

## VI-166 - ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINO EM ARGILA MODIFICADA

**Thais Teles Peixoto<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

**Cristiano Regis Freitas de Brito<sup>(2)</sup>**

Mestrando em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará

**José Capelo Neto<sup>(3)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química da UFC, Bloco 709, Centro de Tecnologia, Campus do Pici – Fortaleza – Ceará – CEP: 60455-760 - Brasil - Tel: +55 (85) 3366 - e-mail: [thaistelesp@gmail.com](mailto:thaistelesp@gmail.com)

### RESUMO

O Ciprofloxacino chega ao meio ambiente por falta de tratamento ideal. A fotocatalise com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pode ser utilizada na degradação de fármacos residuais (Doorslaer et al., 2011). Uma dificuldade no uso desta tecnologia é a fixação do  $\text{TiO}_2$  no meio suporte, como vidro (Hänel et al., 2010) e concreto (dos Santos e Kondo, 2006). A argila apresenta-se como alternativa de meio suporte; porém, devido sua capacidade de adsorção, este trabalho objetivou estudar a adsorção de Ciprofloxacino em argila modificada sinterizada. A argila caulinita foi modelada em esferas, envoltas em  $\text{TiO}_2$  e aquecidas à 350°C, 550°C e 700°C. Foram realizadas cinética e isoterma de adsorção. As esferas sinterizadas a 550°C e 700°C foram utilizadas como recheio de um reator fotocatalítico em escala de bancada sem a presença de UV. As esferas sinterizadas a 350°C não apresentaram resistência mecânica para realização de testes. Nos estudos de cinética de pseudo-primeira ordem, verificou-se que a Argila550 apresentou constantes de velocidade de adsorção ( $k$  de 0,073 e 0,098  $\text{min}^{-1}$ ) e  $Q_e$  (1,166 e 1,128  $\text{mg.g}^{-1}$ ) maiores que a Argila700 ( $k$  de 0,072 e 0,076  $\text{min}^{-1}$  e  $Q_e$  (0,076 e 1,056  $\text{mg.g}^{-1}$ ). A Argila550 seguiu o modelo de Langmuir ( $R^2_{\text{médio}}=0,989$ ) e a Argila700 obteve ajustes iguais nos modelos estudados. Os testes no reator indicaram alta remoção do fármaco com tendência de decaimento no decorrer das corridas (Argila550 de 89% para 58% e Argila700 de 93% para 66%).

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Ciprofloxacino, Argila modificada.

### INTRODUÇÃO

#### A FOTOCATÁLISE

Existem diversos meios para tratamentos de água, entre eles está a adsorção com carvão ativado (Kuroda et al., 2005), a coagulação (Monteiro et al., 2009) e a filtração (Jain e Sikarwar, 2008). Entretanto, para algumas substâncias sintéticas, técnicas convencionais podem não ser capazes de fazer este tratamento de forma eficiente. A degradação fotocatalítica é uma técnica que vem sendo estudada por ser considerada promissora e ecologicamente correta, pois tem a capacidade de degradar e mineralizar a matéria orgânica poluente presente, transformando-a em um composto menos perigoso (Hänel et al., 2010; Pruden e Ollis, 1983). A fotocatalise heterogênea é um processo no qual um semicondutor é ativado quando recebe radiação UV, liberando radicais  $\text{OH}^-$  que poderão oxidar a matéria orgânica poluente.

Diversos estudos foram realizados utilizando-se o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (Mills et al. 1994; Amar, 2007; Jain e Sikarwar, 2008; Hänel et al., 2010). O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais estudado devido principalmente à sua foto-estabilidade, não toxicidade e estabilidade química (Nogueira e Jardim, 1997).

Para o  $\text{TiO}_2$  ser utilizado ele deve estar fixado a um meio suporte adequado. Estudos foram realizados utilizando vidro (Hänel et al., 2010) e concreto (dos Santos e Kondo, 2006), entretanto, existem dificuldades a fixação do  $\text{TiO}_2$  nestes meios, pela difícil aderência do pó ao meio, não sendo fixado fortemente. Uma promissora alternativa a estes materiais é a argila. Isto se da em função da sua permeabilidade, do seu baixo custo e da facilidade de fabricação (Saleiro et al, 2010), podendo ser modificada para tal fim. A argila, quando tratada e aquecida, torna-se cerâmica a qual vem despertando interesse crescente como material adsorvente alternativo (Leon et al., 2001).

## A ARGILA

Uma das formas de conhecer as propriedades de cada argila é pela presença e a quantidade de cada um dos seus componentes. Dentre os principais constituintes de uma argila estão os argilominerais (Grun, 2007). Os principais grupos de argilominerais são a caulinita, a montmorilonita e a ilita.

A caulinita é o argilomaterial mais comumente encontrado nas argilas. A estrutura básica é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Argilas constituídas essencialmente pelo argilomaterial caulinita são as mais refratárias. A montmorilonita é caracterizada por partículas extremamente finas, sua fórmula geral é dada por  $(\text{OH})_2 (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . Sua principal característica é a capacidade para absorver moléculas de água entre as camadas. As ilitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. Sua composição química exata é de difícil de determinar por apresentarem contaminação por impurezas difíceis de eliminar.

A determinação dos argilominerais presentes na argila pode ser realizada através de espectrofotometria de raios-X ou através de fluorescência de raios-X (Scapin, 2003). A fluorescência é um método frequentemente usado para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não destrutivo (Grun, 2007).

