

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PRODUÇÃO LIMPA: SÍNTESE DE FIBRAS DE VISCOSE ATIVADAS
PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS PRESENTES EM ÁGUA**

Ana Carolina de Oliveira Plens

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Santa Bárbara d'Oeste
2018

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA
FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**PRODUÇÃO LIMPA: SÍNTESE DE FIBRAS DE VISCOSE
ATIVADAS PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS
PRESENTES EM ÁGUA**

Ana Carolina de Oliveira Plens

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP.

Área de Concentração: Gestão e Estratégia

Linha de pesquisa: Meio Ambiente, Energia e Produção Limpa

Santa Bárbara d'Oeste

2018

Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UNIMEP
Bibliotecária: Marjory Harumi Barbosa Hito - CRB-8/9128.

P725p Plens, Ana Carolina de Oliveira
Produção limpa : síntese de fibras de viscosa ativadas para
remoção de fármacos presentes em água / Ana Carolina de Oliveira
Plens. – 2018.
121 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho.
Tese (Doutorado) – Universidade Metodista de Piracicaba,
Engenharia de Produção, Santa Bárbara d'Oeste, 2018.

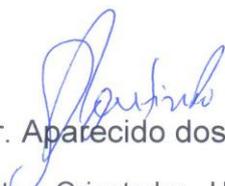
1. Adsorção (Tratamento de Água). 2. Conservação Biológica.
3. Desenvolvimento Sustentável. I. Coutinho, Aparecido dos Reis. II.
Título.

CDU – 658

**PRODUÇÃO LIMPA: SÍNTESE DE FIBRAS DE VISCOSE ATIVADAS PARA
REMOÇÃO DE FÁRMACOS PRESENTES EM ÁGUA**

ANA CAROLINA DE OLIVEIRA PLENS

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 19 de junho de 2018, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



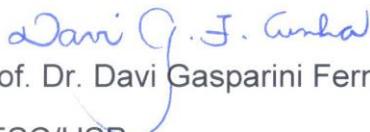
Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho
Presidente e Orientador - UNIMEP



Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima
UNIMEP



Prof. Dr. Fernando Celso de Campos
UNIMEP



Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha
EESC/USP



Prof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin
UNIFESP

Em primeiro lugar a Deus, o qual me deu sabedoria para chegar até aqui; aos meus familiares, Mauro R. Plens, Adriana O. Plens, Amanda O. Plens, Omar L. Moreira e Benedita de Oliveira, os quais estiveram presentes em mais essa jornada e contribuíram significativamente nesse processo, com bom ânimo, perseverança e amor, me tornando uma pessoa melhor.

Dedico

Ao Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho, por investir horas, compartilhar conhecimento e contribuir para o meu crescimento profissional, e aos amigos dos laboratórios, que me acolheram e compartilharam momentos nesses anos de trabalho e contribuíram para este resultado final.

Ofereço

Agradecimentos

A Deus, por me dar saúde, sabedoria e força de vontade para vencer as etapas para alcançar esse objetivo.

Aos meus pais, Mauro R. Plens e Adriana O. Plens, os quais me apoiaram nas minhas decisões e tornaram os meus sonhos os deles, me auxiliando nas adversidades e nos momentos em que precisei de um direcionamento.

Aos meus irmãos Amanda O. Plens e Omar L. Moreira, os quais se tornaram um auxílio presente independente da distância física, sempre dispostos a me atenderem e tornarem o caminho mais prazeroso. Vocês são meu apoio para a vida.

A minha madrinha Benedita de Oliveira, a qual me ensina constantemente o valor da experiência, dos sonhos e da família.

A Mônica de Souza que tornou a jornada mais leve.

Ao Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho, pelo investimento constante em minha formação e por disponibilizar tempo, cuidado e atenção durante todas as etapas da minha profissionalização.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Materiais Carbonosos – UNIMEP, Daniel Monaro, Manoel Mendez, Carla Rombaldo e Rafael Razuk, pelo companheirismo e apoio.

Aos professores e auxiliares da UNISO, os quais contribuíram para o desenvolvimento experimental desse trabalho, investindo tempo e compartilhando conhecimento.

Aos professores, colaboradores e colegas de pós-graduação que fizeram parte deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil.

“Se alguém acredita em você, e você acredita nos seus sonhos, eles podem acontecer”.

PLENS, ANA CAROLINA DE OLIVEIRA. **PRODUÇÃO LIMPA: SÍNTESE DE FIBRAS DE VISCOSE ATIVADAS PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS PRESENTES EM ÁGUA**. 2018. 107 F. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO - UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA, UNIMEP, SANTA BÁRBARA d'OESTE.

Resumo

Com o aumento da população mundial, a incidência de micro poluente nas matrizes aquosas tem sido evidenciada com o crescente consumo de fármacos e poluição. Diante da necessidade de preservar e reutilizar os insumos não renováveis torna-se importante pensar em estratégias para preservação da água e do meio ambiente como um todo. Nesse sentido, diversas ferramentas surgiram para auxiliar a incorporação do conceito de desenvolvimento sustentável junto aos processos produtivos; dentre elas, a Produção Limpa (PL) é uma alternativa ecológica que integra as estratégias tecnológicas, econômicas e ambientais em processos ou produtos, para aumentar a eficiência do uso de insumos e matérias primas, reduzindo desperdícios, minimizando ou reciclando resíduos gerados e proporcionando benefícios econômicos e ambientais para as organizações. O presente estudo teve por objetivo utilizar os conceitos da PL para abordar o desenvolvimento sustentável por meio da síntese de fibras de viscosa ativadas para a remoção de fármaco presente em água. As fibras de viscosa ativadas (FVA) foram preparadas, caracterizadas e aplicadas com o objetivo de avaliar a eficiência no processo adsorptivo na remoção de amoxicilina em solução padrão. As amostras de FVA apresentaram área superficial específica entre $47,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $409,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, superfície homogênea e intacta; além da remoção de até 100% da amoxicilina presente em solução aquosa, quando expostas ao processo de adsorção com duração de 1 hora. Assim sendo, as fibras de viscosa ativadas podem ser empregadas como precursoras para a adsorção dos micro poluentes presentes em água.

Palavras-chave: adsorção, fibras ativadas, fibras de viscosa, fármacos, amoxicilina.

PLENS, ANA CAROLINA DE OLIVEIRA. **CLEANER PRODUCTION: SYNTHESIS OS ACTIVATED VISCOSE FIBER FOR REMOVAL OF DRUGS PRESENT IN WATER.** 2018. 107 F. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – FACULDADE DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO - UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA, UNIMEP, SANTA BÁRBARA d'OESTE.

Abstract

With the increase of the world population, the incidence of micropollutants in aqueous matrices has been evidenced by the increase in drug consumption and pollution. Faced with the perception of preserving and reusing non-renewable inputs, sustainable development has become a requirement and at the same time a challenge for both human and animal quality of life, as well as environmental preservation. In view of this, tools have emerged to help incorporate the concept of sustainable development into productive processes, including Cleaner Production (CP), an ecological alternative that integrates technological, economic and environmental strategies into processes or products to increase efficiency of the use of raw materials and inputs, reducing waste, minimizing or recycling waste generated, and providing economic and environmental benefits to organizations. The aim of the present study were to apply CP concepts in order to approach sustainable development through the synthesis of activated viscose fibers (AVF) for the removal of drug present in water. Activated viscose fibers were prepared, characterized and applied with the objective of evaluating the efficiency in the adsorption process in the removal of amoxicillin in standard solution. The samples of AVF presented specific surface area between $47,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $409,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, homogeneous and intact surface, besides the removal of up to 100 % of the amoxicillin present in aqueous solution, when exposed to the adsorption process lasting 1 hour. Thus, the AVF can be used as a precursor for the adsorption of micropollutants present in water.

Keywords: adsorption, activated fibers, viscose fibers, drug, amoxicillin.

Sumário

Lista de Figuras	XIX
Lista de Tabelas	XXIII
Lista de Siglas	XXV
1. Introdução	1
1.1 Importância do Trabalho	1
1.2 Justificativa	5
1.3 Problema da Pesquisa	5
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo Geral	6
1.4.2 Objetivos Específicos.....	6
1.5 Visão Macro da Pesquisa	6
1.6 Estrutura do Trabalho	8
2. Fundamentação Teórica	9
2.1 Sustentabilidade e Produção limpa	9
2.2 Fármacos	12
2.3 Tratamento de Matrizes Aquosas	18
2.3.1 Aplicação da adsorção.....	22
2.4 O Processo de Adsorção	23
2.4.1 Isotermas de adsorção	27
2.5 Fibras de Carbono	29
2.5.1 Viscose raioim	32
2.5.2 Produção da fibra de viscosa ativada	34
2.6 Revisão Sistemática da Literatura	35
3. Método da Pesquisa	39
3.1 Caracterização Geral da Pesquisa	39

3.2 Detalhamento da Modelagem dos Experimentos.....	39
3.3 Caracterização da FVA.....	46
3.3.1 Consumo de insumos	47
4. Resultados.....	49
4.1 Conformação da Matéria Prima.....	49
4.1.1 Análise Imediata	49
4.1.2 Densidade real.....	50
4.1.3 Análise de Termogravimetria	50
4.2 Processamento da Matéria Prima	51
4.2.1 Perfil térmico do forno.....	51
4.3 Avaliação do processo de preparação da FVA.....	52
4.3.1 Caracterização.....	52
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.3.3 Consumo de Insumos.....	79
5. Conclusão.....	85
5.1 Sugestão para trabalhos futuros	87
6. Referências Bibliográficas.....	89

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma simplificado das aplicações da PL nos processos produtivos	3
Figura 2: Visão macro da pesquisa.....	7
Figura 3. Evolução das estratégias de produção	11
<i>Figura 4. Disposição dos fármacos no meio ambiente</i>	14
Figura 5. Mecanismo de adsorção no sistema sólido vapor.....	24
Figura 6. Isoterma de adsorção proposta por Brunauer, Emmett e Teller (1938).	25
Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção	27
Figura 8. Custo total dos diferentes materiais adsorventes analisados.....	32
Figura 9. Etapas simplificadas do processo produtivo das fibras de viscose ..	33
Figura 10. Quantidade de publicações relacionando as temáticas principais da pesquisa do estudo.	36
Figura 11. Quantidade de publicações correlacionando os termos estudados na presente pesquisa.	37
Figura 12. Etapas para síntese, caracterização e aplicação da FVA.	40
Figura 13. Montagem do sistema experimental.....	42
Figura 14. Termograma de degradação empregada na preparação das FVA. 43	
Figura 15. Montagem do sistema experimental de adsorção de amoxicilina. ..	46
Figura 16. Termogramas da fibra de viscose.	51
Figura 17. Perfil de medição da temperatura do forno em função das distâncias pré-definidas.....	52
Figura 18. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600 °C nas isotermas de 1 h (600-1), 2 h (600-2) e 3 h (600-3).	53
Figura 19. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600 °C nas isotermas de 1 h (600-1), 2 h (600-2) e 3 h (600-3) em escala ampliada.....	53
Figura 20. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700 °C nas isotermas de 1 h (700-1), 2 h (700-2) e 3 h (700-3).	55

Figura 21. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700 °C nas isotermas de 1 h (700-1), 2 h (700-2) e 3 h (700-3) em escala ampliada.....	55
Figura 22. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800 °C nas isotermas de 1 h (800-1), 2 h (800-2) e 3 h (800-3).	56
Figura 23. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800 °C nas isotermas de 1 h (800-1), 2 h (800-2) e 3 h (800-3) em escala ampliada.....	57
Figura 24. Variação do tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio das amostras preparadas a (a)600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.	58
Figura 25. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600 °C nas isotermas de 1 h (600-1), 2 h (600-2) e 3 h (600-3).	61
Figura 26. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600 °C nas isotermas de 1 h (600-1), 2 h (600-2) e 3 h (600-3) em escala ampliada.....	61
Figura 27. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700 °C nas isotermas de 1 h (700-1), 2 h (700-2) e 3 h (700-3).	63
Figura 28. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700 °C nas isotermas de 1 h (700-1), 2 h (700-2) e 3 h (700-3) em escala ampliada.....	63
Figura 29. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800 °C nas isotermas de 1 h (800-1), 2 h (800-2) e 3 h (800-3).	64
Figura 30. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800 °C nas isotermas de 1 h (800-1), 2 h (800-2) e 3 h (800-3) em escala ampliada.....	65
Figura 31. Variação do tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio das amostras preparadas a (a)600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.	66
Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras (a) E1-600/3,(b) E1-700/2 e (c) E1-800/2.....	70

Figura 33. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras (a) E2-600/3,(b) E2-700/2 e (c) E2-800/2.....	71
Figura 34. Histograma de distribuição dos poros das amostras (a) E1-600/3,(b) E1-700/2 e (c) E1-800/2.....	73
Figura 35. Histograma de distribuição dos poros das amostras (a) E2-600/3 e (b) E2-800/2.....	74
Figura 36. Fotomicrografia da FVA – 100 μm das amostras (a) E1-600/3, (b) E1-700/2, (c) E1-800/2, (d) E2-600/3, (e) E2-700/2 e (f) E2-800/2.	77
Figura 37. Fotomicrografia das amostras E1-800/2 – (a), (b) com 5 μm e (c) com 3 μm ; e E2-600/3 – (d) com 5 μm e (e), (f) com 3 μm	78

Lista de Tabelas

Tabela 1. Evolução do cenário político ambiental	10
Tabela 2. Propriedades físico-químicas da AMOX	17
Tabela 3. Exemplos da ocorrência de amoxicilina nas diversas matrizes	19
Tabela 4. Alguns estudos de remoção de AMOX em matrizes aquosas.....	21
Tabela 5. Aplicações de FCA na remoção de poluentes orgânicos	30
Tabela 6. Valores adotados para cada variável do processo de preparação da FVA.	43
Tabela 7. Descrição das amostras obtidas nas respectivas condições experimentais.	44
Tabela 8. Valores calculados da análise imediata para umidade, voláteis, teor de cinza e carbono fixo.	49
Tabela 9. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem, para a adsorção de amoxicilina nas amostras de FVA preparadas no Estágio 1.	59
Tabela 10. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem, para a adsorção de amoxicilina nas amostras de FVA preparadas no Estágio 2.....	67
Tabela 11. Rendimento e perda de massa das FVA preparadas.....	68
Tabela 12. Parâmetros da estrutura porosa das FVA preparadas no Estágio 1 e 2.	69
Tabela 13. Consumo de gases para a síntese das FVA.	80
Tabela 14. Consumo de energia elétrica para a síntese da FVA	82
Tabela 15. Custo total em USD/kg para a síntese da FVA	83

Lista de Siglas

ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
AMOX	Amoxicilina
ASE	Área Superficial Específica
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CA	Carvão Ativado
DS	Desenvolvimento Sustentável
DTG	Termogravimetria Derivada
EPA	<i>Environmental Protection Agency United States</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
FCA	Fibras de Carbono Ativadas
FVA	Fibra de Viscose Ativada
FVO	Fibra de Viscose Original
GEE	Gases do Efeito Estufa
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MCA	Material Carbonoso Ativado
PL	Produção Limpa
RSL	Revisão Sistemática da Literatura
TBL	<i>Triple Bottom Line</i>
TG	Análise de Termogravimetria
COV	Compostos Orgânicos Voláteis

1. INTRODUÇÃO

Neste tópico, é feita uma descrição da importância do presente trabalho para os setores de tratamento de efluentes industriais, propondo o desenvolvimento de um novo material adsorvente para a remoção de fármacos presentes na água, por meio da aplicação da Produção Limpa e de *Triple Bottom Line*.

1.1 IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

A humanidade busca formas de aprimorar as práticas de desenvolvimento industrial, social e econômico, uma vez que a disseminação do conceito de sustentabilidade exige repensar as dinâmicas de trabalho e de produção (STEFFEN *et al.*, 2015).

Com o aumento da população e do consumo dos recursos naturais, torna-se necessário desenvolver um modelo que equilibre o crescimento econômico com a qualidade de vida, a médio e longo prazo, sem aumentar o consumo de recursos naturais além da capacidade da terra (DURAN *et al.*, 2015). Além disso, a humanidade enfrenta a redução da qualidade do ecossistema e o potencial aumento do risco de direcionar a biosfera para um estado de degradação (STEFFEN *et al.*, 2015).

Nesse sentido, a Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento desenvolveu o *Relatório de Brundtland – Our common future*, a fim de apresentar um novo tipo de desenvolvimento, capaz de manter o progresso alinhado à preservação e utilização dos recursos naturais. Surgiu então o primeiro conceito de desenvolvimento sustentável (DS) como “o atendimento das necessidades do presente, sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades” (UNITED NATIONS, 1987).

Esse conceito alertou para dois princípios importantes, a necessidade dos recursos não renováveis e sua limitação. Além dessas premissas, o relatório apresentou a incompatibilidade dos padrões de produção e consumo, mostrando a necessidade de estabelecer uma relação harmoniosa entre homem e natureza, dado que o DS prevê aumentar o potencial de produção e assegurar a todos a mesma oportunidade para se desenvolver (DURAN *et al.*, 2015).

O *Relatório de Brundtland* apresentou um modelo de desenvolvimento econômico harmonizado com a preservação do meio ambiente, por meio do desenvolvimento político, social, ambiental e cultural. Assim, a sustentabilidade pode ser fundamentada em três pilares (FERRAZ, 2003):

- Ambiental: que garante a manutenção dos ecossistemas, bem como de seus recursos e serviços, de modo a serem utilizados no presente e no futuro;
- Social: que garante a equidade entre a diversidade da população e sua tecnologia, alinhados com os fatores éticos e culturais de cada grupo social;
- Econômico: garante a rentabilidade econômica e a sobrevivência ao longo do tempo.

Nesse mesmo contexto, no ano de 1988, John Elkington desenvolveu o conceito de *Triple Bottom Line* (TBL) a fim de direcionar e facilitar a prática da implantação do DS nos processos produtivos, uma vez que o *Relatório de Brundtland* apresentou uma visão macroeconômica, tornando difícil alinhar tecnologia, recursos, responsabilidade social e o interesse dos *stakeholders* (GIMENEZ *et al.*, 2012).

Assim, o TBL integra os três fatores apresentados considerando que haja equilíbrio simultâneo dessas áreas, de forma que todos os pilares sejam beneficiados por meio da implantação de melhorias e de forma mensurável em termos econômicos (CARTER e ROGERS, 2008). Nesse sentido, ainda surgem dificuldades em quebrar as barreiras culturais em prol do DS (BROMAN e ROBERT, 2015; MISSIMER, 2015).

Para auxiliar nesse processo, foram desenvolvidas ferramentas para facilitar a disseminação da sustentabilidade para auxiliar no tratamento dos poluentes, na redução e/ou reutilização de recursos não renováveis, entre outras.

Assim, no contexto ambiental, a Produção Limpa (PL) é caracterizada por ser uma estratégia integrada com objetivo de prevenção ambiental a processos, produtos e serviços, a fim de integrá-los de forma ampla, considerando as etapas do ciclo de vida do produto (HAMBLIN, 2016; PNUMA, 1993; UNEP, 1989).

Dentre os fatores que representam o sistema produtivo, destaca-se a redução do consumo de água e de energia (DURAN *et al.*, 2015; GREENPEACE, 1998).

A PL auxilia na proposição de atividades que busquem eliminar ou minimizar os resíduos, efluentes e emissões no processo onde são gerados. A Figura 1 mostra, de forma simplificada, um fluxograma que caracteriza o conceito da PL em três níveis distintos.

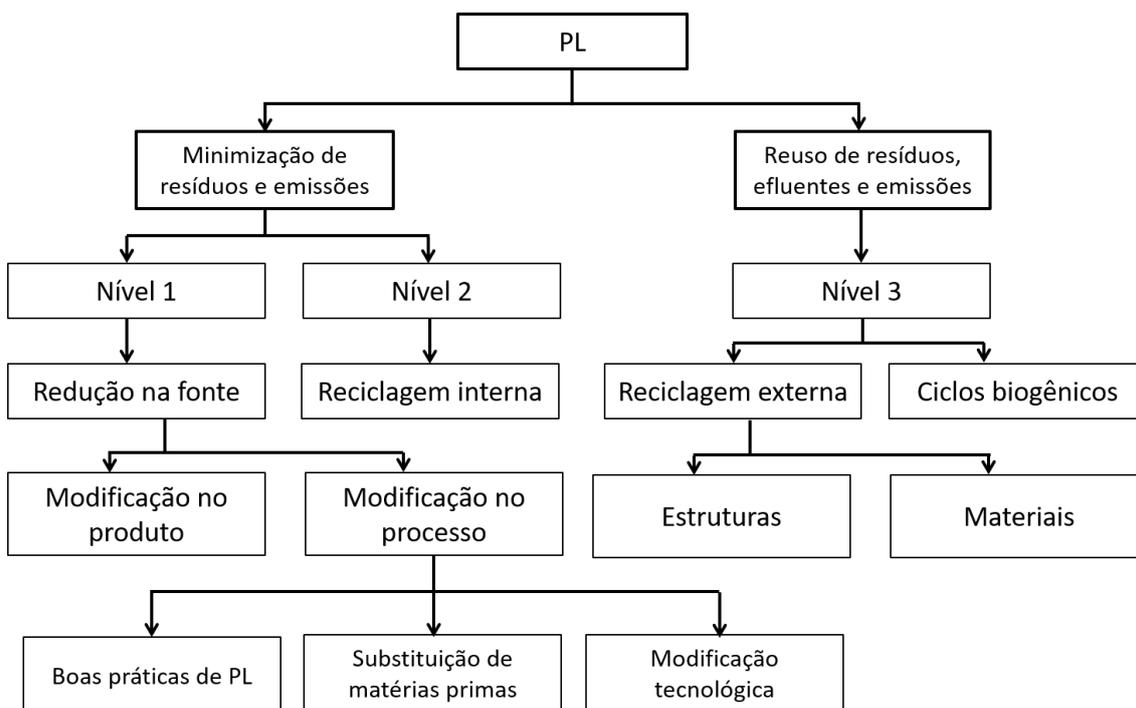


Figura 1. Fluxograma simplificado das aplicações da PL nos processos produtivos (Fonte: adaptado de FAN *et al.*, 2018; DURAN *et al.*, 2015; SENAI 2003).

A prática do Nível 1 busca a redução dos poluentes por meio de modificações nos processos e produtos, a fim de identificar os geradores de contaminações e, assim, modificar os produtos e/ou processos que não contribuem para uma produção sustentável. O Nível 2 visa à minimização na geração de resíduos por meio da reciclagem interna, possibilitando sua aplicação em conjunto com o Nível 3, o qual tem por finalidade aplicar a reutilização dos efluentes e resíduos gerados.

A implantação da PL proporciona não só a minimização na emissão de poluentes ambientais, como também a redução no consumo de recursos não renováveis. Dessa forma, estabelece-se uma relação ganha-ganha em que a empresa, o meio ambiente e a sociedade são todos beneficiados, de modo que a aplicação

do TBL venha a ser uma estratégia viável nos processos produtivos (HENS *et al.*, 2018; DURAN *et al.*, 2015; SENAI, 2003).

O aumento do consumo de água é oriundo do crescimento populacional e da industrialização. Por exemplo, estudos desenvolvidos pela *Water Resource Group* (2012) indicam que a demanda mundial de água doce excederá a oferta mundial em 40% até 2030. Estima-se que o Estado de São Paulo possui uma demanda de 20,3 bilhões de m³ projetada para o ano de 2030, abrangendo as atividades industriais, agrícolas e domésticas. Desse total, 80% referem-se ao consumo da região metropolitana de São Paulo, com população estimada em 35 milhões de pessoas em 2030 (WATER RESOURCE GROUP, 2012).

Neste contexto, um dos poluentes comuns, os fármacos, encontrados em ecossistemas aquáticos, foram constatados na década de 1970; mas, somente nos anos 1990 é que novas tecnologias foram desenvolvidas para a remoção desse contaminante, uma vez que seu consumo se tornou acentuado, tanto pela utilização na medicina humana, quanto na veterinária e agricultura (BOUND e VOULVOULIS, 2006; HERNANDO *et al.*, 2006). Esses poluentes são comumente denominados micro poluentes, que são resistentes à degradação química, biológica e fotolítica (da luz), afetam a saúde humana e os ecossistemas, mesmo em pequenas concentrações (AHMED *et al.* 2017; EPA, 2009).

Além disso, estão em desenvolvimento estudos com foco nos danos que os POP causam nos organismos aquáticos e terrestres, em função de serem bio acumuláveis e resistentes. A toxicidade das substâncias encontradas nos POP afeta a vida humana e o meio ambiente de forma negativa, uma vez que podem ser transportados via água ou ar, afetando as matrizes próximas de sua disposição, além de se difundirem por meio da cadeia alimentar (EPA, 2009).

Especificamente, a existência de antibióticos nas matrizes ambientais faz com que a população bacteriana desenvolva resistência a esses compostos, resultando na ineficácia de tratamentos médicos que empregam esses componentes (MASTROIANNI *et al.*, 2016).

Dessa forma, a contaminação da água por fármacos se torna um problema ambiental e, ao mesmo tempo, um problema de saúde pública, de modo que é

necessário o desenvolvimento de novas técnicas de remoção desses contaminantes, ou o aprimoramento das técnicas já existentes, uma vez que o tratamento de efluentes usualmente empregados não garante a remoção dos compostos farmacológicos (AHMED e HAMEED, 2018; AHMED *et al.* 2017; EPA, 2009).

Em síntese, há necessidade de se buscar formas de remoção de micro poluentes presentes na água, para propiciar sua reutilização e disposição no meio ambiente em sua forma potável.

Portanto, o problema de pesquisa se baseia na síntese da fibra de viscosa ativada para remoção de antibióticos em matrizes aquosas, com foco na amoxicilina, a fim de atender as premissas de desenvolvimento sustentável, bem como a preservação de recursos naturais, por meio da aplicação da PL para reduzir a concentração do micro poluente no meio ambiente.

1.2 JUSTIFICATIVA

Em virtude dos impactos ambientais e à saúde humana oriundos da presença dos fármacos nas matrizes aquosas, é importante o desenvolvimento de estudos para a remoção destes contaminantes, uma vez que a água é um recurso renovável, mas sujeito à escassez em muitas regiões do planeta, devido ao aumento do consumo de bens não renováveis e da poluição. Assim, é necessário aperfeiçoar técnicas já existentes, assim como aplicar novos materiais nos processos de tratamento de água e esgoto, a fim de recuperar as fontes naturais utilizadas, tanto pela população, quanto pelos sistemas produtivos.

1.3 PROBLEMA DA PESQUISA

A partir do contexto apresentado, a principal questão a ser respondida pela presente pesquisa é: como obter e aplicar fibras ativadas para a remoção de fármacos presentes em água, tendo como base os conceitos de TBL e produção limpa?

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral a produção e a aplicação de um material adsorvente para a remoção de fármacos presentes em água, com base nos conceitos de *Triple Bottom Line* e de Produção Limpa.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar um adsorvente para a remoção de fármacos;
- Avaliar a eficiência do adsorvente no processo de adsorção da amoxicilina e a variação da eficiência de adsorção em virtude das condições empregadas e em função da estrutura porosa da fibra;
- Levantar os custos de produção do material adsorvente;
- Avaliar a eficiência do adsorvente frente às técnicas de remoção utilizadas atualmente.

1.5 VISÃO MACRO DA PESQUISA

A partir das definições do problema apresentado, assim como dos objetivos, o método de pesquisa seguirá o roteiro descrito na Figura 2.

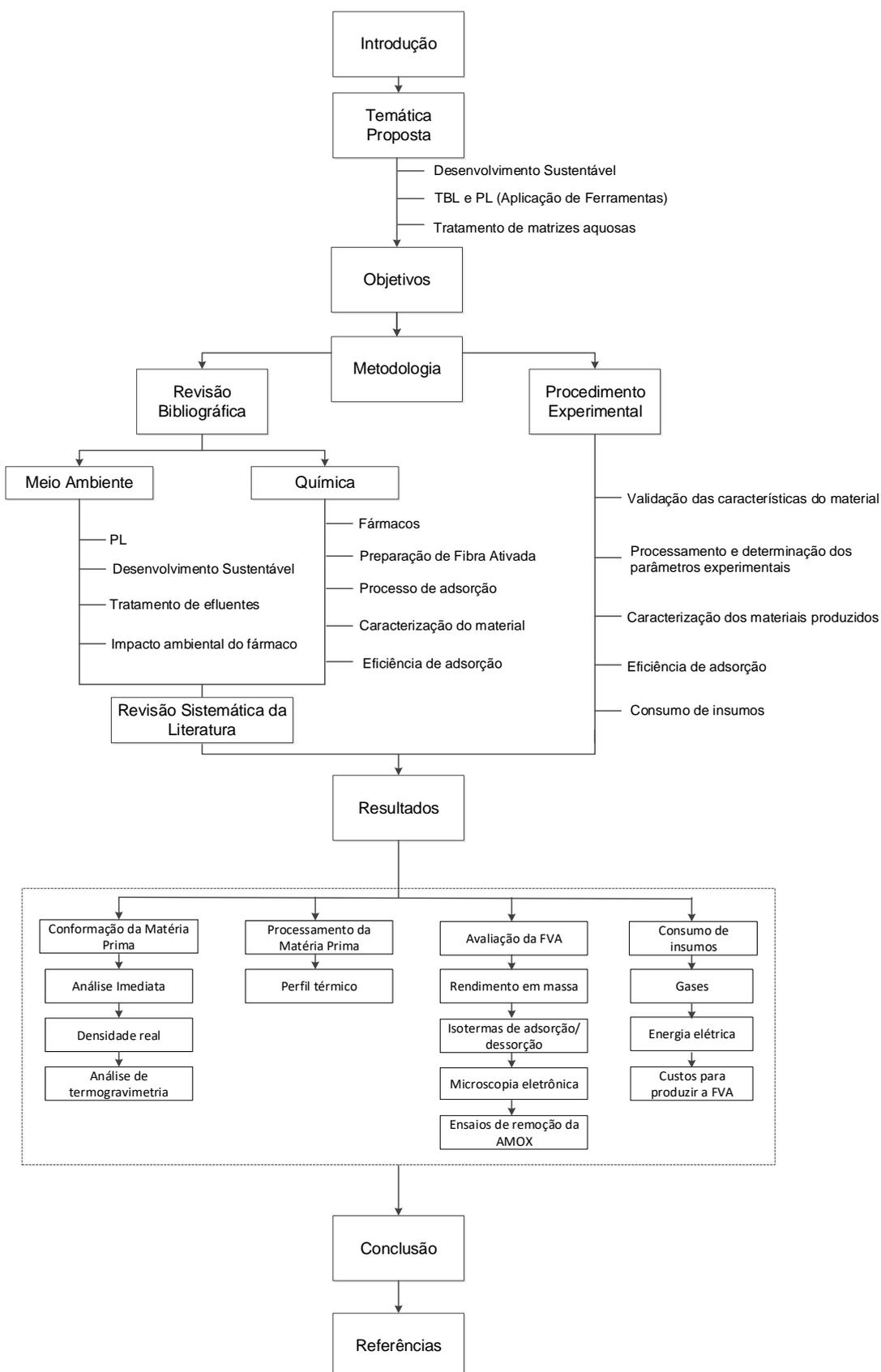


Figura 2: Visão macro da pesquisa.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em 5 capítulos, descritos a seguir:

Capítulo 1 – Introdução – Neste capítulo são apresentados: a importância do trabalho, a justificativa, o problema a ser estudado, os objetivos e a estrutura do trabalho.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica – Este capítulo está dividido em subcapítulos que abordam: as pesquisas referentes à sustentabilidade; produção limpa; os fármacos e sua presença no meio ambiente, bem como seus impactos socioambientais e os sistemas de tratamento de efluentes para sua remoção; a aplicabilidade das fibras de carbono e suas características referentes aos processos de adsorção; a avaliação da sustentabilidade do processo de produção do material adsorvente.

