



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

LÁZARO HENRIQUE PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DA LIGNINA KRAFT
PARA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA**

MARACANAÚ

2024

LÁZARO HENRIQUE PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DA LIGNINA KRAFT
PARA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho

MARACANAÚ

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P436d Pereira, Lázaro Henrique.
 DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DA LIGNINA KRAFT PARA
 ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA / Lázaro Henrique Pereira. - 2024.
 101 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus
 Maracanaú, 2024.
 Orientação: Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho.

 1. Biocarvão. 2. Contaminantes emergentes. 3. Energia renovável. I. Título.

CDD 620.91

LÁZARO HENRIQUE PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DA LIGNINA
KRAFT PARA ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 05/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará - UFC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e amparado nos momentos de fraqueza e desesperança.

Aos meus pais, Marivalda Ferreira e Francisco Aliromar, por todo apoio emocional, financeiro e profissional em todas as etapas da minha vida.

A minha irmã, meu maior orgulho e minha pessoa favorita, que sempre esteve ao meu lado quando mais precisei.

Aos meus amigos do mestrado Emanuel Jessé e Mayara Mara, por todos os conselhos, risadas e pela parceria e companheirismo no desenvolvimento da minha pesquisa

Aos meus amigos dos Laboratórios de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA), Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB): Tomé Moura, Leonardo Gomes, Mariana Matos, Igor Barros, Ana Laricia, Vinicius Taveira, Clemilton Rodrigues, Matheus Porto e Erick França.

Aos professores do LAQAMB pelo acolhimento e paciência.

Aos professores do Programa de Energias Renováveis do IFCE Campus Maracanaú (PPGER), e em especial ao meu orientador: Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho, pelos ensinamentos, paciência e dedicação no melhor desempenho no meu mestrado e pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos bolsistas do Laboratório de Biopolímeros e Materiais Avançados do IFCE Campus Iguatu (BioMat), em especial Rayanne Araújo pela recepção, acolhimento e ensinamentos durante o início da minha pesquisa.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro.

Cuidado com seus pensamentos, pois eles se tornam palavras.

Cuidado com suas palavras, pois elas se tornam ações.

Cuidado com suas ações, pois elas se tornam hábitos.

Cuidado com seus hábitos, pois eles se tornam o seu caráter.

E cuidado com seu caráter, pois ele se torna o seu destino.

(Frank Outlaw)

RESUMO

O uso de recursos não renováveis como fonte de energia têm aumentado gradativamente o número de gases tóxicos na atmosfera, causando prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana. A biomassa lignocelulósica é considerada o recurso renovável mais abundante do planeta terra, esses resíduos têm sido estudados para a produção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado. Nesse sentido, a busca constante por combustíveis e polímeros a partir de fontes renováveis tem incentivado pesquisas para utilização da lignina advinda da biomassa vegetal. Em virtude disso, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver adsorventes sustentáveis, produzidos através da lignina Kraft para a remoção do fármaco ciprofloxacina (CIP) em um sistema de efluente simulado. A produção dos biocarvões foi realizada através do tratamento térmico da lignina Kraft para o BLK (Biocarvão da Lignina Kraft) e a ativação química foi realizada com solução de KOH 2,67 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 2,97 mol L⁻¹ para o BLK-B e BLK-A, respectivamente. A caracterização das amostras foi realizada com a determinação do pH no ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia RAMAN. Os ensaios de adsorção para determinação do efeito concentração do adsorvente (0,25 - 3 g L⁻¹), adsorbato (2,5 - 50 mg L⁻¹), força iônica (1 - 100 x 10⁻³ mol L⁻¹) e pH. Os parâmetros de equilíbrio foram obtidos através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, já os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula de Weber e Morri. A variação da temperatura possibilitou a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial, assim como a investigação dos parâmetros termodinâmicos. Por fim, o estudo de regeneração foi realizado a fim de avaliar a capacidade de reuso dos biossorventes. A caracterização das amostras evidenciou que os tratamentos térmico e químico provocaram mudanças morfológicas nos biossorventes. Os resultados demonstraram o sucesso da adsorção da ciprofloxacina em um sistema simulado de 10 mg L⁻¹ com uma eficiência de 99 %. A variação da força iônica e do pH não interferiram de forma significativa na adsorção da CIP. Os dados experimentais demonstraram alta concordância obtida pelo modelo de Langmuir para o BLK e BLK-A, já o BLK-B apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich, enquanto os dados experimentais dos modelos cinéticos indicaram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para os biossorventes em estudo. Os valores de energia de ativação sugeriram que o processo de adsorção é dominado pela fisissorção e os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs, variação de entalpia, e entropia, revelaram que o processo é endotérmico e espontâneo. No estudo de regeneração obteve-se a máxima eficiência de remoção em 72 % após 4 experimentos. Portanto, conclui-se que através dos estudos desenvolvidos o BLK-A se destacou com alto potencial para adsorção da CIP, já que apresentou baixo custo de produção e alta eficiência de remoção, além de ser considerado um adsorvente econômico e sustentável.

Palavras-chave: Biocarvão. Contaminantes emergentes. Energia renovável.

ABSTRACT

The use of non-renewable resources as an energy source has gradually increased the number of toxic gases in the atmosphere, causing damage to the environment and human health. Lignocellulosic biomass is considered the most abundant renewable resource on planet Earth, this waste has been studied for the production of biofuels and high value-added products. In this sense, the constant search for fuels and polymers from renewable sources has encouraged research into the use of lignin from plant biomass. As a result, the present work aimed to develop sustainable adsorbents, produced using Kraft lignin for the removal of the drug ciprofloxacin (CIP) in a simulated effluent system. The production of biochars was carried out through the heat treatment of Kraft lignin for BLK (Kraft Lignin Biochar) and chemical activation was carried out with a solution of KOH 2.67 mol L⁻¹ and H₃PO₄ 2.97 mol L⁻¹ for the BLK-B and BLK-A, respectively. The characterization of the samples was carried out by determining the pH at the point of zero charge, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and RAMAN spectroscopy. Adsorption tests to determine the effect of adsorbent concentration (0.25 - 3 g L⁻¹), adsorbate (2.5 - 50 mg L⁻¹), ionic strength (1 – 100 x 10⁻³ mol L⁻¹) and pH. The equilibrium parameters were obtained using the Langmuir and Freundlich isotherm models, while the kinetic parameters were obtained using the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models of Weber and Morri. The temperature variation made it possible to obtain the activation energy and the pre-exponential factor, as well as the investigation of the thermodynamic parameters. Finally, the regeneration study was carried out in order to evaluate the reuse capacity of the biosorbents. The characterization of the samples showed that the thermal and chemical treatments caused morphological changes in the biosorbents. The results demonstrated the successful adsorption of ciprofloxacin in a simulated system of 10 mg L⁻¹ with an efficiency of 99%. Variation in ionic strength and pH did not significantly interfere with CIP adsorption. The experimental data demonstrated high agreement obtained by the Langmuir model for BLK and BLK-A, while BLK-B presented a better fit to the Freundlich model, while experimental data from the kinetic models indicated a better fit to the pseudo-second order model. and intraparticle diffusion for the biosorbents under study. The activation energy values suggested that the adsorption process is dominated by physisorption and the thermodynamic parameters Gibbs free energy, enthalpy change, and entropy revealed that the process is endothermic and spontaneous. In the regeneration study, the maximum removal efficiency was obtained at 72% after 4 experiments. Therefore, it is concluded that through the studies carried out, BLK-A stood out with high potential for CIP adsorption, as it presented low production cost and high removal efficiency, in addition to being considered an economical and sustainable adsorbent.

Keywords: Biochar. Emerging contaminants. Renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da ciprofloxacina	21
Figura 2 - Formas iônicas da CIP baseadas no pKa em diferentes pH.....	23
Figura 3 - Os três precursores monoméricos principais que dão origem a oligômeros/polímeros de lignina e suas unidades estruturais guaiacil (G) e siringil (S) p -hidroxifenil (H).....	28
Figura 4 - Estrutura da lignina e suas unidades básicas.	29
Figura 5 - Etapas do processo de adsorção.....	35
Figura 6 - Espectros de FTIR das amostras da LK, BLK, BLK-B e BLK-A.....	51
Figura 7 - Espectros de RAMAN das amostras da LK, BLK, BLK-A e BLK-B.	52
Figura 8 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra da LK nas magnificações de 500 x, 1000 x, 2000 x e 10.000 x.	54
Figura 9 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK nas magnificações de 500 x, 1000 x, 2000 x e 10.000 x.	55
Figura 10 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK-A nas magnificações de 500 x, 1000 x, 2000 x e 10.000 x.	56
Figura 11 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK-B nas magnificações de 500 x, 1000 x, 2000 x e 10.000 x.	57
Figura 12 - Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para os adsorventes BLK, BLK-B e BLK-A	59
Figura 13 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas dos adsorventes em função das suas concentrações para o BLK, BLK-B e BLK-A, [CIP] = 10 mg L ⁻¹ a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.....	61
Figura 14 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas variando a concentração inicial em sistema simulado de ciprofloxacina (5 a 20 mg L ⁻¹), a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	63
Figura 15 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas variando a concentração de NaCl em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L ⁻¹), a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	64
Figura 16 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas do BLK com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L ⁻¹), a 25°C, 125 rpm e 1 hora.	66
Figura 17 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas do BLK-B com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L ⁻¹), a 25°C, 125 rpm e 1 hora.	67

Figura 18 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas do BLK-A com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L^{-1}), a 25°C , 125 rpm e 1 hora.	68
Figura 19 - Ciclos de adsorção e dessorção da CIP (10 mg L^{-1}) utilizando os biossorbentes BLK (A) e BLK-A (B), a 25°C , sob agitação constante de 125 rpm, por 1 hora (adsorção) e 12 horas (dessorção).....	77
Figura 20 - Ilustração da lignina in natura e dos biocarvões BLK, BLK-B e BLK-A.	80
Figura 21 - Curva de calibração para a CIP	80
Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C para BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C).	81
Figura 23 - Modelo de isoterma de Langmuir para adsorção da CIP (5 a 50 mg L^{-1}) do BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C), 298K, 125 rpm por 1 hora.	81
Figura 24 - Modelo de isoterma de Freundlich para adsorção da CIP (5 a 50 mg L^{-1}) do BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C), 298K, 125 rpm por 1 hora.	82
Figura 25 - Modelos cinéticos de PPO para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	82
Figura 26 - Modelos cinéticos de PPO para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	83
Figura 27 - Modelos cinéticos de PSO para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	83
Figura 28 - Modelos cinéticos de PSO para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	84
Figura 29 - Modelos cinéticos de Weber e Morri de difusão Intrapartícula para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	84
Figura 30 - Modelos cinéticos de Weber e Morri de difusão Intrapartícula para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	85
Figura 31 - $\ln(k_2)$ por $1/T(\text{K}^{-1})$ para o BLK (A) e BLK-A (B) a 298 K, 308 K e 318 K, a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	85
Figura 32 - Dependência de $\ln K_c$ com $1/T(\text{K}^{-1})$ para BLK (A) e BLK-A (B) a 298 K, 308 K e 318 K, a 125 rpm, $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compilação de trabalhos desenvolvidos utilizando lignina para produção de biocarvões a partir de diferentes métodos de ativação.	30
Tabela 2 - Compilação de trabalhos desenvolvidos na produção de biocarvões a partir de diferentes biomassas e o método de obtenção dos mesmos.	33
Tabela 3 - Compilação dos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos a partir de diferentes matérias-primas na produção de biocarvões para a adsorção da ciprofloxacina.....	37
Tabela 4 - Propriedades texturais das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C para o BLK, BLK-A e BLK-B.	58
Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção da CIP (5 a 50 mg L ⁻¹) utilizando BLK, BLK-B e BLK-A, 298K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	69
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de PPO para adsorção da CIP (10,0 mg L ⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	72
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de PSO para adsorção da CIP (10,0 mg L ⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	72
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula para adsorção da CIP (10,0 mg L ⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.....	73
Tabela 9 - Valores de energia de ativação (E _a) e fatores pré-exponenciais (A) obtidos para a adsorção da CIP (10 mg L ⁻¹) utilizando BLK e BLK-A, a 298, 308 e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.	75
Tabela 10 - Valores de ΔH° , ΔS° e ΔG° obtidos dos processos de adsorção da CIP (10,0 mg L ⁻¹) para os biossorventes BLK e BLK-A, a 298, 308 e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Poluição de Ecossistemas Aquáticos	17
3.2 Presença dos Fármacos em Corpos Hídricos	19
3.3 A lignina Kraft e o seu potencial adsorativo	23
3.4 Estrutura química da lignina e a produção de biocarvões	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Obtenção dos biocarvões da Lignina Kraft.....	41
4.3 Ativação química dos adsorventes	41
4.4 Caracterização dos adsorventes	42
4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.4.2 Espectroscopia RAMAN	42
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
4.4.4 BET (Brunauer-Emmette-Teller)	43
4.4.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	43
4.5 Experimentos de adsorção	43
4.5.1 Análise estatística.....	43
4.5.2 Curva de calibração	43
4.5.3 Ensaio da variação da concentração do adsorvente.....	44
4.5.4 Ensaio da variação da concentração do adsorbato.....	44
4.5.5 Ensaio da variação da força iônica	45
4.5.6 Ensaio da variação do pH	45
4.6 Isotermas de adsorção	45
4.6.1 Isoterma de Langmuir	46
4.6.2 Isoterma de Freundlich	46
4.7 Modelos cinéticos	47
4.7.1 Pseudo-primeira ordem	47

4.7.2	Pseudo-segunda ordem	48
4.8	Aplicação da equação de Arrhenius no processo de adsorção	49
4.9	Parâmetros termodinâmicos.....	49
4.10	Reuso e regeneração	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Caracterização físico-química e estrutural dos biocarvões	51
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	51
5.1.2	Espectroscopia de RAMAN	52
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5.1.5	pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	59
5.2	Ensaio de adsorção.....	61
5.2.1	Efeito da variação da concentração do adsorvente	61
5.2.2	Efeito da variação da concentração do adsorbato	63
5.2.3	Força Iônica	64
5.2.4	Efeito variação do pH na remoção da ciprofloxacina	66
5.3	Aplicação dos modelos de equilíbrio	69
5.4	Aplicação dos modelos cinéticos.....	71
5.5	Energia de Ativação (E _a)	74
5.6	Efeito da temperatura e determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	76
5.7	Reuso e regeneração	77
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
7.	APÊNDICES.....	80
	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

A utilização de recursos fósseis como fonte de energia, principalmente na forma de combustível deve ser fortemente reduzido, visto os impactos ambientais advindos da exploração e utilização de recursos não renováveis. Com isso, a busca por matérias-primas renováveis tem sido realizada com a finalidade de empregá-las como fonte de recursos sustentável para a produção de diversos produtos químicos. Por essa razão, a lignina Kraft se destaca por ser considerada uma fonte promissora de hidrocarbonetos e compostos aromáticos, ou seja, compostos fenólicos com alto valor agregado, além de estar associada à não competição com o setor alimentício e minimização do desperdício em atividades agrícolas. Assim como a celulose e a hemicelulose, a lignina é um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica e seu principal papel é aumentar a força e a resistência da planta, porém apesar do seu alto valor científico e industrial, a sua valorização foi sempre limitada por apresentar recalcitrância química devido à sua estrutura complexa (BORELLA et al., 2022).

O processo Kraft é o mais utilizado na produção de papel e celulose e a lignina advinda desse processo está presente no licor negro, efluente industrial do processo Kraft. A lignina é considerada o segundo biopolímero natural mais abundante da Terra, a qual através da indústria de papel e celulose, são produzidas aproximadamente cerca de 70 milhões de toneladas de lignina por ano (YU et al., 2022; DIÓGENES, 2024). Grande parte da lignina é utilizada para gerar energia através da queima e estima-se que apenas 5 % é utilizada para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado (BRASIL et al., 2022; AKIBA; OMORI; GAUBEUR, 2022). Somado a isso, a lignina contém grupos funcionais, como anel benzênico, hidroxilas alifáticas, fenólicas e grupos metoxilas, que através de modificações químicas, pode ser utilizada para a adsorção de contaminantes, como corantes (FANG et al., 2021), metais pesados (BARASKAR; GURAV; SAMANT, 2023) e fármacos (SONG et al., 2023).

A crescente industrialização e o aumento da população, assim como mudanças no ambiente natural, elevaram consideravelmente o nível de poluição global da água. Estima-se que cerca de centenas de milhões de toneladas de micropoluentes estão presentes em corpos hídricos, por meio da descarga de efluentes ou por infiltração no solo. Com o avanço da sociedade e da população, conseqüentemente, ocorreu o avanço da ciência, assim como o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, utilizados como compostos nutricionais, medicina preventiva e auxiliares em diagnósticos (OUYANG et al., 2023). Os compostos farmacêuticos consumidos diariamente pela população humana e animais estão presentes no

meio ambiente e podem acarretar malefícios para o bem-estar dos seres humanos. Em virtude do uso generalizado, não há um número exato sobre o consumo global de compostos farmacêuticos ativos, já que a venda e a administração de fármacos variam a depender da localidade e facilidade de aquisição (GOMEZ-CEBALLOS et al., 2021).

Atualmente, antibióticos pertencentes ao grupo fluoroquinolonas têm atraído cada vez mais a atenção devido ao seu uso extensivo. Dentre eles, a ciprofloxacina (CIP) ganha destaque por conta da alta utilização, ocasionado principalmente pelo amplo espectro e boa eficiência no tratamento de diversos tipos de doenças infecciosas do sistema urinário e respiratório. A grande problemática com a utilização desse medicamento está relacionada à sua pequena taxa de metabolização, pois estima-se que cerca de 90 % dos antibióticos não são metabolizados e acabam sendo descartados no meio ambiente através das fezes e urina. O contato primário desse medicamento pode causar impactos negativos aos ecossistemas e à saúde humana, pois uma vez presente em matrizes aquáticas pode acarretar o desenvolvimento de bactérias resistentes aos medicamentos, ou seja, superbactérias (MA et al., 2022).

A escolha do adsorvente propício para a adsorção de alguns grupos de contaminantes depende da seleção de biossorventes de baixo custo e sustentáveis, pois alguns adsorventes como o carvão ativado, alumina e resinas poliméricas apresentam algumas limitações, dentre elas: alto custo de produção, pequena seletividade, baixo desempenho na recuperação e dificuldades em estabelecer uma metodologia adequada para sua reutilização. O carvão ativado convencional tem sido utilizado por diversos anos para o tratamento de água, porém seu alto custo é uma das principais desvantagens relacionadas ao seu uso. Com isso, o biocarvão tem sido alvo de diversos estudos para adsorção de poluentes, já que o mesmo pode apresentar grande área superficial, abundância no meio ambiente, alta presença de poros e boa capacidade de adsorção devido às suas características estruturais (QIU et al., 2022).

A utilização de biocarvões produzidos a partir da lignina tem sido explorado nos últimos anos, em contrapartida, o desenvolvimento de biocarvões produzidos a partir da lignina Kraft para adsorção do antibiótico ciprofloxacina e os mecanismos de adsorção associados a sua estrutura não foi amplamente explorada entre as pesquisas envolvendo adsorção (GAO; CHANG; YANG, 2021). Em virtude disso, o estudo de diferentes tecnologias é crucial para o desenvolvimento sustentável e renovável. Diante do exposto, o presente trabalho teve o objetivo de desenvolver adsorventes através da lignina Kraft e avaliar a sua performance para adsorção do antibiótico ciprofloxacina, de modo a elucidar os mecanismos envolvidos através do processo de adsorção dos biocarvões produzidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a performance adsortiva de bioadsorventes produzidos através da lignina Kraft no processo de adsorção da ciprofloxacina, como um mecanismo sustentável na remoção de contaminantes emergentes em meio hídrico.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método de obtenção de biocarvões a partir da lignina Kraft;
- Realizar a ativação química do biocarvão e avaliar a influência no processo de adsorção de remoção da CIP.
- Caracterizar estruturalmente os biocarvões obtidos;
- Avaliar a influência das condições operacionais, tais como: concentração do adsorvente, concentração do adsorbato, força iônica e pH do meio na eficiência de remoção e nas capacidades adsortivas dos bioadsorventes;
- Aplicar os modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos;
- Aplicar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula de Weber Morri aos dados experimentais obtidos;
- Obter os parâmetros termodinâmicos através do modelo termodinâmico de Van't Hoff;
- Realizar o estudo de reuso e regeneração dos bioadsorventes desenvolvidos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poluição de Ecossistemas Aquáticos

As ações humanas apresentam uma relação direta com os ecossistemas presentes em todo o mundo e apesar de diversos estudos relacionados à capacidade de suporte da Terra e as pressões antrópicas exercidas aos ecossistemas, ainda há uma grande resistência na tomada de ações corretas para minimizar ou reverter as mudanças globais. Dentre esses ecossistemas, os de água doce, como lagos, reservatórios e rios desempenham um importante papel no ciclo de matéria e energia, tornando os cursos d'água um recurso de alta relevância para manutenção da vida, como regulação do clima, irrigação, processos de purificação e produção de alimentos. Apesar da importância dos ecossistemas aquáticos, vêm ocorrendo constantemente sua deterioração, comprometendo a qualidade e disponibilidade da água, principalmente pelo descarte inadequado de resíduos, efluentes não tratados ou parcialmente tratados e escoamento agrícola, resultando no processo de eutrofização dos corpos hídricos (QUADRA et al., 2019).

O uso crescente dos recursos hídricos tem causado diversas modificações nos ecossistemas aquáticos. Porém, determinar todos os efeitos dos impactos ambientais advindos das atividades antrópicas é muito difícil, já que são inúmeras as emissões e consequências relacionadas à poluição ambiental de corpos hídricos. Em regiões de maior densidade populacional, ocorre um agravante em termos de poluição, já que conseqüentemente essas localidades também apresentam uma maior atividade econômica e industrial, ocasionando numa maior geração de resíduos com consequências diretas e indiretas para o meio ambiente. Em áreas urbanizadas e de monoculturas, por exemplo, os pequenos rios brasileiros transportam uma alta carga de nutrientes, sedimentos e contaminantes, gerados pelo uso e ocupação intensiva de cada bacia hidrográfica. Os padrões de qualidade de água são considerados uma boa forma de avaliar a integridade ambiental de um corpo hídrico, visto que as características químicas e físicas da água são bons indicadores para determinar a qualidade de um ecossistema aquático (OLIVEIRA; NOGUEIRA; SARTORI, 2014).

A Lei n. 6.938/1981, que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, em seu art. 3º apresenta o conceito de poluição, definindo-a como a:

Degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (BRASIL, 1981, p. 2).

A preservação e a conservação do meio ambiente são garantidas por lei, assim como a restauração de ecossistemas degradados, incluindo os corpos hídricos, pois segundo o art. 225º da Constituição Federal de 1988 “todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” (BRASIL, 2016, p. 131). Em sequência, a lei nº 9.433/1997 que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos também apresenta como principal objetivo no art. 2º da referida lei: “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos”, garantindo assim o acesso e a disponibilidade dos recursos hídricos, como também os padrões de qualidade adequados para seu devido uso (BRASIL, 1997, p. 1).

A sociedade moderna depende do uso de diversos produtos químicos, isso ocorre pela necessidade de curar doenças, controlar pragas e melhorar as propriedades dos materiais. Porém, ocorre um efeito colateral advindo do uso desses produtos químicos, como a contaminação de ambientes aquáticos por compostos produzidos pelo próprio homem. O número exato de compostos químicos lançados no meio ambiente é desconhecido. Em relação ao globo, aproximadamente 350.000 produtos químicos são regulamentados. Além desse fator, também há outros contaminantes abrangidos pela legislação, como pesticidas, produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares e fármacos. Pode-se afirmar que a sociedade tem passado por uma intensificação química devido ao aumento da produção industrial e ao uso diário de diversos produtos. Atrelado a isso, a utilização desses produtos passa a exigir uma maior gestão relacionada ao seu uso e os valores de concentração máximo permitidos passam a ser definidos por legislação específica (SOBEK; UNDEMAN, 2019).

Conforme mencionado anteriormente, a preservação do ambiente aquático é essencial para a saúde e a sobrevivência humana. Entretanto, os resíduos antropogênicos são fontes importantes para a poluição de ecossistemas aquáticos. Sendo assim, devido à excessiva degradação ambiental, os corpos hídricos vêm sendo ameaçados principalmente pela poluição química causada através da descarga de xenobióticos, como antimicrobianos, biocidas e metais tóxicos, que resultam no surgimento de patógenos multirresistentes. O problema da resistência antimicrobiana está ligado ao comportamento humano, no qual são lançados diversos tipos de compostos químicos no meio ambiente, apresentando como consequências prejuízos à saúde humana e animal. A pressão seletiva ocasionada pelo uso constante de antibióticos, tanto na medicina humana como veterinária, muitas vezes de forma inadequada, resultou no surgimento

de bactérias multirresistentes, que não apresentam mais respostas aos tratamentos tradicionais (RESENDE; SILVA; DINIZ, 2020).

O destino dos medicamentos deve ser estudado e compreendido, mas a baixa volatilidade desse grupo de poluentes indica que sua distribuição ocorre principalmente por transporte no ambiente aquático e através da dispersão na cadeia alimentar. Em relação à sua presença nas estações de tratamento de esgoto, ocorre a adsorção desses resíduos nos sólidos suspensos e favorece uma degradação biológica. Porém, a adsorção depende de alguns fatores, como a hidrofobicidade da molécula e das interações eletrostáticas do contaminante com as partículas do meio (BORRELY et al., 2012).

3.2 Presença dos Fármacos em Corpos Hídricos

O aumento da população humana provoca consequentemente uma maior geração de resíduos através do alto consumo de produtos e de serviços, principalmente em relação às águas residuais, nas quais constantemente são encontrados novos poluentes devido ao uso de diversos produtos químicos. Esses poluentes são de origem antrópica e geralmente não são incluídos em estudo de monitoramento, chamados de “Contaminantes Emergentes” ou “Poluentes Emergentes”, se destacam pela diversidade e variação na composição química, sendo em sua maior parte de natureza orgânica, porém também há ocorrência de nanopartículas inorgânicas. Essas substâncias podem ser produtos de higiene pessoal, pesticidas, hormônios, aditivos alimentares, estimulantes, fármacos, dentre outros. Os compostos farmacêuticos são um dos principais contaminantes encontrados atualmente, já que eles são inseridos no sistema aquático após serem ingeridos e excretados por humanos e animais. Estima-se que cerca de 90 % dos medicamentos orais que passam pelo corpo humano são liberados em águas residuais, sendo esse um agravante da presença desses poluentes em corpos hídricos (VÉLEZ et al., 2019).

Diversos produtos farmacêuticos, como anti-inflamatórios, antibióticos e analgésicos são essenciais à saúde humana, sendo responsáveis pela prevenção de doenças infecciosas e melhorando significativamente a qualidade de vida. Sem a medicação adequada, haveria uma grande taxa de mortalidade, revelando o alto benefício dos produtos farmacêuticos. Por outro lado, o consumo de medicamentos tem aumentado devido a uma série de fatores como o crescimento populacional, densidade da população, aumento da longevidade, progresso contínuo da medicina e altos investimentos na saúde. Porém, a maior preocupação surge quando um número considerável de substâncias é encontrado em corpos hídricos naturais, pois cerca de 2.000 compostos farmacêuticos ativos são administrados globalmente em medicamentos,

passando a serem considerados micropoluentes, encontrados na faixa de nano a microgramas por L ($\mu\text{g L}^{-1}$ à ng L^{-1}) em águas subterrâneas, superficiais e até em água potável (KUTUZOVA; DONTSOVA; KWAPINSKI, 2021).

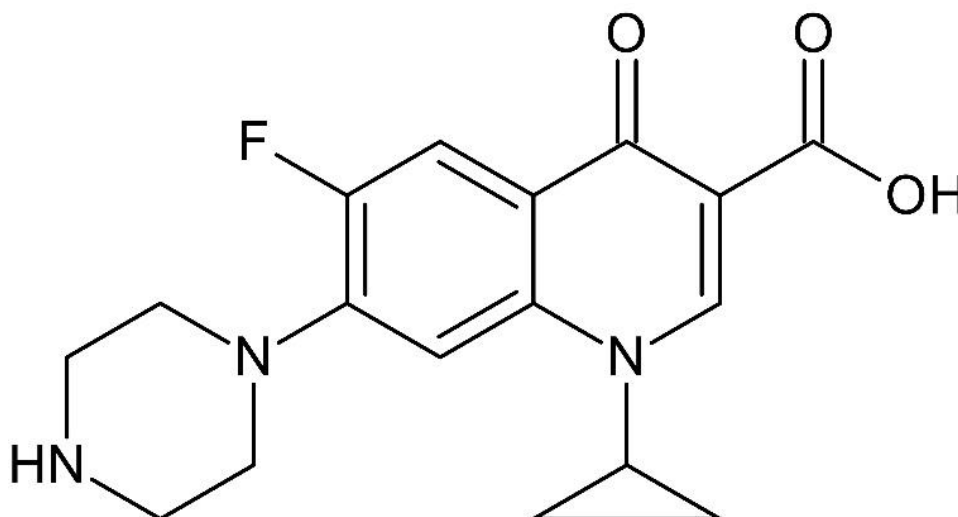
Os antibióticos são considerados um grupo em especial dentre os fármacos que podem causar os piores efeitos adversos ao corpo que entrar em contato com seus resíduos, visto que alguns grupos desses medicamentos visam organismos específicos, destroem ecossistemas e não são biodegradáveis, podendo permanecer por um longo tempo no meio ambiente (MALAKOOTIAN et al., 2021). A presença desses fármacos em corpos hídricos chamou atenção a partir da década de 70, porém os estudos sobre a presença desses compostos no meio ambiente só foram intensificados por volta dos anos 90, principalmente pelo alto consumo de medicamentos e vários compostos detectados nas faixas de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$ à ng L^{-1} , em estações de tratamento de esgoto de diversos países como França, Grécia, Suíça e em águas subterrâneas da Alemanha e águas superficiais nos Estados Unidos (SILVA; WOLFF; CARISSIMI, 2022).

