



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



BRUNA MARTINS VICENTIN

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM MEIO
AQUOSO: UTILIZAÇÃO DA PERLITA EXPANDIDA E CASCA DE
PISTACHE *IN NATURA* COMO ADSORVENTES**

DISSERTAÇÃO

**PATO BRANCO
2019**

BRUNA MARTINS VICENTIN

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM MEIO
AQUOSO: UTILIZAÇÃO DA PERLITA EXPANDIDA E CASCA DE
PISTACHE *IN NATURA* COMO ADSORVENTES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

V633e

Vicentin, Bruna Martins.

Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e a casca de pistache in natura como adsorventes / Bruna Martins Vicentin. -- 2019.

81 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.

Bibliografia: f. 76 - 81.

1. Minerais de argila. 2. Adsorção. 3. Termodinâmica. 4. Cinética química. I. Rocha, Raquel Dalla Costa da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 100

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

"Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes".

Autora

Bruna Martins Vicentin

Esta dissertação foi apresentada às 15 horas do dia 24 de setembro de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha
UTFPR/PB
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Patrícia Teixeira Marques
UTFPR/PB
Examinadora

Prof^a. Dr^a. Leila Denise Fiorentin Ferrari
UNIOESTE/TD
Examinador
(videoconferência)

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram positivamente.

À minha família que sempre me apoiou.

À Deus, por me proporcionar saúde física e mental para conseguir conciliar um mestrado acadêmico com o trabalho.

Ao Tiago, por sempre acreditar.

Aos meus colegas, professores, supervisores. Em especial pelo apoio da Gracieli Araújo, pelas contribuições da Larissa Maraschin e dos professores Rodrigo Brackmann, Cristiane Parabocz e Patrícia Marques.

À minha incrível orientadora Raquel, por mais uma vez ter paciência, me apoiar, orientar e acreditar em mim.

Ao Laboratório de Química e a Central de Análises da UTFPR – Câmpus Pato Branco.

*“When you think there's no way out
And all you see collides
Hope will in the end chase all your fears away*

*Fighting the source was not recommended
Trails of a wish were the hope to survive
Skins full ablazing, release crystal gazing
All of it led to a deeper demise*

*When you think there's no way out
And no one comprehends
Hope will show your smile again”*

Epica – Delirium

RESUMO

VICENTIN, Bruna Martins. Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache *in natura* como adsorventes. 2019. 81 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

O descarte incorreto de medicamentos tornou-se um problema ambiental, a avaliação das águas residuais mostra que há fármacos presentes. Os antibióticos são constantemente modificados para combate às bactérias e com isso alterando o meio em que é descartado. Estes são considerados complexos pois seu princípio ativo não é totalmente degradado. Avaliou-se o processo de transferência de massa para remoção do fármaco amoxicilina em solução sintética, utilizando os adsorventes casca de pistache *in natura* e perlita expandida. Estes foram caracterizados pela Determinação do ponto de carga zero (PCZ), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios X (DRX). Os ensaios de adsorção ocorreram em batelada, com variações no tempo, concentração e temperatura. As micrografias revelaram uma boa área superficial para ambos adsorventes, com diversidade de sítios. Os espectros manifestaram para a casca de pistache e para a perlita grupos funcionais possíveis para uma interação com o antibiótico. O DRX mostrou estruturas predominantemente amorfas. O PCZ evidenciou a preferência de interações para soluções com domínios aniônicos. Os ensaios de adsorção obedeceram a um tempo rápido e seguiram uma cinética de pseudo-segunda ordem para os dois adsorventes. A casca de pistache *in natura* apresentou uma isoterma modelada para Freundlich, com a termodinâmica obedecendo um padrão organizado, com reação espontânea e de caráter endotérmico de $\Delta H = 88,305 \text{ kJ mol}^{-1}$. A perlita expandida desenvolveu uma isoterma modelando para Sips, com uma termodinâmica não espontânea, organizada e de caráter endotérmico, com $\Delta H = 27,045 \text{ kJ mol}^{-1}$. A comparação da caracterização do adsorvente antes de depois do processo de adsorção revelou que para a casca de pistache houve uma quimissorção e para a perlita expandida ocorreu uma harmonia que envolveu a quimissorção e fisissorção. Ambos os adsorventes demonstraram ser eficientes nos processos de redução da concentração da amoxicilina em solução.

Palavras-chave: Argilomineral, Pistáchio, Caracterização, Fármaco, Remoção, Isoterma, Termodinâmica.

ABSTRACT

VICENTIN, Bruna Martins. Amoxicillin antibiotic removal study in aqueous medium: use of expanded perlite and fresh pistachio shell as adsorbents. 2019. 81 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Incorrect disposal of medicines has become an environmental problem, wastewater assessment shows that drugs are present. Antibiotics are constantly modified to fight bacteria and thereby changing the environment in which it is discarded. These are considered complex because their active ingredient is not completely degraded. The mass transfer process for removal of the amoxicillin drug in synthetic solution was evaluated using the fresh pistachio peel and expanded perlite adsorbents. These were characterized by Zero Charge Point Determination (PZC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The adsorption tests were performed in batch, with variations in time, concentration and temperature. The micrographs revealed a good surface area for both adsorbents, with site diversity. Spectra manifested for pistachio peel and perlite possible functional groups for an interaction with the antibiotic. XRD showed predominantly amorphous structures. The PZC evidenced the preference of interactions for solutions with anionic domains. The adsorption tests followed a fast time and followed a pseudo-second order kinetics for the two adsorbents. The fresh pistachio bark presented an isotherm modeled for Freundlich, with the thermodynamics following an organized pattern, with spontaneous and endothermic reaction of $\Delta H = 88.305 \text{ kJ mol}^{-1}$. The expanded perlite developed a modeling isotherm for Sips, with a non-spontaneous, organized, endothermic thermodynamic, with $\Delta H = 27.045 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comparison of the characterization of the adsorbent before and after the adsorption process revealed that for the pistachio bark there was a chemisorption and for the expanded perlite a harmony that involved the chemisorption and physisorption occurred. Both adsorbents have been shown to be efficient in reducing the concentration of amoxicillin in solution.

Keywords: Mineral Clay, Pistachio, Characterization, Drug, Removal, Isotherm, Thermodynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma da destinação de fármacos após sua aplicação e produção. .	16
Figura 2. Fórmula molecular da amoxicilina.	18
Figura 3. Estrutura química do anel β -lactâmico ligado ao anel tiazolidínico	18
Figura 4. Casca de pistache <i>in natura</i>	31
Figura 5. Perlita expandida com ampliação.....	34
Figura 6. Perlita expandida.....	35
Figura 7. Varredura espectral da amoxicilina	41
Figura 8. Curva de calibração da solução de amoxicilina	42
Figura 9. Ponto de carga zero para a casca de pistache <i>in natura</i>	43
Figura 10. Ponto de carga zero para a perlita expandida.....	44
Figura 11. Micrografias obtidas por MEV em ampliações de 100 μ m para a casca de pistache <i>in natura</i> : a) Sem contraste b) Com contraste	45
Figura 12. Micrografias obtidas por MEV para a perlita expandida: a) Ampliação de 200 μ m b) Ampliação de 1mm.	46
Figura 13. Difratoograma de Raio X da casca de pistache <i>in natura</i>	47
Figura 14. Difratoograma de Raio X da perlita expandida.....	48
Figura 15. FTIR para a casca de pistache <i>in natura</i>	49
Figura 16. FTIR para perlita expandida.....	51
Figura 17. Cinética de adsorção da amoxicilina para a casca de pistache <i>in natura</i>	53
Figura 18. Cinética de adsorção da amoxicilina para a perlita expandida.....	54
Figura 19. Modelagem cinética da amoxicilina para a casca de pistache <i>in natura</i> a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem	55
Figura 20. Modelagem cinética da amoxicilina para a perlita expandida a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem	56
Figura 21. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do fármaco amoxicilina em casca de pistache <i>in natura</i>	57
Figura 22. Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do fármaco amoxicilina em perlita expandida.	59
Figura 23. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC	60
Figura 24. Micrografias obtidas por MEV para a casca de pistache após adsorção .	63

Figura 25. MEV da casca de pistache ampliado em 200 μ m a) Antes da adsorção b) Após adsorção	64
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV para a perlita expandida após adsorção...	65
Figura 27. MEV da perlita expandida ampliado em 200 μ m a) Antes da adsorção b) Após adsorção	66
Figura 28. Comparação do FTIR da casca de pistache <i>in natura</i> antes e depois da adsorção.....	67
Figura 29. Ampliação da comparação do FTIR da casca de pistache <i>in natura</i> (3000-2000 cm^{-1})	68
Figura 30. Ampliação da comparação do FTIR da casca de pistache <i>in natura</i> (1450-1050 cm^{-1})	69
Figura 31. Comparação do FTIR da perlita expandida antes e depois da adsorção.	70
Figura 32. Comparação da ampliação do FTIR perlita expandida (3750-1500 cm^{-1})	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir	27
Tabela 2 - Composição elementar e algumas propriedades físico-químicas das cascas de pistache empregadas nos experimentos	32
Tabela 3 - Propriedades físico-química da perlita expandida	33
Tabela 4 - Composição química em porcentagem mássica da perlita expandida	34
Tabela 5. Atribuições dos grupos funcionais presentes na casca de pistache <i>in natura</i>	50
Tabela 6. Atribuições dos grupos funcionais presentes na perlita expandida	51
Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em casca de pistache <i>in natura</i>	55
Tabela 8. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em perlita expandida.....	56
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do fármaco amoxicilina na casca de pistache <i>in natura</i>	58
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do fármaco amoxicilina na perlita expandida.....	59
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção da solução do fármaco amoxicilina para a casca de pistache <i>in natura</i>	61
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção da solução do fármaco amoxicilina para a perlita expandida	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 DESCARTE DOS FÁRMACOS	16
3.2 AMOXICILINA.....	17
3.3 ADSORÇÃO	19
3.3.1 Tipos de Adsorção.....	20
3.3.1.1 Adsorção Física	20
3.3.1.2 Adsorção Química.....	21
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	21
3.4.1 Modelos Cinéticos.....	22
3.4.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem.....	23
3.4.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem.....	24
3.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	25
3.5.1 Isoterma de Langmuir	25
3.5.2 Isoterma de Freundlich	27
3.5.3 Isoterma de Sips	28
3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	29
3.7 MATERIAIS ADSORVENTES.....	30
3.7.1 Casca de pistache	31
3.7.2 Perlita expandida	33
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	36
4.2 MEIOS SINTÉTICOS	36
4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO	36
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	37
4.4.1 Ponto de Carga Zero	37
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37

4.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)	38
4.4.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	39
4.5.1 Cinética de adsorção e modelagem	39
4.5.2 Isoterma de adsorção	40
4.5.3 Termodinâmica de adsorção	40
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	41
5.1 DADOS DA AMOXICILINA	41
5.1.1 Determinação do comprimento de onda para solução de amoxicilina	41
5.1.2 Curva de calibração para a amoxicilina	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	42
5.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero	42
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
5.2.3 Difractometria de Raio X	47
5.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	52
5.3.1 Modelagem Cinética de Adsorção	52
5.3.2 Isotermas de Adsorção	57
5.3.3 Parâmetros Termodinâmicos	61
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES APÓS ADSORÇÃO	63
5.4.1 MEV após adsorção	63
5.4.2 FTIR após adsorção	66
6 CONCLUSÃO	73
7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS	75
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A procura por novos medicamentos, melhorias no desenvolvimento de processos e inovações fazem parte da indústria farmacêutica. Sua representação no mercado chegou a um crescimento de 12,86% entre os meses de janeiro a novembro de 2017 em comparação a 2016 com cerca de 84.256 farmácias em todo o país rentabilizando, no mesmo período, o valor de R\$ 98.259.555.239,00 (EXAME, 2018).

A condição deste crescimento e a necessidade de consumo de fármacos estão diretamente relacionadas às situações de saúde, associadas a necessidades diárias da população carecendo desde um medicamento ocasional a um contínuo. Tais demandas requerem diversificadas buscas por inovação, progresso e constantes transformações exigindo modificações conforme as exigências e necessidade da saúde e bem-estar da população, circunstâncias de mercado, legislação vigente para cada produto e principalmente pelo fator econômico (REIS et al., 2017).

Os medicamentos que se destacam em questão de consumo são os antibióticos, significando tanto um grande avanço por atingir as classes mais baixas e apresentando um potencial na economia, como revelando um aumento mundial de cerca de 65% entre os anos de 2000 e 2015. Este medicamento é utilizado para eliminar bactérias e auxiliar no tratamento de doenças, porém, com o uso excessivo e/ou inadequado, as bactérias podem se tornar resistentes, dificultando o tratamento de infecções e passando a exigir modificações para os fármacos de futuros tratamentos, potencializando o medicamento (PANORAMA FARMACÊUTICO, 2018).

Outro ponto de vista que pode ser abordado quanto ao uso de antibióticos é o descarte inadequado e a respectiva contaminação ambiental. Ao ingerir um medicamento, seu princípio ativo é utilizado pelo efeito terapêutico, sendo uma parte metabolizada pelo corpo e o restante eliminado pela urina e/ou fezes, o que assegura que uma parte, mesmo que mínima, permaneça de forma residual na água.

A concentração dos medicamentos em águas residuais está na faixa de micrograma a nanograma por litro. Estas concentrações não afetam diretamente a saúde humana, mas podem ser extremamente tóxicas para o ambiente aquático, por serem altamente resistentes à degradação e ao tratamento convencional.

Analisando a problemática dos antibióticos, buscou-se um processo que visa minimizar a concentração destes contaminantes, amenizando seu impacto ambiental aliado a um baixo custo e elevada eficiência.

O processo de adsorção é conhecido como uma operação unitária de transferência de massa, onde há um deslocamento de um soluto em fase aquosa para uma fase sólida, ou seja, para o material adsorvente (CARDOSO, 2010). Trata-se de uma alternativa amplamente empregada no tratamento de efluentes para separar diferentes contaminantes de uma forma eficiente e prática atendendo a necessidade da problemática ambiental dos fármacos.

Os materiais que podem atuar como adsorventes podem ter sua eficiência variada de acordo com as suas propriedades. As características que definem um bom adsorvente são relacionadas diretamente com suas estruturas, como sua área superficial e seus sítios ativos. Para isso, necessitam ser testados e avaliados conforme sua interação com o adsorvato.

Busca-se materiais que apresentem boas características, apresentem um baixo custo e que possam ser obtidos de um descarte e/ou reaproveitamento. Neste quesito, propõe-se o estudo do potencial de adsorção da casca de pistache *in natura* e da perlita expandida como adsorventes para verificação de sua interação e possível remoção do antibiótico amoxicilina em meio sintético.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso da casca de pistache *in natura* e da perlita expandida como possíveis adsorventes no processo de remoção do fármaco amoxicilina em meio aquoso sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a casca de pistache *in natura* e a perlita expandida utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ);
- Avaliar a casca de pistache *in natura* e a perlita expandida como adsorventes na remoção do fármaco amoxicilina em diferentes condições de temperatura, tempo e concentração;
- Estudar o equilíbrio cinético, ajustando-se os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem aos dados experimentais;
- Ajustar as curvas aos dados experimentais de adsorção para os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, como energia de Gibbs, entalpia, entropia e energia de ativação;
- Determinar os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e isotérmicos que favorecem o processo de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

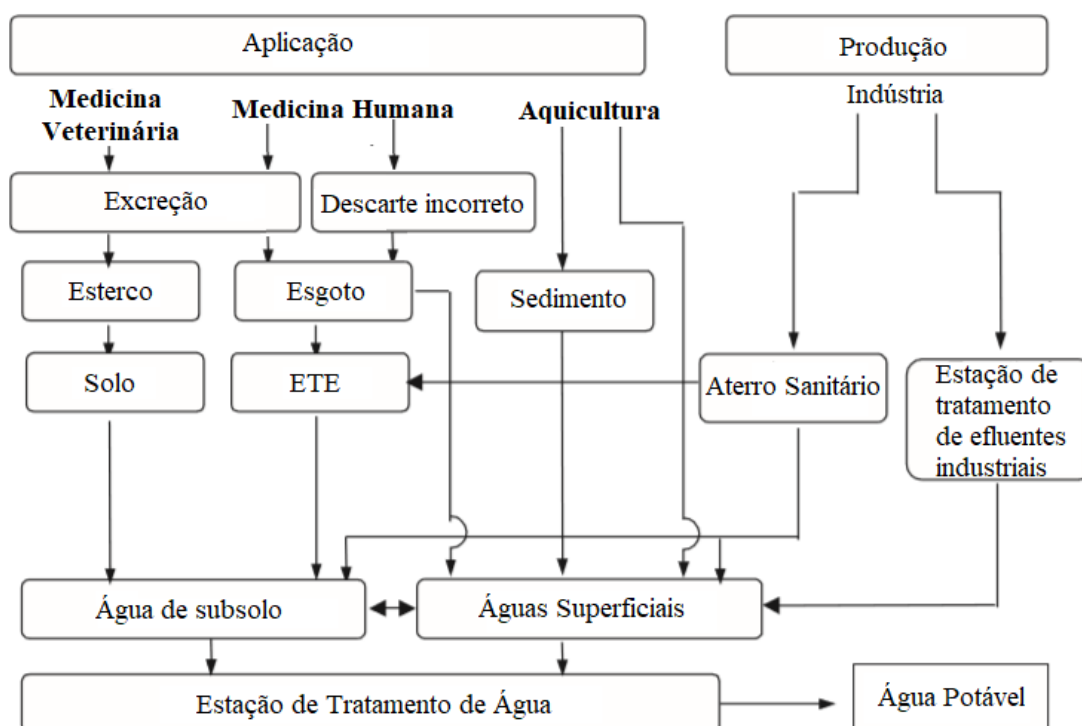
3.1 DESCARTE DOS FÁRMACOS

A produção de fármacos destina-se à melhoria da saúde humana e veterinária. Dessa forma, inúmeros compostos são produzidos e consumidos diariamente e, muitas vezes, não é realizado o monitoramento adequado da concentração para descarte.

A destinação de fármacos tornou-se uma questão muito preocupante devido à presença de substâncias que têm sido detectadas em estações de tratamento de efluentes e nas águas naturais, como o princípio ativo dos antibióticos.

O fluxograma (Figura 1) torna possível a visualização da contaminação do ambiente pelos fármacos.

Figura 1. Fluxograma da destinação de fármacos após sua aplicação e produção.



Fonte: Adaptado de Bila; Dezotti (2003).

Observa-se que estes resíduos dos fármacos chegam na água de subsolo e nas águas superficiais, que são encaminhadas para a estação de tratamento de água. Tal ocorrência, torna a concentração dos medicamentos no ambiente cada vez maior, pois se trata de um processo acumulativo que, com o passar dos anos, pode tornar a concentração agravante (BILA; DEZOTTI, 2003).

Entre os fármacos considerados os mais problemáticos em relação à contaminação do meio ambiente, destacam-se os antibióticos, que se caracterizam por exercer atividades microbianas na forma natural, sintética ou semissintética. Suas diversas aplicações contribuem para um aumento na geração de efluentes e sua problemática se dá, além do descarte incorreto e das concentrações crescentes nas estações de tratamento, na sua dificuldade de degradação, pois os antibióticos não são metabolizados e absorvidos totalmente pelo organismo, sendo este resíduo excretado pela urina ou fezes de forma inalterada ou modificada (SILVA, 2015; THUROW, 2015).