Capítulo 3 – Metodologia - Neste capítulo é apresentada a estrutura metodológica, sintetizada em um fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho, bem como a descrição das formas utilizadas para a análise dos dados coletados e a técnica para a coleta dos dados.

Capítulo 4 – Resultados – São apresentados os resultados obtidos, assim como discussões referentes à caracterização do elemento filtrante em função dos parâmetros experimentais adotados, bem como a eficiência e influência dos mesmos no processo de adsorção da amoxicilina.

Capítulo 5 – Conclusões – São apresentadas as conclusões finais, após a discussão dos resultados obtidos referente à problemática e o objetivo proposto.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados os conceitos tomados como base para interpretação dos resultados adquiridos em relação aos objetivos e métodos apresentados. Este capítulo está dividido em subcapítulos com o objetivo de distribuir melhor os conceitos estudados.

2.1 SUSTENTABILIDADE E PRODUÇÃO LIMPA

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido feitos voltados à dimensão dos impactos causados pelas atividades humanas no meio ambiente, de forma que a escala dessas atividades e, conseqüentemente, seus impactos, ameaçam ultrapassar a capacidade de recuperação do planeta Terra (LENTON *et al.*, 2008).

A intensificação da industrialização global, a explosão populacional, o desenvolvimento de novos produtos, a alta produção e consumo excessivo de recursos, contribuíram para o desenvolvimento econômico, mas, por outro lado, resultaram na degradação ambiental dos ecossistemas (SEVERO *et al.*, 2016).

Assim, apesar de serem considerados globais, muitos dos impactos causados pelas atividades humanas são locais e acabam sendo uma preocupação devido à somatória dessas ações locais, que acumulam os poluentes em diversas partes do globo (RYBERG e GILLIOM, 2015), o que resulta nos problemas globais que tanto são discutidos, como as mudanças climáticas (IPCC, 2007).

A sustentabilidade dos processos ficou em um segundo plano até o início da década de 1990 (ZACCAI, 2012), em que os processos começaram a evoluir na busca pelo desenvolvimento sustentável.

A Tabela 1 mostra, de forma resumida, a evolução do cenário político, voltado às questões ambientais, desde a década de 1970 até 2010, em que é possível observar a evolução da visão, com relação a alguns conceitos aplicados a sustentabilidade para os *stakeholders*. Por exemplo, a partir de 2010, as preocupações com a sustentabilidade não pertenciam somente ao governo, mas foram incorporadas, de fato, a todas as partes interessadas no cenário político e ambiental.

Tabela 1. Evolução do cenário político ambiental (adaptado de ZACCAI, 2012).

Políticas Ambientais	Décadas de 1970 e 1980	2010
1 Instrumento da política.	Controle e remediação.	Instrumentos baseados na necessidade de mercado.
2 Partes envolvidas.	Governo.	Governo e <i>stakeholders</i> .
3 Parte dominante das ações.	Ações industriais direcionadas pela tecnologia.	Ações em conjunto com indústria e consumidores envolvendo tecnologia, economia e finanças.
4 Conhecimento sobre o meio ambiente.	Superficial ou limitado a especialistas.	Extensa e difundida em muitos âmbitos da sociedade.
5 Discurso sobre questões ambientais.	O meio ambiente era visto como importante (antes de 1973) e então se buscou sua essência.	O reconhecimento da gravidade de alguns problemas, a tendência da preocupação ambiental resultando em oportunidades de negócio.
6 Questões sociais.	Preocupações superficiais ou negligenciadas.	Preocupações ambientais e a influência da degradação ambiental sobre a pobreza.

Nesse contexto, novos conceitos foram incorporados ao tema referente ao desenvolvimento sustentável (DS), sendo o de destaque: “consiste em um desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de futuras gerações atenderem as suas necessidades” (WWF, 2012; UNITED NATIONS, 1987). Ainda, segundo Elkington (2012), o DS está baseado em três pilares: social, econômico e ambiental, que, se aplicados em conjunto, transformam boa parte das atividades humanas em prol da sustentabilidade.

Rockström *et al.* (2009) e Steffen (2015) alertam que o sistema de desenvolvimento humano atingiu fronteiras do planeta Terra, de tal forma que a capacidade de se recuperar passou a ser ameaçada. Khalili *et al.* (2015) afirmaram que, para se pensar em sustentabilidade, dois tópicos devem ser levados em consideração: o uso eficiente dos recursos naturais e a integração dos conceitos da sustentabilidade nas pesquisas e desenvolvimento de produtos.

A demanda por sistemas que beneficiassem o meio ambiente ganhou destaque, bem como a busca por ferramentas de gestão que visam a contribuir na manutenção da qualidade de vida do ser humano. Os processos produtivos passaram por evoluções baseado na necessidade de criar produtos e processos que causam menor impacto ambiental, preservando os recursos naturais, bem como a qualidade de trabalho dos seus colaboradores e da sociedade ao seu entorno, no sentido de agregar o valor aos *stakeholders* nas estratégias de gestão (BROMAN e ROBÈRT, 2015).

Nessa temática, Jawair *et al.* (2006) propuseram a evolução dos processos produtivos segundo a necessidade de atender as exigências dos *stakeholders*, em virtude da consolidação de DS nas organizações, como mostra a Figura 3.

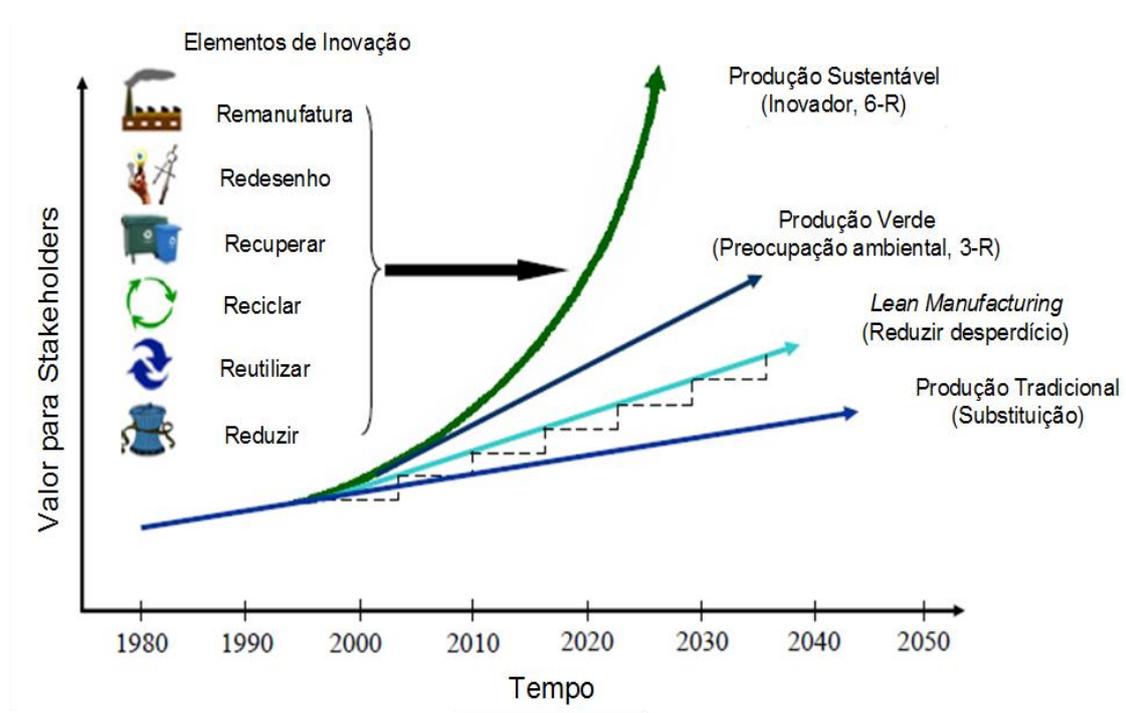


Figura 3. Evolução das estratégias de produção (adaptado de JAWAIR *et al.*, 2006)

Verifica-se na Figura 3 que, inicialmente, eram considerados os fatores de conservação de energia e matéria prima, com base na definição de reduzir, reutilizar e reciclar (3-R). A partir da disseminação da preocupação ambiental, ocorreu um crescimento referente aos processos sustentáveis, resultando na aplicação dos conceitos de reduzir, reutilizar, reciclar, recuperar, redesenhar e remanufaturar (6-R) na emissão de GEE e resíduos oriundos do processo (JAWAIR *et al.*, 2006).

Além da evolução das estratégias produtivas a fim de equilibrar e balancear as questões ambientais, sociais e econômicas, novas ferramentas foram desenvolvidas para auxiliar as empresas a concretizar as práticas sustentáveis nos seus processos. Por exemplo, destacam-se a PL e a Avaliação do Ciclo de Vida de Produtos – ACV (BROMAN e ROBÈRT, 2015).

Segundo Guimarães *et al.* (2017), a Produção Limpa (PL) é uma ferramenta que integra as estratégias tecnológicas, econômicas e ambientais em processos ou produtos, para aumentar a eficiência do uso de insumos e matérias primas, reduzindo desperdícios, minimizando ou reciclando resíduos gerados e proporcionando benefícios econômicos e ambientais para as organizações.

Considerando o fator de recursos que tendem a escassez, torna-se necessária a utilização de sistemas atuantes, no sentido de proporcionar melhores formas de (re) utilizar a água bem como disponibilizá-la no meio ambiente e para a população (MATOS *et al.*, 2018; TEGEGNE *et al.*, 2017).

Assim, o aprimoramento das técnicas aplicadas nas estações de tratamento de água e esgoto, dos procedimentos voltados à minimização e/ou reutilização dos resíduos, dos efluentes e emissões, são fundamentais para manter a qualidade da água (HAMBLIN, 2016; SENAI, 2003).

2.2 FÁRMACOS

Os fármacos são essenciais para a saúde, assim como para a prevenção de doenças e manutenção da produtividade dos recursos humanos e animais. Desenvolvidos para serem persistentes e biologicamente ativos, mantêm suas propriedades químicas para que sejam aplicados em tratamentos e prevenções (MASCOLO *et al.*, 2010).

Embora as concentrações de alguns fármacos sejam relativamente pequenas no meio ambiente (com proporções de ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$), apresentam elevada persistência e, mesmo os que possuem meia-vida curta, ainda são passíveis de causar exposições crônicas devido a sua contínua disposição, além de apresentarem efeitos pronunciados devido ao mecanismo de ação sinérgica entre os demais micro poluentes despejados (YAN *et al.*, 2018; MASTROIANNI *et al.*, 2016).

Os fármacos são considerados poluentes emergentes em matrizes aquosas, pois causam alterações no ecossistema e são introduzidos continuamente no meio ambiente, persistindo em pequenas concentrações, que afetam a saúde humana, a qualidade dos solos e da água para consumo (MASTROIANNI *et al.*, 2016; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

A presença dos fármacos em água é atribuída desde o uso de medicamentos em tratamentos terapêuticos, o consumo de produtos de higiene pessoal, além dos efluentes hospitalares e industriais. As indústrias farmacêuticas geram efluentes com concentrações residuais dos produtos sintetizados e/ou envazados, com os solventes utilizados nos processos e seus produtos intermediários, os quais podem apresentar características de não biodegradabilidade e toxicidade para o meio ambiente (MASTROIANNI *et al.*, 2016; MASCOLO *et al.*, 2010).

Além da contaminação direta das águas pelos fármacos, outros meios de disposição dessas substâncias contribuem para o seu acúmulo no meio ambiente e contribui para o impacto da qualidade de vida humana e aquática, conforme apresentado na *Figura 4* (BUTKOVSKYI *et al.*, 2018; EPA, 2009).

As principais fontes de disposição dos fármacos no meio ambiente são representadas pela numeração 1a, 1b e 1c, que derivam da ingestão humana e animal. Os hospitais (indicado por 2) proporcionam efluentes tratados e não tratados com alta concentração de poluentes (MASCOLO *et al.*, 2010; EPA, 2009).

A disposição dos fármacos é decorrente das Estações de Tratamento de Água e Esgoto (ETA e ETE) e de residências que não têm esses serviços, representados pela numeração 3a e 3b. Isso ocorre, pois os processos empregados não são adequados para a remoção específica dos agentes farmacológicos, de modo que a contaminação das águas naturais ocorre de forma indireta, resultando em um ciclo de ingestão dos poluentes orgânicos para os animais e seres humanos (MASTROIANNI *et al.*, 2016; AHMED *et al.*, 2015).



Figura 4. Disposição dos fármacos no meio ambiente (Fonte: adaptado de EPA, 2009).

Além de a água proporcionar a contaminação indireta dos solos, a contaminação pode ainda ocorrer da utilização de fármacos na agricultura para o controle de pragas ou por meio do descarte de medicamentos em aterros, resultando na lixiviação do solo, conforme indicada por 4 e 7. Essa alteração causa a sorção dos micro poluentes nos sedimentos, resultando na alteração física e química do solo, que influencia na produtividade da agricultura, bem como na qualidade da colheita (EPA, 2009).

Uma das principais rotas de entrada dos fármacos em meio aquático é a descarga de efluentes industriais oriundos de laboratórios clandestinos, processos industriais farmacêuticos e de defensivos agrícolas (indicados pela numeração 6, 8 e 9). Aproximadamente, metade das águas residuais de indústrias farmacêuticas produzidas mundialmente é descartada sem tratamento adequado para a remoção dos compostos farmacológicos. As formas convencionais de tratamento dos efluentes não são eficazes na remoção dos fármacos, sendo necessário o desenvolvimento de novas alternativas para tratar os efluentes industriais (AHMED *et al.*, 2015; MASCOLO *et al.*, 2010; ENICK e MOORE, 2007).

Por fim, a contaminação da água além de ocorrer diretamente, se dá de forma indireta em virtude do arraste do micro poluente pelo solo ou pela absorção pelas plantas, quando tratadas com os respectivos poluentes. Sendo assim, a preocupação referente a esses poluentes ocorre devido à variedade de classes, funcionalidades, propriedades químicas e estruturas, além das reações metabólicas que podem gerar subprodutos tão ou mais tóxicos do que a forma original (AHMED *et al.*, 2015; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; BILA e DEZOTTI, 2003).

Os antibióticos são usados especificamente para atuar no controle bacteriano de agentes patogênicos em células e tecidos afetados, destacando-se como um dos compostos farmacológicos mais utilizados nos tratamentos médicos e veterinários, além de serem utilizados como promotores de crescimento na agricultura intensiva e como aditivos alimentares em pisciculturas (AHMED *et al.*, 2015; AKSU e TUNÇ, 2005).

Antibióticos são substâncias antibacterianas com origem microbiana, sintética ou semissintética produzidas por várias espécies de microrganismos (bactérias e

fungos, por exemplo), com capacidade de inibir o crescimento e destruir outros microrganismos mediante a utilização de pequenas dosagens (AHMED *et al.*, 2015; GENNARO, 2000; SHREVE e BRINK 1997).

Os compostos β -lactâmicos, classe de antibióticos mais consumidos, são os agentes antibacterianos mais utilizados em função do seu espectro, que inclui a penicilina, cefalosporinas, monobactâmicos e carbapenemos. Esses componentes atuam com ataque do composto às proteínas específicas, inibindo e inativando a ação bacteriana na parede celular, resultando na quebra celular e morte das bactérias (AKSU e TUNÇ, 2005).

Após a atuação dos antibióticos nos organismos, até 90% dos compostos não metabolizados podem ser expelidos para o meio ambiente. Esse fator ocorre pelo fato de alguns organismos desenvolverem lactamases, que inativam a ação dos antibióticos β -lactâmicos, uma vez que reduzem a permeabilidade da membrana celular dificultando a passagem do fármaco pela parede celular, não permitindo a atuação do princípio ativo no combate ao agente patogênico (AKSU e TUNÇ, 2005).

O uso de antibióticos pode acarretar problemas ambientais, tanto decorrentes da sua contaminação aos recursos hídricos, quanto ao aumento da resistência de alguns microrganismos por esses fármacos. As bactérias são susceptíveis a mudanças em seu material genético, as quais adquirem resistência a esses fármacos (BILA e DEZOTTI, 2003).

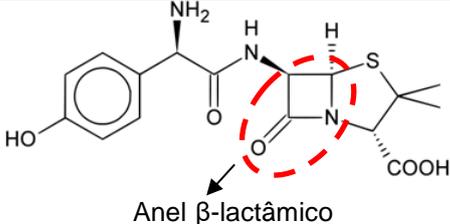
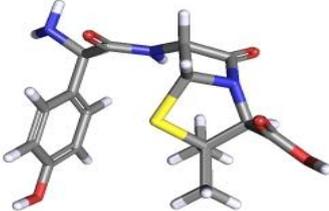
Os antibióticos β -lactâmicos, a partir do final da 2ª Guerra Mundial, demonstraram imensa contribuição para as ciências médicas em virtude da sua alta eficiência, baixo custo e baixo efeito colateral. A amoxicilina (AMOX) é um antibiótico aminopenicilâmico de amplo espectro, derivada do núcleo básico da penicilina, indicada para o tratamento de infecções bacterianas causadas por germes sensíveis a sua ação. Caracteriza-se por ser semissintética com a presença do anel β -lactâmico, que atua como agente destruidor da parede celular bacteriana, inibindo assim sua ação (AHMED *et al.*, 2015; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

A amoxicilina é absorvida, tanto pela via entérica, como pela parenteral, e sua meia-vida, após a administração do produto, é de 1,3 horas. Aproximadamente,

50 a 70% da AMOX são excretados com estrutura inalterada para o meio ambiente na urina durante as primeiras 6 horas após a administração de uma dose única de 10mL (PUBCHEM, 2016).

A remoção desse micro poluente torna-se necessária, pois contribui para o aumento da resistência das bactérias presentes no meio ambiente, gerando efeitos tóxicos em algas, inibindo o processo de fotossíntese das mesmas (PUTRA *et al.*, 2009; DANTAS *et al.*, 2008). Assim, para aplicação de processos eficientes de remoção desse fármaco, é importante conhecer as características físico-químicas da AMOX, apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas da AMOX (Fonte: adaptado Pubchen, 2017; Mansouri *et al.*, 2015; Yaghmaeian *et al.*, 2014).

Parâmetros	Características/valores
Estrutura molecular	
Geometria molecular 3D	
Dimensões da Geometria molecular	1,24 x 0,56 x 0,46 nm
Registro CAS	26787-78-0
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Massa molar	365,41 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água	3430 mg.L ⁻¹ a 20°C
Constante de dissociação (pKa)	2,4 carboxila; 7,4 amina e 9,6 fenol

A existência de um anel β -lactâmico na molécula de amoxicilina a torna susceptível a uma variedade de processos de degradação (SANTOS *et al.*, 2007), caracterizando-a como um composto anfótero (contém dois diferentes grupos funcionais com caráter ácido e básico ao mesmo tempo), com três constantes de dissociação (pK_a) (GODDARD *et al.*, 1996).

Os antibióticos afetam o crescimento e o desenvolvimento dos organismos aquáticos, uma vez que as classes dessa categoria possuem propriedades físico-químicas características, que propiciam a alteração química da estrutura principal do princípio ativo quando o mesmo é exposto às condições ambientais. Além dos impactos causados nos organismos aquáticos, a presença de antibióticos em água possui efeitos potenciais em águas subterrânea e potável, afetando a saúde humana e o ecossistema terrestre (CHEN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2003; TRAYNOR *et al.*, 2000; KLECAK *et al.*, 1997).

Seus resíduos dispostos e acumulados no meio ambiente, associado às condições climáticas, proporcionam alterações genéticas ou características adaptativas adquiridas, que permitem às bactérias sobreviverem a determinada concentração terapêutica do fármaco que, normalmente, tem por finalidade inibir ou destruir a presença de determinados microrganismos, principalmente em antibióticos, que possuem grande espectro de aplicação (YAN *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2015; AHMED *et al.*, 2015; BILA e DEZOTTI, 2003; HIRSCH *et al.*, 1999).

Os componentes β -lactâmicos têm sido utilizados, tanto na prevenção no tratamento de doenças, quanto como aditivo alimentar para promover o crescimento de determinadas espécies. A utilização desses compostos como alternativa no processo de desenvolvimento requer atenção, uma vez que a presença desses componentes no alimento pode afetar diretamente indivíduos que possuam sintomas alérgicos a essa substância (PRABHASANKAR *et al.*, 2016; LOCATELLI *et al.*, 2011).

2.3 TRATAMENTO DE MATRIZES AQUOSAS

O primeiro indício da presença de antibióticos em matrizes aquosas foi constatado na Inglaterra, em 1982, quando macrólidos, tetraciclinas e sulfonamidas foram identificadas em um rio em concentrações de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ (SARMAH *et al.*, 2006).

A disposição da amoxicilina no meio ambiente ocorre de forma direta e indireta, contaminando maiores proporções das matrizes disponíveis, conforme apresentado na Tabela 3. Além disso, constata-se que os fármacos estão presentes em todo o globo terrestre e sua concentração varia de $6,6\text{ng.L}^{-1}$ a

12.900ng.L⁻¹ com tendência a aumentar em virtude do consumo de antibióticos e da permanência desse componente no meio em que está inserido (BESHA *et al.*, 2017; ARCHANA *et al.*, 2016).

Tabela 3. Exemplos da ocorrência de amoxicilina nas diversas matrizes

Matriz	Concentração (ng.L ⁻¹)	Local	Referência
Água superficial – Rio	39-245	Rio Taff (Gales, Reino Unido)	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> , 2007
Água superficial – Rio	10-622	Rio Taff e Ely (Gales, Reino Unido)	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> , 2008
Água superficial – Rio	27,2	Tamil Nadu (Índia)	Subedi <i>et al.</i> , 2015
Água superficial – Rio	180	Índia	Subedi <i>et al.</i> , 2017
Água superficial – Rio	200	Queensland (Alemanha)	Watkinson <i>et al.</i> , 2009
Água superficial – Rio	1.284	Rio Atibaia (São Paulo, Brasil)	Locatelli <i>et al.</i> , 2011
Água superficial – Rio	12	Índia	Prabhasankar <i>et al.</i> , 2016
Água superficial – Rio	12.900	Nagpur (Índia)	Archana <i>et al.</i> , 2016
Água superficial – Rio	6,6	Rio Orge (França)	Dinh <i>et al.</i> , 2017
Efluente hospitalar	900	Queensland (Austrália)	Watkinson <i>et al.</i> , 2009
Efluente ETA	6.940	Queensland (Austrália)	Watkinson <i>et al.</i> , 2009
Efluente ETA	18	Varese (Itália)	Zuccato <i>et al.</i> , 2010
Efluente ETA	17,5	Tamil Nadu (Índia)	Subedi <i>et al.</i> , 2015
Efluente ETA	60-1.670	Porto de Vitória (Hong Kong)	Minh <i>et al.</i> , 2009
Efluente ETA	9	Índia	Prabhasankar <i>et al.</i> , 2016
Efluente ETA	50	Queensland (Austrália)	Watkinson <i>et al.</i> , 2009
Efluente ETA	11.670	Nagpur (Índia)	Archana <i>et al.</i> , 2016
Efluente ETA	28	Índia	Subedi <i>et al.</i> , 2017

No entanto, os processos aplicados nas ETAs de floculação, decantação e fluoretação, não possibilitam a remoção da maioria dos fármacos, além de

exigirem a verificação da incidência dos mesmos nas águas disponibilizadas para consumo (AHMED *et al.*, 2015; DANTAS *et al.*; 2008).

A capacidade de remoção ou degradação dos micro poluentes depende da persistência química e física dos mesmos no meio no qual estão presentes, de modo que é preciso conhecer as propriedades físico-químicas, as condições operacionais e a tecnologia que será empregada, além das proporções existentes do poluente. O maior desafio das ETAs consiste nos subprodutos das amostras de degradação dos poluentes presentes no meio ambiente, pois, além de estarem presentes em baixas concentrações, possuem matrizes complexas em suas estruturas, as quais interferem na detecção dos micro poluentes (AHMED *et al.*, 2015).

A Tabela 4 apresenta alguns estudos que avaliam a aplicação de diversos métodos para a remoção da AMOX em matrizes aquosas.

Dentre os processos apresentados, verificam-se testes de remoção de amoxicilina em soluções com concentrações conhecidas até os efluentes industriais, aplicando-se métodos físicos, químicos, independentes ou combinados. Referente aos processos que não empregam a adsorção observa-se que os percentuais de remoção são elevados, mesmo com diferenças significativas nos valores de concentração da amoxicilina em água, com destaque para o processo *Foto-Fenton*, o qual remove totalmente a AMOX de uma solução com concentração de 500mg.L⁻¹. No entanto, nesse estudo os autores salientam que, em virtude do alto valor de concentração, não se pode obter certezas para a aplicação em sistemas reais.

Dentre os processos que empregam a adsorção, observa-se que apresentam resultados elevados de remoção da AMOX e não apresentam como desvantagem a geração de um subproduto ou degradação da molécula de amoxicilina. Em contrapartida, os maiores desafios da aplicação de carvões ativados e nanotubos de carbono estão nos processos de regeneração do material e no alto custo para obtenção de matéria prima. Nesse contexto, estão sendo realizados estudos voltados ao aprimoramento da eficiência do carvão na remoção das diversas classes de fármacos detectados no meio ambiente (SOPHIA e LIMA, 2018; AHMED, 2017; MOHAMMADI *et al.*, 2015; CHAYIDA e AHMED; 2015; PUTRA *et al.*, 2009).

Tabela 4. Alguns estudos de remoção de AMOX em matrizes aquosas

Processo	Matriz	Concentração (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de remoção	Observações	Referência
Nanofiltração	Padrão em água	0,50	65 – 99%	Na presença de alginatos a taxa de remoção é superior, no entanto também provoca <i>fouling</i> da membrana.	Zazouli et al. (2009)
Foto Fenton	Efluente ETA	42	89% (1 min, UV) 85% (1 min, solar)	Os autores comparam o processo sob condições laboratoriais e em campo (Brasil). Degradação deve-se parcialmente à hidrólise da amoxicilina e não à fonte de radiação.	Trovó et al. (2008)
	Padrão em água	500	100%	Ao fim de 1 min é obtida a degradação da amoxicilina. As concentrações são altas para permitir conclusões para situações reais. Os autores propõem este processo como pré-tratamento de efluentes.	Elmolla e Chaudhuri (2009)
Troca iônica	Efluente de sistema de recuperação de água	10	100%	A amoxicilina compete com outros ânions nas reações de permuta. Processo caro na presença de muitos íons, como é o caso de efluentes.	Morse e Jackson (2004)
Nanopartículas de Fe ⁰	Padrão em água	20	100% (3 horas)	A amoxicilina é degradada sofrendo abertura do anel β-lactâmico, adsorção em produtos de corrosão do ferro e precipitação. Foram identificados produtos de degradação.	Ghauch et al. (2009)
Osmose inversa	Efluente de sistema de recuperação de água	10	100%	O processo encontrava-se em série com um reator biológico. A remoção é parcialmente atribuída à decomposição microbiana. Ao fim de 10 h, a membrana sofreu colmatagem.	Putra et al. (2009)
Degradação UV	Efluente de sistema de recuperação de água	10	100%	Amoxicilina é degradada sem necessidade de separação de subprodutos após o tratamento, no entanto o processo apresenta elevado custo e não pode empregar radiação solar.	Morse e Jackson (2004)
Adsorção com quitosana	Padrão em água	0,2 – 3,0	70%	Os autores estudaram apenas dois modelos de isotermas.	Adriano et al. (2005)
Adsorção com bentonita e cavão ativado	Efluente de uma empresa de antibióticos	300	88% 95%	Os níveis de amoxicilina são elevados (317 mg.L ⁻¹), nesse sentido, os mesmos percentuais de remoção poderão não ser obtidos para efluentes com concentrações inferiores.	Putra et al. (2009)
Nanotubos de Carbono	Padrão em água	80	85% (120 horas)	Apresentam boa remoção para as tetraciclina, no entanto tem elevado custo de matéria prima e regeneração	Mohammadi et al. (2015)
Adsorção com carvão ativado	Padrão em água	20	74-88% (8 horas)	Bom desempenho quando comparado aos demais métodos para a remoção de ampla gama de fármacos, no entanto possui elevado custo de matéria prima e regeneração	Chayida e Ahmed (2015)

2.3.1 APLICAÇÃO DA ADSORÇÃO

Os processos de adsorção são conduzidos por meio da aplicação de materiais carbonosos ativados (MCA), que são empregados em virtude da capacidade de remoção dos compostos orgânicos e inorgânicos. Os processos de adsorção destacam-se por apresentar alta eficiência, fácil instalação e operação, além de não serem afetados pela toxicidade potencial como os processos biológicos (AHMARUZZAMAN, 2008; HAO *et al.*, 2012; AHMED *et al.*, 2015).

A eficiência do processo de adsorção é influenciada pelo adsorvente, pelas propriedades do adsorbato e a composição do fluido que contém o resíduo (AKSU e TUNÇ, 2005). Os componentes mais utilizados são os carvões ativados (CA), em que a aplicabilidade abrange as estações de tratamento de água e esgoto, além de serem empregados no tratamento dos efluentes industriais (JAIN *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2011; GROVER *et al.*, 2011; AHMED *et al.*, 2015).

Estudos estão em desenvolvimento a fim de avaliar a eficiência dos materiais adsorventes no processo de remoção das diversas classes de antibióticos nas matrizes aquosas. Nesse sentido, Adams *et al.* (2002) avaliaram a eficiência dos carvões ativados (CA) na remoção dos componentes derivados de Quinoxalina, Sulfonamidas e Trimetropim, sendo que os quais apresentaram eficiência de remoção superior a 90% com tempo de operação de 4 horas.

A remoção aplicando os nanotubos de carbono foi avaliada por Tian *et al.* (2013) em matrizes que continham Sulfonamidas e Sulfapiridinas. Os resultados apontaram para uma eficiência de remoção de 96% em um sistema com tempo de operação de 2 horas. Entretanto, a grande desvantagem está ligada ao custo elevado dos adsorventes: os nanotubos de carbono.

Argila mineral (bentonita) foi avaliada para o tratamento de efluentes que continham Fluoroquinolonas, a qual apresentou eficiência de remoção de 99% em um sistema com 30 minutos de operação (GENÇ *et al.*, 2015).

Componentes como Tetraciclina, Demociclina, Doxiciclina, Meclociclina e Oxitetraciclina foram aplicados nos processos de adsorção com resinas de troca

iônica com tempo de operação variando de 1 a 15 dias, obtendo-se valores de eficiência de remoção superiores a 80% (CHOI *et al.*, 2007).

