

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU)
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS (ICIAG)
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

INGRID DA SILVA PACHECO

**REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E
IBUPROFENO POR ADSORÇÃO EM ARGILAS ANIÔNICAS: PROCESSO EM
BATELADA**

UBERLÂNDIA, MG

2019

INGRID DA SILVA PACHECO

**REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E
IBUPROFENO POR ADSORÇÃO EM ARGILAS ANIÔNICAS: PROCESSO EM
BATELADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr.^a Sheila Cristina Canobre

UBERLÂNDIA, MG

2019

“Dedico este trabalho, a Deus, que me deu proteção e coragem para vencer todos os obstáculos. A minha querida Mãe Rosa Maria Pacheco, meu grande exemplo de amor e paciência, sempre muito guerreira, que com sua simpatia, compreensão e simplicidade jamais mediu esforços para que minha graduação se tornasse um sonho possível em nossas vidas, estando comigo nos momentos de felicidade, conquista, tristeza e ansiedade. Também dedico ao meu pai Carlos Antônio Pacheco (in memoriam), que infelizmente se foi tão cedo, mas está presente no meu coração em todos os dias da minha vida, sendo minha força e inspiração, espero, um dia, poder sentir, novamente, seu abraço. Também dedico a meu irmão Harrison Pacheco que sempre me deu todo apoio possível. ”

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que eu era antes.”

Marthin Luther King

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

INGRID DA SILVA PACHECO

**REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E
IBUPROFENO POR ADSORÇÃO EM ARGILAS ANIÔNICAS: PROCESSO EM
BATELADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 09 de janeiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Dr.^a Sheila Cristina Canobre - Orientador

Dr.^a Marcela Piassi Bernardo - Membro da Banca

Ms. Leonardo Luís de Freitas - Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Nada podemos fazer se não estivemos cercados de pessoas amadas que lutam conosco por um propósito. Nesses cinco anos de graduação, pude vivenciar um sonho, e no decorrer desse caminho tive a imensa oportunidade de estar com pessoas iluminadas e conhecer seres humanos maravilhosos, por esse motivo tenho satisfação e alegria em expressar minha gratidão nesse espaço, assim como deixar um intenso abraço a todos vocês.

Em primeiro lugar, agradeço, com todo meu coração a Deus, pela divina iluminação, sabedoria e proteção durante todo esse trajeto.

Sou grata a minha mãe Rosa Maria, que mesmo com todas as dificuldades que enfrentamos, sempre agiu com paciência, me educando com muito amor e carinho, assim como me ensinou a lutar pelos meus sonhos e ideais, creio poder retribuir, em um futuro próximo, todo esse esforço e suporte para me garantir uma formação. Ao meu irmão Harrison, que sempre esteve ao meu lado com palavras de conforto e apoio. Ao meu lindo sobrinho, ainda uma pequena criança, que com a doçura no olhar e a alegria, me faz lutar, diariamente, por um mundo melhor. Obrigada por fazerem parte da minha vida e pela compreensão que tiveram comigo nessa jornada, eu amo a família que somos!

A minha querida orientadora Sheila Cristina Canobre reconheço seu excepcional trabalho em me orientar sempre com muito comprometimento e profissionalismo. Expresso minha imensa gratidão pelo apoio a idealização do presente trabalho e por ter me recebido de forma tão agradável no meu quarto período da graduação como sua aluna de Iniciação Científica (IC) no grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE). Obrigada, por todos os conselhos, incentivos a participação de congressos, pela amizade e por ser minha mãe científica, contribuindo para a minha formação e motivação a explorar o mundo da ciência.

Ao Fábio Amaral meu co-orientador, por toda atenção, instrução, amizade e pela dedicação em sempre buscar ceder condições de qualidade para realização das pesquisas do grupo, sendo um grande exemplo de competência. Muito obrigada, pelo carinho, conselhos e pela imensa assistência na construção da minha vida profissional.

Agradeço a todos os companheiros que tive a oportunidade de compartilhar diversos momentos no LAETE, em especial Bárbara, Edyane, Fárlon, Felipe, Igor, Josiane, Maráina, Iury, Leonardo, Layla, Luiz e Wélique, sou grata a vocês por toda a troca de conhecimento, aprendizado e companhia, fazendo com que o ambiente laboratorial se tornasse sempre mais aconchegante e com muitas gargalhadas.

Leonardo de Freitas, grande companheiro e amigo de laboratório, que me ensinou e me ajudou muito, sempre com muita atenção e competência. Meu muito obrigada, por estar sempre disposto a transmitir seus conhecimentos, pela amizade sincera e alegria contagiante.

Layla Giroto, minha grande amiga e que também foi companheira em diversos períodos do curso. Sou muito grata por termos cursado diversas disciplinas juntas, pela grande ajuda que me concedeu, pelo tempo que passamos no LAETE, compartilhando de intensas horas de dedicação a pesquisa, diversos congressos e apresentações e momentos de diversão e desabafos. Com certeza é uma amizade que pretendo levar pelo resto de minha vida.

A minha amiga Poliana Patrícia, que considero como uma irmã de outra mãe, muito obrigada pelo companheirismo no curso e no estágio, apoio, conversas, conselhos e principalmente por sempre transmitir tanta alegria e bom humor na minha vida em diversos momentos.

Ao Jefferson Flávio, pessoa muito especial que me auxiliou de maneira imprescindível nessa longa jornada, me concedendo intenso apoio, suporte, gentileza, conselhos e amizade. Sou eternamente grata.

A todos os meus professores que me instruíram e ajudaram a me tornar uma pessoa melhor. Agradeço também à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP/UFU) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido. Deixo aqui também meu muito obrigada à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pela estrutura, auxílio e incentivo a pesquisa.

Por fim, minha eterna gratidão a todos vocês!

RESUMO

Métodos alternativos para a remoção de contaminantes emergentes, por meio do processo de adsorção vêm sendo intensamente estudados nos últimos anos. Poluentes como os fármacos Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU) da classe Anti-Inflamatórios Não Esteroides (AINEs), por não necessitarem de receita médica para aquisição, possuem uso bastante difundido no Brasil e no mundo, estando no grupo de medicamentos mais encontrados em água de consumo humano, águas superficiais, esgotos brutos e efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), gerando assim preocupações relacionadas a questões de saúde pública e equilíbrio ecológico dos ecossistemas. Nesse contexto, surgem as argilas aniônicas do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), os quais apresentam facilidade de obtenção, baixo custo e alta área superficial o que torna esses materiais promissores como adsorventes de poluentes em meio aquoso. Então, no presente estudo realizou-se a síntese dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] pelo método da co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$. Posteriormente, esses materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente e testados como adsorventes dos fármacos (Diclofenaco e Ibuprofeno) presentes em águas contaminadas. O HDL[Co-Al-NO₃] usado como adsorvente para o Diclofenaco apresentou uma cinética de adsorção ajustada ao modelo pseudosegunda ordem ($R^2=0,9936$), e à isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9909$). A adsorção de Ibuprofeno em HDL [Zn-Al-NO₃], também se ajustou ao modelo cinético pseudosegunda ordem ($R^2=0,9945$), e ao modelo de Freundlich ($R^2= 0,9931$) predominantemente em relação ao modelo de Langmuir ($R^2= 0,9145$). A adsorção física favorece a regeneração da estrutura lamelar após o tratamento térmico do HDL, podendo ser aplicado novamente ao processo. Ademais, o planejamento fatorial (2^3) da adsorção de Ibuprofeno, demonstrou que a maior taxa remoção de 76% ($4,0740 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida quando utilizou-se 150 mg de HDL[Zn-Al-NO₃], 20 mg L⁻¹ de Ibuprofeno e pH 6. Portanto, os resultados obtidos nesse trabalho indicaram que os métodos de adsorção pelos HDL propostos são promissores para a remoção dos fármacos (Diclofenaco e Ibuprofeno) presentes em águas contaminadas e efluentes.

Palavras-Chave: Contaminantes farmacêuticos; Diclofenaco; Ibuprofeno; HDL.

ABSTRACT

Alternative methods for the removal of emerging contaminants through the adsorption process have been intensely studied in recent years. Pollutants such as the Diclofenac (DCF) and Ibuprofen (IBU) drugs of the class Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), because not require a prescription for acquisition these drugs, they are widely used in Brazil and the world, being in the group of medicines most found in water for human consumption, surface waters, raw sewage and effluents from Sewage Treatment Plants (TSEs), generating concerns related to public health issues and the ecological balance of ecosystems. In this context, the anionic clays of the type Layered Double Hydroxides (LDH), which are easy to obtain, low cost and high surface area which makes these materials promising as adsorbents of pollutants in aqueous medium. Then, in the present study, LDH [Co-Al-NO₃] and [Zn-Al-NO₃] were synthesized by the co-precipitation method at constant pH 8.0 ± 0.5 . Subsequently, these materials were characterized structurally and morphologically and then applied as adsorbents of the drugs (Diclofenac and Ibuprofen) present in contaminated waters. LDH [Co-Al-NO₃] used as an adsorbent for Diclofenac showed adsorption kinetics adjusted to the pseudosecond order model ($R^2 = 0.994$), and the Freundlich isotherm ($R^2 = 0.991$). The adsorption of Ibuprofen in LDH[Zn-Al-NO₃] also adjusted to the pseudosecond order kinetic model ($R^2 = 0.994$) and to the Freundlich model ($R^2 = 0.993$) predominantly in relation to the Langmuir model ($R^2 = 0.9145$). Physical adsorption favors the regeneration of the lamellar structure after the LDH under goes a heat treatment, and can be applied again to the process. In addition, the factorial design (2^3) of the adsorption of Ibuprofen showed that the highest removal rate of 76% (4.074 mg g^{-1}) was obtained using 150 mg of LDH [Zn-Al-NO₃], 20 mg L^{-1} of Ibuprofen and pH 6. Therefore, the results indicated that the adsorption methods proposed by the LDHs are promising for the removal of drugs (Diclofenac and Ibuprofen) present in contaminated water and effluents.