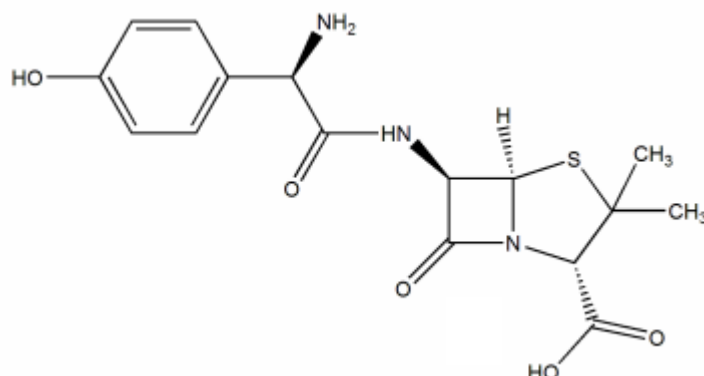
Vestígios de fármacos já estão sendo detectados no ambiente, podendo representar um perigo ecológico, fazendo com que pequenas concentrações estejam presentes nos animais e nas plantas aquáticas mostrando uma ineficiência dos tratamentos convencionais e mostrando que já há patógenos com uma resistência a este tipo de medicamento (SILVA, 2015; THUROW, 2015).

3.2 AMOXICILINA

Um dos medicamentos mais utilizados e conhecidos, é a amoxicilina, pois se trata de um fármaco de baixo custo e que gera poucos efeitos colaterais. Este pertence à classe de antibióticos β -lactâmicos que inclui a penicilina e seus derivados. Foram desenvolvidos ao combate a bactérias patogênicas por meio do aniquilamento da parede celular dos micro-organismos, assim vetando sua atuação no organismo (THUROW, 2015).

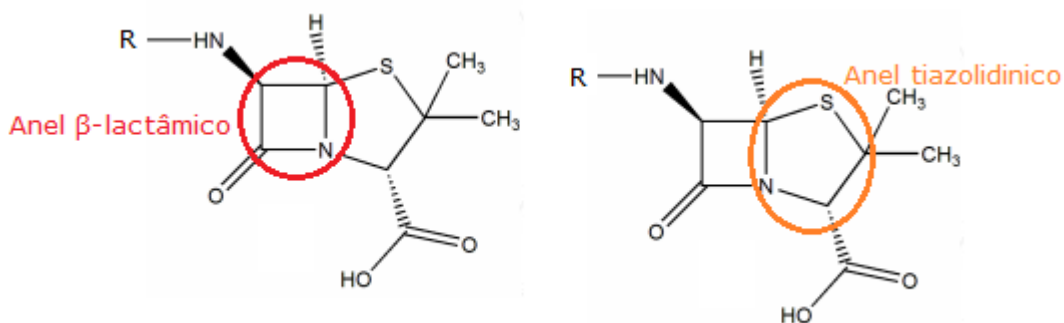
Sua fórmula química (Figura 2) é $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ e massa molar 365,38 g mol⁻¹, mostrando em sua estrutura química o anel β -lactâmicos (Figura 3) o qual confere atividade bactericida e o anel tiazolidínico que apresenta atividades antihepatotóxica, antimicrobiana, antifúngica e antiviral (DE SÁ, 2018; VASCONCELOS, 2011).

Figura 2. Fórmula molecular da amoxicilina.



Fonte: De Sá (2018); Vasconcelos (2011), adaptado.

Figura 3. Estrutura química do anel β -lactâmico ligado ao anel tiazolidínico



Fonte: De Sá (2018); Vasconcelos (2011), adaptado.

Este antibiótico apresenta três constantes de dissociação ($pK_{a1} = 2,68$, $pK_{a2} = 7,49$ e $pK_{a3} = 9,63$), sendo possível duas formas de ionização (ácido carboxílico e amino) representadas por H_2A^+ (forma catiônica), $H-A^+$ (forma zwitteriônica) e H^- (forma aniônica) e um terceiro grupo que pode ser exibido pela estrutura fenólica (BEZERRA, 2016; HOMEM, 2011).

Considerando a dissociação da amoxicilina, pode-se prever o estado de ionização da molécula de acordo com seu pH, apresentando variados estados de ionização conforme a acidez da solução, podendo ser encontrado em até quatro espécies ionizáveis diferentes (BEZERRA, 2016; HOMEM, 2011).

A amoxicilina é solúvel em água (3430 mg L^{-1} a 20°C) e a degradação dos efluentes por tratamentos convencionais é considerado como um sistema de baixa eficiência necessitando de outros tipos de tratamentos. Diversas metodologias se

aplicam ao estudo de tratamentos físico-químicos de efluentes industriais, como a cloração, oxidação por ozônio e fotocatalise heterogênea (HOMEM, 2016; VASCONCELOS, 2011).

Também são bem comuns os Processos Oxidativos Avançados (POA's) para reduzir a carga orgânica e a toxicidade da água ou o método de inativação da penicilina com hidrólise ácida ou alcalina abrindo o anel β -lactâmico pela quebra da ligação amida dando origem ao ácido penicilóico e com este subproduto auxilia na promoção da degradação do efeito antibiótico, mas a maioria implica em algum empecilho seja de custo ou acessibilidade (DE SÁ, 2018; THUROW, 2015; VASCONCELOS, 2011).

Por este motivo, busca-se obter um método eficiente e acessível, que auxilie ou complemente o tratamento tradicional para um melhor resultado para minimizar a concentração da amoxicilina no ambiente, assim diminuindo os problemas com a resistência das bactérias e suas modificações no meio.

Um processo empregado no tratamento de efluentes industriais é a adsorção uma vez que o poluente é retirado da fase aquosa e transferido para uma fase sólida, ou seja, para o material adsorvente, diminuindo então a concentração do contaminante na solução (CARDOSO, 2010).

Estudos para a remoção do fármaco amoxicilina mostram a busca por diferentes adsorventes para uma maior eficiência no processo. No trabalho de Freitas et al. (2014) utilizou-se lodo de ETA em coluna de adsorção, que apresentou remoção de até 59% de amoxicilina do meio aquoso. As utilizações de carvão ativado como adsorvente de diferentes resíduos também demonstraram bons resultados, minimizando a concentração do meio, como no trabalho de Schultz (2012), que utilizou resíduos agroindustriais e Santos et al. (2017), que empregou o uso do endocarpo do coco-da-baía.

3.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de transferência de massa que se baseia na capacidade de sólidos (denominados adsorventes ou adsorbentes) em receber a transferência de um constituinte de um determinado fluido (adsorvato ou adsorbato),

podendo de alguma forma separar os elementos presentes (NASCIMENTO et al., 2011).

As interações que podem estar presentes incluem as forças de Van der Waals (interação ou repulsão), dipolo, interações eletrostáticas e vários fatores que estão diretamente relacionados à superfície do que receberá a massa, no caso, o adsorvente (SOTILES, 2017).

A porosidade, superfície específica, volume específico e os grupos funcionais presentes determinam a capacidade e taxa de adsorção desta transferência de massa, isto é, a superfície pode se tornar mais favorável ao processo, necessitando de forma física ou química que as moléculas da solução se encaixem no sólido estudado. Há outros fatores que podem influenciar o processo de adsorção, tais como a natureza do adsorvente (polaridade), solubilidade, acidez, basicidade e as condições de ensaios que englobam a temperatura e pH (NASCIMENTO et al., 2011; RUTHVEN, 1984; SOTILES, 2017).

3.3.1 Tipos de Adsorção

A adsorção pode ser definida de acordo com sua intensidade, variando com as propriedades das forças envolvidas, podendo ser classificada em adsorção física e adsorção química (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.1.1 Adsorção Física

A classificação deste tipo de adsorção se avalia pela interação do adsorvente com o adsorvato que se comporta de modo superficial podendo ser relacionado com as forças de Van der Waals. Este tipo de interação física é considerado muitas vezes rápida, mas em função de um meio poroso há a possibilidade de se tornar lenta, reversível, com interações intermoleculares enfraquecidas devido à ação das forças de atração do adsorvente com o adsorvato. O calor de fisiossorção é geralmente baixo e equiparado com a energia de vaporização do adsorvato (abaixo de 10 kcal mol^{-1}), fazendo com que um aumento da temperatura possa reduzir consideravelmente a massa adsorvida. Na fisiossorção, mantêm-se a essência do

adsorvente, pois não há formação e nem quebra das ligações químicas, agindo superficialmente e possibilitando atingir diversos níveis de camadas (multicamadas) (CASTELLAN, 1986; NASCIMENTO et al., 2014; SOTILES, 2017).

3.3.1.2 Adsorção Química

A adsorção química se trata de uma maneira mais específica de interação entre as moléculas que é definida pelos seus sítios ativos, onde há modificação com a quebra e/ou formação de ligações químicas podendo ocorrer troca ou partilha de elétrons, formando uma ligação iônica ou covalente, alterando a estrutura da molécula adsorvida. Pode ser considerada lenta e irreversível, favorecendo a adsorção em monocamadas. Na quimissorção o calor de adsorção é equiparado ao calor de reação, atingindo mais de 20 kcal mol⁻¹. Sua velocidade depende da energia de ativação, isto é, se for muito baixa ou nula há uma tendência de adsorção rápida e pode ser lenta se houver uma elevada energia de ativação (NASCIMENTO et al., 2014; SOTILES, 2017).

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética exhibe o tempo de um processo, mostrando a taxa de remoção do adsorvato neste intervalo. Pode haver a transferência de massa de um ou de vários componentes da solução, sendo estas partículas deslocadas para o adsorvente. Este, receberá por meio de depósitos em seus poros de forma superficial ou até mesmo em seu interior, acarretando em diversas maneiras como a transferência de massa externa, a difusão do poro e difusão de superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

A diversidade dos adsorventes faz com que haja uma variedade nas propriedades com o adsorvato, tornando cada um específico em relação ao processo mostrando suas particularidades em relação à interação partícula com os mecanismos de difusão empregados na estrutura da molécula. Para cada caso há um tipo de resistência para esta transferência de massa que pode modificar a rota do mecanismo de adsorção mantendo a cinética do processo principalmente difusional,

representadas pelas seguintes sequências (ATKINS, 1995; NASCIMENTO et al., 2014):

- Transferência para os poros do adsorvente, determinada pelo transporte por difusão que se aloja ao redor da superfície do adsorvente por meio da camada limite;
- Difusão externa: transferência de massa externa permitindo que as moléculas da solução se depositem na superfície externa do adsorvente, avolumando a partícula formando uma camada de fluido. Esta etapa pode ser afetada inicialmente pela concentração da solução (adsorvato) e pela agitação as quais interferem diretamente no aumento da difusão das partículas em um primeiro estágio.
- Difusão interna: considerada como um segundo estágio que pode determinar o tipo de adsorvente em relação à adsorção, mostrando se há um contato nos microporos. Nesta etapa, o pH, temperatura, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho da partícula e dimensão dos poros afetam diretamente a velocidade em que ocorre a transferência de massa;
- Transferência a um sítio disponível: adsorção física, química, troca iônica, precipitação, complexação.

A importância em entender a cinética de adsorção é poder descrever as interações do tempo necessárias para remover certos tipos de contaminantes, verificar a quantidade adsorvida e observar as características do adsorvato. Para isto, são utilizados modelos lineares para descrever o comportamento e examinar a eficiência de interação (HO e MCKAY, 1999).

3.4.1 Modelos Cinéticos

O tempo de contato indica o comportamento cinético presente entre o adsorvente e o adsorvato, apresentando um parâmetro importante para o processo que definirá a interação mínima e máxima de adsorção, sendo representado por diversos modelos cinéticos os quais são estudados para descrever os dados experimentais, porém os que são mais frequentemente utilizados são os modelos

cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO et al., 2014; SOTILES, 2017).

3.4.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Trata-se do modelo conceitual em que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, isto é, a adsorção ocorre pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente pelo tempo de contato entre ambos, que muitas vezes pode se tratar de um processo lento (AKSU, 2001; COELHO et al., 2014; ZEFERINO et al., 2013).

A análise simplificada da cinética de adsorção foi proposta pela equação de Lagergren, em 1898, de pseudo-primeira ordem, para verificar a capacidade de adsorção de um sólido (Equação 1) (HO E MACKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t) \quad (1)$$

Considerando k : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

A equação foi integrada com as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ levando a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (2)$$

Sendo que o valor de k poderá ser determinado plotando-se um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

A equação, também pode ser escrita em base logaritmo:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k}{2,303}\right) t \quad (3)$$

Sendo que o valor de k poderá ser determinado plotando-se um gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

3.4.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem conceitua que a ocupação do adsorvente é proporcional ao quadrado de sítios ativos disponíveis, assim o processo pode ser caracterizado como natureza química, que pode envolver forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, também mantendo comportamento cinético em toda a faixa de tempo (HO E MCKAY, 1999; SOTILES, 2017).

Segundo Ho e McKay (1999), a Equação 4 pode definir o modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Considerando k a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação para as condições de contorno: $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k t \quad (5)$$

Linearizando-se a equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

A cinética de pseudo-segunda ordem poderá ser aplicada por meio da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

O modelo cinético se torna aplicável quando em sua plotagem, seu coeficiente linear fica em torno de 1.

3.5 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Determina-se uma isoterma pela relação entre a quantidade de soluto adsorvido em relação à concentração inicial destas soluções já conhecidas em de uma determinada temperatura. Quando atingido o equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto (na solução em equilíbrio) e a capacidade de adsorção do adsorvente (por unidade de massa) (NASCIMENTO et al, 2014).

Com o objetivo de otimizar o experimento e criar condições mais favoráveis ao processo, utilizam-se as isotermas para uma correlação mais adequada para uma curva de equilíbrio. Uma apresentação e interpretação exata dos dados auxilia na determinação dos parâmetros de adsorção e na descrição do comportamento do processo (MARÍN, 2014).

Diversos modelos são utilizados para demonstrar a interação do equilíbrio de adsorção para descrever seu comportamento no processo, como a de Langmuir, Freundlich e Sips.

3.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais usuais para representar o processo de adsorção. Tal modelo apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula (NASCIMENTO et al., 2014).

Quando o sistema atinge o equilíbrio, a taxa com que ocorre a adsorção das moléculas ou íons se mantém constante, fazendo com que a velocidade da transferência de massa se torne constante. Isto pode ser aplicado também para a dessorção, pois, para os dois processos, no equilíbrio, as taxas de velocidade podem ser iguais.

Considerando-se que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato no líquido (C_e) e admitindo-se que a cobertura da superfície se dá de forma molecular, ou seja, por monocamada, a capacidade máxima será de $\theta = 1$. Assumindo a Equação 7.

$$\text{Taxa de adsorção: } k_1 C_e (1 - \theta) \quad (7)$$

Expressando: θ : a fração da superfície coberta; $(1 - \theta)$: a fração de sítios da superfície do adsorvente que está vazia; k_1 : constante para adsorção ($L \text{ mg}^{-1}$).

De modo semelhante, aplica-se para a taxa de dessorção a Equação 8:

$$\text{Taxa de dessorção: } k_2 \theta \quad (8)$$

Considerando: k_2 : constante para dessorção ($L \text{ mg}^{-1}$).

Igualam-se as duas equações, pois estão em equilíbrio e adota-se como

$K_L = \frac{k_1}{k_2}$, obtendo a Equação 9:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Quando q e θ são proporcionais, é optado a escolha de q (q : quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente), mostrado pela equação 10.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Assim, a proporção $q/q_{\text{máx}}$ representa a fração da superfície coberta θ , concluindo que quando há uma cobertura completa tem-se $q = q_{\text{máx}}$, com todos os sítios ocupados.

O ajuste linear permite a construção do gráfico de $1/q$ em função de $1/C_e$, conforme a Equação 11.

$$\frac{1}{q} = \frac{q}{q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{máx}} C_e} \quad (11)$$

A equação rearranjada mostra a usual equação de Langmuir (Equação 12):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K} \quad (12)$$

Considerando: q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{máx}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L: constante de interação adsorvato e adsorvente (L mg⁻¹); C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

Para se poder prever a adsorção da isoterma de Langmuir, utiliza-se um parâmetro de equilíbrio apresentado pela Equação 13.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_H} \quad (13)$$

Considerando: C_H: Concentração inicial do soluto mais alta (mg L⁻¹).

Assim, as particularidades da isoterma de Langmuir podem ser explicadas por meio de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L, possibilitando as interpretações conforme o valor obtido, conforme a Tabela 1 (NASCIMENTO et al., 2014):

Tabela 1 - Classificação do parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir.

Fator de Separação R _L	Classificação Isotermas
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

Fonte: Nascimento et al. (2014), adaptado.

3.5.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich propôs uma relação entre o material adsorvido e a concentração do material na solução, ou seja, representou por unidade de área ou massa com a pressão ou concentração. Aplica-se a sistemas não ideais, superfície heterogêneas e adsorção em multicamadas uma vez que sua distribuição é apresentada de maneira exponencial (Equação 14) (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

Podendo ser linearizada, inserindo o logaritmo de cada lado, conforme a Equação 15:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Em que: q: quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Assim, por meio de regressão linear, encontra-se os parâmetros K_F e $1/n$ e plota-se um gráfico de $\log q$ em função de $\log C_e$.

Para o modelo de Freundlich, uma adsorção que tende a ser favorável quando obedece um parâmetro de n entre 1 a 10. A interação se torna mais forte à medida do aumento do valor de n , isto é, quanto menor o valor de $1/n$. Para um valor maior de $1/n$, há um indicativo de uma afinidade entre a interação, sugerindo uma forte atração intermolecular. Já quando o valor de $1/n$ for igual a 1, ocorrerá linearidade, indicando que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

3.5.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips representa a combinação de duas isotermas: a de Freundlich e Langmuir.

As interações desta isoterma demonstram que em baixas concentrações de adsorvato segue-se a isoterma de Freundlich, já em altas concentrações a adsorção ocorre em monocamadas, de acordo com o modelo de Langmuir. Na isoterma de Sips, considera-se a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas, permitindo a observação de seu comportamento em diversas faixas de concentração (CAYLLAHUA, 2008; ILLI, 2016).

Pode-se representar a isoterma de Sips pela Equação 16 (CAYLLAHUA, 2008; ILLI, 2016):

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (16)$$

Em que o K_S representa a constante de Sips ($L \text{ mg}^{-1}$); $q_{\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); q_e : quantidade de adsorbato contido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e n : parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema.

Destaca-se que quando n for 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir e para Freundlich, quando os parâmetros C_e ou K_S se aproximarem de 0 (CAYLLAHUA, 2008).

3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica estuda as variações energéticas e as transformações físicas, caracterizando o estado de movimento, tendo assim, uma ampla aplicação na adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Na termodinâmica da adsorção, há uma distribuição entre o adsorvato e adsorvente envolvendo um equilíbrio de fases. Panoramas distintos são considerados no equilíbrio de adsorção, como a consideração do adsorvente/adsorvato possuir uma única fase, tendo propriedades de uma solução. Já o outro consiste dessa interação não depender da temperatura e pressão e da concentração das moléculas adsorvidas, sendo o adsorvente considerado inerte (MARÍN, 2015).

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma grandeza termodinâmica que pode ser definida como a diferença entre variação de entalpia (ΔH) e a temperatura (T) vezes a variação de entropia (ΔS) em uma reação (Equação 17 e 18).