Mitchell *et al.* (2015) aplicaram os carvões de origem natural (*biochar*) na remoção de Anfencol e Ceftiofur, cujos resultados apresentaram valores de eficiência de remoção entre 98 e 100% com tempo de operação de 24 horas.

Observa-se a aplicabilidade dos materiais adsorventes no tratamento de efluentes que contém antibióticos com seus diversos componentes químicos. Verifica-se ainda que os estudos apresentaram valores de eficiência de remoção superiores à 80%, os quais demonstram que os materiais adsorventes podem ser aliados no tratamento para remoção dos micro poluentes.

2.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é caracterizada pela interação entre dois sistemas de fases distintas por meio da deposição/acúmulo de uma substância (adsorbato) na superfície de outro material (adsorvente), ficando retida nos poros dessa superfície. O fenômeno pode ocorrer em interface sólido-líquido ou sólido-gasoso e, ainda, é classificada como química ou física segundo as forças de *Van der Waals* que ocorrem entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente (MORENO *et al.*, 2005; TIMMERMANN, 2003).

A Figura 5 apresenta, de forma simplificada, o mecanismo de adsorção física de um sistema sólido com predominância de mesoporos, imerso em um gás. Basicamente, pode-se dividir o fenômeno da adsorção em 4 etapas: formação da monocamada, formação da multicamada, condensação capilar e saturação (BRUNAUER e EMMET, 1938).

Considerando um sólido livre de umidade e qualquer impureza, quando imerso em gás, a temperatura de condensação sob pressão relativa (P/P_0) é próxima a zero, em que as moléculas de gás tendem a se fixar na superfície por meio das forças de *Van der Waals*. Os movimentos de fixação (adsorção) e desfixação (dessorção) ocorrem de forma equilibrada, de modo que a velocidade de adsorção e dessorção mantenha toda a superfície do material recoberta por uma monocamada (BRUNAUER e EMMET, 1938).

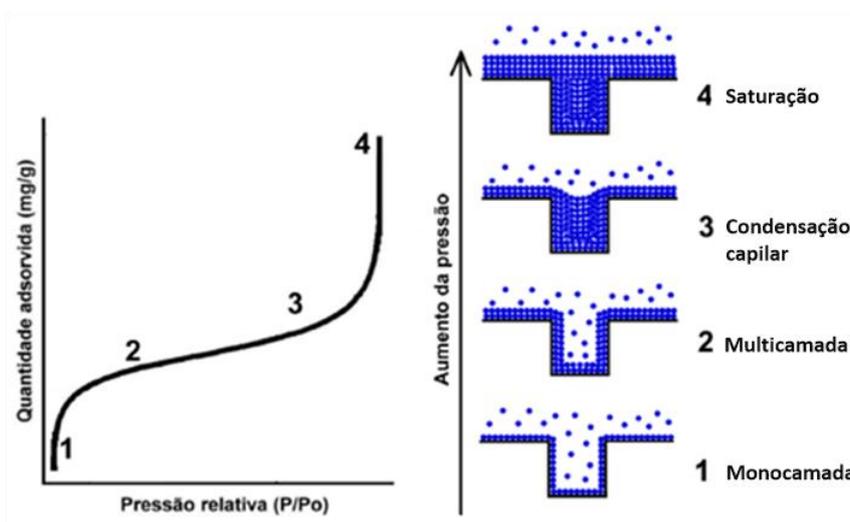


Figura 5. Mecanismo de adsorção no sistema sólido vapor (FONTE: adaptado de MARCUZZO, 2012)

Após a formação da monocamada na parede do poro, que proporciona valor de pressão relativa maior que o necessário para a sua formação, é iniciado o processo de preenchimento da multicamada. A adsorção sucessiva em pressões relativas parciais resulta na formação de um joelho, representado entre os pontos 1 e 2 do gráfico apresentado na Figura 5 (BRUNAUER e EMMET, 1938). A migração desses componentes de uma fase para outra se dá pela diferença de concentrações entre o fluido que escoar e a superfície do adsorvente, o qual é composto de partículas que são empacotadas no leito fixo por onde ocorre a passagem contínua da fase líquida até a saturação. Como o adsorbato tende a ficar retido na superfície do adsorvente, quanto maior for a superfície exposta durante o processo, maior será a eficiência de adsorção (GAO *et al.*, 2015; MORENO *et al.*, 2005).

Diversos estudos foram desenvolvidos a fim de determinar, além da capacidade adsorptiva do material, as características referentes à superfície do material no que diz respeito à área superficial específica (ASE), volume e tipo de poros presentes. Dentre estes, a técnica mais utilizada para determinação da ASE foi apresentada por *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), em 1934, os quais realizaram o levantamento da primeira isoterma de adsorção na tentativa de determinar a área superficial de catalisadores. O levantamento empírico da isoterma em temperatura de condensação do nitrogênio gasoso obteve a isoterma apresentada na Figura 6.

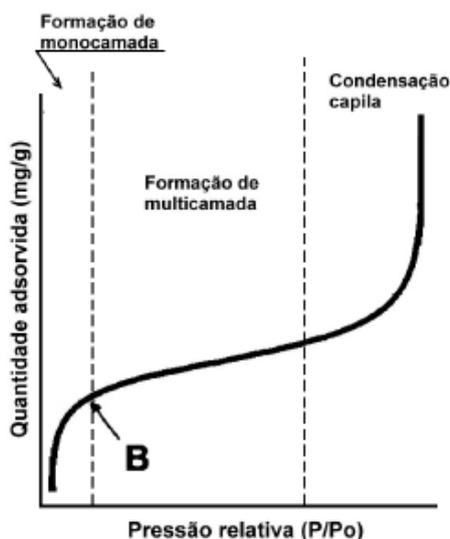


Figura 6. Isoterma de adsorção proposta por Brunauer, Emmett e Teller (1938).

A teoria BET propõe uma equação com duas constantes utilizando as considerações iniciais empregadas por Langmuir em sua equação. Além disso, considera-se que cada espécie adsorvida na primeira monocamada age como sítio ativo para a adsorção na segunda camada e, assim, sucessivamente, desprezando as interações laterais e assumindo uma superfície homogênea (MORENO *et al.*, 2005).

Essa teoria considera que, no equilíbrio, a velocidade de adsorção (condensação) na superfície é igual à velocidade de dessorção (evaporação) da primeira monocamada, assim como a velocidade de adsorção da primeira é igual à velocidade de dessorção da segunda. Outro argumento simplificador é o de que o calor de adsorção ou condensação é o mesmo na segunda camada e em cada uma das subsequentes, assim como o calor de liquefação do gás: se o calor de adsorção da primeira camada for diferente do calor de liquefação, significa que as características de condensação e evaporação da segunda camada e nas subsequentes são as mesmas da superfície do adsorbato (MORENO *et al.*, 2005; TIMMERMANN, 2003).

Com estas considerações, foi formulada a equação de BET, em que a Equação 1 mostra o cálculo do volume de poros (V), em que V_m é o volume de microporos, C é o valor da constante de dispersão, P o valor da pressão relativa final e P_o o valor da pressão relativa inicial.

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_o - P) \cdot \left(1 + \frac{(C-1)P}{P_o}\right)} \quad (1)$$

Esta equação pode ser simplificada para:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2)$$

$$C = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \cdot e^{(H_1 - HL)/RT} \quad (3)$$

Os termos H1 e HL são os calores de adsorção da primeira camada e o calor de liquefação, respectivamente. A diferença entre eles é conhecida como calor de adsorção líquido. Os termos (constantes) a₁, b₁, a₂ e b₂ levam em conta os termos pré-exponenciais da equação de dessorção e adsorção de Langmuir, para primeira e segunda camada, respectivamente.

A Equação 2 pode ser reduzida à equação de Langmuir quando P/P_o é muito baixo e C é elevado. A partir da Equação 2, pode-se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial do adsorvente. Para isso, adota-se P/P_o = X, chegando à equação:

$$\frac{1}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{(1-X)}{X} \quad (4)$$

A interseção do gráfico de $\frac{1}{V(1-X)}$ contra $\frac{1-X}{X}$ corresponde ao recíproco de

V_m, isto é, do volume necessário para cobrir uma monocamada.

Se, ao invés de considerar um número infinito de monocamadas depositadas uma sobre a outra, supor que ela é restrita a n camadas, sendo n finito, então a Equação 4 pode ser transformada na Equação 5, também empregada para estimar as áreas superficiais (TIMMERMANN, 2003).

$$V = \frac{V_m CX(1 - (n+1)X^n + nX^{n+1})}{(1-X)(1 + (C-1)X - CX^n + 1)} \quad (5)$$

Por fim, obtém-se por meio de análise gráfica e aplicação da Equação 5 a área superficial específica, bem como o desenvolvimento da estrutura porosa do material adsorvente.

2.4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O exame de numerosos resultados experimentais disponibilizados por BET (1938) e Gregg e Sing (1982) permite classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em 6 classes reconhecidas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), conforme apresentado na Figura 7.

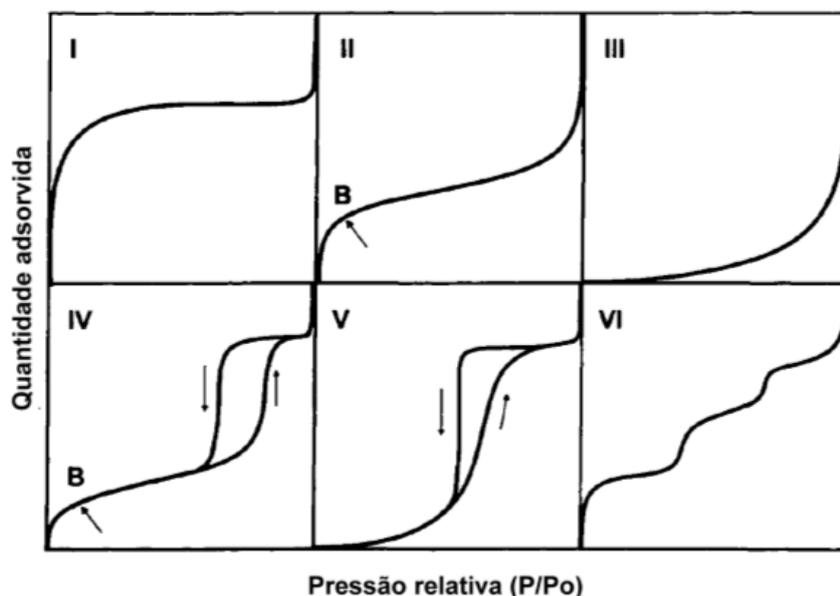


Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção (Fonte: IUPAC, 2001)

A classificação das isotermas, bem como suas características, são definidas segundo Smisek e Cerny (1970); Gregg e Sing (1982); Stoeckli e Kraehenbuehl (1982); Puri (1991); Rouquerol *et al.* (1999); Roop e Meenakshi (2005); Marsh e Reinoso (2006) como:

Isoterma Tipo I: caracterizada pela existência de um patamar que se define a partir de baixas pressões relativas e pelo mecanismo de adsorção de sólidos essencialmente microporosos, resultante do aumento da energia de interação entre a superfície do sólido e as moléculas do gás.

Isoterma Tipo II: característica da adsorção em multicamadas, o que representa a teoria BET. A curva apresenta o ponto de inflexão “B”, que indica o final da formação da monocamada e o início da multicamada, com condensação capilar. Materiais essencialmente mesoporos ou com grande faixa de distribuição de poros apresentam essa isoterma, onde se observa a formação de um “joelho” (onde é determinado o ponto B).

Isoterma Tipo III: são isotermas raras e apresentam formato convexo em toda a sua extensão. Associam-se ao fenômeno de adsorção em materiais essencialmente macroporosos, em que a energia de interação entre sólido-gás é menos intensa do que entre as moléculas do próprio gás, o que justifica o aumento da adsorção em pressões relativas altas.

Isoterma Tipo IV: a adsorção apresenta patamares definidos em pressões relativas altas e indicam a ocorrência da condensação capilar em mesoporos. Como característica dessa isoterma, tem-se a formação da histerese. Sílicas e aluminas são materiais industriais mesoporosos que apresentam curvas características desse fenômeno.

Isoterma Tipo V: apresenta comportamento inicial semelhante à isoterma tipo III, porém a segunda etapa assemelha-se à isoterma Tipo IV, com a presença de histerese, indicando a ocorrência de condensação capilar em um material que possui fraca interação com o adsorbato. Estas isotermas são observadas em sólidos com mesoporos que permitem a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

Isoterma Tipo VI: caracteriza-se por apresentar a formação de platôs (degraus) devido à adsorção ocorrer em multicamadas em superfícies uniformes não porosas. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida. A interação pode ser considerada de adsorção cooperativa, resultante da contribuição positiva de cada camada na formação da seguinte, mediante interações laterais das moléculas.

2.5 FIBRAS DE CARBONO

As fibras podem ser de origem natural ou química. As fibras naturais são extraídas de forma que sejam aptas para o processamento industrial, podendo ser de origem animal, vegetal ou mineral. As fibras químicas foram desenvolvidas a fim de criar um material com características semelhantes ou melhores do que as da fibra natural e são divididas em artificiais (as que imitam as existentes na natureza) ou sintéticas (não existentes na natureza) (BASTION, 2009; KUASNE, 2008).

As fibras artificiais foram introduzidas no Brasil simultaneamente com seu aparecimento no exterior com rápido crescimento devido à disponibilidade de grande quantidade de matéria prima. São obtidas por meio da transformação de um polímero natural, utilizando-se de artifícios físicos e químicos, como exemplo se tem as fibras originadas da celulose, como a viscose (celulose regenerada) e o cupramônio (derivado da celulose) (ABRAFAS, 2016).

Os primeiros tecidos de fibras de carbono ativadas (FCA) surgiram na década de 1970, tendo como precursores a resina fenólica e viscose raiom. As FCAs foram produzidas por meio do processo de carbonização, seguido de ativação física ou química das matérias primas, em atmosfera oxidante de vapor d'água, dióxido de carbono ou ar atmosférico (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000; PASTOR *et al.*, 1999).

As FCAs possuem ampla capacidade de adsorção/dessorção, elevada área superficial específica, elevado número de microporos e boa resistência mecânica (PASTOR *et al.*, 1999; KARACAN e SOY, 2013; PRAJAPATI *et al.*, 2016) e sua aplicabilidade decorre da vantagem de apresentarem rápida adsorção, alta eficiência na remoção de contaminantes e ampla capacidade de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000; PASTOR *et al.*, 1999).

A estrutura porosa e as propriedades mecânicas das FCAs são definidas em função da característica da matéria prima e dos métodos de preparação adotados (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000; PASTOR *et al.*, 1999).

Nesse sentido, destaca-se a utilização da viscose raiom para a produção de FCA, pois o material tem corpo macroscopicamente homogêneo, alta

elasticidade, baixo custo de produção e comercialização (ABRAFAS, 2016; LENZING, 2016).

Com a necessidade do desenvolvimento de novas alternativas para tratamento dos efluentes industriais, a aplicabilidade das fibras de carbono tem sido crescente. Segundo Holmes (2014), a demanda das fibras de carbono tem expectativa de crescimento de 51 toneladas em 2015 para 89 toneladas até 2020.

Estudos sobre a eficiência das FCAs de diversas origens têm sido realizados para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos (compostos orgânicos voláteis - COV), uma vez que as FCA possuem ampla capacidade de adsorção/dessorção (PRAJAPATI *et al.*, 2016; KARACAN e SOY, 2013; PASTOR *et al.*, 1999). A Tabela 5 mostra algumas das aplicações das FCA.

Tabela 5. Aplicações de FCA na remoção de poluentes orgânicos

Poluente	Desempenho	Referência
COV	Índices de captura entre 80-98%	Das <i>et al.</i> (2004); Carrot (2010)
Pesticidas	Redução da concentração	Ayranci e Hoda (2005)
Corantes	Remoção próxima de 50%	Metivier – Pignon <i>et al.</i> (2007)
BTX	Índices de adsorção entre 80-90%	Ramos <i>et al.</i> (2010)
Compostos organosulfurosos	Remoção de 90 a 100%	Fallah e Azizian (2012)
SOx e NOx	Remoção de 100%	Plens <i>et al.</i> (2015)
Corantes, antibióticos e clorofenóis	Remoção entre 90 – 100% em 5 ciclos	Zhang <i>et al.</i> (2018)

A utilização das FCA no processo de tratamento de água contaminada por poluentes orgânicos e inorgânicos se dá em virtude da variedade de aplicações e busca de disseminação da produção.

Com o aumento da população mundial, a utilização de fármacos e produtos de higiene pessoal tem crescido e, conseqüentemente, a disposição desses elementos em água também (XIN *et al.*, 2016). Nesse sentido, é justificado o

desenvolvimento do presente trabalho para avaliar a aplicabilidade das FCA no tratamento de efluentes contendo fármacos, mais especificamente os antibióticos.

Muitas das tecnologias desenvolvidas para a aplicação da adsorção nos sistemas de tratamento de água apresentam índices de remoção entre 60 e 98%, no entanto elevado custo de produção e regeneração. Segundo Ahmed *et al.* (2015) para a escolha do material empregado é preciso avaliar sua eficiência de remoção do antibiótico que se deseja remover, o mecanismo que rege o fenômeno da adsorção, os custos de preparação e regeneração do material, o qual ainda é considerado um desafio.

Nesse mesmo estudo os autores realizam uma revisão da literatura a fim de comparar a eficiência, custo de produção e regeneração dos *biochars* (biomassa obtida como resíduo de processos industriais e agrícolas), carvões ativados, resinas de troca iônica, nanotubos de carbono em camadas simples (NTCS) e multicamadas (NTMC), empregados nos processos de remoção de diversos antibióticos, sendo eles sulfonamidas, tetraciclinas, amoxicilina, cefalexina, entre outros. Dentre os materiais analisados e fármacos adsorvidos, os valores de eficiência variaram entre 74% a 100%.

Estas variações referentes aos percentuais de eficiência ocorrem da estrutura molecular do micro poluente, da condição operacional do sistema de adsorção e das características do material adsorvente empregado para remoção do fármaco (MITCHELL *et al.*, 2015; POURETEDAL e SADEGH, 2014; PUTRA *et al.*, 2009). Dentre os fatores considerados foi avaliado o custo total dos materiais analisados nos processos de adsorção, o qual considera o custo de produção, custo de regeneração e as perdas do processo, os dados obtidos são apresentados na Figura 8.

Observa-se que o material com menor custo é o *biochar*, uma vez que sua matéria prima é considerada um resíduo, sua preparação requer baixas temperaturas de ativação e não necessita de reagentes (DICKINSON *et al.*, 2014). Relacionado ao carvão ativado, sua produção e ativação requerem altas temperaturas e utilização de reagentes que tornam o seu processo com um valor maior que o *biochar*, mas não maior que os demais materiais analisados.

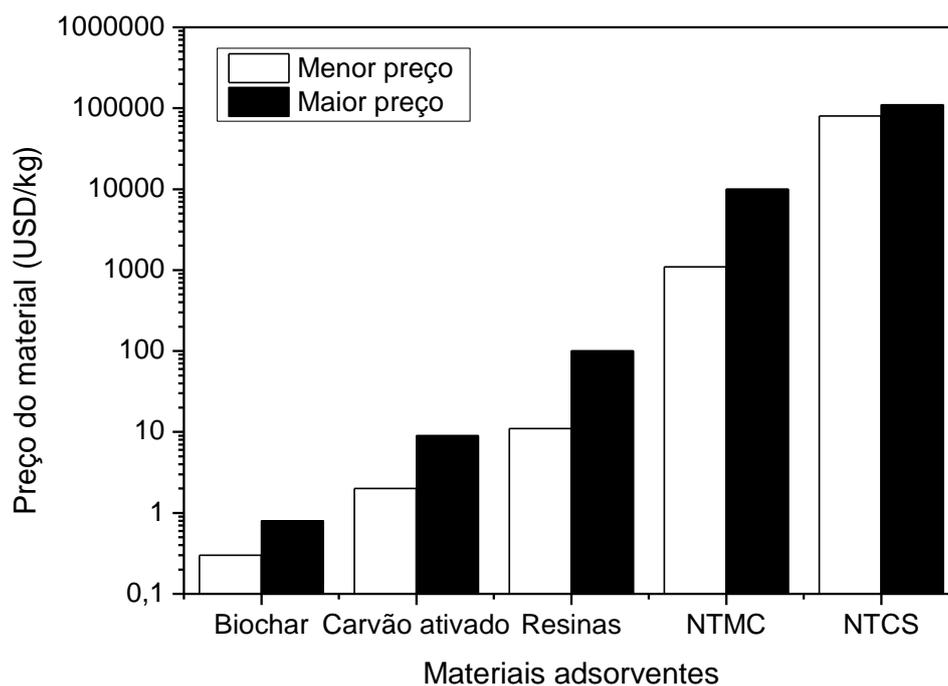


Figura 8. Custo total dos diferentes materiais adsorventes analisados (Fonte: adaptado de AHMED *et al.*, 2015).

As resinas de troca iônica são as que apresentam valores médios de custo total, quando comparado aos demais materiais, e eficiência de remoção de fármacos em torno de 90% (CHOI *et al.*, 2007), no entanto os maiores desafios para essa tecnologia são os tipos de materiais empregados e sua regeneração (ÜSTUN-PRÜSS e CORVALÁN, 2007). No que diz respeito aos nanotubos, embora sua eficiência de remoção seja boa (PAN e XING, 2008), o seu processo de produção é caro e, na maioria dos casos, seu material não pode ser regenerado (AHMED *et al.*, 2015).

2.5.1 VISCOSE RAIOM

A viscose raiom caracteriza-se por ser uma fibra química oriunda da transformação da matéria prima natural, enquadrando-se na subdivisão de fibra artificial (KUASNE, 2008; ABRAFAS, 2016).

O processo de produção do raiom atingiu escala industrial no ano de 1905, por meio do tratamento químico da celulose produzida a partir da polpa de madeira e do línter de algodão (KUASNE, 2008; ABRAFAS, 2016). A Figura 9 mostra, de

forma simplificada, as principais etapas da produção de fibras de viscose (LENZING, 2016).

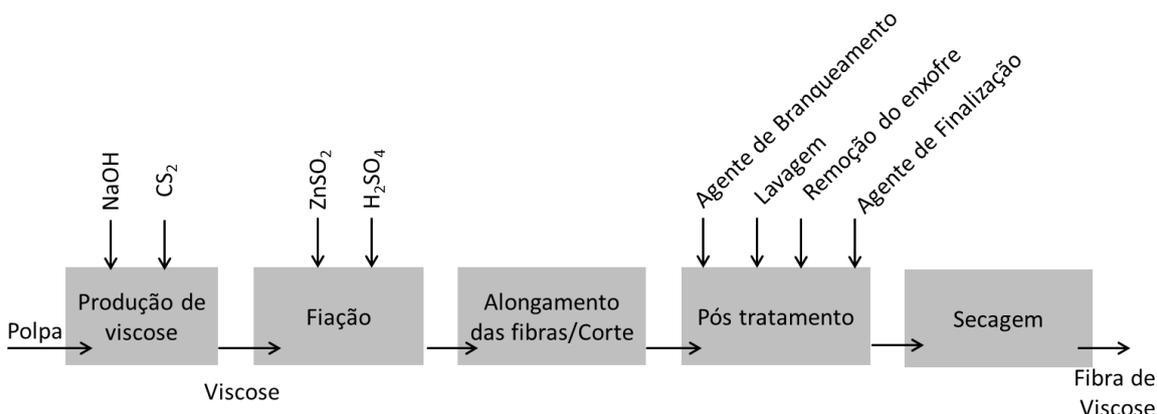


Figura 9. Etapas simplificadas do processo produtivo das fibras de viscose (Fonte: adaptado de LENZING, 2016).

As etapas são controladas e monitoradas a fim de determinar a capacidade de processamento e a qualidade das fibras. Inicialmente, a polpa de madeira é mergulhada em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e convertida em celulose alcalina. Em seguida, a polpa passa pelo processo de formação do xantato de celulose, utilizando tratamento com dissulfeto de carbono (CS₂) a fim de extrair a matéria não dissolvida e, posteriormente, ser submetido ao processo de filtração (LENZING, 2016; ABRAFAS, 2016; SPÖRL *et al.*,2016).

A maturação resume-se na hidrólise parcial para redução da viscosidade (dissolução) e posterior aumento da mesma por meio da hidrólise. Em seguida, ocorre a etapa de desagregação, a qual elimina as bolhas de ar presentes na mistura e a solução é enviada para a extrusão. Nessa etapa, ocorre a extração da umidade em banho coagulante de ácido sulfúrico e a regeneração do sulfato de zinco (LENZING, 2016).

As duas últimas operações são a lavagem do filamento obtido, de modo a diminuir a quantidade de ácido sulfúrico e sulfato de zinco, passando também por lavagem em solução de sulfureto de zinco e amônia a fim de extrair o enxofre gerado na fase de extrusão; e a operação de secagem. Assim, as fibras podem ser obtidas na forma de mono filamento ou multifilamento, e em tamanhos determinados para o uso (SPÖRL *et al.*,2016).

O sulfato de zinco ($ZnSO_2$) utilizado no processo é removido ou recuperado a partir de águas residuais e os gases, contendo enxofre produzido durante a fiação, são recolhidos e recuperados uma vez mais sob a forma pura, como o dissulfeto de produtos químicos de carbono e ácido sulfúrico. O sulfato de sódio é produzido a partir da solução de produtos químicos de entrada de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (LENZING, 2016).

A viscose com base química em celulose regenerada tem como propriedades físico-químicas: peso específico médio de $1,51\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, alongamento de 16%-24%, resistência até 190°C sem degradação, resistência a ácidos e solventes orgânicos, bem como à álcalis e agentes redutores (KUASNE, 2008).

A viscose raiom apresenta-se como potencial para ser utilizada como matéria prima para a preparação de FCA em virtude do seu corpo macroscopicamente homogêneo, alta elasticidade, baixo custo de produção e comercialização (PASTOR *et al.*, 1999; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000).

2.5.2 PRODUÇÃO DA FIBRA DE VISCOSE ATIVADA

A produção de fibras de viscose raiom ativadas (FVA) foi feita por Pastor *et al.* (1999) e por Rodriguez-Reinoso *et al.* (2000^a). Em ambos os casos, foi feita a degradação térmica da matéria prima, as fibras de viscose, envolvendo as etapas de pré-carbonização, carbonização e ativação física em altas temperaturas, no sentido de promover a decomposição das fibras e, por consequência, desenvolver a estrutura porosa.

A etapa de pré-carbonização, denominada estabilização, requer a utilização de ar atmosférico em temperaturas entre 180°C - 300°C , para modificação inicial da estrutura das fibras, a fim de resistir a altas temperaturas na etapa seguinte de carbonização, em que ocorre eliminação total de impurezas e componentes voláteis (PASTOR *et al.*, 1999; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^a).

Posteriormente, na etapa de carbonização, as fibras são submetidas a temperaturas entre 400°C – 1.100°C , em atmosfera inerte, atingindo teores de carbono superior a 90%. Nas etapas de carbonização e ativação a utilização de taxas de aquecimento inferiores a $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ proporcionam maiores rendimentos em massa, alta tensão de ruptura e volume de microporos. Nessas etapas, obtêm-se fibras com estrutura porosa pouco desenvolvida em função da

presença de carbonos amorfos, os quais reagem com a atmosfera oxidante na temperatura final de ativação (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^a; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000^b)

A etapa final, de ativação, ocorre entre 800°C – 1.100°C, na presença de gás oxidante, que pode se dar pelo método físico ou químico. O método físico ocorre com a utilização de vapor d'água ou dióxido de carbono (CO₂) como agentes oxidantes. A ativação química faz uso de componentes químicos no material não carbonizado, entre as temperaturas de 400°C – 800°C, na ausência de ar e sucessivas remoções do elemento aplicado (LINARES-SOLANO e CAZOLA-AMORÓS, 2008).

2.6 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

Foi feito um levantamento quantitativo a respeito das publicações realizadas a partir do ano 2012, até o ano de 2017, diretamente ligadas com a temática proposta no trabalho.

Assim, a Figura 10 mostra a quantidade das publicações encontradas por ano, nas plataformas *Science Direct* e *Scopus*, com relação às palavras-chave: “*cleaner production*”, “*activated carbon*”, “*viscose fiber*”, “*adsorption*”, “*effluent*” e “*amoxicillin*”. O eixo vertical à esquerda possui valor máximo da escala de 80.000 publicações, em que se enquadram as palavras chave: “*cleaner production*”, “*activated carbon*” e “*effluent*”. No eixo vertical à direita, o valor máximo da escala corresponde a 50.000 publicações, que corresponde à palavra-chave “*viscose fiber*”, “*activated carbon*” e “*amoxicillin*”.

Considerando as temáticas centrais do estudo, assim como o material utilizado para a adsorção dos poluentes, observa-se que há os termos “*adsorption*” e “*activated carbon*” são os que apresentam maiores índices de publicação em patamares de 75 mil e 45 mil, respectivamente, e crescimento significativo nos últimos 5 anos. Referente ao termo “*cleaner production*”, nota-se um crescimento brando entre os anos de 2012 a 2014, com maior índice de crescimento entre os anos de 2016 e 2017, ultrapassando o número de 5.000 publicações. Quando analisado o termo “*effluent*”, nota-se um leve crescimento com o passar dos anos, atingindo um patamar de 20 mil publicações no ano de 2017. Ao considerar os termos “*amoxicillin*” e “*viscose fiber*”, nota-se que os números de publicações

se mantêm em patamares constantes e que, especificamente o segundo, possui baixo índice de publicações.

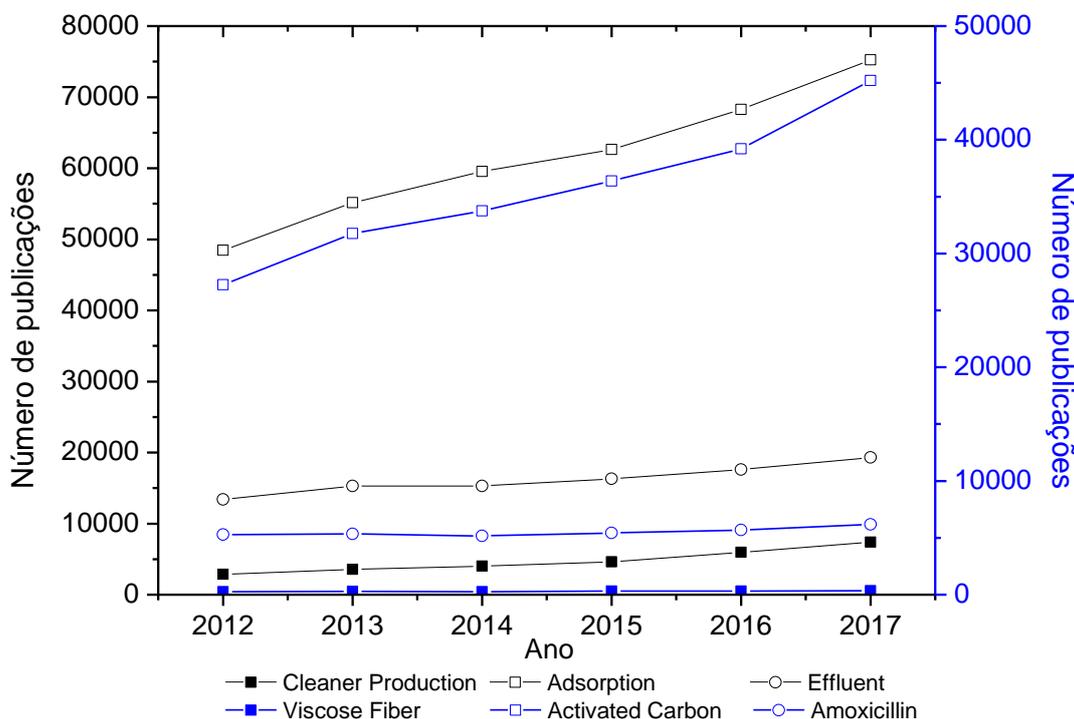


Figura 10. Quantidade de publicações relacionando as temáticas principais da pesquisa do estudo.