## O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvato e a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente (Masel, 1996). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (Borba, 2006).

A adsorção é uma das técnicas de remoção de poluentes em águas contaminadas mais amplamente aplicadas (Hui et al., 2009).

A adsorção ocorre em quatro etapas:

1. Transporte no seio da solução: Envolve o movimento do adsorvato através da solução líquida para a camada-limite existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
2. Transporte por difusão através da camada limite: Corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. Transporte através dos poros: Envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. Adsorção: ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética da adsorção depende da velocidade entre as quatro etapas do processo. Ela verifica o efeito do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato. O tempo necessário para completar a reação de adsorção pode ser estabelecido através da cinética de adsorção (Qiu et al., 2009).

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas através de modelos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898) e de pseudo-segunda-ordem (Ho et al., 1996).

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 1:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log\left(Q_e - \frac{k \cdot t}{2.303}\right) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$Q_e$ : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$Q_t$ : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$k$ : constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

A forma linear da equação da pseudo-segunda ordem é dada pela Equação 2:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(k \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

Equação (2)

Onde:

k: constante de velocidade de adsorção de pseudo-segundo ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

qe, qt e t: tem o mesmo significado na expressão de pseudo-primeira ordem.

Existe também o modelo da difusão intrapartícula que pode ser empregado quando o processo da cinética de adsorção não se ajusta aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato vai variar com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{\text{dif}}$ ) pode ser definido (Equação 3) (Weber e Morris, 1963):

$$qt = k_{\text{dif}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$$

Equação (3)

Onde:

$k_{\text{dif}}$ : o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

C: constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

qt e t: tem o mesmo significado na expressão de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

## ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser retida da superfície do mesmo no equilíbrio. As isotermas de adsorção expressam a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em função da concentração de adsorvato (C em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em solução (Letterman, 1999.; Oscik e Cooper 1982). Os gráficos assim obtidos, as isotermas de adsorção, podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção.

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente

(q) é calculada de acordo com a Equação 4:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

Equação (4)

Onde:

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_e$ : concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

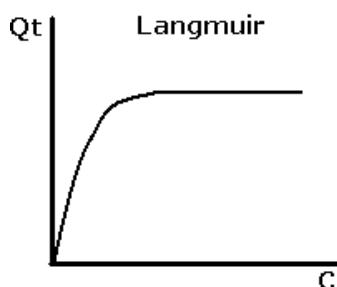
V: volume (L)

m: massa do material adsorvente (g)

Entre os modelos de isoterma estão a do tipo Langmuir, característica de superfícies homogêneas e a do tipo Freundlich, típica de superfícies heterogêneas (Moreno-Castilla, 2004).

Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Perry, 1998).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para quando um número fixo de sítios acessíveis fica disponível na superfície do adsorvente, todos os quais têm a mesma energia e quando a adsorção é reversível (Tchobanoglous, 2003). (Figura 1)



**Figura 1: Modelo da Isoterma de Langmuir.**

Ela descreve o equilíbrio em superfícies homogêneas e assume a adsorção em monocamada. O modelo matemático da Isoterma de Langmuir é descrito na Equação 5:

$$C/Q_t = 1/(k' \cdot b) + C/k' \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

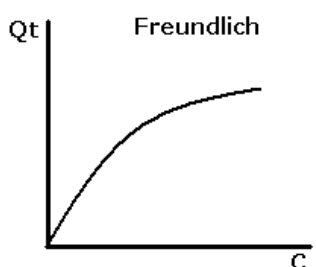
Qt: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

C: concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

k': parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

b: constante relacionada à energia livre de adsorção.

A isoterma de Freundlich descreve os dados da adsorção geralmente em sistemas aquosos e descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada. (Dinesh e Pittman, 2006). (Figura 2)



**Figura 2: Modelo da Isoterma de Freundlich.**

O modelo matemático da Isoterma de Freundlich é expresso da seguinte forma (Equação 6):

$$\log Q_t = \log K + 1/n \cdot \log C \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

Qt: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

C = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

K e n = coeficientes a serem determinados empiricamente.

Os coeficiente k' (Langmuir) e K (Freundlich) estão relacionados à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, B (Langmuir) relacionada à energia livre de adsorção e o valor de 1/n (Freundlich) é também usado como parâmetro experimental da curva. Este valor pode ser relacionado com a heterogeneidade dos sítios ativos da superfície (Carter et al. 1992; Newcombe et al. 1997). Uma diminuição no valor de 1/n de Freundlich corresponde a um aumento no número de sítios de alta energia.

Estes dois modelos são isotermas convexas, ou seja, ela são favoráveis à adsorção pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas duas matérias-primas: dióxido de titânio Degusa ( $\text{TiO}_2$ ) em forma de pó fino e argila comercial caulinítica.

Esferas de argila de aproximadamente 5 mm foram modeladas à mão e depois envolvidas com  $\text{TiO}_2$ . Foram modeladas 300 mL de esferas com densidade  $d=1,0845 \text{ g.cm}^{-3}$ , ou seja, 325,35g, e separadas em três cadinhos de porcelana com aproximadamente 108,45g, em cada.