Keywords: Pharmaceutical contaminants; Diclofenac; Ibuprofen; HDL,.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Prováveis rotas dos fármacos no meio ambiente e formas de exposição ao ser humano.....	19
Figura 2. (A) Fórmula estrutural do Diclofenaco Sódico; (B) Fórmula estrutural do Diclofenaco potássico.....	21
Figura 3. Representação esquemática do fenômeno adsorção na superfície de um material adsorvente poroso.....	30
Figura 4. Estrutura esquemática do mineral Brucita e da Hidrotalcita.....	33
Figura 5. Representação esquemática da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	34
Figura 6. Representação esquemática das estruturas possíveis dos HDL: (A) Politipo 3R, (A) Politipo 2H e (A) Politipo 1H.....	36
Figura 7. Representação esquemática da aplicação dos HDL.....	37
Figura 8. Vidrarias utilizadas na síntese do HDL por Co-precipitação (pH constante).	46
Figura 9. (A) meio reacional de síntese do HDL [Co-Al-NO ₃] por Co-precipitação à pH constante 8± 0,5; (B) HDL[Co-Al-NO ₃] filtrado; (C) [Co-Al-NO ₃] seco ; (D) meio reacional de síntese do HDL [Zn-Al-NO ₃] por Co-precipitação à pH constante 8± 0,5; (B) HDL[Zn -Al-NO ₃] filtrado; (C) [Zn -Al-NO ₃] seco após separação granulométrica (partículas com diâmetro de 125 nm).....	47
Figura 10. A) Equipamento de DRX - Shimadzu XRD6000 localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU). B) Amostra de HDL, acoplada à porta amostra de alumínio para realização da análise de DRX.	48
Figura 11. A) FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-UFU) B) Amostra de HDL, acoplada ao porta amostra de alumínio para realização da análise de FT-IR.....	49
Figura 12. A) soluções com diferentes pH com adição dos HDL; B) medição do pH final das soluções após 24 horas.	50
Figura 13. Teste de adsorção em batelada em mesa agitadora.....	52
Figura 14. Difratoograma dos HDL [Co-Al-NO ₃] e [Zn-Al-NO ₃] sintetizados a pH 8 ± 0,5.	55
Figura 15. Esquema representativo da célula os HDL [Co-Al-NO ₃] e [Zn-Al-NO ₃] sintetizados a pH 8 ± 0,5.....	57
Figura 16. Imagens de MEV com ampliação de 5000 vezes do (A) HDL [Co-Al-NO ₃] com aumento de 5.000 vezes; (B) HDL [Co-Al-NO ₃] com aumento de 25.000 vezes; (C) HDL [Zn-Al-NO ₃] com aumento de 5.000 vezes e (D) HDL [Zn-Al-NO ₃] com aumento de 25.000 vezes.....	57

Figura 17. Espectros na região do Infravermelho dos HDL [Co-Al-NO ₃] e [Zn-Al-NO ₃]. Fonte: A autora (2018).	58
Figura 18. Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Zn-Al-NO ₃].	61
Figura 19. Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Co-Al-NO ₃].	61
Figura 20. Dissociação dos fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco sódico em meio aquoso, demostrando caráter aniônico das moléculas.	62
Figura 21. (A) Remoção de Diclofenaco para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al- NO ₃] (C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , Massa HDL = 15 mg, volume = 15 mL, pH 6; rotação = 100 rpm); (B) Remoção de Ibuprofeno para diferentes tempo de contanto com HDL HDL [Zn-Al-NO ₃] (C ₀ = 15 mg L ⁻¹ , Massa HDL = 125 mg, volume = 100 mL, pH 6; rotação = 100 rpm).	64
Figura 22. Dados de tempo de contato de Diclofenaco sódico com HDL[Co-Al-NO ₃] ajustados aos modelos de cinética de adsoção: (A) pseudoprimeira ordem e (B) pseudosegunda ordem.	65
Figura 23. Dados de tempo de contato de Ibuprofeno com HDL[Co-Al-NO ₃] ajustados aos modelos de cinética de adsoção: (A) pseudoprimeira ordem e (B) pseudosegunda ordem.	66
Figura 24. Efeito da variação da concentração dos fármacos: (A) Remoção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO ₃] (Massa HDL = 15 mg, volume = 15 mL, pH 6; rotação = 100 rpm; Temperatura = 23 ± 0,5 °C); (B) Remoção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO ₃] (Massa HDL = 125 mg, volume = 100 mL, pH 6; rotação = 100 rpm; Temperatura = 23 ± 0,5 °C).	67
Figura 25. Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO ₃]: (A) Regressão linear do modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Freundlich.	68
Figura 26. Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO ₃]: (A) Regressão linear do modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Freundlich.	70
Figura 27. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo (2 ³) para estudo da porcentagem de adsorção do IBU pelo HDL[Zn-Al-NO ₃].	72
Figura 28. Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a adsorção (%) do fármaco Ibuprofeno pelo HDL [Zn-Al-NO ₃].	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Categorização de algumas substâncias poluentes emergentes.....	18
Tabela 2. Características físico-químicas do fármaco Diclofenaco Sódico.	22
Tabela 3. Concentração de Diclofenaco nas águas de consumo humano a nível mundial.....	23
Tabela 4. Ocorrência e concentração de Diclofenaco em amostras coletadas em diferentes localidades do Brasil.....	24
Tabela 5. Características físico-químicas do fármaco Ibuprofeno.	25
Tabela 6. Ocorrência e concentração de ibuprofeno em amostras coletadas em diferentes localidades do Brasil.....	26
Tabela 7. Principais diferenças do processo de adsorção física e adsorção química.	29
Tabela 8. Raio iônico de alguns cátions M^{2+} e M^{3+} / [Å].....	34
Tabela 9. Valores de espaçamento basal c para HDL contendo diferentes ânions interlamelares.	35
Tabela 10. Exemplos de algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.....	36
Tabela 11. Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$, α , ce volume para os HDL [Co-Al-NO ₃] e [Zn-Al-NO ₃] sintetizados a pH $8 \pm 0,5$ e para a Hidrotalcita.	56
Tabela 12. Valores e características de bandas para as absorções de grupos funcionais presentes nos HDL [Co-Al-NO ₃] e [Zn-Al-NO ₃] sintetizados a pH constante $8 \pm 0,5$	60
Tabela 13. Parâmetros dos ajustes à modelos cinéticos para adsorção de DCF com concentração 100 mg L^{-1} em HDL[Co -Al- NO ₃].	65
Tabela 14. Parâmetros dos ajustes à modelos cinéticos para adsorção de IBU com concentração de 15 mg L^{-1} em HDL[Zn -Al- NO ₃]......	66
Tabela 15. Constantes obtidas para as isotermas de Freundlich ao processo de adsorção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO ₃].	68
Tabela 16. Constantes obtidas para as isotermas de Langmuir e Freundlich ao processo de adsorção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO ₃].	70
Tabela 17. Matriz de experimentos do planejamento fatorial (2^3) para o estudo da % adsorção do fármaco Ibuprofeno pelo HDL[Zn-Al-NO ₃].	71
Tabela 18. Matriz de experimentos do planejamento Composto Central (CCD) para o estudo da adsorção (%) fármaco IBU foi a massa do HDL[Zn-Al-NO ₃].	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs - Anti-Inflamatórios Não Esteroides

ETEIs - Estações de Tratamento de Efluentes Industriais

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CCD - Central Composite Design

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCF - Diclofenaco

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DE – Disruptor Endócrino

DRX - Difração de Raios - X

ETA – Estação de Tratamento de água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HDL - Hidróxido Duplo Lamelar

IBU - Ibuprofeno

IV-TF - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Data

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

pH_{pcz} - pH do Ponto de Carga Zero

USEPA- United States Environmental Protection Agency

UV-Vis - Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Fármacos no Meio Ambiente	18
2.1.1 <i>Fármaco: Diclofenaco (DCF)</i>	21
2.1.2 <i>Fármaco: Ibuprofeno (IBU)</i>	24
2.2 Legislação para a presença de fármacos em água e efluentes	26
2.3. Remoção de fármacos por adsorção em meio aquoso	27
2.3.1 <i>Adsorção</i>	27
2.3.2 <i>Argilas como materiais adsorventes</i>	30
2.4 Argilas Aniônicas: Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	31
2.4.1 <i>Estrutura dos HDL</i>	32
2.4.2 <i>Aplicações dos HDL</i>	36
2.5 Avaliação do Processo Adsorativo	38
2.5.1 <i>Tempo de contato e modelos cinéticos</i>	38
2.5.2 <i>Modelos de Isotermas de adsorção</i>	40
2.5.2.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	41
2.5.2.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	43
3. OBJETIVOS	45
3.1 Objetivo Geral	45
3.2. Objetivos Específicos	45
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
4.1 Sínteses dos Hidróxidos Duplos Lamelares pelo método de co-precipitação	46
4.2. Caracterizações físico-químicas dos materiais sintetizados	48
4.2.1. <i>Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX)</i>	48
4.2.2. <i>Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
4.2.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)</i>	49
4.2.4. <i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do HDL</i>	49
4.4 Preparo dos Adsorbatos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)	50
4.4.1. <i>Quantificação dos fármacos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)</i>	51
4.5. Estudos de Adsorção em Batelada	51
4.5.1. <i>Ensaio de Tempo de contato e Cinética de Adsorção</i>	51
4.5.2. <i>Ensaio de concentração e Isotermas de adsorção</i>	53
4.5.3. <i>Planejamento Fatorial (2³): Adsorção de Ibuprofeno</i>	54

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Caracterização físico-químicas dos Adsorventes	55
5.1.1. <i>Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX)</i>	55
5.1.2. <i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	57
5.1.3 <i>Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)</i>	58
5.1.4. <i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) dos HDL</i>	60
5.2 Quantificação dos fármacos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)	62
5.3 Estudos de Adsorção em Batelada	63
5.3.1 <i>Ensaio de Tempo de contato</i>	63
5.3.2 <i>Cinética de adsorção</i>	64
5.3.3 <i>Isotermas de Adsorção</i>	67
5.3.4 <i>Planejamento Fatorial: Adsorção de Ibuprofeno</i>	71
6. CONCLUSÕES	75

1. INTRODUÇÃO

A evolução de métodos analíticos possibilitou a detecção de uma nova classe de poluentes em recursos hídricos, os nomeados contaminantes emergentes (medicamentos farmacêuticos, hormônios, surfactantes, produtos de higiene pessoal, dentre outros), os quais passaram a gerar uma maior preocupação ambiental, mas que ainda não estão inclusos nas legislações de controle de órgãos ambientais (BERETTA et al., 2014; DAUGHTON; TERNES, THOMAS, 2009).

Ademais, a ocorrência destes poluentes emergentes em águas naturais ocorre principalmente nos grandes centros urbanos e é agravada pela falta de gestão ambiental (descarte inadequado de resíduos e efluentes), assim como a falta de tecnologias eficientes para a remoção de micro poluentes (STELATO et al., 2016). Tais compostos podem ser liberados continuamente no meio ambiente, o que leva a uma exposição constante dos seres vivos que habitam nos ecossistemas aquáticos e terrestres, assim como afetar a saúde dos seres humanos (LAHTI; OIKARI, 2011).

Os fármacos são desenvolvidos para atuar no organismo-alvo, no entanto, sofrem uma biotransformação incompleta, podendo ser excretados parcialmente de forma inalterada nas redes de esgoto doméstico e recursos hídricos (KÜMMERER, 2004). Nesse contexto, medicamentos da classe Anti-inflamatórios Não Esteroides (AINEs), como o Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU), por não necessitarem de receita médica para aquisição, possuem elevado uso pela população mundial, estando no grupo de medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos, como águas superficiais, esgotos brutos e efluentes de ETEs. As concentrações detectadas variam entre menos de 1,0 micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) até valores acima de 40000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (STELATO et al., 2016).

As estações de tratamento de água (ETA) no Brasil são comumente projetadas para atingirem elevadas eficiências de remoção de material particulado, bem como de microorganismos patogênicos. Entretanto, o denominado “tratamento convencional” ou “de ciclo completo” (coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção) empregado em grande parte das ETAs, não apresenta elevada eficiência na remoção de compostos dissolvidos ou de microcontaminantes orgânicos, demandando assim estudos sobre

novas técnicas e processos complementares de tratamento, como a adsorção(CHOI et al., 2006; SNYDER et al., 2007; MELO et al., 2009).

A adsorção é uma técnica de tratamento promissora, a qual pode ser aplicada na remoção de microcontaminantes de água e efluentes. Visto que, as altas remoções de poluentes podem ser observadas mesmo em concentrações muito baixas de contaminantes. Vantagens desse processo estão relacionadas a sua simples operação, e também a não introdução de subprodutos à água (AHMED; TALIB; HUSSEIN, 2016). Ademais, com a opção da utilização de materiais alternativos, o custo operacional decresce, tornando a adsorção ainda mais atrativa.

Os Hidróxido Duplos Lamelares (HDL) se destacam por ser uma classe de argila aniônica que pode ser obtida sinteticamente em laboratório ou naturalmente, podendo apresentar aplicações tecnológicas e ambientais, de acordo com suas propriedades, como: composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações destaca-se o uso como adsorvente de pesticidas (KHENI et al., 2010), metais pesados(YANG et al., 2016), corantes (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013)e fármacos(GHEMIT; BOUTAHALA; KAHOUL, 2017). Os HDL são formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions orgânicos ou inorgânicos hidratados entre as lamelas (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI,1992).