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} + T \Delta S_{\text{ads}} \quad (17)$$

$$\Delta G = - R T \ln K \quad (18)$$

Considerando: K : constante de equilíbrio termodinâmico ($L \text{ g}^{-1}$); R : constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T : temperatura (Kelvin).

A espontaneidade pode ser empregada com o seguinte critério: $\Delta G < 0$ sendo um sistema espontâneo, indicando um rompimento e formação de ligações quando

ΔH maior que 40 kJ mol^{-1} , classificada como adsorção química e $\Delta G > 0$ considera-se um sistema não espontâneo, assumindo a entalpia menor que 25 kJ mol^{-1} um processo físico, não podendo prever o tempo necessário para cada reação ocorrer. Em geral, na adsorção, as forças atrativas agem de modo com que haja um recobrimento da superfície, assim liberando energia (NASCIMENTO et al., 2014).

Utilizando a equação de Van 't Hoff, pode-se calcular a variação da entalpia e entropia por meio de um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ (Equação 19).

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (19)$$

Sendo K : a constante de equilíbrio em determinadas temperaturas, obtida por meio da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção (L g^{-1}).

Segundo Mahmoodi et al. (2011), a dependência da temperatura dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção pode ser calculada pela Equação 20:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

Considerando: k : constante de velocidade do processo de adsorção (L g^{-1}); A : constante de Arrhenius; T : temperatura da solução (K); E_a : energia de ativação (kJ mol^{-1}); R : constante dos gases ideais ($0,0083 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Plotando-se um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ da Equação 20, obtém-se a energia de ativação da reação de adsorção, E_a .

3.7 MATERIAIS ADSORVENTES

No processo de transferência de massas, verifica-se a habilidade de certas substâncias em se concentrar na superfície de determinados materiais para a verificação de separação desses componentes (NASCIMENTO et al., 2014).

Neste estudo, avaliou-se a capacidade de adsorção da casca de pistache *in natura* e da perlita expandida.

3.7.1 Casca de pistache

O pistache pertence à família das Anacardiáceas e seu nome científico é *Pistacia vera* L., conhecido como a popular noz de árvore. Diversas espécies do gênero são designadas como pistache, porém, apenas o *P. vera* atinge um tamanho considerável para ser comestível (KASHANINEJAD, 2006).

Sua semente ou amêndoa é coberta com uma casca grossa e dura (Figura 4) que pode ser aberta parcialmente ou totalmente. Sua comercialização geralmente envolve a casca para uma proteção, mas no seu processo de industrialização, a casca é inicialmente descartada (KASHANINEJAD, 2006).

Figura 4. Casca de pistache *in natura*.



Fonte: Própria.

Alguns estudos já utilizam a casca de pistache na forma *in natura* e/ou carvão ativado como potenciais adsorventes para diferentes resíduos, como os apresentados por:

- Lua, A. C. e Yang, T. (2008). Intitulado: *Theoretical Analysis and Experimental Study on SO₂ Adsorption onto Pistachio-nut-shell Activated Carbon*;
- Bazrafshan et al. (2012). Intitulado: *Phenol Removal From Aqueous Solutions Using Pistachio-Nut Shell Ash As A Low Cost Adsorbent*;

- Foo, K. Y. e Hameed, B. H. (2013). Intitulado: *Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Pistachio Nut Shells Via Microwave-Induced Chemical Activation*;
- Yetilmezsoy, K. e Demirel S. (2012). Intitulado: *Artificial Neural Network (ANN) Approach For Modeling Of Pb(II) Adsorption From Aqueous Solution By Antep Pistachio (Pistacia Vera L.) Shells*.

Verificando os trabalhos sobre o estudo da casca de pistache no processo de adsorção, observa-se sua competência frente à eficiência como receptora de massa, mostrando ser um potencial adsorvente para diversos tipos de adsorvatos.

Suas características podem ser apresentadas, segundo Yetilmezsoy; Demirel (2008), pela Tabela 2:

Tabela 2 - Composição elementar e algumas propriedades físico-químicas das cascas de pistache empregadas nos experimentos.

COMPONENTE	VALOR
Composição elementar (% em peso)	
Cinza	0,2
Carbono	47,83
Hidrogênio	5,32
Nitrogênio	0,34
Enxofre total	0,19
Oxigênio (determinado por diferença)	41,9
Propriedade físico-química	
Densidade real (kg m ⁻³)	770
Cor natural	Bege
Área de superfície (m ² g ⁻¹)	0,41

Fonte: Yetilmezsoy; Demirel, 2008. Adaptado.

Alguns fatores são relevantes para o processo de adsorção, pois podem ser consideradas como propriedades favoráveis para a adsorção como, por exemplo, a porosidade, taxa significativa de celulose, biodegradabilidade.

No trabalho de Costa et al. (2016) é definido a composição química da casca de pistache, representando em média 42% de celulose e 22 % de lignina, mostrando que para a casca de pistache pode-se esperar um resultado positivo em relação ao adsorvente.

Observando a casca de pistache como um resíduo industrial, buscou-se uma alternativa de reaproveitamento. Considerando os estudos que utilizaram a casca *in natura* para processos de adsorção, aplicou-se os testes para efluente sintético do fármaco amoxicilina.

3.7.2 Perlita expandida

Considerada uma rocha vulcânica, a perlita é formada essencialmente por alumínio e silicatos. Sua forma mostra inúmeros poros com a característica principal de expandir entre 760 a 1090°C, de maneira que a água contida em seu interior evapora formando bolhas de ar fechadas e conectadas umas nas outras. Tais modificações permitem ótimas propriedades físicas, apresentando ser um silicato de alumínio amorfo, com baixa densidade, pH neutro, retenção iônica desprezível e coloração branca acinzentada (BELARMINO, 2012; OLIVEIRA, 2016; SANTOS, 2011; DA SILVA FILHO, 2017). A Tabela 3, apresenta as propriedades da perlita expandida e a Tabela 4 sua composição química.

Tabela 3 - Propriedades físico-química da perlita expandida.

Estado físico:	Sólido
Forma:	Pó/ Granulado
Cor:	Branco
Odor:	Inodoro
pH:	Neutro (5,0 a 7,5)
Ponto de fusão:	1200 - 1300°C
Densidade:	40 a 400 Kg m ⁻³
Solubilidade:	Ácido hidrófluorídrico

Fonte: FISPQ (Ficha de informação e segurança de Produtos Químicos).

Tabela 4 - Composição química em porcentagem mássica da perlita expandida.

Composição Química: % média	
Óxido de Silício	75,00
Óxido de Alumínio	14,00
Óxido de Potássio	4,60
Óxido de Sódio	2,90
Óxido de Cálcio	0,44
Óxido de Ferro	0,33
Óxido de Magnésio	0,04

Fonte: FISPQ (Ficha de informação e segurança de Produtos Químicos).

A perlita expandida (Figura 5 e Figura 6) é considerada quimicamente inerte no ambiente e vem sendo objeto de estudo como adsorvente alternativo para remoção de diversos contaminantes. Mostrada nos trabalhos de Belarmino (2012) que utiliza para adsorção de metais, Oliveira (2016) que avalia a adsorção de ortofenantrolina e Santos (2011) que verifica o processo de transferência de massa de soluções aquosas contendo Mn (II) e Zn (II).

Figura 5. Perlita expandida com ampliação.



Fonte: Própria.

Examinando a perlita expandida como um potencial adsorvente, tendo um baixo custo e por ser de fácil obtenção, avaliou-se seu potencial para remoção do fármaco amoxicilina, neste trabalho.

Figura 6. Perlita expandida.



Fonte: Própria.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Obteve-se o pistache comercialmente, lavando a casca em água corrente, água destilada e secando em estufa na temperatura de 55 ± 1 °C, até peso constante. As cascas foram quebradas para um melhor manuseio, sem granulometria definida.

Obteve-se a perlita comercialmente (doadada pela Empresa Imerys), na sua forma já expandida.

4.2 MEIOS SINTÉTICOS

Adquiriu-se o fármaco amoxicilina comercialmente, puro, na forma de princípio ativo, mediante apresentação da documentação para pesquisa científica na região de Pato Branco, Paraná.

A solução sintética para de amoxicilina foi preparada pela dissolução em água destilada a partir de uma solução estoque de 50 mg L^{-1} .

4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

O comprimento de onda de absorção máxima da amoxicilina foi determinado por meio de uma varredura ao longo da faixa espectral por espectroscopia no UV/Vis (200-800 nm) com o auxílio do espectrofotômetro (Modelo: *Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*). Após a determinação do comprimento de onda, foi verificada e desenvolvida a curva de calibração para a solução de amoxicilina, na faixa de concentração de 5 a 50 mg L^{-1} , em pH 4.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.4.1 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) indica o valor de pH em que a carga esteja totalmente nula, ou seja, determina o ponto isoelétrico correspondendo a igualdade de cargas positivas e negativas, demonstrando neutralização intramolecular. Quando o pH da solução é menor do que o valor encontrado do pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície ficará carregada positivamente e a adsorção de ânions é favorecida, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície ficará carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. A avaliação destes parâmetros permite prever a interação do adsorvato e adsorvente em relação ao pH da solução, apresentando, muitas vezes uma maneira mais eficiente para ocorrer o processo de adsorção (SOTILES, 2017; NOH; SCHWARZ, 1990).

A determinação do pH_{PCZ} foi obtida utilizando soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹ para ajuste do pH, obtendo-se soluções com o pH 2 à 13. As quantidades sólidas para cada adsorvente foram de 0,3 g para cada solução. Os ensaios foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer com 100 mL de solução, sob agitação constante de 100 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. Após o tempo determinado houve a leitura do pH final da solução utilizando um pHmetro digital (Modelo: *Tecnopon mPA 210 V7.1*) (DE FREITAS; DE FREITAS CÂMARA; FREIRE, 2015).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio do MEV foi possível comparar as características morfológicas da superfície antes e depois do processo de adsorção. A análise do MEV (Modelo: *Hitachi 3000*) consiste na emissão de feixes de elétrons que interagem com os átomos da amostra. Com esta interação, são produzidas partículas e radiação, formando uma imagem ampliada da amostra (MIRANDA, 2004). Com esta técnica, pode ser possível

observar os sítios em que houve a ocupação do adsorvato e compará-los a estrutura inicial. Aplicou-se ampliações de 1mm a 100 μ m.

4.4.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A difração se baseia na passagem de uma onda pela borda de uma barreira ou através de uma abertura que por meio da interferência surge quando existe um objeto no caminho. A radiação X (Modelo: *Rigaku Mini flex 600*) é uma forma de radiação eletromagnética que são gerados a partir da aceleração de elétrons fazendo com que o feixe atinja velocidades muito altas colidindo com o alvo metálico. Nesta análise, há uma pulverização que se espalha sobre uma placa plana a qual é exposta a um feixe monocromático de raios X, revelando a existência de uma possível estrutura cristalina. O movimento do detector é registrado em diferentes ângulos e os resultados obtidos são comparados a uma base de dados (ATKINS, 2012). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varredura de 2θ 3-90°, passo de 0,05°, sendo 1 segundos por passo.

4.4.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Obtido por frequências de vibração correspondentes aos níveis de energia da molécula, identificou-se grupos funcionais com base em um banco de dados (ATKINS; JONES, 2012). Também foi realizado nos adsorventes antes e depois do processo de adsorção, com o intuito de determinar quais grupos funcionais da superfície participam do processo. A técnica de FTIR (Modelo: *Perkin Elmer Frontier*) mostra as regiões de vibração, as modificações e o deslocamento do espectro das amostras comparando sua estrutura antes e depois do processo de adsorção. A análise foi obtida no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (99mg:1mg).

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios para avaliação do processo de adsorção foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer contendo 50 mL da solução com concentração de 50 mg L⁻¹ de solução e 0,5 g de adsorvente, sob agitação constante (150 rpm) em Incubadora de Bancada com temperatura de 28 ± 1 °C em 24 horas.

A quantidade de amoxicilina adsorvida e a porcentagem de remoção dos dois adsorventes foram determinadas, após filtração e centrifugação, pela diferença entre a concentração inicial e a concentração em equilíbrio no sobrenadante, determinado por leituras de varredura espectroscópicas UV-visível.

Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção da amoxicilina utilizou-se as equações 21 e 22:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (21)$$

$$\%Rem = (C_i - C_e) \frac{100}{C_i} \quad (22)$$

Sendo: Q_e: quantidade de amoxicilina adsorvida por massa de adsorvente (mg g⁻¹); C_i: concentração inicial da amoxicilina (mg L⁻¹); C_e: concentração de equilíbrio da amoxicilina (mg L⁻¹); V: volume da solução de amoxicilina usada (L); W: massa de adsorvente (g).

4.5.1 Cinética de adsorção e modelagem

Foram feitos ensaios cinéticos em frascos de Erlenmeyers com 250 mL de capacidade com um volume de amoxicilina de 50 mL e massa de adsorvente de 0,5 g. Preparou-se uma solução padrão de concentração inicial de 50 mg L⁻¹ e avaliou a adsorção por um período de 120 minutos. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração da solução remanescente. Todos os ensaios cinéticos foram realizados em triplicata e as amostras foram filtradas e centrifugadas antes da leitura.

A cinética dos processos de adsorção da amoxicilina foi modelada utilizando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com o tempo de contato estabelecido em 120 min.

4.5.2 Isoterma de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção da amoxicilina para os dois adsorventes utilizou-se diferentes concentrações iniciais (5 à 50 mg L⁻¹), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (0,5 g) a 150 rpm à temperatura de 28 ± 1 °C. Nos dados experimentais da adsorção foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, Para a perlita expandida aplicou-se a isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips.

4.5.3 Termodinâmica de adsorção

Estudou-se diferentes faixas de temperaturas (25 à 50°C) para a solução sintética de amoxicilina, e foram utilizadas diferentes concentrações (5 à 50 mg L⁻¹), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (0,5 g) a 150 rpm. A avaliação consistiu em verificar a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia e energia de ativação, assim compreendendo o caminho do processo envolvido.

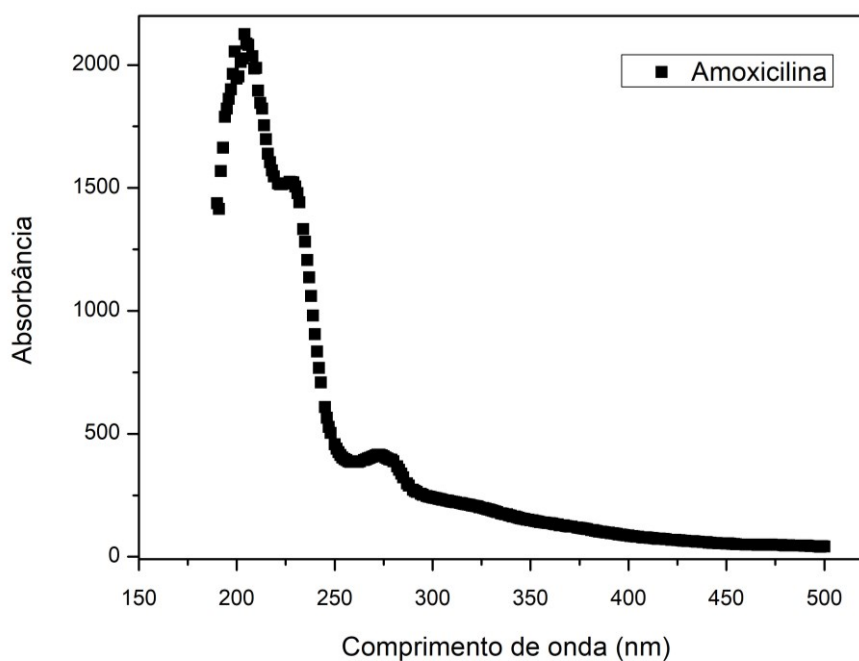
5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 DADOS DA AMOXICILINA

5.1.1 Determinação do comprimento de onda para solução de amoxicilina

A determinação do comprimento de onda da amoxicilina gerou-se a partir de uma varredura ao longo da faixa espectral (Figura 7) por espectroscopia no UV/Vis.

Figura 7. Varredura espectral da amoxicilina.



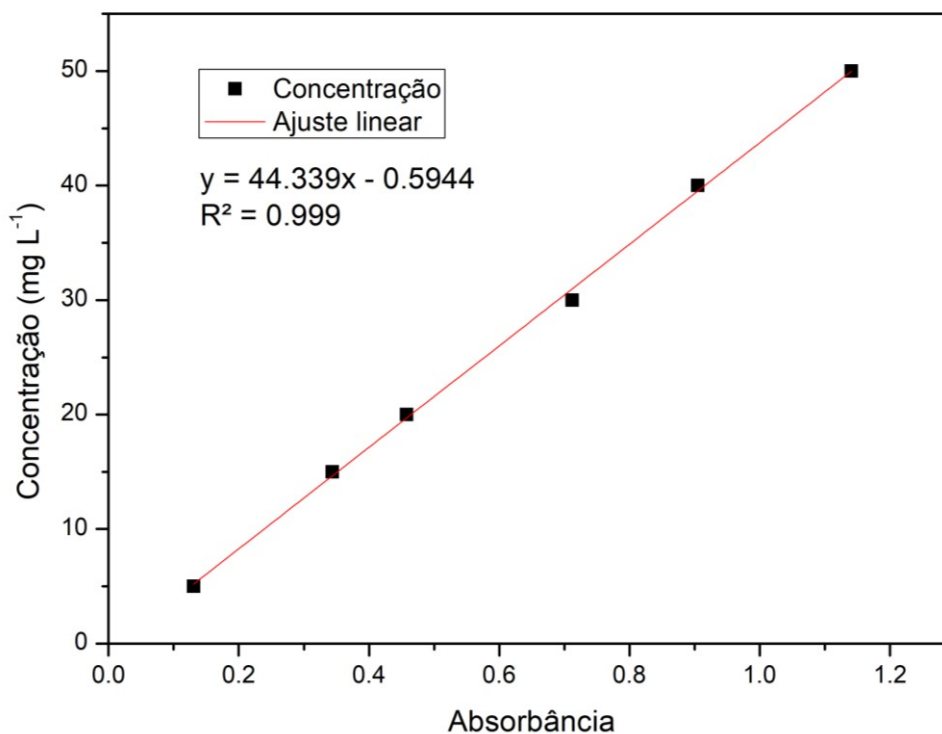
Entre a faixa 200 e 800nm, observou-se a ocorrência de um pico máximo em 223 nm, isto é, onde ocorreu a máxima absorção do composto nesta faixa espectral.

Para Dolfini et al. (2018), mostra-se uma máxima absorção de amoxicilina em 229 nm, valor que encontra-se bem próximo ao encontrado.

5.1.2 Curva de calibração para a amoxicilina

Após a determinação do comprimento de onda, realizou-se a curva de calibração para a solução de amoxicilina (Figura 8).

Figura 8. Curva de calibração da solução de amoxicilina.



Pode-se verificar a relação da concentração de amoxicilina e da absorbância, a qual apresentou uma linearidade satisfatória, obtendo-se um coeficiente de determinação de 0,999 para a solução de amoxicilina.