Alguns estudos realizados demonstraram que a presença de fármacos não está recluso apenas em efluentes ou corpos hídricos, mas até mesmo em efluentes tratados e água potável, evidenciando que os processos de tratamento convencionais não são eficazes para remoção de poluentes emergentes, principalmente os advindos da indústria farmacêutica. Ademais, os antimicrobianos estão incluídos entre os principais fármacos com impactos adversos ao meio ambiente, visto sua capacidade de atuar sobre organismos aquáticos da mesma forma que podem atuar nos patógenos presentes no corpo humano, como as cianobactérias, um grupo de microrganismos fotossintéticos e unicelulares, encontrados em lagos, rios e oceanos, que apresentam a capacidade de troca de genes de resistência entre outras bactérias e cianobactérias, além da resistência aos antimicrobianos variar entre espécies de cianobactérias e até mesmo entre cepas da mesma espécie. Dentre os antimicrobianos mais utilizados, a ciprofloxacina ganha destaque, pois é o antibiótico mais detectado em efluentes de várias partes do mundo, devido ao seu uso intenso em hospitais e pela população humana (AZEVEDO et al., 2019).

A ciprofloxacina é um dos antibióticos mais importantes na medicina, sendo utilizado para o tratamento de doenças causados por bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Porém, assim como outros antibióticos, esse medicamento pode se acumular no corpo dos organismos, apresentando um alto risco à saúde, tanto pelo seu potencial ecotóxico, como pela sua resistência à degradação, estabilidade e alta concentração presente em águas residuais. Alguns estudos realizados, detectaram concentrações de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ em efluentes e águas superficiais, enquanto que em águas residuais de hospitais e em efluentes farmacêuticos, foi detectado

concentrações de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Apesar de pequenos valores encontrados em meio aquoso, vale salientar que o acúmulo contínuo desse composto pode apresentar grande risco para os ecossistemas aquáticos, assim como diversos desequilíbrio genético e biológico para a biota afetada (MALAKOOTIAN et al., 2021).

Figura 1 - Estrutura química da ciprofloxacina



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Tofanello *et al.* (p.1, 2021):

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico fluoroquinolona de terceira geração que é amplamente utilizado para tratar uma ampla variedade de infecções bacterianas. A estrutura química da CIP apresenta dois grupos funcionais ionizáveis, o grupo 6-carboxílico com $pK_{a1} = 6,09$ e o N-4 do anel piperazina com $pK_{a2} = 8,62$, resultando em um ponto isoelétrico (pI) de 7,14. A ocorrência do cruzamento intersistemas do estado singleto eletronicamente excitado de quinolonas após a absorção da luz é relatada na literatura (...). A fotoexcitação da CIP produz estados excitados trigêmeos que podem desencadear reações que levam à fotossensibilidade em pacientes submetidos a tratamento com antibióticos. Por outro lado, as propriedades fotofísicas da CIP também estão envolvidas na sua fotodegradação em diversos ambientes expostos à luz. O uso generalizado de CIP promoveu a poluição em ambientes aquáticos.

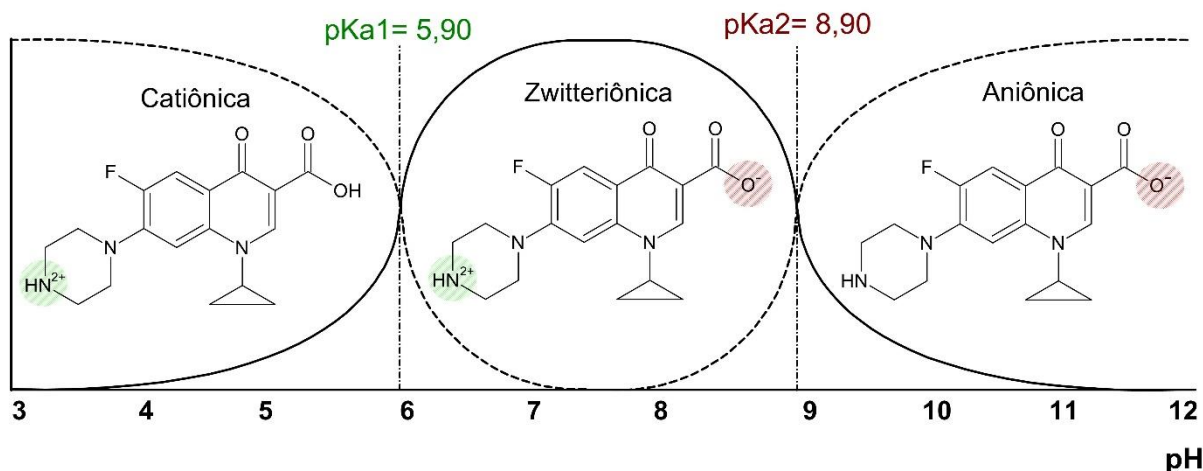
A prescrição média anual da CIP é de 33.000 kg, resultando em uma ampla distribuição em diversas matrizes ambientais, ocasionando sua presença principalmente em matrizes aquáticas. Em águas superficiais, por exemplo, foram detectadas concentrações entre $1,5$ e $7,1 \text{ ng L}^{-1}$, enquanto em efluentes hospitalares, as concentrações detectadas são bem superiores, chegando a $8,95 \text{ ng L}^{-1}$. Apesar da pequena quantidade encontrada em corpos hídricos, a presença desse poluente no meio ambiente apresenta diversos riscos ao meio ambiente e ao ser humano, devido ao seu potencial acumulativo. Uma das principais preocupações está relacionada aos distúrbios endócrinos à fauna e flora, como estresse oxidativo, danos celulares

e inibição de fotossíntese de algumas plantas, aumento da toxicidade no meio ambiente e principalmente a perpetuação de patógenos multirresistentes. Por esse fator, algumas metodologias têm sido desenvolvidas para remoção ou degradação desse grupo de contaminantes em corpos hídricos (CORDEIRO et al., 2022).

O antibiótico ciprofloxacina apresenta um amplo espectro utilizado na prevenção de doenças infecciosas pós cirurgias intra-abdominais. Diante da sua exposição aos corpos hídricos por meio dos resíduos hospitalares, lixo doméstico e subprodutos da indústria farmacêutica, diversas abordagens têm sido utilizadas para a remoção desse fármaco em diferentes fontes de água, como a fotodegradação, foto-fenton, processo de oxidação de Fenton, ozonização e adsorção. Atrelado a isso, vários adsorventes foram estudados para remoção da ciprofloxacina em meio aquoso, como a utilização de biocarvão, carboneto de titânio, carvão ativado, nanotubo de carbono multiparede, entre outros. Porém, diversos adsorventes estudados apresentam custo elevado, são tóxicos e/ou de difícil regeneração, o que não garante sustentabilidade ao processo de remoção de antibióticos em efluentes, sendo necessário o desenvolvimento de adsorventes ecologicamente viáveis, de custo acessível e de fácil recuperação, garantindo um produto menos tóxico e ambientalmente aceito (BIRNIWA et al., 2022).

Os grupos funcionais da ciprofloxacina apresentam variações em diferentes pH, como observado na **Figura 02**, a CIP pode existir nas formas catiônica, zwitteriônica e aniônica. Para o pKa da CIP, o grupo carbonila é desprotonado em 5,9 (pKa1), já o grupo amina é protonado em 8,9 (pKa2). No processo de adsorção, conhecer as informações sobre a química da solução, tais como pH, pKa e pHpcz, são importantes na identificação de quais interações químicas podem ocorrer sob diferentes regimes de pH, pois interações entre adsorbato e adsorvente podem variar com o pH da solução, pKa do adsorbato e pHpcz do adsorvente. Quando a superfície do adsorvente tem uma carga superficial líquida negativa a adsorção pode ocorrer através de troca iônica com o grupo amina protonada, já adsorventes com carga superficial líquida positiva, pode ocorrer interações através de grupos carboxílicos desprotonados (IGWEGBE et al., 2021).

Figura 2 - Formas iônicas da CIP baseadas no pKa em diferentes pH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por conta dos prejuízos ocasionados pela presença de antibióticos no meio ambiente, que mesmo em concentrações residuais podem favorecer a criação de genes de resistência que ao serem conjugados com patógenos humanos por meio de transferência horizontal de genes, aumenta o risco de infecções humanas (NIE et al., 2022). Diversos estudos têm sido desenvolvidos com a finalidade de remover ciprofloxacina de soluções aquosas, destacando-se o uso da degradação fotocatalítica (HU et al., 2020), dos processos oxidativos avançados (ALAMGHOLILLOO et al., 2021), da oxidação fotoquímica (WANG et al., 2022), da eletrocoagulação (KASHANI et al., 2022), do foto-Fenton (HE et al., 2022) e dos processos adsorptivos (ZHENG et al., 2021). Dentre os tratamentos mencionados, a aplicação do processo de adsorção pode ser considerada uma tecnologia adequada e de baixo custo, pois apresenta uma boa flexibilidade, alta disponibilidade e dependendo do material utilizado, pode ser considerada insensível a poluentes tóxicos (NAJAFPOOR et al., 2019).

3.3 A lignina Kraft e o seu potencial adsorptivo

No contexto dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, se destaca a garantia de água limpa e saneamento, que apresenta como um dos principais objetivos: “até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas (...)” (ONU, 2022, p. 18). Assim sendo, há a

necessidade de se desenvolver métodos eficientes para a redução de contaminantes dos corpos hídricos, já que métodos convencionais, como oxidação avançada, biofiltração, cloração e outros, não possuem alta seletividade para purificação de águas residuais, além de apresentar incertezas e condições operacionais sensíveis. Novos métodos têm surgido com a finalidade de remoção de poluentes em água para abastecimento público e efluentes. O método de adsorção ganha destaque por apresentar alta eficiência e fácil operação. Porém, tem-se a necessidade do desenvolvimento de adsorventes inovadores, eficientes, ecológicos e de baixo custo, visando o avanço sustentável (SUN et al., 2021).

A utilização de adsorventes ecológicos no processo de adsorção de contaminantes pode ser uma alternativa viável diante da grande oferta de matéria-prima. Somado a isso, a produção de bioadsorventes agrega valor à resíduos que não são bem aproveitados, como podas de árvores, resíduos agroindustriais e resíduos florestais em geral. Algumas técnicas de remoção de poluentes, como oxidação avançada, processos físico-químicos e processos biológicos podem apresentar alto risco ambiental, visto que podem ocorrer transformações dos compostos alvo em subprodutos metabólicos, que podem ser tão perigosos como suas próprias moléculas precessoras. Outra problemática está relacionada à utilização do carvão ativado comercial, que apesar de apresentar bons desempenhos no tratamento de efluentes, também está associado a altos custos no processo produtivo, o que dificulta a aplicação em estações de tratamento de grande porte. Dentre os adsorventes conhecidos, a lignina, apresenta elevada eficiência de remoção de vários grupos de contaminante, podendo ser considerada um viés ambiental de grande valia para o desenvolvimento sustentável (ALVES; ROZZA; PINHEIRO, 2022).

Os resíduos de biomassa que apresentam baixo custo são abundantes na natureza, isso os torna muito interessantes, pois estão disponíveis em grande quantidade, são baratos e podem apresentar um bom potencial como material adsorventes, por conta de suas características físico-químicas e de sua estrutura. Os resíduos agroindustriais, por exemplo, são constituídos principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, na qual a quantidade de cada componente disponível depende do tipo de vegetal que originou o resíduo (SOUZA; DEMARCHI; RODRIGUES, 2022). Com a crescente poluição ambiental, o dilema energético é intensificado, sendo assim, abre espaço para a busca da substituição dos combustíveis fósseis e para a produção de produtos químicos com alto valor agregado, além disso, o descarte inadequado da lignina pode ser responsável pela poluição ambiental de diversos ecossistemas, sendo assim o seu aproveitamento para diversos fins pode garantir um desenvolvimento econômico e sustentável. Nesse contexto, a valorização da lignina ganha destaque, já que a

mesma apresenta um bom potencial para adsorção de contaminantes, sendo considerada uma fonte abundante de carbono renovável na Terra (CHEN et al., 2022).

Como citado anteriormente, algumas metodologias para tratamento de efluentes têm ganhado destaque atualmente. A utilização de carbono poroso, aerogel e materiais compósitos, apesar da eficiência, apresentam elevados custos de produção, dificultando o seu uso generalizado. A biomassa presente nos recursos vegetais tem originado adsorventes, principalmente a lignina, conhecida por possuir compostos químicos aromáticos. A lignina pode ser obtida através do processo de polpação dos cavacos de madeira, processo esse que ocorre nas indústrias de papel e celulose e gera um subproduto, conhecido como licor negro. O licor negro descartado pelas fábricas de papel contém cerca de 60 a 65 % de lignina e outros compostos inorgânicos. A descarga incorreta do licor negro chega a representar mais de 10 % da poluição de corpos hídricos por efluentes industriais. E apesar do licor negro desidratado ser utilizado como biocombustível para geração de energia, a maior parte da lignina não é utilizada, resultando no desperdício dessa biomassa (LIAO et al., 2022).

No processo conhecido como polpação Kraft, ocorre a deslignificação da madeira, onde os cavacos de madeira são aquecidos sob alta pressão com uma solução contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, com o pH entre 13-14 e temperatura de 170 °C. A lignina originada nesse processo é conhecida como lignina Kraft (KL), que pode ser advinda da madeira macia, produzido a partir de espécies gimnospermas, como o pinheiro e abetos, ou da madeira dura, produzido a partir de angiospermas como eucalipto e bétula. A lignina tem sido alvo de estudos devido a preocupações ambientais com o uso dos recursos não renováveis, como o petróleo. Alguns estudos desenvolvidos têm utilizado a lignina Kraft como excelente alternativa renovável para materiais poluentes na área da saúde, desde antibacterianos, administração de medicamentos e filtros UV, até a utilização como compósito híbrido, biocatalisadores e revestimentos anticorrosivos (MANISEKARAN et al., 2022).

A indústria de papel e celulose é responsável pela produção média mundial de aproximadamente 55 a 90 milhões de toneladas de lignina por ano, sendo a polpação Kraft a tecnologia mais utilizada para fornecer esse subproduto (GARCÍA-FUENTEVILLA et al., 2022). A biomassa lignocelulósica, por apresentar elevada abundância é considerada uma fonte renovável e alternativa aos combustíveis fósseis, tanto para produção de materiais como para a geração de energia. Diversas fábricas utilizam a lignina residual para atender às necessidades energéticas das indústrias de celulose. Em contraponto, mais de 60 % da lignina produzida é desperdiçada, pois ultrapassa a quantidade necessária para a geração de energia nas plantas industriais, nas quais esse recurso de alto valor é pouco explorado, sendo utilizado apenas para

a queima (GARCÍA-FUENTEVILLA et al., 2022). Nesse contexto, o potencial adsorptivo da lignina apresenta diversas vantagens, como alta disponibilidade de recursos, modificação flexível e baixo custo, despertando assim a necessidade de explorar esse recurso e seus mecanismos de adsorção (SHAO et al., 2022).

Alguns estudos desenvolvidos têm sido realizados a fim de analisar o potencial adsorptivo da lignina para adsorção de contaminantes emergentes. No estudo de Goetz et al. (2022) por exemplo, foi utilizado a lignina presente no bambu, a fim de observar a eficiência da remoção do corante azul de metileno através de bioadsorventes. Nesse trabalho, foi utilizado a lignina *in natura* e o biocarvão do bambu, produzido através de tratamento térmico. Como resultado principal foi obtido uma eficiência de 98 % na remoção do corante azul de metileno utilizando 16 g L⁻¹ do adsorvente em uma solução de 50 mg L⁻¹, revelando o alto potencial adsorptivo para a remoção desse corante. Já para a adsorção de fármacos, um estudo realizado utilizando o biocarvão da semente de Jamun (*Syzygium cumini*) para a adsorção de ciprofloxacina e lamivudina, obteve uma eficiência máxima de remoção de 90%, nas quais os parâmetros que mais influenciaram no processo de adsorção foram: concentração do contaminante, tempo de contato, pH e concentração do adsorvente (RIPANDA et al., 2023).

3.4 Estrutura química da lignina e a produção de biocarvões

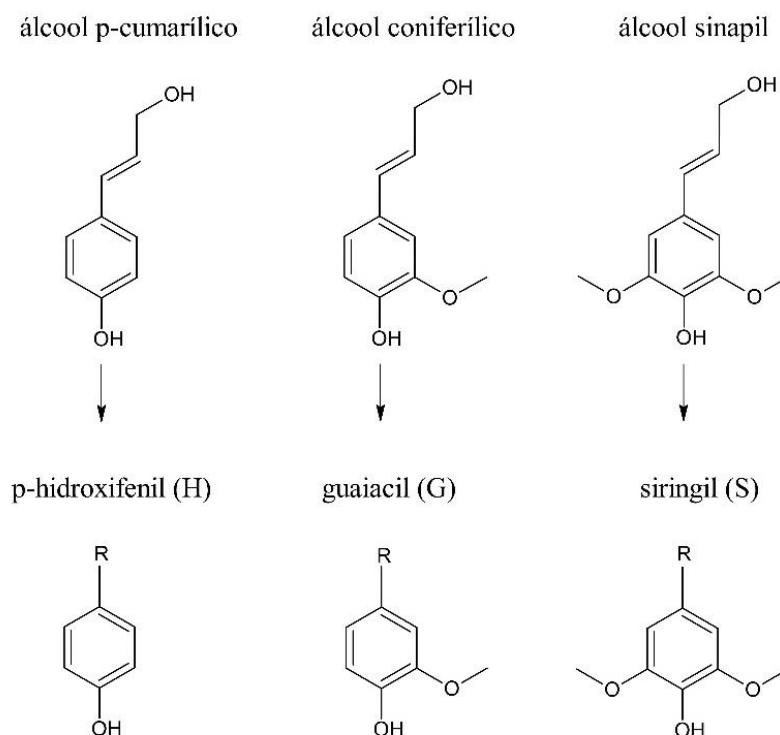
Técnicas de adsorção utilizando materiais à base de biopolímeros têm sido projetadas para a remoção de corantes orgânicos sintéticos de água contaminada, por conta da elevada disponibilidade e baixa toxicidade. Biossorventes desenvolvidos a partir da biomassa contendo lignina têm ganhado bastante atenção devido à sua capacidade de adsorção de diferentes poluentes, como: produtos farmacêuticos, íons de metais pesados e corantes. Essa versatilidade é proporcionada pela sua estrutura aromática e diferentes funcionalidades. Em virtude dos diferentes grupos funcionais presentes na sua estrutura, a lignina é útil para diferentes modificações e sínteses para a produção de biossorventes que podem ser aplicados para o tratamento de efluentes. Métodos para melhorar as propriedades funcionais dos adsorventes à base da lignina são essenciais para modificar os grupos hidroxilas fenólicas ou alifáticas e favorecer o processo de adsorção de diferentes tipos de contaminantes (SALIH et al., 2023).

A lignina, dentre os potenciais biossorventes advindos a partir da biomassa vegetal, tem sido estudada devido à sua alta capacidade de se ligar a grupos de poluentes orgânicos, inorgânicos e gases. Além disso, a lignina possui natureza polifenólica, sendo o segundo

polímero natural mais abundante da Terra, com estrutura tridimensional formado pela polimerização de três monolignóis: guaiacil (G), siringil (S) e *p*-hidroxifenil (H), ligados através de ligações éster, éter e carbono-carbono. Este biopolímero possui grupos hidroxilas, metoxilas, carbonilas e carboxílicas que possibilitam mudanças na sua estrutura (ARAÚJO et al., 2022). A capacidade de adsorção da lignina pode ser melhorada através da pirólise, que pode proporcionar alterações nas propriedades físico-químicas, como aumento da área superficial da biomassa e no volume e diâmetro dos poros, como também por meio de modificações químicas, através da formação de novos sítios de adsorção, como grupos carboxila, amino ou fenólicos (AKIBA; OMORI; GAUBEUR, 2022).

A lignina pode ser melhor exemplificada como uma macromolécula aromática racêmica, complexa e heterogênea, baseada em monômeros de álcoois com diversos graus de metoxilação: álcool *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, como demonstrado na **Figura 3**. A lignina presente na madeira dura é feita basicamente de álcool coniferílico e sinapílico, originando as macromoléculas guaiacil e siringil. Já a lignina da madeira macia, contém majoritariamente, unidades guaiacil, nesse caso uma das posições orto próximas ao fenol é livre, sendo essa mais facilmente ramificada ou reticulada. Em contraponto, ligninas formadas por unidades guaiacil e siringil apresentam uma estrutura mais linear quando comparado a lignina de madeira macia. Outro ponto importante é que a lignina de madeira dura varia consideravelmente entre as espécies, apresentando ampla variação da proporção siringil/guaiacil, enquanto a lignina advinda da madeira dura apresenta menos variações (JARDIM et al., 2020).

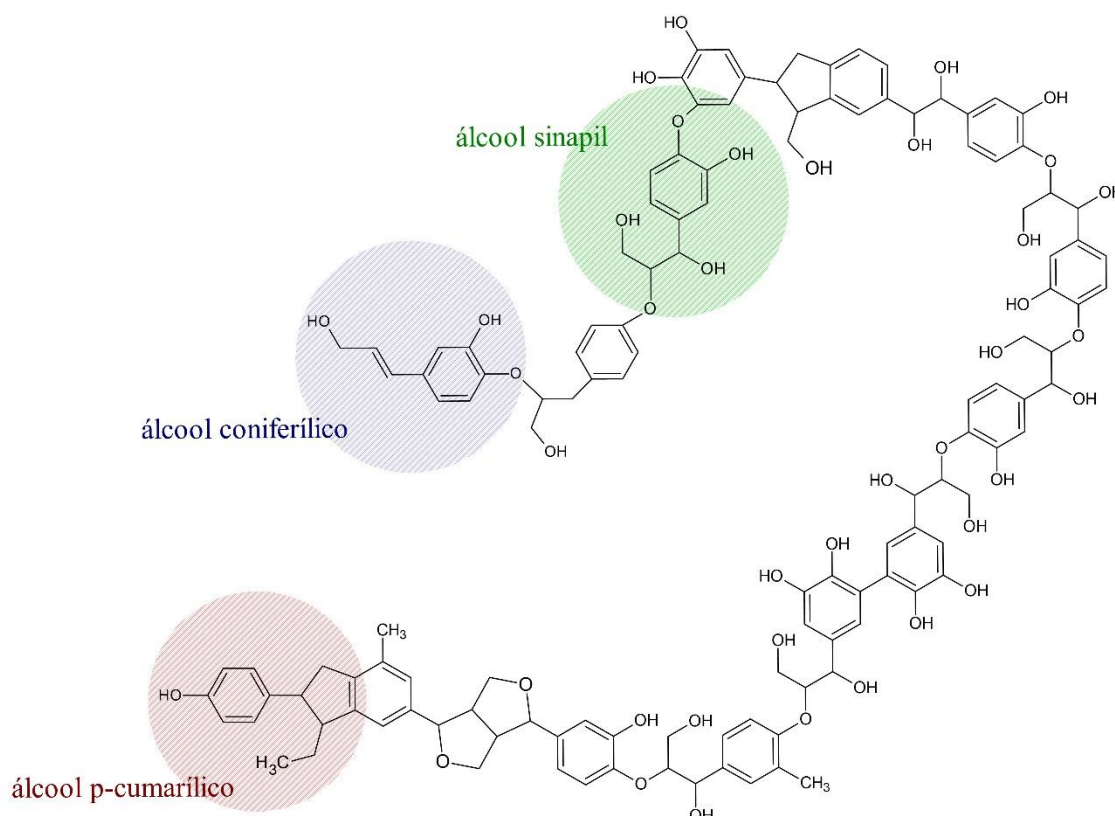
Figura 3 - Os três precursores monoméricos principais que dão origem a oligômeros/polímeros de lignina e suas unidades estruturais guaiacil (G) e siringil (S) p -hidroxifenil (H).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A lignina é uma macromolécula amorfa e possui estrutura tridimensional complexa. Como apresentado a **Figura 4**, sua estrutura é formada por ligações éter biologicamente estáveis e por unidades fenilpropano derivadas de três álcoois precursores. Ao analisar os tipos de ligações e grupos funcionais, foi possível construir alguns modelos que representassem a estrutura da lignina, porém é importante considerar que a lignina não possui uma estrutura totalmente conhecida devido a alguns fatores, por exemplo, a deslignificação, que provoca alterações advindas das práticas de isolamento e também sua amorficidade, que torna inviável a determinação precisa da sua estrutura. Ademais, a lignina pode apresentar diferentes estruturas de acordo com os diferentes tipos de vegetais utilizados para sua extração, por isso, é necessário estudar e avaliar os diferentes métodos de extração da lignina, assim como os diferentes tipos de matéria-prima para propor uma estrutura química mais precisa (POMPÊU, 2024).

Figura 4 - Estrutura da lignina e suas unidades básicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As principais ligações existentes na lignina são as ligações carbono-carbono, porém as ligações éter também são bem frequentes nas unidades da lignina, representando cerca de 43 a 50 % em madeiras macias e 50 a 65 % em madeiras nobres (CRUZ, 2023). De acordo com o tipo de lignina, há diferentes proporções de repetição de unidades, influenciando nos índices de ligações. Aliado a isso, a madeira macia contém mais ligações carbono-carbono, justificado pela maior quantidade das unidades guaiacil, sendo assim apresenta maior grau de condensação se comparado com a madeira nobre (CRUZ, 2023). Apesar de apresentar um alto potencial e vários caminhos para sua valorização, devido à sua natureza aromática, funcionalidades, alto teor de carbono e baixo custo, há uma grande dificuldade em isolar a lignina nativa sem alterar sua estrutura química, já que ao realizar a extração da lignina, há uma modificação na sua configuração molecular que permanece até o momento desconhecida (BORISOVA et al., 2024; KARAASLAN et al., 2022).

A lignina possui alto teor de oxigênio e de grupos funcionais ricos para adsorção, como grupos carboxila e grupos fenol hidroxila, por conta da riqueza dos grupos funcionais, a lignina apresenta um bom potencial para o uso como matéria-prima para o desenvolvimento de

adsorventes, como os biocarvões (LI et al., 2020; PAN et al., 2024). Metodologias para melhorar a eficiência da utilização da lignina se tornou um problema por diversos estudiosos, sendo assim, diversos métodos também têm sido desenvolvidos para a modificação da lignina como biocarvão, revelando ser uma boa estratégia para melhorar a sua utilização (ZHANG et al., 2024). A **Tabela 1** apresenta alguns estudos desenvolvidos utilizando a lignina como matéria-prima para a produção de biocarvões e para adsorção de diferentes contaminantes.

Tabela 1 - Compilação de trabalhos desenvolvidos utilizando lignina para produção de biocarvões a partir de diferentes métodos de ativação.

Matéria Prima	Método de Ativação	Contaminante alvo	Referência
Lignina alcalina	Pirólise e Tratamento químico com Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Chumbo (Pb)	(LI et al., 2020)
Lignina	Pirólise e Tratamento químico com Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$)	Arsênio (As)	(PARK et al., 2021)
Lignina alcalina	Pirólise	Chumbo (Pb)	(WU et al., 2021)
Lignina	Pirólise e Tratamento químico com Cloreto de Manganês ($MnCl_2$) e Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)	Azul de Metileno	(LIU; LI; SINGH, 2021)
Lignina	Pirólise e Tratamento químico com Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	Azul de Metileno	(LIU et al., 2022)
Lignina alcalina	Carbonização e Tratamento químico com Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	Oxitetraciclina	(ZHOU et al., 2023)
Lignina alcalina	Pirólise	Cobre (Cu)	(CHEN et al., 2024)
Lignina	Pirólise e Tratamento químico com Ácido Clorídrico (HCl)	Níquel (Ni)	(HE et al., 2024)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como apresentado na **Tabela 1**, diversos métodos para produção de biocarvões a partir da lignina já foram desenvolvidos para a adsorção de contaminantes. Liu et al. (2022) utilizou a lignina advinda do sabugo de milho, subproduto advindo do processo de tratamento alcalino da produção de bioetanol, para adsorção do corante azul de metileno, o método de ativação utilizado foi o tratamento térmico e a ativação química com ácido fosfórico, como principal

resultado obteve-se uma eficiência de remoção de 99,9 % do corante azul de metileno. Já no estudo desenvolvido por Chen et al. (2024) utilizando a lignina alcalina, subproduto da indústria de fabricação de papel, foi realizada ativação térmica através da pirólise afim de adsorver o cobre de efluentes residuais, revelando também uma boa performance para adsorção do contaminante estudado. Esses estudos desenvolvidos nos últimos anos elucidam o potencial da lignina como biocarvão e um material de boa performance para adsorção de diferentes tipos de contaminantes.

Os biocarvões são produzidos por meio de tratamento térmico com taxas de aquecimento lenta e longas durações, que pode variar entre 300 e 700 °C conhecido como pirólise lenta ou com taxa de aquecimento rápida e curta durações por pirólise rápida, que pode variar de 300 a 1000 °C. Uma vez que a lignina Kraft é produzida como subproduto em grandes quantidades durante a produção do papel, têm atraído cada vez mais a atenção para seu uso com maior valor agregado, já que a mesma possui uma grande diversidade estrutural (FRIEDERICI et al., 2022). Seu baixo custo e abundância atrelados à sua riqueza de grupos funcionais e complexidade, a torna bastante atrativa para conversão em produtos de maior valor agregado, podendo ser empregada como matéria-prima de alto potencial para a produção de biocarvão (SETTER; OLIVEIRA, 2022).

Na produção de materiais adsorventes, três fatores principais podem afetar a estrutura dos materiais de carbono. A primeira é a estrutura intrínseca da matéria-prima; a segunda são as condições de produção do biocarvão, que incluem a atmosfera, taxa de aquecimento e temperatura; e a terceira é a metodologia de pós tratamento através da ativação ou dopagem química (LI et al., 2021). Essa última etapa é imprescindível para melhorar o desempenho dos biocarvões, pois o biocarvão obtido apenas via pirólise muitas vezes não possui uma boa estrutura de poros, sendo esse fator crucial para o processo de adsorção. Em virtude disso, modificações adicionais com reagentes químicos geralmente são necessárias para melhorar as propriedades físico-químicas dos biocarvões. Estudos desenvolvidos evidenciaram que a ativação química pode melhorar a área superficial específica do adsorvente e aumentar a quantidade de sítios ativos presentes na superfície mais do que os métodos de ativação física, sendo assim, a ativação química é essencial para melhorar as propriedades do biocarvão e sua capacidade adsorptiva (QIN et al., 2024).