Desses termos, destaca-se o termo “*adsorption*”, que mostra o maior número de artigos publicados, o que indica o desenvolvimento de pesquisas relacionadas a remoção de poluentes presentes na água. Por outro lado, os resultados mostram que ainda são incipientes as pesquisas com relação ao uso das fibras de carbono em processos de adsorção, comparados com as outras temáticas principais.

Com relação ao material foco do presente estudo, a “*viscose fiber*”, ou fibra de viscose, apresentou um baixo número de publicações, totalizando 1.790 publicações no período estudado, o que apresenta uma característica importante, pois, apesar de haverem mais de 307 mil estudos sobre a adsorção de materiais, menos de 1% dos estudos (0,59%) utilizaram a fibra de viscose. Isso mostra que a temática abordada no presente estudo trabalha em uma área ainda pouco explorada dentro dos estudos sobre a adsorção de materiais, o que projeta uma aplicação de métodos experimentais inovadores com relação ao tratamento de poluentes persistentes pelo processo de adsorção.

Após a correlação entre os termos individualmente, os mesmos foram agrupados por pares, visando a estabelecer correlações entre termos semelhantes para identificar possíveis tendências nos dados encontrados, conforme apresentado na Figura 11.

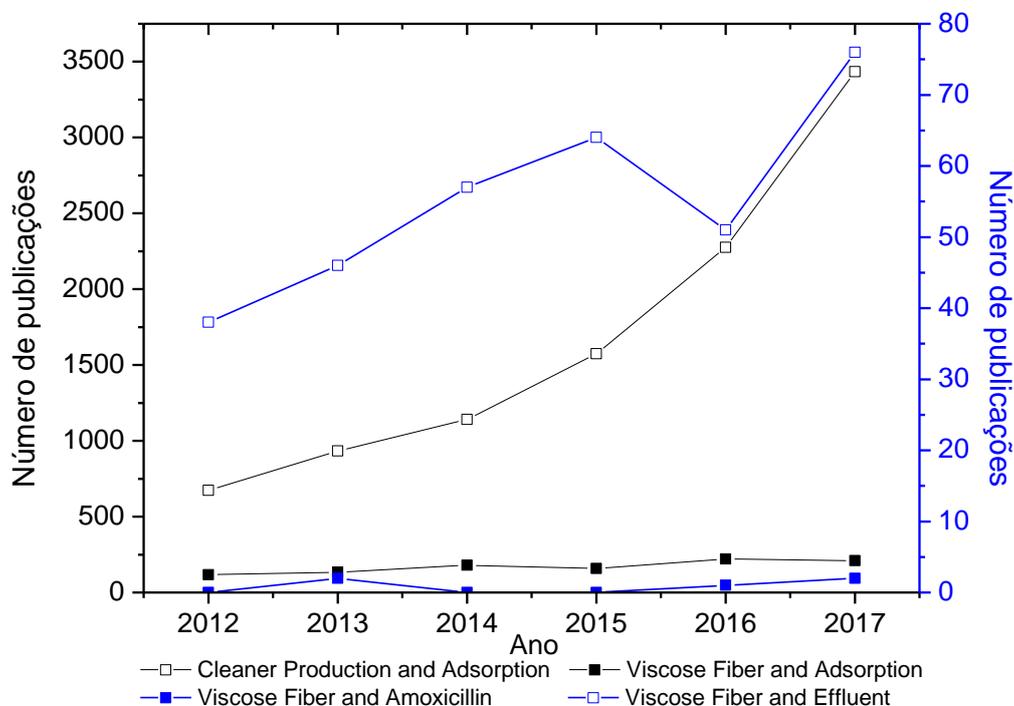


Figura 11. Quantidade de publicações correlacionando os termos estudados na presente pesquisa.

A Figura 11 mostra que, apesar de algumas quedas em alguns anos, quase todos os termos combinados por pares apresentam comportamento crescente, com o passar do tempo. Quando correlacionadas às temáticas centrais do presente estudo, “*cleaner production*” e “*adsorption*”, nota-se que os termos apresentaram crescimento significativo nos últimos 5 anos, em termos de quantidades de publicações, e maiores valores quando comparado aos demais pares, apontando para a inclusão da adsorção como uma estratégia para a aplicação da PL no controle de poluentes.

Para as demais combinações, as quantidades encontradas são menores, em termos de quantidades de publicações, devido à especificidade das combinações. Nota-se que a combinação “*viscose fiber*” e “*effluent*” apresenta uma gama variada de adsorventes, que impulsionam diversos estudos e experimentos a respeito das possibilidades de tratamento e a diversidade de

poluentes a serem estudados. Assim, apesar de apresentarem uma queda no número de publicações no ano de 2016, nota-se que o número de publicações está em patamares de 75 artigos científicos.

Direcionando para o foco do presente estudo, a combinação foi relacionada à fibra de viscosa, “*viscose fiber*” e “*adsorption*”, em que se observa um patamar constante quanto ao número de publicações nos últimos 5 anos, com valores próximos de 250. Observa-se que quanto mais se direciona as combinações para o foco do estudo, menores são as quantidades de publicações encontradas, o que evidencia a lacuna a respeito do tema abordado.

Por fim, a única exceção nesse sentido foi na combinação da “*viscose fiber*” e a “*amoxicillin*”, que são, respectivamente, o poluente específico e o material adsorvente estudado na presente pesquisa, que apresenta valores pequenos com relação à quantidade de publicações, o que se justifica devido à recente aplicação desse tipo de fibra para a remoção de poluentes persistentes.

Dentre os artigos encontrados nesse período, alguns trabalhos destacaram-se em virtude da particularidade do foco de estudo. Ahmed et al. (2015) analisaram o desempenho de materiais adsorventes na remoção de ampla variedade de fármacos, além de apresentar os custos referente ao processo de preparação, perda e regeneração dos materiais. Outros estudos apontam ainda para o aumento da concentração dos poluentes emergentes no meio ambiente (CARMALIN e LIMA, 2018; JIANG *et al.*, 2017) e da variedade de fármacos presentes em esgoto municipal em diferentes regiões geográficas (TRAN *et al.*, 2018; KOUMAKI *et al.*, 2017).

As perspectivas para pesquisas futuras baseiam-se na busca por processos de regeneração dos materiais adsorventes com análise de viabilidade econômica e técnicas condizentes com a sustentabilidade, estudos voltados para análise da toxicidade dos poluentes emergentes presentes na água, além de avaliar a conversão desses compostos em produtos mais tóxicos. Outro ponto identificado, é a tendência de desenvolvimento de técnicas combinadas para otimizar os processos já existentes, de forma a exigir adaptações menos custosas nos processos já implementados e a proposição de um sistema em larga escala para a produção contínua de novos materiais adsorventes.

3. MÉTODO DA PESQUISA

3.1 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA PESQUISA

A estrutura do trabalho é descrita como sendo:

- Quanto à sua natureza – a pesquisa consiste em um estudo de natureza aplicada, que busca desenvolver conhecimentos para aplicações práticas a partir da identificação de um problema, na busca de soluções para a remoção de poluentes de terceira geração em água;
- Quanto aos objetivos – a pesquisa pode ser classificada como exploratória, uma vez que, a partir da identificação da situação problema, foram definidas as condições experimentais para se atingir resultados mais satisfatórios;
- Quanto à abordagem – a pesquisa seguiu uma abordagem combinada, uma vez que traz aplicações quantitativas, devido às aplicações de metodologia experimental, seguida de uma abordagem qualitativa, devido à correlação conceitual entre a identificação do problema a ser trabalhado e os parâmetros estruturados para se atingir os objetivos propostos.

3.2 DETALHAMENTO DA MODELAGEM DOS EXPERIMENTOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP), campus de Santa Bárbara d'Oeste. Para a preparação da FVA, foram seguidas as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 12.

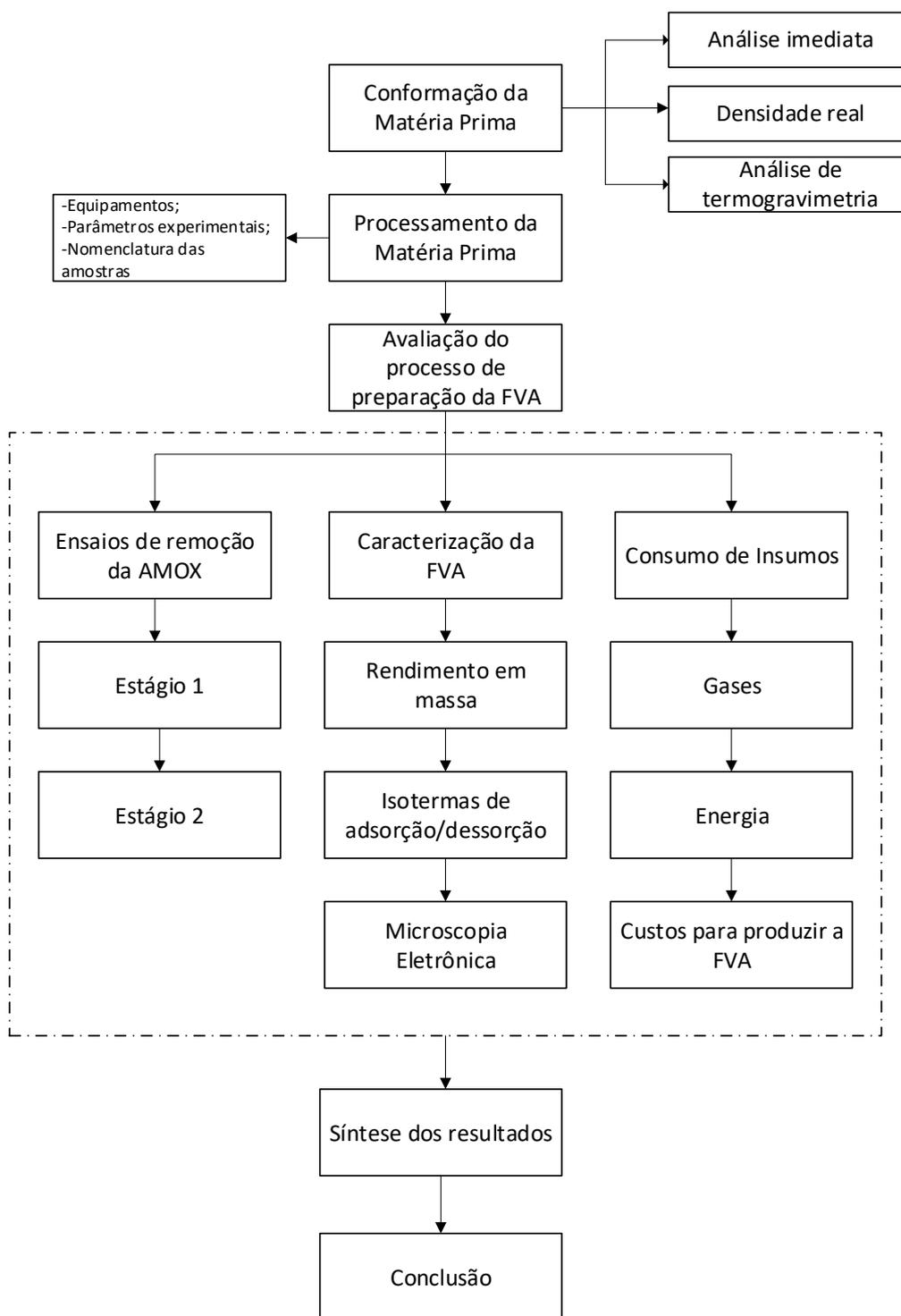


Figura 12. Etapas para síntese, caracterização e viabilidade da FVA.

Etapa 1: Conformação da Matéria Prima

As amostras de tecido de viscose raiom foram fornecidas pela empresa Scavone Ltda., localizada em Itatiba – SP, em forma de bobina com 1m de largura, 10m de comprimento, 3mm de espessura e com gramatura de $727,96\text{g.m}^{-2}$ e testes

de deformação no comprimento (resistência à tração), os quais apresentaram variação entre 16%-24% e degradação entre 180 – 205°C.

A Análise Imediata tem por finalidade determinar os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo nos materiais carbonosos. A umidade total de um material é a quantidade de massa perdida expressa em porcentagem, em condições específicas de tempo, temperatura e tamanho de partícula até a massa constante. A matéria volátil é a fração do material carbonoso sob a forma de gases e vapores, quando o material é aquecido em condições específicas. Cinzas são os resíduos inorgânicos restantes após a combustão em condições específicas e o Carbono fixo é o valor calculado por subtração de 100 da soma de percentuais referentes a voláteis e cinzas (D5862, 1995).

A Densidade Real é medida por meio da técnica de picnometria de gás hélio, a qual determina a verdadeira massa específica do material por meio da variação da pressão de gás, em virtude do deslocamento de fluido que acarretam a uma estimativa da densidade aparente do sólido, definido pela razão da massa e pelo volume cercado por uma camada ao redor do sólido (LOWELL e SHIELDS, 1991).

As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas a fim de identificar a desvolatilização das amostras, causadas pela eliminação dos componentes voláteis, em função do aumento da temperatura ou tempo, assim como o efeito da atmosfera empregada. A matéria prima foi aquecida até 900°C, sob taxas de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹, 5°C.min⁻¹ e 10°C.min⁻¹ em atmosfera inerte. (BROWN e GALLAGHER, 2003; HATAKEYAMA e QUINN, 1999).

Etapa 2: Processamento da Matéria Prima

Para a preparação da FVA, inicialmente foi montado o sistema experimental apresentado na Figura 13, composto por forno elétrico (1), tubular e vertical estático com 1.000mm de altura. Foi utilizado um reator tubular de quartzo (2) com 800mm de comprimento e 56mm de diâmetro, ao qual foi acoplado um sistema de controle de fluxo de gases (CO₂ e N₂) controlados por válvulas tipo agulha (3). As temperaturas (interna – T_{int} e externa - T_{ext}) foram controladas por meio de um equipamento (4) de marca ECIL®, modelo *Wattlow* 982. Em virtude da variação de temperatura real *versus* a programada, foi acoplado ao forno uma

potência da ECIL®, modelo *Din-A-Mite*, de 50A e potência de 2,86kW (5), o qual garantia o funcionamento no forno na temperatura desejada. O sistema foi inserido sob um exaustor de ar (6).

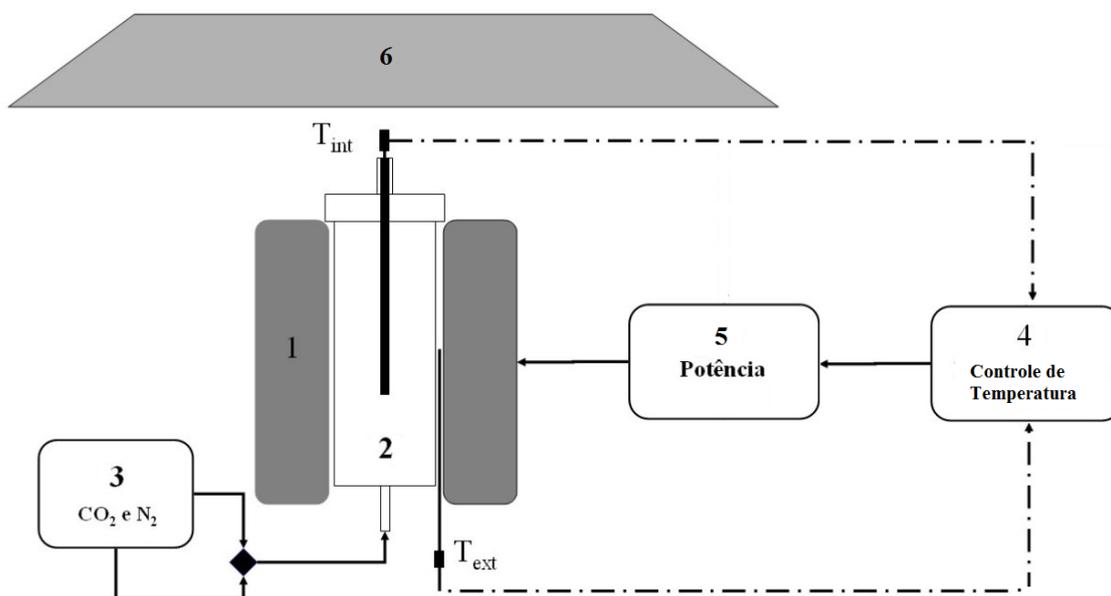


Figura 13. Montagem do sistema experimental.

Posteriormente, foram realizadas medições de temperatura ao longo do comprimento do forno em espaçamentos de 5,0cm, nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 960°C, para determinar a região do forno com maior similaridade e estabilidade entre a temperatura real e a programada, para que as FVA fossem posicionadas nessa localização.

Em seguida, foram definidos os parâmetros experimentais adotados na preparação das FVA, os quais foram determinados a partir de dados da literatura científica (PASTOR *et al.*, 1999; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2000) e da preparação de amostras em outros projetos (PLENS *et al.*, 2015), com objetivo de desenvolver estrutura micro e mesoporosa no material adsorvente, a fim de serem empregadas na remoção do antibiótico AMOX.

Para a preparação das fibras ativadas, foi utilizado o termograma de degradação térmica das amostras, apresentado na Figura 14.

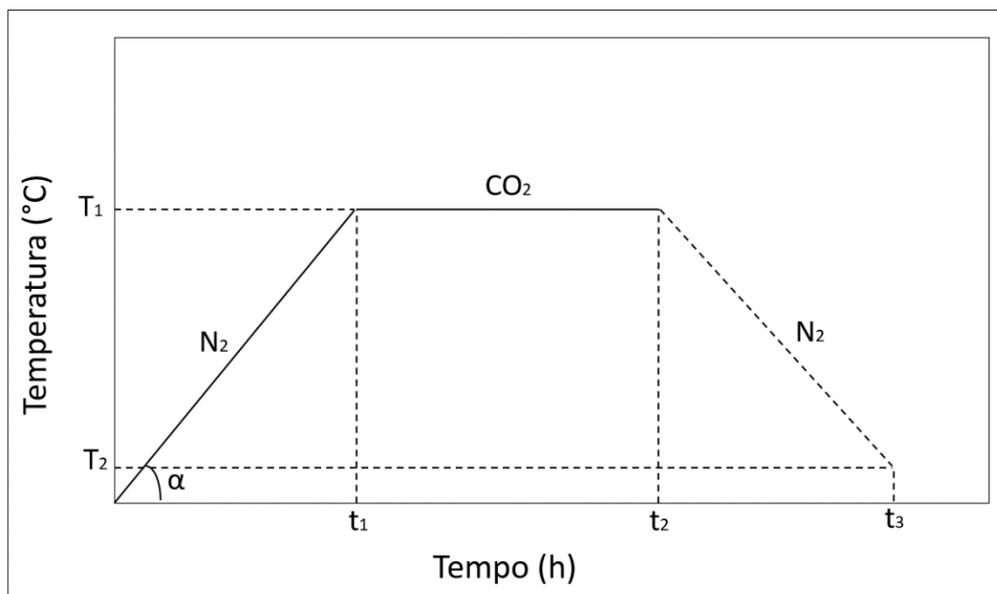


Figura 14. Termograma de degradação empregada na preparação das FVA.

Em cada experimento foram preparadas 10 unidades de FVA, as quais tinham formato circular com 55mm de diâmetro. Os ensaios foram submetidos à taxa de aquecimento constante (α), temperatura de ativação (T_1) e estágio isotérmico ($t_1 \rightarrow t_2$), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores adotados para cada variável do processo de preparação da FVA.

Variáveis	Valores		
α ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	5	10	-
T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	600	700	800
$t_1 \rightarrow t_2$ (h)	1	2	3

Inicialmente, as amostras partiram da temperatura ambiente até a temperatura de ativação programada na presença de atmosfera inerte (N_2), com vazão fixa de $200\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, até a temperatura de ativação (T_1). Ao atingir a temperatura desejada o fornecimento de gás N_2 foi interrompido e foi injetado o gás oxidante (CO_2), com vazão fixa de $200\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A vazão de CO_2 foi mantida fixa na presença de um estágio isotérmico ($t_1 \rightarrow t_2$) e, ao término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida a atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente (T_2).

Os ensaios foram planejados a partir das definições das variáveis de processo e executados de forma aleatória, dividindo-se em Estágio 1 e 2 nos quais a taxa de aquecimento foi fixada, a fim de avaliar a interferência da mesma em virtude da variação da temperatura de ativação e tempos de isoterma na preparação dos materiais, sob mesmas condições de vazão de N₂ e CO₂.

Sendo assim, o Estágio 1 foi conduzido em 5°C.min⁻¹ com as respectivas variações de temperatura de ativação e tempo de isotermas. No Estágio 2, foi empregada a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ combinada com as variações de temperatura de ativação e tempos de isotermas, conforme apresentado na Tabela 7. Em cada um dos estágios, foram preparadas 9 amostras, resultando em um total de 18 amostras. A nomenclatura de identificação das amostras segue o padrão estágio pertencente, temperatura de ativação e isoterma (EX-XXX/X).

Tabela 7. Descrição das amostras obtidas nas respectivas condições experimentais.

Tempo (h) Temperatura de ativação (°C)	Estágio 1			Estágio 2		
	1	2	3	1	2	3
600	E1-600/1	E1-600/2	E1-600/3	E2-600/1	E2-600/2	E2-600/3
700	E1-700/1	E1-700/2	E1-700/3	E2-700/1	E2-700/2	E2-700/3
800	E1-800/1	E1-800/2	E1-800/3	E2-800/1	E2-800/2	E2-800/3

Etapa 3: Avaliação do processo de preparação das FVA

Aplicação na remoção de AMOX

Para os ensaios de adsorção de amoxicilina, primeiramente preparou-se uma solução padrão com concentração de 2g.L⁻¹ para a definição da curva de calibração. A solução foi preparada com água Milli-Q (deionizada) purificada por um sistema fornecido pela *Millipore Corporation*. Em seguida, a solução foi levada ao banho ultrassônico *Ultrasonic Cleaner* por 15 minutos e submetido à temperatura de 40°C até total homogeneização.

Alíquotas de 120, 140, 160, 180 e 200mL da solução padrão foram pipetadas e transferidas para um balão volumétrico de 10mL, para diluição e posterior análise no espectrofotômetro (*MultiSpec – 1501 UV-VIS Spectrophotometer*, marca

Shimadzu), para definição da curva de calibração. Foram realizados testes com varredura entre os comprimentos de onda de 100nm a 900nm, a fim de identificar o pico característico da amoxicilina, definindo-se o comprimento de onda de 274nm para identificar a presença do antibiótico na solução (DIAS *et al.*, 2011).

Para garantir a qualidade da análise dos resultados de remoção do fármaco, foi seguido o documento de Validação de Métodos Analíticos (DOQ-CGRE-008, 2011), elaborado pela divisão de acreditação de laboratórios e para determinar o limite de quantificação e de detecção do analito, para a obtenção de resultados válidos. Foram realizadas seis medições da solução de amoxicilina na concentração de 4,8mg.L⁻¹ para verificar a menor concentração detectável do componente em uma amostra, com precisão e exatidão definidas nas condições experimentais definidas. O limite de detecção foi estabelecido por meio da análise da solução de AMOX com concentração conhecida (4,8mg.L⁻¹) e decrescente do analito até o menor nível detectável (6,4x10⁻² mg.L⁻¹).

Posteriormente, foi definida a concentração máxima do fármaco, por meio da detecção pelo espectrofotômetro, estabelecendo a concentração inicial em 4,8mg.L⁻¹. Para desenvolvimento dos ensaios de adsorção em leito fixo, foram utilizados 250mL de solução na concentração indicada.

O sistema de adsorção foi desenvolvido conforme apresentado na Figura 15. Foram utilizadas nos ensaios, amostras de FVA em formato circular com 35mm de diâmetro e 3mm de espessura. As amostras foram fixadas no interior do sistema experimental com a compressão causada pelo fechamento do mesmo.

Os ensaios de adsorção foram realizados em regime de fluxo contínuo utilizando uma bomba peristáltica (TE-BP-01, marca *Tecnal*), com vazão de 49,6mL.min⁻¹. Foi usado fluxo vertical e descendente, a fim de garantir melhor distribuição da solução sobre as amostras de fibras de viscose ativadas. Foram realizadas medições de absorvância, simultaneamente, utilizando-se a opção de cinética de adsorção do *software* do equipamento, em cubeta quartzo, com períodos determinados de 0,5 minuto. O leito de adsorção foi composto por uma fibra e o experimento monitorado até o momento em que o equilíbrio foi atingido, a fim de garantir saturação total da FVA.

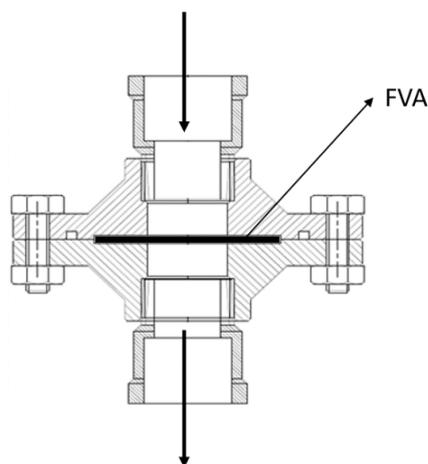


Figura 15. Montagem do sistema experimental de adsorção de amoxicilina.

Posteriormente, foi aplicada a Equação de Langmuir no sentido de obter a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_m) em função do tempo e a constante de equilíbrio da cinética de segunda ordem (K_2) do sistema, a partir dos dados obtidos por meio dos gráficos de variação de concentração em função do tempo.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} \cdot t \quad (6)$$

em que t é o caracterizado pelo tempo e q_t é a quantidade adsorvida no determinado tempo.

Todas as etapas de preparação da solução e adsorção da AMOX foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade de Sorocaba (UNISO), *campus* Cidade Universitária, situado na cidade de Sorocaba - SP.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA FVA

Inicialmente, foram avaliados os valores de rendimento de massa do material para cada uma das condições empregadas para a preparação da FVA.

Para caracterização das amostras, análises de área superficial específica (ASE) foram realizadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção aplicando-se a técnica BET, com adsorção de N_2 a 77K, utilizando o equipamento *Autosorb-1MP*, da *Quantachrome*, a fim de avaliar a estrutura porosa desenvolvida no material adsorvente. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais

Carbonosos (LMC), situado no *campus* da UNIMEP na cidade de Santa Bárbara D'Oeste - SP.

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual permite analisar a morfologia do material para que se possa estabelecer uma correlação entre seu desempenho e suas propriedades, possibilitando prever as características por meio destas correlações. As amostras que apresentaram maiores capacidades de remoção da amoxicilina foram submetidas a MEV, para identificar as características com tendência de desenvolvimento da estrutura porosa. As análises foram realizadas no Centro Técnico Aeroespacial (DCTA/IAE) em São José dos Campos - SP.

3.3.1 CONSUMO DE INSUMOS

Foram calculados os valores de consumo dos gases (nitrogênio e CO₂) e de energia elétrica, bem como o custo para a preparação das FVA nas condições determinadas, a fim de avaliar a viabilidade de preparação de cada uma das amostras *versus* eficiência na remoção da AMOX.

Para calcular os valores de consumo dos gases, foram consideradas as taxas de aquecimento do forno até atingir a temperatura de ativação programada, a duração da isoterma e a etapa de resfriamento para calcular o tempo que a válvula de ambos os gases permaneceria aberta nas respectivas etapas. A partir do valor de vazão dos gases (200mL.min⁻¹), foi possível obter o volume de nitrogênio e dióxido de carbono em cada uma das condições analisadas.

Para obter os valores em dólares gastos durante a preparação da FVA, foram considerados os valores comerciais para a aquisição de cilindros de ambos os gases, para então obter o valor total para cada um dos estágios nos quais as FVA foram submetidas.

Para os cálculos de consumo de energia elétrica, foram considerados o funcionamento do forno, com relação à taxa de aquecimento empregada em cada etapa e isoterma de ativação, o funcionamento da coifa de exaustão de gases durante o processo de aquecimento e resfriamento das amostras; e a utilização de uma bomba a vácuo para que o processo de resfriamento ocorra com ausência de ar.

4. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a conformação da matéria prima e caracterização das fibras de viscose ativadas preparadas em cada uma das condições adotadas.

4.1 CONFORMAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Para avaliar as características da matéria prima, análises de teor de umidade, cinza e termogravimetria foram realizadas para identificar as principais características da viscose quando submetida a processos variados de degradação térmica.

4.1.1 ANÁLISE IMEDIATA

A amostra de viscose original foi submetida ao ensaio de análise imediata em cadinhos dispostos e enumerados na mufla, para obtenção dos valores de umidade, voláteis, cinzas e de carbono fixo presentes no material. A Tabela 8 apresenta os valores calculados a partir das massas de amostra de cada etapa.

Tabela 8. Valores calculados da análise imediata para umidade, voláteis, teor de cinza e carbono fixo.

Análise	Umidade (%)	Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
1	3,518	18,11	0,91	80,97
2	3,333	20,84	0,85	78,31
3	3,731	19,85	0,95	88,51

De um modo geral, é possível observar que os valores obtidos para umidade estão em torno de $3,52 \pm 0,16$ % e teor de cinzas em patamares de $0,87 \pm 0,02$ %, que indica um material com pouca umidade, sendo assim, com baixa retenção de água.

Referente aos valores de voláteis e carbono fixo, nota-se que os resultados obtidos estão em faixas de $19,96 \pm 1,18$ % e $82,60 \pm 4,32$ %, respectivamente. Nesse sentido, constata-se baixa incidência de material volátil, o que indica boa estabilidade da viscose para utilizá-la como matéria prima de carvão. Os valores de carbono fixo apontam para um material com superfície com carbonos estruturados e estáveis que favorecem o desenvolvimento de estrutura porosa no material, quando submetido ao processo de ativação.

4.1.2 DENSIDADE REAL

A amostra original de viscose foi submetida ao ensaio de picnometria em gás hélio; a massa da amostra foi de 1,637g. Após os tempos de purga, a média de 5 medições para o volume da viscose original foi de 0,9843cm³. Por fim, foi medido o valor da densidade real, sendo de 1,6633g.cm⁻³.

4.1.3 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 16 mostra os termogramas da amostra de fibras de viscose original (FVO). A curva DTG é a derivada da curva TG, ou seja, corresponde à variação da massa em função da temperatura, e permite identificar eventos térmicos importantes ao longo da análise, como, por exemplo, temperatura de máxima degradação (pico da curva DTG).

