22, 2021.

HE, Y. *et al.* **Adsorption and activation, active site and reaction pathway of photocatalytic CO₂ reduction: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2024.

HE, M. *et al.* Microwave-assisted catalytic pyrolysis of biomass with biochar materials derived from spent lithium-ion batteries: Microwave absorption and pyrolysis characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 112099, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334372400229X>.

HIEW, B. Y. Z. *et al.* Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 98, p. 150–162, 2019.

IGWEGBE, C. A. *et al.* **Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review**. [S. l.]: Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, 2021.

INAGAKI, M.; KANG, F. **Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals**. [S. l.: s. n.], 2014. v. 39

IVSHINA, I.; TYUMINA, E.; VIKHAREVA, E. Biodegradation of emerging pollutants: focus on pharmaceuticals. **Microbiology Australia**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 117, 2018. Disponível em: <http://microbiology.publish.csiro.au/?paper=MA18037>.

JAFARI, K.; HEIDARI, M.; RAHMANIAN, O. Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 45, p. 248–256, 2018.

JARA-COBOS, L. *et al.* Removal of ciprofloxacin from an aqueous medium by adsorption on natural and hydrolyzed bentonites. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 11, 2023. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2023.1239754/full>.

JEGUIRIM, M. *et al.* Adsorption/reduction of nitrogen dioxide on activated carbons: Textural properties versus surface chemistry – A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 347, p. 493–504, 2018.

KHAN, A. H. *et al.* Ciprofloxacin adsorption onto Pumice-bentonite composites: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], 2024.

KHAN, P.; SAHA, R.; HALDER, G. Towards sorptive eradication of pharmaceutical micro-pollutant ciprofloxacin from aquatic environment: A comprehensive review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 919, p. 170723, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969724008623>.

KIM NGAN TRAN, T. *et al.* Optimization of ciprofloxacin adsorption onto CoFe-MOF aerogel cylinders based on response surface methodology: Adsorption kinetics, isotherm models. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 297, 2023.

KORZH, E. A.; SMOLIN, S. K.; KLYMENKO, N. A. Kinetics of adsorption of pharmaceutical substances from aqueous solutions on activated carbons. **Journal of Water Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 187–193, 2016.

KUMAR N, S. *et al.* Microwave mode of heating in the preparation of porous carbon materials for adsorption and energy storage applications – An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 124, p. 109743, 2020.

KÜMMERER, K. (org.). **Pharmaceuticals in the Environment**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74664-5>.

KÜMMERER, K. *et al.* Reducing aquatic micropollutants – Increasing the focus on input prevention and integrated emission management. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 652, p. 836–850, 2019.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 122, n. 1–2, p. 93–106, 2006.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LEKUNBERRI, I. *et al.* Contribution of bacteriophage and plasmid DNA to the mobilization of antibiotic resistance genes in a river receiving treated wastewater discharges. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 601–602, p. 206–209, 2017a.

LEKUNBERRI, I. *et al.* Contribution of bacteriophage and plasmid DNA to the mobilization of antibiotic resistance genes in a river receiving treated wastewater discharges. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 601–602, p. 206–209, 2017b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.174>. Acesso em: 7 abr. 2020.

LI, Q. *et al.* Highly efficient adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by waste cation exchange resin-based activated carbons: Performance, mechanism, and theoretical calculation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 912, 2024.

LI, J. *et al.* Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 73, p. 20–30, 2018.

LIMA, E. C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 273, p. 425–434, 2019.

LIMA, É. C. *et al.* Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. *In*: GREEN TECHNOLOGIES FOR THE DEFLUORIDATION OF WATER. [S. l.]: Elsevier, 2021a. p. 41–88. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978032385768000004X>.

LIMA, É. C. *et al.* Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. *In*: GREEN TECHNOLOGIES FOR THE DEFLUORIDATION OF WATER. [S. l.]: Elsevier, 2021b. p. 41–88. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978032385768000004X>.

LIMOUSY, L. *et al.* Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 11, p. 9993–10004, 2016.

LIU, Y. *et al.* A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 233–239, 2003.

LU, D. *et al.* Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 264, 2020.

LU, Z. *et al.* Advances and solutions in biological treatment for antibiotic wastewater with resistance genes: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 368, p. 122115, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479724021017>.

MACHADO, F. M. *et al.* Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 32, p. 18296–18306, 2016.

MACHADO, F. M. *et al.* Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 2011.