3.5 Biocarvões e o processo de adsorção

Os carvões ativados ou biocarvões são materiais de carbono altamente porosos, utilizados como adsorventes devido a distribuição de poros em sua superfície, que geralmente são ricos em estrutura micro e mesoporosas e diversos grupos funcionais. As fontes de biomassa para produção dos biocarvões podem ser diversas, advinda de três categorias principais como: derivadas de plantas, animais ou baseado em lodo e sua produção pode ser realizada por alguns métodos como combustão, pirólise, carbonização hidrotérmica entre outros, sendo que a produção dos biocarvões por ativação química e/ou física irá influenciar diretamente nas suas características e provocará alterações na estrutura da biomassa utilizada (LUO et al., 2023). O processo físico envolve o aquecimento em altas temperaturas da matéria-prima orgânica, já a ativação química pode ser realizada através da utilização de agentes ativadores como cloreto de zinco (ZnCl_2), carbonato de potássio (K_2CO_3), hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (BRASIL et al., 2022).

A eficiência dos biocarvões sofre influência das suas propriedades, como área superficial, estrutura dos poros e dos tipos de grupos funcionais, sendo necessário algumas modificações para expandir suas aplicações. O método de ativação é amplamente utilizado por conta da baixa temperatura e curto tempo de ativação, somado a alta área superficial específica e estrutura de poros controláveis (HUANG et al., 2023). Como as principais características do biocarvão são influenciadas pela composição da matéria-prima e pela temperatura de pirólise, alguns estudos evidenciaram que as alterações dessas condições podem influenciar o comportamento de adsorção de alguns contaminantes, como os antibióticos. Porém, a favorabilidade econômica e ambiental das matérias-primas da biomassa é fortemente influenciada pela abundância da matéria-prima em uma determinada região, sendo necessário selecionar os materiais mais abundantes e disponíveis de um determinado local para o desenvolvimento de biocarvões (SCHMIDT et al., 2023).

A produção de biocarvões envolve diversos processos termoquímicos, como exemplificado anteriormente, e a sua utilização na remoção de contaminantes emergentes tem recebido bastante atenção nos últimos anos (JAGADEESH; SUNDARAM, 2023). Por conta da abundância da matéria prima, os biocarvões têm sido considerados uma tecnologia de baixo custo e de grande potencial para diversas aplicações, porém os mecanismos associados à sua capacidade de adsorção são fortemente ligados a matéria prima e o método de produção utilizado, já que muitas interações podem estar envolvidas na adsorção de contaminantes, como a troca iônica, precipitação, adsorção em poros e complexação entre íons metálicos e grupos funcionais contendo oxigênio (WANG et al., 2024). A **tabela 2** apresenta alguns estudos

desenvolvidos nos últimos anos sobre a produção de biocarvões a partir de diferentes recursos, assim como o método desenvolvido para obtenção dos biocarvões e os contaminantes estudados no processo de adsorção.

Tabela 2 - Compilação de trabalhos desenvolvidos na produção de biocarvões a partir de diferentes biomassas e o método de obtenção dos mesmos.

Biomassa	Método de ativação	Contaminante	Referência
Esterco de galinha	Pirólise	Chumbo (Pb) e Zinco (Zn)	(ZHAO et al., 2020)
Árvore Jujuba	Pirólise com atmosfera de Nitrogênio (N ₂)	Nitrato (NO ₃ ⁻) e Amônio (NH ₄ ⁺)	(ZHANG et al., 2020)
Casca de toranja	Pirólise e tratamento químico com Sulfato de Ferro (FeSO ₄) e Cloreto de Ferro (FeCl ₃)	Bisfenol A	(WANG; ZANG, 2020)
Palha de arroz	Pirólise com atmosfera de Nitrogênio (N ₂) e tratamento químico com Ácido Clorídrico (HCl)	Cádmio (Cd)	(DAI et al., 2021)
Lignina Kraft	Pirólise com atmosfera de Nitrogênio e tratamento químico com Sulfato Férrico (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	Azul de metileno	(YU et al., 2022)
Talos de milho	Pirólise com atmosfera de Nitrogênio (N ₂)	Chumbo (Pb) e Cádmio (Cd)	(YAN et al., 2022)
Aguapé	Pirólise e tratamento químico com Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	Malatão	(LIU et al., 2023)
Esterco de vaca	Pirólise	Tetraciclina	(SHAO et al., 2024)

Fonte: Elaborado pelo autor.

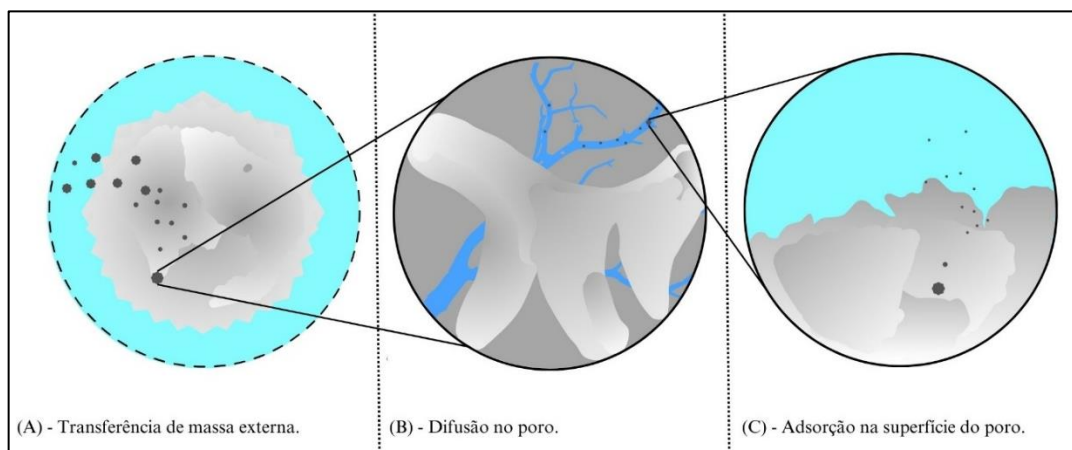
Existem vários métodos disponíveis para produção de biocarvões, assim como uma diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas no seu desenvolvimento, como mostrado na **Tabela 2**. No geral, é importante ressaltar que a pirólise ganha destaque dentre um dos métodos recorrentes na ativação térmica dos biocarvões, que pode ocorrer sob diferentes faixas de temperaturas e tempo de combustão, assim como diferentes agentes químicos ativadores podem ser utilizados na sua produção. Além disso, as propriedades físico-químicas e a estrutura dos biocarvões sofrem forte influência do método e da biomassa utilizada na sua

produção, somado as condições ambientais do ambiente contaminado e pelo tipo de contaminante (HARINDINTWALI et al., 2023).

A adsorção é um processo de transferência de massa de um soluto presente na fase fluida para um material sólido através de ligações químicas ou interações físicas. A partir da natureza das interações entre o adsorbato e o adsorvente, podem ser atribuídos dois mecanismos diferentes para o processo, que podem ser: a fisissorção (adsorção física) e a quimissorção, também conhecida como adsorção química, que pode ocasionar a formação de monocamadas ou multilaminadas na superfície do material adsorvente. O processo adsorptivo apresenta dependência de algumas propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorbato, como tamanho da partícula, polaridade e tamanho e formato dos poros, assim como de algumas considerações operacionais: concentração inicial do adsorbato, concentração do adsorvente, pH da solução, temperatura do sistema, velocidade de agitação e tempo de contato (CAETANO, 2021).

A cinética de adsorção possibilita a avaliação da etapa controladora da velocidade com que as moléculas são retidas na superfície do adsorvente e do mecanismo de adsorção. Dentre as etapas envolvidas, conforme ilustrado na **Figura 5**, a primeira etapa (A) pode ser exemplificada pela transferência de massa externa, onde ocorre a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, que sofre influência direta da concentração do adsorbato e agitação do meio. A segunda etapa é representada pela difusão no poro (B) ocasionada pela difusão das partículas do adsorbato para o interior dos poros, sendo essa uma etapa determinante, principalmente no caso de adsorventes microporosos. E por fim, a terceira etapa é a adsorção na superfície do poro (C) que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície do poro, ocorrendo a difusão efetiva do adsorbato para a área interna do adsorvente, a qual sofre forte influência da porosidade do material (NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 5 - Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A adsorção é um processo que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, que possibilita a separação desses fluidos. Quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção, em virtude disso, adsorventes são sólidos e porosos. Alguns mecanismos podem ser atribuídos ao processo de adsorção, no caso da adsorção química, ocorre forte associação química entre moléculas ou íons do adsorbato com a superfície do adsorvente, geralmente por conta da troca de elétrons, enquanto a adsorção física é caracterizada por ligações interpartículas fracas de van der Waals, sendo considerado um processo reversível. Na maioria das vezes, os adsorventes advindos de subprodutos agrícolas são controlados por forças físicas, ou seja, fisissorção (SANTOS, 2023).

Como mencionado anteriormente, alguns parâmetros são intrínsecos no processo de adsorção. A seguir um breve resumo dos parâmetros que influenciam os processos adsorptivos (NASCIMENTO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2020):

Área superficial: a intensidade da adsorção é proporcional a sua área específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Então, para partículas maiores, ocorre uma menor resistência a difusão, sendo assim, grande parte da superfície interna não é disponibilizada para adsorção.

Temperatura: O efeito da temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção, pois o aumento da temperatura pode ocasionar o aumento da energia cinética, mobilidade das espécies e ainda promover um aumento da difusão intrapartícula do adsorbato. O aumento da temperatura também pode provocar a desobstrução dos poros no interior do adsorvente, o que permite a penetração de moléculas maiores do adsorbato.

pH: o pH afeta a adsorção na medida que determina o grau de distribuição das espécies químicas, a intensidade desse efeito pode variar a depender do adsorvente, pois a carga da superfície do adsorvente depende da sua composição e das características da superfície. Esse parâmetro também afeta a carga da superfície do adsorvente e influencia as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorbato. Na adsorção, é interessante que as cargas presentes no adsorvente sejam opostas às do adsorbato, pois se forem iguais pode ocorrer o fenômeno de repulsão eletrostática.

Propriedades do adsorvente: A natureza do adsorvente é imprescindível no processo de adsorção, diversas características como porosidade, área superficial, volume específico dos poros, distribuição e tamanho dos poros e a presença de grupos funcionais influenciam diretamente no processo de adsorção, assim como a natureza da matéria-prima utilizada para desenvolvimento do biocarvão.

Propriedades do adsorbato: O tamanho da partícula é um fator crucial na adsorção, pois a velocidade do processo de adsorção dependerá do transporte intrapartícula. Outra característica importante é a polaridade do adsorbato, visto que contaminantes polares podem apresentar maior afinidade com o material adsorvente, por exemplo a presença de grupos polares como hidroxilas, aminas e grupos carboxílicos, que são bastante comuns em materiais lignocelulósicos, podem apresentar maior afinidade com alguns contaminantes específicos, como os metais.

Como relatado, a adsorção sofre influência de diversas condições experimentais, como pH, tamanho molecular das partículas do adsorbato, temperatura da solução, distribuição dos poros, presença de grupos funcionais e área superficial do adsorvente. Nesse sentido, conhecer os principais parâmetros envolvidos no processo de adsorção é uma etapa crucial para compreender os mecanismos que ocorrem durante o processo de adsorção, assim como interpretar o comportamento dos adsorventes ao variar as condições que os influenciam. Alguns estudos revelaram que a remoção de poluentes aromáticos polares utilizando materiais carbonáceos envolveram alguns tipos de interação como força de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações π - π (TRAN et al., 2020). Diante do exposto, a **Tabela 03** elucida alguns biossorventes desenvolvidos nos últimos anos para adsorção da CIP, assim como os parâmetros utilizados e os mecanismos atribuídos ao processo de adsorção.

Tabela 3 - Compilação dos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos a partir de diferentes matérias-primas na produção de biocarvões para a adsorção da ciprofloxacina

Matéria-prima	Método de Produção	Concentração do Adsorvente (g L ⁻¹)	Concentração do Adsorbato (mg L ⁻¹)	Temperaturas (°C)	Modelo de Equilíbrio e Modelo Cinético	Reuso	Mecanismos envolvidos	Referência
Caule e folhas da batata	Tratamento térmico: Pirólise a 500°C. Tratamento químico: Hidróxido de potássio	0,4	2 - 16	15, 25 e 35	Langmuir e PSO	Não realizado	Ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas.	Li et al., 2018
Palha de arroz	Tratamento térmico: Pirólise a 300, 500 e 700°C.	0,4	5 - 60	25, 35 e 45	Freundlich e PSO	Não realizado	Ligações de hidrogênio, interações π - π e interações hidrofóbicas.	Zeng et al., 2018
Caule da banana	Tratamento térmico: Pirólise a 250°C. Tratamento químico: Ácido fosfórico	0,01	10 - 50	30, 40 e 50°C	Langmuir e PSO	4 ciclos	Ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas.	Agboola et al., 2020
Casca de banana	Tratamento térmico: Pirólise a 450, 550, 650 e 750°C.	2	0,5 - 100	10, 25 e 45°C	Langmuir e PSO	Não realizado	Ligações de hidrogênio, interações π - π e difusão em poros.	Patel et al., 2021

Serragem de bambu	Tratamento térmico: Pirólise a 700°C. Tratamento químico: Hidróxido de potássio e cloreto férrico	0,5	5 - 50	25, 35 e 45°C	Langmuir e PSO	5 ciclos	Ligações de hidrogênio e interações π - π .	Wakejo et al., 2022
Casca de amendoim e espiga de milho	Tratamento térmico: Pirólise a 600°C. Tratamento químico: Ácido fosfórico	0,5	5 - 50	15, 30 e 45°C	Langmuir e PSO	4 ciclos	Interações eletrostáticas e força de van der Waals.	Ouyang et al., 2022
Palha de arroz	Tratamento térmico: Pirólise a 700°C. Tratamento químico: Permanganato de potássio	0,75	5 - 200	25, 35 e 45°C	Elovich e PSO	Não realizado	Ligações de hidrogênio, interações π - π e interações eletrostáticas.	Shao et al., 2024
Lignina 95%	Tratamento térmico: Pirólise a 450°C. Tratamento químico: Ácido fosfórico	0,01	180 – 600	20, 30 e 40°C	Langmuir e PSO	4 ciclos	Interações eletrostáticas e troca iônica.	Huang et al., 2014

Como pode ser observado na **Tabela 3**, há uma grande diversidade de matéria-prima para obtenção de biocarvões, além disso, são diversos os métodos para produção de biocarvões para adsorção da CIP. O tratamento térmico variou consideravelmente nos estudos analisados com uma faixa de 250 a 750°C, somado a isso, vale salientar que essa etapa estava presente em todas as metodologias de produção de biocarvões, sendo uma etapa imprescindível no desenvolvimento de biossorventes. O tratamento químico também foi relatado em diversos trabalhos desenvolvidos (LI et al., 2018; AGBOOLA et al., 2020; SHAO et al., 2024), a utilização de hidróxido de potássio, ácido fosfórico e permanganato de potássio foram relatadas como agentes químicos promissores na ativação dos biocarvões, com destaque, o ácido fosfórico foi o mais relatado nas metodologias de tratamento químico.

A concentração do adsorvente, adsorbato e temperatura também foram avaliadas, por meio da análise da **Tabela 3**, é possível destacar que há uma grande variação na concentração do adsorvente (g L^{-1}), assim como na concentração do adsorbato. No entanto, boa parte dos trabalhos desenvolvidos avaliaram a adsorção da CIP na faixa de 5 a 50 mg L^{-1} , com temperaturas variando de 5 a 50°C. Ademais, os biocarvões desenvolvidos nos estudos apresentaram melhor adequação ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir, revelando que esses modelos podem representar os principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção da CIP. Somado a isso, além dos modelos explorados, as pesquisas evidenciaram que nos mecanismos de adsorção pelos biocarvões produzidos podem ocorrer interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio entre outras, revelando que há uma variedade nos mecanismos que podem justificar o processo de adsorção do fármaco em estudo.

Contudo, apesar da variabilidade de biocarvões produzidos a partir de matéria-prima orgânica para adsorção da CIP, pode-se afirmar que algumas pesquisas não realizaram o estudo de reuso e regeneração dos biocarvões (Li et al., 2018; Patel et al., 2021; Shao et al., 2024), sendo uma etapa imprescindível para garantir a sustentabilidade no processo de adsorção. Além disso, também foi perceptível uma escassez de estudos envolvendo a produção de biocarvões através da lignina para adsorção da CIP. No estudo realizado por Huang et al. (2014), por exemplo, foi utilizado lignina adquirida de uma empresa especializada em produtos químicos (Zibo Esplendor Material Refratário Co., Ltd.), porém não foi avaliado o comportamento do biocarvão em detrimento da variação do pH, como discutido anteriormente, o pH é um parâmetro que deve ser avaliado em estudos de processo de adsorção, já que o mesmo pode afetar a capacidade adsortiva dos biocarvões.

Alguns trabalhos realizados com outras matérias-primas também elucidaram que a variação do pH afetou consideravelmente a capacidade adsortiva dos biocarvões (Patel et al., 2021; Wakejo et al., 2022; Ouyang et al., 2022; Shao et al., 2024), no ponto de vista prático essa ocorrência acaba sendo uma grande desvantagem para os biocarvões desenvolvidos, uma vez que novas tecnologias devem apresentar uma boa capacidade adsortiva em diferentes condições do meio, pois efluentes domésticos, indústrias e hospitalares podem apresentar uma variação nos seus parâmetros, como pH, presença de sais e temperatura. Em virtude disso, há uma boa margem para a descoberta e produção de biocarvões capazes de adsorver a CIP em diferentes condições do meio, a fim de garantir uma tecnologia de baixo custo, sustentável e versátil.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A lignina Kraft (SUZANO S/A, Suzano - SP), ácido fosfórico P.A. (85 % m/m, Impex), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ciprofloxacina (Sigma-Aldrich) e água deionizada.

4.2 Obtenção dos biocarvões da Lignina Kraft

Para a preparação do BLK, uma amostra de 3 g da lignina foi pesada em uma balança analítica (AS 220/C/2) e aquecida em uma mufla (MAGNU'S) a 500 °C por 30 minutos sob uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, nesse caso foram utilizados cadinhos de porcelana tampados, a fim de limitar a quantidade de oxigênio disponível no tratamento térmico. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material foi macerado e armazenado para ativação química e realização dos próximos experimentos.

4.3 Ativação química dos adsorventes

A ativação química foi realizada com ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente, na ativação com H₃PO₄ foi pesado em um erlenmeyer de 250 mL, 5 g do biocarvão. Posteriormente, foi adicionado 25 mL de ácido fosfórico P.A (85 % m/m) e 100 ml de água deionizada. Já para a produção do adsorvente ativado com KOH, foi pesado 2 g do biocarvão em um erlenmeyer de 250 mL e posteriormente foi adicionada uma solução preparada com 6 g de KOH diluído em 40 ml de água deionizada. Após essa etapa, os dois erlenmeyers foram vedados com papel filme e colocados sob agitação constante por 24 h a 25°C em incubadora/shaker (SOLAB SL-222).

Posterior ao processo de agitação, os adsorventes foram filtrados e secados em estufa (404 – 3D) sob temperatura de 105 °C por 3 horas. Após a secagem dos adsorventes, o material foi aquecido novamente em uma mufla a 500°C por 2 h sob uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera limitada de oxigênio. Em seguida, os dois adsorventes ativados quimicamente foram lavados com água deionizada até que o filtrado atingisse o pH da água de lavagem, sendo posteriormente secos em uma estufa a 105 °C por 3 horas.

4.4 Caracterização dos adsorventes

4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise da presença de grupos químicos na lignina Kraft e nos biossorventes foi realizada a partir de análises de FTIR. Os dados foram obtidos em modo de transmitância na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} em espectrômetro modelo Perkin Elmer (FT-IR/NIR FRONTIER). As 4 amostras foram analisadas usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal ZnSe. O número de varreduras utilizado foi 16, obtendo-se uma média aritmética para gerar os espectros finais. As análises foram realizadas no Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos (LPT) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.4.2 Espectroscopia RAMAN

A análise da caracterização estrutural da lignina Kraft e dos biocarvões em estudo foi realizada através da espectroscopia de RAMAN. Os dados foram obtidos em modo de transmitância na faixa de 3850 a 80 cm^{-1} com resolução da ordem de 1 micron com laser de 532 nm em espectrômetro modelo Witec alpha300. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 450 FEG – FEI, sob uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram colocadas em um suporte metálico (stubs) e recobertas com uma camada de cerca de 20 nm de espessura de ouro em um metalizador Emitech K550, a fim de tornar as amostras condutoras. As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.4.4 BET (Brunauer-Emmette-Teller)

As propriedades texturais foram analisadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) a -196°C usando um equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e. Antes das medidas, as amostras foram pré-processadas a vácuo sob 150°C por 3 h. As áreas específicas da superfície (S_{BET}) e a distribuição do tamanho dos poros foram determinadas utilizando o método Brunauer-Emmette-Teller (BET) e pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

4.4.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do pH_{pcz} foi realizada em duplicata para a lignina Kraft (*in natura*) e todos os biossorventes produzidos. Para tanto, utilizou-se 0,075 g de cada material em erlenmeyers de 125 mL, variando o pH de 2 a 10 em uma solução de 25 ml de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O pH de cada solução foi ajustado com NaOH 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹, para aumentar ou reduzir o pH, respectivamente. Após esse processo, as amostras foram colocadas sob agitação constante a 120 rpm e 25 ± 2 °C por 48 horas. Em seguida, mediu-se o pH final das amostras e foram construídos os gráficos contendo a relação entre pH inicial e variação do pH na solução (ARAUJO et al., 2022).

4.5 Experimentos de adsorção

4.5.1 Análise estatística

A análise estatística para verificar as diferenças significativas da performance adsorptiva dos biocarvões BLK, BLK-A e BLK-B foi realizada através do teste ANOVA com o auxílio do *software* Minitab (Minitab 20 Inc., EUA) considerando um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

4.5.2 Curva de calibração

Na elaboração da curva de calibração, foi preparada uma solução estoque de 50 mg L⁻¹ de ciprofloxacina (CIP), realizando em seguida diluições para as concentrações de: 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20 mg L⁻¹. As análises foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu-1900I), em que a máxima absorbância para a CIP foi obtida no

comprimento de onda (λ) de 271 nm, por meio da varredura na faixa de 600 a 200 nm para a CIP.

4.5.3 Ensaio da variação da concentração do adsorvente

O ensaio do efeito da concentração do adsorvente foi realizado em triplicata, variando a concentração de 0,25; 0,5; 1; 2 e 3 g L⁻¹ dos três adsorventes: biocarvão da lignina Kraft (BLK), biocarvão da lignina Kraft ativado com H₃PO₄ (BLK-A) e biocarvão da lignina Kraft ativado com KOH (BLK-B). Foram adicionados, 25 mL de solução de ciprofloxacina 10 mg L⁻¹ em erlenmeyers de 125 mL. O pH da solução foi ajustado para 7,0 e, posteriormente, as amostras permaneceram sob agitação constante em shaker orbital a 125 rpm a 25°C por 1 hora. Após esse processo, todos os experimentos de adsorção obedeceram a seguinte metodologia: as amostras foram centrifugadas a 1.800 rpm por 15 minutos e a absorbância foi medida obtendo-se a varredura completa em espectrofotômetro UV-VIS na faixa de 600 a 200 nm. A eficiência de remoção (ER, %) do contaminante foi calculada usando a **Equação 1** e a capacidade adsortiva no tempo t (q_t) foi calculada através da **Equação 2**:

$$ER(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde: C_0 é a concentração do soluto na solução inicial (mg L⁻¹); C_f é a concentração do soluto na solução após o processo de adsorção (mg L⁻¹).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Onde: q_t é a quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente (mg de soluto g⁻¹ de adsorvente) no processo de adsorção; C_0 é a concentração do soluto na solução inicial (mg L⁻¹); C_f é a concentração do soluto na solução após o processo de adsorção (mg L⁻¹); V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

4.5.4 Ensaio da variação da concentração do adsorbato

Para o experimento de variação do adsorbato, foi realizada a variação da ciprofloxacina de 5; 7,5; 10; 15 e 20 mg L⁻¹, com pH da solução da CIP ajustado para 7,0. Nesse caso, foi

selecionada uma concentração fixa de 2 g L^{-1} para os bio sorventes BLK e BLK-A, já para o BLK-B foi de 3 g L^{-1} . Essas concentrações foram determinadas no experimento anterior e foram consideradas como as concentrações otimizadas para cada bio sorvente. Os ensaios foram realizados em triplicata sob agitação constante de 125 rpm a 25°C por 1 hora.

4.5.5 Ensaio da variação da força iônica

O ensaio da variação da força iônica foi realizado variando a concentração de NaCl de 1, 10 e 100 mmol L^{-1} na solução da CIP de 10 mg L^{-1} com pH inicial ajustado para 7,0. Neste experimento, a concentração otimizada foi de 2 g L^{-1} para os bio sorventes BLK e BLK-A, já para o BLK-B foi de 3 g L^{-1} , a fim de determinar a eficiência de remoção da CIP em um sistema simulado com presença de NaCl. O ensaio foi realizado em triplicata sob agitação de 125 rpm a 25°C por 1 hora.

4.5.6 Ensaio da variação do pH

O ensaio da variação do pH foi realizado para determinar a eficiência de remoção dos adsorventes em diferentes faixas de pH (BLK: 4, 6, 9,4 e 10; BLK-B: 4, 6, 7,4 e 10; BLK-A: 2, 2,5, 6 e 10), onde foi utilizada a concentração otimizada de 2 g L^{-1} para os bio sorventes BLK e BLK-A, já para o BLK-B foi de 3 g L^{-1} . Os diferentes pH's escolhidos foram baseados nos valores de pH_{pcz} para cada bio sorvente. Esse experimento foi realizado em triplicata com concentração inicial da CIP de 10 mg L^{-1} em agitação constante de 125 rpm a 25°C por 1 hora.

4.6 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado com base nos modelos Langmuir e Freundlich, comumente discutidos e referenciados na literatura (BISWAS et al., 2023). Nesse experimento foi utilizada a concentração de 2 g L^{-1} para o BLK e BLK-A e 3 g L^{-1} para o BLK-B, com variação da concentração do sistema simulado da CIP de 5, 7,5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} e pH inicial do experimento ajustado para 7,0. O ensaio foi realizado em triplicata em agitação constante de 125 rpm a 25°C por 1 hora.

4.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é aplicado à adsorção que ocorre em monocamadas e em superfícies homogêneas (LI et al., 2022). Esse modelo pode ser expresso pela equação linearizada (TANYILDIZI, 2011):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Os parâmetros q_m e K_L foram obtidos calculando os coeficientes da reta no gráfico C_e/Q_e por C_e , onde q_m é obtido através do coeficiente angular e K_L é obtido através do coeficiente linear. A partir da **equação 3**, é possível obter uma constante (R_L) que é representada pelo parâmetro de equilíbrio K_L , conforme equação expressa abaixo (ELTAWEL et al., 2020):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Onde: R_L é a natureza do processo de adsorção; K_L é a constante de Langmuir; C_0 é a concentração inicial da substância (mg L^{-1}). Nesse caso, adsorção desfavorável ($R_L > 1$); adsorção linear ($R_L = 1$); adsorção irreversível ou adsorção muito forte ($R_L = 0$); e processo de adsorção favorável ($0 < R_L < 1$) (NANDIYANTO et al., 2023).

4.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich, diferente do modelo de Langmuir, assume que a superfície do adsorvente é heterogênea, onde os sítios ativos de interação mais forte são ocupados primeiro. O modelo pode ser expresso segundo a equação a seguir (GRISALES-CIFUENTES et al., 2021):

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde: q_e é a concentração de adsorbato em fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F é a constante de Freundlich (L g^{-1}); C_e é a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}); $1/n$ é o fator de heterogeneidade. Através da linearização da **equação 5** obteve-se (AJALA et al., 2023):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

A partir da construção do gráfico de $\ln q_e$ por $\ln C_e$ obteve-se os coeficientes angulares e lineares. Através do coeficiente angular foi obtido e do coeficiente linear foi obtido os valores de $1/n$ e K_F , respectivamente.

4.7 Modelos cinéticos

No estudo da cinética de adsorção foi selecionado os biocarvões BLK e BLK-A, a fim de estabelecer um comparativo entre o biocarvão obtido apenas via tratamento térmico e o biocarvão modificado com reagente químico que notoriamente apresentou melhor performance para adsorção da CIP. Nesse experimento, foi utilizada a concentração de 1 g L^{-1} dos biossorbentes em uma solução da CIP de 10 mg L^{-1} , com pH inicial do experimento ajustado para 7,0. O ensaio foi realizado em triplicata em agitação constante de 125 rpm, com variação de temperatura em 25, 35 e 45°C e variação do tempo de contato em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Os dados experimentais foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para verificar qual o modelo melhor descreve a cinética do processo de adsorção da CIP nos biossorbentes.

4.7.1 Pseudo-primeira ordem

A aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) foi realizada através da equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), sendo um dos modelos cinéticos mais populares utilizados para explicar o sistema de interação entre o biocarvão e o contaminante de acordo com a capacidade adsorptiva (HASHEM et al., 2022). Essa equação pode ser expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Onde k_1 é a constante de taxa de velocidade do modelo PPO (min^{-1}); q_t é a capacidade adsorptiva no tempo t (mg g^{-1}); q_e é a capacidade adsorptiva na condição de equilíbrio (mg g^{-1}). Calculando a integral definida e linearizando a **equação 7** obtida, como expresso por Hashem (HASHEM et al., 2022), obtém-se a seguinte equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (8)$$

Os parâmetros cinéticos foram obtidos pela regressão linear de $\ln(q_e - q_t)$ vs t , k_1 é representado pelo coeficiente angular enquanto q_e , o coeficiente linear,.

4.7.2 Pseudo-segunda ordem

A aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) foi realizado seguindo a equação proposta por Azizian (AZIZIAN, 2004). Esse modelo indica o processo de quimissorção, ou seja, que a transferência do adsorbato para o adsorvente ocorre através de reações químicas por conta dos sítios ativos presentes no biocarvão (VAREDA, 2023). Essa equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Onde, k_2 é a taxa de constante de velocidade do modelo PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); q_t é a capacidade adsorptiva no tempo t (mg g^{-1}); q_e é a capacidade adsorptiva na condição de equilíbrio (mg g^{-1}). Realizando a integração e linearização da **equação 9** obtém-se a seguinte equação (BOUGHRARA et al., 2022):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Através da equação do gráfico t vs q_t , foi obtido os valores de k_2 a partir do coeficiente linear.