Portanto, neste trabalho sintetizou-se os HDL[Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] pelo método de co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$, visando a aplicação dos mesmos como adsorventes dos fármacos Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU) presentes em águas contaminadas. Avaliou-se diferentes fatores que poderiam influenciar na eficácia da adsorção como tempo de contato, variação da concentração dos poluentes, massa de HDL e pH do meio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fármacos no Meio Ambiente

Os fármacos em contato com o meio ambiente (água e solo), dentre outros produtos, compreendem o grupo dos denominados **contaminantes ou poluentes emergentes** (Tabela 1), substâncias com significativo potencial tóxico, que tem despertado preocupação ambiental, porém os efeitos ou a presença no meio ambiente são pouco conhecidos. Ademais, esses contaminantes não estão listados em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos ambientais e de saúde pública, do mesmo modo que não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental. O termo “emergente” se refere à possíveis preocupações que estes compostos têm trazido em relação a seus impactos reais e potenciais à saúde ambiental e humana (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011).

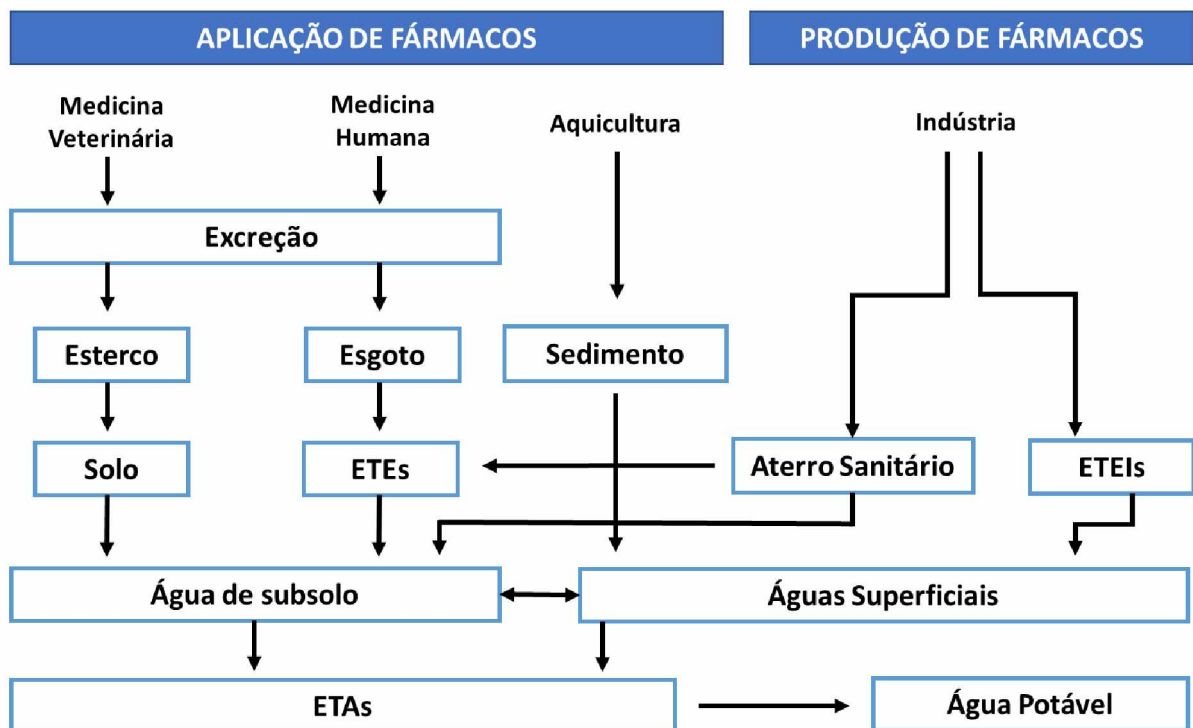
Tabela 1. Categorização de algumas substâncias poluentes emergentes.

Grupos	Classe de substâncias	Exemplos
Fármacos	Antibióticos	Trimetoprim, Eritromicina, Lincomicina, Sufametazona
	Analgésicos e Drogas anti-inflamatórias	Codeína, Ibuprofeno, Diclofenaco, acetaminofeno (Paracetamol), ácido acetilsalicílico
	Drogas psiquiátricas	Diazepan
	Reguladores Lipídicos	Bezafibrato, Ácido Clofibrico, Ácido Fenofibrico
	β -bloqueadores	Metaprolol, propranolol, timolol Estradiol, Estrona, Estriol
Esteroides e hormônios	Contraceptivos	
Produtos de uso pessoal	Fragrâncias	Nitropolicíclicos e macrocíclicos
	Agentes de Protetor Solar	Benzofenona, Cânfora metilbenlideno
	Repelentes	N,N-dietiltoluamida
Antissépticos	-	Triclosan, Clorofeno
Surfactantes	-	Alquifenoletoxilados, alquifenóis (nonilfenol e octilfenol), alquifenolcarboxilados
Retardantes de chama	-	Bisfenol A
Agentes e aditivos industriais	-	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos

Fonte: Adaptado de MARTY; MOREIRA; SIM, 2011.

No Brasil, entre 2002 e 2016, a venda de medicamentos passou de 500 milhões de unidades em caixas para 3,5 bilhões, segundo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) e Sindifarg (Sindicato das Indústrias Farmacêuticas). Sendo assim, uma vez no ambiente, estes resíduos se comportam como contaminantes, podendo ser tóxicos a diversos organismos, inclusive a espécie humana. Os compostos farmacêuticos podem atingir os corpos hídricos de várias maneiras, por meio de: esgotos domésticos, tratados ou não; efluentes de indústrias farmacêuticas; efluentes rurais; presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos; e disposição inadequada de fármacos após prazo de validade (AQUINO et al., 2013). A Figura 1 representa um esquema informativo demonstrando as prováveis rotas para os fármacos, após serem descartados no meio ambiente e formas de exposição ao ser humano. O nível de concentração dos fármacos que são detectados no meio ambiente é relacionado diretamente com o padrão de consumo dos mesmos pela população, pela taxa de remoção, pelo tipo de efluente que chega nas ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto), dentre outros fatores (MELO et al., 2009).

Figura 1. Prováveis rotas dos fármacos no meio ambiente e formas de exposição ao ser humano. ETAs: Estações de Tratamento de Águas; ETEs: Estações de Tratamento de Esgoto; ETEIs: Estações de



Tratamento de Efluentes Industriais.

Fonte: Adaptado de AQUINO et al., 2013.

Apesar dos contaminantes emergentes serem encontrados em concentrações na ordem de micrograma por litro (μgL^{-1}) e nanograma por litro (ngL^{-1}) ainda não existem muitos estudos e testes que comprovem qual a faixa de concentração que estes poluentes passam a ser prejudiciais. Visto que, o fato de não haver limite regulamentado para a presença destes nas águas, gera margem para que sejam descartados efluentes que deveriam ser tratados de forma mais efetiva (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011).

No Brasil, fármacos foram encontrados em águas superficiais da Baía de Todos os Santos, localizada no estado da Bahia, em quantidades variando entre 1,06 a 14,3 ngL^{-1} (BERETTA et al., 2014). No estado de São Paulo, traços de cafeína e 17- β estradiol estavam presentes em amostras de água potável em concentrações de $0,22 \pm 0,06 \mu\text{gL}^{-1}$ e $0,34 \pm 0,1 \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

Uma grande complicação da presença dos fármacos no meio aquático, é o fato de haver aqueles caracterizados como **desreguladores endócrinos (DE)**, compostos que, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), são “um agente exógeno (que provém do exterior) que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. Esses podem interferir no funcionamento do sistema endócrino imitando a ação de um hormônio já produzido pelo organismo; bloqueando os receptores e assim impedindo a ação de hormônios naturais do organismo; ou afetando a síntese, transporte, metabolismo e excreção de hormônios, o que altera as concentrações ideais (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Todos estes processos característicos de um desregulador endócrino podem afetar a reprodução dos animais, causar alterações morfológicas, promover genotoxicidade, além de poder aumentar a quantidade de indivíduos hermafroditas entre pássaros, peixes e ratos. Ademais, os desreguladores endócrinos afetam não só os organismos que entram em contato direto com eles, mas também toda a cadeia trófica e as gerações futuras (ARIAS, 2013).

Dentre os fármacos mais utilizados pela população e encontrados em amostras de águas e efluentes, pode-se citar o Diclofenaco (DCF) e o Ibuprofeno (IBU), sendo objeto de diversas pesquisas que visam tanto entender suas consequências, quanto descobrir métodos de remoção desse poluente em efluentes, que sejam viáveis tanto pela efetividade, quanto pelo custo/benefício. Um levantamento bibliográfico realizado por Silva (2017) verificou a

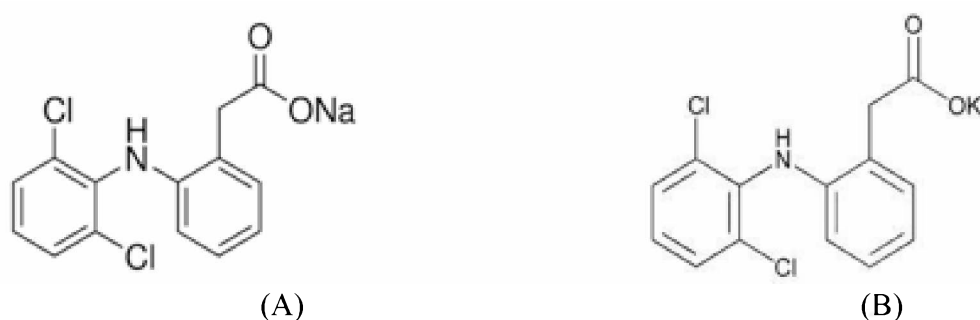
ocorrência e concentração de DCF e IBU em amostras coletadas em várias localidades do Brasil durante os últimos 20 anos, sendo detectada a presença desses contaminantes em concentrações variando entre 0,01 a 42000 μgL^{-1} em mais de 30 amostras, sendo de águas superficiais, efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto e sedimentos, nas regiões de São Paulo, Paraná, Rio de Janeiro, Bahia, Minas Gerais e Goiás.

Estudos realizados por Fortunato (2014), demonstram a ocorrência ambiental destes compostos em diferentes Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) em Portugal. Dos resultados obtidos, verificou-se IBU e o DCF em concentrações de 5,944 e 0,2327 μgL^{-1} em afluentes. Nos efluentes, verificou-se a existência de IBU na concentração de aproximadamente de 0,995 μgL^{-1} , seguindo-se de DCF com 0,0901 μgL^{-1} .

2.1.1 Fármaco: Diclofenaco (DCF)

O DCF é um Anti-inflamatório Não Esteroide (AINE) utilizado para alívio de dor e inflamação, principalmente para casos de osteoartrites, tendinites e dor pós-operatória (FARMACOPEIA, 2002). Esse medicamento é encontrado em duas principais formas, o DCF sódico (Figura 2 (A)) encontrado comercialmente como Voltarem® e o DCF potássico (Figura 2 (B)) comercialmente chamado de Cataflan®.

Figura 2. (A) Fórmula estrutural do Diclofenaco Sódico; (B) Fórmula estrutural do Diclofenaco potássico.



Fonte: FARMACOPEIA, 2002.

Ademais, o DCF está no grupo dos fármacos ácidos, os quais são compostos de natureza hidrofílica, que têm a tendência de se dissociar mais facilmente em meio aquoso.

Alguns fatores como temperatura, pH, salinidade e material particulados afetam na solubilidade destes compostos, facilitando ou dificultando a degradação dos mesmos no meio. As características físico-químicas do Diclofenaco sódico estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características físico-químicas do fármaco Diclofenaco Sódico.