A partir dos termogramas das FVO, observa-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes, mesmo a amostra submetida a diferentes taxas de aquecimento. Constata-se que os picos de degradação se mantêm em torno de 300°C, não apresentando diferenças significativas. A massa residual, ou seja, o rendimento em massa apresentado em todos os ensaios é de, aproximadamente 13,5%, quando a temperatura atinge por volta de 900°C.

A curva de DTG apresenta dois picos, sendo o primeiro em torno de 100°C, que caracteriza a perda de umidade da matéria prima (~20%); e o segundo pico, próximo a temperatura de 300°C, que corresponde à temperatura em que ocorre a maior degradação térmica da FVO. O fim da degradação térmica ocorre em temperaturas superiores a 400°C.

Nesse sentido, constata-se a região onde ocorre a degradação dos componentes da fibra, bem como sua estabilidade térmica e a ausência de produtos intermediários e resíduos.

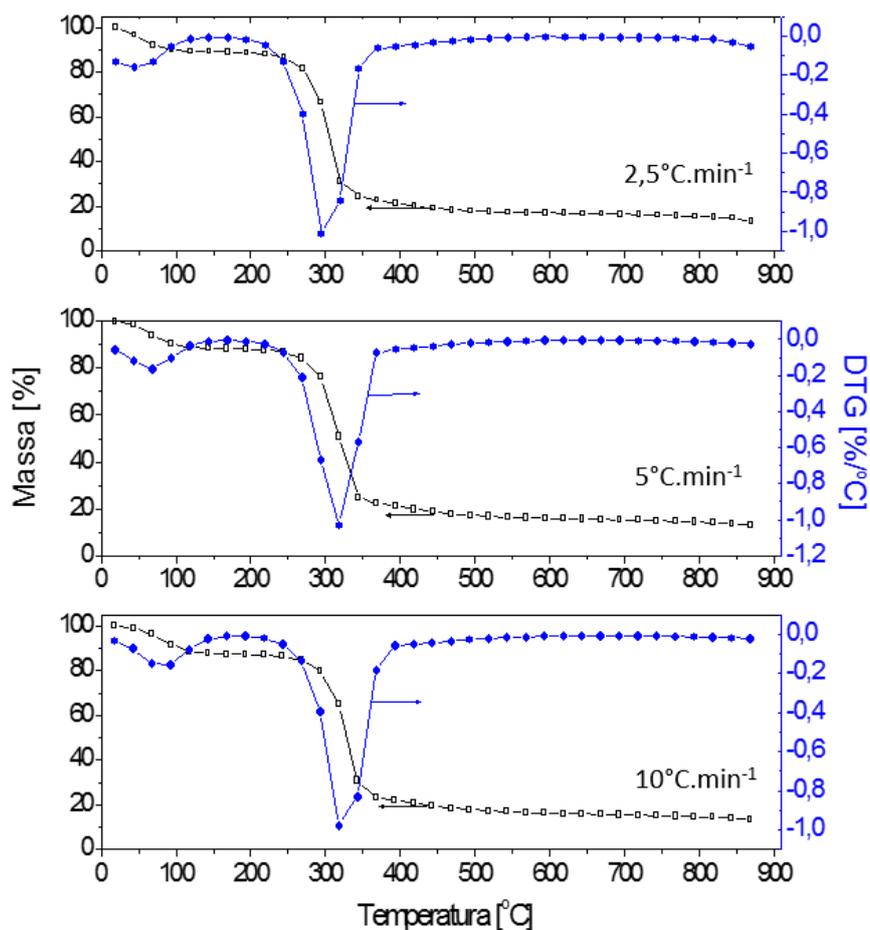


Figura 16. Termogramas da fibra de viscose.

4.2 PROCESSAMENTO DA MATÉRIA PRIMA

4.2.1 PERFIL TÉRMICO DO FORNO

A Figura 19 mostra o perfil de temperatura do forno elétrico, em foram realizadas medições de temperatura ao longo do comprimento forno em espaçamentos de 5,0cm. Os perfis foram levantados para as temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 960°C, que correspondem aos valores de temperatura em que os experimentos foram desenvolvidos.

Observa-se que, em todas as temperaturas empregadas, a região do forno que possui maior similaridade e estabilidade entre a temperatura real e a programada localiza-se na região próxima de 40cm – 60cm, de modo que foi esta a região em que foram posicionadas as amostras para os experimentos de ativação física.

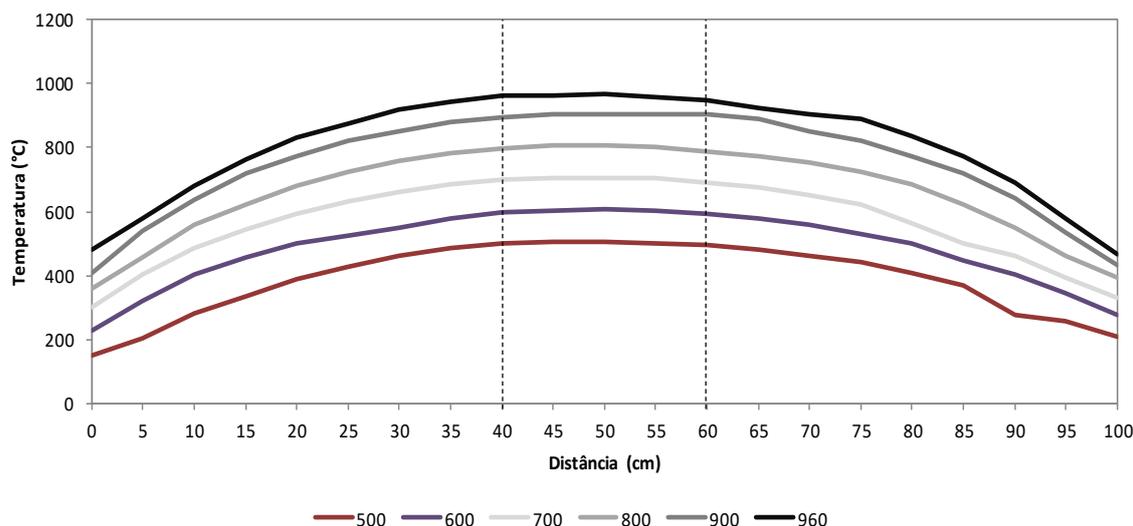


Figura 17. Perfil de medição da temperatura do forno em função das distâncias pré-definidas.

4.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA FVA

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO

As amostras preparadas nas condições de diferentes taxas de aquecimento, temperatura de ativação e duração do tempo de isoterma são caracterizadas por da remoção de AMOX, do rendimento em massa, das isotermas de adsorção/dessorção e microscopia eletrônica de varredura; e seus resultados são apresentados a seguir.

4.3.1.1 ENSAIOS DE REMOÇÃO DA AMOX

As amostras preparadas foram submetidas ao ensaio de remoção de AMOX com concentração inicial de $4,8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e os resultados são apresentados a seguir.

Estágio 1

Nessa seção, serão apresentados os resultados das FVA submetidas a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nas respectivas temperaturas de ativação e isotermas empregadas em cada condição. A Figura 18 apresenta os índices em percentuais de adsorção da amoxicilina ao longo do tempo das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C ; em destaque, a Figura 19 mostra os dados com redução da escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

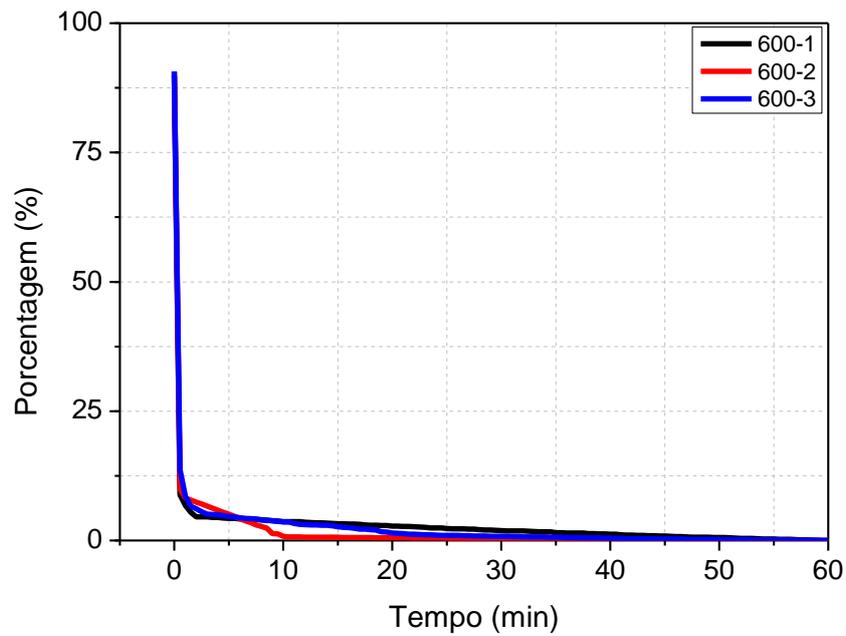


Figura 18. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C nas isotermas de 1h (600-1), 2h (600-2) e 3h (600-3).

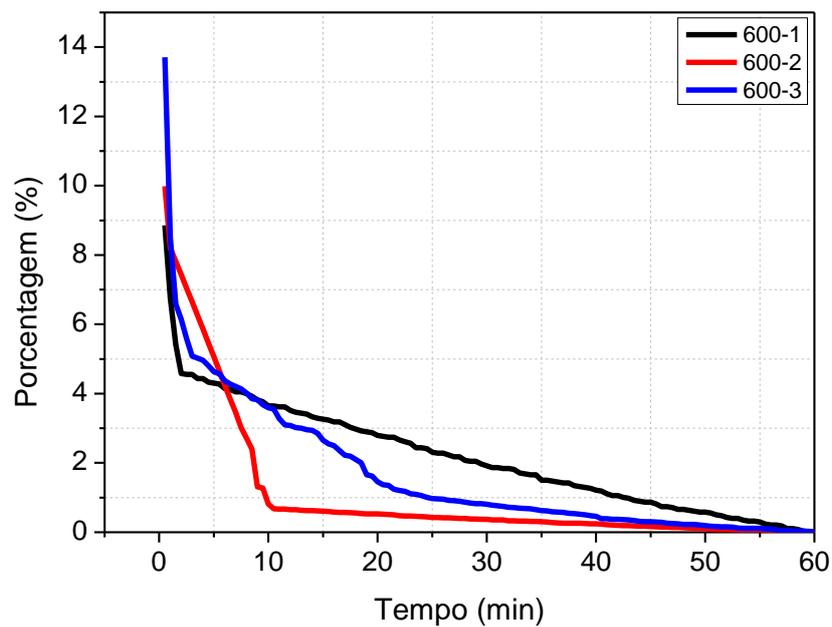


Figura 19. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C nas isotermas de 1h (600-1), 2h (600-2) e 3h (600-3) em escala ampliada.

Observa-se na Figura 18 que, no tempo zero, as amostras apresentam pequeno índice de remoção da amoxicilina contida em solução, seguida de uma redução abrupta de adsorção da mesma. Na Figura 19, nota-se que a amostra E1-600/2 remove 99,0% da amoxicilina contida em solução nos primeiros 10 minutos de ensaio, até remover totalmente a amoxicilina durante os 60 minutos de exposição.

Para a amostra E1-600/1, verifica-se que, próximo dos 2,5 minutos, houve remoção de aproximadamente 96,0% da amoxicilina com decréscimo gradativo não atingindo a saturação completa da superfície exposta no tempo de 60 minutos. Isso indica que seria necessário a amostra permanecer exposta à solução por mais tempo até atingir saturação completa ou remover toda a AMOX presente. No que diz respeito à amostra E1-600/3, nota-se que a mesma apresenta comportamento semelhante à amostra E1-600/1 nos primeiros 10 minutos de exposição, posteriormente, seu percentual de remoção do fármaco é maior, atingindo saturação completa em 50 minutos.

A Figura 20 apresenta os resultados de remoção das amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h, 2h e 3h; em destaque, a Figura 21 mostra os dados com redução da escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

Na Figura 20, constata-se que as FVA preparadas na temperatura de ativação de 700°C apresentam comportamento semelhante de remoção nos primeiros minutos de experimento. Na Figura 21, verifica-se que a amostra E1-700/1 remove 99,0% da amoxicilina presente em solução logo no início do processo de adsorção, com remoção total próximo dos 30 minutos de ensaio. A fibra produzida na E1-700/2, a princípio, remove 89,5% do contaminante, apresentando valores subsequentes em patamares de 97 a 98%, com adsorção gradativa entre os primeiros 20 minutos de ensaio até a adsorção completa da AMOX.

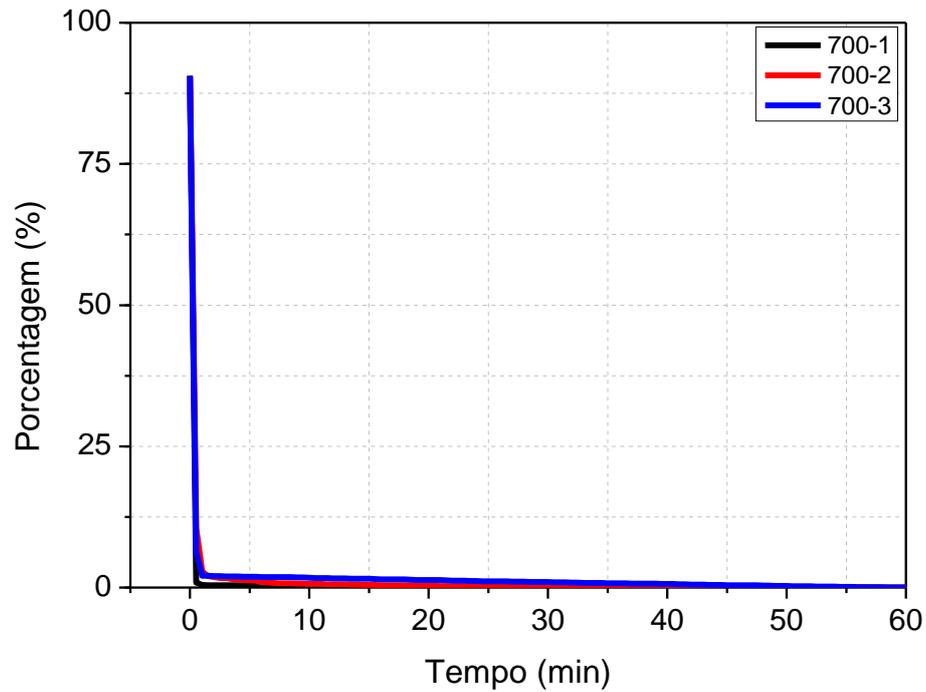


Figura 20. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h (700-1), 2h (700-2) e 3h (700-3).

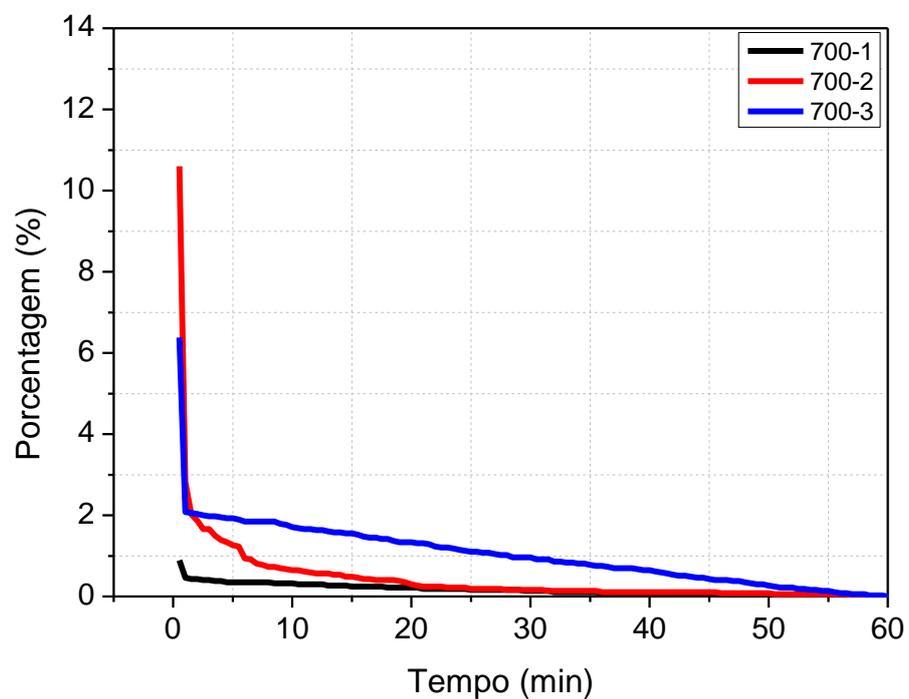


Figura 21. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h (700-1), 2h (700-2) e 3h (700-3) em escala ampliada.

Para a FVA preparada na isoterma com duração de 3h (E1-700/3), verifica-se que a amostra remove 98% da amoxicilina presente em solução seguida de uma remoção gradativa até o tempo de 60 minutos. Comparada as demais, a amostra apresenta menores percentuais de remoção ao longo do tempo, removendo totalmente a amoxicilina em 55 minutos de ensaio.

A Figura 22 apresenta os percentuais de adsorção da amoxicilina ao longo do tempo das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C; em destaque, a Figura 23 mostra os dados com redução da escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

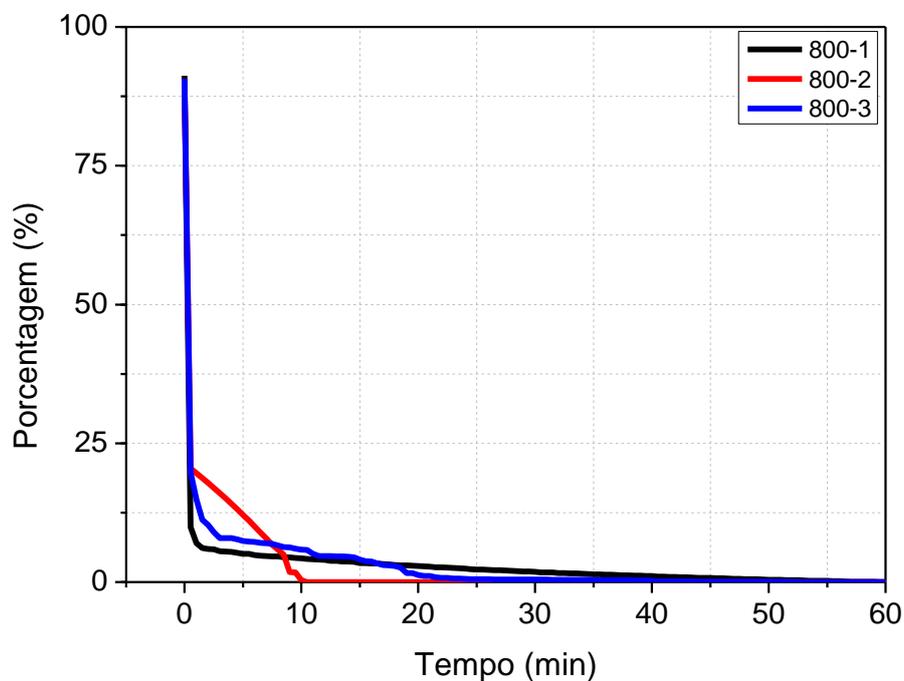


Figura 22. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C nas isotermas de 1h (800-1), 2h (800-2) e 3h (800-3).

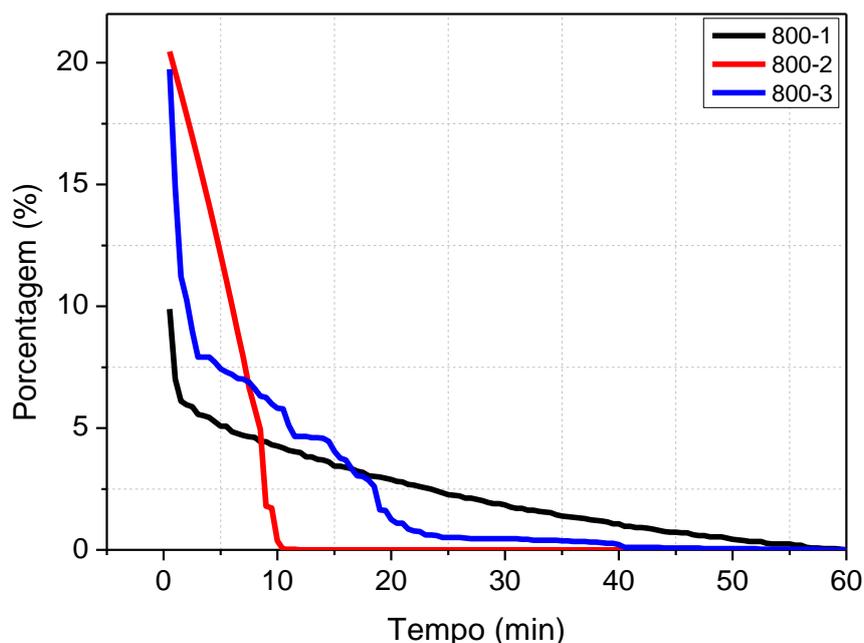


Figura 23. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C nas isotermas de 1h (800-1), 2h (800-2) e 3h (800-3) em escala ampliada.

Observa-se que as amostras E1-800/1 e E1-800/3 preparadas nas isotermas com duração de 1h e 3h, respectivamente, removeram grandes quantidades da amoxicilina presentes em solução no início do processo. No gráfico com *zoom* (Figura 23) do eixo de porcentagem, constata-se que ambas as amostras removem patamares de 92,0% da AMOX contida em solução nos primeiros minutos de ensaio. Em contrapartida, a amostra preparada na isoterma de 2h (E1-800/2) inicialmente removeu menores proporções do micro poluente com redução gradativa até a remoção completa em 10 minutos de operação. É possível observar no gráfico de aumento de escala que as FVA produzidas nas diferentes isotermas também removeram totalmente a amoxicilina presente em solução, porém em maiores tempos de exposição. A FVA obtida na E1-800/3 removeu toda a AMOX em, aproximadamente, 40 minutos de operação; e a amostra E1-800/1 apresentou o mesmo comportamento próximo dos 55 minutos.

A partir dos dados coletados nos ensaios de adsorção, foi plotado um gráfico de tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio, a fim de avaliar o comportamento das cinéticas, os quais são apresentados na Figura 26.

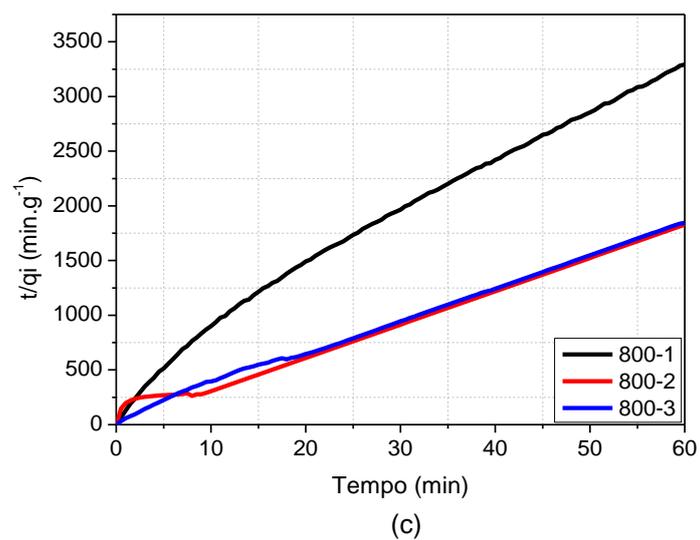
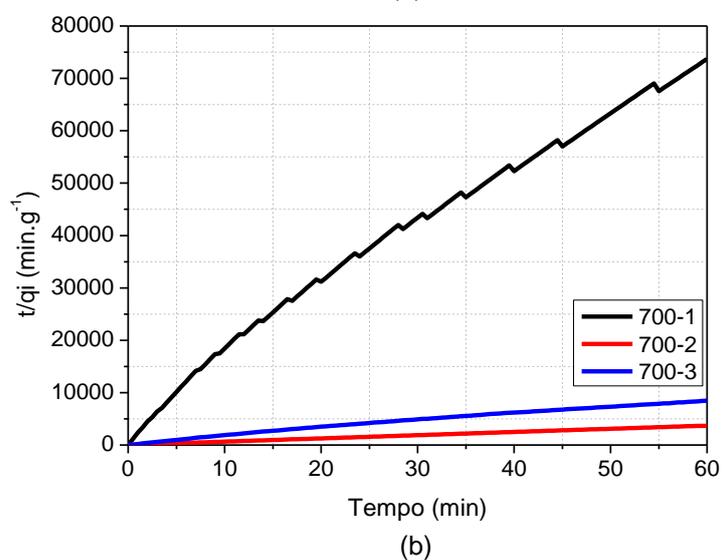
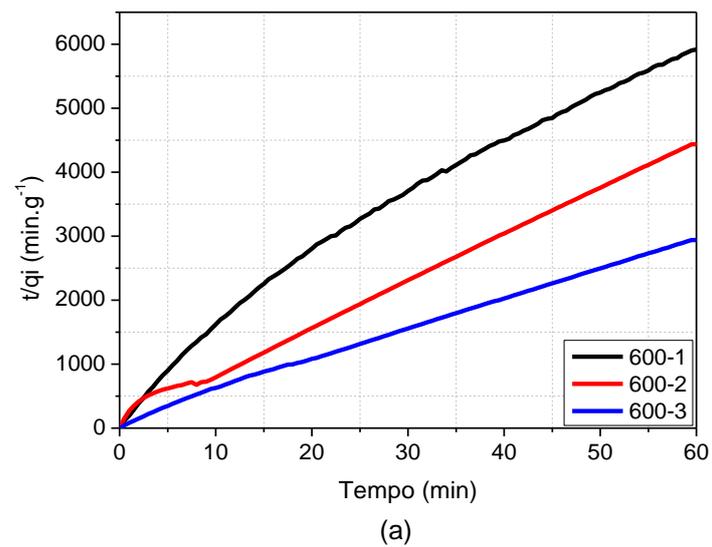


Figura 24. Variação do tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio das amostras preparadas a (a) 600°C , (b) 700°C e (c) 800°C .

Observa-se, na Figura 26, que as amostras apresentam linha de tendência próxima da linearidade e os valores do coeficiente linear em torno de 0,99, o que permitiu classificar a cinética de adsorção como de 2ª ordem. Aplicando-se a Equação de Langmuir, obteve-se a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_m) em função do tempo e o valor da constante cinética de adsorção (k) para cada amostra de FVA, relacionando o valor a massa (m) do leito utilizado no processo, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem, para a adsorção de amoxicilina nas amostras de FVA preparadas no Estágio 1.

Amostra	m [g]	q_m [mg.g⁻¹]	K [g.(mg.min)⁻¹]
E1-600/1	0,3912	0,0107	11,74
E1-600/2	0,3147	0,0139	33,52
E1-600/3	0,2923	0,0210	18,07
E1-700/1	0,4178	0,0008	232,81
E1-700/2	0,2826	0,0163	34,72
E1-700/3	0,3702	0,0073	113,28
E1-800/1	0,2150	0,0197	6,73
E1-800/2	0,2956	0,0345	12,76
E1-800/3	0,2866	0,0339	14,79

Dentre as amostras preparadas a 600°C, observa-se que a amostra E1-600/3 (submetida a isoterma com 3 horas de duração) foi a que apresentou maior capacidade de remoção do poluente (patamares de 0,0210mg.g⁻¹) com menor quantidade de material adsorvente (0,2923g), o qual indica o desenvolvimento de estrutura micro e mesoporosa. Verifica-se que no gráfico de percentual de remoção em função do tempo, a amostra apresentou remoção gradativa com potencial para continuar o processo de adsorção além dos 60 minutos empregados no ensaio, justificando o maior valor apresentado para a remoção da massa de AMOX no equilíbrio.

Observa-se que as amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C foram as que apresentaram menores capacidades de adsorção de AMOX, quando comparada com as demais condições. Constata-se o menor valor de capacidade máxima de remoção na amostra E1-700/1, a qual é submetida à

isoterma de 1 hora, indicando que essa condição não é ideal para a formação de micro e mesoporos na superfície da FVA.

De um modo geral, as amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C foram as que apresentaram maiores valores referente à quantidade máxima adsorvida em virtude da massa do leito adsorvente. Constata-se ainda que a amostra E1-800/2 é a que possui maior capacidade de remoção da amoxicilina, o que justifica seu comportamento referente a variação da concentração de amoxicilina em função do tempo, na qual é possível observar que houve remoção gradativa e, próximo dos 60 minutos, a curva ainda não havia atingido a estabilidade, indicando que havia maior potencial de adsorção.

Observa-se que, nas temperaturas de ativação de 700 e 800°C, as amostras submetidas as isotermas com durabilidade de 2 horas foram as que apresentaram maiores capacidades de remoção da amoxicilina. Esse fato pode indicar que as isotermas com essa durabilidade tendem a produzir materiais com maiores proporções de micro e mesoporos, os quais favorecem a remoção da AMOX. No entanto, esse fator poderá ser efetivamente comprovado com a obtenção das isotermas de adsorção, os quais proporcionam calcular a ASE e percentual de microporos na estrutura do material adsorvente.

Estágio 2

Nessa seção, são apresentados os resultados de adsorção das amostras preparadas na taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A Figura 25 apresenta os percentuais de adsorção da amoxicilina ao longo do tempo das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C e, em destaque, a Figura 26 mostra gráfico com redução de escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

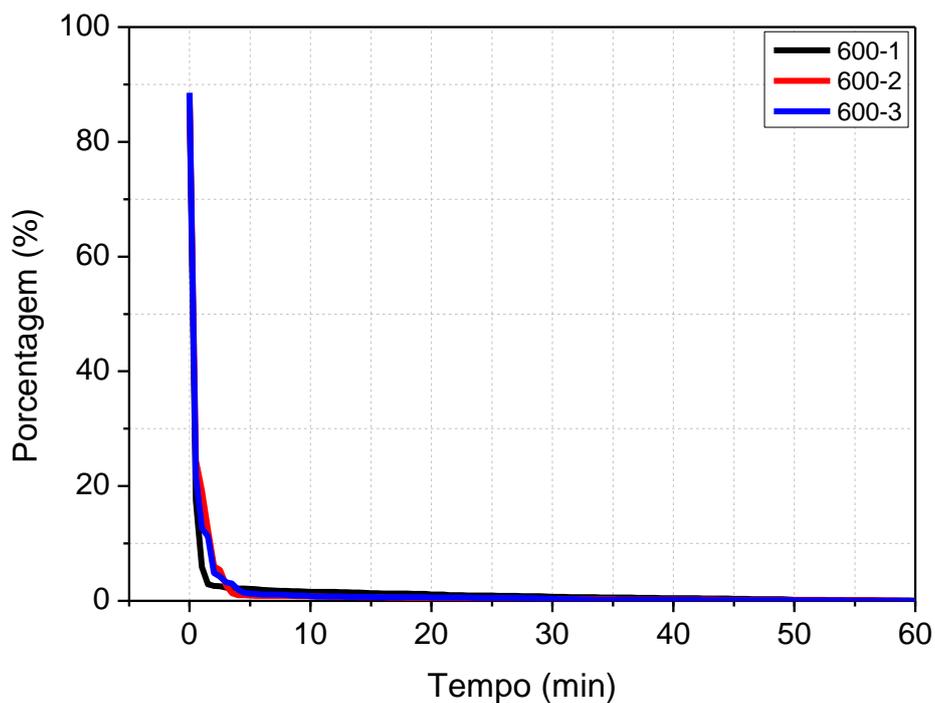


Figura 25. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C nas isotermas de 1h (600-1), 2h (600-2) e 3h (600-3).