4.7.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

A aplicação do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris foi realizada seguindo a equação linear proposta por Nworie, Oti e Nwali (NWORIE; OTI; NWALI, 2021). Esse modelo foi construído para verificar a influência da resistência à transferência de massa na ligação da CIP aos biocarvões (NWORIE et al., 2020). Essa equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_t = k_d * t^{0,5} + C \quad (11)$$

Onde, q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido em uma fase sólida (mg g^{-1}) por um tempo t (min); k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Através da construção do gráfico q_t vs $t^{0,5}$, pode ser obtido o valor de C pela intersecção e k_d pela inclinação da reta (NWORIE et al., 2019).

4.8 Aplicação da equação de Arrhenius no processo de adsorção

A aplicação da equação de Arrhenius foi realizado a partir das constantes de velocidade obtidas dos modelos cinéticos, onde através do modelo que apresentou melhor ajuste (R^2), foi possível realizar o cálculo da energia de ativação com base na relação entre a constante de velocidade de adsorção e a temperatura, seguindo a equação (DIN et al., 2023):

$$\ln(k_n) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Onde: k_n é a constante de velocidade de ordem n da reação; E_a é a energia de ativação (J mol^{-1}); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T é a temperatura em Kelvin (K) e A é o fator pré-exponencial (DIN et al., 2023).

A partir da inclinação do gráfico $\ln(k_n)$ vs $1/T$, obteve-se o coeficiente angular e linear da reta. Por meio da multiplicação do coeficiente angular pela constante dos gases obteve-se a energia de ativação do processo de adsorção, enquanto o coeficiente linear forneceu o fator pré-exponencial.

4.9 Parâmetros termodinâmicos

O mecanismo de adsorção da CIP para o BLK e BLK-A também foi avaliado a partir dos parâmetros termodinâmicos de variação de energia livre, mudança de entalpia e mudança de entropia, aplicados para expressar o comportamento termodinâmico da CIP nos biocarvões em estudo, seguindo as seguintes equações (CHEN et al., 2019; LUO et al., 2023):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S \quad (14)$$

Através das **equações 13 e 14**, pode se obter a equação linearizada, conforme expresso a seguir (CHEN et al., 2019):

$$\ln(K_e^\circ) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Onde: ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); ΔH° é a variação de entalpia do estado-padrão (kJ mol^{-1}); ΔS é a variação de entropia do estado-padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T é a temperatura Kelvin (K); K_e° é a constante de equilíbrio termodinâmico.

A partir da interceptação do gráfico da equação de van't Hoff da inclinação $\ln(K_e^\circ)$ em função de $1/T$, foi possível calcular os valores de ΔS e ΔH° (CHEN et al., 2019).

4.10 Reuso e regeneração

O estudo da capacidade de reutilização dos biossorventes BLK e BLK-A para remoção da CIP foi realizado em quatro ciclos sucessivos de adsorção e dessorção. A adsorção foi realizada sob concentração de 10 mg L^{-1} da CIP em agitação constante de 125 rpm a 25°C por 60 minutos, enquanto o estudo de dessorção foi realizado em solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação constante de 125 rpm a 125°C por 12 horas. Após a dessorção, as amostras dos biocarvões foram centrifugadas a 1.800 rpm por 15 minutos e a absorbância foi medida obtendo-se a varredura completa em espectrofotômetro UV-VIS na faixa de 600 a 200 nm. Vale salientar que após a etapa de dessorção, as amostras foram filtradas e lavadas com água deionizada até a água de lavagem atingir o pH 7,0. A eficiência de remoção foi calculada através da **Equação 1**, já a eficiência de dessorção foi calculada a partir da seguinte equação (NASCIMENTO, 2022):

$$\text{Eficiência de Dessorção}(\%) = \frac{C_d}{C_0 - C_t} \times 100 \quad (15)$$

Onde: C_d (mg L^{-1}) é a quantidade do antibiótico ciprofloxacina dessorvida em solução, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração da CIP no tempo inicial e C_t (mg L^{-1}) é a concentração da CIP no tempo t .

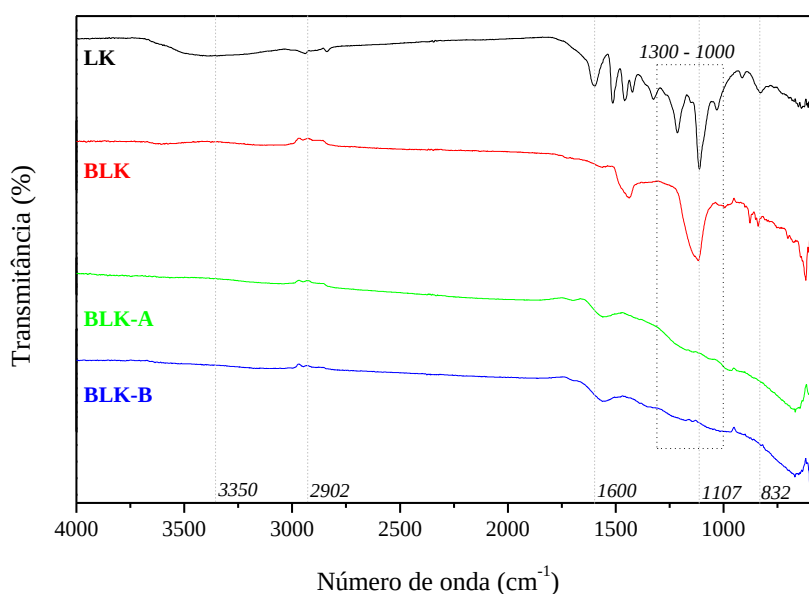
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico-química e estrutural dos biocarvões

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A **Figura 6** apresenta os espectros FTIR da lignina Kraft e dos biocarvões obtidos, evidenciando as modificações nos grupos funcionais dos biocarvões em relação a material de partida, causados pelo processo de ativação térmico e químico.

Figura 6 - Espectros de FTIR das amostras da LK, BLK, BLK-B e BLK-A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da análise da **Figura 6** é possível detectar algumas bandas referentes à presença de grupos funcionais no material em estudo. Inicialmente, referente a presença de grupos hidroxilas em 3350 cm^{-1} , pode ser destacado uma diminuição significativa banda de absorção no estiramento O-H em todos os biocarvões produzidos a partir da LK (LI et al., 2022). Em relação à banda obtida em 2900 cm^{-1} , pode ser atribuída facilmente à presença de ligações C-H de metils, metilenos e metinos da lignina Kraft (ADAMOVIC et al., 2022; CHEAH et al., 2023), onde ocorreu uma evidente redução das vibrações e intensidade do estiramento nas demais amostras analisadas.

A banda presente em 1600 cm^{-1} pode ser atribuída a presença do grupo C=O de cetonas e aldeídos, já a banda em 1107 cm^{-1} ocorre provavelmente devido a flexão O-H e C-O-C na estrutura da lignina nos espectros da LK e BLK (ZHANG et al., 2017; TAO et al., 2021). Essa

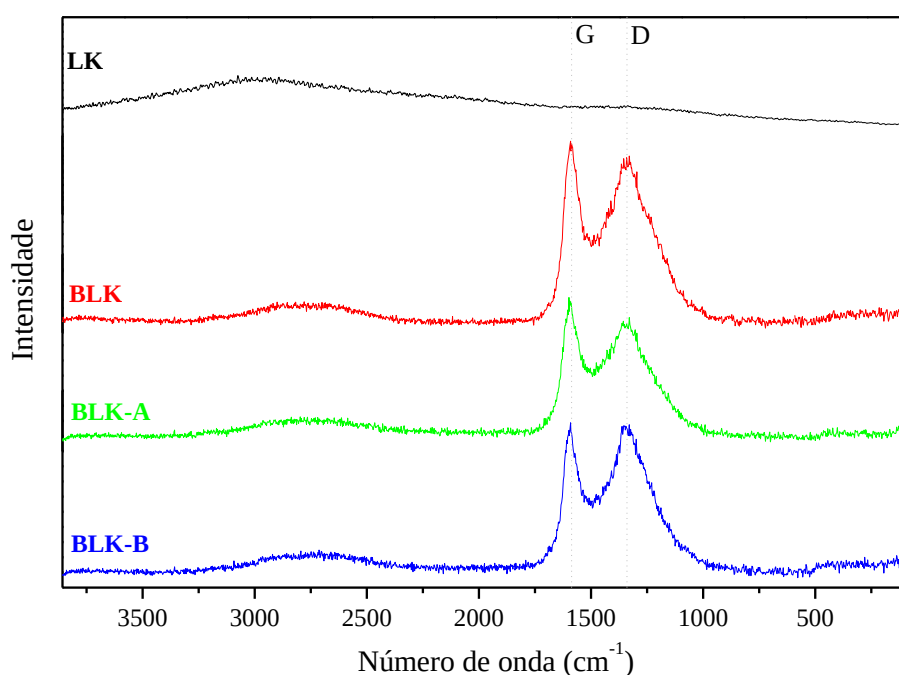
banda em 1107 cm^{-1} também pode ser associada a presença de sulfeto de sódio (Na_2SO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) utilizados no processo de polpação Kraft para o isolamento da lignina, comprovado pelos espectros da LK e BLK, que evidencia a presença desse composto mesmo após a ativação térmica (KANE et al., 2021). Em relação ao BLK-A e BLK-B ocorre uma mudança significativa da presença desses grupos funcionais nessa banda de absorção, fato esse que pode ser justificado através do tratamento químico com ácido fosfórico e hidróxido de potássio, responsáveis por realizar modificações na quantidade e presença de grupos funcionais.

No espectro do BLK-A, pode ser observado uma banda mais intensa na região de 1300 a 1000 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento P=O , a vibrações O-C da ligação P-O-C ou P=OOH . De forma geral, amostras tratadas com ácido fosfórico apresentam uma banda mais acentuada nessa região, vale salientar que à adsorção de moléculas aniônicas é melhorada devido a presença de grupos funcionais de fósforo (BRASIL et al., 2022). As bandas presentes no espectro em 832 identifica a presença de vibrações C-H associadas a anéis de carbono aromático (KANE et al., 2021; WANG et al., 2021).

5.1.2 Espectroscopia de RAMAN

A **Figura 7** apresenta os espectros de RAMAN da Lignina Kraft e dos biocarvões obtidos, destacando as bandas D e G para todos os biocarvões em estudo, afim de identificar a natureza defeituosas em materiais de carbono.

Figura 7 - Espectros de RAMAN das amostras da LK, BLK, BLK-A e BLK-B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A espectroscopia Raman tem sido muito utilizada na caracterização de materiais carbonáceos, inclusive naqueles à base de lignina. Espectros Raman também são ferramentas eficientes utilizadas para analisar o grau de grafitação de fibras de carbono, onde carbonos altamente ordenados podem ser caracterizados pelas bandas G e D, que alguns estudos realizados determinaram que estão localizados em torno de 1580 e 1530 cm^{-1} , respectivamente. A banda G é atribuído ao alongamento no plano sp^2 em uma estrutura gráfrica perfeita, enquanto a banda D está associado à vibração no plano gráfico com estruturas desordenadas ou defeituosas (NIETO-DELGADO et al., 2021; SHI et al., 2019; YAN et al., 2021).

Ao analisar a **Figura 7**, é possível observar que todos os biocarvões produzidos a partir da lignina Kraft apresentaram bandas semelhantes, pelas quais não foi muito perceptível alterações na amplitude e largura das bandas, com exceção da lignina in natura, que apresentou um espectro destoante das demais amostras. Essa ocorrência sugere que a modificação da lignina Kraft através do tratamento térmico e químico proporcionou modificações na sua estrutura, além disso, vale salientar que mudanças na intensidade, na posição e largura das bandas podem indicar mudanças na estrutura gráfrica (KANE et al., 2021).

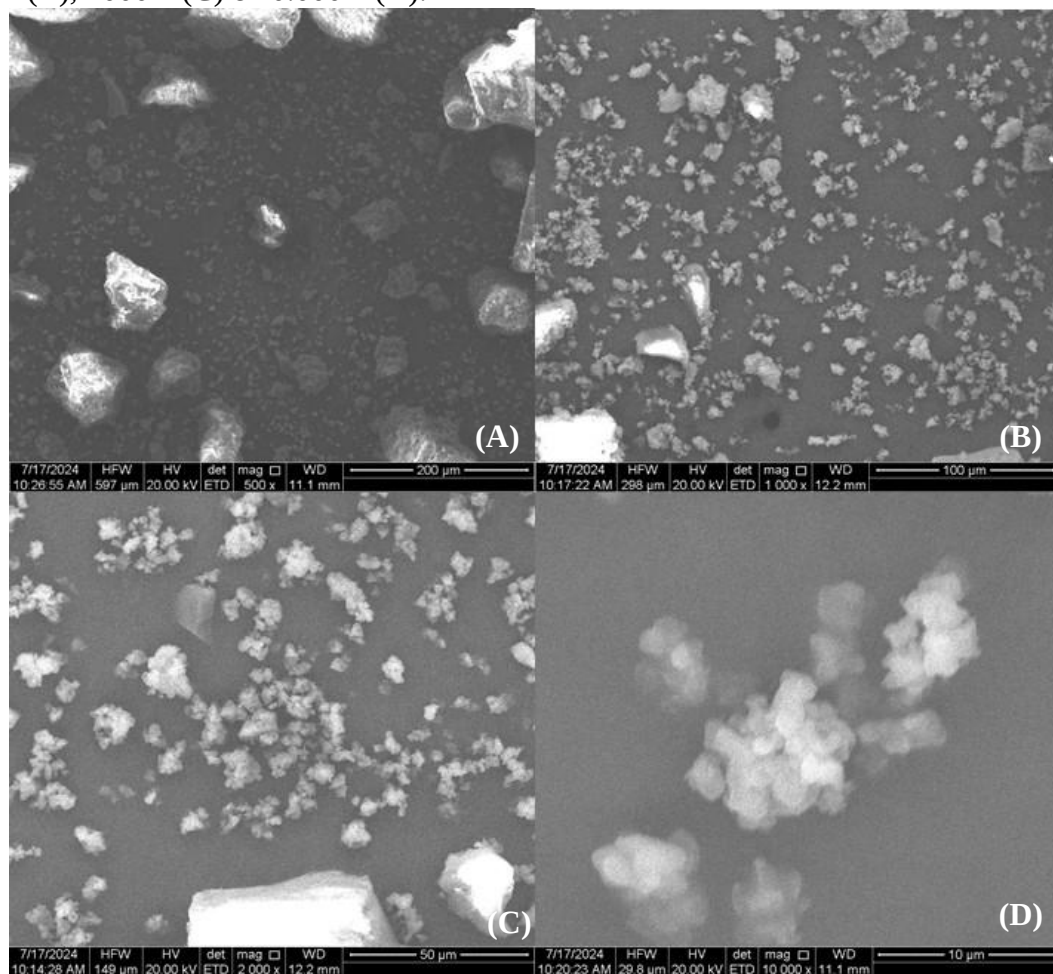
A relação ID/IG é importante para evidenciar a quantidade de defeitos estruturais presentes nos biocarvões, já que quanto menor a relação ID/IG, menor a quantidade de defeitos estruturais presentes em um determinado material (CHEN et al., 2023). No estudo realizado por Kane et al. (2021), utilizando biocarvões produzidos a partir de diferentes ligninas e distintas condições de pirólise, foram obtidos valores de ID/IG variando de 0,91 à 1,47, nesse trabalho foi discutido que o aumento da largura do pico G está associada ao aumento da desordem da ligação sp^2 em estruturas de carbono, já estruturas mais ordenadas ($< \text{ID/IG}$) foram obtidas em temperaturas de pirolise mais elevadas.

O BLK, BLK-A e BLK-B apresentaram valores de ID/IG de 0,84, 0,85 e 0,85 respectivamente, sendo assim, é perceptível que os biocarvões obtidos a partir da lignina Kraft apresentaram valores da relação ID/IG bastante semelhantes, já que os mesmos sofreram as mesmas condições de temperatura no tratamento térmico, sendo a temperatura uma importante condição na determinação da estruturação do carbono em estruturas gráficas (YAN et al., 2021).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As **Figuras 8, 9, 10 e 11** apresentam as micrografias das amostras LK (*in natura*), BLK (biocarvão ativado via tratamento térmico), BLK-B e BLK-A, que além do tratamento térmico, sofreram ativação química com KOH e H₃PO₄, respectivamente, em diferentes magnificações.

Figura 8 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra da LK nas magnificações de 500 x (A), 1000 x (B), 2000 x (C) e 10.000 x (D).

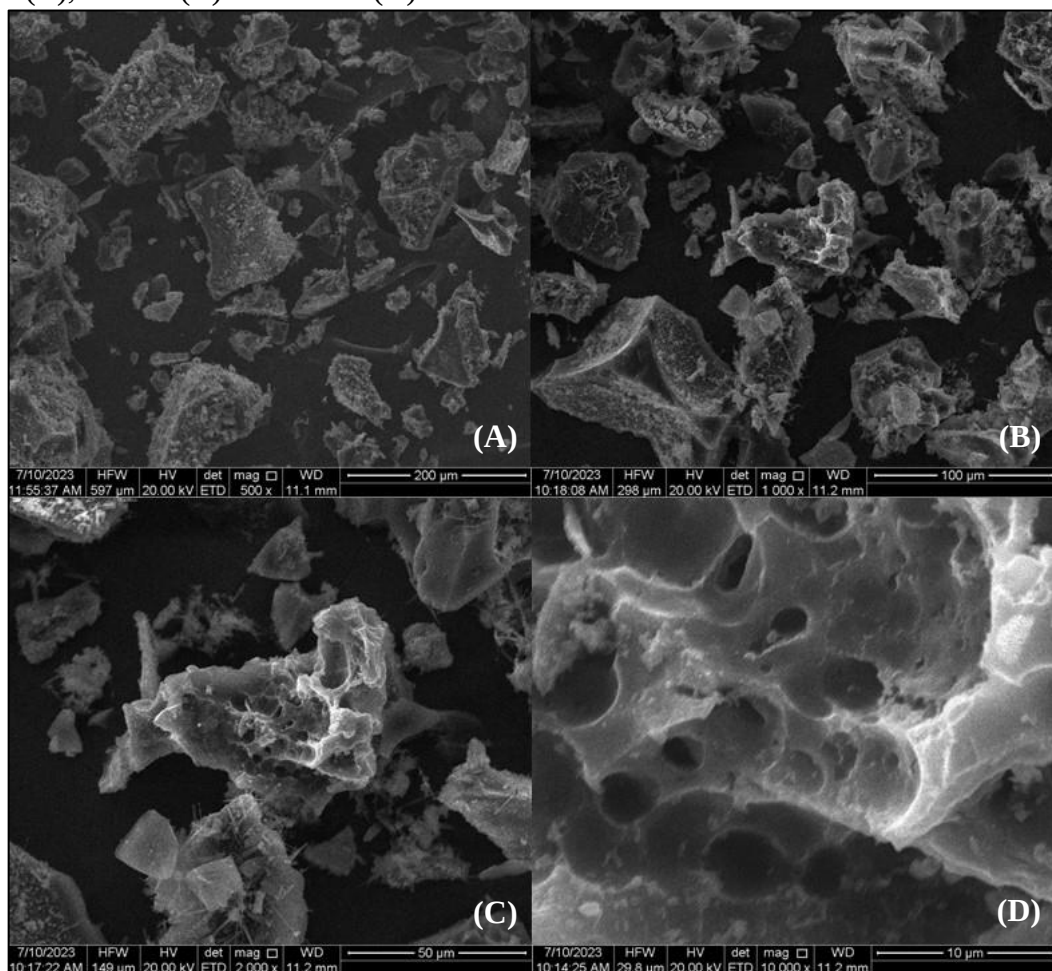


Fonte: Elaborado pelo autor.

A morfologia da lignina Kraft anterior à ativação térmica e química, como representado pela **Figura 8**, evidencia uma estrutura superficial heterogênea e irregular, sendo perceptível que não há presença de poros visíveis na estrutura da amostra, mas apenas um aglomerado de partículas sem forma predominante. A estrutura da lignina pode variar a depender de alguns fatores, principalmente dos múltiplos recursos ou as formas de extração utilizadas para obtê-la, influenciando na sua heterogeneidade e aglomeração das partículas, já que a lignina pode ser obtida de diferentes espécies vegetais e diferentes processos, tais como: Kraft, organossolve e soda (SUGIARTO et al., 2022). Diante do exposto, o processamento da madeira através do

processo Kraft é projetado inicialmente para obtenção da celulose, enquanto pouca atenção é dada à obtenção da lignina, sendo difícil obter um material homogêneo e/ou com estrutura e massa molecular apropriada (WANG et al., 2022).

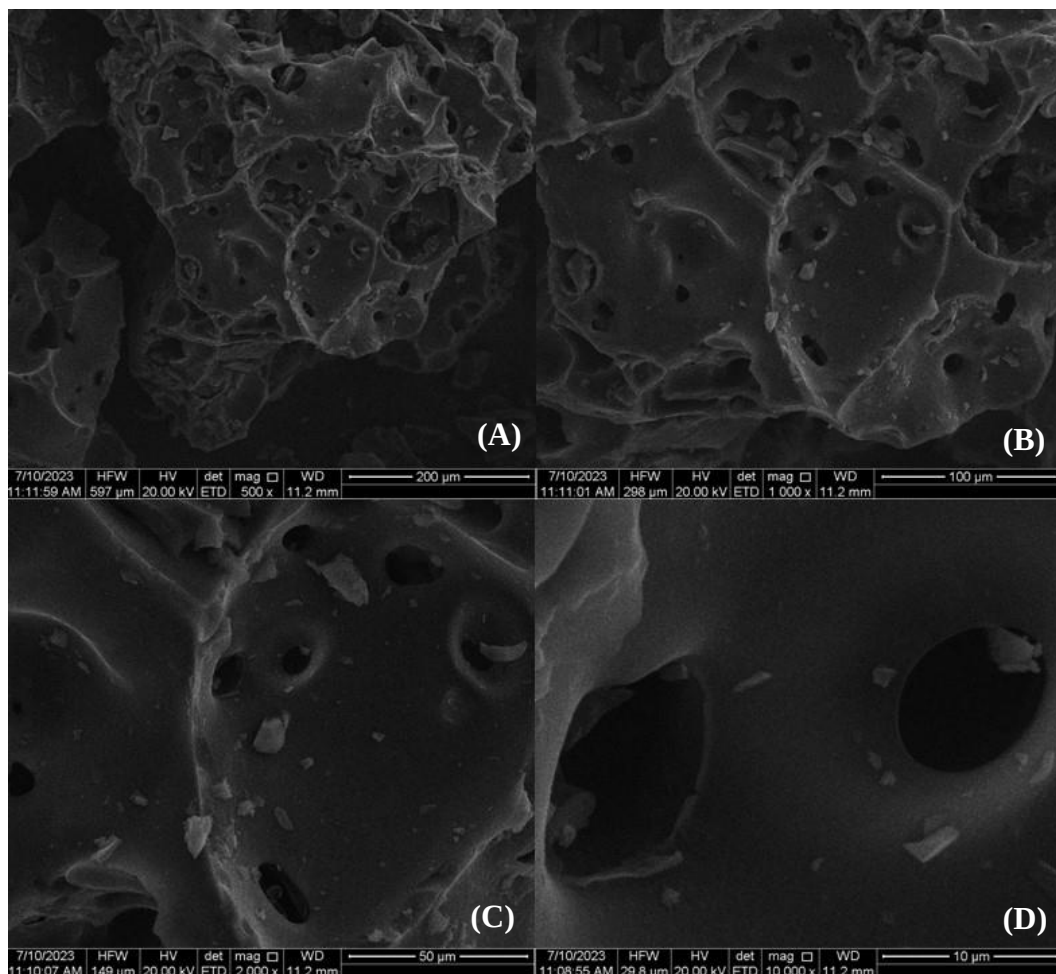
Figura 9 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK nas magnificações 500 x (A), 1000 x (B), 2000 x (C) e 10.000 x (D).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura do BLK, como representado pela micrografia da **Figura 9**, apresenta morfologia heterogênea e coloração esbranquiçada, porém diferente da lignina *in natura*, é possível observar a presença de alguns poros no biocarvão, revelando que a ativação via tratamento térmico possibilita uma modificação na superfície do bioissorvente, que pode influenciar diretamente no processo físico da adsorção. Os biocarvões obtidos em temperaturas superiores a 450°C apresentam mudanças consideráveis na sua estrutura, em virtude do ressecamento e desintegração do material fibroso presente na lignina, ocasionado provavelmente pela eliminação de compostos voláteis em temperaturas mais elevadas, revelando a formação de poros mais claros que aparecem de forma mais proeminente em virtude do tratamento térmico (SHAKYA; VITHANAGE; AGARWAL, 2022).

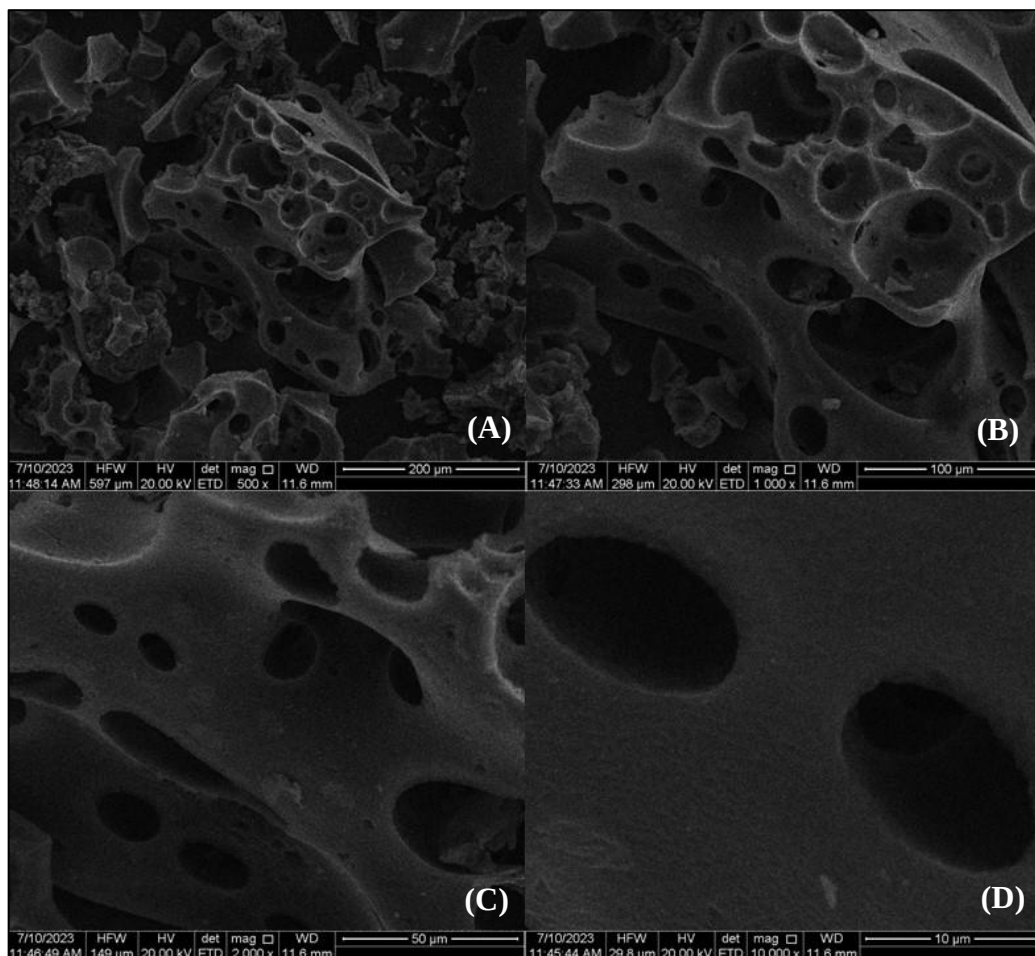
Figura 10 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK-A nas magnificações 500 x (A), 1000 x (B), 2000 x (C) e 10.000 x (D).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na **Figura 10**, é possível observar que a ativação química com H_3PO_4 também favoreceu a maior formação de poros visíveis presentes na estrutura do BLK-A, revelando que a ativação com ácido também proporcionou uma modificação física no BLK, tornando a estrutura superficial do biocarvão mais áspera e porosa, essa ocorrência sugere um ponto positivo para adsorção de contaminantes, pois a formação de poros é particularmente atraente já que é um requisito fundamental para a adsorção (SUBRATTI et al., 2021; JABAR et al., 2022). No caso da modificação ácida, especificamente com H_3PO_4 , o ácido pode interagir com o componente orgânico da matéria-prima e formar ligações fosfato, através dessas ligações ocorre a maior formação dos poros e a expansão da estrutura do biocarvão (WANG et al., 2022). Somado a isso, o principal objetivo da modificação ácida é remover impurezas e introduzir grupos funcionais ácidos na superfície do adsorvente, de modo a gerar uma maior interação entre adsorvente e adsorbato, a depender do contaminante que se deseja adsorver e da matéria-prima utilizada na produção do biocarvão (WANG; WANG, 2019).

Figura 11 - Micrografias obtidas pelo MEV da amostra do BLK-B nas magnificações 500 x (A), 1000 x (B), 2000 x (C) e 10.000 x (D).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das micrografias do BLK-B, como mostra a **Figura 11**, é possível observar um aumento considerável no número de poros após ativação química do BLK com KOH, sendo possível identificar de forma clara um aumento no tamanho e no formato dos poros presentes na sua estrutura, que apesar de apresentar uma morfologia heterogênea proporcionada pelo processo de gaseificação do material volátil na etapa do tratamento térmico (JAIN et al., 2022), também pode ser explicado pela ativação química do biocarvão através da modificação alcalina que proporcionou a expansão dos poros presentes no adsorvente, com aglomerados tipicamente esféricos. O tratamento do biocarvão com reagentes básicos, além de modificar a estrutura física, pode proporcionar o aumento do número de grupos funcionais do adsorvente, podendo favorecer a performance adsortiva de poluentes mais complexos (QIU et al., 2022).

5.1.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET)

A **Tabela 4** apresenta os dados obtidos pela análise de adsorção e dessorção de N₂ (BET) dos biocarvões BLK, BLK-A e BLK-B e ilustra a porosidade e área superficial dos mesmos, enquanto os gráficos referentes às isotermas de adsorção/dessorção de N₂ encontram-se no apêndice, **Figura 22**.

Tabela 4 - Propriedades texturais das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C para o BLK, BLK-A e BLK-B.