MAHLANGU, D. *et al.* **Microalgae-Mediated Biosorption for Effective Heavy Metals Removal from Wastewater: A Review**. [S. l.]: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024.

MANSOUR, F. *et al.* The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 109–145, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11157-017-9456-8>.

MANZANARES, P. *et al.* Processing of extracted olive oil pomace residue by hydrothermal or dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis in a biorefinery context. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 145, p. 1235–1245, 2020.

MARCU, D. *et al.* Contaminants of Emerging Concern (CECs) and Male Reproductive Health: Challenging the Future with a Double-Edged Sword. **Toxics**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 330, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-6304/11/4/330>.

MENÉNDEZ, J. A. *et al.* On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 1655–1657, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000862239596817R>.

MENZ, J.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K. Antibiotic residues in livestock manure: Does the EU risk assessment sufficiently protect against microbial toxicity and selection of resistant bacteria in the environment?. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 379, p. 120807, 2019.

MIRZAEI, R. *et al.* Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, [s. l.], v. 221, p. 55–66, 2019a.

MIRZAEI, R. *et al.* Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, [s. l.], v. 221, p. 55–66, 2019b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518325293>. Acesso em: 7 abr. 2020.

MONTEIRO, M. *et al.* Development and Validation of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Methods for Determination of Beta-Lactams, Macrolides, Fluoroquinolones, Sulfonamides and Tetracyclines in Surface and Drinking Water from Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 801–813, 2017.

MORENO RÍOS, A. L. *et al.* **Pharmaceuticals as emerging pollutants: Case naproxen an overview**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2022.

NASCIMENTO, V. X. *et al.* Adsorptive Features of Magnetic Activated Carbons Prepared by a One-Step Process towards Brilliant Blue Dye. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 4, 2023a.

NASCIMENTO, V. X. *et al.* Brilliant blue FCF dye adsorption using magnetic activated carbon from Sapelli wood sawdust. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 20, p. 58684–58696, 2023b.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. **Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016.

OUYANG, J. *et al.* H₃PO₄ activated biochars derived from different agricultural biomasses for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. **Particuology**, [s. l.], v. 75, p. 217–227, 2023.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 115, p. 64–73, 2018.

PIRES, B. C. *et al.* Removal of a non-steroidal anti-inflammatory by adsorption on polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite—Study of kinetics and equilibrium in aqueous medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 578, 2019.

PIRES, A. J. *et al.* When the solution becomes the problem: a review on antimicrobial resistance in dairy cattle. **Future Microbiology**, [s. l.], v. 19, n. 10, p. 903–929, 2024. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.2217/fmb-2023-0232>.

PRUTTHIWANASAN, B.; PHECHKRAJANG, C.; SUNTORNSUK, L. Fluorescent labelling of ciprofloxacin and norfloxacin and its application for residues analysis in surface water. **Talanta**, [s. l.], v. 159, p. 74–79, 2016.

QIU, B. *et al.* **Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.

QIU, W. *et al.* Single and joint toxic effects of four antibiotics on some metabolic pathways of zebrafish (*Danio rerio*) larvae. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 716, p. 137062, 2020.

RAI, P.; SINGH, K. P. Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 207, p. 249–261, 2018.

RATHINAVELU, S. *et al.* Mapping the scarcity of data on antibiotics in natural and engineered water environments across India. **Frontiers in Antibiotics**, [s. l.], v. 3, 2024. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/frabi.2024.1337261/full>.

RAUPP, Í. N. *et al.* Development and characterization of activated carbon from olive pomace: experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2021.

RODRIGUES, D. L. C. *et al.* Adsorption of amoxicillin onto high surface area—activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 33, p. 41394–41404, 2020.

SALEEM, J. *et al.* Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 775–802, 2019a. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s13399-019-00473-7>.

SALEEM, J. *et al.* **Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones**. [S. l.]: Springer Verlag, 2019b.

SAMBAZA, S. S.; NAICKER, N. **Contribution of wastewater to antimicrobial resistance: A review article**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2023.

SAUCIER, C. *et al.* Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 5918–5932, 2017.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 113, p. 995–1004, 2016.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: ZSIGMONDY, R. (org.). **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-33915-2_7.

SELLAOUI, L. *et al.* Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 234, p. 375–381, 2017.

SELLAOUI, L. *et al.* Adsorptive properties of the pesticides 2,4-D, mecoprop, and dicamba on a pinus-based biochar: Conventional and statistical physics evaluation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 474, p. 145564, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589472304295X>.