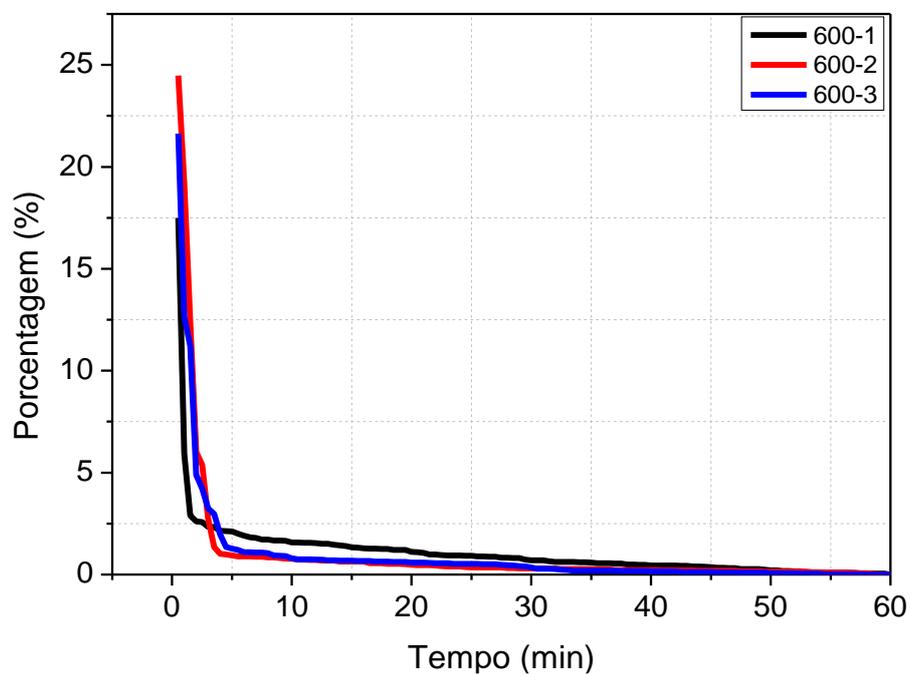


Figura 26. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C nas isotermas de 1h (600-1), 2h (600-2) e 3h (600-3) em escala ampliada.

Verifica-se que, para a condição de temperatura de ativação de 600°C as amostras produzidas apresentaram comportamento semelhante durante todo o processo de adsorção, com remoção completa próximo dos 40 minutos de execução do experimento. Na Figura 26, nota-se que a amostra E2-600/1 apresenta característica de remoção levemente diferenciada das demais, apresentando maiores percentuais de adsorção nos primeiros minutos, seguido de uma remoção gradativa e inferior às demais amostras entre o período de 5 minutos e 35 minutos, aproximadamente.

Esse fator pode estar relacionado ao desenvolvimento da estrutura microporosa do material, o qual tem a tendência de adsorver maiores quantidades de poluente nos primeiros minutos, no entanto o processo de adsorção ocorre apenas na superfície externa da FVA, impossibilitando a adsorção nos poros contidos no interior da fibra. Nas demais amostras, o desenvolvimento dos novos sítios ativos pode ter ocorrido formando tanto micro quanto meso e macroporos, os quais, quando combinados, resultam em melhores índices de remoção em virtude da adsorção poder ocorrer em várias camadas e ser intergranular.

A Figura 27 apresenta os resultados de remoção das amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h, 2h e 3h; em destaque, a Figura 28 mostra o gráfico com redução de escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

De um modo geral, observa-se que as amostras submetidas à temperatura de ativação de 700°C apresentaram comportamento semelhante no processo de remoção da amoxicilina presente em solução, com remoção inicial de 95%. No gráfico de escala aumentada, é possível notar que as FVA preparadas nas isotermas de 1, 2 e 3h apresentam tendência de continuidade do processo de adsorção, tendo potencial de remoção superior à 60 minutos, que foi o limite estabelecido para execução do ensaio.

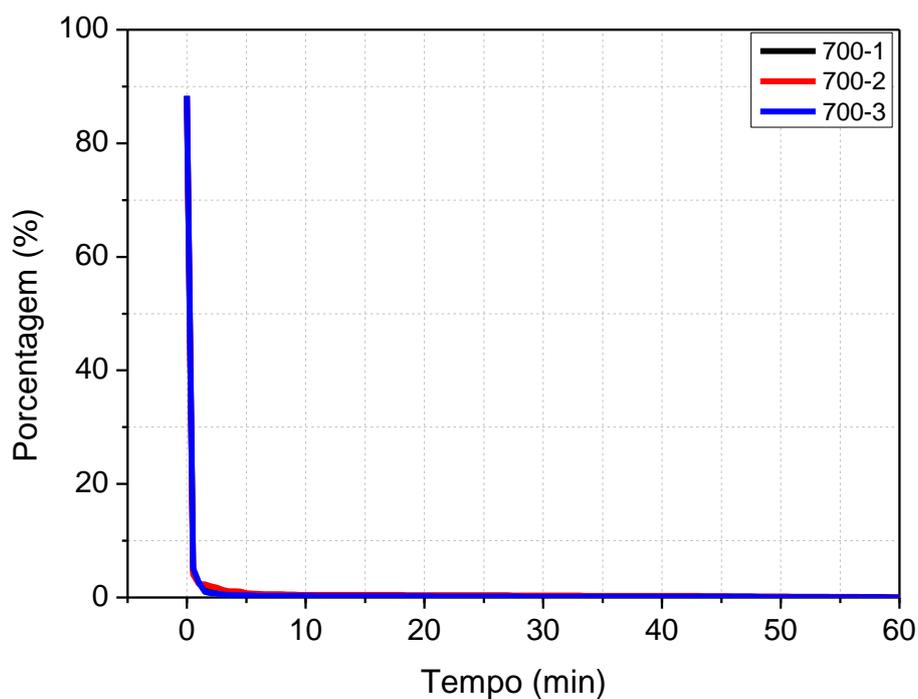


Figura 27. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h (700-1), 2h (700-2) e 3h (700-3).

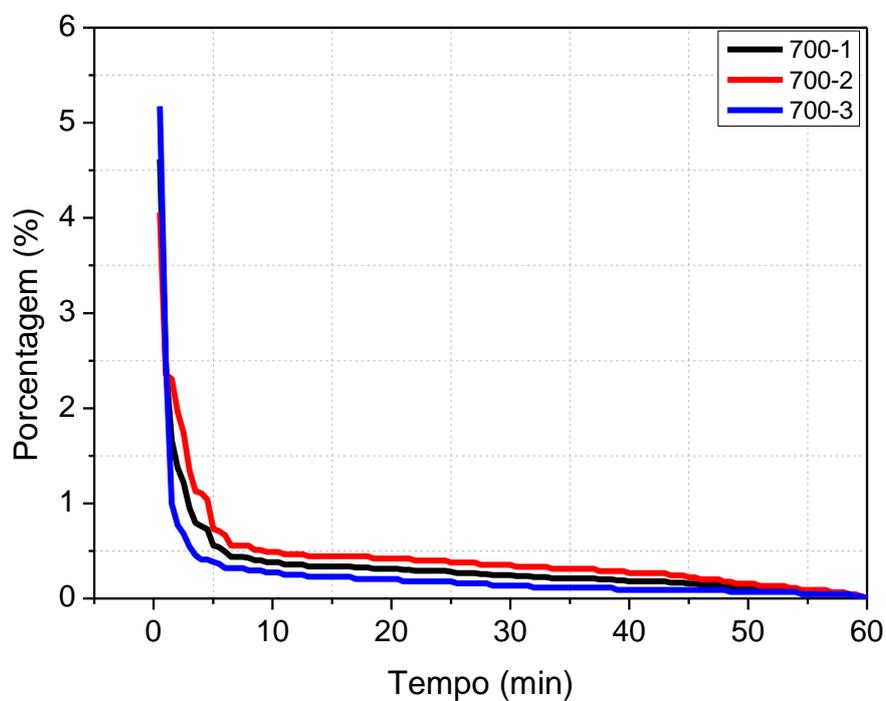


Figura 28. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 700°C nas isotermas de 1h (700-1), 2h (700-2) e 3h (700-3) em escala ampliada.

A Figura 29 apresenta os percentuais de adsorção da amoxicilina ao longo do tempo das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C, em destaque, a Figura 30 mostra o gráfico com redução de escala do eixo de porcentagem para a melhor visualizar os percentuais de adsorção no tempo decorrido.

Observa-se que as amostras apresentaram comportamento semelhante com remoção superior a 90% no início do processo de adsorção. No canto superior direito, nota-se que as amostras E2-800/1 e E2-800/2, nos primeiros minutos de exposição à solução de AMOX, removeram praticamente toda a amoxicilina presente em solução. Para a amostra submetida à isoterma de 3h (E2-800/3), verifica-se que a remoção ocorre de forma gradativa entre o período de 5 e 50 minutos, até apresentar remoção completa da AMOX presente em solução.

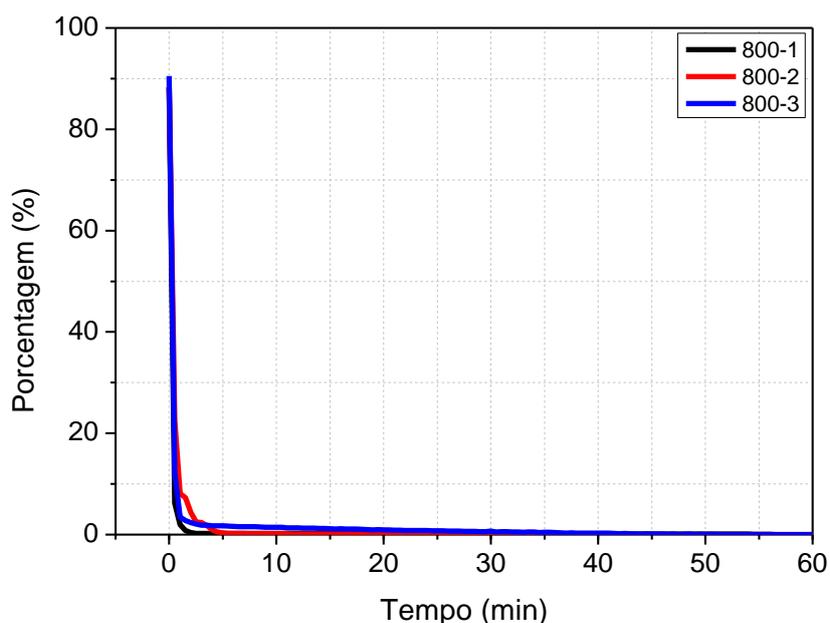


Figura 29. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C nas isotermas de 1h (800-1), 2h (800-2) e 3h (800-3).

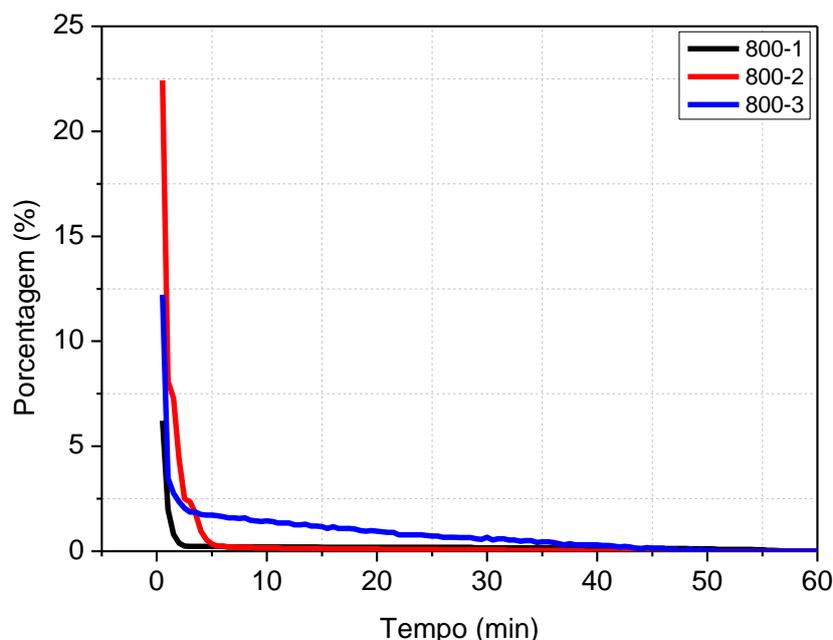
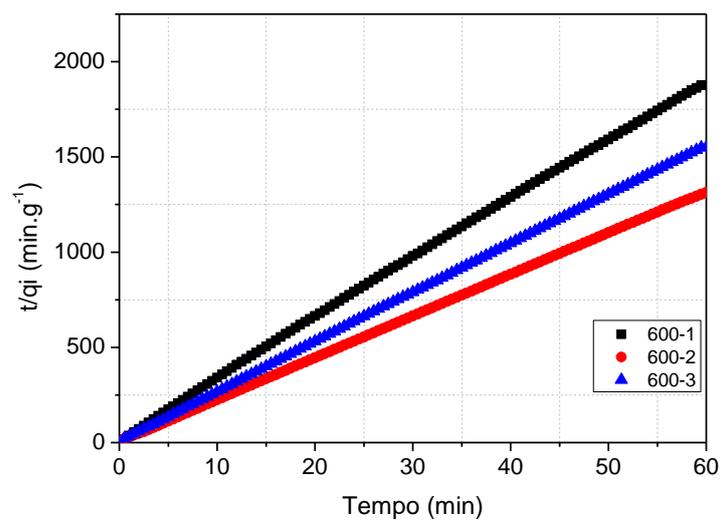


Figura 30. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C nas isotermas de 1h (800-1), 2h (800-2) e 3h (800-3) em escala ampliada.

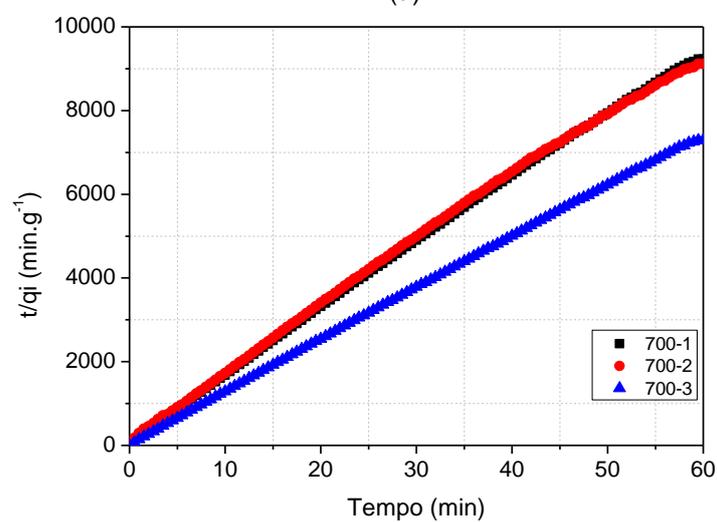
A partir dos dados coletados nos ensaios de adsorção, foi plotado um gráfico de tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio, a fim de avaliar o comportamento das cinéticas, os quais são apresentados na Figura 31.

Observa-se, na Figura 31, que as amostras apresentam linha de tendência próxima da linearidade e os valores do coeficiente linear em torno de 0,99, o que permitiu classificar a cinética de adsorção como de 2ª ordem. Aplicando-se a Equação de Langmuir obteve-se a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_m) em função do tempo e o valor da constante cinética de adsorção (k) para cada amostra de FVA, relacionando o valor à massa (m) do leito utilizado no processo, conforme apresentado na Tabela 10.

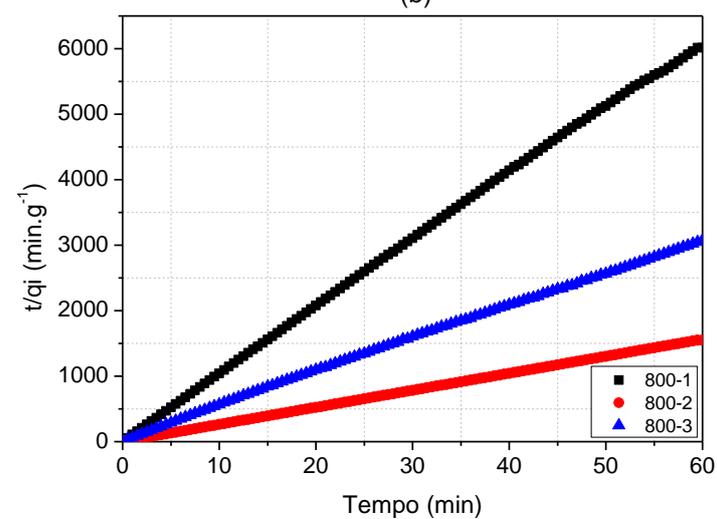
De um modo geral, observa-se que as amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C foram as que apresentaram maiores capacidades de remoção de amoxicilina no equilíbrio. As amostras submetidas a temperatura de 700°C apresentaram capacidade de remoção inferior quando comparada às temperaturas de 600 e 800°C, não sendo essa temperatura a mais adequada para a preparação de FVA com foco na remoção de AMOX.



(a)



(b)



(c)

Figura 31. Variação do tempo por quantidade adsorvida (t/q_i) em função do tempo de adsorção até o equilíbrio das amostras preparadas a (a) 600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.

Tabela 10. Dados obtidos dos cálculos para cinética de 2ª ordem, para a adsorção de amoxicilina nas amostras de FVA preparadas no Estágio 2.

Amostra	m [g]	q _m [mg.g ⁻¹]	K [g.(mg.min) ⁻¹]
E2-600/1	0,3232	0,032	33,2
E2-600/2	0,3300	0,039	61,8
E2-600/3	0,3296	0,046	58
E2-700/1	0,3552	0,007	175
E2-700/2	0,3079	0,007	108
E2-700/3	0,3151	0,008	234
E2-800/1	0,3166	0,010	320
E2-800/2	0,3561	0,040	260
E2-800/3	0,33635	0,020	380

Para as amostras preparadas na temperatura de 600°C, nota-se que, com o aumento da isoterma de ativação (1, 2 e 3h), a capacidade de adsorção aumenta. Esse fato decorre do processo de ativação da amostra, uma vez que isotermas com maiores tempos de duração permitem que a FVA esteja exposta a atmosfera ativante por mais tempo, conseqüentemente formam-se maiores sítios ativos, os quais propiciam a remoção da AMOX presente em solução.

Esse comportamento não é evidenciado nas amostras preparadas tanto na temperatura de 700°C, quanto na de 800°C. Essa ocorrência pode resultar da combinação de taxa de aquecimento (10°C.min⁻¹) e temperatura de ativação não serem adequadas para a formação de micro e mesoporos que favorecem a remoção do poluente estudado. Na temperatura de 700°C nota-se que mesmo a FVA exposta por períodos de tempo maiores à atmosfera ativante, as capacidades de remoção ainda apresentam baixos patamares (aproximadamente 0,007mg.g⁻¹). Para as amostras produzidas a 800°C, verifica-se um comportamento atípico nas isotermas de 2h e 3h, respectivamente, constatando-se que as amostras obtidas no processo com isoterma de 2h apresentaram maiores capacidades de remoção em um tempo inferior de exposição a atmosfera ativante.

Os resultados indicam que as FVA possuem capacidade de remoção da amoxicilina presente em solução aquosa. Dentre os valores obtidos, as amostras removeram praticamente 100% da AMOX em tempo de exposição de 1h. Os valores da literatura indicam a aplicação de CA (com remoção entre 74 - 95% e

exposição de 8h), bentonita (com remoção de 88%) e nanotubos de carbono (com remoção de 85% e exposição de 120h).

4.3.1.2 RENDIMENTO EM MASSA

Os valores de rendimento em massa estão em torno de 18% (Tabela 11), que são similares aos valores obtidos por Pastor *et al.* (1999), próximos de 20%. Mesmo com a variação da temperatura de ativação e duração das isotermas, tanto para a etapa E1, quanto para E2, notam-se pequenas variações de rendimento. Assim, para novos procedimentos, por exemplo, processos industriais em maior escala, a indicação é de se usar a taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que resultará em menor tempo de produção e menor consumo de insumos.

Tabela 11. Rendimento e perda de massa das FVA preparadas.

Etapa	Amostra	Rendimento (%)	Etapa	Amostra	Rendimento (%)
5°C.min ⁻¹	600/1	17,73	10°C.min ⁻¹	600/1	18,44
	600/2	20,64		600/2	19,55
	600/3	18,57		600/3	19,55
	700/1	17,69		700/1	16,85
	700/2	18,96		700/2	17,38
	700/3	18,20		700/3	18,35
	800/1	17,60		800/1	19,50
	800/2	17,92		800/2	18,91
	800/3	17,33		800/3	17,13

4.3.1.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

As amostras que apresentaram melhores índices de remoção da amoxicilina foram submetidas ao ensaio de adsorção/dessorção de N₂ para determinação da área superficial específica (ASE), volume de poros (V_p) e diâmetro dos poros. A Figura 32 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção das amostras preparadas no Estágio 1, nomeadas como E1-600/3, E1-700/2 e E1/800-2 e a Figura 33 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção das amostras preparadas no Estágio 2, nomeadas como E2-600/2, E2-700/2 e E2/800-2.

Segundo Smísek e Cerny (1970), as curvas apresentam comportamento de isoterma tipo I, caracterizada pela existência de um patamar que se inicia em pressões baixas, características do mecanismo de adsorção de microporos,

seguida de adsorção em múltiplas camadas em mesoporos a pressões superiores a 0,2. Observa-se a ausência de histerese na amostra E1-800/2 (Figura 32 c) e E2-600/3 (Figura 33a) fenômeno que está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido no interior dos poros, que é resultante da geometria dos poros da amostra, indicando geometria porosa do tipo cilindro e fenda. Para as demais amostras a histerese está presente, o que indica o desenvolvimento de geometria de poro tinteiro.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção, obtiveram-se o volume total de poros (V_p), diâmetro médio de poros (d), volume de microporos (V_{micro}), área de microporos (A_{micro}), área superficial específica (ASE) e a fração de microporos (%) das amostras preparadas nos Estágios 1 e 2, os quais são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros da estrutura porosa das FVA preparadas nos Estágios 1 e 2.

Amostra	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d (nm)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Fração de microporos (%)
E1-600/3	0,2552	3,2	0,0868	159,1	318,8	49,9
E1-700/2	0,1964	2,1	0,1259	302,1	374,4	80,6
E1-800/2	0,2827	2,7	0,1364	271,3	409,1	66,3
E2-600/3	0,0564	4,3	0	0	47,1	0
E2-700/2	-	-	-	-	-	-
E2-800/2	0,2598	3,1	0,0505	157,7	333,0	47,2

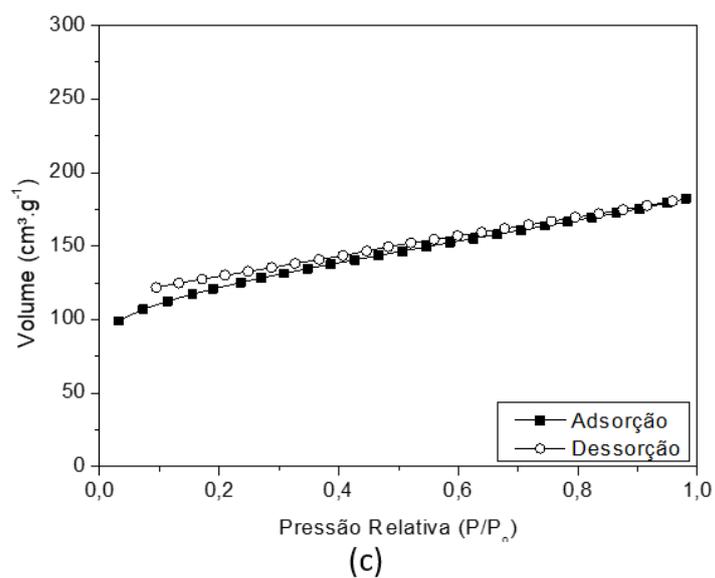
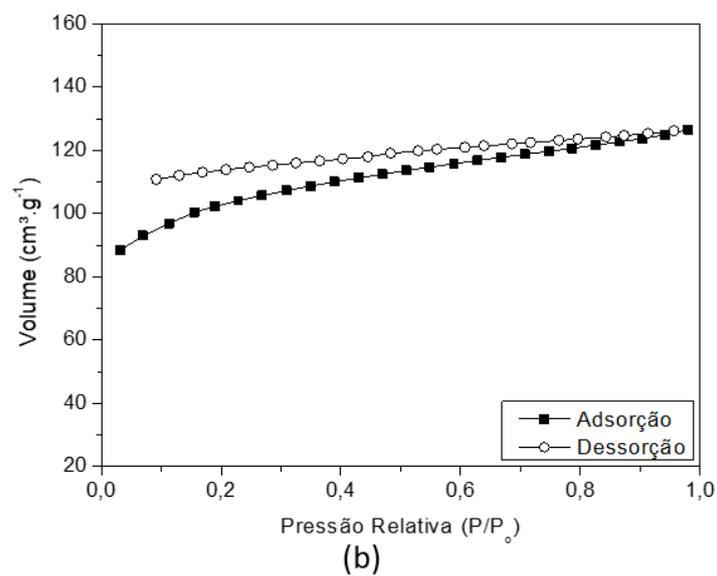
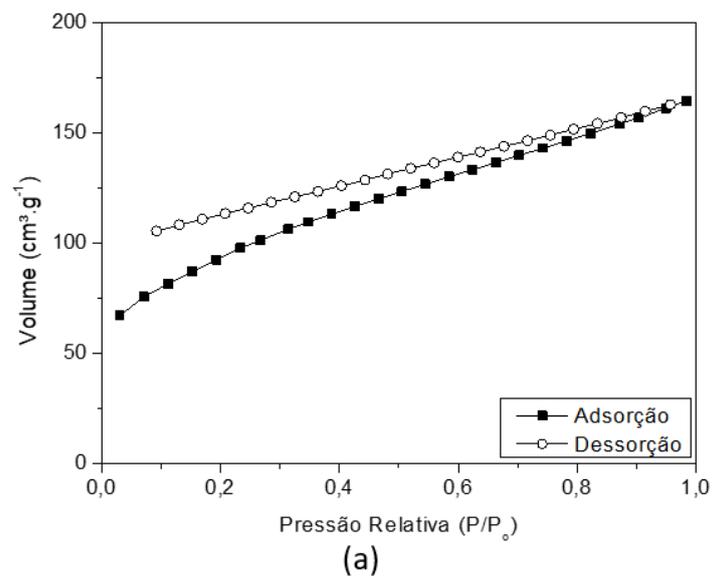


Figura 32. Isothermas de adsorção/dessorção das amostras
(a) E1-600/3, (b) E1-700/2 e (c) E1-800/2.

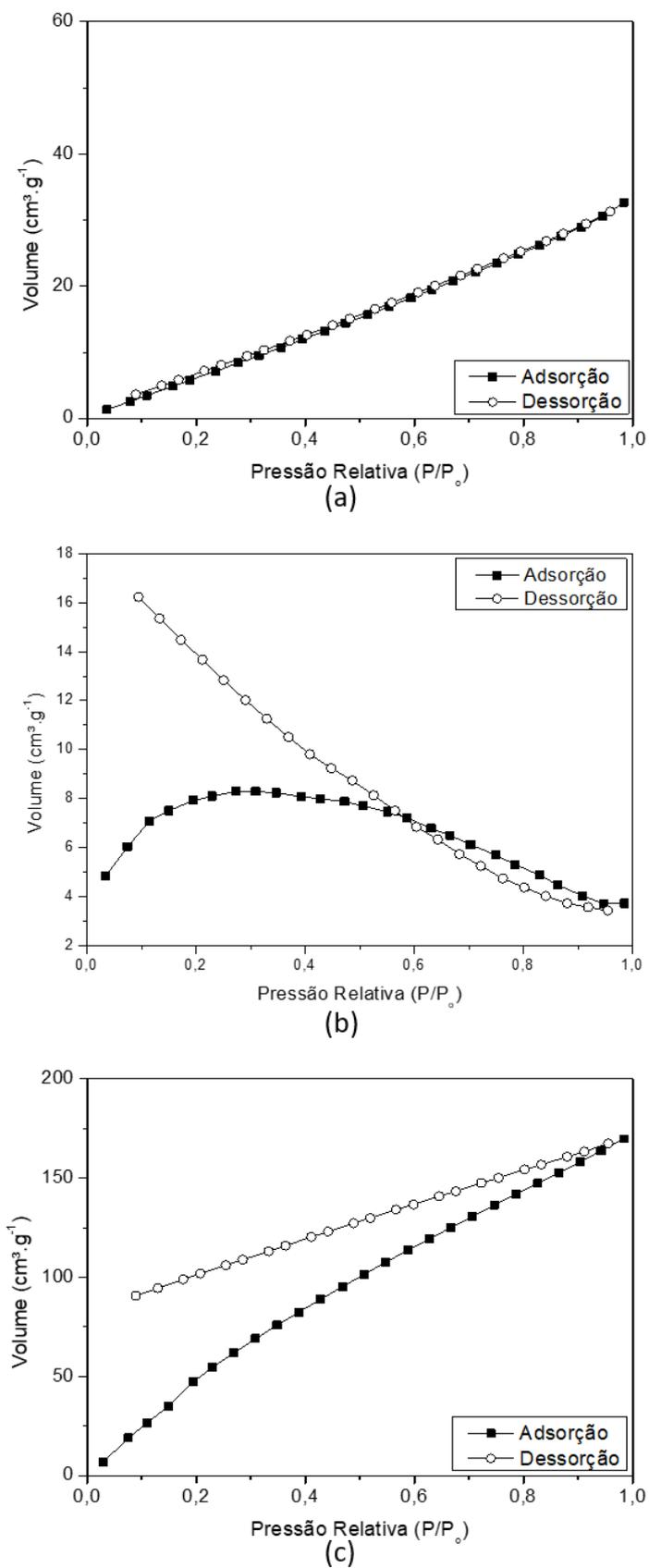


Figura 33. Isothermas de adsorção/dessorção das amostras
(a) E2-600/3, (b) E2-700/2 e (c) E2-800/2.

Para as amostras preparadas no Estágio 1, a amostra E1-700/2 apresentou maior desenvolvimento de estrutura microporosa, com fração de 80,6%. As amostras preparadas a temperatura de 600°C e 800°C apresentaram menores desenvolvimentos de microporos, com fração de 49,9% e 66,3%, respectivamente. Ao avaliar a área superficial específica (ASE) das amostras, verifica-se que o valor aumenta em função do aumento da temperatura de ativação; dessa forma, a amostra E1-800/2 é a que apresenta maior valor de ASE, com valor de $409,1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, indicando uma superfície com estrutura porosa bem desenvolvida e mesclada quanto ao desenvolvimento de micro, meso e macroporos.