Biossorventes	S _{BET} (mg ² g)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diametro de poros (nm)
BLK	4,68	0,010	3,10
BLK-A	130	0,020	3,4
BLK-B	306	0,014	3,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados obtidos da análise de adsorção/dessorção de N₂, apresentados na **Tabela 4**, a área superficial dos biocarvões seguiu a ordem BLK < BLK-A < BLK-B, com os seguintes valores respectivamente: 4,68, 130 e 306 mg² g. É notório que o BLK apresentou a menor área superficial dentre os biocarvões em estudo, essa ocorrência pode ser justificada em virtude dos tratamentos químicos utilizados para os demais biocarvões, que favoreceu a formação de uma maior área superficial, assim como um maior volume de poros. Vale considerar, que biocarvões com alta porosidade mais espera-se uma maior eficiência de remoção devido aos fatores físicos que interferem no processo adsorção de contaminantes, no entanto, apesar de características físicas apresentarem grande influência no processo de adsorção, não são os únicos fatores que podem determinar uma excelente performance adsorativa para os biocarvões (CHANINEZ et al., 2020).

Como mencionado anteriormente, o BLK-B apresentou a maior área superficial, esse biocarvão em específico, sofreu tratamento químico com hidróxido de potássio a 2,67 mol L⁻¹. Em contraponto, o BLK-A apresentou uma maior quantidade de volume de poros quando comparado aos demais biocarvões. No trabalho realizado por Vieira (2023), foi constatado que o aumento da concentração de KOH em associação ao aumento da temperatura, provocou o aumento na porosidade do biocarvão desenvolvido no estudo, isso porque o hidróxido de potássio proporcionou o aumento da extensão da oxidação do carbono estrutural, o que levou a geração do gás CO₂, a formação desse gás contribui positivamente para um maior desenvolvimento da porosidade do material. Já no estudo desenvolvido por Dechapanya e Khamwittichit (2023), realizado com biocarvões produzidos a partir da casca de palmiste e de

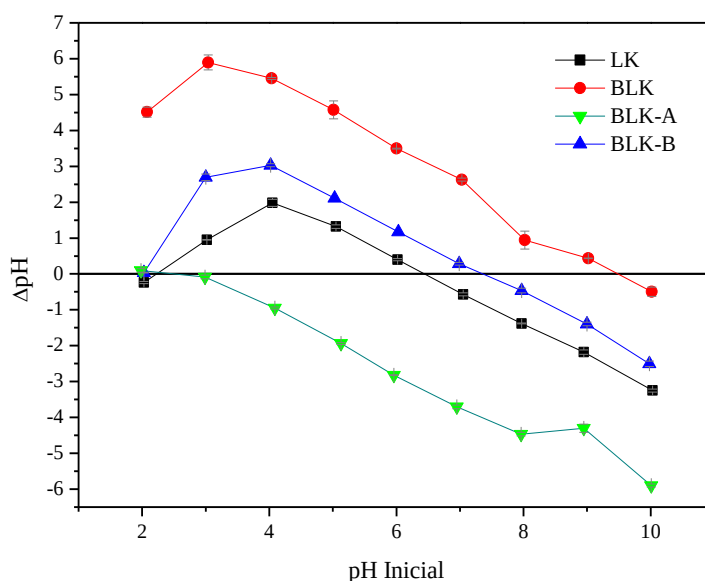
pistache, ao aumentar a concentração de ácido fosfórico no processo de ativação química, ocorreu uma redução na área superficial específica dos biocarvões (DECHAPANYA; KHAMWITCHIT, 2023)

Através da análise da **Figura 22** (Apêndice) e de acordo com a classificação da IUPAC, às isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do BLK, BLK-A e BLK-B exibem o comportamento de adsorção em mesoporos, sendo determinado pelas interações adsorvente-adsorvente e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado que corresponde à isoterma tipo IV (SING, 1985). A IUPAC também classifica os biocarvões quanto ao tamanho dos poros (diâmetro), nesse caso, eles podem ser classificados como microporosos (< 2 nm), mesoporos (2 nm ~ 50 nm) e macroporos (> 50 nm), através dessa classificação e conforme os dados obtidos na **Tabela 4**, é possível enquadrar os biocarvões obtidos como mesoporosos, já que o diâmetro dos poros para os três biocarvões foi de 3,10, 3,4 e 3,34 nm para o BLK, BLK-A e BLK-B, respectivamente. Esses resultados fornecem um indício de que o BLK, BLK-A e BLK-B são constituídos principalmente de mesoporos e que a formação de multicamadas pode ter ocorrido em baixa pressão após a formação de uma monocamada (JABAR et al., 2022).

5.1.5 pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A **Figura 12** apresenta a distribuição de cargas na superfície dos adsorventes por meio da variação do pH da solução em função do pH inicial.

Figura 12 - Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes BLK, BLK-B e BLK-A



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na **Figura 12**, o pH_{pcz} foi determinado onde o material possui valores de ΔpH em sua superfície iguais a zero. Para isso, foi traçada uma linha no eixo y ($y = 0$), a fim de identificar exatamente o ponto de cargas nula de cada adsorvente. Nesse caso, para adsorção da CIP, o pH é um parâmetro de significativa influência, pois quando o pH da solução é $< 5,9$, há predominância da forma catiônica, quando o pH da solução está na faixa de 5,9 a 8,9, a CIP perde um átomo de hidrogênio na porção piperazina, assim ocorrendo um equilíbrio de cargas na molécula, característico da forma zwitteriônica, já na solução com $pH > 8,9$, um próton é perdido do grupo carboxílico e ocorre a predominância da forma aniônica da CIP (LI et al., 2018). Conforme mostrado na **Figura 12**, para LK, BLK, BLK-A e BLK-B, os valores foram iguais a 6,4; 9,4; 2,5 e 7,4, respectivamente. Sendo assim, é possível afirmar que os valores de pH_{pcz} apresentaram comportamento diferente para todos os materiais em estudo.

Quando o $pH > pH_{pcz}$ a superfície do biocarvão é carregada negativamente, enquanto no $pH < pH_{pcz}$ a superfície do biocarvão é carregada positivamente (LI et al., 2018). É possível observar que em valores inferiores a 6,0 para a lignina Kraft (LK) e inferiores a 7,0 para o BLK-B, a superfície de ambos materiais são carregadas positivamente, já em valores acima de 7,0 a superfície dos adsorventes é carregada negativamente. Em contraponto, o BLK e BLK-A apresentaram comportamentos bastante divergentes se comparados aos demais adsorventes, pois para o BLK valores de pH inferiores a 9,4, o tornam carregado positivamente, o que sugere que a adsorção de contaminantes aniônicos pode ser favorecida. Já o BLK-A, é praticamente carregado negativamente em todos os valores de pH em estudo. Esse fato pode comprometer a adsorção de espécies aniônicas e favorecer a adsorção de contaminantes com maior presença de grupos catiônicos.

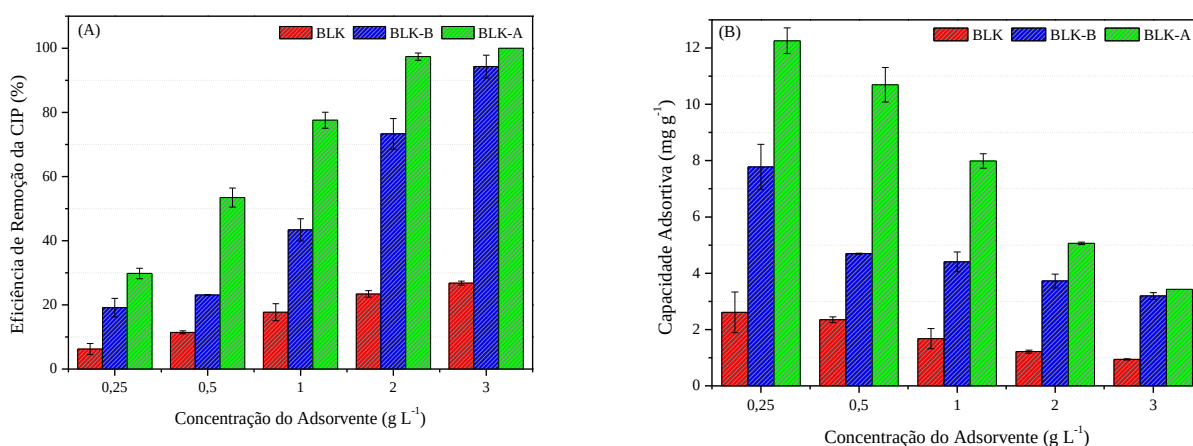
A ocorrência de diferentes comportamentos na determinação do pH_{pcz} pode ser relacionada à presença ou quantidade de grupos funcionais na superfície dos adsorventes em estudo, já que na lignina in natura, por exemplo, há grupos funcionais que não estarão presentes nos biocarvões, devido ao processo de tratamento térmico e químico. De acordo com o FTIR, alguns grupos funcionais contendo oxigênio, como C-O e C=O, melhoram a capacidade de adsorção por meio de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (HU et al., 2019). Somado a isso, para o mecanismo de interação hidrofóbica, a CIP tende a ser adsorvida em baixa solubilidade ($5,9 < pH < 8,9$), já no caso das interações eletrostáticas, só ocorrem interferências no processo de adsorção se houver força atrativa entre adsorbato e adsorvente, se o adsorvente apresentar carga superficial oposta a carga do contaminante há uma interferência na adsorção (IGWEGBE et al., 2021).

5.2 Ensaios de adsorção

5.2.1 Efeito da variação da concentração do adsorvente

As **Figuras 13 (A)** e **13 (B)** apresentam respectivamente as eficiências de remoção da CIP e as capacidades adsorptivas dos adsorventes BLK, BLK-B e BLK-A.

Figura 13 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas dos adsorventes em função das suas concentrações para o BLK, BLK-B e BLK-A, [CIP] = 10 mg L⁻¹ a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da **Figura 13 (A)** é possível observar que a eficiência de remoção máxima de cada adsorvente foi de 27,3%, 94,3% e 100% para BLK, BLK-B e BLK-A, respectivamente. Porém, a escolha da concentração otimizada requer uma boa eficiência de remoção em relação a concentração do adsorvente utilizado. Para o BLK, a concentração otimizada admitida foi de 2 g L⁻¹, pois ele apresentou uma eficiência de remoção de 23,7 %, não ocorrendo um aumento tão considerável na eficiência de remoção da CIP ao aumentar a concentração desse adsorvente. Em relação aos adsorventes ativados quimicamente, notou-se que ambos os adsorventes apresentaram altas eficiências de remoção, tendo o BLK-B apresentado uma eficiência de remoção de 73,4 % na concentração de 2 g L⁻¹ e ao aumentar a sua concentração para 3 g L⁻¹ ocorreu um aumento considerável na eficiência de remoção para 94,3 %. Por outro lado, o BLK-A apresentou uma eficiência de remoção de 97,4 % ao utilizar 2 g L⁻¹ do adsorvente. Dessa forma, as concentrações otimizadas foram de 3 g L⁻¹ para o BLK-B e 2 g L⁻¹ para BLK-A.

Diferente do que se esperava a partir dos dados de BET, já que o BLK-B possui uma maior área superficial quando comparado aos demais biocarvões, pressupõe que o mesmo também apresentaria um melhor desempenho adsorptivo. Porém, no estudo realizado por Ateş (2024), foi discutido que a ativação química dos biocarvões com H₃PO₄ aumentou de forma significativa o número de poros, em contrapartida, o ácido apresentou efeito destrutivo das

partículas, o que pode ter sido responsável pela menor área superficial do BLK-A. Por outro lado, a ativação com KOH também proporcionou uma considerável formação de poros, mas também é responsável pela alta geração de gases devido às reações entre o KOH e a biomassa, aumentando consideravelmente a porosidade do material. Ademais, a ativação com o ácido fosfórico provavelmente possibilitou a formação de grupos funcionais relacionados a P, como: PO=, P–O–C e POOH=, a existência desses grupos contendo oxigênio desempenham um papel crucial no processo de adsorção, que pode ter beneficiado à formação de estruturas mesoporosas de interesse para adsorção da CIP (XU et al., 2023).

Ao realizar o aumento da concentração dos adsorventes, pode-se perceber que também houve um aumento gradual na eficiência de remoção da ciprofloxacina. Esse fato pode ocorrer porque o aumento da eficiência de remoção do contaminante é impulsionada pelo maior número de grupos funcionais e maiores áreas de contato, já que ao aumentar a concentração do adsorvente, pode ocorrer consequentemente um aumento da eficiência de remoção (SUN et al., 2022). As eficiências de remoção também foram significativamente diferentes entre os três adsorventes utilizadas nesse estudo. É notório que o BLK-A apresentou uma maior eficiência e maior capacidade adsortiva se comparado ao BLK-B e principalmente ao BLK.

O fato mencionado anteriormente pode ocorrer por conta das interações eletroestáticas, adsorção física ou química, devido a estrutura dos biocarvões e presença de grupos funcionais, complexação superficial, entre outros (DAI et al., 2018), já que através da ativação química dos adsorventes há um aumento de cargas superficiais negativas ou positivas na superfície do adsorvente, favorecendo ou desfavorecendo o processo de adsorção. Nesse caso, pode-se perceber que o BLK-A (ativado com H_3PO_4) apresentou características mais favoráveis ao processo de adsorção, circunstância essa que pode ser explicada pelas interações entre aceitador-doador de elétrons, com base na estrutura molecular dos adsorventes e da CIP, na qual a adsorção da CIP foi promovida através da melhoria das atrações de cargas promovidas através da ativação química (LI et al., 2023).

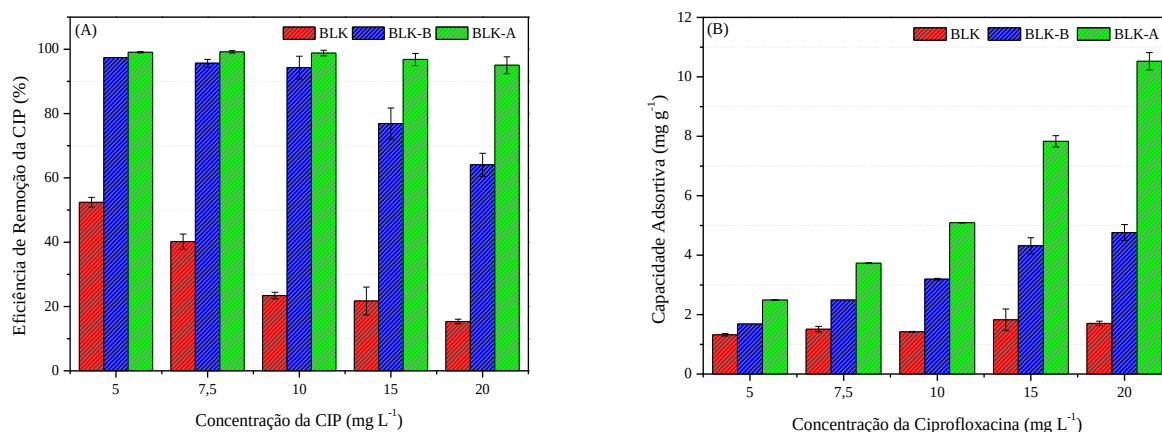
Na **Figura 13 (B)**, que apresenta os valores de capacidade adsortiva, é visualmente perceptível que os dados apresentam uma relação inversamente proporcional ao apresentado na **Figura 13 (A)**. Isso ocorre porque ao aumentar a concentração do adsorvente, ocorre o aumento da massa em gramas do adsorvente utilizada na remoção da CIP, reduzindo a capacidade adsortiva, conforme exemplificado na **Equação 2**. A capacidade adsortiva de um determinado material pode ser explicada por vários fatores. A área superficial, por exemplo, é um fator essencial no processo de adsorção, em que a capacidade adsortiva pode estar totalmente ligada com o aumento da área de superfície do adsorvente. Porém, outros fatores podem ser cruciais

no processo de adsorção, como: interações de troca catiônica, atração eletrostática, hidrofobicidade e ligação de hidrogênio, os quais são de grande relevância no processo de adsorção (WU et al., 2021).

5.2.2 Efeito da variação da concentração do adsorbato

As **Figuras 14 (A) e 14 (B)** apresentam, respectivamente, as eficiências de remoção da CIP e as capacidades adsorptivas dos três adsorventes ao variar a concentração da ciprofloxacina.

Figura 14 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas variando a concentração inicial em sistema simulado de ciprofloxacina (5 a 20 mg L⁻¹), a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na **Figura 14 (A)**, é possível observar que ao aumentar a concentração da CIP, consequentemente, há uma redução na eficiência de remoção ao utilizar os adsorventes BLK-B e BLK ($p < 0,05$). O adsorvente BLK apresentou uma eficiência de 52,7 % na concentração de 5 mg L⁻¹ do contaminante, decaindo gradativamente para 15,8 % em concentrações de 20 mg L⁻¹ no sistema simulado de ciprofloxacina. Enquanto isso, a eficiência do BLK-B é reduzida de 97,7 % nas menores concentrações do adsorbato para 64,5 % na maior concentração utilizada. Por outro lado, o BLK-A apresentou eficiência de remoção de 99 % nas concentrações de 5, 7,5 e 10 mg L⁻¹, com uma pequena redução nas concentrações de 15 e 20 mg L⁻¹ para valores de 97 % e 95 %, apesar da sutil redução da eficiência de remoção da CIP, através do teste ANOVA considerando um nível de confiança de 95% é possível considerar que essa redução não foi significativa.

O fato ocorrido evidencia o alto potencial adsorptivo do BLK-A se comparado aos demais adsorvente, o que sugere que a ativação com H₃PO₄ pode ter apresentado um efeito positivo na formação de grupos funcionais e/ou aumento no volume total de poros. Além disso, a análise geral da **Figura 14** supõe que o BLK-A é um adsorvente ideal para tratar efluente da CIP, visto

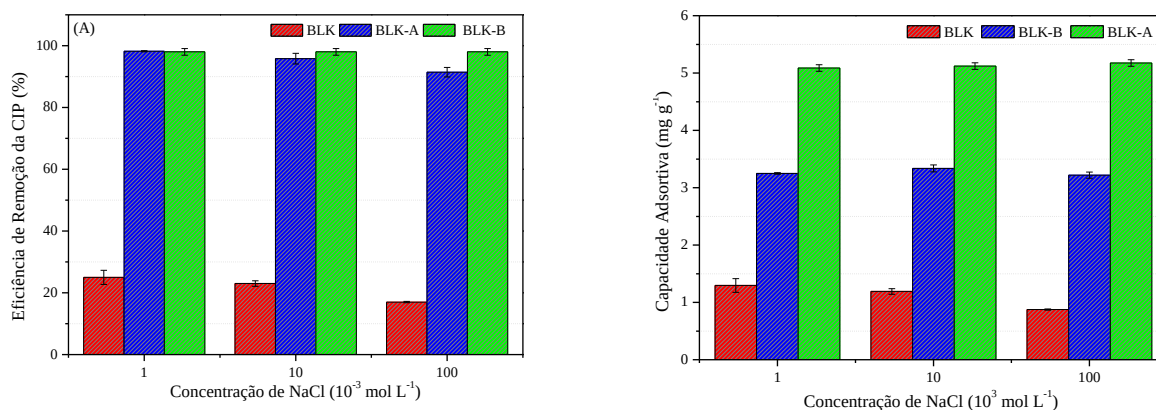
que apesar de diferentes concentrações do contaminantes, não ocorreu alterações significativas na eficiência de remoção para a faixa de concentração em estudo, sendo um resultado muito satisfatório no ponto de vista prático, já que apesar de utilizar diferentes concentrações, não ocorreu prejuízo na eficiência de remoção.

A alta eficiência de remoção da CIP e boas capacidades adsorptivas do BLK-A e BLK-B podem ser explicadas provavelmente pela ocorrência de maiores interações entre o adsorvente e o adsorbato, indicando que além da adsorção física ocasionada pela presença de poros e área superficial do adsorvente, na adsorção da CIP pode ocorrer interação de troca catiônica, interação eletrostática, interações hidrofóbicas, ligação de hidrogênio, entre outras (HU et al., 2019; ZHENG et al., 2022). Nesse contexto, a ativação com ácido pode proporcionar mudança na carga superficial do adsorvente e dos grupos funcionais, favorecendo a adsorção química da CIP, circunstância que pode ser confirmada através da **Figura 14 (B)**, que apresenta os valores de capacidade adsorptiva, aumentando gradativamente ao aumentar a concentração do contaminante, com maior nitidez no BLK-A, apresentando maiores valores de capacidade adsorptiva em todas as concentrações utilizadas, principalmente na concentração de 20 mg L⁻¹ da CIP.

5.2.3 Força Iônica

As **Figuras 15 (A) e 15 (B)** apresentam o efeito da força iônica na eficiência de remoção da CIP e na capacidade adsorptiva dos adsorventes, a fim de verificar o seu comportamento em sistemas mais complexos, nos quais a presença de sais pode dificultar o processo de adsorção de contaminantes

Figura 15 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas variando a concentração de NaCl em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L⁻¹), a 25°C, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da **Figura 15 (A)**, que apresenta as eficiências de remoção da CIP ao variar a concentração de NaCl no meio para os três adsorventes em estudo, é possível observar que o BLK e o BLK-B não manifestaram alta dependência da força iônica, ocorrendo apenas uma pequena redução na eficiência de remoção ao aumentar a concentração de NaCl 1 mM para 100 mM. Consequentemente, também ocorreu uma leve redução nas capacidades adsorptivas. Como pode ser observado na **Figura 15 (B)**, ao aumentar a concentração de NaCl no sistema, houve uma redução das capacidades adsorptivas para o BLK, reafirmando a influência desse fator no processo de adsorção da ciprofloxacina. A redução da eficiência de remoção pode ser atribuída à uma provável competitividade entre o Na^+ e CIP^+ presentes no meio. Essa competição pelos sítios ativos presentes nos adsorventes podem apresentar um efeito negativo e dificultar o processo de adsorção exclusivamente para a CIP (ZHANG et al., 2021).

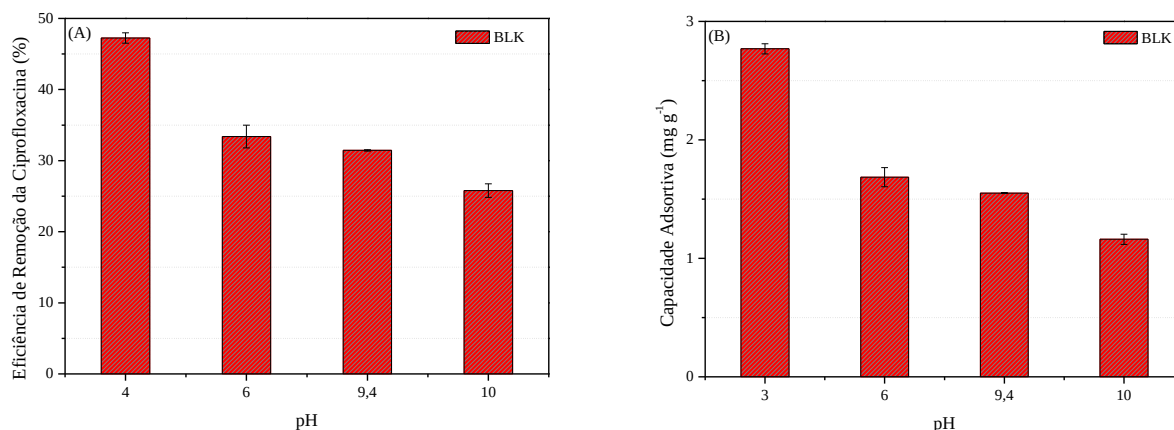
Diferente do que ocorre com o BLK e BLK-B, o BLK-A não apresentou nenhuma variação na eficiência de remoção ou capacidade adsorptiva com o aumento da concentração de NaCl no meio, tendo sido a sua eficiência de remoção em todas as concentrações praticamente constante, de aproximadamente 98 %, fato esse comprovado através da realização do teste ANOVA. Se o processo de adsorção é governado principalmente por mecanismos eletroestáticos, íons salinos e poluentes orgânicos podem competir pelos locais de adsorção nos adsorventes, podendo reduzir a capacidade de adsorção desses poluentes, já quando o mecanismo é governado pela hidrofobicidade, pode ocorrer o fenômeno “salting out”, que ocorre a diminuição da solubilidade de poluentes orgânicos e promove uma interação hidrofóbica com os adsorventes, favorecendo o processo de adsorção (FU et al., 2021).

A medida que a concentração de NaCl no efluente simulado aumentou, não houve efeito significativo na adsorção da CIP, isso pode ser justificado porque além das interações eletroestáticas, outros mecanismos podem governar no processo de adsorção utilizando o BLK-A, como as interações hidrofóbicas. A carga da superfície do BLK-A pode justificar a ausência ou mínima redução da eficiência de remoção do contaminante, o que pode ocorrer devido a baixíssimas competições entre a CIP e o íons pelos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente BLK-A (YANG et al., 2022). Porém, estudos anteriores atribuíram evidenciaram que a diminuição da solubilidade de produtos farmacêuticos devido a existência de Na^+ e a neutralização de cargas na solução poderia provocar um favorecimento no processo de adsorção (SHIN et al., 2021).

5.2.4 Efeito variação do pH na remoção da ciprofloxacina

As **Figuras 16 (A)** e **16 (B)** apresentam as eficiências de remoção e as capacidades adsorptivas do adsorvente BLK ao variar o pH do meio. Vale salientar que os valores de pH selecionados foram obtidos através da determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Figura 16 - (A) Eficiências de Remoção e (B) capacidades adsorptivas do BLK com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L^{-1}), a 25°C , 125 rpm e 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

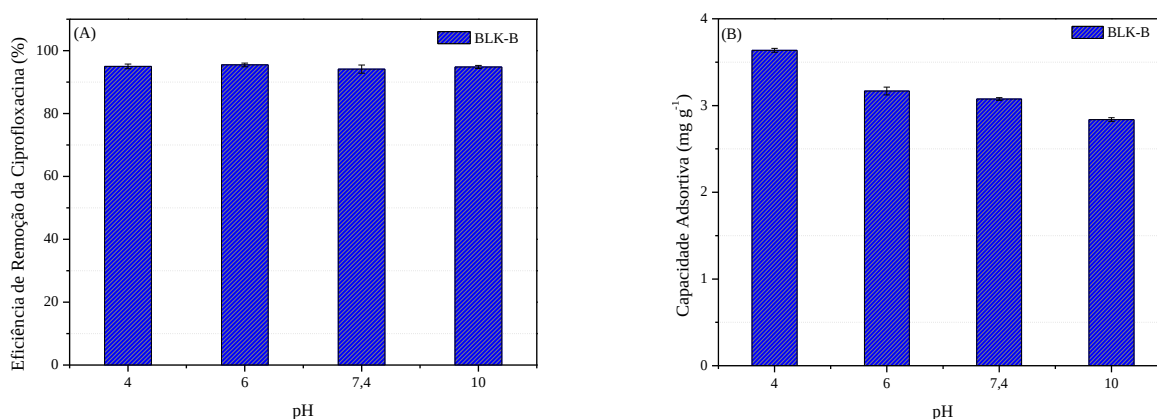
A partir da análise da **Figura 16 (A)** é possível observar que baixos valores de pH favorecem a adsorção da CIP, com eficiência máxima de remoção de 47,2 % em pH 4,0. Ao realizar o aumento constante do pH, pode ser observado uma redução na eficiência de remoção principalmente no pH 10,0, no qual o BLK apresentou a menor eficiência de remoção, com exceção na variação do pH 6,0 e 9,4, que através do teste estatístico ANOVA foi determinado que não apresentaram diferenças significativas na eficiência de remoção. A principal causa da redução da eficiência pode ser atribuída a forte dependência do pH das cargas presentes na superfície do adsorvente e do adsorbato com base pH_{PCZ} do BLK (GAO; CHANG; YANG, 2021). Além disso, a CIP é formada por espécies catiônicas, aniônicas e zwitteriônicas e em $\text{pH} < 6,0$, os grupos funcionais da CIP são carregados positivamente. Nesse caso, o BLK apresentou maior potencial adsorptivo para a CIP^+ , com presença de grupos funcionais catiônicos, se comparado ao estado zwitteriônico e aniônico (HETTITHANTHRI et al., 2022).

A redução da capacidade adsorptiva também ocorre de forma proporcional ao aumentar o pH inicial das soluções, na faixa de pH de 6,0 a 10,0, como pode ser verificado na **Figura 16 (B)**. A repulsão eletrostática entre o BLK carregado negativamente e a CIP^- diminuiu a capacidade adsorptiva (CHE et al., 2023). Essa ocorrência revela a importância do estudo da influência do pH e das cargas presentes na superfície do adsorvente e adsorbato sob o processo de adsorção da CIP, já que a depender do tipo de adsorvente utilizado, o pH pode exercer forte

influência no processo de adsorção, reduzindo ou aumentando a eficiência de remoção. Sendo assim, o pH da solução pode ser considerado como um fator ambiental crítico, pois indica tanto a carga superficial do biocarvão como das espécies iônicas presentes no contaminante (MA et al., 2022).

A **Figuras 17 (A)** e **17 (B)** apresentam as eficiências de remoção da CIP e as capacidades adsorptivas do adsorvente BLK-B ao variar o pH do meio. Vale salientar que os valores de pH selecionados foram obtidos através da determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Figura 17 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas do BLK-B com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L^{-1}), a 25°C , 125 rpm e 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

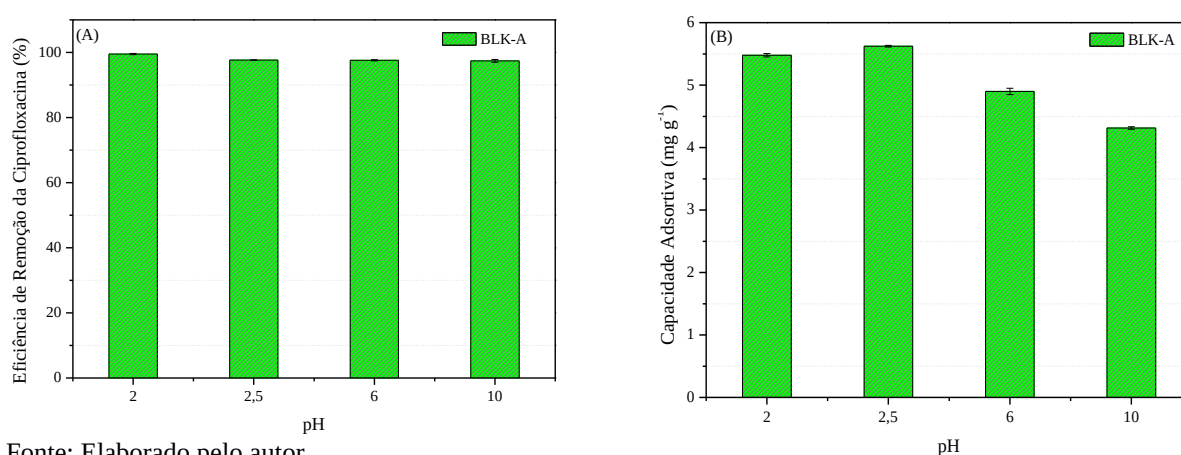
A partir da **Figura 17 (A)** e por meio do teste estatístico ANOVA foi possível perceber que o BLK-B não apresentou variação significativa da eficiência de remoção da CIP ao variar o pH da solução, já que a eficiência variou de 94,1 a 95,5 %. Essa ocorrência sugere uma boa performance do adsorvente em estudo, revelando que o adsorvente pode ser eficiente para diferentes condições do meio. A forte interação entre adsorvente e adsorbato pode ser explicada provavelmente pela abundância de grupos funcionais e uma considerável área superficial específica para o BLK-B, que pode ter apresentado influência no processo de adsorção em diferentes faixas de pH, sem necessariamente afetar de forma negativa a eficiência de remoção da CIP (LIU et al., 2023).