As esferas foram secas a temperatura ambiente por 1 dia e em seguida foram levadas à estufa à temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas e posteriormente à mufla, para sinterização, às temperaturas de  $350^\circ\text{C}$  (Argila350),  $550^\circ\text{C}$  (Argila550) e  $700^\circ\text{C}$  (Argila700) durante 6 horas. O dióxido de titânio apresenta mudança estrutural da fase mais fotoativa (anatásio) para a fase menos fotoativa (rutilo) com o aumento da temperatura de sinterização, esta transformação ocorre sobre a faixa de temperatura entre  $350^\circ\text{C}$  e  $1175^\circ\text{C}$  (Saleiro et al, 2010). Por isto, neste trabalho, foram escolhidos os três diferentes patamares de temperatura ( $350^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ ) para a sinterização da argila.

Para determinação da composição da argila utilizada, foi realizado ensaios de de Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (Rigaku modelo ZSX Mini II). As esferas de argila foram maceradas em cadinhos de porcelana, colocadas em tubos de plástico e então levadas para análise.

Foram realizados dois ensaios em triplicata para determinação das cinéticas de adsorção com a Argila700 e com a Argila550. Em cada ensaio, foi pesado aproximadamente 0,5g de cada argila e adicionado à um frasco com 100 mL de uma solução de Ciprofloxacino com concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os frascos foram colocados em uma mesa agitadora orbital (SP Labor) com agitação de 75 RPM. No primeiro ensaio foram retiradas alíquotas de 4 mL da solução nos tempos de 0, 1, 2, 3, 5, 7, 24, 27 e 31 horas. No segundo ensaio foram retiradas alíquotas de 4 mL da solução nos tempos de 0, 1, 2, 3, 5, 8, 24 e 30 hora. As amostras foram imediatamente analisadas em Espectrofotômetro (Genesys 10S UV-Vis) (comprimento de onda = 283nm).

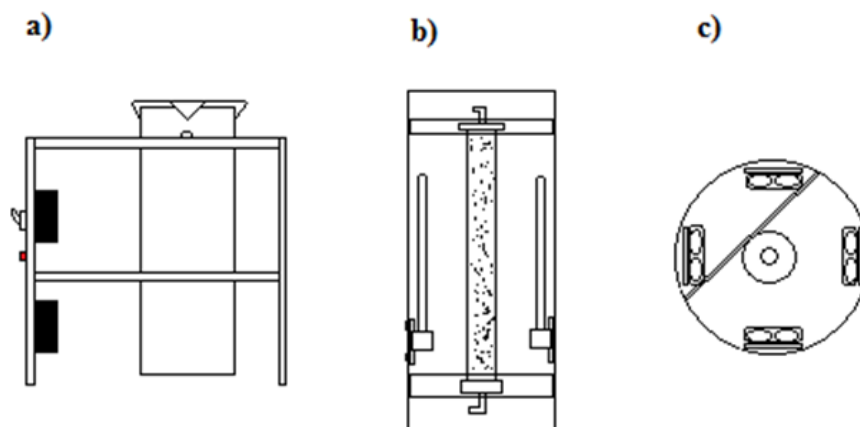
O comprimento de onda (283nm) foi determinado como ideal para detecção do fármaco em experimento anterior através de varredura realizada no espectrofotômetro com uma amostra da solução de Ciprofloxacino. A curva de calibração do Ciprofloxacino foi realizada com soluções de concentrações pré-determinadas dentro da faixa de trabalho do fármaco (1, 5, 10, 15 e  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ) relacionando-as as absorbâncias obtidas.

Com os resultados das análises montou-se um gráfico da Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) *versus* Tempo (horas) a fim de verificar se as cinéticas seguiam um padrão de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou difusão intrapartícula de acordo com o melhor ajuste dos modelos teóricos aos dados experimentais.

Foram realizados dois experimentos de isoterma de adsorção em triplicata, sendo um para a Argila550 e o outro para a Argila700. Em cada ensaio, foi pesado aproximadamente 0,5 g de argila que foi adicionado à frascos com 100 mL de solução nas concentrações 4, 8, 12, 16 e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os fracos foram colocados em uma Mesa Agitadora (SP Labor) por 24 horas a  $25^\circ\text{C}$ , 75 rpm.

Após este período, amostras de 4mL foram retiradas de cada um dos frascos. Verificou-se a necessidade da filtração das amostras uma vez que parte das esferas se dissolveu durante o experimento. A partir das análises de concentração do fármaco, foram calculados o  $q_s$  de cada amostra (mg de adsorvato por mg de adsorvente) e traçados gráficos a partir das isotermas experimentais, procurando observar o melhor ajuste dos modelos teóricos (Linear, Langmuir e Freundlich) aos dados experimentais.

As esferas de argila sinterizadas a  $550^\circ$  e  $700^\circ \text{C}$  modificadas com  $\text{TiO}_2$ , foram utilizadas como recheio em um reator semi-continuo constituído de um cilindro de quartzo com 2 cm de diâmetro e 20 cm altura. As Figuras 3a, b e c representa o reator. Foi utilizada uma vazão  $17,5 \text{ L.h}^{-1}$  para circular 500 mL da solução de Ciprofloxacino com concentração de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esta vazão foi escolhida para se obter um número de Reynolds igual a 6425,1 de modo que o regime da coluna fosse turbulento, uma vez que segundo FOX,1998, o escoamento em um tubo pode ser turbulento para  $\text{Re} > 2300$ .