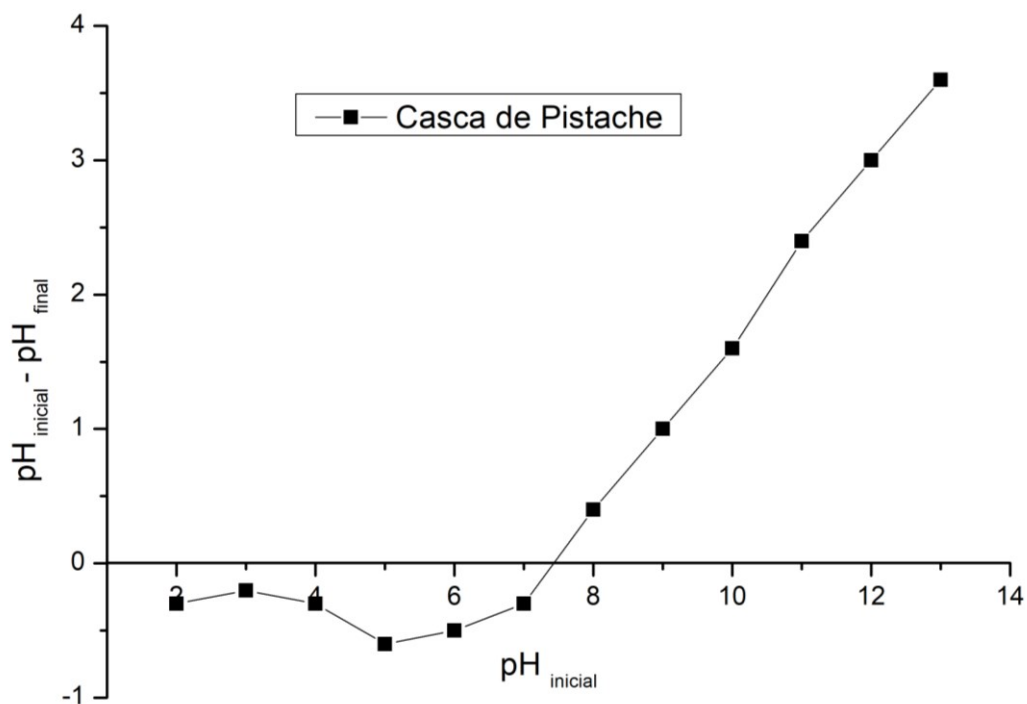
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero

Determinado pela interação do adsorvente com diferentes faixas de pH, o ponto de carga zero corresponde o apontamento de onde a carga total da superfície é nula, ou seja, no ponto em que se cruza o eixo x.

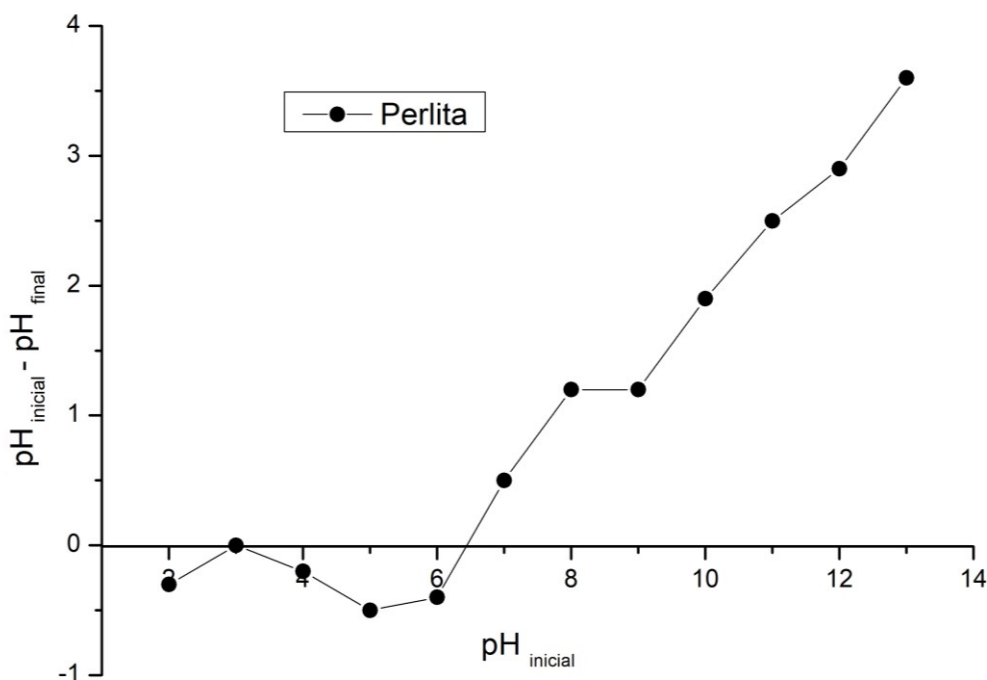
Para a casca de pistache *in natura*, o pH_{PCZ} obtido foi de 7,44 (Figura 9). Já para a perlita expandida, o pH_{PCZ} obtido foi de 6,46 (Figura 10). Estes pontos correspondentes aos pontos isoelétricos para cada adsorvente, demonstrando uma neutralização intramolecular.

Figura 9. Ponto de carga zero para a casca de pistache *in natura*.



As diferenças obtidas no ponto de carga zero, baseiam-se na metodologia aplicada, tipo de solução, condição das amostras e outras variáveis que podem influenciar no resultado final. No trabalho de Benerjee et al. (2018), a metodologia do ponto de carga zero para a casca de pistache consistiu na utilização do nitrato de potássio, obtendo um PCZ de 5,34. Já no estudo de Moussavi e Khosravi (2010), utilizou-se a casca de pistache verde de uma fazenda do Irã, a qual demonstrou um ponto de carga zero de 4,9.

Figura 10. Ponto de carga zero para a perlita expandida.



Considerando a composição da perlita expandida, Alkan (2005) confirma que há presença de grupos silanóis, e eles são diretamente influenciados pelo pH. Os íons H^+ são considerados cátions que podem ser trocados pelos grupos Si-OH e Al-OH, que em sua consideração, mostra que o impacto na carga superficial é negativo para soluções básicas e positivos para soluções ácidas.

Por meio do valor do ponto determinado, pode-se caracterizar a superfície de cada adsorvente com o seu respectivo valor de pH, verificando cargas positivas ou negativas.

Para pontos inferiores a 7,44 para casca de pistache e 6,46 para a perlita, há um favorecimento da adsorção por domínios aniônicos, sendo estes carregados positivamente. Assim, o pH superior a estes pontos correspondem a cargas negativas e conseqüentemente prevalecendo adsorção por substâncias catiônicas.

Observa-se que os pontos são bem próximos, podendo gerar uma similaridade no processo de adsorção para os dois adsorventes.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

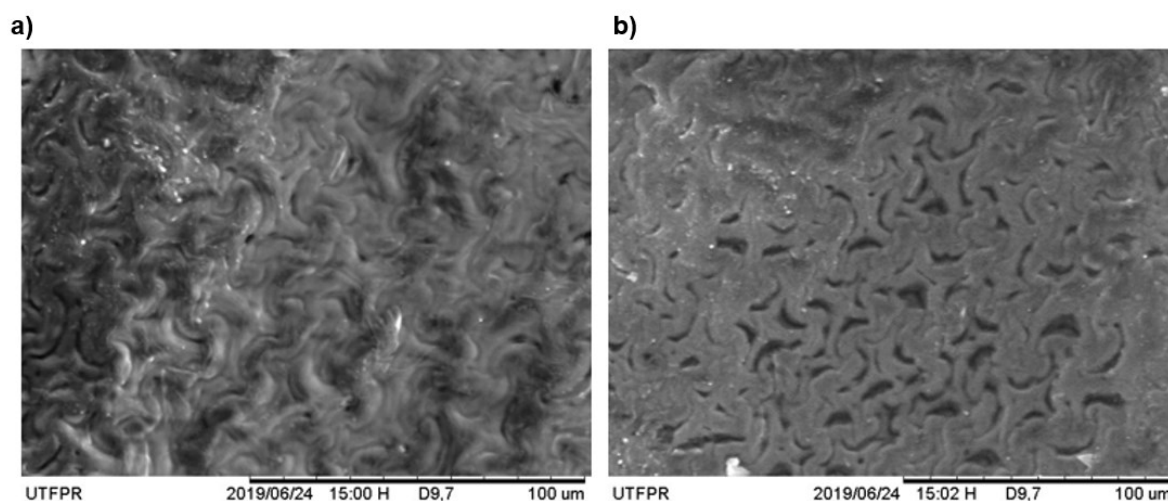
As micrografias obtidas representam as características morfológicas de cada amostra. Mediante tais imagens, é possível observar toda a estrutura do adsorvente, podendo comprovar a existência de porosidade para ambos.

Observa-se para a casca de pistache *in natura* (Figura 11) um formato ondulado, entrelaçado, formando um padrão irregular de texturas com cavidades leves.

As imagens foram ampliadas 1000 vezes (100 μm), sendo possível observar seus sítios. A diferença das figuras a e b baseiam-se somente no contraste aplicado, permitindo a visualização de poros fechados não profundos que obedecem a diversas geometrias.

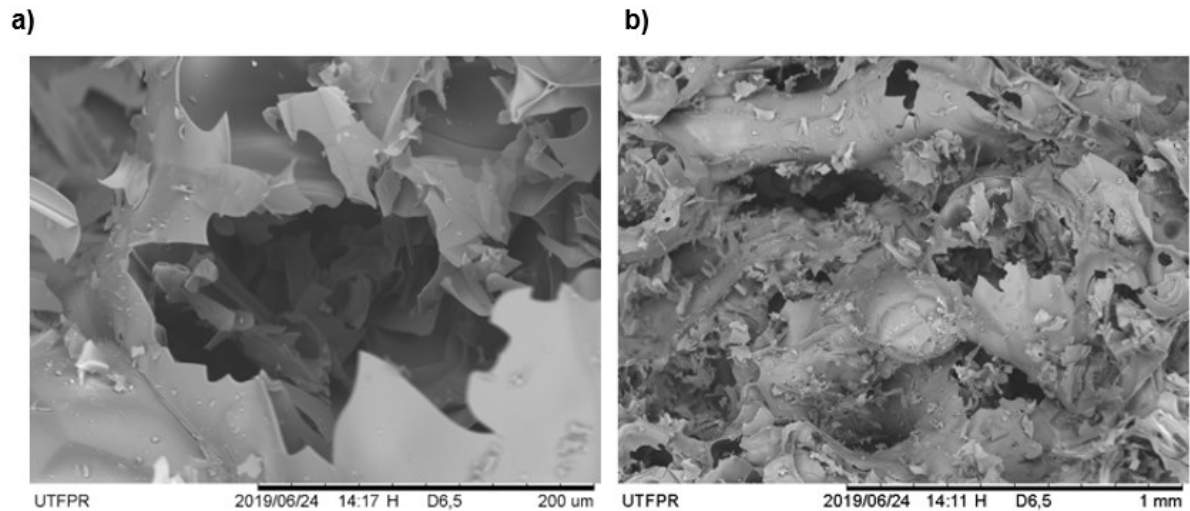
A imagem da casca de pistache obtida no MEV assemelha-se a pesquisa de Piness (2010). Neste estudo, é mostrado que a aparência das ondulações da casca de pistache é resultante da ação do transporte de nutrientes e oxigênio, repercutindo em uma estrutura transversal.

Figura 11. Micrografias obtidas por MEV em ampliações de 100 μm para a casca de pistache *in natura*: a) Sem contraste b) Com contraste.



O resultado da microscopia eletrônica de varredura para a perlita expandida, está representada pela Figura 12, onde a parte a. representa uma ampliação em 500 vezes (200 μm) e a parte b. de 100 vezes (1mm).

Figura 12. Micrografias obtidas por MEV para a perlita expandida: a) Ampliação de 200µm b) Ampliação de 1mm.



A estrutura da perlita demonstra ser bastante fragmentada, com profundidade que permitem visualizar diversas camadas, assemelhando-se a uma estrutura lamelar e com predominância de poros abertos.

De acordo com o estudo de Belarmino (2011), a estrutura lamelar pode ser considerada uma característica de aluminossilicatos.

Tal disposição está de acordo com o processo de expansão da perlita, onde as bolhas de ar estão seladas e conectadas umas com as outras de maneira aleatória, aumentando a área superficial em relação aos sítios.

As micrografias obtidas da perlita expandida assemelham-se aos trabalhos de Alkan et al. (2005) e Belarmino (2011).

Ambos adsorventes demonstraram ter potencial, independentemente de suas características distintas apresentaram um caráter poroso e área superficial diversificada.

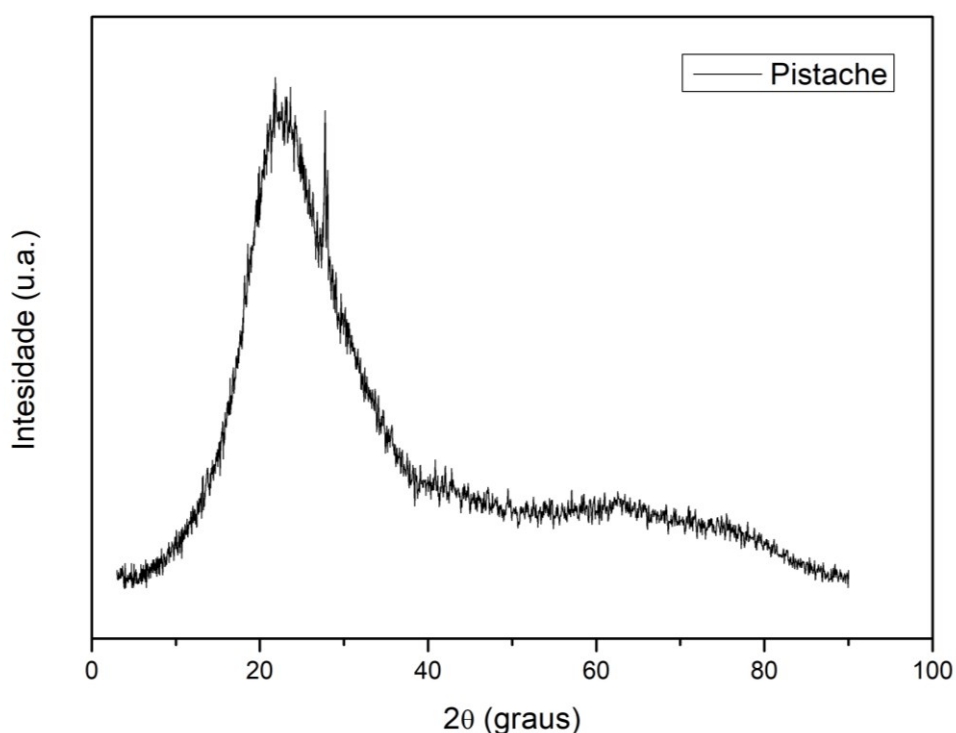
Na adsorção, isto é considerado como favorável para o processo, pois indica a presença de sítios que podem receber a massa do adsorvato, prendendo-se a superfície.

5.2.3 Difractometria de Raio X

Obtiveram-se os difratogramas para os dois adsorventes, com o intuito de revelar a existência de uma possível estrutura cristalina.

O difratograma para a casca de pistache *in natura* está representado pela Figura 13.

Figura 13. Difractograma de Raio X da casca de pistache *in natura*.



Observa-se que a matéria-prima tem uma estrutura menos organizada, amorfa.

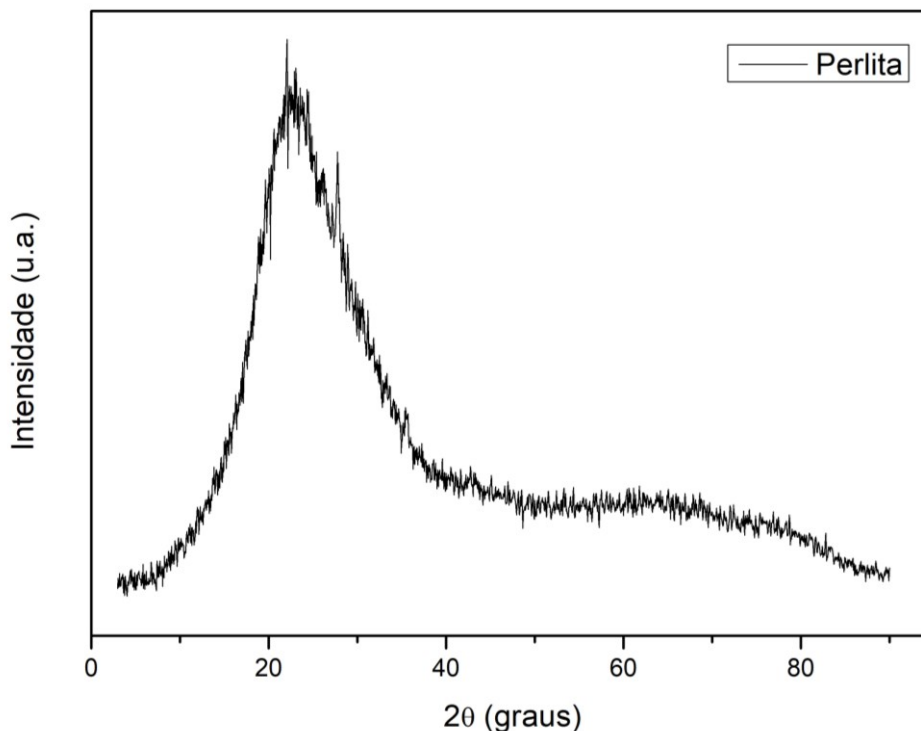
O único pico de baixa intensidade apresentado no difratograma localiza-se entre 20 à 25° de 2θ. De acordo com o banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) tal pico é atribuído ao código de nº 00-029-0085, que representa a presença de óxido de silício.

Os SiO₂ existentes no difratograma são prováveis das cinzas encontradas em sua composição, que representam 0,2% da composição elementar total da casca de pistache *in natura*.

A estrutura amorfa para a casca de pistache é apresentada no estudo de Khan et al. (2015) e Yang; Lua (2006), confirmando o encontrado no difratograma.

O difratograma para a perlita expandida está representado pela Figura 14.

Figura 14. Difratograma de Raio X da perlita expandida.



Para a perlita há uma predominância de estruturas amorfas corroborando com os trabalhos de Da Silva (2017), Santos (2011) e Belarmino (2011).

Considerando a estrutura da perlita, em sua totalidade, esta demonstrou-se ser não cristalina.