Na **Figura 17 (B)** é possível observar que ao aumentar o pH da solução de ciprofloxacina 10 mg L^{-1} , ocorreu consequentemente uma sutil redução das capacidades adsorptivas do BLK-B. Esse fato ocorreu porque ao realizar o ajuste do pH para meio básico, consequentemente, ocorreu uma redução nos valores de absorvância medida, reduzindo consequentemente a concentração inicial da solução. A explicação mais provável para esse fato pode ser justificada pela protonação-desprotonação das moléculas da CIP, pois em solução aquosa, como explicado anteriormente, as estruturas da CIP estão presentes nas formas

catiônica ($\text{pH} < 5,9$), zwitteriônica ($5,9 < \text{pH} < 8,9$) ou aniônica ($\text{pH} > 8,9$). Sendo assim, ao realizar o ajuste do pH, a CIP não está completamente composta por suas espécies zwitteriônicas, reduzindo a absorbância no seu comprimento de onda máximo pela modificação das suas cargas líquidas superficiais (TANG et al., 2020).

A **Figuras 18 (A) e 18 (B)** apresentam as eficiências de remoção da CIP e as capacidades adsorptivas do adsorvente BLK-A ao variar o pH do meio. Vale salientar que os valores de pH selecionados foram obtidos através da determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Figura 18 - (A) Eficiências de Remoção da CIP e (B) capacidades adsorptivas do BLK-A com a variação do pH em sistema simulado de ciprofloxacina (10 mg L^{-1}), a 25°C , 125 rpm e 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da **Figura 18 (A)** é possível observar que a eficiência de remoção da ciprofloxacina em diferentes faixas de pH permanece praticamente constante, com uma pequena redução ao aumentar o pH inicial da solução, variando de 99,5 % em pH 2,0 para 97,4 % no pH 10. Porém, essa variação não foi considerada significativa através da análise de significância realizado com o teste ANOVA para um nível de confiança de 95 %, revelando a boa eficiência de remoção do adsorvente em estudo sob diferentes condições. Na **Figura 18 (B)**, pode ser observado uma pequena redução na capacidade adsorptiva ao realizar ajuste do pH da solução para meio básico. Essa circunstância também ocorre nos dados apresentados anteriormente para o BLK-B, que apesar de não ter apresentado uma maior eficiência de remoção e capacidade adsorptiva se comparado ao BLK-A, mas também apresentou uma taxa constante na eficiência de remoção.

A carga da superfície do material pode ser alterada a depender do pH da solução, assim como o estado da ciprofloxacina pode ser encontrado em três formas diferentes a depender do pH da fase aquosa (ÖZER; İMAMOĞLU, 2022). Apesar da atração eletrostática ter apresentado uma alta influência em diversos estudos de adsorção da CIP, que ocorre

principalmente por conta da carga superficial do contaminante e do adsorvente (WANG et al., 2023; KUMARI et al., 2023; ASHIQ et al. 2019), o BLK-A apresentou excelente performance em diferentes faixas de pH, evidenciando que outros fatores também afetam o processo de adsorção. Diferente do estudo realizado por Zhou et al. (2019), por exemplo, o processo de adsorção da CIP é altamente influenciado pela variação do pH, no presente estudo ocorre exatamente o oposto, nesse caso, não pode ser atribuído o mecanismo de atração ou repulsão eletroestática, visto que as interações entre adsorbato e adsorvente não são limitadas ou reduzidas através da mudança do pH.

A adsorção da CIP pelo BLK-A pode ter sido fortemente influenciada pela presença e formação dos poros após o processo de ativação química, pela forte atração entre adsorvente e adsorbato, que não foi suficientemente afetada pela modificação do pH da solução e/ou as interações hidrofóbicas podem ter apresentado forte influência no processo de adsorção (MOREIRA et al., 2022). Portanto, vale considerar que o BLK-A mais uma vez é uma boa alternativa para adsorção da CIP, pois o mesmo não apresentou variações significativas na eficiência de remoção nas faixas de pH em estudo. E no ponto de vista operacional e tecnológico, adsorventes capazes de tratar efluentes em diferentes condições sem a necessidade de ajuste do pH são altamente desejáveis, em virtude da sua praticidade e versatilidade.

5.3 Aplicação dos modelos de equilíbrio

A **Tabela 5** apresenta os parâmetros e os resultados dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção da ciprofloxacina, enquanto os ajustes aos respectivos modelos de equilíbrio encontram-se no apêndice, **Figuras 23 e 24**.

Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção da CIP (5 a 50 mg L⁻¹) utilizando BLK, BLK-B e BLK-A, 298K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

Modelo de Equilíbrio	Parâmetros	BLK	BLK-B	BLK-A
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,46	2,75	43,31
	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	2,98	12,32	18,05
	R^2	0,9426	0,8703	0,9988
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{1/n})	1,12	0,23	$2,82 \times 10^{-5}$
	1/n	0,26	0,54	0,23
	R^2	0,8803	0,9900	0,7210

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os modelos de equilíbrio são aplicados para descrever o equilíbrio da adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos nos biocarvões, já que as isotermas sofrem forte dependência da afinidade da ligação entre a superfície do material com o poluente específico (AMBAYE et al., 2021). A isoterma de Langmuir supõe que o processo de adsorção ocorre em monocamadas e em uma superfície uniforme, enquanto a isoterma de Freundlich sugere que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e em multicamadas (NGUYEN et al., 2022; DOU et al., 2022).

Ao analisar os dados experimentais da **Tabela 5** é perceptível que para o BLK e BLK-A ocorreu um melhor ajuste à isoterma de Langmuir ($R^2 > 0,94$), o que sugere que a adsorção da ciprofloxacina nos biocarvões ocorre em uma superfície homogênea e em monocamadas. O modelo de Langmuir é amplamente aceito entre todos os modelos de isoterma de adsorção, já que o modelo se adequa a diversas variáveis, como: alta capacidade de reversão do processo de adsorção, compatibilidade em baixas temperaturas e flexibilidade com simulações computacionais (CHANDA et al., 2023). Já os dados experimentais do BLK-B sugerem um melhor ajuste ao modelo cinético de Freundlich ($R^2 > 0,99$), a adequação a esse modelo supõe que a adsorção ocorreu em multicamadas e em uma superfície heterogênea, sugerindo que provavelmente o processo de adsorção ocorre através de uma quimissorção (VAMVUKA et al., 2023).

De acordo com a isoterma de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção pelos biocarvões foi da ordem de $BLK < BLK-B < BLK-A$, sendo assim o adsorvente BLK-A apresentou $q_{máx}$ de $18,05 \text{ g mg}^{-1}$, evidentemente maior que os demais adsorventes em estudo. Embora o BLK-B tenha apresentado valor de $q_{máx}$ inferior, de $12,32 \text{ g mg}^{-1}$, pode-se afirmar que o seu $q_{máx}$ é consideravelmente superior ao BLK, revelando uma maior capacidade adsorativa dos biocarvões ativados quimicamente. No estudo desenvolvido por Alberti (2022), utilizando biocarvões produzidos através da ativação química e física de escamas de peixe, foi obtido valores de q_{max} de 84 a 101 mg g^{-1} , porém com eficiência de remoção reduzidas em faixas de pH diferente de 7,0 (ALBERTI, 2022).

Em relação a constante K_L , é notório que ocorreu um comportamento semelhante ao $q_{máx}$ do modelo de equilíbrio de Langmuir, onde o BLK-A apresentou um valor consideravelmente maior em comparação aos demais biossorventes, indicando uma maior afinidade entre os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente e adsorbato, já que adsorventes eficientes possuem altos valores de K_L e $q_{máx}$ (NASCIMENTO et al., 2020). Somado a isso, esse modelo prevê que a adsorção não pode ir além de um recobrimento em uma monocamada, ou seja, a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio ativo independe da ocupação dos sítios ativos vizinhos (GUIMARÃES, 2022).

Em relação ao modelo de Freundlich, apesar do BLK-B ter apresentado um melhor ajuste, aparentemente os demais biocarvões também se adequam ao modelo, pois todos os valores de $1/n$ limitaram-se ao intervalo entre 0 e 1, indicando que esse tipo de adsorção é desejável e favorável (TANG et al., 2022). Somado a isso, o modelo de Freundlich também apresentou valores de n entre 1 e 10, indicando que ocorreu um processo de adsorção favorável (STYLIANOOU et al., 2021). Vale salientar que todos os biocarvões sofreram a mesma modificação térmica, se diferenciando apenas no processo de ativação química, sendo assim pode-se supor que o tratamento químico com ácido fosfórico foi o principal responsável pelos maiores valores de $q_{\max}$ (mg g^{-1}) do BLK-A.

Os antibióticos apresentam em sua grande parte uma estrutura molecular complexa, características polares e estruturas químicas e reações de maior complexidade (SILVA, 2022). Com a remoção de poluentes aromáticos polares por materiais de carbono porosos podem envolver força de van der Waals, formação de ligações de hidrogênio e preenchimento de poros, no entanto, a adsorção também depende de algumas condições experimentais como pH, concentração do contaminante e temperatura (TRAN et al., 2020). No estudo realizado Li et al. (2020), utilizando biocarvão produzido a partir do bambu, o potencial adsorptivo foi atribuído aos mecanismos de interação π - π , troca iônica e presença de alguns grupos funcionais como C-C e C-H que favoreceram o processo de adsorção, tais fatores também podem ter contribuído para os resultados da capacidade adsorptiva no presente estudo.

Com base nos resultados obtidos através dos ensaios de adsorção e das capacidades adsorptivas máximas ($q_{\max}$) obtidas por meio das isotermas de equilíbrio, foram selecionados o BLK e BLK-A para realização dos estudos seguintes, vale salientar que a escolha desses biocarvões foi realizada para efeito comparativo da performance adsorptiva entre o biocarvão que foi ativado apenas via tratamento térmico e o biocarvão ativado via tratamento térmico e químico que apresentou melhor desempenho dentre os biocarvões em estudo.

5.4 Aplicação dos modelos cinéticos

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os parâmetros cinéticos obtidos da modelagem de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula de Weber e Morri, no qual a partir da determinação do tempo de equilíbrio e da capacidade adsorptiva dos biocarvões, foram aplicados os modelos cinéticos para o BLK e BLK-A na adsorção da ciprofloxacina, já os ajustes aos respectivos modelos de cinéticos encontram-se no apêndice, Figuras 25 a 20.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de PPO para adsorção da CIP (10,0 mg L⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

298 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PPO	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,049	0,066
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	2,07	16,26
	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	1,37	23,03
	R ²	0,7837	0,7798
308 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PPO	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,051	0,069
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	1,97	16,99
	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	1,16	25,19
	R ²	0,8524	0,7629
318 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PPO	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,058	0,084
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	1,72	17,98
	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	0,77	33,57
	R ²	0,8547	0,6593

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de PSO para adsorção da CIP (10,0 mg L⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

298 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PSO	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,86	423,76
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	2,10	21,34
	R ²	0,9853	0,9620
308 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PSO	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,98	491,96
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	2,00	22,75
	R ²	0,9947	0,9784
318 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
PSO	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,38	601,85
	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	1,75	24,03
	R ²	0,9995	0,9869

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula para adsorção da CIP (10,0 mg L⁻¹) utilizando BLK e BLK-A a 298 K, 308 K e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

298 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
Difusão Intrapartícula	k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,08	1,89
	C (mg.g ⁻¹)	1,31	1,26
	R ²	0,8530	0,9881
308 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
Difusão Intrapartícula	k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,07	2,04
	C (mg.g ⁻¹)	1,34	0,97
	R ²	0,9567	0,9979
318 K			
Modelo Cinético	Parâmetros	BLK	BLK-A
Difusão Intrapartícula	k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,04	2,16
	C (mg.g ⁻¹)	0,04	1,16
	R ²	0,9854	0,9916

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise das Tabelas 6 e 7 é possível observar que com o aumento da temperatura ocorreu paralelamente um aumento na velocidade da reação, representado por k_1 no modelo PPO e k_2 no modelo PSO, ou seja, ao realizar o aumento da temperatura para ambos os biocarvões em estudo, ocorreu um aumento na velocidade da reação, revelando que tanto o BLK como o BLK-A apresentaram comportamento semelhantes no processo de adsorção ao variar a temperatura. Já no modelo de difusão intrapartícula, conforme dados obtidos na Tabela 08, ao realizar o aumento da temperatura para o BLK, ocorreu uma redução nos valores de k_d , evidenciando uma redução na velocidade do processo de adsorção ao aumentar a temperatura, enquanto o BLK-A apresentou a mesma tendência dos demais modelos cinéticos em estudo. No geral, as capacidades adsorptivas aumentaram consideravelmente ao elevar a temperatura da solução, com exceção do modelo cinético de Weber e Morri, essa tendência é indicativo da ocorrência de um processo endotérmico para a adsorção da CIP (SELLAOUI et al., 2023).

Através dos valores de R² obtidos no ajuste dos modelos cinéticos, é indiscutível que o modelo de PSO apresentou um bom ajuste para as três temperaturas em estudo, obtendo-se valores superiores a 0,96, evidenciando que este modelo pode justificar e representar o comportamento de adsorção da CIP em ambos biossorventes. Esse fato também indica que a quimissorção apresentou um papel fundamental no processo de adsorção do contaminante (LI et al., 2023). Somado a isso, os dados obtidos para o BLK-A também apresentaram um

excelente ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, obtendo-se valores superiores a 0,98, sendo assim, é possível presumir que a cinética de adsorção pode ser representada por mais de uma etapa, nesse caso, a primeira etapa pode estar relacionada a difusão da CIP presente na solução para até a superfície do biocarvão, enquanto a segunda etapa pode ser atribuída a difusão na superfície interna dos poros (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020).

Dentre os mecanismos que podem ter influenciado no processo de adsorção encontram-se: difusão externa, difusão interna e adsorção na superfície interna e externa do adsorvente. Na difusão externa ou difusão da camada limite ocorre a transferência da massa através da película da camada externa; a difusão interna ou difusão intrapartícula ocorre quando há a difusão das moléculas do adsorbato nos poros ou sítios ativos do adsorvente; já a adsorção em superfície interna ou externa dos adsorventes ocorre quando há uma difusão das moléculas do adsorbato na superfície do poro para a área interna do adsorvente, essa última sofre forte influência da porosidade do material. Provavelmente para o BLK-A, devido aos altos valores da velocidade da reação (k_2), pode ter ocorrido uma difusão interna e/ou externa no adsorvente (LI et al., 2018).

Em relação aos biocarvões utilizados, é notório que o BLK-A apresentou uma maior capacidade adsorptiva em comparação ao BLK, como pode ser observado através da constante de velocidade (k_2) e por meio dos parâmetros operacionais discutidos anteriormente, são intensificadas as evidências que destacam o maior desempenho do BLK-A. Ademais, os valores de q_e calculados no modelo PSO apresentaram uma maior aproximação dos valores experimentais se comparado ao modelo PPO, indicando mais uma vez que a adsorção da CIP nos biocarvões utilizados é melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Entretanto, vale salientar que o ajuste dos dados à um modelo cinético específico não é suficiente para explicar a cinética em todos os casos, já que os modelos cinéticos representam uma pequena parte dos diversos mecanismos para interpretar o processo de adsorção, sob o qual podem ocorrer diversos fatores e condições experimentais que influenciam na adsorção de contaminantes (MANSOORIANFAR et al., 2022).

5.5 Energia de Ativação (E_a)

As energias de ativação (E_a) para o processo de adsorção da CIP utilizando BLK e BLK-A foram obtidas através das constantes de velocidade do modelo que melhor se adequou aos dados experimentais, que foi o modelo de PSO para ambos os biossorventes, como representado na **Tabela 9**, já a inclinação do gráfico $\ln(k_n)$ vs $1/T$ encontra-se no apêndice, **Figura 31**.

Tabela 9 - Valores de energia de ativação (E_a) e fatores pré-exponenciais (A) obtidos para a adsorção da CIP (10 mg L^{-1}) utilizando BLK e BLK-A, a 298, 308 e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

Biossorventes	Energia de ativação (E_a) kJ mol^{-1}	Fator pré-exponencial (A)
BLK	9,74	4,53
BLK-A	13,79	11,61

Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, através da análise dos dados da **Tabela 9**, pode-se afirmar que todos os biocarvões apresentaram magnitude de $E_a < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que o mecanismo de adsorção é governado pela fisissorção ou processo de quimissorção fraca, pois a E_a para quimissorção é normalmente entre 40 e 800 kJ mol^{-1} , já que a ligação química requer uma maior quantidade de energia (SHAFAWI et al., 2022; DOBLE et al., 2023). O baixo valor de E_a sugeriu que a adsorção da CIP pode ser alcançada sob condições de baixa energia e baixas temperaturas, sendo assim, complexações superficiais podem justificar o mecanismo de adsorção da CIP no BLK e BLK-A, então pode-se considerar que o processo de adsorção é principalmente uma adsorção física e que o processo pode ser controlado por difusão de poros (IAMSAARD et al., 2022; ZANELLA et al., 2021).

A menor magnitude de E_a pode revelar uma interação mais fraca entre adsorbato e adsorvente, assim como um maior valor indica a presença de fortes interações entre o adsorvente e o poluente. Já o fator pré exponencial (A) representa o número de choques ou colisão molecular entre adsorbato e adsorvente (SHAFAWI et al., 2022). Os dados de E_a e o fator pré-exponencial foram consideravelmente superiores para o BLK-A quando comparados com o BLK, indicando que a ativação com ácido fosfórico proporcionou provavelmente modificações químicas, morfológicas e estruturais no BLK-A, além da possibilidade da ocorrência de maior quantidade de poros e consequentemente de sítios ativos, proporcionando um maior número de choques efeitos entre o BLK-A e a CIP (NASCIMENTO, 2022).

No estudo desenvolvido por Ma et al. (2021), os máximos valores de ΔH° , ΔS° e ΔG° utilizando diversos tipos de biocarvões advindos do lodo seco foram $26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $125 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-11,60 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Sendo assim, o BLK-A apresentou um melhor desempenho para adsorção da CIP quando comparado a outros biossorventes, revelando um alto potencial para remoção do antibiótico em diferentes matrizes aquáticas, com maior afinidade entre adsorbato e adsorvente, assim como um processo mais espontâneo.

5.6 Efeito da temperatura e determinação dos parâmetros termodinâmicos

A **Tabela 10** apresenta os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° e ΔG° do processo de adsorção da CIP para o BLK e BLK-B, enquanto a dependência de $\ln K_c$ com $1/T(K^{-1})$ encontra-se no apêndice, **Figura 32**.

Tabela 10 - Valores de ΔH° , ΔS° e ΔG° obtidos dos processos de adsorção da CIP (10,0 mg L⁻¹) para os bioissorventes BLK e BLK-A, a 298, 308 e 318 K, 125 rpm, 1 hora e pH 7,0.

Biossorventes	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318 K
BLK	6,68	34,69	- 3,66	- 4,01	- 4,36
BLK-A	32,86	127,92	- 5,26	- 6,54	- 7,82

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variável ΔH° indica o calor da reação do processo, onde valores $\Delta H^\circ < 0$ indicam que ocorre um processo de adsorção do tipo exotérmico, enquanto valores de $\Delta H^\circ > 0$ sugerem que o processo é endotérmico (ZHAO et al., 2020). Através dos dados experimentais apresentados na **Tabela 10**, os valores ΔH° indicaram que a adsorção para os dois biocarvões foi do tipo endotérmico, sendo o BLK-A consideravelmente mais endotérmico quando comparado ao BLK. Valores de $\Delta H^\circ < 40$ kJ mol⁻¹ também sugerem que no processo de adsorção prevalece a fisissorção, que podem ter ocorrido entre adsorbato e adsorvente com ligações de hidrogênio ou força de van der Waals, corroborando com os resultados apresentados anteriormente nos parâmetros cinéticos e nos modelos de equilíbrio (MA et al., 2020).

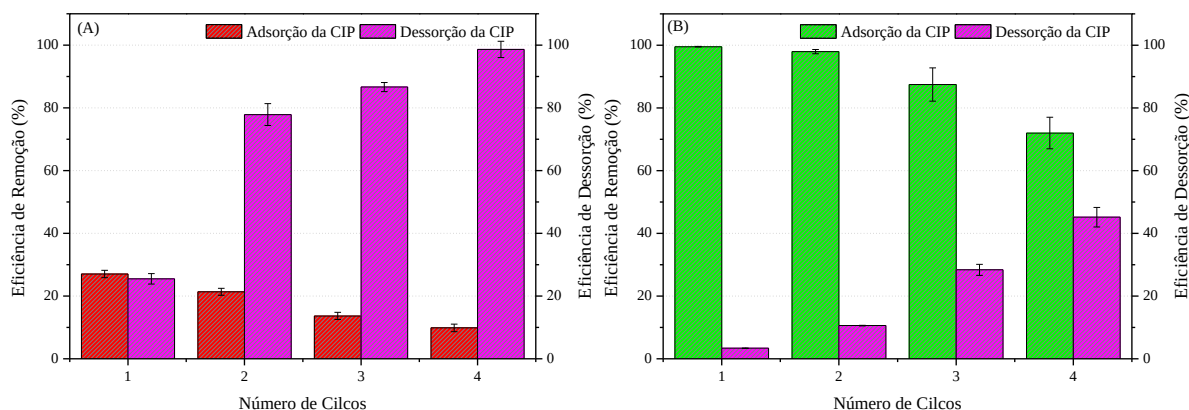
A variável ΔS° refere-se à mudança de entropia do sistema, valores negativos de ΔS° sugerem que a desordem do processo diminuiu (MEGHANI et al., 2023), já valores positivos supõem que a desordem do processo de adsorção aumentou, que pode ser atribuída a uma boa afinidade entre o adsorvente e o contaminante (LI et al., 2022). Os valores de ΔS° para o BLK e BLK-A foram 34,69 e 127,92 J mol⁻¹ K⁻¹ respectivamente, valores positivos de ΔS° para ambos os bioissorventes indicam que o processo de adsorção é aleatório, revelando um aumento da aleatoriedade no processo de adsorção (TRAN et al., 2020; LIANG et al., 2022). Aliado a isso, esses valores indicam que a afinidade entre adsorbato e adsorvente aumentaram durante o processo de adsorção e uma maior afinidade entre BLK-A e CIP pode estar relacionada principalmente a formação de uma superfície mais porosa e com mais sítios ativos no BLK-A, assim como a presença de grupos funcionais e/ou a ocorrência de vários mecanismos no processo de adsorção, atribuído principalmente a etapa de ativação química (SHAO et al., 2024).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) é um parâmetro importante para a discussão do processo de adsorção, visto que valores positivos podem indicar que o processo não é espontâneo, sendo assim, a reação requer energia para que ela ocorra (KIM; KIM, 2019). Os dados de ΔG° para o BLK e BLK-A foram todos negativos, porém os valores para o BLK-A foram maiores em módulo do que os do BLK, sendo assim, a adsorção da CIP em diferentes temperaturas foi mais favorável, no ponto de vista termodinâmico, para o BLK-A. Ademais, ao realizar o aumento da temperatura, ocorreu um aumento nos valores de ΔG° , esse fato evidencia que temperaturas mais elevadas favorecem a espontaneidade do processo de adsorção (MA et al., 2020). Além disso, os valores do parâmetro ΔG° no processo de adsorção se encontram na faixa de $-20 < \Delta G^\circ < 0$, sugerindo, mais uma vez, que o processo de adsorção entre ambos os bioissorventes e a CIP é caráter físico (FOROUTAN et al., 2021).

5.7 Reuso e regeneração

As Figuras 19 (A) e 19 (B) apresentam os ciclos de adsorção e dessorção utilizando os bioissorventes BLK e BLK-A, respectivamente.

Figura 19 - Ciclos de adsorção e dessorção da CIP (10 mg L^{-1}) utilizando os bioissorventes BLK (A) e BLK-A (B), a 25°C , sob agitação constante de 125 rpm, por 1 hora (adsorção) e 12 horas (dessorção).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A regeneração através da utilização de solventes tem sido utilizada como uma boa técnica para adsorventes produzidos através de matéria orgânica. Essa regeneração pode ser alcançada através da utilização de diversos produtos químicos, como ácido clorídrico, hidróxido de sódio e outros reagentes para remoção do adsorbato, como o uso de solventes orgânicos, a qual pode ser realizada através do uso de acetona, metanol e benzeno (AJALA et al., 2023). Alguns estudos desenvolvidos demonstraram que a utilização de NaOH no processo de

dessorção têm sido eficiente para diferentes tipos de bioissorventes, já que a utilização da dessorção com hidróxido de sódio tem possibilitado o reuso dos biocarvão por diversos ciclos (MA et al., 2021; WAKEJO et al., 2022; JIANG et al., 2022).

Através da análise das **Figuras 19 (A) e 19 (B)** pode-se considerar que com o aumento do número dos ciclos, ocorre paralelamente a redução da eficiência de remoção da CIP e o aumento da eficiência de dessorção, isso ocorre provavelmente devido à saturação dos poros presentes no biocarvão com as partículas da CIP. Aliado a isso, a eficiência de remoção da CIP para o BLK-A é consideravelmente maior quando comparado ao BLK, enquanto a eficiência de dessorção da CIP para o BLK é sempre superior ao BLK-A. Esse fato é um forte indício de que as interações entre adsorbato e adsorvente são mais intensas entre o BLK-A e a CIP, corroborando com os dados ΔG° exemplificados anteriormente, pois já que os valores de ΔG° para o BLK-A foram mais negativos, significa que o processo de adsorção foi mais favorável para o BLK-A, dificultando assim a dessorção da CIP. O estudo de reuso e regeneração foi realizado até o quarto ciclo para ambos os bioissorventes, onde o BLK-A apresentou uma eficiência de remoção de 99, 97, 87 e 72 % no 1º, 2º, 3º e 4º ciclos, respectivamente, já o BLK apresentou valores 27, 21, 13 e 9 % nos ciclos em estudo.

Por fim, o estudo de regeneração permitiu analisar a eficiência dos bioissorventes após vários ciclos de reuso, nesse caso, o BLK-A apresentou eficiência de remoção de 72% no quarto ciclo, sendo considerado uma alternativa em potencial para utilização na adsorção do fármaco ciprofloxacina. Ademais, adsorventes sustentáveis apresentam algumas características específicas como baixo custo de produção, são ecologicamente sustentáveis e apresentam boa eficiência de reuso, o que garante uma tecnologia sustentável para o processo de adsorção de contaminantes, se comparado com os biocarvões comerciais, muito utilizados na adsorção de diversos grupos de contaminantes, ao mesmo tempo que apresentam alto custo de produção e difícil reutilização.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, o presente estudo avaliou os potenciais adsorptivos de três biocarvões: BLK, BLK-B e BLK-A, desenvolvidos a partir da lignina Kraft. As metodologias de tratamento térmico e químico utilizadas revelaram ser um bom mecanismo para produção de biocarvões para a adsorção da CIP. Os resultados referentes a eficiência de remoção e capacidade adsorptiva indicaram que a adsorção de contaminantes é fortemente influenciada pela metodologia de ativação que pode interferir no tamanho e na quantidade dos poros presentes na superfície dos bioadsorventes, assim como nos seus grupos funcionais.

Dentre os biocarvões desenvolvidos nesse estudo, o BLK-A apresentou um potencial adsorptivo consideravelmente superior aos demais. A aplicação dos modelos de equilíbrio, estudo cinético e os parâmetros termodinâmicos indicaram respectivamente que a maioria dos bioadsorventes sofre o tipo de adsorção em monocamadas, a cinética se ajustou melhor ao modelo PSO e o processo de adsorção foi considerado endotérmico e espontâneo, sendo governado principalmente pela fisissorção. Esses resultados são significativos do ponto de vista prático, já que através dos mesmos, novas metodologias de produção de biocarvões podem ser desenvolvidas para a adsorção de fármacos e demais contaminantes emergentes.

Novos estudos relacionados à produção de biocarvões a partir da lignina Kraft serão encorajados para promover o desenvolvimento de adsorventes tecnológicos, sustentáveis e de baixo custo para adsorção de diversos tipos de contaminantes, como metais pesados, pesticidas e em especial, antibióticos, a fim de garantir o desenvolvimento da sociedade de forma equilibrada e ambientalmente sustentável, sendo a lignina Kraft uma boa alternativa para a produção de bioadsorventes sustentáveis, já que a mesma encontra-se em abundância na natureza e apresenta uma estrutura complexa que pode ser utilizada para fins de alto valor agregado.