Composto	Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzeno acético, sal sódico
Nome comercial	Diclofenaco sódico
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ .Na
Massa molecular	318,1g mol ⁻¹
pKa	4,9
Indicação	Dor reumática das articulações (artrite); Dor nas costas, síndrome do ombro congelado, cotovelo de tenista, e outros tipos de reumatismo; Crises de gota; Entorses, distensões e outras lesões; Dor e inchaço após a cirurgia; Condições inflamatórias dolorosas em ginecologia, incluindo períodos menstruais; Infecções do ouvido, nariz e garganta.
Efeitos Colaterais	Epigastralgia, náusea, vômito, diarreia, dispepsia, cólicas abdominais, flatulência, diminuição do apetite e irritação local. Rara: gastrites, sangramento gastrintestinal, hematêmese, diarreia sanguinolenta, melena, úlcera gastrintestinal (com ou sem sangramento ou perfuração).
Riscos Ambientais	Potencialmente tóxico para o meio ambiente e não deve ser descartado na rede de esgotos, em coleções de água ou no solo.
Tempo de meia vida	8 dias.
Solubilidade	Largamente solúvel em metanol, solúvel em etanol, praticamente insolúvel em clorofórmio e ácido diluído, pouco solúvel em água (diclofenaco sódico).

Fonte: Inmetro - Ficha de informações de segurança de produtos químicos (2018).

Segundo Inmetro (2013), o diclofenaco não sofre biodegradação expressiva no meio ambiente. Se liberado na água, espera-se que o fármaco adsorva aos sólidos suspensos e aos sedimentos. A volatilização a partir da superfície das coleções de água não deve ser significativa, com base tanto no valor da constante de Henry ($4,7 \times 10^{-12}$ atm m³ mol⁻¹) quando no valor de pKa (4,15). A hidrólise não é um mecanismo significativo para a degradação ambiental, enquanto a fotólise direta é o processo principal de remoção, com um tempo de meia-vida estimado de 8 dias.

Perez e Barcelona (2008) realizaram a monitorização do DCF e seu metabólito 4'-hidroxi-diclofenaco (4'-OH-DCF) em amostras de esgoto não tratadas e tratadas, recolhidas a partir de águas residuais presentes na estação de tratamento de esgoto em Rubi, Espanha. As concentrações médias de DCF e 4'-OH-DCF nas amostras sem tratamento foram 0,349 e 0,237 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Depois do tratamento contínuo por lodo ativado (CAS) em paralelo com a tecnologia de biorreator de membrana (MBR) foram detectadas taxas de remoção de apenas 26% para diclofenaco e 56% para o seu metabólito 4'-OH-DCF. No entanto, cabe ressaltar que o diclofenaco, assim como os outros fármacos, são poluentes emergentes, logo ainda não possuem legislação em relação a quantidade de valor máximo permitido para lançamento em corpos d'água e presença em água potável, pois ainda não são estabelecidas as quantidades que afetam a saúde aquática e humana).

Na Europa, o DCF foi detectado na França (MOMPELAT et al., 2009), Alemanha (MOMPELAT et al., 2009) e Eslovénia (SANTOS et al., 2010) em concentrações que variaram entre 0,0025, 0,006 e 0,007 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. A Tabela 3, apresenta concentrações detectadas de DCF em amostras de águas de consumo humano, a nível mundial.

Tabela 3. Concentração de Diclofenaco nas águas de consumo humano a nível mundial.

País	Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Referências
Alemanha	0,006	(MOMPELAT et al., 2009)
Eslovénia	< 0,007	(SANTOS et al., 2010)
França	0,0025	(LÓPEZ-ROLDÁN et al., 2010)
EUA	0,00025	(SANTOS et al., 2010)

Fonte: Adaptado de FORTUNATO (2014).

No Brasil, Mizukawa (2016) realizou a quantificação de substâncias emergentes na região metropolitana de Curitiba, especialmente nas bacias do rio Atuba, Belém e Palmital. Essa região apresenta descargas de efluentes domésticos brutos e é utilizada para abastecimento humano. Foi possível detectar níveis inferiores de contaminação em regiões próximas a nascente e superiores na foz dos rios. Outros estudos de quantificação de DCF são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Ocorrência e concentração de Diclofenaco em amostras coletadas em diferentes localidades do Brasil.

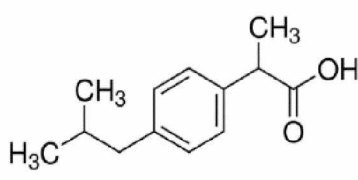
Localidade	Tipo de amostra	Concentração (µg/L)	Referência
Rio Atuba, Paraná	Águas superficiais	0,01-4,88	(MIZUKAWA, 2016)
Córrego do Veado/Limoeiro, Presidente Prudente, São Paulo	Águas superficiais	11000	(STELATO et al. 2016)
Curitiba, Paraná	Amostras de esgoto Efluente de Estações de Tratamento -período inverno	1,330	(COLAÇO, 2013)
Curitiba, Paraná	Amostras de esgoto Efluente de Estações de Tratamento - período verão	0,888	(COLAÇO, 2013)
Córrego da Onça, Três Lagoas, Mato Grosso do Sul	Águas Superficiais e amostras de efluentes em Estações de Tratamento de Esgoto	8250	(AMÉRICO, 2010)

Fonte: Adaptado de SILVA, 2017.

2.1.2 *Fármaco: Ibuprofeno (IBU)*

O IBU, cujas características físico-químicas são demonstradas na Tabela 5, é um medicamento Anti-inflamatório Não Esteroide, derivado do ácido propanoico. A principal forma de excreção deste fármaco é renal, aproximadamente 66%, enquanto cerca de 34% é excretado nas fezes (MAGIERA; GÜLMEZ, 2014). Esse medicamento é disponibilizado na forma de comprimidos (200, 300 e 600mg) e solução oral (50mg mL⁻¹) (BRASIL; 2010).

Tabela 5. Características físico-químicas do fármaco Ibuprofeno.

Composto	Ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)-propanóico
Nome comercial	Ibuprofeno, Alivium
Fórmula molecular	$C_{13}H_{18}O_2$
Massa molecular	206,27 g mol ⁻¹
pKa	4,15
Estrutura química	
Indicação	Febre e dores leves e moderadas, associadas a gripes e resfriados, dor de garganta, dor de cabeça, dor de dente, dor nas costas, cólicas menstruais, dores musculares e outras.
Efeitos Colaterais	Pele sarmento. Orelhas de soada. Gás e inchação. Diarreia, constipação, azia, virada de estômago. Vertigem, nervosismo. Visão borrada.
Riscos Ambientais	Nocividade aguda para organismos aquáticos. Não é esperada a inibição da atividade de degradação do lodo ativado, quando introduzido a baixas concentrações nas estações de tratamento biológico.
Tempo de meia vida	20 dias
Solubilidade	Praticamente insolúvel em água, livremente solúvel em acetona, metanol e cloreto de metileno. Dissolve-se em soluções diluídas de hidróxidos alcalinos e carbonatos.

Fonte: BASF - Ficha de informações de segurança de produto químico (2018).

Estudos visando a detecção de IBU em águas foram realizados por diversos autores (Tabela 6). Um exemplo é o estudo de BERETTA e colaboradores (2014), os quais coletaram 17 amostras na Baía de Todos-os-Santos e costa norte de Salvador - BA. Além de compreender a maior baía do Brasil, a região escolhida foi o principal destino para os setores de esgoto doméstico e hospitalar da cidade durante 450 anos. Desta forma, foi verificado a presença de IBU em 100% das amostras analisadas.

Tabela 6. Ocorrência e concentração de ibuprofeno em amostras coletadas em diferentes localidades do Brasil.

Localidade	Tipo de amostra	Concentração (µg/L)	Referência
Rio Atuba -Paraná	Águas superficiais	0,06-9,72	(MIZUKAWA, 2016)
Córrego do Veado/Limoeiro, Presidente Prudente, São Paulo	Águas superficiais	42000	(STELATO et al. 2016)
Baía de Todos-os-Santos e costa norte de Salvador, Bahia	Águas superficiais	14300	(BERETTA, 2014)
Rio Pirai, São Paulo	Águas superficiais	6480	(SOUSA et al. 2014)
Estações de Tratamento de Esgoto 1, Santa Maria Madalena, Rio de Janeiro	Amostras de Esgoto efluente de Estação de tratamento	926000	(GONÇALVES, 2012)

Fonte: adaptado de SILVA, 2017.

2.2 Legislação para a presença de fármacos em água e efluentes

O Brasil está entre os cinco maiores consumidores de medicamentos no mundo (ERBE, 2014). No entanto, com relação aos efluentes líquidos contaminados com fármacos e seus limites para disposição em corpos aquáticos, a legislação brasileira é ainda pouco restritiva, visto que não é listado nos mesmos valores máximos permitidos para concentração de fármacos. Ademais, a legislação vigente para água potável de consumo também não aborda valores máximos permitidos.

Na legislação brasileira, a qualidade dos recursos hídricos é geralmente definida pelo Ministério do Meio Ambiente por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Resolução CONAMA 357 de 2005 é responsável por estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, além de valores máximos para algumas substâncias orgânicas e inorgânicas, como por exemplo, o alumínio, cádmio, cromo, mercúrio, DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) e benzeno.

Os critérios de potabilidade da água, estipulados pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 (Antiga 2914 do Ministério da Saúde de 2011), não faz nenhuma referência aos limites permitidos para a presença de fármacos em água de consumo humano.

Já nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA (ou United States Environmental Protection Agency - USEPA em inglês) para garantir a proteção ambiental americana (USEPA, 2017), lançou uma lista de Candidatos a Contaminantes (Contaminant Candidate List - CCL) contendo substâncias não regulamentadas e que necessitam de estudos detalhados sobre seus potenciais efeitos na saúde e dos níveis nos quais elas possam ser encontradas na água potável.

2.3. Remoção de fármacos por adsorção em meio aquoso

As estações de tratamento de efluentes são projetadas com interesse na redução da carga de poluentes orgânicos, nutrientes e microrganismos patogênicos (RIVERA- UTRILLA, et al., 2013). Os processos biológicos, utilizados na maioria das ETEs pelo seu baixo custo, são métodos eficientes na remoção de matéria orgânica, mas não apresentam eficiência na eliminação de fármacos (KIMURA et al., 2007).

Sendo assim, a preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos e aos riscos de contaminação de águas de abastecimento público tem incentivado estudos com o objetivo de identificar esses resíduos micropoluentes, visando minimizar o descarte inadequado e desenvolver métodos eficientes para removê-los da água e efluentes. Destacando-se métodos como: Processos Oxidativos Avançados (POA), Separação por membranas e Adsorção. (RADJENOVIĆ et al., 2009).

2.3.1 Adsorção

A adsorção é um método de tratamento promissor, com diversas aplicações na remoção de contaminantes de água e efluentes. A eficiência da adsorção depende do tipo de adsorvente empregado e do contaminante envolvido. Resultados com alta remoção de poluentes podem ser observados mesmo em concentrações muito baixas de contaminantes. Algumas vantagens

desse processo estão relacionadas a sua simples operação, e também a não introdução de subprodutos à água (AHMED et al., 2015). Com a opção da utilização de materiais alternativos, o custo operacional decresce, tornando adsorção ainda mais chamativa.

O fenômeno de adsorção é uma operação de transferência de massa, onde sólidos podem concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando então a separação dos componentes desses fluidos. Ademais, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida do material, mais favorável será a adsorção, visto que componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa do material sólido. Por esse fato, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A substância que é adsorvida é chamada **adsorbato** e o material que adsorve, ou seja, remove as partículas poluentes, é o **adsorvente** (STUMM, 1996).