**Figura 3. Desenho esquemático do reator. a) Vista lateral direita do sistema b) Corte lateral c) Vista superior**

Para cada um dos recheios, foi realizada uma lavagem inicial com água durante 3 horas e depois circulava 500mL de água destilada durante 30 minutos afim de remover impurezas e excesso de  $\text{TiO}_2$ . Para um mesmo recheio, foram realizadas três corridas sucessivas em dias diferentes. Antes de cada uma destas, foi realizado um procedimento similar ao da lavagem inicial, diminuindo-se o tempo de lavagem com água de torneira para 15 minutos e o tempo de recirculação de água destilada para 15 minutos, visando minimizar os efeitos das corridas anteriores.

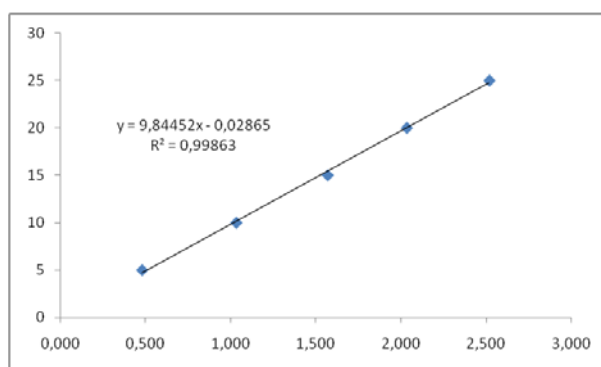
Uma solução de Ciprofloxacino com concentração  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  foi preparada com água destilada e colocada em um ambiente isolado de luz para evitar a foto-oxidação. Durante as corridas foram coletada e analisadas imediatamente alíquotas de 5mL nos instantes 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. As concentrações do fármaco em cada tempo de detenção hidráulica (TDH), ou seja, o tempo médio de permanência do fármaco em solução no reator, foram traçados em planilha eletrônica e comparados contra as corridas sucessivas com mesmo recheio e com recheio diferente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química da argila utilizada, sendo esta aproximada de outras argilas caracterizadas por Mattos et al, 2009 como caulíníticas. Na Figura 4 é apresentada a curva de calibração do Ciprofloxacino no comprimento de onda  $\lambda = 283\text{nm}$ .

**Tabela 1. Resultado da composição da argila utilizada a partir de fluorescência de raios-X.**

Óxidos	Composição Mássica (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36,964
$\text{SiO}_2$	57,575
$\text{K}_2\text{O}$	1,413
$\text{CaO}$	0,307
$\text{TiO}_2$	2,5422
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,1478
$\text{As}_2\text{O}_3$	0,0166
$\text{ZrO}_2$	0,0346

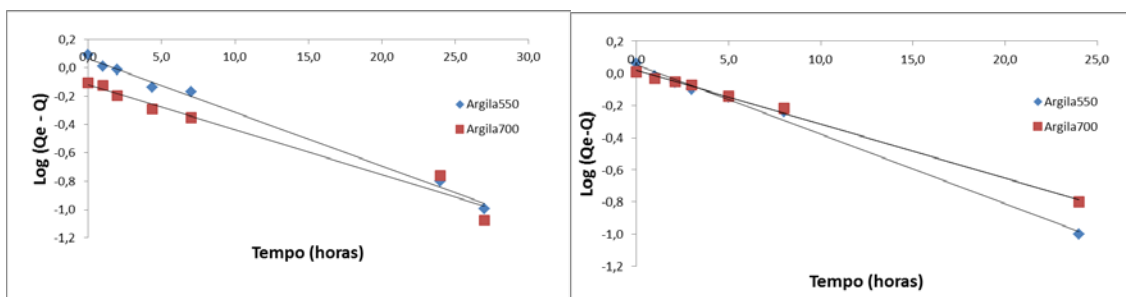


**Figura 4. Curva de Calibração do Ciprofloxacino**

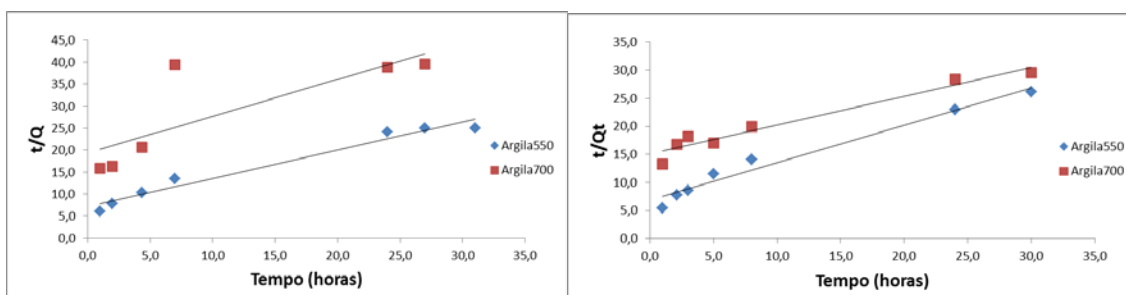
Não foi possível realizar experimentos com a Argila350, já que ao passar pelo processo de lavagem, as mesmas se desmancharam, pois a temperatura utilizada foi insuficientemente para a calcinação do argila.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