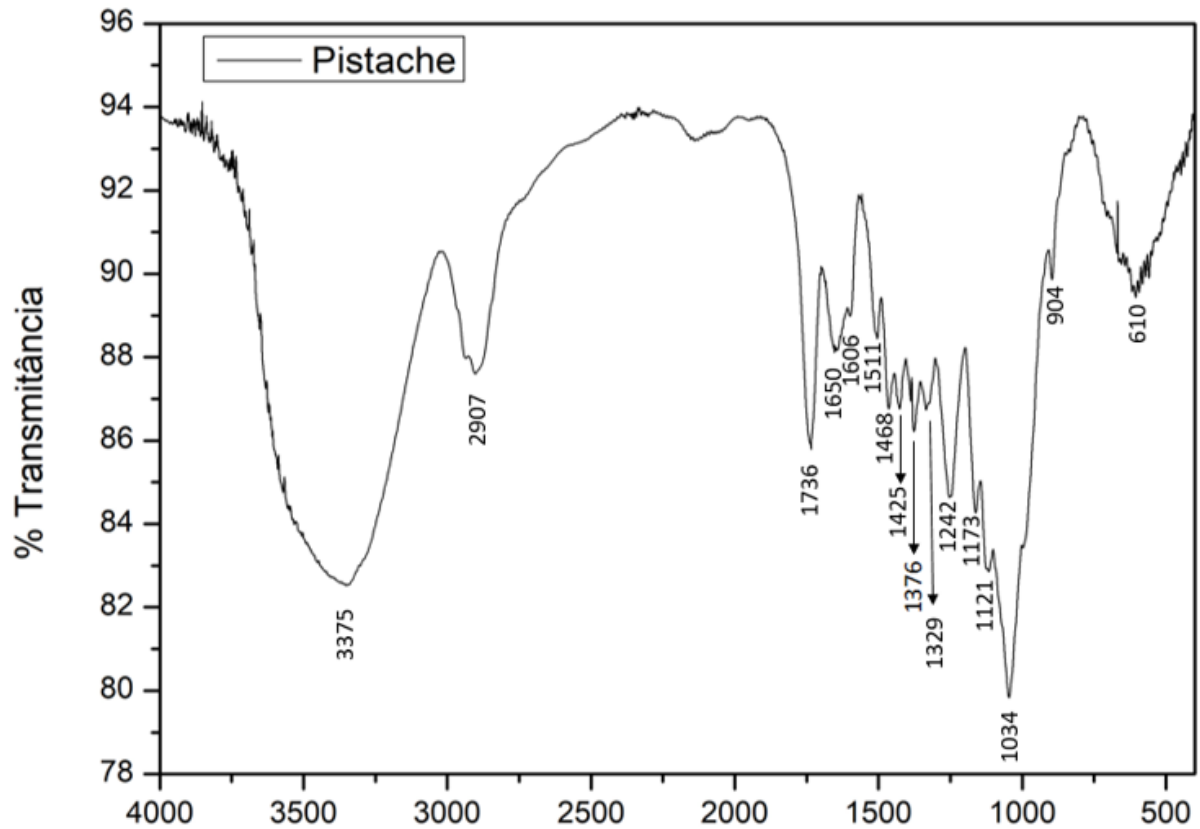
Mediante ao difratograma obtido, pode-se observar dois picos de baixa intensidade nas regiões de 23° e 29° de 2θ, classificados no banco de dados do ICSD características do nº 00-029-005 (Óxido de silício) e nº 01-085-0462 (Quartzo), respectivamente.

Tal formação provém da composição da perlita expandida, que em sua totalidade é representada por 75% em óxido de silício.

5.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 representa o infravermelho obtido para a casca de pistache *in natura*, possibilitando identificar os grupos funcionais presentes.

Figura 15. FTIR para a casca de pistache *in natura*.



Analisou-se as bandas que estão numeradas na figura acima e caracterizou-se (Tabela 5) conforme a literatura de Pavia (2010).

Tabela 5. Atribuições dos grupos funcionais presentes na casca de pistache *in natura*.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3375	Ligação OH com vibrações para álcoois e fenóis
2907	Ligação de estiramento simétrico CH para alcanos
2152	Ligação C≡C vibrações em grupos alcinos
1736	Ligação C=O vibrações em ácidos carboxílicos
1650	Ligação C=C com estiramento assimétrico em alcenos
1511	Ligação C=C em estiramentos dos anéis aromáticos em alcenos
1468 - 1376	Dobramentos CH e CH ₃
1329 - 1242	Dobramento C-O-H em álcoois e fenóis
1173 - 1034	Estiramento C-O para álcoois e fenóis
904	Dobramento CH fora do plano para aromáticos
610	Ligações OH

A partir da designação de bandas, os principais grupos presentes na casca de pistache são os grupos carbonila, ésteres, álcoois e fenol, corroborando com os trabalhos de Lua; Yang (2006), Açikalin; Karaca; Bolat (2012) e Banerjee; Bar; Basu; Das (2018).

Para a perlita, as atribuições ao grupos funcionais estão descritas na Tabela 6 e representadas na Figura 16, conforme Pavia (2010) e Nakamoto (2009).

Figura 16. FTIR para perlita expandida.

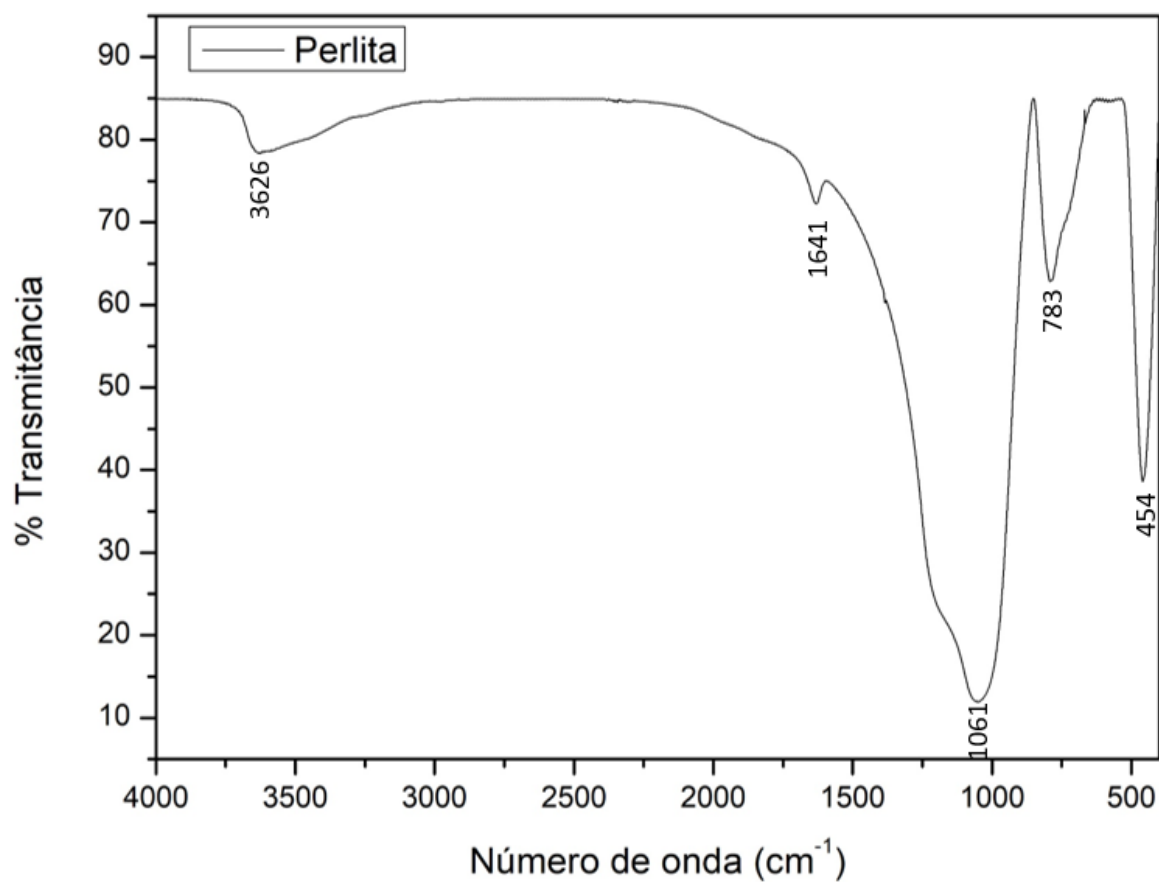


Tabela 6. Atribuições dos grupos funcionais presentes na perlita expandida.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3626	Estiramento OH livre para álcoois e fenóis
1641	Estiramento C=C para alcenos
1061	Ligação de silício com um terminal de oxigênio (Deformação interna SiO)
783	Vibrações entre Si-O e Si-Al
454	Vibrações de ortossilicatos em estruturas tetraédricas (SiO ₄ , SiO _x)

As atribuições para a perlita expandida permitem exibir sua composição com predominância de silício e alumínio, corroborando com Da Silva; Vinaches; Pergher (2017) e Belarmino (2011).

Pode-se comparar os espectros obtidos com os DRX, demonstrando que para o pistache é confirmado sua estrutura amorfa com os grupos funcionais obtidos e para a perlita expandida ressalta-se a presença de estruturas de materiais silicoaluminosos.

À partir das caracterizações obtidas para os adsorventes, é possível que haja uma interação eficiente com o adsorvato amoxicilina, pois apresentaram boa área superficial para a recepção de massa e grupos funcionais capazes de se ligar com o fármaco.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

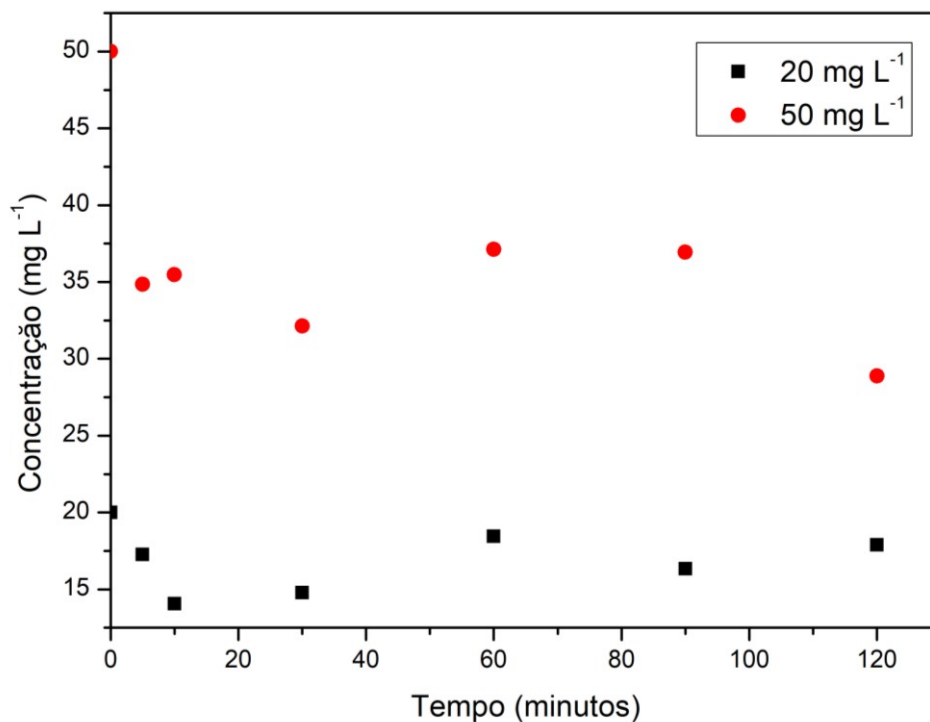
Inicialmente, para avaliar a capacidade de adsorção realizou-se testes preliminares, no qual foi possível verificar o comportamento de cada adsorvente em diferentes faixas de pH.

Em agitação de 150 rpm, em 24 h à temperatura ambiente, a casca de pistache desenvolveu melhor desempenho no pH 4, já a perlita expandida mostrou sua eficiência em um pH um pouco menor, sendo utilizado o pH 2.

5.3.1 Modelagem Cinética de Adsorção

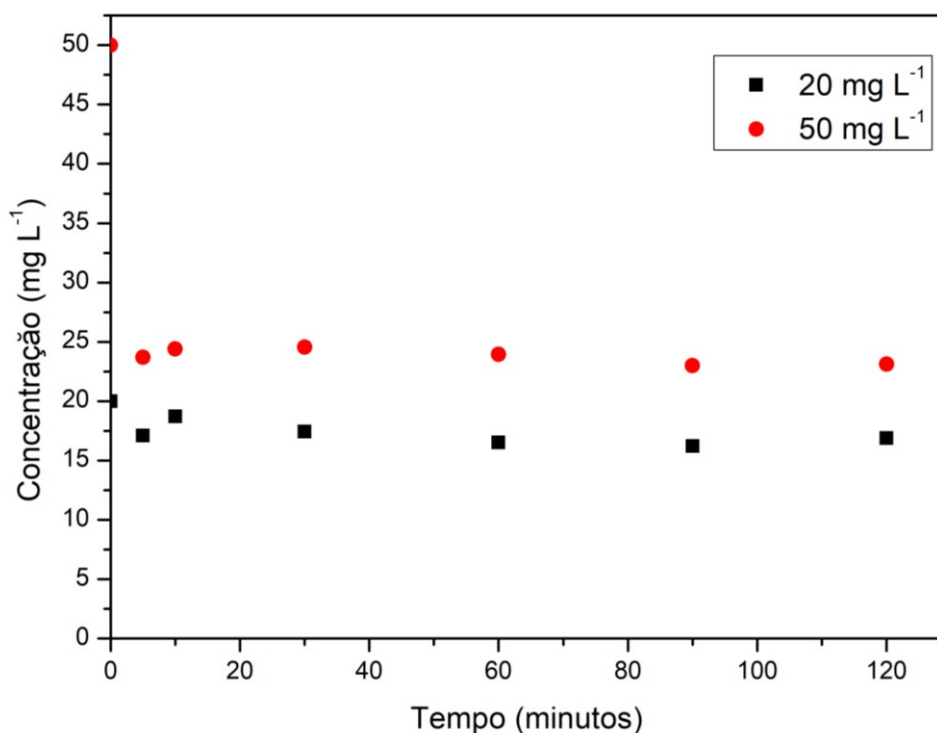
O tempo de equilíbrio foi determinado para a amoxicilina para os dois adsorventes, assim pode-se definir a interação adsorvente-adsorvato conforme o tempo em estudo, onde verifica-se seu rendimento em relação ao processo (Figura 17 e 18).

Figura 17. Cinética de adsorção da amoxicilina para a casca de pistache *in natura*.



O tempo que se estabeleceu o equilíbrio para o pistache foi de 120 minutos para as concentrações em estudo. Para a concentração de 20 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ obteve-se uma remoção de 26,33% e 35,76%, respectivamente.

Figura 18. Cinética de adsorção da amoxicilina para a perlita expandida.



Para a perlita a concentração demonstrou-se constante, permitindo um padrão para cada concentração em estudo. O tempo definido para este foi de 120 minutos, obtendo-se para 20 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ remoção de 12,81% e 50,89%, respectivamente.

Os tempos de equilíbrio são considerados rápidos, o que pode tornar as moléculas fisicamente presas ao adsorvente, tornando as interações fracas, podendo ser consideradas exotérmicas e reversíveis. Tais interações intermoleculares originam-se pela atração dos dipolos permanentes induzidos sem alterações nos orbitais atômicos ou moleculares, conhecida como adsorção de Van der Waals (ANDIA, 2009).

Para verificação do comportamento do tempo em que houve a máxima adsorção, aplicou-se nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Estes modelos foram ajustados matematicamente e estão representados pela Figura 19 para a casca de pistache e Figura 20 para perlita.

Com o auxílio das tabelas (Tabela 14 e Tabela 15), pode-se comparar cada modelo cinético e seus respectivos resultados. Assim, determinando qual o modelo que melhor se ajusta no processo de adsorção da amoxicilina para cada adsorvente.

Figura 19. Modelagem cinética da amoxicilina para a casca de pistache *in natura* a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

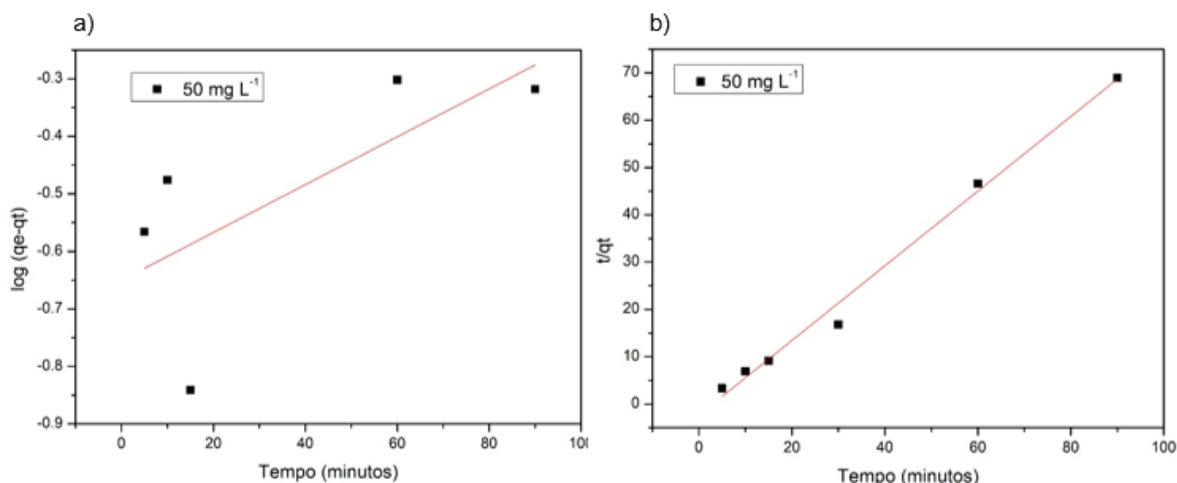


Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em casca de pistache *in natura*.

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
C_0 (mg L^{-1})	$q_e \text{ exp.}$ (mg g^{-1})	q_e (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
50	1,786	0,224	0,004	0,497	1,267	-0,686	0,992

Relacionando as duas modelagens cinéticas, observa-se que para a casca de pistache *in natura* o modelo que ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, com o coeficiente de correlação de 0,992.

A proximidade da quantidade adsorvida experimentalmente (q_{exp}) com a quantidade adsorvida encontrada (q_e) confirma o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando uma melhor adequação deste modelo aos dados obtidos, tornando-o o melhor o ajuste.

O comportamento da casca de pistache corrobora com os trabalhos de Moussavi; Khosravi (2010) e Hashemian (2014) que apresentam para cada adsorvato em estudo a mesma tendência cinética, obedecendo o modelo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente.

Verifica-se os parâmetros encontrados para o outro adsorvente, a perlita expandida (Figura 20).

Figura 20. Modelagem cinética da amoxicilina para a perlita expandida a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

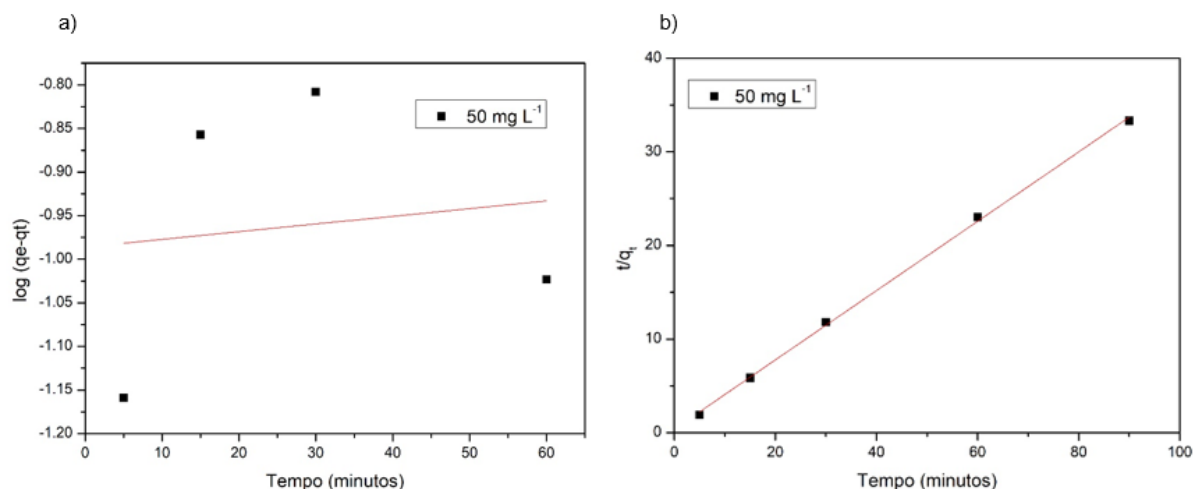


Tabela 8. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em perlita expandida.