Sendo assim, a técnica de adsorção é um dos processos que vem sendo estudados para a remoção de micropoluentes como fármacos da água e efluentes. Além disso, apresenta fácil operação, baixo custo, possibilidade de uso de materiais alternativos e alta eficiência (RIVERA-UTRILLA et al., 2013, EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2010).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e/ou adsorção química (quimissorção). Sendo assim, estas duas classes podem ser diferenciadas pela força de interação, calor de adsorção, camadas formadas e reversibilidade da adsorção, conforme é apresentado na Tabela 7 (ATKINS; PAULA, 2012).

Tabela 7. Principais diferenças do processo de adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Ligações fracas: Forças de Van der Waalls	Ligações fortes: Covalentes
Não há transferências de elétrons entre adsorbato e adsorvente	Há um compartilhamento de elétrons para a formação de ligação química entre adsorbato e adsorvente
Inespecífica	Altamente específica
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Não localizada	Localizada
Rápida	Lenta
Reversível	Irreversível

Fonte: adaptado ATKINS; PAULA, 2012; FOGLER, 2002; NASCIMENTO, 2014.

A **adsorção física** vem como resultado de forças de interação entre moléculas do adsorvente e adsorbato. Esse processo ocorre devido forças de Van der Waals que atuam na superfície do adsorvente, sendo forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Portanto, por não haver alterações químicas na superfície do sólido e quebra de ligações, o processo de fisissorção caracteriza-se como rápido e reversível, o que torna o adsorvente passível de reutilização (RUTHVEN, 1984). Outra peculiaridade desse tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (multicamadas), ocorrendo em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada (GOMIDE et al., 1980).

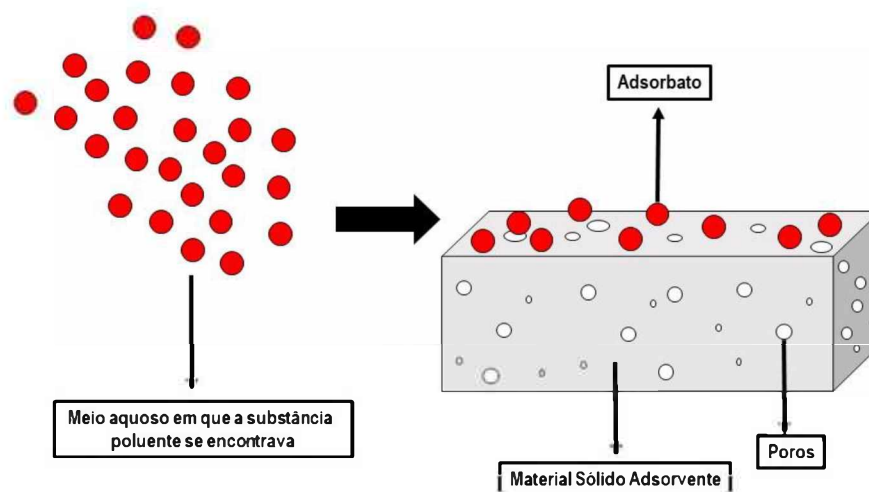
A **adsorção química** ocorre devido a interação química entre adsorbato e adsorvente, o que conduz a formação de um composto químico de superfície, ocorrendo o compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química (ATKINS; PAULA, 2012; NASCIMENTO et al., 2014). A adsorção química, na maioria das vezes, é irreversível, uma vez que seu calor de adsorção é alto, sendo necessária uma significativa quantidade de energia para retirar solutos quimicamente adsorvidos. Ademais, a quimissorção é específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato, ou seja, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo, e por esse fato é dita localizada, com formação de monocamadas (ATKINS; PAULA, 2012).

Independentemente do tipo de adsorção, existem alguns parâmetros que influenciam na capacidade de adsorção e em sua cinética, tais como: (a) as características do adsorvente, como área superficial, porosidade, pH do ponto de carga zero grupos funcionais presentes na superfície e volume específico; (b) natureza do adsorbato, como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade; (c) Condições operacionais: temperatura, pH, tempo de contato, agitação, dentre outros (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

2.3.2 Argilas como materiais adsorventes

Os adsorventes são sólidos muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido à sua elevada área superficial (THUROW, 2015). A Figura 3 mostra esquematicamente o fenômeno da adsorção superficial.

Figura 3. Representação esquemática do fenômeno adsorção na superfície de um material adsorvente poroso.



Fonte: adaptado de SANTOS et al, 2015.

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, o qual tem sido considerado como a metodologia mais eficiente para a remoção de poluentes orgânicos, o que levou a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos a estabelecer este método como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de diversos compostos (SOTELO et al., 2011). Entretanto, devido a seu elevado custo e necessidade de regeneração, outros materiais vêm sendo estudados e

utilizados como substitutos. Entre os adsorventes pesquisados em substituição ao carvão ativado estão: pirita, argilas, sabugo de milho, casca de cevada, casca de arroz, bagaço de laranja, ente outros (GUPTA; SUHAS, 2009).

A aplicação das argilas como material adsorvente é possível devido a sua alta capacidade de troca catiônica, grande estabilidade química e mecânica, abundância e baixo custo, quando comparada ao carvão ativado comercial (PARK et al., 2013). Salihi (2014) estudou a adsorção dos fármacos prometazina (PM), triflupromazina (TFP), trimetoprima (TM), carbamazepina (CM) e ibuprofeno (IBU) por uma argila bentonita na presença de dois surfactantes (dodecilsulfato de sódio e brometo dodeciltrimetil amônio). As capacidades adsorptivas observadas em 17 °C foram: PM (138,70 mg g⁻¹); TFP (134,77 mg g⁻¹); TM (106,27 mg g⁻¹); CM (134,23 mg g⁻¹); IBU (53,16 mg g⁻¹).

Nesse sentido, vem sendo crescente, nos últimos anos, a busca por materiais alternativos de baixo custo para a remoção de poluentes ambientais. As argilas do tipo aniônicas, como os Hidróxidos Duplos Lamelares surgem como uma alternativa de adsorventes, em razão do fato de sua síntese ser relativamente simples e por apresentarem uma elevada área superficial, tornando-se um material com propriedades promissoras para essa aplicação.

A área superficial dos Hidróxidos Duplos Lamelares é relatada na literatura, geralmente, variando em uma faixa de 20 a 100 m² g⁻¹, como: 64,70 m² g⁻¹ para HDL[Co-Mo-CO₃] (MOSTAFA, et al.,2016); 24,74 HDL [Mg-Al-CO₃] (LI et al., 2016). Ademais, devido ao preenchimento do domínio interlamelar por ânions e moléculas de água a área interna não fica disponível (CREPALDI, 2000).

2.4 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

As argilas são habitualmente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, os quais quando umedecidos com água, apresentam plasticidade (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Ademais, o termo *argilas* concerne às partículas do solo com diâmetro inferior a 2 µm, como: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Ademais, algumas argilas, apresentam-se na forma de lamelas, as quais são estruturadas por lamelas empilhadas formadas pela conformação de dois tipos de

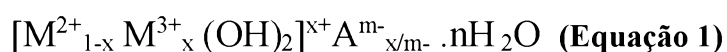
folhas cristalinas, com estrutura octaédrica e/ou tetraédrica com espessura de aproximadamente 1nm (TEIXEIRA-NETO, 2009).

É importante distinguir o termo “**argilas aniônicas**” de “**argilas catiônicas**”, visto que a primeira denominação se refere a compostos que contém ânions intercalados nos espaços interlamelares, como a hidrotalcita e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Já o segundo refere-se a materiais que possuem espaços interlamelares ocupados por cátions, como os aluminossilicatos (NEUMANN et al., 2000; COELHO, SANTOS; SANTOS, 2007).

Nesse contexto, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) se destacam por possuírem estrutura semelhante as das argilas aniônicas que pode ser obtida naturalmente ou sinteticamente por meio de procedimentos laboratoriais. Sendo que, os HDL sintéticos foram preparados pela primeira vez por Feitknecht (1993) por meio da precipitação utilizando soluções aquosas contendo cátions metálicos controladas por uma base. Ademais, os compostos lamelares formam uma classe especial de argilas, as quais são formadas por placas inorgânicas obtidas pelo empilhamento de unidades bidimensionais (2D) chamadas de lamelas, que são ligadas entre si por de forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009). A área onde ocorre o predomínio das interações fracas entre as lamelas é denominada espaço interlamelar, local que ocorre a neutralização dos cátions presentes nas lamelas dos HDL (CUNHA et al., 2011). Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam introduzidas neste espaço interlamelar, por intermédio da intercalação de ânions solvatados (ARIZAGA, et al., 2008).

2.4.1 Estrutura dos HDL

O termo “Hidróxido Duplo Lamelar (HDL)” foi utilizado por se referir a características estruturais, na forma de lamelas, salientando a presença de dois cátions metálicos na camada destes materiais e são representados pela formula geral a seguir (Equação 1), a qual descreve a composição química desses compostos (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

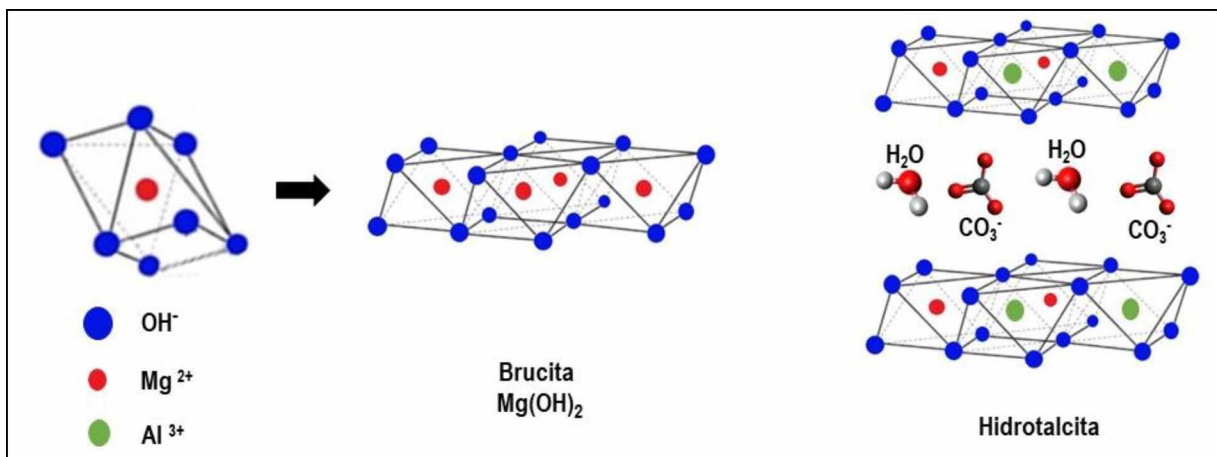


Onde: M^{2+} (cátion metálico divalente), M^{3+} (cátion metálico trivalente), A^{m-} (ânion de compensação, ânion carbonato é o mais comum), m^- (carga do ânion) e $X = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$

sendo X a razão Molar (CREPALDI, 1998).

Os HDL apresentam uma estrutura similar a hidrotalcita, uma argila aniônica natural, que contém ânions carbonato (CO_3^-) intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) (CUNHA et. al, 2010). As lamelas desses compostos são semelhantes ao mineral Brucita, o qual possui a fórmula mínima $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em que os cátions, neste caso o magnésio, estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices, demonstrado na Figura 4 (CARDOSO, 2005).