No que diz respeito as amostras preparadas no Estágio 2, é possível verificar a ausência de microporos na amostra E2-600/3 com área superficial específica de $47,1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. A isoterma da amostra E2-700/2 não nos permite caracterizar a amostra, uma vez que a dessorção não ocorreu sobre a curva de adsorção e não possui comportamento classificado por Smisek e Cerny (1970). Para a amostra E2-800/2, a fração de microporos está em patamares de 47,2%, com ASE de $333\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Quando se compara os valores de ASE obtidos em ambos os estágios, a diferença apresentada pela amostra E2-600/3 é 10 vezes menor que os demais valores, preparados em diferentes temperaturas de ativação, taxa de aquecimento e duração de isotermas.

Comparando os valores médios de volume de poros (V_p), é possível constatar que a amostra preparada no Estágio 2, E2-600/3 é a que apresenta o menor valor de volumes de poros, com valores de diâmetro na faixa de 4,3nm que indica que a superfície do material tem estrutura mesoporosa predominante. Referente à amostra E1-700/2 nota-se que é a que apresenta maior valor de A_{micro} quando comparada às demais amostras, com volume de microporos (V_{micro}) superior em, aproximadamente, 30% aos valores obtidos para a amostra E1-600/3 e inferior em, aproximadamente, 7% aos obtidos nas amostras E1-800/2.

Foi aplicado o método DFT-Monte Carlo, para a obtenção da distribuição dos tamanhos de poros na superfície do material, para visualizar a distribuição dos poros das amostras E1-600/3, E1-700/2 e E1-800/2, conforme Figura 34, e das amostras E2-600/3 e E2/800/2, conforme Figura 35.

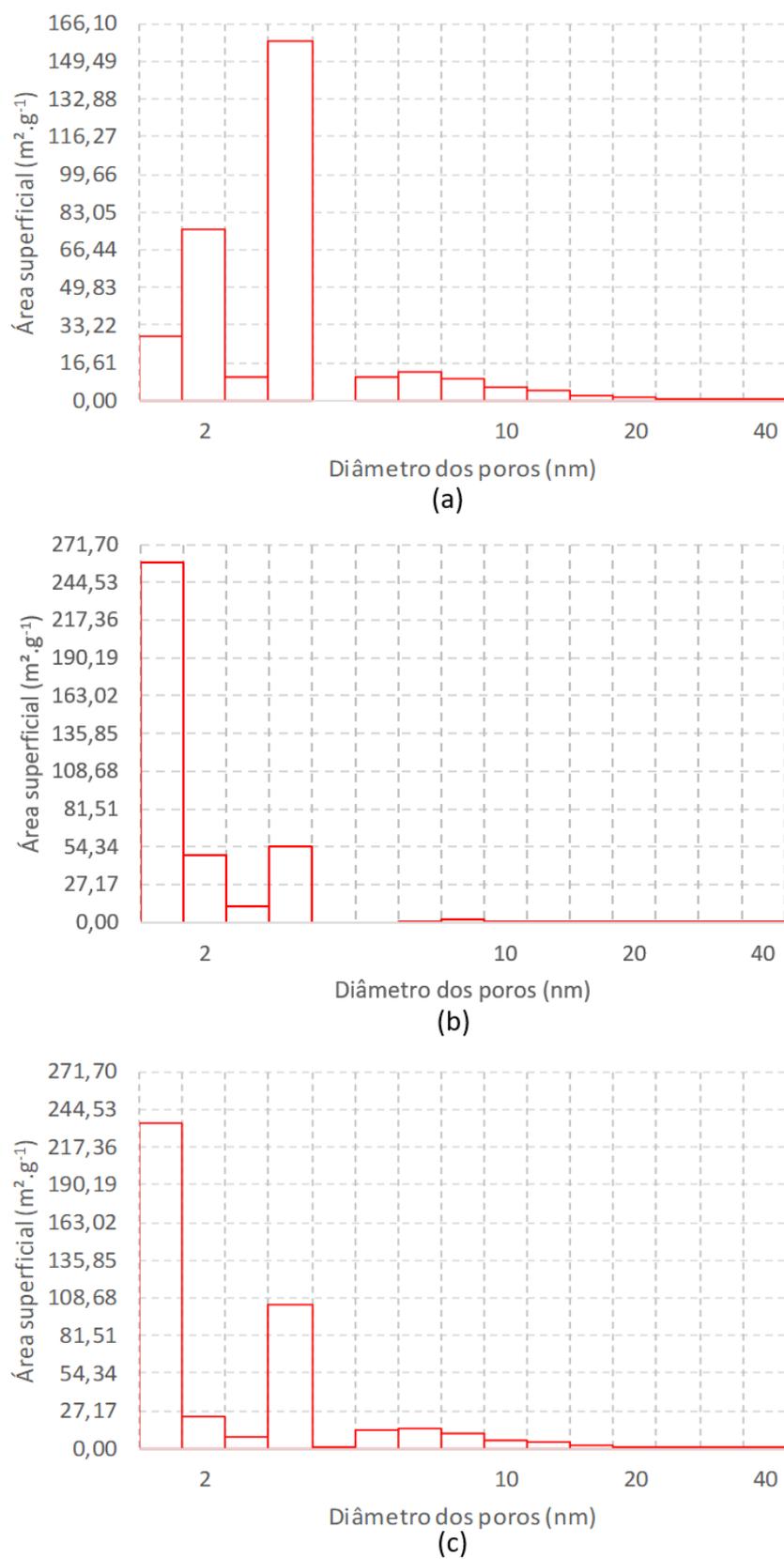


Figura 34. Histograma de distribuição dos poros das amostras (a) E1-600/3, (b) E1-700/2 e (c) E1-800/2.

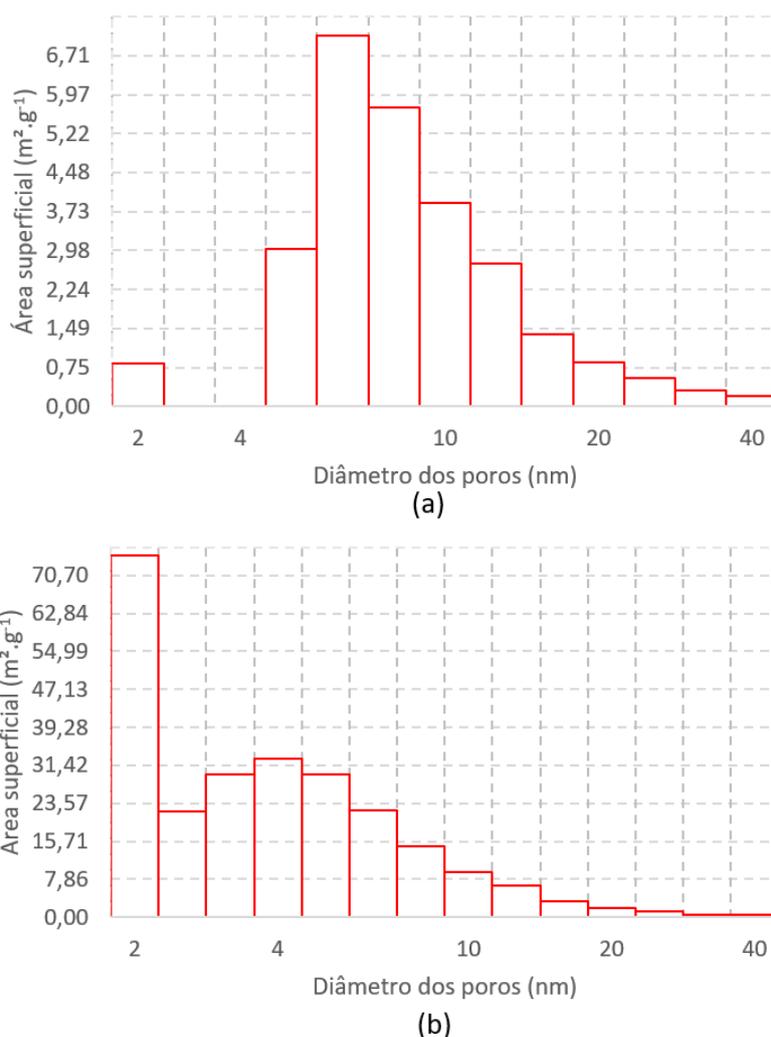


Figura 35. Histograma de distribuição dos poros das amostras (a) E2-600/3 e (b) E2-800/2.

Para as amostras preparadas no Estágio 1, apresentado na Figura 34, a amostra E1-600/3 apresenta um pico na região de mesoporos (poros com diâmetros entre 2 e 50 nm), o qual ocupa a maior área superficial da amostra, subseguido de microporos (poros inferiores a 2nm), com segundo maior valor de área superficial. Ainda relacionado ao desenvolvimento da estrutura porosa, nota-se ampla variação de tamanho nos diâmetros dos poros desenvolvidos, mesmo que em menores proporções, em uma faixa de 5 a 40nm.

Para a amostra E1-700/2, observa-se um pico significativo na região de microporos, ocupando uma área de, aproximadamente, 254m².g⁻¹, com o segundo pico da região de mesoporos com diâmetros entre 2 e 4nm, o que indica que a superfície do material é essencialmente microporosa e condiz com o fato

da amostra apresentar maior fração de microporos (valor de 80,6%), conforme apresentado na Tabela 12.

Referente à amostra E1-800/2, os picos de distribuição de poros estão concentrados na região de microporos (diâmetros menores que 2nm) e apresentam amplo range de desenvolvimento de estrutura mesoporosa (diâmetro de poros entre 2 e 50nm), podendo-se justificar o fato da amostra apresentar maior valor de ASE ($409,1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e maiores valores de volume de poros médios ($0,2827\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), segundo a Tabela 12.

No que diz respeito às amostras preparadas no Estágio 2, conforme apresentado na Figura 35, para a amostra E2-600/3, é possível observar que grande parte da estrutura porosa desenvolvida está concentrada na região de mesoporos (poros com diâmetros de maiores que 2nm), o que justifica o fato da amostra não apresentar desenvolvimento de estrutura microporosa, segundo dados apresentados na Tabela 12. Referente à distribuição de poros da amostra E2-800/2, o pico de destaque está na região dos microporos e os demais picos na região mesoporosa, esse fato confirma o valor obtido para a fração de microporos (47,2%) e diâmetro médio de poros próximos de 3,1nm.

Observa-se que nenhuma das amostras apresenta o desenvolvimento significativo de macroporos (poros com diâmetros maiores que 50nm), porém desenvolveram quantidade suficiente de mesoporos, que permitiram a difusão do micropoluinte pela estrutura da FVA, possibilitando realizar o fenômeno da adsorção do poluente estudado. Ao avaliar os valores de capacidade de remoção da AMOX para as amostras preparadas no Estágio 1 (Tabela 9) e Estágio 2 (Tabela 10), verifica-se que a amostra com maior capacidade de remoção refere-se as amostras E1-800/2 e E2-600/3, respectivamente.

Nesse sentido, considerando as taxas de aquecimento empregadas em ambas as etapas, no momento em que se combina a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ com alta temperatura de ativação (800°C) e isoterma com duração de 2h, o material produzido tem desenvolvimento de estrutura microporosa (fração de 66,3%) e mesoporosa com capacidade de remoção de $0,0345\text{mg}.\text{g}^{-1}$, com eficiência superior a 90% (Figura 23. Percentual da presença da amoxicilina em solução das amostras preparadas na temperatura de ativação de 800°C nas isotermas de 1h (800-1), 2h (800-2) e 3h (800-3) em escala ampliada.), o que

favorece a remoção da AMOX para materiais submetidos a essas variáveis de processo.

Ao avaliar o Estágio 2, a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aliada a menor temperatura de ativação determinada (600°C) e maior duração de isoterma (3h), resulta em um material essencialmente mesoporoso com capacidade de remoção de $0,046\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e eficiência de remoção de 100% (Figura 26) da AMOX presente em solução.

4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 36 apresenta imagens das superfícies das diferentes amostras preparadas em diferentes temperaturas de ativação.

De um modo geral, pode-se observar que as amostras de FVA submetidas a diferentes taxas de aquecimento, temperatura de ativação e duração de isoterma apresentam uma morfologia de superfície regular e homogênea, com estrutura não porosa superficialmente, porém com inserção de defeitos superficiais e distribuição irregular na sua microestrutura, o que favorece a retenção das moléculas de amoxicilina presente em solução. Comparando-se as amostras obtidas no Estágio 1 ((a), (b) e (c)) e Estágio 2 ((d), (e) e (f)), nota-se uma maior quantidade de filamentos de viscose, que indica maior integridade do material.

Nota-se, ainda, a presença de filamentos rompidos em virtude das altas temperaturas de ativação empregadas na produção das FVA, pontos mais salientes observados para a amostra E1-800/2 (Figura 36a).

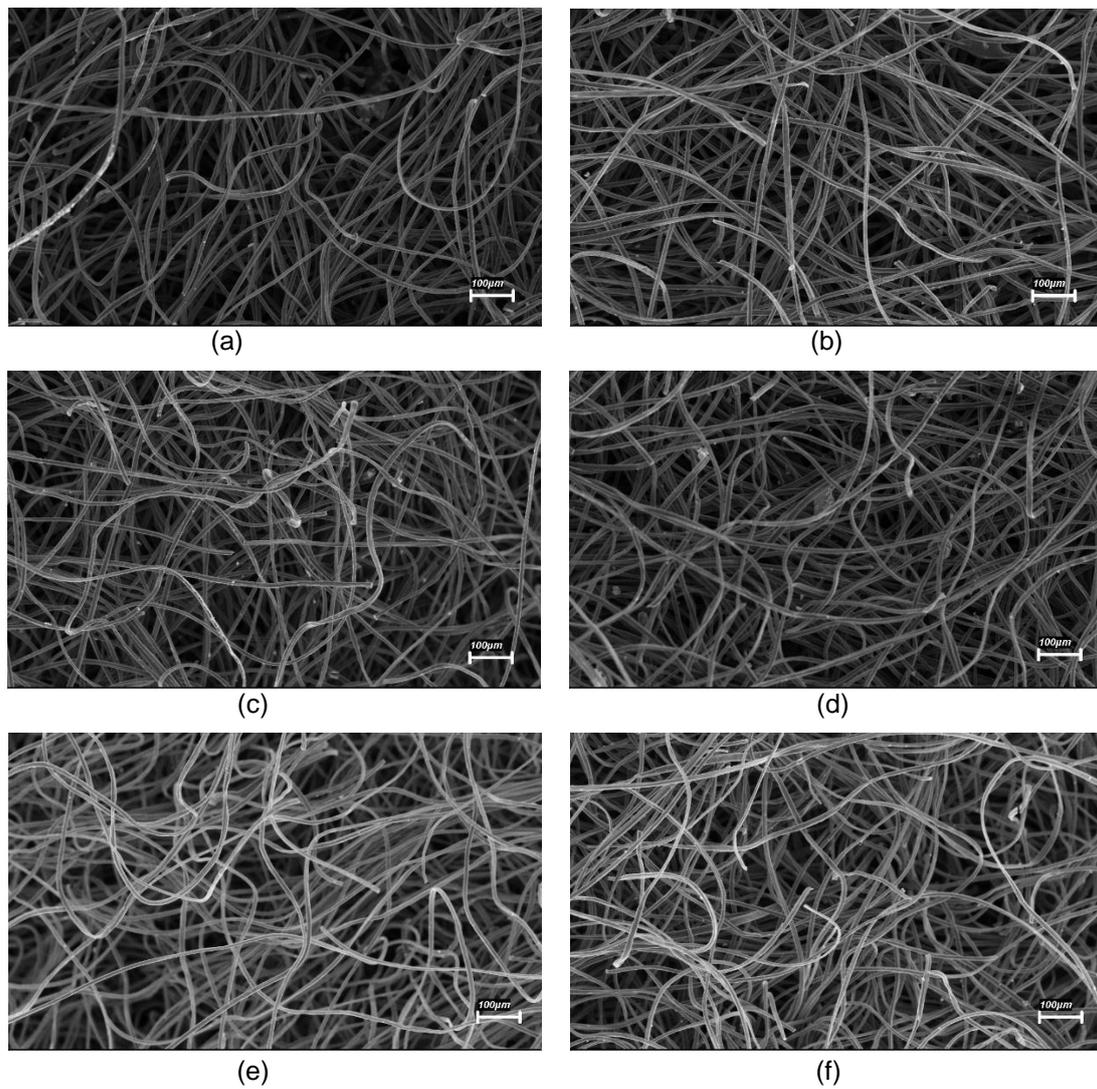


Figura 36. Fotomicrografia da FVA – 100 μm das amostras (a) E1-600/3, (b) E1-700/2, (c) E1-800/2, (d) E2-600/3, (e) E2-700/2 e (f) E2-800/2.

A Figura 37 mostra as fotomicrografias das amostras E1-800/2 e E2-600/3, respectivamente, para ilustrar o comportamento observado nas demais amostras preparadas.

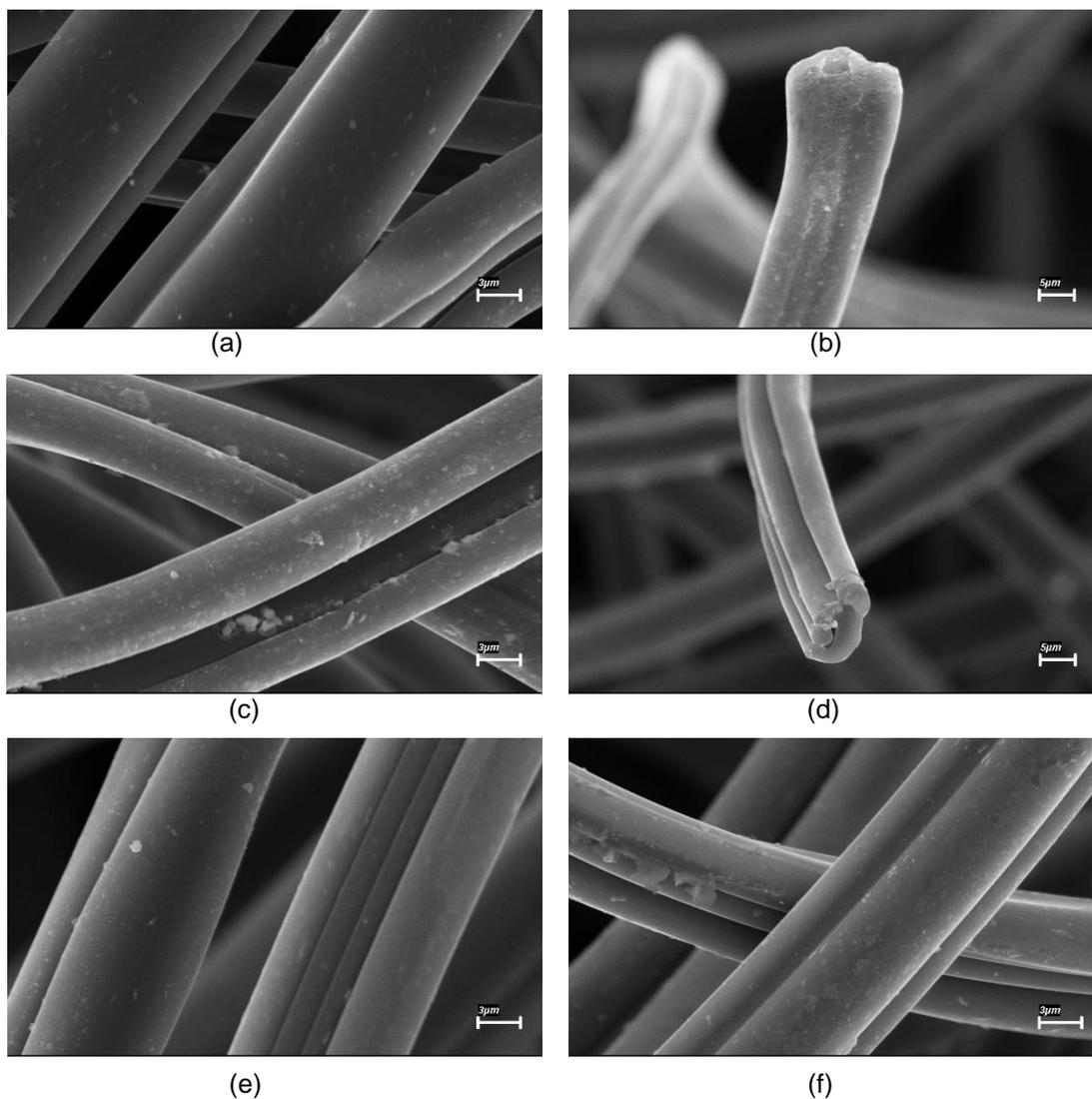


Figura 37. Fotomicrografia das amostras E1-800/2 – (a), (b) com 5 μ m e (c) com 3 μ m; e E2-600/3 – (d) com 5 μ m e (e), (f) com 3 μ m.

Nota-se na figura que o material apresenta filamentos rompidos em virtude das temperaturas de ativação empregadas (600, 700 e 800°C), com espessuras semelhantes ao longo do mesmo. Além disso, verifica-se a formação de determinados resíduos na superfície filamentosa da viscose, resultado da degradação térmica do material. Ao longo de toda a superfície da fibra, constata-se o desenvolvimento de diâmetros distribuídos de forma homogênea, ausência de fissuras e rupturas no material.

Nesse contexto, os resultados de microscopia eletrônica mostram que o material obtido apresentou superfície condizente com os dados já discutidos em 4.3.2, sobre os ensaios de remoção da AMOX. Observou-se que as amostras preparadas na temperatura de ativação de 600°C, preparadas no Estágio 2 com

isoterma com 3 horas de duração, foram as que apresentaram maiores capacidades de remoção de amoxicilina no equilíbrio e, conforme as fotomicrografias obtidas, tal resultado é condizente; visto que a fibra apresenta uma superfície homogênea, com alguns defeitos devido à temperatura de ativação empregada, combinada com as vazões de atmosferas inerte e oxidante.

Amostras submetidas à temperatura de 700°C apresentaram baixa capacidade de remoção da amoxicilina, quando comparada às temperaturas de 600°C e 800°C; tal resultado relaciona-se com a superfície das amostras, visto que as fotomicrografias das mesmas não apresentam uma superfície regular e possuem superfície com menor estruturação dos filamentos e, mesmo a fibra se mantendo intacta, não possui superfície adequada para adsorver a molécula de AMOX.

4.3.3 CONSUMO DE INSUMOS

4.3.3.1 GASES

A partir da definição dos parâmetros experimentais para a síntese da FVA, foram calculados os valores de consumo dos gases (N_2 e CO_2) utilizados nos processos de carbonização e ativação das amostras, nas diferentes condições experimentais adotadas. A Tabela 13 apresenta o cálculo de consumo de gases N_2 e CO_2 nos Estágios 1 e 2 de preparação das amostras, bem como o consumo de gás (m^3) por kg de fibra, e o custo do gás com o valor médio do dólar (USD 3,602) até o presente momento.

De acordo com os parâmetros experimentais determinados, observa-se que, em ambas as etapas, o consumo de CO_2 na etapa de ativação para as isotermas especificadas mantém-se os mesmos, uma vez que as variáveis do processo são as mesmas referentes às isotermas (duração de 1h, 2h e 3h). Observa-se que o consumo de N_2 do E1 durante a carbonização é o dobro do consumido no E2, uma vez que a taxa de aquecimento empregada no estágio E1 ($5^\circ C \cdot min^{-1}$) é metade da taxa empregada no E2 ($10^\circ C \cdot min^{-1}$).

Tabela 13. Consumo de gases para a síntese das FVA.

Estágio	Amostra	Carbonização	Ativação	Consumo por kg de FVA (m ³ /kg)		Custo em USD (USD/kg)		Total (USD/kg)
		N ₂ (m ³)	CO ₂ (m ³)	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	
E1	600/1	0,023	0,012	7,21	3,76	65,38	34,11	99,50
	600/2		0,024	6,48	6,76	58,76	61,31	120,07
	600/3		0,036	7,43	11,63	67,37	105,45	172,82
	700/1	0,027	0,012	8,29	3,68	75,19	33,42	108,61
	700/2		0,024	8,67	7,71	78,67	69,93	148,60
	700/3		0,036	8,63	11,51	78,30	104,40	182,70
	800/1	0,031	0,012	35,78	13,85	92,19	125,61	127,87
	800/2		0,024	10,60	8,20	96,10	74,40	170,50
	800/3		0,036	10,27	11,93	93,16	108,19	201,35
E2	600/1	0,0115	0,012	3,55	3,70	32,16	33,56	65,71
	600/2		0,024	3,36	7,02	30,51	63,68	94,19
	600/3		0,036	3,41	10,67	30,90	96,74	127,64
	700/1	0,0135	0,012	4,64	4,13	42,12	37,44	79,56
	700/2		0,024	4,48	7,96	40,62	72,22	112,84
	700/3		0,036	4,17	11,11	37,80	100,80	138,60
	800/1	0,0155	0,012	4,94	3,82	44,77	34,66	79,44
	800/2		0,024	4,63	7,16	41,95	64,96	106,91
	800/3		0,036	5,21	12,10	47,26	109,78	157,04

Nesse sentido, constata-se que o consumo de N₂ em função da massa de FVA produzida apresenta menores proporções no E2 em virtude da taxa de aquecimento empregada. Verifica-se ainda que o consumo de CO₂ para ambos os estágios, quando se compara os valores obtidos referentes à duração da isoterma em cada temperatura de ativação, não apresenta variações significativas, pois as isotermas empregadas durante a síntese do material ativado se mantêm fixas (com valores definidos de 1h, 2h e 3h) em ambos os estágios dos parâmetros experimentais.

Referente ao custo dos gases em ambas as etapas, constata-se que, na E2, os custos com o consumo de N₂ por kg de FVA são menores, uma vez que as amostras preparadas apresentaram maiores valores de rendimento em massa e foram submetidas a maior taxa de aquecimento. Além disso, é possível observar que os valores de consumo de CO₂ atendem à mesma premissa, porém esse fator se relaciona somente com o rendimento em massa do material, uma vez que a duração da isoterma é a mesma para ambos os estágios estudados.

De um modo geral, observa-se que o Estágio 2, o qual emprega taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, é o que apresenta menor consumo e custo dos insumos para a síntese da FVA, quando se compara a quantidade de material adsorvente produzido em relação ao consumo do gás.

4.3.3.2 ENERGIA ELÉTRICA

A Tabela 14 mostra os valores de consumo de energia elétrica obtidos, considerando-se o valor de USD 1,289 por kW.h, segundo valores adotados pelo mercado brasileiro, calculando-se o total segundo a potência de cada equipamento empregado e o tempo de operação. Para tal, considerou-se o valor médio do dólar de USD 3,602.

Nota-se que, em cada um dos estágios empregados, os valores de consumo aumentam nas respectivas temperaturas de ativação (600, 700 e 800°C) em virtude da duração da isoterma de ativação (1h, 2h e 3h). Nesse sentido, a maior temperatura de ativação associada a isoterma com maior duração, requerem maior tempo operacional da coifa e forno resultando nos maiores valores de consumo de energia.

De um modo geral as amostras preparadas na condição experimental E2 apresentam menores valores de consumo de energia do que as preparadas no estágio E1 em virtude da taxa de aquecimento ser 2 vezes maior. Dessa forma, os custos para produção da FVA no Estágio 2 também são menores, seguido de aumentos em virtude do tempo de duração da isoterma de ativação, as quais variam em 1h, 2h e 3h.

Tabela 14. Consumo de energia elétrica para a síntese da FVA

Estágio	Amostra	Forno Potência = 2,86 kW		Coifa Potência = 0,66 kW		Bomba de vácuo Potência = 0,66 kW		Valor (USD/kg)
		Trabalho (h)	Consumo (kWh)	Trabalho (h)	Consumo (kWh)	Trabalho (h)	Consumo (kWh)	
E1	600/1	2,92	8,34	6,28	4,15	5	3,3	20,35
	600/2	3,92	11,20	8,13	6,47	5,5	3,63	27,47
	600/3	4,92	14,06	9,97	7,69	6	3,96	33,14
	700/1	3,25	9,30	6,62	4,37	5	3,3	21,87
	700/2	4,25	12,16	8,46	6,69	5,5	3,63	28,98
	700/3	5,25	15,02	10,30	7,91	6	3,96	34,66
	800/1	3,58	10,25	6,95	4,59	5	3,3	23,38
	800/2	4,58	13,11	8,79	6,91	5,5	3,63	30,49
	800/3	5,58	15,97	10,63	8,13	6	3,96	36,17
E2	600/1	1,96	5,60	5,33	4,63	5	3,3	17,44
	600/2	2,96	8,46	7,17	5,84	5,5	3,63	23,12
	600/3	3,96	11,32	9,01	7,06	6	3,96	28,80
	700/1	2,13	6,08	5,49	4,74	5	3,3	18,19
	700/2	3,13	8,94	7,33	5,95	5,5	3,63	23,87
	700/3	4,13	11,80	9,18	7,17	6	3,96	29,55
	800/1	2,29	6,55	5,66	4,85	5	3,3	18,95
	800/2	3,29	9,41	7,50	6,06	5,5	3,63	24,63
	800/3	4,29	12,27	9,34	7,28	6	3,96	30,31

4.3.3.3 CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO

A partir dos valores calculados para consumo de gases e energia elétrica, foram estimados os valores totais para a produção da FVA, os quais são apresentados na Tabela 15.

Os resultados indicam o menor custo obtido (USD 83,15) na produção da FVA E2-600/1, a qual é submetida a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura de ativação de 600°C e isoterma com duração de 1h. Nessa condição, tem-se a aplicação da maior taxa de aquecimento escolhida como estudo e menores temperatura de ativação e duração de isoterma, fatores que resultam em menor consumo de energia elétrica e menor consumo de gases. Além desses fatores, o rendimento em massa (aproximadamente 18,5%) contribui para que o valor se destaque entre os menores, quando comparado as demais condições.

Tabela 15. Custo total em USD/kg para a síntese da FVA

Etapa	Amostra	Eletricidade (USD/kg)	Gases	Total (USD/kg)
E1	600/1	20,35	99,50	119,85
	600/2	27,47	120,07	147,54
	600/3	33,14	172,82	205,96
	700/1	21,87	108,61	130,48
	700/2	28,98	148,60	177,58
	700/3	34,66	182,70	217,36
	800/1	23,38	127,87	151,25
	800/2	30,49	170,50	200,99
	800/3	36,17	201,35	237,52
E2	600/1	17,44	65,71	83,15
	600/2	23,12	94,19	117,31
	600/3	28,80	127,64	156,44
	700/1	18,19	79,56	97,75
	700/2	23,87	112,84	136,71
	700/3	29,55	138,60	168,15
	800/1	18,95	79,44	98,39
	800/2	24,63	106,91	131,54
	800/3	30,31	157,04	187,35

Os maiores custos para a preparação da FVA se referem às amostras submetidas à temperatura de 800°C (que é a máxima temperatura de ativação empregada nos experimentos), na menor taxa de aquecimento (5°C.min⁻¹) e isoterma com 3h de duração, conforme observado para a amostra E1-800/3, com custo de USD 237,52 e rendimento em massa de 17,4%. De um modo geral, é possível constatar que não existe aumento proporcional entre os valores nas diversas condições estudadas, em virtude do rendimento em massa do material se manter em patamares de 18% nas condições experimentais determinadas.