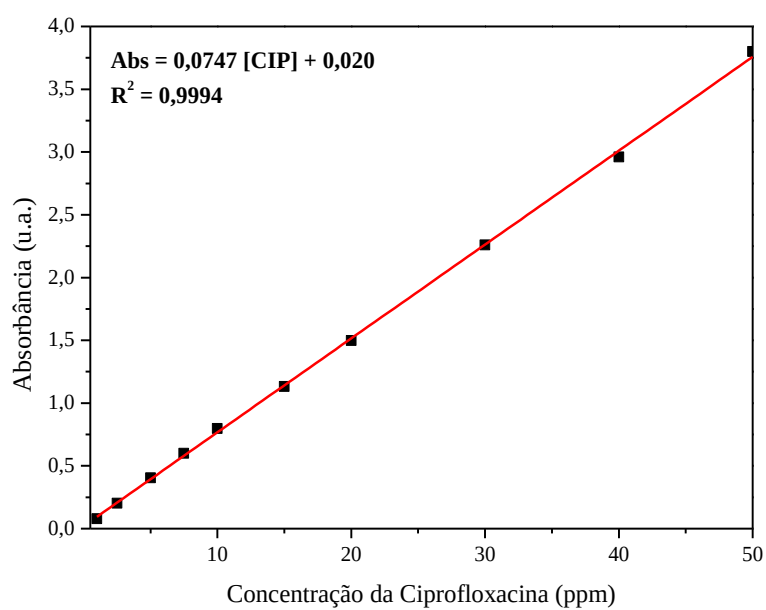
Portanto, com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que o BLK-A apresentou uma alta performance na adsorção da CIP, pois além de ser um recurso renovável advindo de matéria-prima florestal, a lignina Kraft pode ser considerada uma excelente opção para produção de biocarvões para adsorção de contaminantes emergentes. Somado a isso, o uso do biocarvão produzido através da lignina Kraft pode ser considerado uma alternativa viável para substituição de outros adsorventes em estudo ou metodologias mais complexas e de alto custo, como fotodegradação, processos oxidativos avançados e ozonização.

7. APÊNDICES

Figura 20 - Ilustração da lignina in natura.

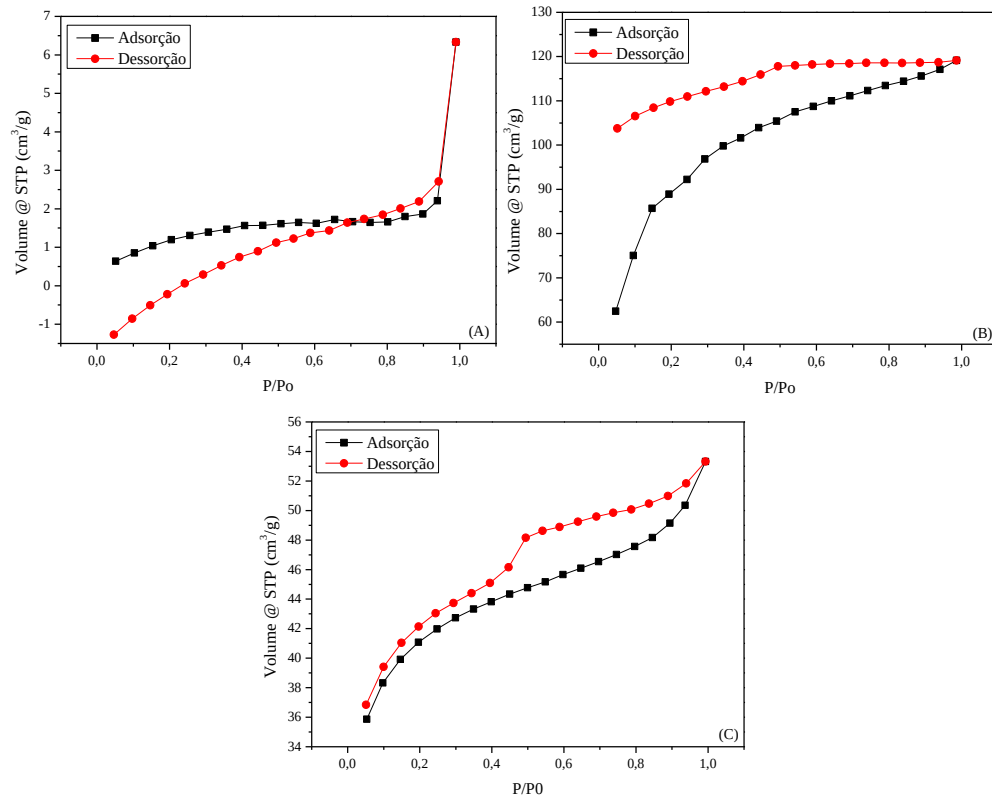


Figura 21 - Curva de calibração para a CIP



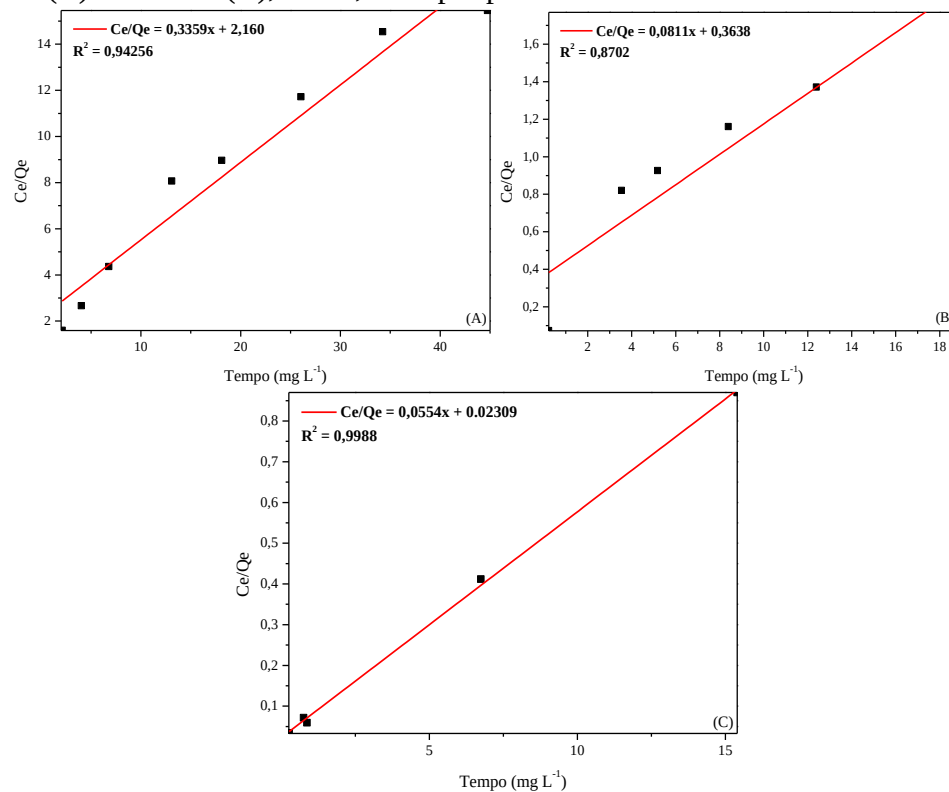
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C para BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C).



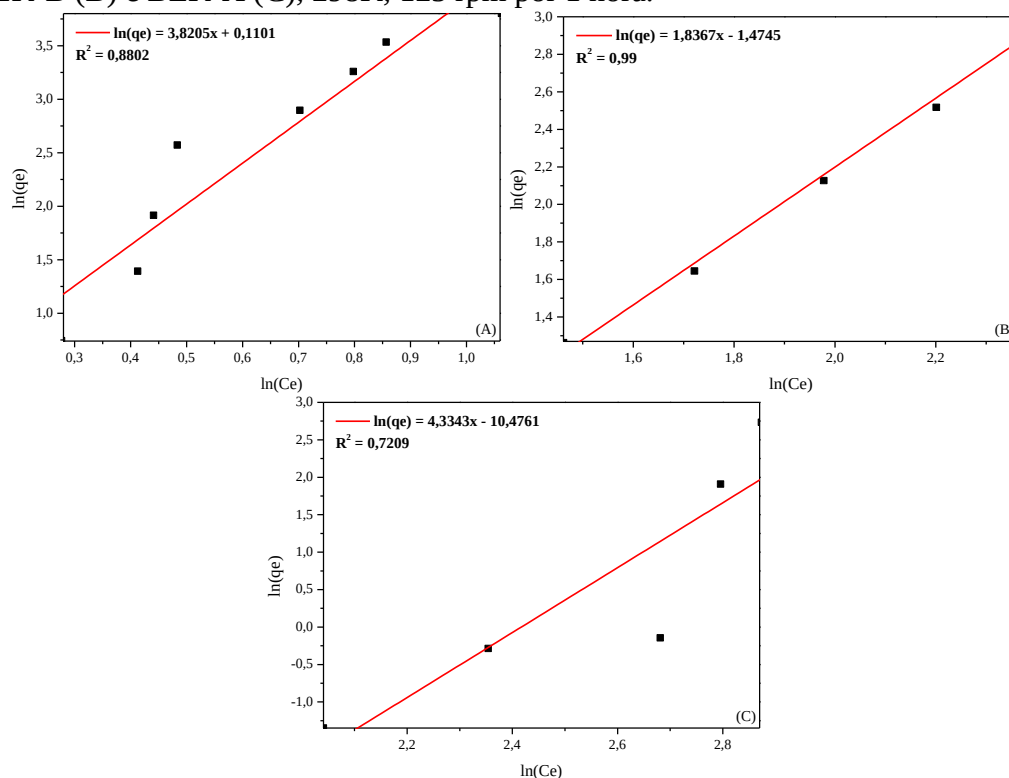
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Modelo de isoterma de Langmuir para adsorção da CIP (5 a 50 mg L⁻¹) do BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C), 298K, 125 rpm por 1 hora.



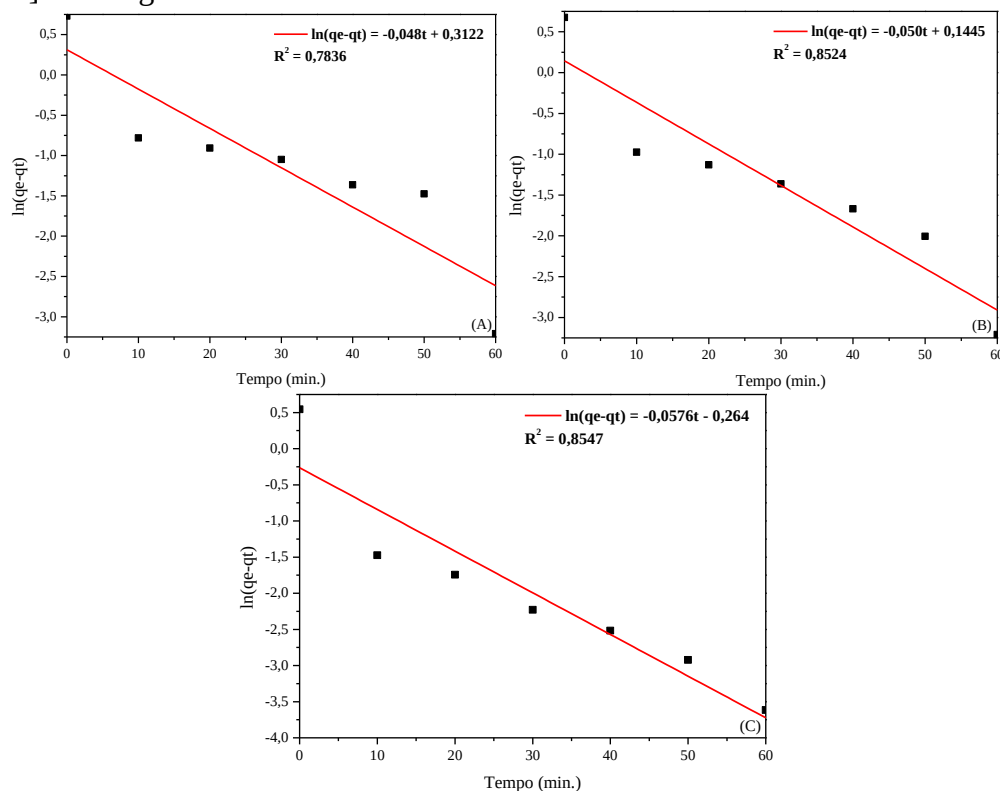
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Modelo de isoterma de Freundlich para adsorção da CIP (5 a 50 mg L⁻¹) do BLK (A), BLK-B (B) e BLK-A (C), 298K, 125 rpm por 1 hora.



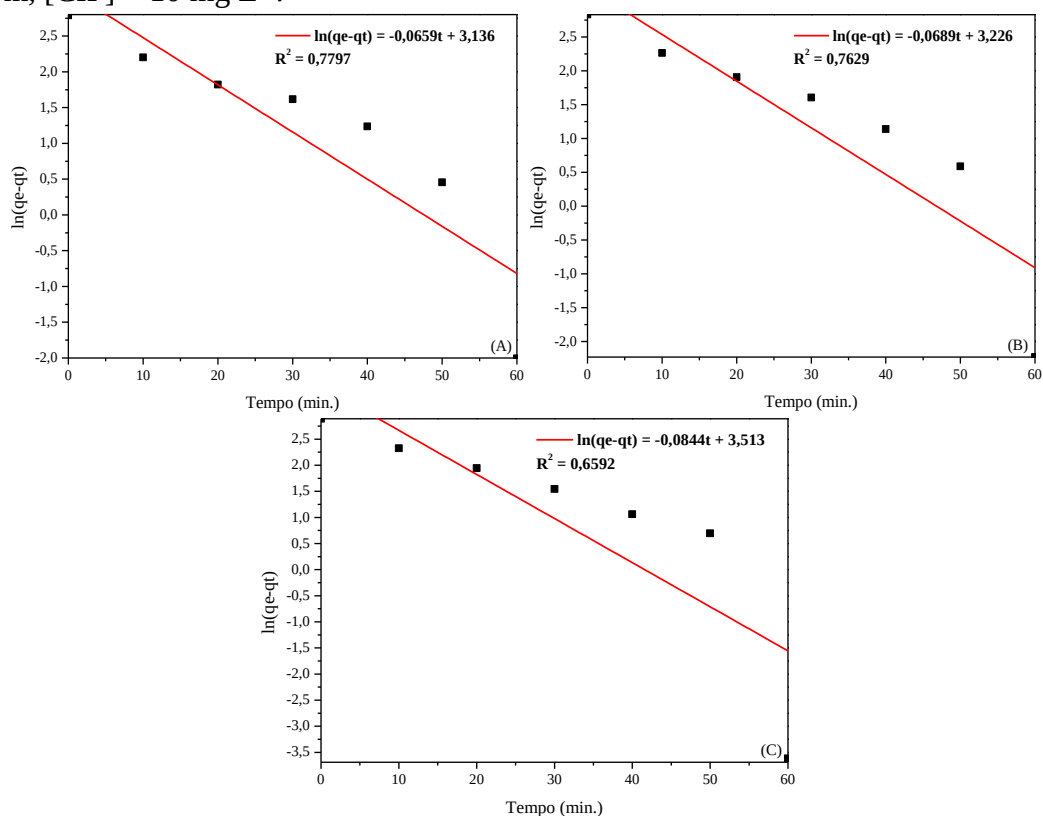
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Modelos cinéticos de PPO para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



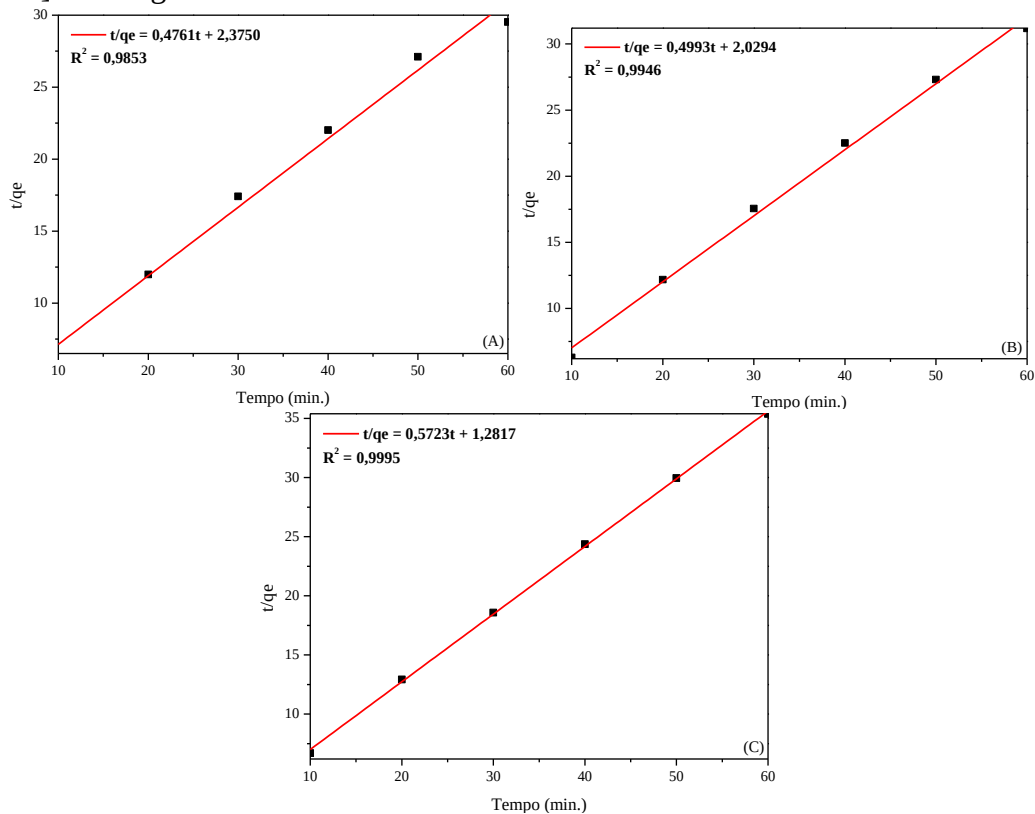
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Modelos cinéticos de PPO para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



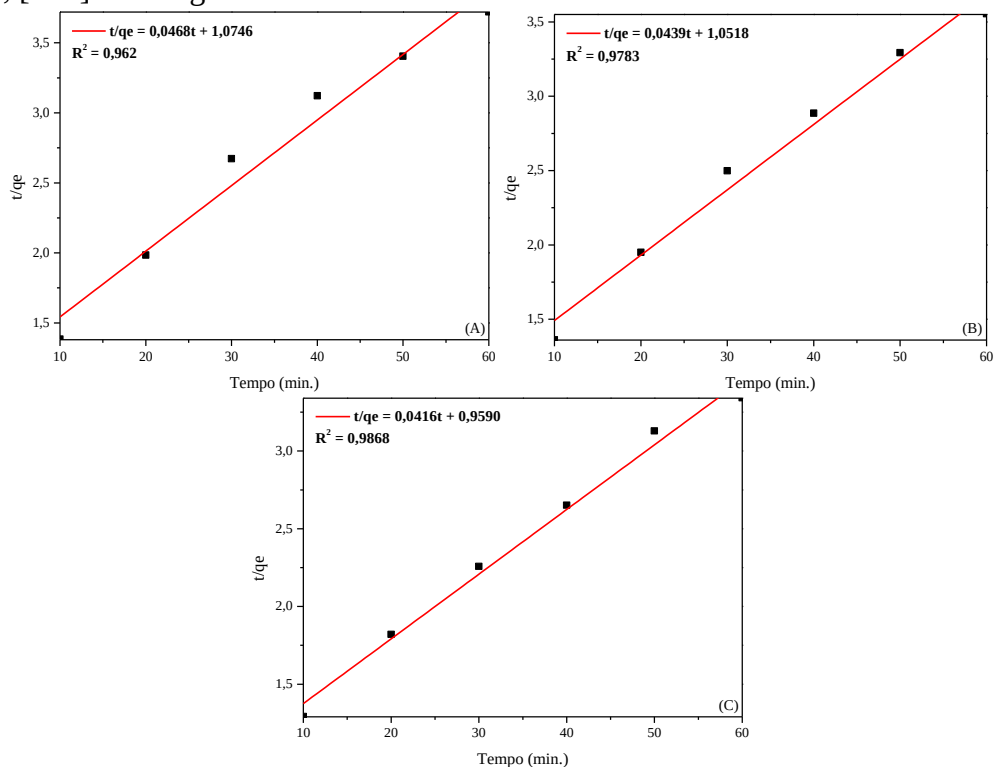
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Modelos cinéticos de PSO para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



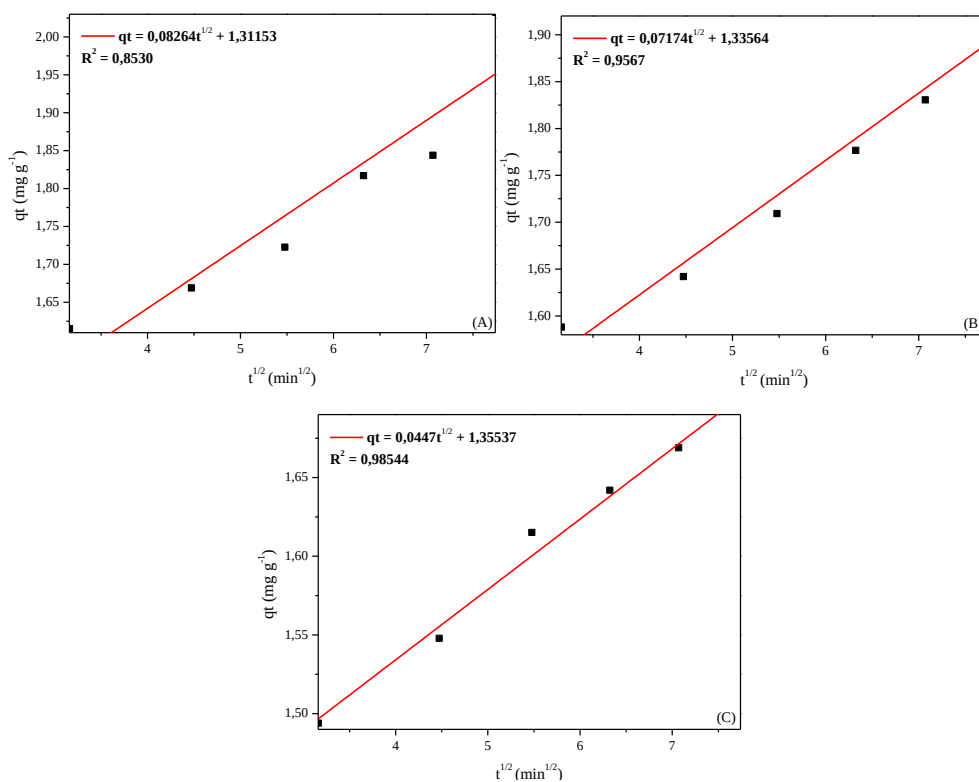
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Modelos cinéticos de PSO para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



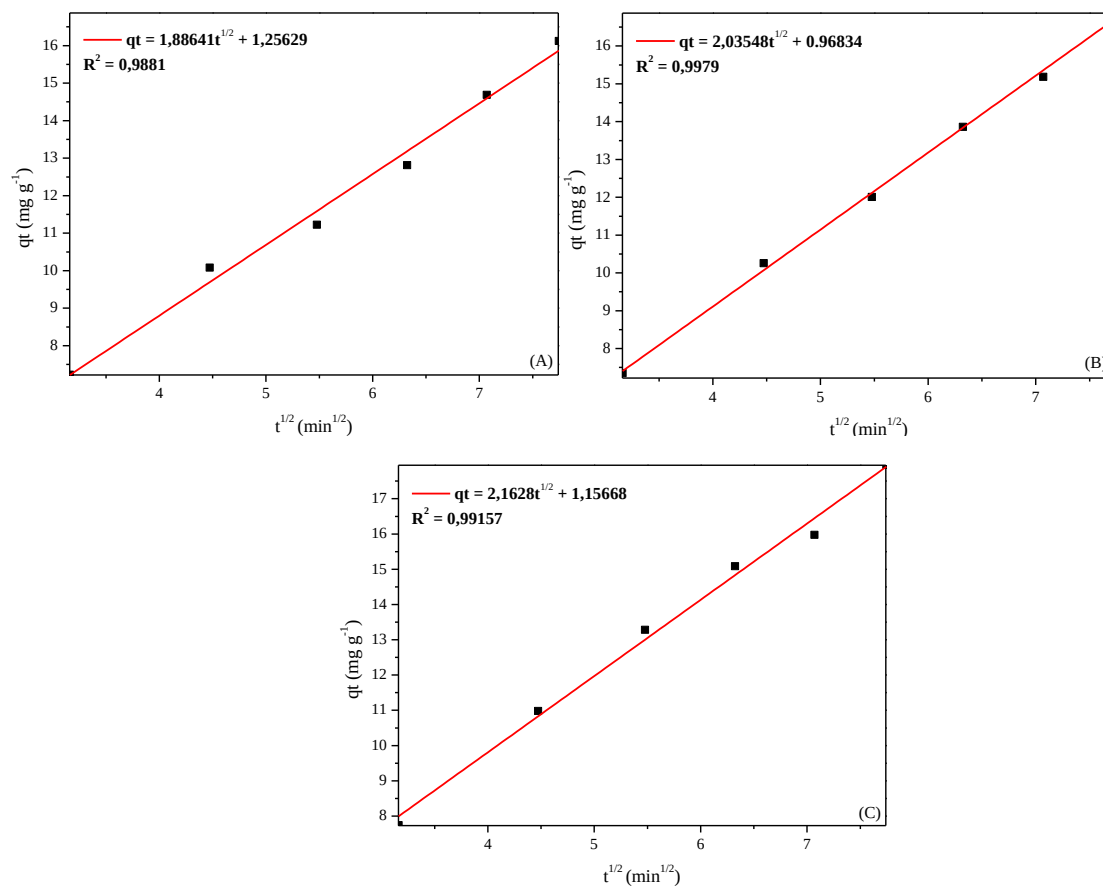
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Modelos cinéticos de Weber e Morri de difusão Intrapartícula para o BLK a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



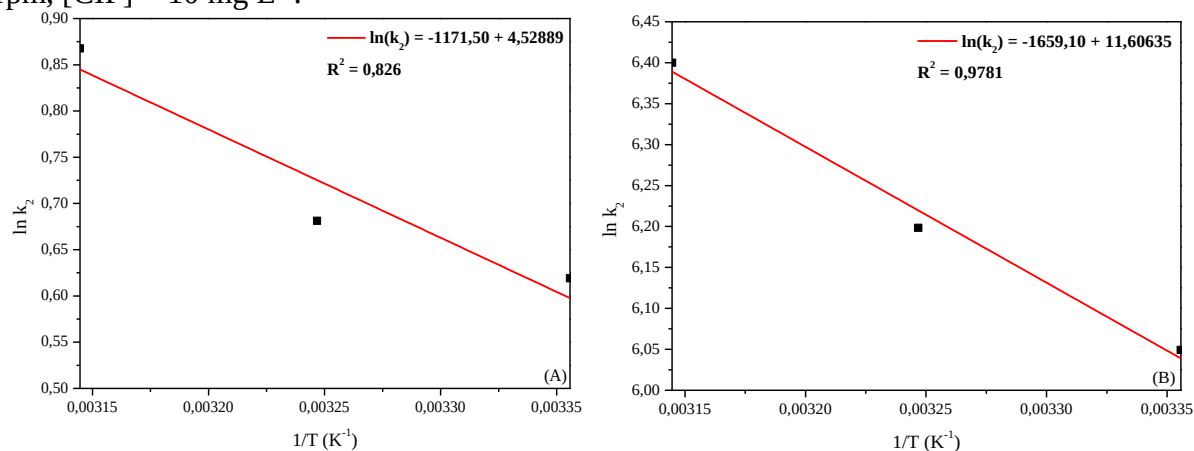
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Modelos cinéticos de Weber e Morri de difusão Intrapartícula para o BLK-A a 298 K (A), 308 K (B) e 318 K (C), a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



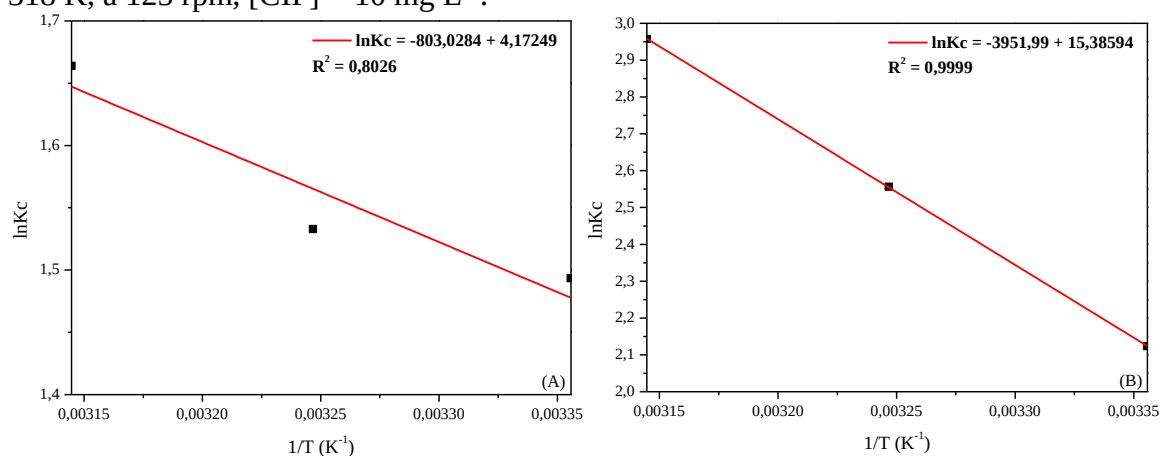
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - $\ln(k_2)$ por $1/T$ (K⁻¹) para o BLK (A) e BLK-A (B) a 298 K, 308 K e 318 K, a 125 rpm, [CIP] = 10 mg L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Dependência de $\ln K_c$ com $1/T (K^{-1})$ para BLK (A) e BLK-A (B) a 298 K, 308 K e 318 K, a 125 rpm, $[CIP] = 10 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

REFERÊNCIAS

ADAMOVIC, Tijana et al. Understanding sulfonated kraft lignin re-polymerization by ultrafast reactions in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 191, p. 105768, 2022.

AGBOOLA, Oluwatobi Samuel; BELLO, Olugbenga Solomon. Enhanced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions using functionalized banana stalk. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-16, 2020.

AJALA, Oluwaseyi Aderemi et al. Adsorptive removal of antibiotic pollutants from wastewater using biomass/biochar-based adsorbents. **RSC advances**, v. 13, n. 7, p. 4678-4712, 2023.

AKIBA, Naomi; OMORI, Alvaro T.; GAUBEUR, Ivanise. Kraft lignin and its derivatives—A study on the adsorption of mono and multielement metals, potential use for noble metal recycling and an alternative material for solid base catalyst. **Chemosphere**, v. 308, p. 136538, 2022.

ALAMGHOLILOO, Hassan et al. Synergistic advanced oxidation process for the fast degradation of ciprofloxacin antibiotics using a GO/CuMOF-magnetic ternary nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105486, 2021.

ALBERTI, Schaline Winck. **Adsorção de ciprofloxacina por carvão ativado produzido a partir de escama de peixe**. 2022. 93 f. Dissertação(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2022.