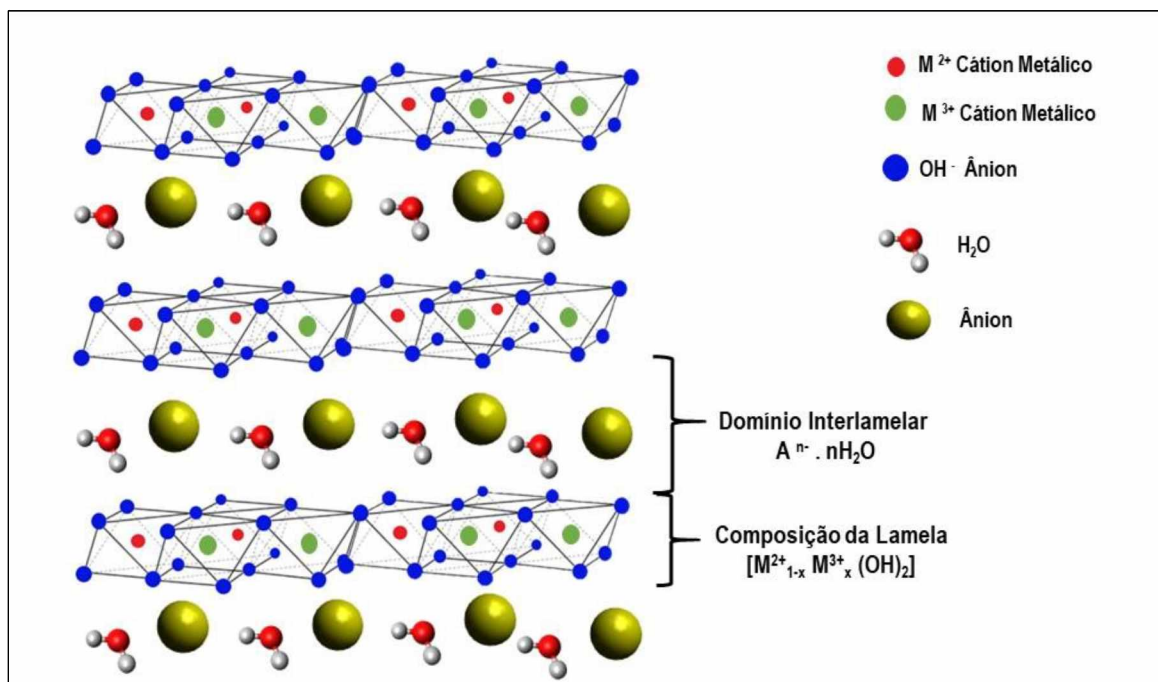
Figura 4. Estrutura esquemática do mineral Brucita e da Hidrotalcita.



Fonte: Adaptado de CARDOSO, 2005.

Os octaedros que formam as lamelas dos HDL se ligam pelas arestas formando camadas planas e neutras, mantidas unidas por ligações de hidrogênio. Porém, quando cátions bivalentes são substituídos por cátions trivalentes, esta estrutura passa a apresentar uma carga residual positiva, a qual é eletroneutralizada pelos ânions solvatados, proporcionando assim o empilhamento das camadas e dando estabilidade química às estruturas da hidrotalcita e dos HDL, como apresentado na Figura 5(CUNHA, 2010; BENÍCIO et. al, 2015).

Figura 5. Representação esquemática da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.



Fonte: Adaptado CUNHA, 2010.

Ademais, nos HDL estão presentes cátions metálicos que apresentem coordenação octaédrica, o que define o raio iônico a valores entre 0,50 e 0,74Å. Sendo nesse trabalho utilizado os metais bivalentes Co^{2+} e Zn^{2+} , os quais possuem raio iônico 0,73 e 0,74Å, já o metal trivalente utilizado foi o Al^{3+} , o qual possui raio iônico de 0,50Å, atendendo ao critério para organização octaédrica. A Tabela 8 apresenta o valor do raio iônico de alguns cátions. Os cátions com raios maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico poderá ser instável (CAVANI et al., 1992).

Tabela 8. Raio iônico de alguns cátions M^{2+} e M^{3+} / [Å]

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M^{2+}/ Å	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M^{3+}/ Å	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: adaptada de CAVANI et al., 1992.

A partir do tamanho, orientação e força de ligação entre os ânions e grupos hidroxilas de camada lamelar, o espaçamento basal representado por “d(003)”, é formado, podendo ocorrer variações de acordo com o ânion intercalado (CAVANI et al., 1992). A Tabela 9 apresenta esses espaçamentos, calculados a partir do primeiro espaçamento basal para diferentes ânions inorgânicos. Sendo nesse trabalho utilizado o ânion NO_3^- , o qual apresenta espaçamento basal correspondente a 8,79 Å.

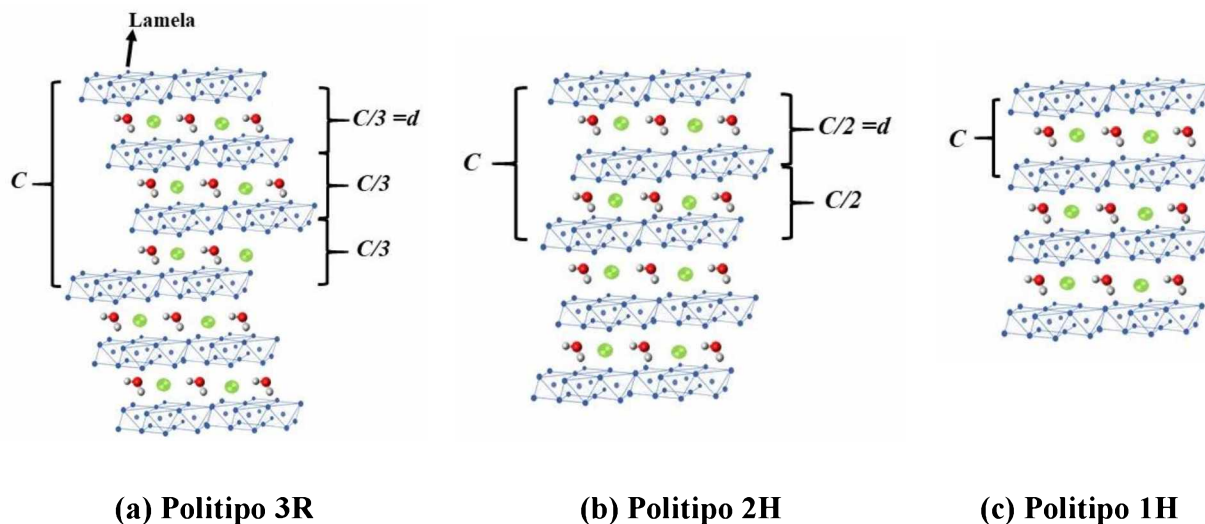
Tabela 9. Valores de espaçamento basal d(003) para HDL contendo diferentes ânions interlamelares.

Ânion	OH^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
d(003) / Å	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

Fonte: Adaptado de Cavani et al. 1992.

Os HDL podem ser orientados por dois tipos de simetria ou sistemas cristalinos, que diferem em relação a sequência de empilhamento das lamelas. O autor AMINOFF (1930), relata sobre a **simetria romboédrica** (grupo espacial denominado 3Rm) e a **simetria hexagonal** (grupo espacial denominado P6mmc). Na estrutura romboédrica o parâmetro de rede da célula unitária \underline{C} da célula unitária corresponde a três camadas subsequentes, ou seja, três vezes o espaçamento basal \underline{d} , pertencendo ao politipo 3R, como a hidrotalcita. Já na estrutura hexagonal o parâmetro \underline{C} corresponde à distância entre duas camadas sucessivas, sendo duas vezes o espaçamento basal \underline{d} , pertencendo ao grupo espacial de politipo 2H. A terceira forma de empilhamento é rara e ocorre devido à alta hidratação do HDL, designada como politipo 1H, possuindo o parâmetro \underline{c} igual à distância entre duas lamelas consecutivas (SILVÉRIO,2009). A representação dos sistemas cristalinos dos HDL está apresentada na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática das estruturas possíveis dos HDL: (a) Politipo 3R, (b) Politipo 2H e (c) Politipo 1H.



Fonte: Adaptada SILVÉRIO, 2009.

Alguns exemplos de argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados estão presentes na Tabela 10 (CREPALDI, 2000).

Tabela 10. Exemplos de algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.

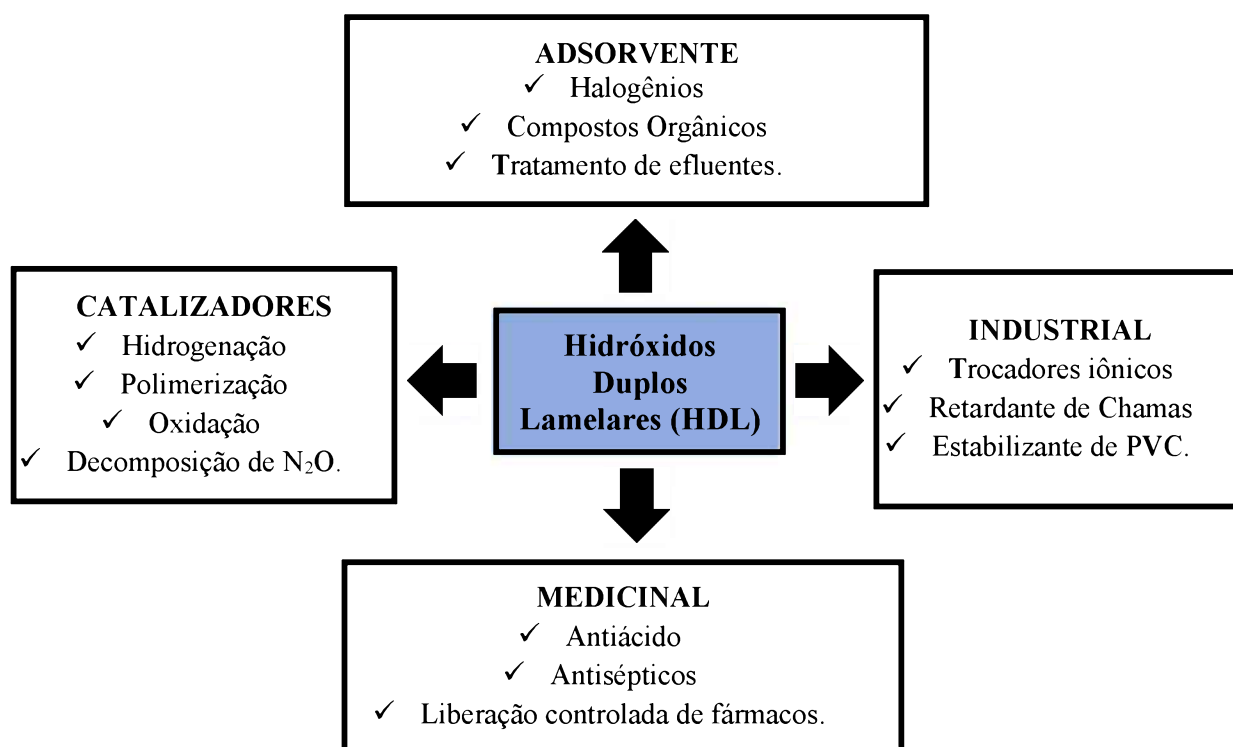
Composição			Grupo Espacial/ Nome do mineral	
M^{2+}	M^{3+}	A^{m-}	Romboédrico (3R, R3m)	Hexagonal (2H, P63mmc)
Mg	Al	CO_3^{2-}	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO_3^{2-}	Estictita	Barbetonita
Ca	Al	OH^-	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO_3^{2-}	-	Tacovita

Fonte: Adaptado de CREPALDI, 2000.

2.4.2 Aplicações dos HDL

A possibilidade de sintetizar uma alta diversidade de HDL em decorrência dos vários tipos de cátions existentes, variação da proporção entre eles e da substituição do ânion intercalado possibilita uma vasta área de pesquisa para este material. Nesse contexto, esses compostos apresentam diversas aplicações (Figura 7), as quais dependem do seu sistema, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Alguns campos de aplicação para HDL e seus produtos de decomposição térmica são apresentados na (CAVANI, 1992).