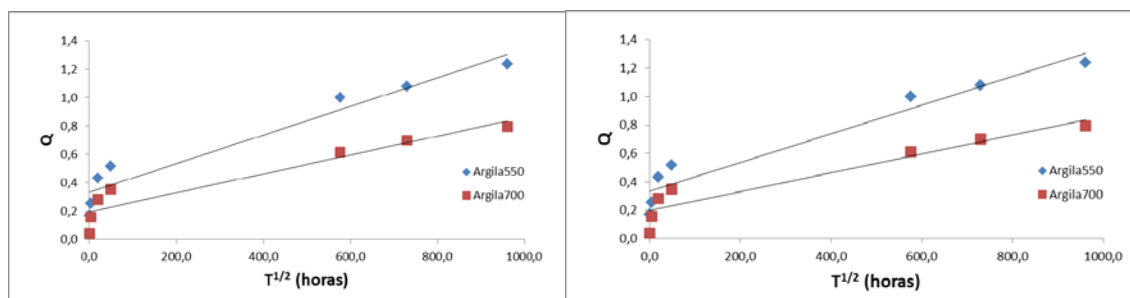
As Figura 5 e 6 mostram as cinéticas de adsorção de Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700 ajustadas ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, as Figuras 7 e 8 ao modelo de pseudo-segunda ordem e as Figuras 9 e 10 ao modelo de difusão intrapartícula. Os parâmetros obtidos na análise das cinéticas de adsorção através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula são apresentados na Tabela 2.



**Figura 5 e 6. Cinéticas de adsorção de Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700 ajustadas ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem**



**Figura 7 e 8. Cinéticas de adsorção de Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700 ajustadas ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem**



**Figura 9 e 10. Cinéticas de adsorção de Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700 ajustadas ao modelo cinético de difusão intrapartícula**

O modelo de pseudo-segunda ordem não obteve os melhores ajustes para a Argila550 e Argila700, apresentando coeficientes de correlação de  $R^2_{550}=0,957$  e  $0,969$  e  $R^2_{700}=0,753$  e  $0,918$ , respectivamente. Já o modelo de pseudo-primeira ordem, mostrou-se melhor ajustado, apresentando coeficientes de correlação de  $R^2_{550}=0,989$  e  $0,992$  e  $R^2_{700}=0,96$  e  $0,995$  para as Argila550 e Argila700, respectivamente. Pode-se observar também, a proximidade dos valores de  $q_e$  calculado e experimental no modelo de pseudo-primeira ordem, com um desvio de apenas de 0,039% (Argila550) e 0,001 (Argila700) contra um desvio de 0,220% (Argila550) e 0,421% (Argila700) para o modelo de pseudo-segunda ordem.

O valor de C no mecanismo de difusão intrapartícula foi diferente de zero, indicando que a reta do gráfico  $q \times t^{1/2}$  não passou pela origem. Portanto, segundo proposto por Weber et al. (1963), o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante na velocidade de adsorção em nenhuma das argilas. Isto confirma que ao utilizarmos um número de Reynolds alto para o regime ser turbulento resulta em a difusão intrapartícula não determinar a reação.

**Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos para a remoção do Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700.**

Pseudo Primeira Ordem				
Argila	K (min <sup>-1</sup> )	Q calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	Q experimental (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Argila 550	0,07293	1,16621	1,2364	0,989
	0,09826	1,12831	1,14992	0,992
Argila 700	0,07216	0,076549	0,79526	0,96
	0,07677	1,0565	1,01813	0,995
Pseudo Segunda Ordem				
Argila	K (g.(mg.min) <sup>-1</sup> )	Q calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	Q experimental (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Argila 550	0,06031	1,55799	1,2364	0,957
	0,06533	1,50106	1,14992	0,969
Argila 700	0,05871	1,16744	0,79526	0,753
	0,02174	2,05817	1,01813	0,918
Difusão Intrapartícula				
Argila	Kdif (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	C		R <sup>2</sup>
Argila 550	0,0011	0,265		0,8893
	0,0009	0,2227		0,8692
Argila 700	0,0007	0,157		0,8713
	0,00087	0,6622		0,9014

Para as duas argilas, as cinéticas de primeira ordem indicaram uma remoção em torno de 20% da concentração inicial de Ciprofloxacino nas condições do teste. A Argila550 apresentou maiores valores para a constante da velocidade de adsorção, k igual a 0,073 e 0,098 min<sup>-1</sup> enquanto a Argila 700 apresentou k igual a 0,072 e 0,076 min<sup>-1</sup>. É importante notar também que a Argila550 adsorveu maiores quantidade (1,166 e 1,128 mg.g<sup>-1</sup>) de Ciprofloxacino por massa de adsorvente que a Argila700 (0,076 e 1,056 mg.g<sup>-1</sup>) durante os experimentos.

## ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os dados obtidos através dos estudos de isoterma de adsorção ( $t = 24$  horas) foram avaliados em três diferentes modelos de isotermas: o modelo linear, de Langmuir e de Freundlich. Os dados experimentais da Argila550 foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir, apresentando valores de  $R^2$  de 0,992, 0,986 e 0,975 e apresentaram uma média de 0,984, desvio padrão de 0,009 e coeficiente de variação de 0,88% indicando uma boa precisão dos experimentos. O valor obtido de  $k'$ , que representa a capacidade adsorptiva da argila, foi de  $0,670 \text{ mg.g}^{-1}$  com um desvio padrão de 0,070, (Tabela 3). Este ajuste à Langmuir sugere que, além da adsorção ocorrer em monocamada, as superfícies são homogêneas e que todos os sítios ativos têm igual finidade pelo adsorvato, indicando que a adsorção acontece em monocamada (Tchobanoglous, 2003).