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
C_0 (mg L ⁻¹)	q_e exp. (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
50	2,700	0,103	0,004	0,017	2,701	19,823	0,999

Por meio dos dados obtidos, observa-se que o comportamento da solução sintética de amoxicilina com a perlita expandida seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de determinação de 0,999. Apresenta-se também a diferença mínimas entre as quantidades adsorvidas experimentalmente e a encontrada ($q_{exp} = 2,700$ e $q_e = 2,701$). Tal proximidade e um coeficiente de correlação próximo à 1 mostram uma excelente adequação ao modelo encontrado.

O comportamento cinético para a perlita corrobora estudos de Belarmino (2011) e Cabranes; Leyva; Babay (2018) que utilizam outros adsorvatos em seus estudos, mas ambos obedecem a cinética de pseudo-segunda ordem.

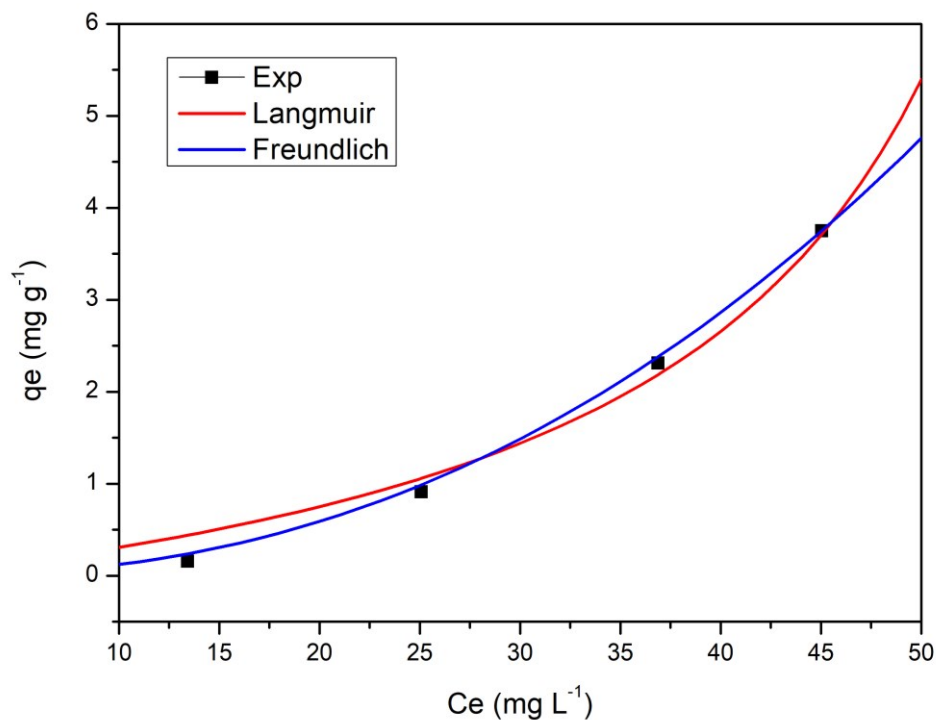
Considerando que o comportamento dos dois adsorventes para a amoxicilina foram de pseudo-segunda ordem, pode-se afirmar que o comportamento cinético se manteve em todo a faixa de tempo, podendo ter envolvido forças de valência ou troca

de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, tendo uma grande tendência a uma adsorção caracterizada, de acordo com Nascimento et. al, 2011, como química.

5.3.2 Isotermas de Adsorção

A concentração da solução foi avaliada pelas isotermas, as quais mostram por meio dos dados experimentais a capacidade de adsorção da casca de pistache (Figura 21) e a perlita (Figura 22) para o fármaco amoxicilina.

Figura 21. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do fármaco amoxicilina em casca de pistache *in natura*.



A casca de pistache *in natura* foi ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich, obtendo os parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correção, conforme a Tabela 8.

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do fármaco amoxicilina na casca de pistache *in natura*.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L mg ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg L ⁻¹)	n	R^2
0,001	1,726	0,975	0,001	2,277	0,990

O equilíbrio foi testado para duas isotermas de adsorção, observando que o melhor parâmetro que se ajusta ao ensaio é o de Freundlich, em que seu coeficiente de correlação é mais próximo de 1, com o valor de 0,990.

Verifica-se este mesmo modelo para o adsorvente casca de pistache nos estudos de Bazrafshan; Mostafapour; Mahvi (2012) na remoção de fenol e Şahin; Demirel; Dilekoğlu (2005) na remoção de chumbo.

De acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção para este modelo tende a ser favorável quando obedece um parâmetro de n entre 1 a 10. O valor encontrado para o n é de 2,277, sendo considerada uma interação maior de 1/n, havendo indicativo de afinidade entre a interação, sugerindo uma forte atração intermolecular.

A isoterma de Freundlich representa sistemas não ideais, superfície heterogêneas e adsorção em multicamadas podendo aplicar este modelo à superfícies não uniformes (NASCIMENTO et al., 2014). Pode-se confirmar tal superfície por meio das micrografias obtidas pelo MEV.

A perlita expandida também foi ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich obtendo os parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correção. Por se tratar de um argilomineral, considerou-se buscar uma isoterma que mostra uma melhor aplicação, considerando outros trabalhos, aplicou-se a isoterma de Sips.

Figura 22. Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do fármaco amoxicilina em perlita expandida.

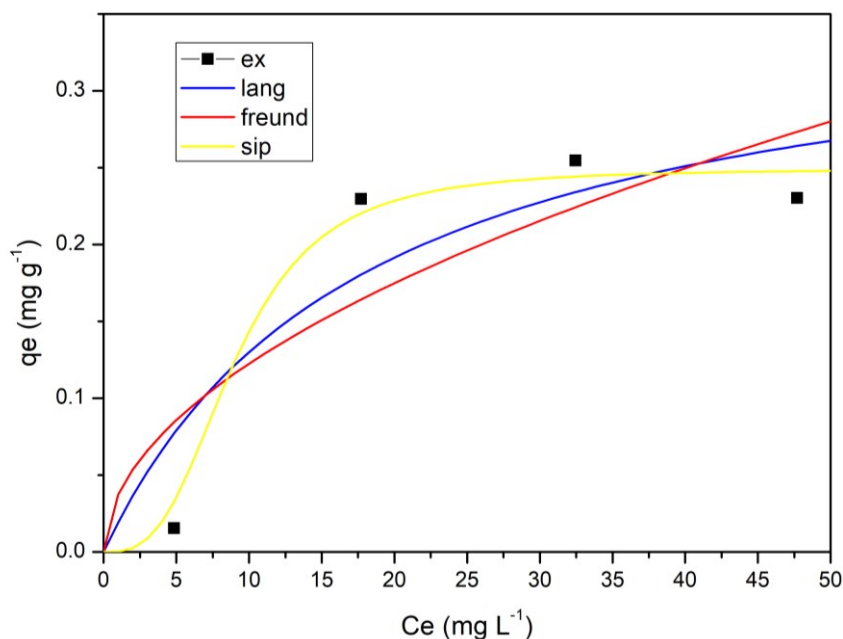


Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do fármaco amoxicilina na perlita expandida.

Langmuir			Freundlich			Sips			
$K_L(L\ mg^{-1})$	$q_{m\acute{a}x}(mg\ g^{-1})$	R^2	$K_F(mg\ L^{-1})$	n	R^2	$K_S[(L.\ g^{-1})^{1/n}]$	n	$q_{m\acute{a}x}(mg\ g^{-1})$	R^2
0,056	0,364	0,890	0,037	0,514	0,828	0,001	0,001	0,249	0,989

Analisando o gráfico da Figura 22 e observando os parâmetros obtidos pelas isotermas (Tabela 9), verifica-se que o melhor coeficiente de correlação pertence a isoterma de Sips (0,989), sendo o modelo adequado.

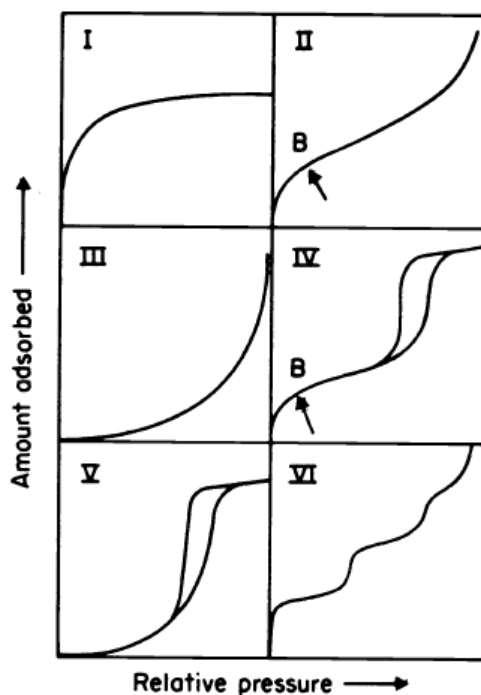
A isoterma de Sips representa a combinação de duas isotermas: a de Freundlich e Langmuir, sendo suas interações caracterizadas em baixas concentrações de adsorvato para a isoterma de Freundlich e em altas concentrações para a isoterma de Langmuir. Nela, é considerada a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas, permitindo a observação de seu comportamento em diversas faixas de concentração.

Cabranes; Leyva; Babay (2018), consideraram em seu estudo da perlita para remoção do céσιο em solução que ambas isotermas representaram o processo.

Para a interação obtida, tem-se que o K_s é bem próximo a 0, reduzindo-se a uma tendência à equação de Freundlich.

As isotermas ajustadas para o fármaco amoxicilina demonstram um comportamento que pode ser descritos conforme sua forma obtida. A maioria das isotermas podem ser agrupadas em seis tipos (Figura 23).

Figura 23. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: IUPAC, 1985.

A isoterma obtida para a casca de pistache, obedece ao tipo III. Considerada pela IUPAC (1985) reversível, incomum, convexa ao eixo do tubo em toda a sua faixa. Isotermas deste tipo fornecem curvatura gradual e um ponto B indistinto, sendo neste caso, o desempenho das interações do adsorvato-adsorvato um papel muito importante pois são maiores do que com o sólido.

No caso da isoterma obtida pela perlita expandida na adsorção do fármaco amoxicilina, obteve-se o tipo V, considerada também incomum. Também está relacionada com a isoterma do tipo III, na medida em que a interação adsorvente-adsorvente é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos.

5.3.3 Parâmetros Termodinâmicos

Realizou-se o estudo das variações energéticas e as transformações físicas que ocorrem na interação do adsorvente-adsorvato em uma faixa de temperatura para o sistema, mostradas na Tabela 11 para a casca de pistache *in natura* e Tabela 12 para a perlita expandida.

Por meio da termodinâmica de adsorção foi possível obter a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia para cada sistema estudado, que puderam ser calculadas a partir das Equações 19 e 20.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção da solução do fármaco amoxicilina para a casca de pistache *in natura*.

Temperatura (K)	K (L g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
298	0,282	3138,177		
303	1,404	-854,322	88,305	-0,289
308	1,711	-1375,085		
313	1,789	-1514,017		

Os valores predominantemente negativos encontrados para o ΔG representam um processo espontâneo para as temperaturas de 303 à 313 K e tende a ser favorável na interação da amoxicilina com a casca de pistache.

O ΔH positivo mostra uma reação endotérmica. Para processos endotérmicos, o aumento da temperatura conduzirá a um aumento da constante de equilíbrio termodinâmico e um favorecimento para a adsorção. O valor da entalpia pode revelar a natureza da adsorção, indicando um rompimento e formação de ligações quando ΔH maior que 40 kJ mol⁻¹ (NASCIMENTO et al., 2014). A entalpia obtida para a casca de pistache *in natura* foi de 88,305 kJ mol⁻¹, podendo ser considerada e classificada como um processo de adsorção química.

Observa-se os valores dos parâmetros para a perlita expandida (Tabela 10):

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção da solução do fármaco amoxicilina para a perlita expandida.

Temperatura (K)	K (L g ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
298	0,296	3017,886		
303	0,896	280,500		
308	0,767	702,048	27,045	-0,080
313	0,866	391,906		

O comportamento da interação amoxicilina com a perlita demonstrou ser um pouco diferente em sua termodinâmica. Obtiveram-se em toda a faixa de temperatura valores positivos para ΔG , considerado um processo endergônico, não espontâneo.

O ΔH positivo mostra uma reação endotérmica, também havendo um favorecimento para o processo de adsorção. Diferente da casca de pistache, o valor da entalpia para a perlita expandida revela outra natureza.

De acordo com Nascimento (2014), os valores abaixo de 20 kJ mol⁻¹ revelam um processo de fisissorção e acima de 40 kJ mol⁻¹ predominam quimissorção. O valor encontrado é de 27,045 kJ mol⁻¹, demonstrando que para este adsorvente obteve-se um valor intermediário, revelando características entre naturezas químicas e físicas, confirmado pela isoterma de Sips (Langmuir-Freundlich).

Para ambos, o ΔS negativo representa um sistema mais organizado, em que diminui a aleatoriedade na interface sólido-líquido da solução de amoxicilina (NASCIMENTO, 2014).

A energia de ativação (E_a) encontrada é o valor necessário para que ocorra uma reação química. Para a casca de pistache, encontrou-se o valor de 89,850 kJ mol⁻¹ e o fator exponencial da constante de Arrhenius (A) de $2,723 \times 10^{35}$ e para a perlita expandida calculou-se a E_a de 20,066 kJ mol⁻¹ e o fator exponencial (A) de $1,341 \times 10^7$. Isto mostra que para que ocorra a interação adsorvato-adsorvente é necessário predominar a barreira energética específica para cada adsorvente, atingindo os valores calculados para energia de ativação.

Em outros estudos do processo termodinâmico para o adsorvato amoxicilina obtiveram-se resultados que tenderam a natureza química para Franco (2018) com o

adsorvente carvão ativado e natureza física para Homem (2011) e Silva (2009) que utilizaram casca de amêndoa carbonizada.

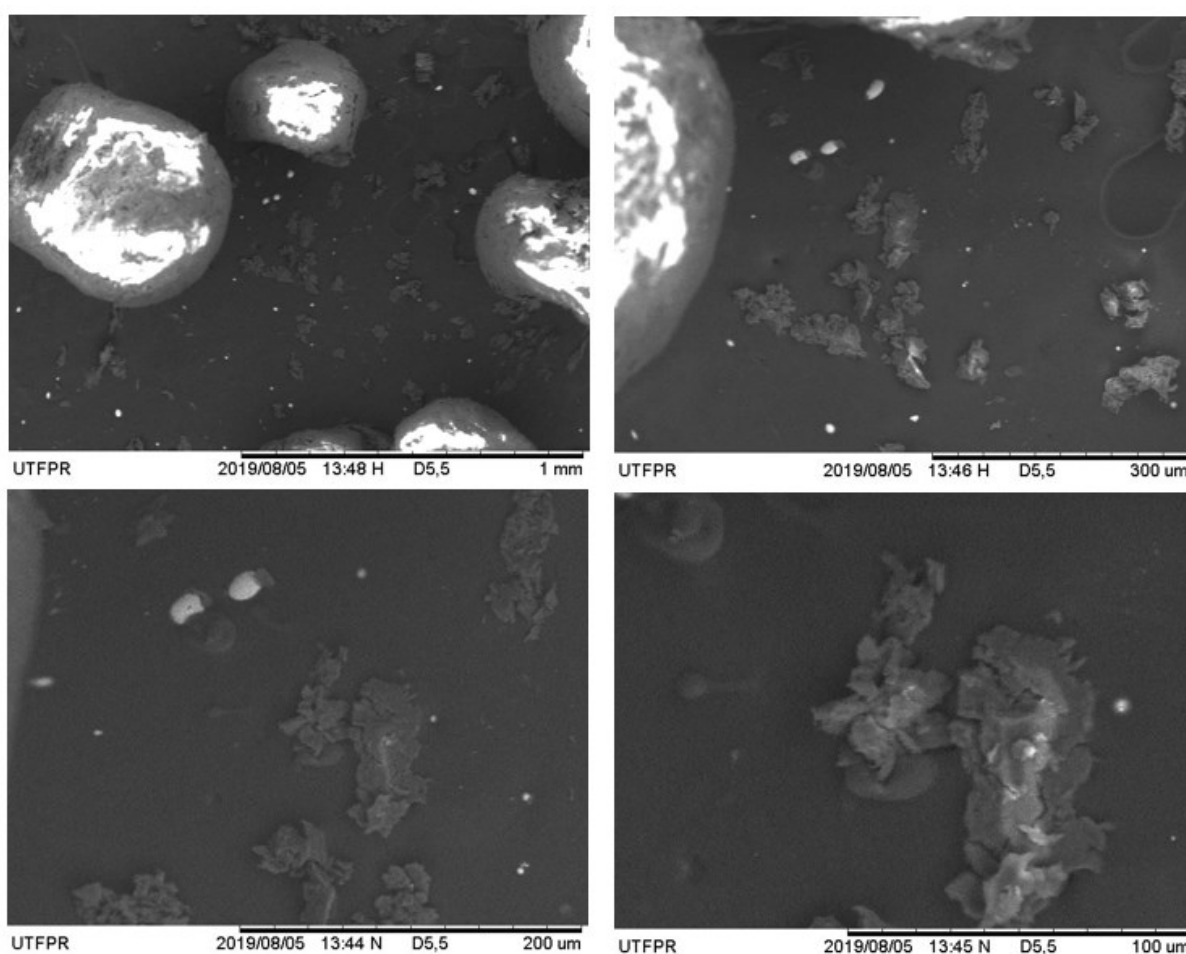
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES APÓS ADSORÇÃO

5.4.1 MEV após adsorção

Obtiveram micrografias dos adsorventes após a adsorção para verificação do processo de transferência de massa do antibiótico amoxicilina para as superfícies.

A Figura 24, mostra o MEV para a casca de pistache *in natura* após o processo de adsorção.

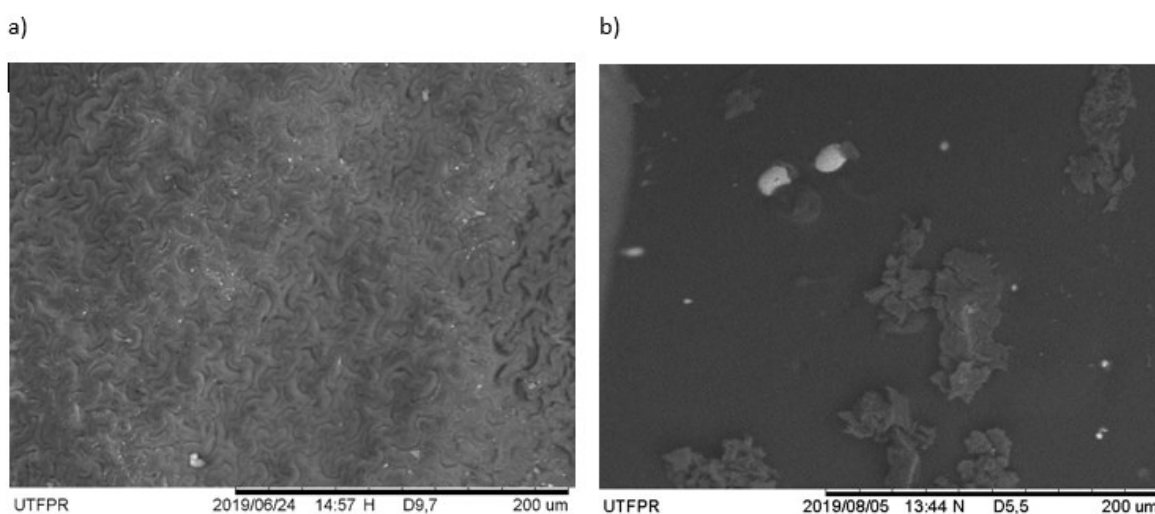
Figura 24. Micrografias obtidas por MEV para a casca de pistache após adsorção.