ALVES, Thiago Caique; ROZZA, Graciela; PINHEIRO, Adilson. Evaluation of concerning emergent compounds characteristics and simultaneous biosorption through multivariate technique. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 27, p. 403-412, 2022.

AMBAYE, T. G. et al. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-22, 2021.

ARAÚJO, Luiz Fernando Bezerra de et al. Unraveling the adsorption mechanism of methylene blue onto selective pH precipitated Kraft lignins: Kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 1267-1276, 2022.

ASHIQ, Ahmed et al. Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media. **Journal of environmental management**, v. 236, p. 428-435, 2019.

ATEŞ, Ayten. The effect of microwave and ultrasound activation on the characteristics of biochar produced from tea waste in the presence of H₃PO₄ and KOH. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 10, p. 9075-9094, 2023.

AZEVEDO, Fernanda Cristina Rezende et al. Toxicological effects of ciprofloxacin and chlorhexidine on growth and chlorophyll a synthesis of freshwater cyanobacteria. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, 2019.

AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BARASKAR, P. N.; GURAV, V. L.; SAMANT, R. A. Extraction of kraft lignin from waste coconut pith and its application for removal of heavy metal ions from industrial effluent. **Analytical Chemistry Letters**, v. 13, n. 6, p. 660-681, 2023.

BERGNA, Davide et al. Activated carbon from hydrolysis lignin: Effect of activation method on carbon properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 159, p. 106387, 2022.

BIRNIWA, Abdullahi Haruna et al. Synthesis of Gum Arabic Magnetic Nanoparticles for Adsorptive Removal of Ciprofloxacin: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamics Studies, and Optimization by Response Surface Methodology. **Separations**, v. 9, n. 10, p. 322, 2022.

BISWAS, Bijoy et al. Phosphorus adsorption using chemical and metal chloride activated biochars: Isotherms, kinetics and mechanism study. **Heliyon**, v. 9, n. 9, 2023.

BORELLA, Matteo et al. Conversion of Lignin to Chemical Intermediates: a Study of Pyrolysis of Kraft Lignin. **Chemical Engineering Transactions**, v. 92, p. 631-636, 2022.

BORISOVA, Anna S. et al. Toughening brittle kraft lignin coating on mismatched substrate with spider Silk-Inspired protein as an interfacial modulator. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 655, p. 789-799, 2024.

BORRELY, Sueli Ivone et al. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O mundo da saúde**, v. 36, n. 4, p. 556-563, 2012.

BOUGHRARA, Lemya et al. New alginic acid derivatives ester for methylene blue dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 651-663, 2022.

BRASIL, Tayra R. et al. Sustainable process to produce activated carbon from Kraft lignin impregnated with H₃PO₄ using microwave pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 156, p. 106333, 2022.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, DF: Presidência da República, 2016. Disponível em: https://www2.senado.leg.br/bdsf/bitstream/handle/id/518231/CF88_Livro_EC91_2016.pdf. Acesso em: 03 jun. 2023.

BRASIL. **Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 03 jun. 2023.

BRASIL. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília, 1997. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm.pdf. Acesso em: 03 jun. 2023.

BRONZATO, Julia D. et al. Degradation of ciprofloxacin by green cobalt oxide quantum dots. **Applied Surface Science**, v. 609, p. 155193, 2023.

CAETANO, Gabriela Costa. **Otimização dos processos de adsorção e dessorção da octaetilporfirina de níquel em adsorventes à base de carbono**. 2021. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2021. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/teseserver/api/core/bitstreams/c9076e94-bb29-4149-b506-e36645abe86a/content>. Acesso em: 01 fev. 2024.

CHAHINEZ, Hadj-Otmane et al. One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100872, 2020.

CHANDA, Rajesh Kumar et al. Cauliflower Stem-derived Biochar for Effective Adsorption and Reduction of Hexavalent Chromium in Synthetic Wastewater: A Sustainable Approach. **Environmental Advances**, p. 100458, 2023.

CHE, Huixian et al. Super facile one-step synthesis of sugarcane bagasse derived N-doped porous biochar for adsorption of ciprofloxacin. **Journal of Environmental Management**, v. 335, p. 117566, 2023.

CHEAH, You Wayne et al. Slurry co-hydroprocessing of Kraft lignin and pyrolysis oil over unsupported NiMoS catalyst: A strategy for char suppression. **Chemical Engineering Journal**, p. 146056, 2023.

CHEN, Chao et al. Investigation on the mechanism of structural reconstruction of biochars derived from lignin and cellulose during graphitization under high temperature. **Biochar**, v. 5, n. 1, p. 51, 2023.

CHEN, Hanchi et al. Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 139, p. 248-258, 2018.

CHEN, Long et al. Microwave-assisted pyrolysis of waste lignin to prepare biochar for Cu²⁺ highly-efficient adsorption: Performance, kinetics and mechanism resolution. **Separation and Purification Technology**, p. 127070, 2024.

CHEN, Mingqiang et al. Catalytic depolymerization of Kraft lignin to liquid fuels and guaiacol over phosphorus modified Mo/Sepiolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131761, 2022.

CHEN, Si et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62-74, 2019.

CORDEIRO, Sabrina Grando et al. Adsorption of Emerging Pollutant by Pecan Shell-Based Biosorbent. **Applied Sciences**, v. 12, n. 18, p. 9211, 2022.

CRUZ, Thaiane Andrade. **Evaluation of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Hardwood and Softwood Kraft Lignin**. 2023. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

DAI, Weijie et al. Characteristics and quantification of mechanisms of Cd²⁺ adsorption by biochars derived from three different plant-based biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 103119, 2021.

DAI, Yingjie et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. **Chemosphere**, v. 211, p. 235-253, 2018.

DECHAPANYA, Wipawee; KHAMWICHIT, Attaso. Biosorption of aqueous Pb (II) by H₃PO₄-activated biochar prepared from palm kernel shells (PKS). **Heliyon**, v. 9, n. 7, 2023.

DIN, Salah Ud et al. Qualitative and Quantitative Investigation of Biochar-CuO Composite for Nickel Adsorption. **ACS omega**, v. 8, n. 42, p. 39186-39193, 2023.

DIÓGENES, O.B.F. **Utilização de Lignina Acetilada no Desenvolvimento de Revestimento Epóxi Anticorrosivo**. 2024. 125f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2024.

DOBLE, James; WILSON, Grace; WAINMAN, Jacob W. Kinetic and Thermodynamic Analysis of the Adsorption of Methylene Blue onto Biochar. **Journal of Chemical Education**, v. 100, n. 10, p. 4040-4046, 2023.

DOU, Shuai et al. Fish scale-based biochar with defined pore size and ultrahigh specific surface area for highly efficient adsorption of ciprofloxacin. **Chemosphere**, v. 287, p. 131962, 2022.

ELTAWEL, A. S. et al. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 3, p. 1253-1263, 2020.

FANG, Lingyan et al. Preparation of lignin-based magnetic adsorbent from kraft lignin for adsorbing the Congo red. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 691528, 2021.

FOROUTAN, Rauf et al. Adsorption of crystal violet dye using activated carbon of lemon wood and activated carbon/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite from aqueous solutions: a kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Molecules**, v. 26, n. 8, p. 2241, 2021.

FRIEDERICI, Lukas et al. Effect of hydrothermal carbonization and eutectic salt mixture (KCl/LiCl) on the pyrolysis of Kraft lignin as revealed by thermal analysis coupled to advanced high-resolution mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, p. 105604, 2022.

FU, Lina et al. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 217, p. 112207, 2021.

GAO, Boqiang; CHANG, Qianqian; YANG, Hu. Selective adsorption of ofloxacin and ciprofloxacin from a binary system using lignin-based adsorbents: Quantitative analysis, adsorption mechanisms, and structure-activity relationship. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 144427, 2021.

GARCÍA-FUENTEVILLA, Luisa et al. Different Kraft lignin sources for electrospun nanostructures production: Influence of chemical structure and composition. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 214, p. 554-567, 2022.

GOETZ, Nadine Maressa et al. Estudo da eficiência do uso de bambu como bioadsorvente na remoção de azul de metileno. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 27, 2022.

GOMEZ-CEBALLOS, V. et al. Enhanced efficiency of a chemically modified hyperbranched Kraft lignin in the removal of pharmaceuticals from water at low microgram per liter levels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106244, 2021.

GRISALES-CIFUENTES, Claudia M. et al. Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber. **Bioresource Technology**, v. 326, p. 124753, 2021.

GUIMARÃES, Tiago. **Síntese de Materiais Carbonáceos a partir de Palha de Café Arábica para Remoção de Contaminantes em Sistemas Aquosos**. 2022. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2022.

HARINDINTWALI, Jean Damascene et al. Effects of ball milling on biochar adsorption of contaminants in water: A meta-analysis. **Science of The Total Environment**, v. 882, p. 163643, 2023.

HASHEM, Md Abul et al. Chromium adsorption on surface activated biochar made from tannery liming sludge: A waste-to-wealth approach. **Water Science and Engineering**, v. 15, n. 4, p. 328-336, 2022.

HE, Wenjuan et al. Magnetic recyclable g-C₃N₄/Fe₃O₄@ MIL-100 (Fe) ternary catalyst for photo-Fenton degradation of ciprofloxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108698, 2022.

HE, Yanying et al. Highly efficient Ni (II) adsorption by industrial lignin-based biochar: a pivotal role of dissolved substances within biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 7, p. 10874-10886, 2024.

HETTITHANTHRI, Oshadi et al. Colloidal biochar for enhanced adsorption of antibiotic ciprofloxacin in aqueous and synthetic hydrolyzed human urine matrices. **Chemosphere**, v. 297, p. 133984, 2022.

HU, Xi et al. Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122366, 2020.

HU, Yi et al. An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption. **Bioresource technology**, v. 288, p. 121511, 2019.

HUANG, Lihui et al. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 13-15, p. 2678-2687, 2014.

HUANG, Zijian et al. Effects of KMnO₄ pre-and post-treatments on biochar properties and its adsorption of tetracycline. **Journal of Molecular Liquids**, v. 373, p. 121257, 2023.

IAMSAARD, Kesinee et al. Adsorption of metal on pineapple leaf biochar: Key affecting factors, mechanism identification, and regeneration evaluation. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126131, 2022.

IGWEGBE, Chinenye Adaobi et al. Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 57-77, 2021.

JABAR, Jamiu Mosebolatan et al. African almond (*Terminalia catappa* L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H₃PO₄ as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. **Results in engineering**, v. 14, p. 100385, 2022.

JAGADEESH, Nagireddi; SUNDARAM, Baranidharan. Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: a review. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 9, p. 100226, 2023.

JAIN, Marut et al. Statistical evaluation of cow-dung derived activated biochar for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 352, p. 127030, 2022.

JARDIM, Juliana M. et al. Insights into the potential of hardwood kraft lignin to be a green platform material for emergence of the biorefinery. **Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1795, 2020.

KANE, Seth et al. Physical and chemical mechanisms that influence the electrical conductivity of lignin-derived biochar. **Carbon Trends**, v. 5, p. 100088, 2021.

KARAASLAN, Muzaffer A. et al. Carbon aerogels from softwood kraft lignin for high performance supercapacitor electrodes. **Frontiers in Materials**, v. 9, p. 894061, 2022.

KASHANI, Mohammad Reza Khavari et al. Electro-peroxone application for ciprofloxacin degradation in aqueous solution using sacrificial iron anode: a new hybrid process. **Separation and Purification Technology**, v. 292, p. 121026, 2022.

KIM, Ye-Sol; KIM, Jin Hyun. Estudos isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos sobre a adsorção de paclitaxel em Sylopute. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 104-113, 2019.

KUMARI, Anita et al. Murraya Koenigii Plant-Derived Biochar (BC) and Lanthanum Ferrite (BC/LaFeO₃) Nano-Hybrid Structure for Efficient Ciprofloxacin Adsorption from Waste Water. **Chemistry Africa**, p. 1-17, 2023.

KUTUZOVA, Anastasiya; DONTSOVA, Tetiana; KWAPINSKI, Witold. Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. **Catalysts**, v. 11, n. 6, p. 728, 2021.

LAGERGREN, S. Kung. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LI, Chao et al. Impact of heating rates on the evolution of function groups of the biochar from lignin pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105031, 2021.

- LI, Jie et al. Ciprofloxacin adsorption by biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and bamboo waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22806-22817, 2020.
- LI, Jie et al. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. **Journal of Environmental Sciences**, v. 73, p. 20-30, 2018.
- LI, Jing et al. N-doped biochar from lignocellulosic biomass for preparation of adsorbent: characterization, kinetics and application. **Polymers**, v. 14, n. 18, p. 3889, 2022.
- LI, Jing et al. Selective adsorption of mercury ion from water by a novel functionalized magnetic Ti based metal-organic framework composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 651, p. 659-668, 2023.
- LI, Mengbin et al. Synthesis and characterization of advanced bio-carbon materials from Kraft lignin with enhanced CO₂ capture properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107471, 2022.
- LI, Na et al. A novel cellulose/lignin/montmorillonite ternary hybrid aerogel for efficiently adsorptive removal of antibiotics from water. **Chemical Engineering Journal**, p. 143265, 2023.
- LI, Ruining et al. Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 4, p. 1127-1136, 2018.
- LI, Xinyue et al. Removal of heavy metals lead and ciprofloxacin from farm wastewater using peanut shell biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v. 30, p. 103121, 2023.
- LI, Xiumin et al. Efficient adsorption of dyes from aqueous solution using a novel functionalized magnetic biochar: Synthesis, kinetics, isotherms, adsorption mechanism, and reusability. **Bioresource Technology**, v. 360, p. 127526, 2022.
- LI, Yuan et al. A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization. **Bioresource technology**, v. 307, p. 123165, 2020.
- LIANG, Huagen et al. Magnetic Fe₂O₃/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water. **Biochar**, v. 4, n. 1, p. 3, 2022.
- LIAO, Zhou et al. Micromorphology control of the lignin-based activated carbon and the study on the pyrolysis and adsorption kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 175, p. 114266, 2022.
- LIU, Gen et al. Aluminum Copper bimetallic metal organic gels/sodium alginate beads for efficient adsorption of ciprofloxacin and methylene Blue: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies. **Process Safety and Environmental Protection**, 2023.
- LIU, Xu-Jing et al. Chitosan crosslinked composite based on corncob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 642, p. 128621, 2022.

- LIU, Xu-Jing; LI, Ming-Fei; SINGH, Sandip K. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1434-1445, 2021.
- LIU, Yucan et al. Adsorption characteristics and removal mechanism of malathion in water by high and low temperature calcium–modified water hyacinth–based biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 411, p. 137258, 2023.
- LUO, Dan et al. Phosphorus adsorption by functionalized biochar: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 1, p. 497-524, 2023.
- MA, Yongfei et al. An efficient, green and sustainable potassium hydroxide activated magnetic corn cob biochar for imidacloprid removal. **Chemosphere**, v. 291, p. 132707, 2022.
- MA, Yongfei et al. Efficient adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics from water by alkali and bimetallic salts co-hydrothermally modified sludge biochar. **Environmental Pollution**, v. 298, p. 118833, 2022.
- MA, Yongfei et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124199, 2021.
- MA, Yongfei et al. Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 196, p. 110550, 2020.
- MALAKOOTIAN, Mahshid et al. Ciprofloxacin removal from aqueous media by adsorption process: A systematic review and meta-analysis. **Desalin. Water Treat**, v. 229, p. 252-282, 2021.
- MANISEKARAN, Ahilan et al. Solvents drive self-assembly mechanisms and inherent properties of Kraft lignin nanoparticles (< 50 nm). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 626, p. 178-192, 2022.
- MANSOORIANFAR, Mojtaba et al. Recent progress on adsorption of cadmium ions from water systems using metal-organic frameworks (MOFs) as an efficient class of porous materials. **Environmental Research**, v. 214, p. 114113, 2022.
- MEGHANI, Roshni et al. Valorization of Ginger Waste-Derived Biochar for Simultaneous Multiclass Antibiotics Remediation in Aqueous Medium. **ACS omega**, v. 8, n. 12, p. 11065-11075, 2023.
- MOREIRA, Wardleison Martins et al. Functional biobased resin from a blend of tannin and crude black liquor and its application as an adsorbent for dexamethasone and indomethacin removal. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 27, p. 100653, 2022.
- NAJAFPOOR, Ali Asghar et al. Optimization of ciprofloxacin adsorption from synthetic wastewaters using γ -Al₂O₃ nanoparticles: an experimental design based on response surface methodology. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 33, p. 100212, 2019.
- NANDIYANTO, Asep Bayu Dani et al. Sustainable biochar carbon biosorbent based on tamarind (*Tamarindus indica* L) seed: Literature review, preparation, and adsorption isotherm.

Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology, v. 32, n. 1, p. 210-226, 2023.

NASCIMENTO, Rogério José Melo. **Desenvolvimento de bioissorventes magnéticos a partir da valorização da fibra do coco seco por processo de biorefinaria**. 2022. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Energias Renováveis, Instituto Federal do Ceará, Maracanaú, 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 306 p. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 01 fev. 2024.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGUYEN, Thanh-Binh et al. Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v. 351, p. 127043, 2022.

NIE, Xin et al. Highly efficient adsorption and catalytic degradation of ciprofloxacin by a novel heterogeneous Fenton catalyst of hexapod-like pyrite nanosheets mineral clusters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 300, p. 120734, 2022.

NIETO-DELGADO, Cesar et al. Evolution of Raman signal during lignin pyrolysis and its correlation with the binding mechanism in anthracite briquettes. **Fuel**, v. 298, p. 120816, 2021.

NWORIE, F. S. et al. Equilibrium and kinetic studies for the adsorptive removal of lead (II) ions from aqueous solution using activated plantain peel biochar. **Acta Chemica Malaysia**, v. 4, n. 1, p. 9-16, 2020.

NWORIE, F. S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution using activated rice husk biochar: Adsorption isotherms, kinetics and error analysis. **Journal of the Chilean chemical society**, v. 64, n. 1, p. 4365-4376, 2019.

NWORIE, F. S.; OTI, W. O.; NWALI, U. Modeling and analysis of batch extraction process for efficient removal of cadmium and pathogens from aqueous solution using modified plantain peel biochar. **World Scientific News**, v. 157, p. 1-24, 2021.

OLIVEIRA, Paula Caroline dos Reis; NOGUEIRA, Marcos Gomes; SARTORI, Luciana Pinto. Differential environmental impacts on small and medium size rivers from center of São Paulo State, Brazil, and regional management perspectives. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 26, p. 404-419, 2014.

OUYANG, Jinbo et al. H₃PO₄ activated biochars derived from different agricultural biomasses for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. **Particuology**, v. 75, p. 217-227, 2023.

ÖZER, Çiğdem; İMAMOĞLU, Mustafa. Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by pumpkin peel biochar prepared using phosphoric acid. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-11, 2022.

PAN, Zhifei et al. Lignin-based hierarchical porous biochar prepared from negative pressure pyrolysis enhanced CO₂ and VOCs adsorption. **Separation and Purification Technology**, p. 127398, 2024.

PARK, Jong-Hwan et al. Adsorption behavior of arsenic onto lignin-based biochar decorated with zinc. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 626, p. 127095, 2021.

PATEL, Manvendra et al. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: Environmental and process parameter influences. **Environmental Research**, v. 201, p. 111218, 2021.

POMPÊU, Gabriela Ciribelli Santos. **Estudo do Conteúdo Calorífico de Ligninas Extraídas de Diferentes Fontes de Biomassa Vegetal**. 2019. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24830>. Acesso em: 13 jul. 2024.

QIN, Zhi et al. Comparison of methods for activating sesame stalk lignin biochar for removing benzo [a] pyrene from sesame oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 131208, 2024.

QIU, Bingbing et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. **Separation and Purification Technology**, p. 121925, 2022.

QUADRA, Gabrielle Rabelo et al. Water pollution: one of the main Limnology challenges in the Anthropocene. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 31, 2019.

RESENDE, Juliana Alves; SILVA, Vânia Lucia da; DINIZ, Claudio Galuppo. Aquatic environments in the One Health context: modulating the antimicrobial resistance phenomenon. **Acta Limnologica Brasiliensia**, vol. 32, e.102, 2020.

RIPANDA, Asha et al. Data from the batch adsorption of ciprofloxacin and lamivudine from synthetic solution using jamun seed (*Syzygium cumini*) biochar: Response surface methodology (RSM) optimization. **Data in Brief**, v. 47, p. 108975, 2023.

SALIH, Rabab et al. Lignin based microspheres for effective dyes removal: Design, synthesis and adsorption mechanism supported with theoretical study. **Journal of Environmental Management**, v. 326, p. 116838, 2023.

SANTOS, Ronald Keverson da Silva. **Estudo da Adsorção e Dessorção de Fármacos em Biocarvão Obtido do Caroço de Açaí**. 2023. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

SCHMIDT, Michael P. et al. Optimizing date palm leaf and pistachio shell biochar properties for antibiotic adsorption by varying pyrolysis temperature. **Bioresource Technology Reports**, v. 21, p. 101325, 2023.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139399, 2023.

SETTER, C.; OLIVEIRA, T. J. P. Evaluation of the physical-mechanical and energy properties of coffee husk briquettes with kraft lignin during slow pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 189, p. 1007-1019, 2022.

SHAFAWI, Anis Natasha et al. An investigation on sequential ultrasonication and metal modification of biochar on its CO₂ capture performance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-17, 2022.

SHAKYA, Amita; VITHANAGE, Meththika; AGARWAL, Tripti. Influence of pyrolysis temperature on biochar properties and Cr (VI) adsorption from water with groundnut shell biochars: Mechanistic approach. **Environmental Research**, v. 215, p. 114243, 2022.

SHAO, Lishu et al. Facile preparation of oxygen-rich porous polymer microspheres from lignin-derived phenols for selective CO₂ adsorption and iodine vapor capture. **Chemosphere**, v. 288, p. 132499, 2022.

SHAO, Shuai et al. Research on efficient removal of ciprofloxacin through sequential rice straw biochar modification via alkali activation and manganese oxides. **Environmental Technology & Innovation**, v. 34, p. 103611, 2024.

SHAO, Ziyi et al. Two-step pyrolytic preparation of biochar for the adsorption study of tetracycline in water. **Environmental Research**, v. 242, p. 117566, 2024.

SHI, Xiaojuan et al. Stepwise fractionation extracted lignin for high strength lignin-based carbon fibers. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 47, p. 18868-18875, 2019.

SHIN, Jaegwan et al. Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and π - π interactions. **Environmental Pollution**, v. 270, p. 116244, 2021.

SILVA, Michelle Reis da. **Degradação dos Antibióticos Ciprofloxacino, Sulfametoxazol e Tetraciclina por Processos Oxidativos Avançados Combinados Usando Resíduo da Mineração**. 2022. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, Fundação Osvaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2022.

SILVA, Valdemir Fonseca da; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Contaminação de efluentes por amoxicilina: consequências ambientais e métodos de remoção. **Brazilian Journal of Science**, v. 1, n. 2, p. 6-13, 2022.

SING, Kenneth SW. 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.

SOBEK, Anna; UNDEMAN, Emma. Tunnel vision in current chemicals management cannot deal with the unknown risk of synthetic chemicals in aquatic systems. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 31, 2019.

SONG, Changyong et al. Influência da estrutura e do grupo funcional da lignina kraft modificada no comportamento de adsorção de corantes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 240, p. 124368, 2023.

SOUZA, Larissa Fatima de; DEMARCHI, Carla Albertina; RODRIGUES, Clovis Antonio. Activation of Termite Feces with Different Chemical Reagents and Their Effects on Norfloxacin Adsorption Properties. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, v. 19, n. 1, p. 01-20, 2022.

STYLIANOU, Marinos et al. Adsorption and removal of seven antibiotic compounds present in water with the use of biochar derived from the pyrolysis of organic waste feedstocks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105868, 2021.

SUBRATTI, Afraz et al. Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of *Cedrela odorata* L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100421, 2021.

SUGIARTO, Sigit et al. How far is Lignin from being a biomedical material?. **Bioactive Materials**, v. 8, p. 71-94, 2022.

SUN, Yongchang et al. Facile synthesis of Fe-modified lignin-based biochar for ultra-fast adsorption of methylene blue: Selective adsorption and mechanism studies. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126186, 2022.

SUN, Yongchang et al. The potential of biochar and lignin-based adsorbents for wastewater treatment: Comparison, mechanism, and application—A review. **Industrial Crops and Products**, v. 166, p. 113473, 2021.

TANG, Ye et al. Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 805, p. 150158, 2022.

TANG, Yue et al. Engineering magnetic N-doped porous carbon with super-high ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability. **Journal of hazardous materials**, v. 388, p. 122059, 2020.

TANYILDIZI, M. Şaban. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234-1240, 2011.

TAO, Liangliang et al. Interactions of lignin and LDPE during catalytic co-pyrolysis: Thermal behavior and kinetics study by TG-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, p. 105267, 2021.

TOFANELLO, Aryane et al. Photodegradation of Ciprofloxacin-Zinc Complexes Produced at the Interface of ZnO and Cu-Doped ZnO Crystals. **Materials Research**. v. 24, n. 6, 2021.

TOMCZYK, Agnieszka; SOKOŁOWSKA, Zofia; BOGUTA, Patrycja. Biomass type effect on biochar surface characteristic and adsorption capacity relative to silver and copper. **Fuel**, v. 278, p. 118168, 2020.

TRAN, Hai Nguyen et al. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 394, p. 122255, 2020.

United Nations (ONU). Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development General Assembly UN. **70th Session, ed A/RES/70/1 Geneva, Switzerland**, 2015.

VAMVUKA, D. et al. Adsorption of ammonium from wastewaters by an almond kernel derived biochar modified by potassium hydroxide or dolomite and activated by steam. **Environmental Advances**, p. 100465, 2023.

VAREDA, João P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, p. 121416, 2023.

VÉLEZ, Verónica Patricia Pinos et al. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. **Revista Ambiente & Água**. 2019, v. 14, n. 6, 2019.

WAKEJO, Wondimu K. et al. Enhanced ciprofloxacin removal from aqueous solution using a chemically modified biochar derived from bamboo sawdust: adsorption process optimization with response surface methodology. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, 2022.

WANG, Guanghui et al. Highly efficient photocatalytic oxidation of antibiotic ciprofloxacin using TiO₂@ g-C₃N₄@ biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 32, p. 48522-48538, 2022.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002-1022, 2019.

WANG, Jinpeng; ZHANG, Ming. Adsorption characteristics and mechanism of bisphenol A by magnetic biochar. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 3, p. 1075, 2020.

WANG, Peiwen et al. In situ immobilization of ZIF-8 on sodium lignosulfonate/chitosan foams for the efficient removal of ciprofloxacin from water. **Cellulose**, v. 30, n. 7, p. 4353-4371, 2023.

WANG, Pingping et al. Effect of H₃PO₄-modified biochar on the fate of atrazine and remediation of bacterial community in atrazine-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 851, p. 158278, 2022.

WANG, Shichao et al. Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications. **Green Energy & Environment**, v. 7, n. 4, p. 578-605, 2022.

WANG, Wenli et al. Effect of nickel salts on the production of biochar derived from alkali lignin: Properties and applications. **Bioresource Technology**, v. 341, p. 125876, 2021.

WANG, Yipeng et al. Effect of different production methods on physicochemical properties and adsorption capacities of biochar from sewage sludge and kitchen waste: **mechanism and correlation analysis**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 461, p. 132690, 2024.

WU, Fangfang et al. Industrial alkali lignin-derived biochar as highly efficient and low-cost adsorption material for Pb (II) from aquatic environment. **Bioresource Technology**, v. 322, p. 124539, 2021.

WU, Yuyang et al. Magnetic nickel cobalt sulfide/sodium dodecyl benzene sulfonate with excellent ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 127208, 2021.

XU, Jia et al. Modification of biochar by phosphoric acid via wet pyrolysis and using it for adsorption of methylene blue. **RSC advances**, v. 13, n. 22, p. 15327-15333, 2023.

YAN, Qiangu et al. Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. **Materials & Design**, v. 201, p. 109460, 2021.

YAN, Shiwei et al. The adsorption of corn stalk biochar for Pb and Cd: preparation, characterization, and batch adsorption study. **Separations**, v. 9, n. 2, p. 22, 2022.

YAN, Yuxin et al. Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 73, p. 105519, 2021.

YANG, Huan et al. Fe-doped zeolitic imidazolate framework-8 as superior adsorbent for enhanced ciprofloxacin removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 586, p. 152687, 2022.

YANG, Yongkui et al. Sewage sludge–coconut fiber co-pyrolysis biochar: Mechanisms underlying synergistic heavy metal stabilization and ciprofloxacin adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 375, p. 134149, 2022.

YU, Lu et al. Lignin-derived magnetic activated carbons for effective methylene blue removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 32, p. 11840-11850, 2022.

ZANELLA, Heloisa G. et al. Caffeine adsorption on activated biochar derived from macrophytes (*Eichornia crassipes*). **Journal of Molecular Liquids**, v. 340, p. 117206, 2021.

ZENG, Zhi-wei et al. Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. **Frontiers in chemistry**, v. 6, p. 80, 2018.

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

ZHANG, Di et al. Utilization of Jujube biomass to prepare biochar by pyrolysis and activation: Characterization, adsorption characteristics, and mechanisms for nitrogen. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5594, 2020.

ZHANG, F. et al. Fabrication of three-component hydrogen-bonded covalent-organic polymers for ciprofloxacin decontamination from water: Adsorption mechanism and modeling. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100463, 2021.

ZHANG, Xueyang et al. Lignin-impregnated biochar assisted with microwave irradiation for CO₂ capture: adsorption performance and mechanism. **Biochar**, v. 6, n. 1, p. 1-14, 2024.

ZHAO, Chuanqi et al. Desempenho de adsorção altamente aprimorado de antibióticos de tetraciclina em biocarvão ativado por KOH derivado de junco. **RSC avança**, v. 10, n. 9, pág. 5066-5076, 2020.

ZHAO, Man et al. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 136894, 2020.

ZHENG, Dayang et al. Parallel adsorption of low concentrated ciprofloxacin by a CoFe-LDH modified sludge biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108381, 2022.

ZHENG, Xiaogang et al. Efficient adsorption of ciprofloxacin using Ga₂S₃/S-modified biochar via the high-temperature sulfurization. **Bioresource Technology**, v. 334, p. 125238, 2021.

ZHOU, Hanjun et al. High capacity adsorption of oxytetracycline by lignin-based carbon with mesoporous structure: Adsorption behavior and mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123689, 2023.