Analisando os valores obtidos para a produção das amostras com os apresentados por Ahmed *et al.* (2015), verifica-se que os custos de preparação das FVA estão próximos aos apresentados para as resinas. Todavia, os valores calculados na Tabela 15 não consideram o custo de regeneração do material, o qual é contabilizado no estudo apresentado pelos autores.

Ao analisar o custo de produção da amostra (E2-600/3), que apresentou percentual de remoção de 100% e capacidade de 0,046mg.g⁻¹, verifica-se que o valor (USD 156,44) está próximo aos valores apresentados pelo maior valor dos processos que aplicam resina e menor valor para os processos de nanotubos,

entre 100 e 1.100 dólares por kg de material, respectivamente. No entanto, dentre os processos que apresentam patamares de valores próximos, apenas os de nanotubos foram testados para remover a amoxicilina em solução, os quais apresentaram eficiência de 86,5% (MOHAMMADI *et al.*, 2015), valor inferior aos apresentados pelas FVA desenvolvidas.

5. CONCLUSÃO

Os valores obtidos nos ensaios são semelhantes ou superiores aos encontrados na literatura e o principal fator de vantagem refere-se ao tempo de exposição, a qual apresenta variação significativa, que influenciam diretamente na quantidade adsorvida, uma vez que o leito pode permanecer exposto à solução por mais tempo.

A síntese e aplicação da FVA é caracterizada como estratégia para a implantação da produção sustentável a partir da aplicação da ferramenta da PL em nível 3 com foco no reuso de resíduos, efluentes e emissões, objetivando a reciclagem externa por meio da aplicação de novos materiais. Além disso, constata-se que sua aplicação atende aos preceitos do TBL, auxiliando na harmonização entre os tripés da sustentabilidade, por reduzir a presença do poluente no meio ambiente e permite a adequada disposição para consumo, como também para reutilização dos efluentes nos sistemas produtivos.

Quanto à síntese do material, os valores de rendimento em massa não apresentam variação significativa referente aos fatores de temperatura de ativação, duração de isoterma e taxa de aquecimento, permanecendo em patamares de 18%, com variação de $\pm 1,0\%$. No entanto, ao avaliar o consumo de insumos (N_2 , CO_2 e energia elétrica) para a síntese do material, verifica-se que as amostras preparadas no Estágio 2 possuem menores custos de produção, em virtude do emprego da maior taxa de aquecimento ($10^\circ C \cdot min^{-1}$) e por apresentarem os maiores valores para o rendimento em massa e maior capacidade de remoção da amoxicilina.

Referente à duração das isotermas aplicadas na preparação da FVA, verifica-se que as amostras submetidas à isoterma de 1h foram as que apresentaram menores desempenhos de adsorção quando comparada às isotermas de 2h e de 3h. Esse fator relaciona-se com o tempo de exposição da amostra à atmosfera ativante, o qual resulta na formação de sítios ativos em virtude da reação do CO_2 com os carbonos amorfs.

Destaca-se que as amostras preparadas na temperatura de ativação de $600^\circ C$ e $800^\circ C$ foram as que apresentaram maiores capacidades de remoção da AMOX, indicando que a variação de temperatura em patamares de $100^\circ C$ não é

significativa para o desenvolvimento de estrutura porosa favorável para a remoção do micropolvente.

Nos ensaios de adsorção/dessorção, as amostras que apresentaram maior desenvolvimento de estrutura microporosa foram as que apresentaram menores valores de remoção da amoxicilina, o que indica que a presença de estrutura essencialmente microporosa não é adequada para a remoção da AMOX, sendo necessária a presença de fração significativa de mesoporos para favorecer a adsorção.

Ao analisar as taxas de aquecimento, constata-se que as amostras preparadas no Estágio 2 apresentaram melhores resultados na adsorção da AMOX quando submetidas à temperatura de ativação de 600°C, com capacidade de remoção de 0,046mg.g⁻¹ do fármaco até que sua superfície seja saturada. Referente à taxa de 5°C.min⁻¹, observa-se que os melhores resultados são apresentados pelas FVA preparadas a 800°C.

Quanto às análises de microscopia, constatou-se que todas as amostras preparadas mantiveram sua integridade física, com variações internas quando a estrutura dos filamentos, os quais propiciam a remoção da AMOX. Dessa forma, ficou justificado o melhor desempenho apresentado pela FVA E2-600/3 em virtude da morfologia do material produzido, a qual apresenta uma superfície homogênea e regular, com alguns defeitos devido à temperatura de ativação, com estrutura não porosa superficialmente, porém com inserção de defeitos superficiais e distribuição irregular na sua microestrutura, o que favorece a retenção da amoxicilina na sua superfície.

Em ambas as taxas empregadas, observa-se que a isoterma com duração de 1h é a que apresentou menores capacidades de adsorção da AMOX, sendo o tempo inadequado para a preparação da FVA para a remoção desse contaminante. Referente aos demais valores empregados para a isoterma, verifica-se que no Estágio 1, a isoterma com duração de 2h foi a que apresentou material com maior tendência de adsorção do poluente e no Estágio 2, a isoterma com 3h de duração foi a que apresentou resultados ainda mais satisfatórios. Nesse sentido, vale ressaltar que o bom desempenho de ambas as amostras se deve à combinação taxa de aquecimento e duração da isoterma de ativação.

De um modo geral, os resultados indicam que a preparação das FVA é uma estratégia viável para contribuir no processo de recuperação e reutilização de água, tanto para os setores industriais, como de abastecimento.

5.1 **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Serão apresentadas a seguir algumas propostas de estudos relativos ao tema que complementam o que foi estudado nesse projeto de pesquisa:

- Estudo da preparação de FVA em diferente atmosfera de ativação para avaliar sua eficiência na remoção de amoxicilina;
- Estudo da preparação da FVA em temperaturas de ativação superiores e taxas de aquecimento inferiores para avaliar sua eficiência na remoção de amoxicilina;
- Estudo sobre a aplicação de FVA para a remoção de outros fármacos presentes em água;
- Estudo de regeneração da FVA para reutilização do filtro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFAS - Associação Brasileira de Fibras Artificiais e Sintéticas. Fibras artificiais e sintéticas. Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br/fibras>>. Acesso em: 15 de Outubro de 2016.

ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal Environmental Engineering*, 128, 253–260, 2002.

ADRIANO, W.S.; VEREDAS, V.; SANTANA, C.C.; GONÇALVES, L.R.B. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Journal Biochemical Engineering*, 27, 132-137, 2005.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advanced Colloid Interface Science*, 143, 48–67, 2008.

AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of the Total Environment*, 532, 112–126, 2015.

AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N.S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298, 2017.

AHMED, M.J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10, 2017.

AHMED, M.J.; HAMEED, B.H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Journal Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 257-266, 2018.

AKSU, Z.; TUNÇ, Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemical*, 40, 831–847, 2005.

ARCHANA, G.; DHODAPAKAR, R.; KUMAR, A. Offline solid-phase extraction for pre concentration of pharmaceuticals and personal care products in environmental water and their simultaneous determination using the reversed

phase high performance liquid chromatography method. *Environmental Monitoring Assessment*, 188, 512–522, 2016.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 60, 1600–1607, 2005.

BASTION, E.Y.O. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/textil.pdf>. Acesso em: 20 de Outubro de 2016.

BECKER, M.; ZITTLAU, E.; PETZ, M. Residue analysis of 15 penicillins and cephalosporins in bovine muscle, kidney and milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry Acta*, 520, 19-32, 2004.

BENNER, J.; HELBLING, D.E.; KOHLER, H.P.E.; WITTEBOL, J.; KAISER, E.; PRASSE, C.; TERNES, T.A.; ALBERS, C.N.; AAMAND, J.; HOREMANS, B. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes. *Water Research*, 47, 5955–5976, 2013.

BESHA, A.T.; GEBREYOHANNES, A.Y.; TUFA, R.A.; BEKELE, D.N.; GIORNO, L. Removal of Emerging Micropollutants by Activated Sludge Process and Membrane Bioreactors and the Effects of Micropollutants on Membrane Fouling: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2395-2414, 2017.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, 26, 523–530, 2003.

BOUND, J.P.; VOULVOULIS, N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Research*, 40, 2885-2892, 2006.

BROMAN, G.I.; ROBERT, K.H. A framework for strategic sustainable development. *Journal of Cleaner Production*, 25, 1–15, 2015.

BROWN, M.E.; GALLAGHER, P.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry. *Elsevier*, 2003.

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

BUTKOVSKYI, A.; LEAL, L.H.; ZEEMAN, G.; RIJNAARTS, H.H.M. Micropollutants in source separated wastewater streams and recovered resources of source separated sanitation. *Environmental Research*, 156, 434-442, 2017.

CARROTT, P.J.M. Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor. *Journal Hazardous Materials*, 177, 175–182, 2010.

CARTER, C.R.; ROGERS, D.S. A framework of sustainable supply chain management: Moving toward new theory. *International Journal of Physical Distribution and Logistics Management*, 38, 360–387, 2008.

CHAYIDA, M.A.; AHMEDA; M.J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1592–1601, 2015.

CHEN, G.; LIU, X.; TARTAKEVOSKY, D. LI, M. Risk assessment of three fluoroquinolone antibiotics in the groundwater recharge system. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 133, 18–24, 2016.

CHOI, K.J.; SON, H.J.; KIM, S.H. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science Total Environmental*, 387, 247–256, 2007.

DANTAS, G.; SOMMER, M.O.; OLUWASEGUN, R.D.; CHURCH, G.M. Bacteria subsisting on antibiotics. *Science*, 320, 100–103, 2008.

DAS, D.; GAUR, V.; VERMA, N. Removal of volatile organic compound by activated carbon filter. *Carbon*, 42, 2949–2962, 2004.

DEEGAN, A.; SHAIK, B.; NOLAN, K.; URELL, K.; OELGEMÖLLER, M.; TOBIN, J.; MORRISSEY, A. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal Environmental Science*, 8, 649–666, 2011.

DIAS, I.L.T.; ALMEIDA, R.L.B.; CARRIEIRO, E.F. Avaliação da qualidade de cápsulas de amoxicilina produzidas em farmácias magistrais. *Revista Eletrônica de Farmácia*, 4, 27 – 40, 2011.

DICKINSON, A.; BLATMAN, J.; EL-DASH, N.; FRANCO, J.C. Consumer usage and reasons for using dietary supplements: report of a series of surveys. *US National Library of Medicine National Institutes of Health*, 33, 176 – 182, 2014.

DINH, Q. T.; MOREAU-GUIGON, E.; LABADIE, P.; ALLIOT, F.; TEIL, M.J.; BLANCHARD, M.; CHEVREUIL, M. Occurrence of antibiotics in rural catchments. *Chemosphere*, 168, 483–490, 2017.

D5862-95. Métodos Padronizados de Testes para Matéria Volátil Contendo Amostra do Carbono Ativado. São Paulo, 1995.

DURAN, D.C.; ARTENE, A.L.; GOGAN, M.; DURAN, V. The objectives of sustainable development - ways to achieve welfare. *Procedia Economics and Finance*, 26, 812–817, 2015.

ELKINGTON, J. Sustentabilidade. Canibais com Garfo e Faca. São Paulo. M. Books do Brasil Editora Ltda., 2012.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1476-1481, 2009.

ENICK, O.V.; MOORE, M.M. Assessing the Assessments: Pharmaceuticals in the Environment. *Environmental Impact Assessment Review*, 27, 707-729, 2007.

EPA, Environmental Protection Agency. National Exposure Research Laboratory Environmental Sciences Division Environmental Chemistry Branch (2009). Disponível em: <<http://epa.gov/nerlesd1/chemistry/pharma/images/drawing.pdf>>. Acesso em: 18 de Agosto de 2016.

FALLAH, R.N.; AZIZIAN, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. *Fuel Processing Technology*, 93, 1, 45-52, 2012.

FAN, Y.V.; VARBANOV, P.S.; KLEMEŠ, J.J.; NEMET, A. Process efficiency optimisation and integration for cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 174, 177-183, 2018.

FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic

environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Amsterdam, 27, 11, 991-1007, 2008.

FERRAZ, J.M.G. As dimensões da Sustentabilidade e seus indicadores. *Indicadores de Sustentabilidade em Agroecossistemas*. Jaguariúna, SP, EMBRAPA, 17-35, 2003.

GAO, Y.; ZHU, W.; LIU, J.; DI, D.; CHANG, D.; JIANG, T.; WANG, S. A geometric pore adsorption model for predicting the drug loading capacity of insoluble drugs in mesoporous carbon. *International Journal of Pharmaceutics*, 485, 25-30, 2015.

GENÇ, N.; DOGAN, E.C. Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination Water Treatment*, 53, 785–793, 2015.

GENNARO, A.R. Remington: ciência e pratica da farmácia. 20. ed. Rio de janeiro: Guanabara Koogan, 1575-1600, 2000.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H.A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particle. *Enviromental Pollution*, 157, 1-10, 2009.

GIMENEZ, C.; SIERRA, V.; RODON, J. Sustainable operations: Their impact on the triple bottom line. *Int. J. Production Economics*, 140, 149–159, 2012.

GODDARD, A.F.; JESSA, M.J.; BARRETT, D.A.; SHAW, P.N.; IDSTRÖM, J.P.; CEDERBERG, C.; SPILLER, R.C. Effect of omeaprazole on the distribution of metronidazole, amoxicillin, and claritromycin in human gastric juice. *Gastroenterology*, 111, 358-367, 1996.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V.K.; CHAMINDA, G.G.T.; AN, A.K.; KUMAR, M. Ocurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Journal of Groundwater for Sustainable Development*, 6, 169-180, 2018.

GREENPEACE, 1998. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/portugal/pt/-greenpeace/historia-da-greenpeace>.> Acesso em: 24 de Março de 2012.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, New York, 1982.

GROVER, D.P.; ZHOU, J.L.; FRICKERS, P.E.; READMAN, J.W. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.*, 185 (2), 1005–1011, 2011.

GUIMARAES, J.C.F.; SEVERO, E.A.; VIEIRA, P.S. Cleaner production, project management and Strategic Drivers: An empirical study. *Journal of Cleaner Production*, 141, 881–890, 2017.

HAMBLIN, J.D. The Invention of Sustainability. *Diplomatic History*, 40, 799–802, 2016.

HAO, R.; XIAO, X.; ZUO, X.; NAN, J.; ZHANG, W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials*. 209, 137–145, 2012.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons Ltda, 1999.

HENRIQUES, J.; CATARINO, J. Sustainable Value and Cleaner Production e research and application in 19 Portuguese SME. *Journal of Cleaner Production*, 96, 379-386, 2015.

HENS, L.; BLOCK, C.; CABELLO-ERAS, J.J.; SAGASTUME-GUTIEREZ, A.; GARCIA-LORENZO, D.; CHAMORRO, C.; MENDOZA, K.H.; HAESELDONCKX, D.; VANDECASTEELE, C. On the evolution of “Cleaner Production” as a concept and a practice. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3323-3333, 2018.

HERNANDO, M.D., MEZCUA, M., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R., BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334-342, 2006.

HIRSCH, R.; TERNES, T.A.; HABERER, K.; MEHLICH, A.; BALLWANZ, F.; KRATZ, K.J. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 815, 213-223, 1999.

HOLMES, M. Global carbon fibre markets remains on upward trend. *Reinforced Plastics*, 6, 38–45, 2014.

HUANG, L.; SUN, Y.; WANG, W.; YUE, Q.; YANG, T. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171, 1446–1453, 2011.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden and C.E. Hanson, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 976, 2007.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. Manual of terminology for physicochemical quantities and units, 2001.

JAIN, A.K.; GUPTA, V.K.; JAIN, S. Removal of chlorophenols using industrial wastes. *Environmental Science Technology*, 38 (4), 1195–1200, 2004.

JAWAHIR, I.S., ROUCH, K.E., DILLON Jr., O.W., JOSHI, K.J., VENKATACHALAM, A., JAAFAR, I.H. Total life-cycle considerations in product design for manufacture: a framework for comprehensive evaluation, (keynote paper). In: *Proc. TMT 2006*, Loret de Mar, Barcelona, Spain, 1-10, 2006.

JIANG, W.; WANG, P.; CHEN, G.Q. Concentration distribution of environmental dispersion in a wetland flow: Extended solution. *Journal of Hydrology*, 549, 340-350, 2017.

KARACAN, I.; SOY, T. Investigation of structural transformations taking place during oxidative stabilization of viscose rayon precursor fibers prior to carbonization and activation. *Journal of Molecular Structure*, 1041, 29–38, 2013.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatography*, 1161, 132-145, 2007.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Resource*, 42, 3498-3518, 2008.

KHALILI, N. R.; DUECKER, S.; ASHTON, A. W.; CHAVEZ, F. From cleaner production to sustainable development: the role of academia. *Journal of Cleaner Production*, 96, 30–43, 2015.

KLECAK, G.; URBACH, F.; URWYLER, H. Fluoroquinolone antibacterials enhance UVA-induced skin tumors. *Journal Photochemical Photobiologic*, 37, 174–181, 1997.

KOUMAKI, E.; MAMAIS, D.; NOUTSOPOULOS, C. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 233-241, 2017.

KUASNE, A. Fibras têxteis. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Aranguá, 2008.

KULIK, N.; TRAPIDO, M.; GOI, A.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70, 1525–1531, 2008.

LENTON, T. M.; HELD, H.; KRIEGLER, E.; HALL, J. W.; LUCHT, W.; RAHMSTORF, S.; SCHELLNHUBER, H. J. Tipping elements in the Earth's climate system. *PNAS*, 6, 1786–1793, 2008.

LENZING GROUP. Disponível em: <<http://www.lenzing.com/en/responsibility/ecological-responsibility/wood-based-cellulose-fibers/viscose-and-modal-production.html>>. Acesso em 15 de Outubro de 2016.

LI, X.; HAMBLIN, D. Factors impacting on cleaner production: case studies of Chinese pharmaceutical manufacturers in Tianjin, China. *Journal of Cleaner Production*, 131, 121-132, 2016.

LINARES-SOLANO, A.; CAZOLA-AMORÓS, D. Adsorption on activated carbon fibers. *Ed. Elsevier*, 431–449, 2008.

LOCATELLI, M.A.F.; SODRÉ, F.F.; JARDIM, W.F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 385-393, 2011.

LÓPEZ-SERNA, R.; PÉREZ, S.; GENEVEDA, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Fully automated determination of 74 pharmaceuticals in environmental and waste by online solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta*, London, 83, 410-424, 2010.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. Powder Surface Area and Porosity. Londres. Ed. Chapman Hall, 1991.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science Total Environmental*, 473, 619–641, 2014.

MACE, G.M. Whose conservation? *Science*, 345, 1–4, 2014.

MAHMOUD, W.M.M.; RASTOGI, T.; KÜMMERER, K. Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 6, 1-10, 2017.

MANSOURI, H.; CARMONA, R.J.; GOMIS-BERENGUER, A.; SOUISSI-NAJA, S.; OUEDERNI, A.; ANIA, C.O. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 252–260, 2015.

MARCUZZO, J.S. Produção ultrarrápida de fibras de carbono ativadas a partir de fibra PAN têxtil. *Tese de doutorado*. São José dos Campos, 2012. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

MARSH, H.; REINOSO, F.R. Activated Carbon. Elsevier, 2006. North Shields, UK.

MASCOLO, G.; BALEST, L.; CASSANO, D.; LAERA, G.; LOPEZ, A.; POLLICE, A.; SALERNO, C. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. *Bioresource Technology*, 101, 2585–2591, 2010.

MASTROIANNI, N.; BLEDA, M.J.; ALDA, M.L.; BARCELÓ D. Occurrence of drugs of abuse in surface water from four Spanish river basins: Spatial and

temporal variations and environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 134–142, 2016.

MATAMOROS, V.; GUTIÉRREZ, R.; FERRER, I.; GARCÍA, J.; BAYONA, J.M. Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: a pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 34–42, 2015.

MATOS, L.M.; ANHOLON, R.; SILVA, D.; ORDOÑEZ, R.E.C.; QUELHAS, O.L.G.; FILHO, W.L.; SANTA-EULALIA, L.A. Implementation of cleaner production: A ten-year retrospective on benefits and difficulties found. *Journal of Cleaner Production*, 187, 409-420, 2018.

MELERO, J.A.; MARTÍNEZ, F.; BOTAS, J.A.; MOLINA, R.; PARIENTE, M.I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Research*, 2009.

METIVIER—PIGNON, H.; FAUR, C.; CLOIREC; P.L. Adsorption of dyes onto carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 66, 887–893, 2007.

MINH, T.B.; LEUNG, H.W.; LOI, I.H.; CHAN, W.H.; SO, M.K.; MAO, J.Q.; CHOI, D.; LAM, J.C.W.; ZHENG, G.; MARTIN, M.; LEE, J.H.W.; LAM, P.K.S.; RICHARDSON, B.J. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1052-1062, 2009.

MISSIMER, M. Social sustainability within the framework for strategic sustainable development. Doctoral Dissertation Series No. 2015:09, Blekinge Institute of Technology, Kalmar, 2015.

MITCHELL, P.J.; SIMPSON, A.J.; MYRNA, R.S.; SIMPSON, J. Shifts in microbial community and water-extractable organic matter composition with biochar amendment in a temperate forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 81, 244–254, 2015.

MOHAMMADI, A.; KAZEMIPOUR, M.; RANJBAR, H.; WALKER, R.B.; ANSARI, M. Amoxicillin removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructure*, 23, 165–169, 2015.

MOORE, J.; REES, W.E. Is sustainability Still Possible? *The Worldwatch Institute*, State of the World, 2013.

MORENO, R.M.; ALBUQUERQUE Jr, E.C.; FRANCO, T.T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 5, 1–6, 2005.

MORSE, A.; JACKSON, A. Fate of amoxicillin in two water reclamation system. *Water, Air & Soil Pollution*, 157, 117-132, 2004.

PASTOR, A.C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M.A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon*, 37, 1275–1283, 1999.

PENG, H.; LIU, Y. A comprehensive analysis of cleaner production policies in China. *Journal of Cleaner Production*, 135, 1138–1149, 2016.

PLENS, A.C.O.; MONARO, D.L.G.; COUTINHO, A.R. Adsorption of SO_x and NO_x in activated viscose fibers. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 1, 1-12, 2015.

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Cleaner Production for Worldwide. PNUMA, 1993.

POURETEDAL, H.; SADEGH, N. Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal Water Process Engineering*, 1, 64–73, 2014.

PRABHASANKAR, V.; JOSHUA, D.; BALAKRISHNA, K.; SIDDIQUI, I.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India. *Environmental Science Pollution Research*, 23, 8679–8685, 2016.

PRAJAPATI, Y.N.; BHADURI, B.; JOSHI, H.C.; SRIVASTAVA, A.; VERMA, N. Aqueous phase adsorption of different sized molecules on activated carbon fibers: effect of textural properties. *Chemosphere*, 155, 62–69, 2016.

PUBCHEN, 2016. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 26 de Julho de 2017.

PURI, B.R. Activated Carbon adsorption. *Science Publishers*, 1991.

PUTRA, E.K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43, 2419–2430, 2009.

RAJ, D.S.S.; ANJANEYULU, Y. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochemical*, 40, 165–175, 2005.

RAMOS, M.E.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L.; CARROTT, M.M.L.; CARROTT, P.J.M. Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 175–182, 2010.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M.Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93, 1268–1287, 2013.

ROCKSTRÖM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN, F.S.; LAMBIN, E.; LENTON, T.M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H.J.; NYKVIST, B.; WIT, C. A.; HUGHES, T.; LEEUW, S.; RODHE, H. R.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P. K.; COSTANZA, S.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R. W.; FABRY, V. J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; FOLEY, J. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecology and Society*, 14, 1–33, 2009.

RODRÍGUEZ-REINOSO^a, F.; PASTOR, A.C.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M.A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon - Part II: physical activation processes. *Carbon*, 38, 379–395, 2000.

RODRIGUEZ-REINOSO^b, F.; PASTOR, A.C.; MARSH, H.; HUIDOBRO, A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon - Part III: Effect of carbonization on CO₂ activation. *Carbon*, 38, 397–406, 2000.

ROOP C.B.; MEENAKSHI G. Activated Carbon Adsorption, Taylor e Francis, London, 2005.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powder and porous solids, Academic Press, Londres, 1999.

RYBERG, K.R.; GILLIOM, R.J. Trends in pesticide concentrations and use for major rivers of the United States. *Science of the Total Environment*, 538, 431–444, 2015.

SANTOS, S.M.; HENRIQUES, M.; DUARTE, A.C.; ESTEVES, V.I. Development and application of a capillary electrophoresis based method for the simultaneous screening of six antibiotics in spiked milk samples. *Talanta*, 71, 731, 2007.

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

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Implementação de programas de produção mais limpa. Porto Alegre: SENAI, 2003.

SEVERO, E.A.; GUIMARÃES, J.C.F.; DORION, E.C.H. Cleaner production, social responsibility and eco-innovation: Generations' perception for a sustainable future. *Journal of Cleaner Production*, 186, 91-103, 2018.

SEVERO, E.A.; GUIMARAES, J.C.F.; DORION, E.C.H.; NODARI, C.H. Cleaner production, environmental sustainability and organizational performance: an empirical study in the Brazilian metal-mechanic industry. *Journal of Cleaner Production*, 96, 118-125, 2016.

SEVERO, E.A.; GUIMARAES, J.C.F.; DORION, E.C.H. Cleaner production and environmental management as sustainable product innovation antecedents: A survey in Brazilian industries. *Journal of Cleaner Production*, 45, 1-11, 2016.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.J. Tradução Horácio Macedo. Industrias de Processos Químicos. Rio de Janeiro, Guanabara, Koogan, 1997.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. Londres. Ed. Elsevier, 1970.

SOPHIA, A.C.; LIMA, E.C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1-17, 2018.

SPÖRL, J.M.; MASSONNE, K.; HERMANUTZ, F.; BUCHMEISER, M.R. Carbon fibers prepared from ionic liquid-derived cellulose precursors. *Materials Today Communications*, 7, 1-10, 2016.

STEFFEN, W.; RICHARDSON, K.; ROCKSTRÖM, J.; CORNELL, S.E.; FETZER, I.; BENNETT, E.M.; BIGGS, R.; WIT, C.A.; FOLKE, C.; GERTEN, D.; HEINKE, J.; MACE, G.M.; RAMANATHAN, VEERABHADRAN, V; REYERS, B.; SÖRLIN, S. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347, 192–210, 2015.

STOECKLI, H.F.; KRAEHENBUEHL, F. The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the Dubinin theory for the volume filling of micropores. *Carbon*, 19, 353-356, 1982.

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D.I.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in Southern India. *Chemosphere*, 167, 429–437, 2017.

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; YAMASHITA, N.; BALASUBRAMANIAN, V.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products, including psychoactive and illicit drugs and artificial sweeteners, in five sewage treatment plants in India. *Journal Environmental Chemical Engineering*, 3, 2882–2891, 2015.

SUMAN, D.S.; ANJANEYULU, Y. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochemistry*, 40, 165–175, 2005.

TEGEGNE, Y.T.; RAMCILOVIK-SUOMINEN, S.; FOBISSIE, K.; KANNINEN, M. Synergies among social safeguards in FLEGT and REDD + in Cameroon. *Science*, 6, 49-60, 2017.

TIAN, Y.; GAO, B.; MORALES, V.L.; CHEN, H.; WANG, Y.; LI, H. Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns. *Chemosphere*, 90, 2597–2605, 2013.

TIMMERMANN, E.O. Termodinámica de isothermas de sorción. 2003. Disponível em: <<http://materias.fi.uba.ar/6307/IsotMulticpaTratTermod-v1-2-f.pdf>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2014.

TRAN, N.H.; REINHARD, M; GIN, K.Y. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Journal of Water Research*, 133, 182-207, 2018.

TRAYNOR, N.J.; BARRATT, M.D.; FERGUSON, J.; GIBBS, N.K. Comparison of an in vitro cellular phototoxicity model against controlled clinical trials of fluoroquinolone skin phototoxicity. *Toxicology In Vitro*, 14, 275–283, 2000.

TROVÓ, A.G.; MELO, S.A.S.; NOGUEIRA, R.F.P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, 215–220, 2008.

UNEP – United Nations Environment Programme, 1989. Disponível em: <<http://www.unep.org/>>. Acesso em: 26 de Março de 2012.

UNITED NATIONS. Report of the world commission on environment development: Our Common Future. 1987. 247 f.

ÜSTÜN-PRÜSS, A.; CORVALÁN, C. How Much Disease Burden can be Prevented by Environmental Interventions?. *Epidemiology*, 18, 167-178, 2007.

WATER RESOURCE GROUP. Partnership for sustainable water resources management – Annual report, 2012. Disponível em: <<http://www.2030wrg.org/wp-content/uploads/2014/08/2030-WRG-Annual-Report-English.pdf>>. Acesso em: 20 de Junho de 2017.

WATKINSON, A.J.; MURBY, E.J.; KOLPIN, D.W.; COSTANZO, S.D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed; From wastewater to drinking water. *Science of The Total Environment*, 407, 2711-2723, 2009.

WWF - World Wide Fund For Nature. Living Planet Report: Biodiversity, biocapacity and better choices, France, 2012.

XIN, L.; SUN, Y.; FENG, J.; WANG, J.; HE, D. Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers. *Chemosphere*, 144, 855–863, 2016.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 236, 538–544, 2014.

YAN, Z.; YANG, H.; DONG, H.; MA, B.; SUN, H.; PAN, T.; JIANG, R.; ZHOU, R.; SHEN, J.; LIU, J.; LU, G. Occurrence and ecological risk assessment of organic micropollutants in the lower reaches of the Yangtze River, China: A case study of water diversion. *Environmental Pollution*, 239, 223-232, 2018.

ZACCAI, E. Over two decades in pursuit of sustainable development: influence, transformations, limits. *Environmental Development*, 1, 79–90, 2012.

ZAZOULI, M. A.; SUSANTO, H.; NASSERI, S.; ULBRICHT, M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Research*, 43, 3270-3280, 2009.

ZE-HUA, M.; NA, B.; LI, D.; WEN-BO, S. Exploring Execution of Ecological Engineering and Cleaner Production in Pharmaceutical Industry. *Energy Procedia*, 5, 679–683, 2011.

ZHANG, L.R.; WANG, Y.M.; CHEN, B.Y.; CHENG, N.N. Neurotoxicity and toxicokinetics of norfloxacin in conscious rats. *Acta Pharmacology Sinica*, 24, 605–609, 2003.

ZHANG, P.; DUAN, N.; DAN, Z.; SHI, F.; WANG, H. Na understandable and practicable cleaner production assessment model research article. *Journal of Cleaner Production*, 187, 1094-1102, 2018.

ZHANG, Y.; OU, H.; LIU, H.; KE, Y.; ZHANG, W.; LIAO, G.; WANG, D. Polyimide-based carbon nano fibers: A versatile adsorbent for highly efficient removals of

chlorophenols, dyes and antibiotics. *Journal of Colloids and Surfaces A*, 537, 92-101, 2018.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; MELIS, M.; FANELLI, R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1042-1048, 2010.