Observa-se que as micrografias obtidas após adsorção apresentam uma superfície com depósitos claros arredondados grandes e pequenos. Mostra-se também grânulos distribuídos em toda a superfície e ausência de poros.

Antes desta interação com o antibiótico, a casca de pistache seguia um padrão ondulado e cavidades leves Figura 25.a., mostrando que para este adsorvente houve mudanças significativas em suas morfologias.

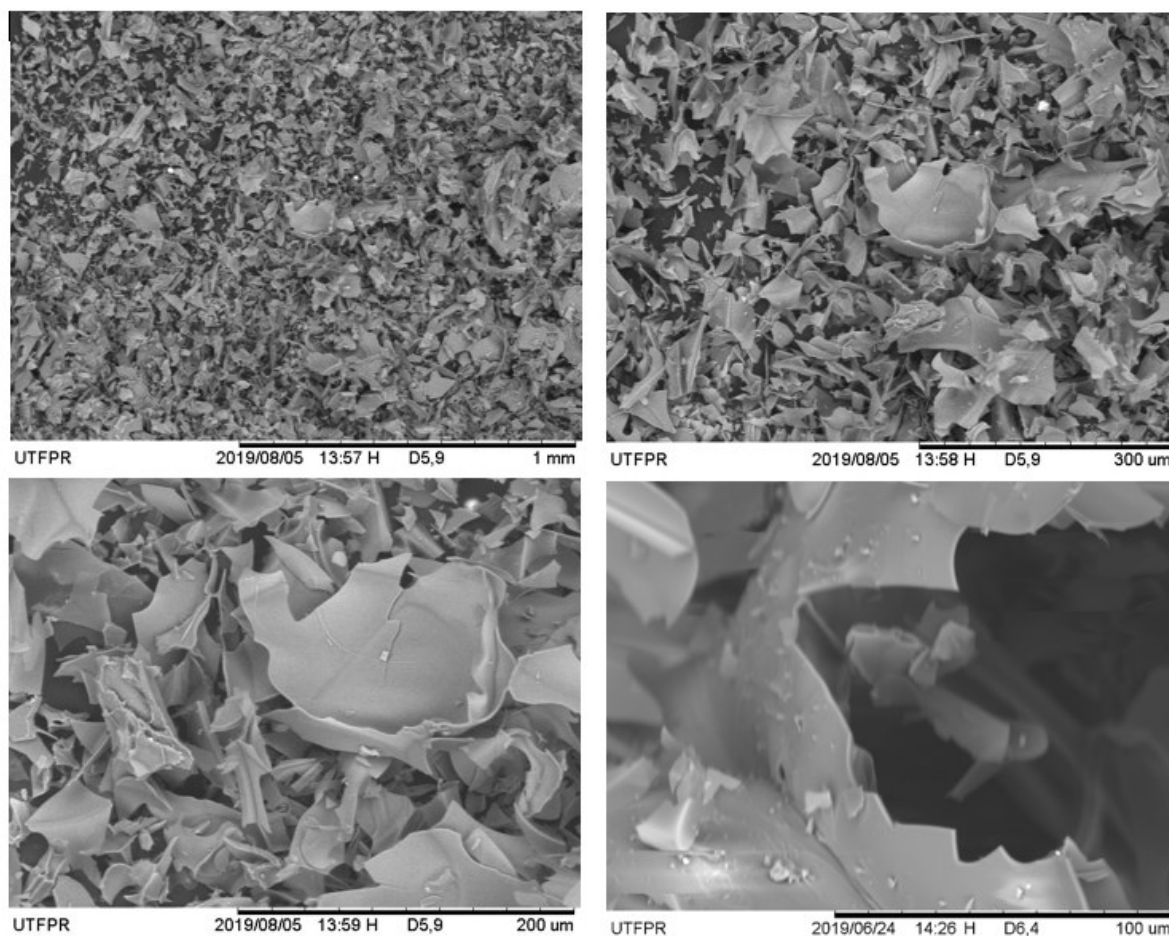
Figura 25. MEV da casca de pistache ampliado em 200 μ m a) Antes da adsorção b) Após adsorção.



As mudanças encontradas em sua superfície confirmam que houve uma ocupação de seus sítios ativos, podendo tender à adsorção do tipo química.

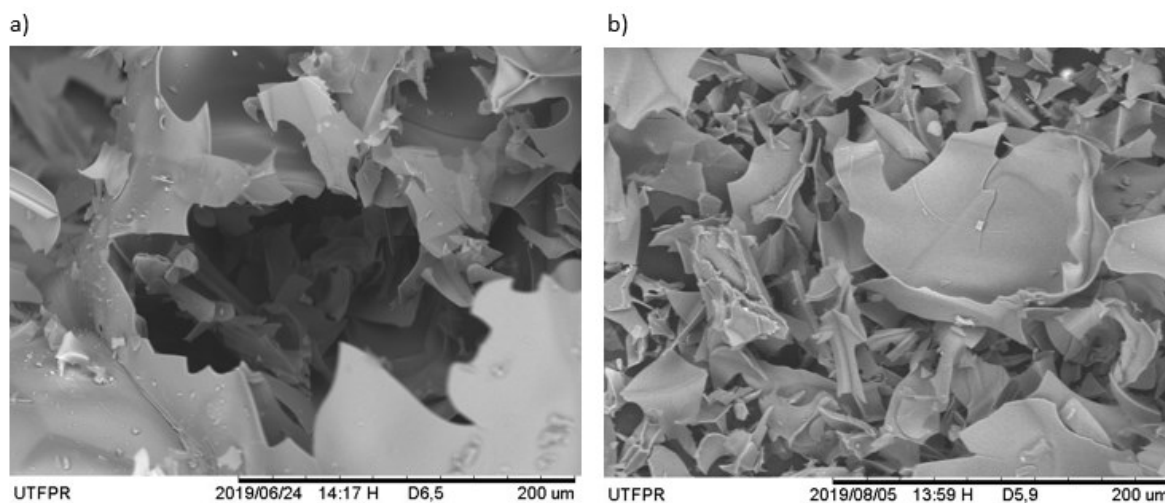
A Figura 26 mostra as ampliações do MEV para a perlita expandida após as interações com o fármaco amoxicilina.

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV para a perlita expandida após adsorção.



Encontra-se nas micrografias da perlita após adsorção características de fragmentação, lamelar e com predominância de poros abertos. Tais características não se modificaram com o processo de adsorção, podendo ser comparadas pela Figura 27.

Figura 27. MEV da perlita expandida ampliado em 200 μ m a) Antes da adsorção b) Após adsorção.



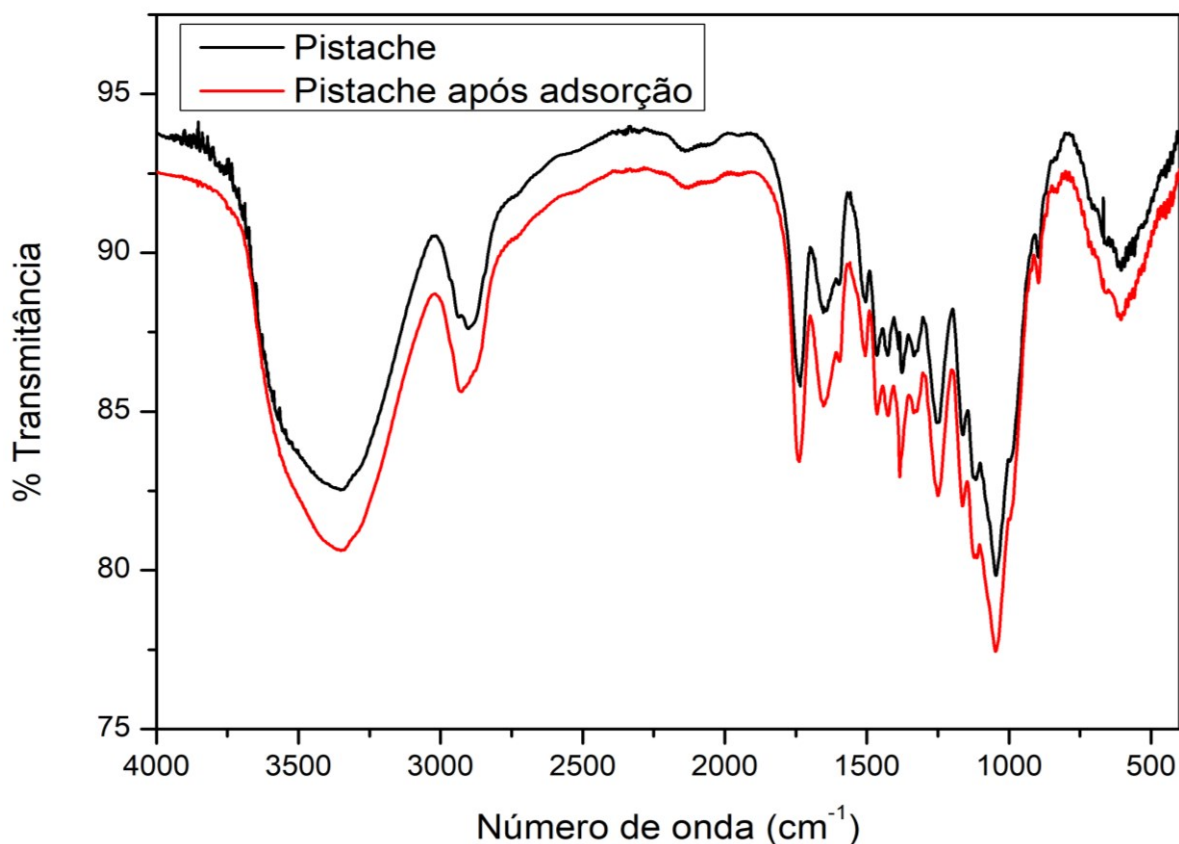
Visualmente a perlita apresenta estar mais fragmentada e não mostra depósitos ou alguma estrutura diferenciada em sua superfície. O processo de adsorção pode ser comprovado nos resultados de cinética, isoterma e termodinâmica, demonstrando que para este caso há possibilidade de interações fracas, rápidas e que podem atingir multicamadas, tendendo a uma adsorção física.

5.4.2 FTIR após adsorção

Realizou-se o infravermelho antes de depois do processo de adsorção. A análise do FTIR revela possíveis grupos funcionais existentes no material. A comparação pode mostrar modificações em suas interpretações do espectro, que podem ser atribuídas ao processo de adsorção.

Apresenta-se o FTIR com comparação da casca de pistache *in natura* antes e após o processo de adsorção (Figura 28).

Figura 28. Comparação do FTIR da casca de pistache *in natura* antes e depois da adsorção.



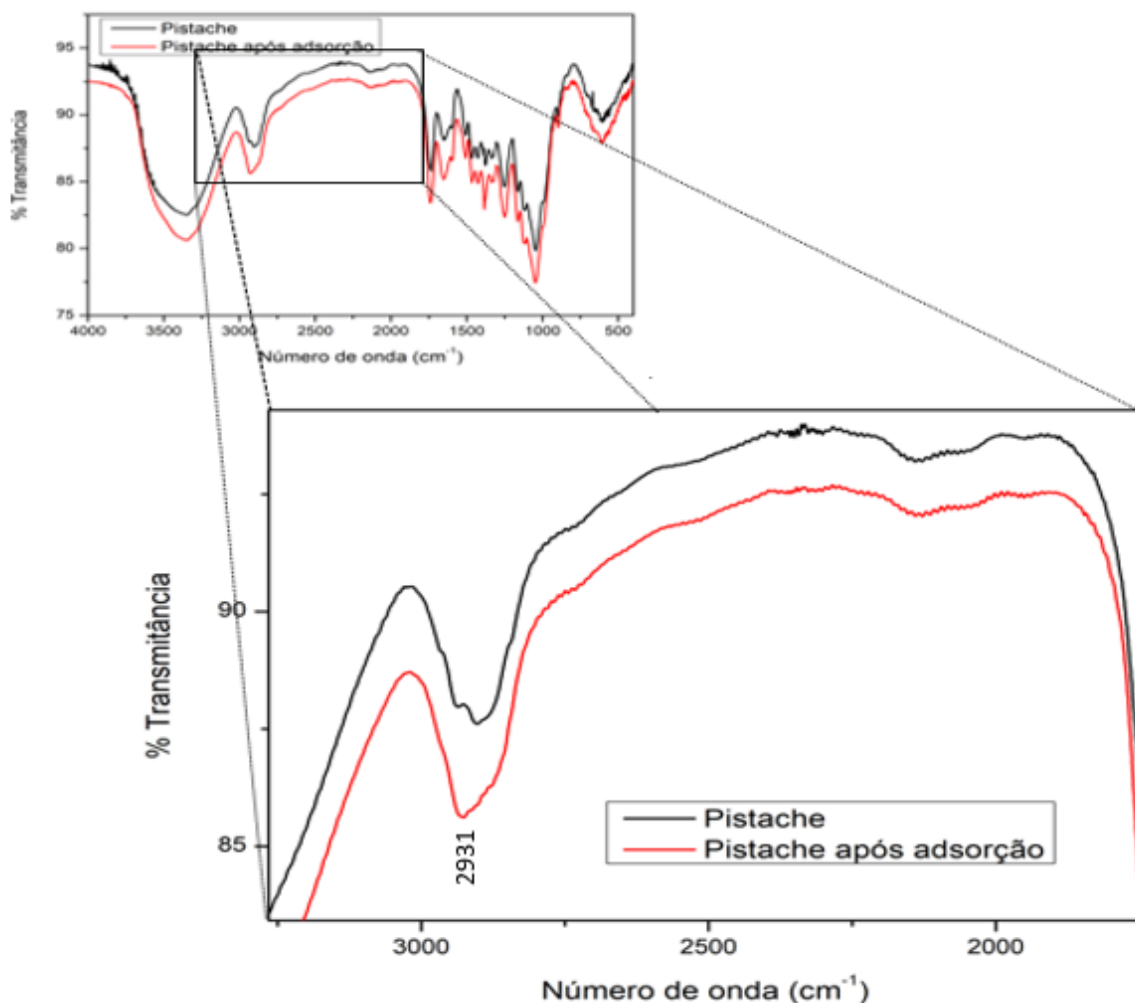
As atribuições relacionadas ao espectro e suas regiões estão descritas anteriormente na Tabela 5.

Observa-se em sua totalidade a semelhança do FTIR antes de depois da adsorção, apresentando mínimas modificações em seu espectro. Estas modificações não são desprezíveis, pois podem apresentar mudanças estruturais na composição da casca, como a formação ou interação com a estrutura do fármaco.

Para uma melhor visualização, ampliou-se as duas regiões que se destacaram como possíveis modificações, indicadas nas Figuras 29 e 30.

A região que se observa uma modificação no espectro encontra-se na destacada na Figura 29, correspondendo a 2931cm^{-1} . Observa-se que a casca de pistache nesta região mostra duas bandas sutis e após o processo de adsorção há uma extensão que prolonga-a para uma banda apenas.

Figura 29. Ampliação da comparação do FTIR da casca de pistache *in natura* (3000-2000 cm^{-1}).

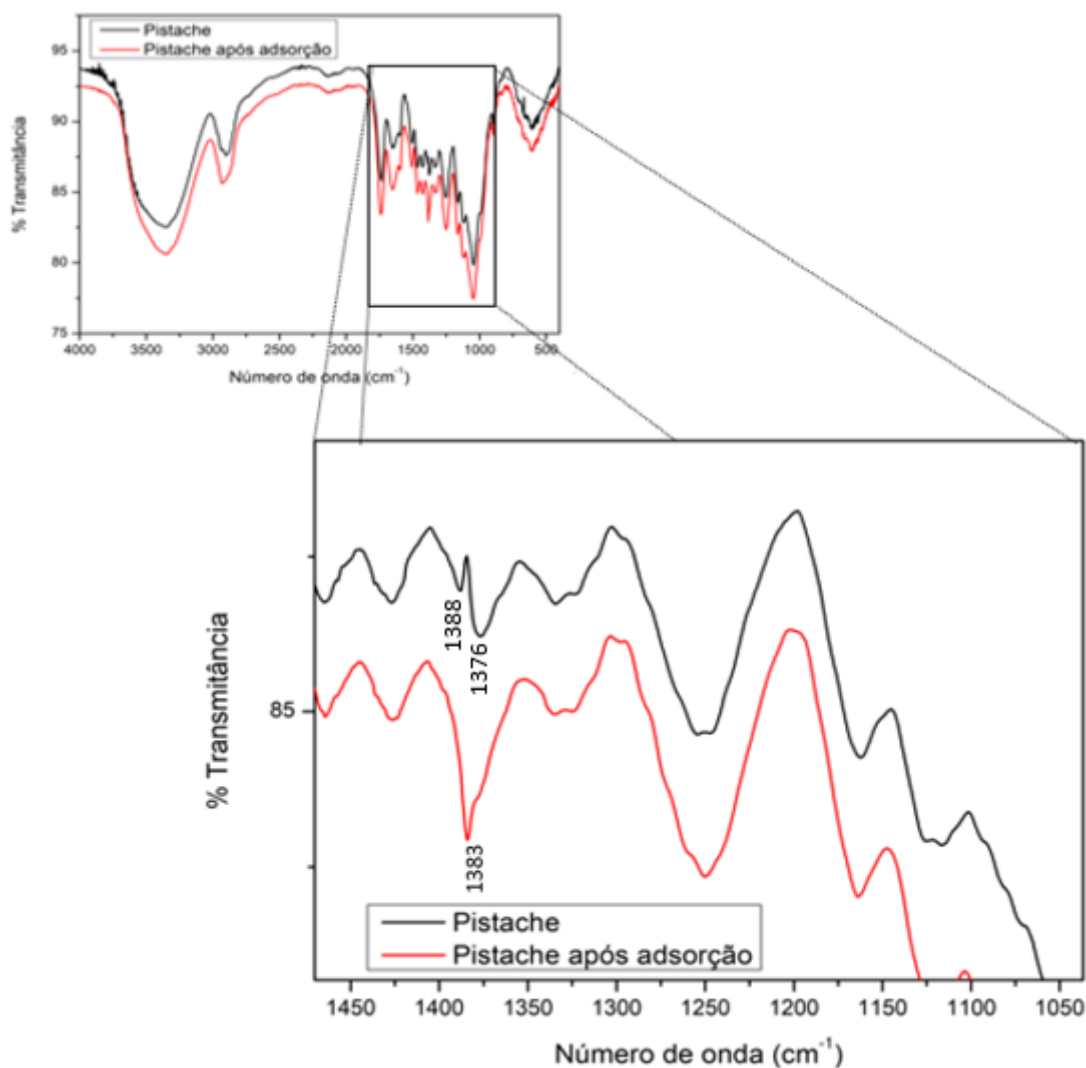


Esta região, segundo Paiva (2010), continua sendo característica de atribuições de estiramentos em alcanos, mostrando a mesma propriedade do espectro antes da adsorção.