Na figura 11, observa-se que as isotermas da Argila550 são favoráveis, ou seja, apresentam relativas altas quantidades adsorvidas (aproximadamente  $0,7 \text{ mg.g}^{-1}$ ) em baixas concentrações do adsorvato (aproximadamente  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

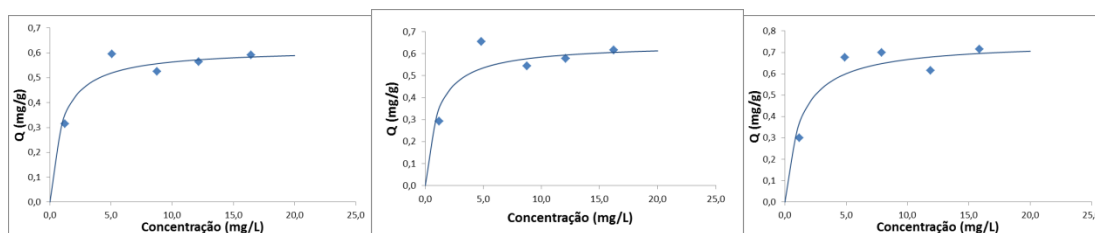
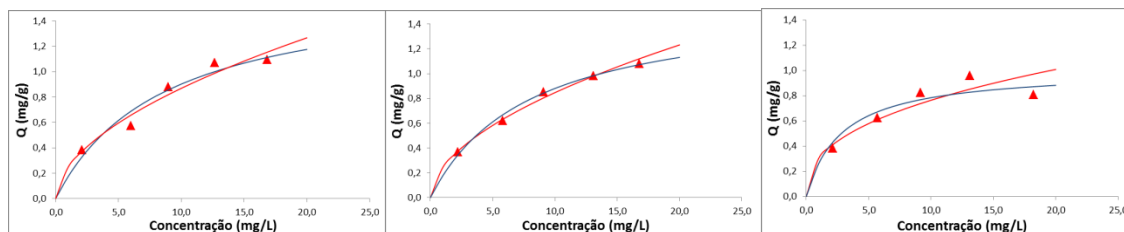


Figura 11. Isotermas de Langmuir ajustadas à adsorção de Ciprofloxacino em Argila550 a 25°C.

A Argila700 foi bem igualmente ajustada a ambos os modelos testados. A Tabela 3 apresenta os valores de  $R^2$  do ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich que obtiveram uma média de 0,945 e 0,941, desvio padrão de 0,042 e 0,062 e um coeficiente de variação de 4,39% e 6,61%, respectivamente. A Figura 12 apresenta os ajustes das isotermas da Argila700 aos modelos que não mostram diferenças significativas. A adsorção de Ciprofloxacin pela Argila700 pode também ser considerada favorável, apesar de que menores quantidades foram adsorvidas em relação à Argila550, aproximadamente  $0,6 \text{ mg.g}^{-1}$ , em relativas baixas concentrações de adsorvato de aproximadamente  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ .



Figuras 12. Isotermas de Freundlich e Langmuir ajustadas a adsorção de Ciprofloxacino em Argila700 a 25°C

Tabela 3. Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Ciprofloxacino pelas Argila550 e Argila700.

Isoterma de Langmuir						
Cerâmica	$k' \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$		$b$	$R^2$		
	médio	desv. pad.		médio	desv. pad.	coef var
550	0,67	0,07	0,953	0,984	0,009	0,88%
700	1,424	0,364	0,197	0,945	0,042	4,39%
Isoterma de Freundlich						
Cerâmica	$K \text{ (mg.g}^{-1}\text{)(mg.L}^{-1}\text{)}^{-1/n}$		$n$	$R^2$		
	médio	desv. pad.		médio	desv. pad.	coef var
550	0,322	0,005	3,725	0,765	0,044	5,80%
700	0,265	0,033	2,061	0,941	0,062	6,61%

A capacidade de adsorção de Ciprofloxacino nas Argila550 e Argila700, foram comparadas com a capacidade de adsorção de Ciprofloxacino em outros adsorventes estudados por diversos autores (Li et al., 2011; Wu et al., 2010; Wang et al., 2011; El-Shafe et al., 2011; Zhang and Huang, 2007; Zhang et al., 2011; Gu and Karthikeyan, 2005) (Tabela 4).

A capacidade de adsorção da Argila550 ( $0,670 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e da Argila700 ( $1,424 \text{ mg.g}^{-1}$ ) foi menor que de cinzas de carvão ( $1,55 \text{ mg.g}^{-1}$ ), argila caulinita ( $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ), óxidos de Fe hidratados ( $21,87 \text{ mg.g}^{-1}$ ), argila ilita ( $33 \text{ mg.g}^{-1}$ ), geotita ( $33,1 \text{ mg.g}^{-1}$ ), carbono quimicamente preparado ( $125 \text{ mg.g}^{-1}$ ), rectorita ( $135 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e argilas montmorilonita (395 e  $400 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Vale ressaltar que, os experimentos acima citados foram realizados com o adsorvente em pó e em suspensão diferente da configuração utilizada neste estudo onde a argila caulinita foi conformada em esferas, modificadas com dióxido de titânio e sinterizadas a  $550^{\circ}\text{C}$ . Ressalta-se também que o objetivo principal da argila modificada utilizada neste trabalho, é servir como suporte para o fotocatalizador, o dióxido de titânio.