SERT ÇOK, S. *et al.* Silica aerogels modified with vinyl, epoxide, methacrylate moieties for the removal of ciprofloxacin by adsorption from water. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 354, 2025.

SHANG, H. *et al.* Preparing high surface area porous carbon from biomass by carbonization in a molten salt medium. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 92, p. 75728–75734, 2015.

SHEIKHMOHAMMADI, A.; ASGARI, E.; HASHEMZADEH, B. Photo-catalytic degradation of ciprofloxacin by UV/ZnO/SO₃ process: performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and total cost of system. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 103, n. 17, p. 5296–5310, 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2021.1937616>.

SIDDIQUI, M. T. H. *et al.* Fabrication of advance magnetic carbon nano-materials and their potential applications: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102812, 2019.

SINGH, R. *et al.* Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management strategies. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 234, p. 1484–1505, 2019.

SMITH, B. C. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. 1st Editioned. Boca Raton: CRC Press, 1999.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 150, p. 1–17, 2018.

SOUDANI, N. *et al.* Effects of nitrogen plasma treatment on the surface characteristics of olive stone-based activated carbon. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 956–966, 2017.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, p. 17–36, 2019.

TAN, X. fei *et al.* **Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, Md. S. Biochars and Biochar Composites. *In*: BIOCHAR FROM BIOMASS AND WASTE. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 169–209.

THAI, T.; SALISBURY, B. H.; ZITO, P. M. Ciprofloxacin. **StatPearls Publishing**, [s. l.], n. 2023 Jan-, 2023. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK535454/>. Acesso em: 4 out. 2024.

THINES, K. R. *et al.* Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 67, p. 257–276, 2017.

THOMPSON, F. *et al.* Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 705, p. 135914, 2020.

THUE, P. S. *et al.* Comparative studies of physicochemical and adsorptive properties of biochar materials from biomass using different zinc salts as activating agents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, 2022.

THUE, P. S. *et al.* Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 486, p. 163–175, 2017.

THUE, P. S. *et al.* Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propanolol. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 398, 2020.

THUE, P. S. *et al.* Surface modification of natural clay with H₂O₂ for high adsorption of acid Red 114: Experimental and modelling studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 388, 2023.

VASANTHA RAMAN, N. *et al.* Monitoring contaminants of emerging concern in aquatic systems through the lens of citizen science. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 874, p. 162527, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969723011439>.

VASCONCELOS, T. G. *et al.* Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products. **Chemosphere**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 487–493, 2009.

WANG, W. *et al.* Effect of humic acid on ciprofloxacin removal by magnetic multifunctional resins. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, 2016.

WANG, D. *et al.* Predicting mixture toxicity and antibiotic resistance of fluoroquinolones and their photodegradation products in *Escherichia coli*. **Environmental Pollution**, [s. l.], p. 114275, 2020.

WANG, Y. *et al.* Research status, trends, and mechanisms of biochar adsorption for wastewater treatment: a scientometric review. **Environmental Sciences Europe**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 25, 2024. Disponível em: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-024-00859-z>.

WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 312, p. 79–98, 2017.

WANG, B. Q.; XU, Z.; DONG, B. **Occurrence, fate, and ecological risk of antibiotics in wastewater treatment plants in China: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2024.

WEI, F. *et al.* Preparation of Fe/Ni-MOFs for the Adsorption of Ciprofloxacin from Wastewater. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 4411, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/11/4411>.

WILKINSON, J. L. *et al.* Pharmaceutical pollution of the world's rivers. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 119, n. 8, 2022. Disponível em: <https://pnas.org/doi/10.1073/pnas.2113947119>.

XU, Y. *et al.* Spatiotemporal profile of tetracycline and sulfonamide and their resistance on a catchment scale. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 241, p. 1098–1105, 2018.

YANG, C.-W.; HSIAO, W.-C.; CHANG, B.-V. Biodegradation of sulfonamide antibiotics in sludge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 150, p. 559–565, 2016.

YAO, X. *et al.* Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 302, 2020.

YEGANE BADI, M. *et al.* Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 261, p. 146–154, 2018.

ZENG, Z. W. *et al.* Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. MAR, 2018.

ZHANG, Zhengyong *et al.* Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 8, p. 2569–2576, 2010.

ZHANG, B. *et al.* Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 238, p. 316–325, 2017.