Figura 7. Representação esquemática da aplicação dos HDL.



Fonte: Adaptado de CAVANI, 1992.

Existem diversos estudos que relatam o uso dos HDL no tratamento de águas contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, corantes sintéticos, metais pesados, surfactantes, dentre outros. Ademais, a remoção de contaminantes por HDL é considerada uma alternativa econômica e tem sido estudada, visando a remoção de íons em efluentes industriais e controle da poluição hídrica.

Os HDL podem apresentar aplicações tecnológicas e ambientais, de acordo com suas propriedades, como: composição, cristalinidade, estabilidade térmica, dentre outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações destaca-se o uso como adsorvente de fármacos (BOUKHALFA; BOUTAHALA, 2015), metais (YANG et al., 2017) pesticidas (CHAPARADZA et al., 2011) e corantes (TEIXEIRA, 2011). Estes hidróxidos apresentam área superficial relativamente elevada e são de fácil obtenção, sendo utilizados reagentes de baixo custo e em alguns casos de menor toxicidade, o que torna viável a sua utilização como adsorventes.

2.5 Avaliação do Processo Adsorativo

2.5.1 Tempo de contato e modelos cinéticos

Apesar da adsorção ser considerada uma tecnologia promissora para o controle ambiental, ainda são necessários estudos para avaliar o funcionamento dos mecanismos em cada caso (SHAHBEIG et al., 2013). A cinética explica quão rápida é a taxa de adsorção, sendo um parâmetro importante para a implementação da metodologia de adsorção, descrevendo a quantidade de soluto removida de uma solução com o decorrer do tempo (YU et al., 2016, MORENO-CASTILLA, 2004).

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorbato (em contato com a superfície do adsorvente) está em equilíbrio com a quantidade de adsorbato livre na solução, isto é, quando não ocorre mais a transferência de massa no meio (KINNIBURGH, 1986). Sendo assim, para a obtenção dos valores de capacidade de adsorção (q), é realizado um balanço de massa, em que a quantidade de adsorbato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removido da solução, ou, em termos matemáticos (Equação 2) (KINNIBURGH, 1986).

$$q = \frac{V^* (C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

q = capacidade de adsorção;

C₀ = concentração inicial do adsorbato;

Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio;

V = volume da solução; m: massa do adsorvente.

Para explicar a cinética de adsorção existem diversos modelos na literatura, os quais avaliam o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo em particular. No entanto, os mais usuais e utilizados nessa pesquisa são os ajustes de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

2.5.1.1 Cinética de pseudoprimeira ordem

A cinética de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren, esta é aplicável apenas em estágios iniciais de adsorção, pois a equação não se ajusta bem à toda faixa de tempo de contato (QUI, 2009). Representada pela Equação 3 na forma não linear e pela Equação 4 na forma linearizada (LAGERGREN, 1898). O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de **Ln (qe- qt) versus t**.

$$q = qe (1 - e^{-t*k_1}) \quad \text{(Equação 3)}$$

$$\text{Ln}(qe - qt) = \text{Ln } qe - k_1 * t \quad \text{(Equação 4)}$$

Sendo:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

qe e qt: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g^{-1});

t: tempo (min).

2.5.1.2. Cinética de pseudosegunda ordem

Contrariamente ao modelo anterior, a cinética de pseudoprimeira ordem prediz o comportamento sobre toda a faixa de estudo, isto é, durante todo o tempo do estudo, indicando que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada. Este modelo é fundamentado na adsorção de equilíbrio, sendo expresso pela Equação 5 na forma não linear e pela Equação 6 na forma linearizada (QUI, 2009). Os valores de qe e K_2 podem ser obtidos

através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

$$q = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_t} + k_2 * t \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo:

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Mandal e Mayadevi (2007), os quais aplicaram HDL [Zn-Al-Cl] calcinado para adsorção de íons fluoreto (F^-) em diferentes concentrações (5 e 19 mg L^{-1}) à temperatura de 25 °C. A cinética de adsorção seguiu um modelo de pseudosegunda ordem, apresentando a constante de taxa de adsorção (k_2) igual a 0,35 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ e quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (q_e) a 1,11 mg g^{-1} , para a concentração inicial de 5 mg L^{-1} de F^- . Já para a concentração inicial de 19,2 mg L^{-1} de F^- , os valores obtidos foram de 0,08 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ e 3,41 mg g^{-1} . Ademais, os dados de equilíbrio experimental ajustados pela isoterma de Langmuir apresentam capacidade máxima ($q_{\text{máx}}$) de adsorção de 4,14 mg g^{-1} , estando esse valor coerente com a capacidade de adsorção do equilíbrio experimental de 4,16 mg g^{-1} , sugerindo a formação de uma monocamada.

Teixeira (2011), aplicou o HDL [Mg-Al- CO_3] calcinado na adsorção de dois corantes: Amarelo Remazol GR 110 e Amarelo Remazol Ouro RNL. No estudo, foi determinado o equilíbrio próximo a 8 horas com ajuste ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e isoterma de adsorção de Langmuir. Foram encontrados valores de capacidade máxima de adsorção iguais a 106 e 675 mg g^{-1} para os corantes Amarelo Remazol GR110 e Amarelo Remazol Ouro RNL, respectivamente; ambos a 25°C e pH 7.

2.5.2 Modelos de Isotermas de adsorção

A concentração de material adsorvente é importante, pois determina capacidade total de adsorção do sistema (BULUT; AYDIN, 2006). Usualmente, quanto mais superfície disponível existir no meio, maior será a capacidade de adsorção pelo aumento da disponibilidade de sítios

ativos. Por outro lado, o excesso de material adsorvente poderá acarretar a aglomeração das partículas sólidas, levando a diminuição da quantidade adsorvida (KANNAN; SUNDARAM, 2001). Este efeito está relacionado a sobreposição dos sítios ativos, dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas que podem migrar de uma superfície a outra (DUTTA et al., 2015, RAPOSO; LA RUBIA, DE; BORJA, 2009).

As isotermas de adsorção são comumente utilizadas para representar a quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio. O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. O equilíbrio ocorre quando a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permanece constante. Para relacionar a concentração do adsorvato na interface com a concentração de equilíbrio na fase fluida a uma temperatura fixa, quando o sistema se encontra em equilíbrio, é utilizada a isoterma de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Grande parte dos trabalhos apresentados na literatura utiliza as equações das isotermas em sua forma linearizada para obter parâmetros de adsorção (SILVEIRA et al., 2002; SILVEIRA e ALLEONI, 2003). As equações que descrevem o comportamento do adsorbato durante o processo de adsorção podem ser avaliadas com o auxílio de modelos matemáticos. Nesse trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para obtenção de parâmetros do processo.

2.5.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais tradicionais e considera que à medida que as moléculas são adsorvidas ocorre uma distribuição uniforme formando uma monocamada que cobre a totalidade da superfície. Este modelo desconsidera as interações entre o adsorvato, pressupondo que os sítios ativos possuem a mesma energia, e que uma vez ocupado tornam-se inativos. Assim, a capacidade de adsorção mostra ser finita (SHAHBEIG et al., 2013).

O método assume que a adsorção ocorre em monocamada, tendo sua energia distribuída homogeneamente e as moléculas adsorvidas de forma uniforme. Esta isoterma se fundamenta na hipótese de que as moléculas adsorvem sobre sítios definidos, cada um pode ser ocupado por apenas uma molécula, a energia de adsorção de cada sítio é igual e cada um pode ser

ocupado por apenas uma molécula, sendo que a energia de adsorção de cada sítio é igual e não há interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (LANGMUIR I, 1916).

Para representar a isoterma de Langmuir na forma não linear utiliza-se a Equação 7. No entanto, essa equação é frequentemente rearranjada para outras formas lineares, visando determinar os valores da constante de k_L e (q_{max}) capacidade máxima de adsorção (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010). Portanto, com a construção do gráfico (C_e/Q_e) versus C_e será possível produzir uma linha reta. A constante k_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{k_L * q_{max} * C_e}{1 + k_L * C_e} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} * C_e + \frac{1}{k_L * q_{max}} \quad \text{(Equação 8)}$$

Sendo:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$);

k_L : constante de interação adsorvato/adsorvente ($L\ mg^{-1}$);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

No estudo realizado por Boukhalifa e Boutahala (2016), foi sintetizado o HDL [Zn-Al- CO_3] calcinado e aplicado na adsorção de diclofenaco de sódio sob as operações de um reator em batelada. O modelo da isoterma de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais, obtendo q_{max} igual a $737,02\ mg\ g^{-1}$ e k_L de $0,0141\ mgL^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,99. Ademais, os parâmetros obtidos revelaram que a adsorção aumentou com o aumento da concentração de diclofenaco de sódio em solução, enquanto o pH da solução não teve um efeito significativo na remoção do poluente.

Asiab e colaboradores (2017), realizaram a síntese de seis sistemas de HDL, todos contendo camadas de Ni-Cr com diferentes intercalações de ânions, incluindo difenilamina-4-sulfonato

(DPA), dodecil sulfonato (DS), pentansulfonato (PS), tereftalato (TA), fumarato (FA) e 2-hidrogenofosfato de etilhexila (EHP). Os materiais sintetizados foram aplicados na remoção de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} de amostras em água. Em todos os casos, o HDL [Ci-Cr-DPA] apresentou maior eficiência de adsorção em relação aos outros sistemas de HDL estudados, de modo que as capacidades máximas de adsorção obtidas pela Isoterma de Langmuir para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} foram de 479, 282, 242 e 258 mg g^{-1} , respectivamente. Sendo então, o HDL [Ci-Cr-DPA] selecionado como adsorvente adequado para a remoção de íons de metais pesados em meio aquoso.

2.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich estabelece uma relação entre a quantidade de material que foi adsorvido e a concentração deste na solução. Sendo possível interpretar a equação de Freundlich em termos de adsorção em uma superfície energeticamente heterogênea ou assumindo que o processo resulta na formação de multicamadas. Este modelo permite a adsorção em multicamadas (ASNIN; FEDOROV; CHEKRYSHKIR, 2000). Para representar a isoterma de Freundlich é utilizada a Equação 9 em sua forma não linear, a qual pode ser expressa na forma linearizada pela Equação 10.

$$q = k_f * C_{eq}^{1/n} \text{ (Equação 9)}$$

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(k_f) + \frac{1}{n} * \text{Log}(C_e) \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

n : constante relacionada a intensidade da adsorção (adimensional);

k_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir da regressão linear, plota-se um gráfico de **Log C_e versus log q_e** o qual fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\text{log}k_f$ (FEBRIANTO, et al., 2009). Sendo que, a constante n relaciona-se com a intensidade de

adsorção, estando o seu valor na faixa $2 < n < 10$, indica que a adsorção é favorável. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

Wang e colaboradores (2014), utilizaram HDL [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] como adsorventes de Cr (VI) em experimentos por batelada. Os resultados revelaram que a adsorção ocorreu de maneira rápida nos primeiros 60 min, no entanto, se tornou mais lenta com a passagem do tempo atingindo o equilíbrio em cerca de 2,5 horas. A amostra em contato com HDL [Zn-Al-NO₃] demonstrou maior taxa de absorção de Cr (VI) com melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem, demonstrando 23,76 mg g⁻¹ de capacidade de adsorção e k_2 igual a 0,004 g mg⁻¹ min⁻¹. Ademais, a isoterma do processo foi melhor ajustada ao modelo de Freundlich, com k_f igual a 1,71 mg^{-1/n} g⁻¹ L^{1/n} e n igual a 1,71 indicando que a adsorção é favorável com capacidade moderada, ocorrendo interação entre o adsorbato e o adsorvente.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi a investigação da eficiência da remoção do poluente Diclofenaco (DCF) em solução aquosa pelo HDL[Co-Al-NO₃] e do poluente Ibuprofeno (IBU) pelo HDL[Zn-Al-NO₃] utilizando a técnica de adsorção.