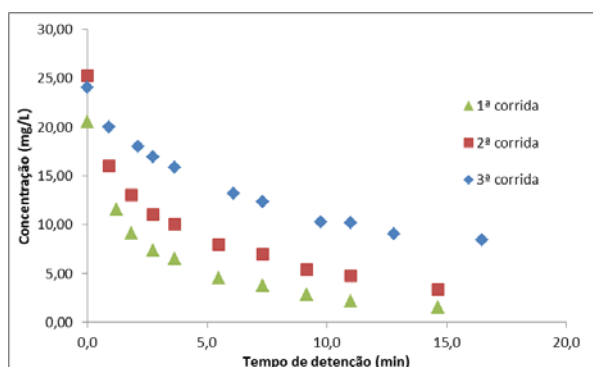
**Tabela 4. Comparação da capacidade de adsorção das argilas modificadas estudadas com outros adsorventes.**

Material Adsorvente	$k'$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	Referência
Cinzas de carvão	1,55	0,9978	Zhang et al., 2011
Caulinita	6,3	0,996	Li et al., 2011
Óxidos de Fe hidratados	21,87	>0,98	Gu and Karthikeyan, 2005
Ilita	33	>0,995	Wang et al., 2011
Geotita (Ald-FeOOH)	33,1	0,99	Zhang and Huang, 2007
Carbono quimicamente preparado (seco)	125	0,998	El-Shafe et al., 2011
Rectorita	135	>0,995	Wang et al., 2011
Montmorilonita	395	>0,995	Wang et al., 2011
Montmorilonita	400	0,994	Wu et al., 2010

## CORRIDAS EM COLUNA

Os experimentos no reator com os recheios Argila550 e Argila700 sem a presença de radiação UV, ou seja, com as luzes desligadas e realizados no intuito de observar a remoção do Ciprofloxacino por adsorção, indicaram alta remoção do fármaco, porém com uma notável tendência de decaimento da eficiência de remoção ao longo de três corridas.

Na Figura 13, verifica-se que, nas corridas realizadas com a Argila550, ocorre uma tendência de diminuição da eficiência, quando a taxa de remoção cai de 89% para 81% e depois para 58% da primeira para a terceira corrida, com uma remoção média de 76%.



**Figura 13. Decaimento da concentração ao longo do tempo nas corridas de adsorção em coluna com a Argila550.**

Observando a Figura 14, verifica-se que nas corridas realizadas com a Argila700, as taxas de remoção nas três primeiras horas de corrida foram decrescente variando de 93% para 76% e depois para 66% da primeira para a terceira corrida com média de 79%. Este comportamento é coerente, já que, na primeira corrida todos os sítios ativos da argila estavam disponíveis e foram sendo ocupados nas corridas consecutivas.

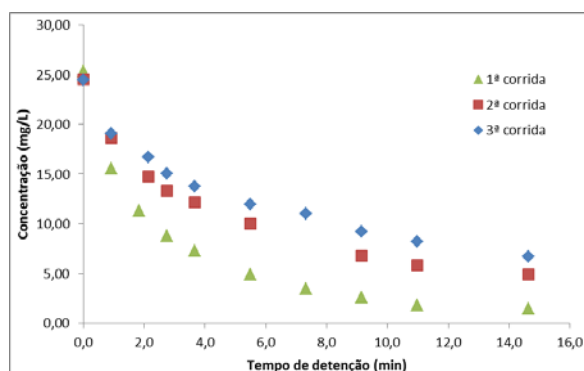


Figura 14. Decaimento da concentração ao longo do tempo nas corridas de adsorção em coluna com a Argila700.

Comparando-se a capacidade de adsorção das argilas modificadas a diferentes temperaturas (550 e 700°C), nota-se que as duas cerâmicas apresentam remoções de ciprofloxacino estatisticamente iguais a um nível de significância de  $\alpha = 0,05$  indicando que a vantagem da capacidade adsorptiva apresentada nas curvas de isotermas da Argila550 sobre a Argila700 não se reproduziu nos experimentos em coluna.

## CONCLUSÕES

- As cinéticas de adsorção, seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem com as constantes de adsorção média de  $0,0855 \text{ min}^{-1}$  para a Argila550 e de  $0,074 \text{ min}^{-1}$  para a Argila 700. Os dados de equilíbrio de adsorção seguiram o padrão da isoterma de Langmuir para a Argila550 enquanto que a Argila700 apresentou igual ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Este estudo concluiu que as argilas modificadas estudadas têm capacidade de adsorver pequenas quantidades Ciprofloxacino em soluções aquosas comparativamente a outras argilas e outros adsorventes. A taxa de remoção de Ciprofloxacino pelos adsorventes estudados tende a diminuir com o tempo, possivelmente devido à saturação dos sítios ativos do material.
- Comparando-se as capacidades de adsorção das argilas modificadas a diferentes temperaturas, nota-se que, apesar da Argila550 apresentar uma pequena vantagem sobre a Argila700 nos ensaios de cinética, as duas cerâmicas comportaram-se de maneira estatisticamente iguais na corridas em coluna, apresentando eficiências de remoção médias de 76 e 79%, respectivamente. A Argila350 foi descartada do processo logo no início, já que era passiva de dissolução em meio aquoso e não possuía a resistência mecânica necessária. Os resultados encontrados podem indicar que a utilização da Argila550 seria mais vantajosa que a Argila700 para remoção de ciprofloxacino pelo processo de fotocatalise/adsorção, já que o dióxido de titânio estaria na sua fase mais foto ativa (anatase) neste patamar de temperatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMAR, A. H.; Development of a simple dip coating method for immobilization of  $\text{TiO}_2$  onto solid supports using direct  $\text{TiO}_2$  powder. Thesis of Mater of Science. p. 170. 2007.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.
- CARABINEIRO, A. S. C., THAVORN-AMORNSRI, T., PEREIRA, M. F. R., FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. 2011
- CARTER, M. C., WEBER, W. J., Jr., OLMSTEAD, K. P. Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC. J. Am. Water Works Assoc., 84, 81–91. 1992
- DOORLAER, X. V., DEMEESTERE, K., HEYNDEKICKX, P. M., LANGENHOVE, H. V., DEWULF, J. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 540–547. 2010.