Tal mudança pode ser atribuída a uma reorganização molecular ou até mesmo uma ligação com o fármaco, conectando-se a um hidrogênio de sua estrutura, sendo mostradas como hipóteses, já que a mudança não demonstrou particularidade com outro elemento de acordo com a literatura.

Outra região que se encontra modificada após a adsorção está representada pela Figura 30, correspondendo a 1383 cm^{-1} .

Figura 30. Ampliação da comparação do FTIR da casca de pistache *in natura* (1450-1050 cm^{-1}).



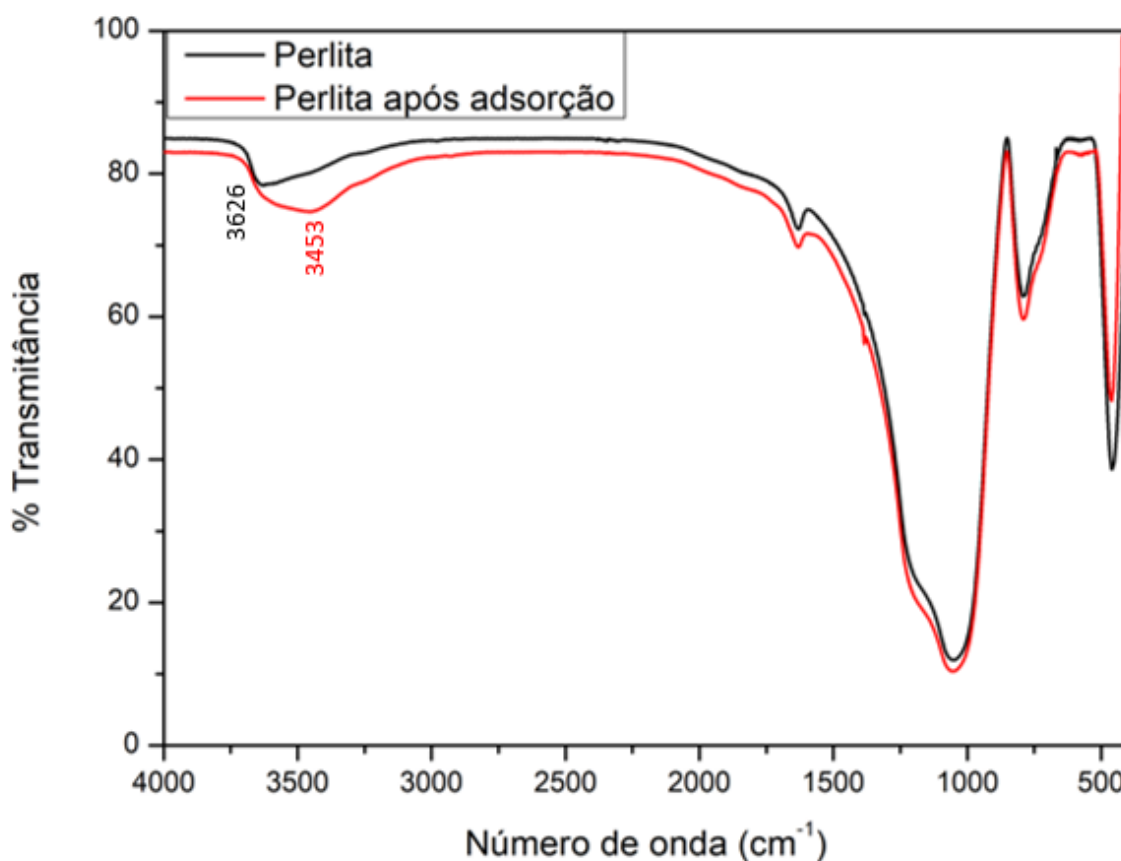
Antes da adsorção, a banda localiza-se em 1376 e 1388 cm^{-1} representando um dobramento CH_3 . A modificação mostra-se bastante acentuada em que ocorre o surgimento de uma banda diferenciada em 1383 cm^{-1} , que segundo Paiva (2010) pode ser atribuído a nitrocompostos alifáticos que aparecem no espectro entre 1550 e 1350 cm^{-1} , com estiramento simétrico do R-NO_2 .

A ligação que representa a mudança pode ser encontrado tanto na composição do pistache *in natura* (Tabela 2, mostrando 0,34% de nitrogênio da composição elemental) quanto na estrutura do fármaco amoxicilina (Figura 2), sendo que a única afirmativa é a modificação representada no espectro da ligação do nitrogênio com o oxigênio, comprovando que houve uma interação pós adsorção.

Evidenciado por esta mudança, pode-se verificar que o contato adsorvente-adsorvato promoveu uma reação química, caracterizando a adsorção à um caráter químico para a casca de pistache *in natura*.

A comparação também foi realizada para a perlita expandida, apresentada pela Figura 31.

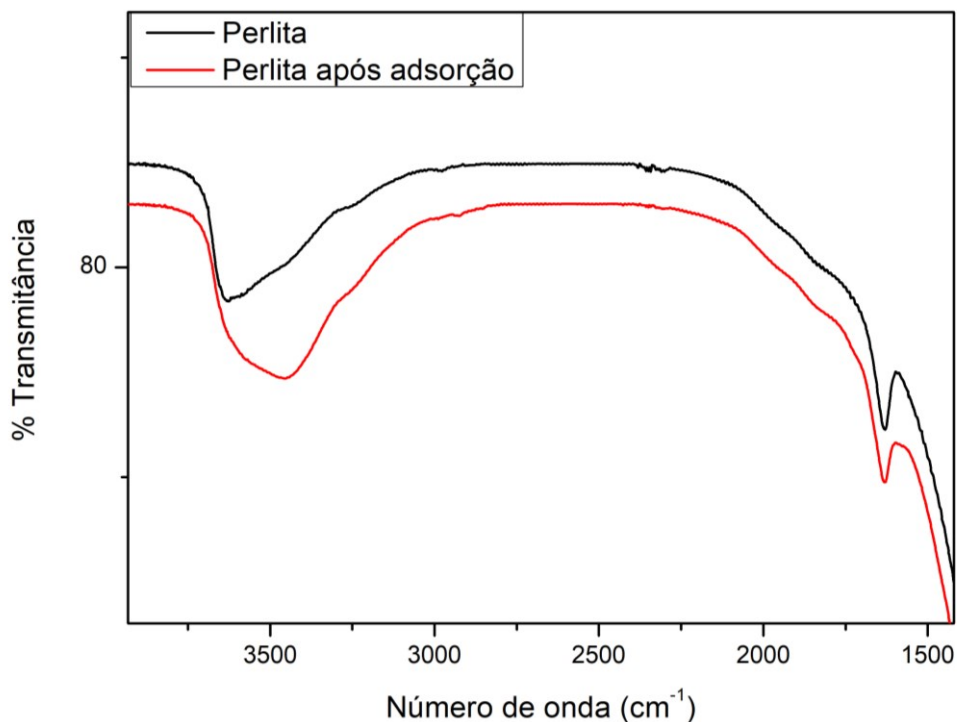
Figura 31. Comparação do FTIR da perlita expandida antes e depois da adsorção.



As atribuições para a perlita encontram-se na Tabela 6, discutidas anteriormente. Nesta comparação, verifica-se uma grande similaridade com o espectro antes da adsorção, que demonstram que na maioria da sua composição não houve alteração significativa.

Um dos pontos que pode-se notar diferença encontra-se na região de 3453 cm⁻¹ do espectro após adsorção, ampliado pela Figura 32.

Figura 32. Comparação da ampliação do FTIR perlita expandida (3750-1500 cm^{-1}).



Com base na literatura de Piava (2010), esta região pode ser atribuída a um estiramento de amidas secundárias, que encontram-se nas regiões de 3550 a 3100 cm^{-1} .

Observando os grupos funcionais presentes na perlita e no fármaco amoxicilina pode ser possível a interação de um hidrogênio da perlita com um nitrogênio do antibiótico, resultando na modificação em 3453 cm^{-1} no espectro.

Ainda de acordo com Paiva (2010), na seção de discussão, segue que para a região de 3400 cm^{-1} as amins apresentadas são aromáticas e apresentam uma banda forte, contestando o espectro obtido.

Comparado com a atribuição anterior a adsorção, a região demonstra um deslocamento para a direita, região remetida a álcoois e fenóis com estiramento OH entre 3400 a 3300 cm^{-1} , com uma banda larga, apresentando-se semelhante ao espectro mas com o número de onda fora desta faixa.

Com isso, para a perlita expandida não houve uma confirmação de modificações de grupos funcionais, o que torna-a com característica predominante

para um processo de adsorção física, corroborando em partes com os testes de adsorção realizados.

6 CONCLUSÃO

No processo de transferência de massa do fármaco amoxicilina, os adsorventes escolhidos possibilitaram eficácia no processo. Com suas boas características foi possível realizar o estudo e compará-los para cada especificidade.

No estudo, a casca de pistache *in natura* e a perlita expandida demonstraram afinidade por domínios aniônicos, apresentaram características porosas, grupos funcionais capazes de se ligar com o fármaco e resultados compatíveis em suas caracterizações.

A cinética de adsorção modelou-se para ambos adsorventes como pseudo-segunda ordem e são considerados como rápidos para o processo.

As modelagens matemáticas para as isotermas corresponderam à Freundlich para o pistache e Sips para a perlita, com coeficiente de correção de 0,990 e 0,989, nesta ordem.

A termodinâmica para a casca de pistache comportou-se de modo espontâneo com Gibbs (ΔG) negativo e a perlita expandida apresentou um processo não espontâneo. Para ambos o processo termodinâmico apresentou um sistema organizado ($\Delta S < 0$) e endotérmico ($\Delta H > 0$).

Verificando as características obtidas nas interações dos adsorventes com o fármaco, compreende-se um fenômeno químico para a casca de pistache *in natura*, corroborando com as modificações nas micrografias e em seu espectro após adsorção, atestado na cinética e confirmado por sua termodinâmica com a entalpia de +88,305 kJ mol⁻¹.

Neste mesmo sentido, para a perlita compreende-se um fenômeno físico e químico, que pode ser demonstrado por suas micrografias e o espectro após adsorção. Na cinética houve predomínio de caráter químico, a sua isoterma correspondeu a ambos e sua termodinâmica confirmou sua singularidade, com entalpia de +27,045 kJ mol⁻¹, sendo um intermédio para o processo, mostrando tal propriedade.

O desempenho dos adsorventes foi de diferentes propriedades e hábeis no processo de adsorção, tratando-se de um adsorvente orgânico e inorgânico. As porcentagens máximas de remoção obtidas no processo de adsorção foram de

35,76% e 50,89% em 50 mg L⁻¹ para a casca de pistache e perlita expandida, respectivamente.

Considerando todos os aspectos, a perlita expandida demonstrou-se decisiva para o processo com um melhor desempenho, representando fisissorção e quimissorção, atingindo multicamadas e monocamadas e absoluta para remover metade do fármaco amoxicilina presente na solução.

7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS

Para futuros trabalhos, sugere-se o estudo da dessorção do fármaco amoxicilina da casca de pistache *in natura* e da perlita expandida. Propõe-se também a investigação destes adsorventes com outros tipos de fármacos e a aplicação à um efluente industrial competitivo.

REFERÊNCIAS

AÇIKALIN, Korkut; KARACA, Fatma; BOLAT, Esen. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. **Fuel**, v. 95, p. 169-177, 2012.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada nº 20, de 5 de maio de 2011. Dispõe sobre o controle de medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobiana, de uso sob prescrição médica, isoladas ou em associação. Diário Oficial da União, 2011. Disponível em: <[<http://www.anvisa.gov.br/sngpc/Documentos2012/RDC%2020%202011.pdf?jornal=%E2%>](http://www.anvisa.gov.br/sngpc/Documentos2012/RDC%2020%202011.pdf?jornal=%E2%)>. Acesso em: 09 mai. 2018

ALKAN, Mahir; KARADAŞ, Mecit; DOĞAN, Mehmet; DEMIRBAŞ, Özkan. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 309-318, 2005.

ATKINS, Peter William; DE PAULA, Julio. **Físico-Química**. LTC, Rio de Janeiro, v. 1 e 2, 2012.

ATKINS, Peter William; JONES, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BANERJEE, Munmun; BAR, Nirjhar; BASU, Ranjan Kumar; DAS, Sudip Kumar. Removal of Cr (VI) from its aqueous solution using green adsorbent pistachio shell: a fixed bed column study and GA-ANN modeling. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 3, n. 1, p. 19-31, 2018.

BAZRAFESHAN, Edris; MOSTAFAPOUR, Ferdos Kord; MAHVI, Amir Hossein. Phenol removal from aqueous solutions using pistachio-nut shell ash as a low cost adsorbent. **Fresenius Environ Bull**, v. 21, p. 2962-2968, 2012.

BELARMINO, Loilde Damasceno. Avaliação da potencialidade da perlita natural e expandida na adsorção de metais. 2011.

BEZERRA, Italla Medeiros. Estudo dos equilíbrios sólido-líquido presentes na síntese enzimática de antibióticos β -lactâmicos. 2016.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003

BRISDON, Alan. Kazuo Nakamoto Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th edn Wiley, 2009, 424 pp.(hardback) ISBN 978-0-471-74493-1. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 24, n. 6, 2010.

CABRANES, Malena; LEYVA, Ana Gabriela; BABAY, Paola Alejandra. Removal of Cs⁺ from aqueous solutions by perlite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21982-21992, 2018.

CARDOSO, Natali Farias. Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente. 2010

CAYLLAHUA, Javier Enrique Basurco. **Flotação biosortiva de níquel e alumínio usando a cepa *rhodococcus opacus***. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

COELHO, Gustavo Ferreira; JUNIOR GONÇALVES, Affonso Celso; DE SOUSA, Ricardo Felipe Braga; SCHWANTES, Daniel; MIOLA, Alisson Junior; DOMINGUES, Caio Vinicius Ramires. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v. 3, p. 291-317, 2014.

Costa, R.S.; Santos, A.M.; Ghosh, A.; Cunha, R.R.; Ferreira, O.P.; Neto, B.C.V.; Pinheiro, R.C. RESÍDUOS DA CASCA DE PISTACHE: UMA ALTERNATIVA NA PRODUÇÃO DE CARBONOS ATIVADOS, 2016.

DA SILVA FILHO, Severino H.; VINACHES, Paloma; PERGHER, Sibebe BC. Caracterização estrutural da perlita expandida. **Perspect Erechim**, v. 41, p. 81-87, 2017.

DE FREITAS, Fernanda Beatriz Aires; DE FREITAS CÂMARA, Myrelle Yasmine; FREIRE, Martins Daniel Freitas. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

DE SÁ, Taynara A. P.; NETO, Jerônimo RO; RIBEIRO, Thiago SS. Métodos de Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Solução via Hidrólises Ácida e Alcalina. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 23, p. 25-32, 2018.

DOLFINI, N.; ASANOME, I.; PEREIRA, F. G.; PEREIRA, N. C. ADSORÇÃO DE AMOXICILINA EM CARVÃO ATIVADO, 2018.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3257-3261, 2011.

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

HASHEMIAN, Saeedeh. A comparative study of cellulose agricultural wastes (almond shell, pistachio shell, walnut shell, tea waste and orange peel) for adsorption of violet B dye from aqueous solutions. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 2091-2098, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, n. 3, p. 171-193, 1999.

HOMEM, Vera Maria Ferreira da Cruz. Tecnologias alternativas de remoção de antibióticos de águas contaminadas. 2011.

ILLI, Júlia Carolina. Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HTDMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato. 2016.

KASHANINEJAD, M; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Some physical properties of Pistachio (*Pistacia vera L.*) nut and its kernel. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 1, p. 30-38, 2006.

KHAN, M. A.; AL OTHMAN, Z. A.; KUMAR, M.; OLA, M. S.; SIDDIQUE, M. R. Biosorption potential assessment of modified pistachio shell waste for methylene blue: thermodynamics and kinetics study. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 1, p. 146-160, 2015.

LUA, Aik Chong; YANG, Ting. Theoretical analysis and experimental study on SO₂ adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon. **AIChE Journal**, v. 55, n. 2, p. 423-433, 2009.

MARIN, Sandra Liliana Alborno. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MARLIÈRE, G. L. L.; FERRAZ, M. B.; QUIRINO DOS SANTOS, J. Consumo ambulatorial e sobras de antibióticos: entrevista em 6.000 domicílios brasileiros. **RBM rev. bras. med**, v. 57, n. 3, p. 187-95, 2000.

MOUSSAVI, Gholamreza; KHOSRAVI, Rasoul. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p. 724-730, 2010.

NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**, 2009.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; DE LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadro; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

NOGUEIRA, J. P. A.; FERNADES, N. S. DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL UTILIZANDO A PERLITA COMO ADSORVENTE, 2008.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v. 28, n. 5, 1990.

OLIVEIRA, Érica Souza. **Avaliação da adsorção da ortofenantrolina na perlita expandida utilizando a termogravimetria e espectrofotometria de absorção molecular uv-vis**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PANORAMA FARMACÊUTICO. Consumo de antibióticos cresce 65% em 15 anos. Disponível em <<https://panoramafarmaceutico.com.br/2018/03/29/consumo-de-antibioticos-cresce-65-em-15-anos/>>. Acesso em 11. Abr. 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PINESS, Jessica. Physical and Chemical Structural Analysis of Pistachio Shells. 2010.

PRADO, Renato de Melo. Diagnose de deficiência nutricional em culturas. Departamento de solos e adubos. **Jaboticabal: UNESP**, 2010.

REIS, Carla; PIMENTEL, Vitor; PIERONI, João Paulo; Mitidieri, Thiago. Panoramas setoriais 2030: indústria farmacêutica. 2017.

REVISTA EXAME. Setor farmacêutico tem crescimento de 12,86% e expectativas positivas. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/negocios/dino/setor-farmacaceutico-tem-crescimento-de-1286-e-expectativas-positivas/>>. Acesso em 11 abr. 2018.

ŞAHİN, Ömer; DEMIREL, Sevgi; DILEKOĞLU, Mehmet Fatih. Removal of Pb (II) from aqueous solution by Antep pistachio shells. **Fres. Environ. Bull.**, v. 14, n. 11, p. 986-992, 2005.

SANTOS, Elisama Vieira dos. **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, Kessya R. A.; DA SILVA SANTOS, L. S.; RODRIGUES, C. C.; DA NÓBREGA, S. W. II-324-ADSORÇÃO COMPETITIVA DE FÁRMACOS EM MATRIZ AQUOSA, 2017.

SCHULTZ, Juliana. **OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICO–AMOXICILINA**. 2012.

SILVA, José Avelino Alves Andrade da. Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada. 2009.

SILVA, Niléia Cristina da. Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes. 2015.

SING, Kenneth S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOTILES, Anne Raquel. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil CI Reactive Blue 203**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

THUROW, Eveline Padilha. Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente. 2015.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica**. 2011. Tese de Doutorado. Dissertação. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

YANG, Ting; LUA, Aik Chong. Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Materials chemistry and physics**, v. 100, n. 2-3, p. 438-444, 2006.

YETILMEZSOY, Kaan; DEMIREL, Sevgi. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb (II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 1288-1300, 2008.

ZEFERINO, Livia Fiorotto; DE MENEZES FREITAS, Patrícia Antonio. ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DO INDIGO BLUE (2, 2-BIS-2, 3-DIIDRO-3-OXOINDOLILIDENO) EM FIBRAS DE CASCA DE COCO VERDE (*COCOS NUCIFERA L.*), 2013.