6. EL-SHAFFEY E, I, AL-LAWATI H, AL-SUMRI A, S, 2011. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24(9) 1579–1586
7. FOX R. W., MCDONALD A. T. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. West Lafayette, Indiana. 1998.
8. GRUN, E. Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SCe Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina – Software de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências tecnológicas. Joinville, 2007.
9. GU C, KARTHIKEYAN K G, 2005. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science & Technology*, 39(23): 9166–9173.
10. HÄNEL, A.; MOREN, P.; ZALESKA, A.; HUPKA, J. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized on glass beads. *Physicochemicals Problems of Mineral Processing*. n. 45. p.49-56. 2010.
11. HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77.1996
12. HUBER, L., ZIMMER, G., and SONTHEIMER, H. Powdered or granular activated carbon for micropollutant removal. *Aqua*, 38, 118–130. 1989
13. HUI QIU, LU LV, BING-CAI PAN, QING-JIAN ZHANG, WEI-MING ZHANG, QUAND-XING ZHANG. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 10(5):716-724. 2009.
14. JAIN, R.; SIKARWAR, S. Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO<sub>2</sub>-UV process: influence of operational parameters. *International Journal of Physical Sciences*.vol. 3. p. 299-305. 2008
15. KNAPPE, D. R. U., MATSUI, Y., SNOEYINK, V. L., ROCHE, P., JOSÉ PRADOS, M., and BOURBIGOT, M.-M. Predicting the capacity of powderedactivated carbon for trace organic compounds in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1694–1698.1998
17. KUDORA, E. K.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. Caracterização e escolhas do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005.
18. RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C.M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*. n. 40, p. 73-83. 1998.
19. LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39. 1898
20. LEON, A. T.; NUN, E.S.; RUBIO, J R. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM, 2001.
21. LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1 v.1999
22. LI Z H, HONG H L, LIAO L B, ACKLEY C J, SCHULZ L A, MACDONALD R A et al., 2011. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1): 339–344.
23. MASEL, R. *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. Wiley Series in Chemical Engineering.1 Ed. 1996.
24. Mattos, I, C., Neto, J, A, N., da Silva, L, R D.; Caracterização das Argilas Cauliníticas da região de Campos Sales – Ceará. *Revista de Geologia*, Vol. 22, n 2, 226-232, 2009.
25. MILLS, A.; WORSLEY, D.; DAVIES, R. H. Effect of pH on the Stability of TiO<sub>2</sub> Coatings on Glass Photocatalysis Reactors for Water Purification. *Journal of Chemical Society*. 1994.
26. MOHAN, D.; PITTMAN, J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 762-811, 2006.
27. MONTEIRO, D. T.; BERGAMASCO, R.; MORAES, L. C. K. Tratamento de água por coagulação/floculação/filtração com membranas, utilizando coagulante natural quitosana. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2009.
28. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, v.42, p.83-94, 2004.
29. NEQCOMBE, G., DRIKAS, M., and HAYES, R. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect of pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res.*, 31, 1065–1073.1997
30. NOGUEIRA, R. F.P; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, 1997.
31. OSCIK, J.; COOPER, I.L. *Adsorption*. John Wiley & Sons, 1982.
32. PERRY, J. *Manual del Ingeniero Químico*, Capítulo 16, McGraw Hill, 6Ed, 1998.
33. PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* 82: 404-417. 1983.

34. RUTHVEN, D.M. Encyclopedia of Separation Technology. In: Kirk-Othmer Encyclopedia. John Wiley & Sons, New York, vol. 1, 129p. 1997
35. SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. UENF, Rio de Janeiro, 2010.
36. SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de  $TiO_2$  em concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol. Universidade Federal de Itajubá, Minas gerais, 2006.
37. SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): Ensaio em argilominerais. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. p. 80. 2003.
38. SPERLICH, A.; BAUMGARTEN, S. B.; GENZ, A.; AMY, G.; WORCH, E.; JEKEL, M.; Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. Water Research, vol.42 p. 2073 – 2082. 2008.
39. TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Metcalf & Eddy. Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. 4 Ed. Boston, McGraw-Hill, Inc. 2003. 1819 p.
40. WANG C J, LI Z H, JIANG W T, 2011. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals. Applied Clay Science, 53(4): 723–728.
41. WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE. 89, 31 – 60.1963.
42. WU Q F, LI Z H, HONG H L, YIN K, TIE L Y, 2010. Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. Applied Clay Science, 50(2): 204–211
43. ZHANG C L, QIAO G L, ZHAO F, WANG Y, 2011. Thermodynamic and kinetic parameters of iprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. Journal of Molecular Liquids, 163(1): 53–56.
44. ZHANG H C, HUANG C H, 2007. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. Chemosphere, 66(8): 1502–1512.