3.2. Objetivos Específicos

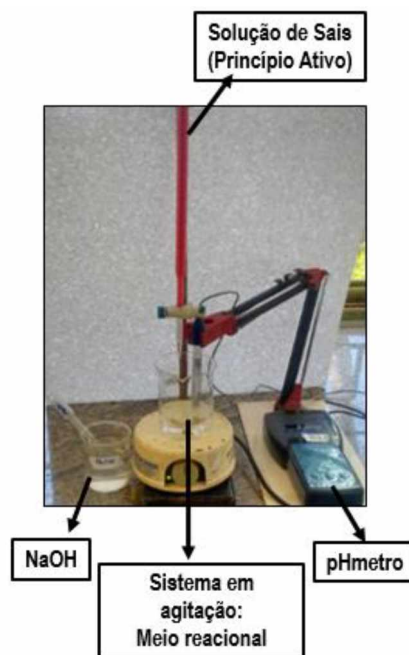
- Síntese dos HDL de [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] pelo método de Co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$;
- Caracterização dos HDL de [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] por: Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF);
- Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos HDL sintetizados;
- Avaliação da capacidade adsortiva dos fármacos pelos HDL de [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃];
- Avaliação do tempo de contato entre adsorventes e adsorbatos e modelagem matemática da cinética de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem;
- Caracterização do tipo de adsorção existente entre os adsorventes e os adsorbatos em solução aquosa a partir dos modelos de isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Sínteses dos Hidróxidos Duplos Lamelares pelo método de co-precipitação a pH Constante $8 \pm 0,5$

O HDL[Co-Al-NO₃] foi sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante ($8,0 \pm 0,5$). Para isso, foi preparada uma solução de 500 mL contendo nitrato de cobalto hexaidratado - Co(NO₃)₂.6H₂O e nitrato de alumínio nona-hidratada - Al(NO₃)₃.9H₂O, com proporção de 2:1 para os metais Co²⁺ e Al³⁺. Para o HDL[Zn-Al-NO₃] preparado pelo mesmo método, elaborou-se 500 mL de solução contendo nitrato de zinco hexaidratado - Zn(NO₃)₂.6H₂O e nitrato de alumínio nona-hidratada - Al(NO₃)₃.9H₂O, com proporção de 2:1 para os metais Zn²⁺ e Al³⁺. O aparato experimental da síntese do HDL por Co-precipitação pode ser observado na Figura 8.

Figura 8. Vidrarias utilizadas na síntese do HDL por Co-precipitação (pH constante).



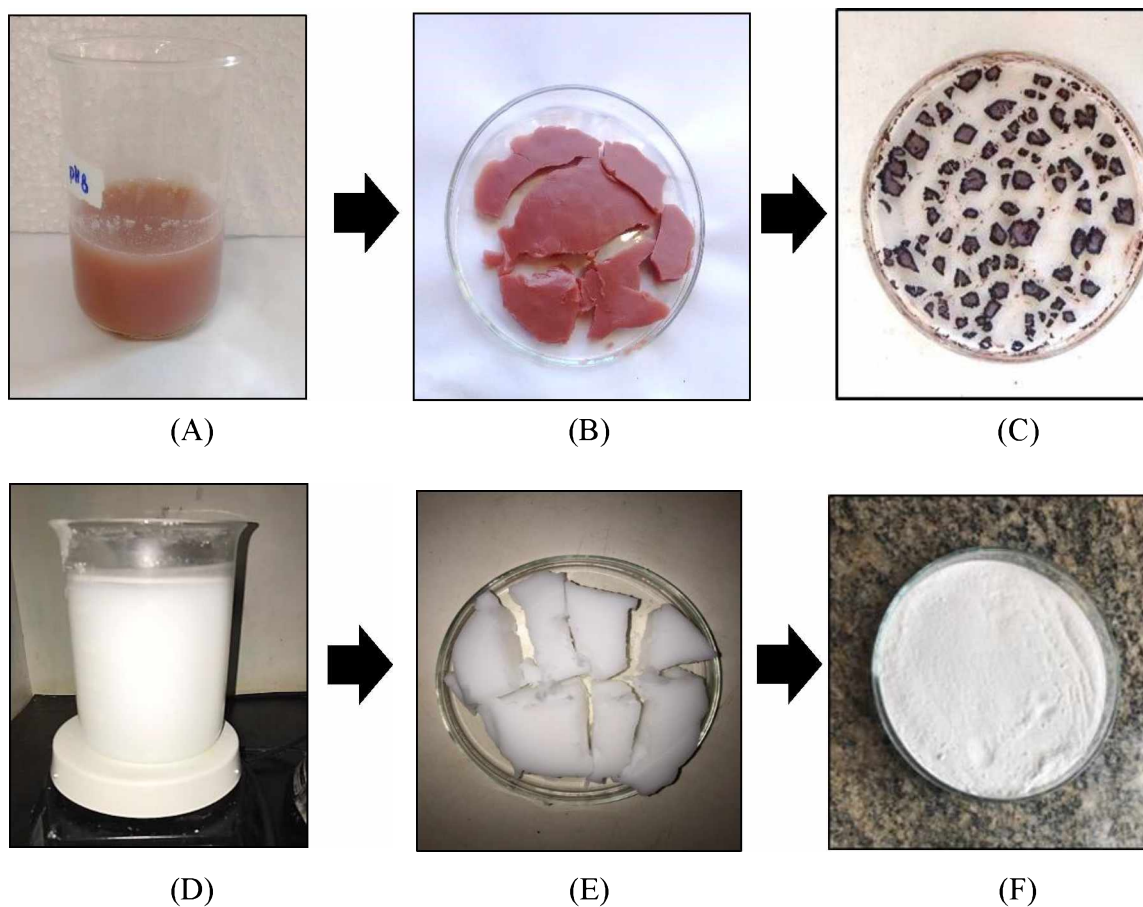
Fonte: A autora (2018).

Em seguida, o mesmo procedimento foi realizado para ambas as soluções de sais. A precipitação do material para formação do HDL foi realizada com a adição de uma solução de NaOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a qual também foi usada com a finalidade de controlar o pH do meio

reacional a $8 \pm 0,5$. O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente (23 ± 1 °C) durante todo o tempo de síntese. A solução final foi mantida em agitação por cerca de 24 h, e o precipitado obtido foi filtrado, seco a 60 °C por 48 h e macerado. O material final foi peneirado em equipamento de análise granulométrica em malha Tyler/Mesh 115 de forma a padronizar o tamanho de partícula (diâmetro de 125 nm).

O meio reacional de síntese do HDL após a Co-precipitação, o sólido obtido após filtração e os pós-resultantes da síntese após a secagem e separação granulométrica podem ser observados na Figura 9 (A), (B), (C) e (D).

Figura 9. (A) meio reacional de síntese do HDL [Co-Al-NO₃] por Co-precipitação à pH constante $8 \pm 0,5$; (B) HDL[Co-Al-NO₃] filtrado; (C) [Co-Al-NO₃] seco; (D) meio reacional de síntese do HDL [Zn-Al-NO₃] por Co-precipitação à pH constante $8 \pm 0,5$; (E) HDL[Zn -Al-NO₃] filtrado; (F) [Zn -Al-NO₃] seco após separação granulométrica (partículas com diâmetro de 125 nm).



Fonte: A autora (2018).

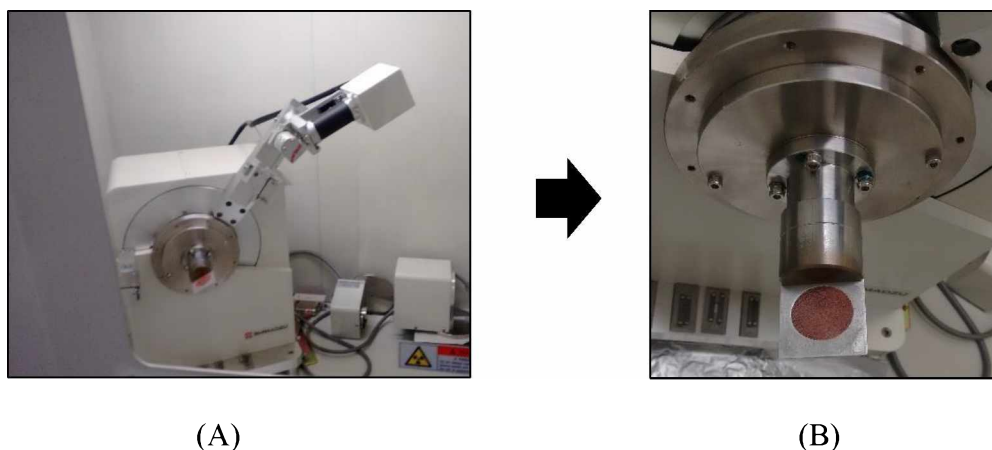
4.2. Caracterizações físico-químicas dos materiais sintetizados

Para caracterização dos HDL [Co-Al-NO₃] e HDL[Zn-Al-NO₃] e determinação de suas propriedades, foram necessárias técnicas de análises, as quais estão descritas a seguir.

4.2.1. Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) possibilitaram a caracterização estrutural dos materiais. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD6000 (Figura 10), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na faixa de valores de 5 a 70° , com velocidade de passo igual a $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. As amostras foram preparadas a partir do estado sólido em pó, prensando-o com placa de vidro no porta amostra de alumínio.

Figura 10. A) Equipamento de DRX - Shimadzu XRD6000 localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU); B) Amostra de HDL, acoplada à porta amostra de alumínio para realização da análise de DRX.



Fonte: A autora (2018).

4.2.2. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

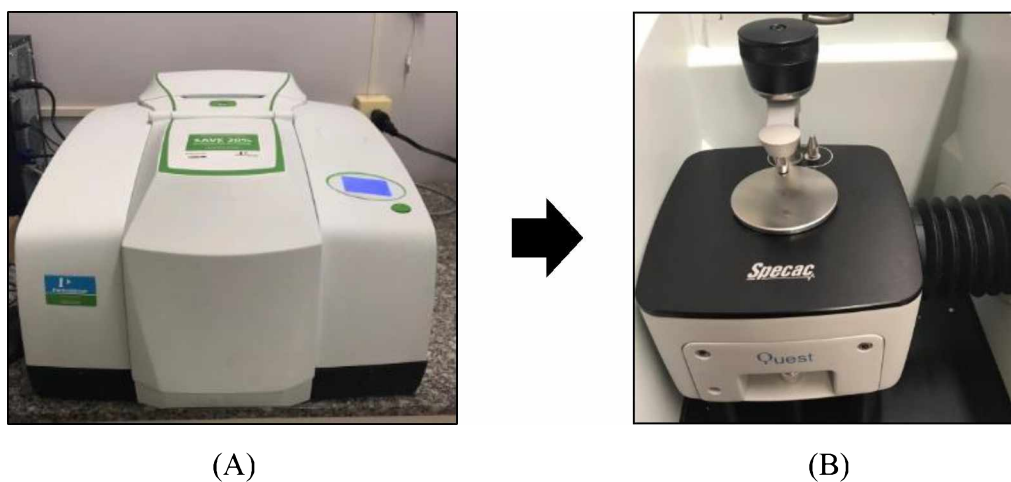
As imagens de MEV foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 Kv, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU). As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro

com espessura 7 nm, utilizando um Sputter Coater, SCD modelo 50, foi aplicada sobre as amostras antes das medidas. Foram realizadas ampliações de 5000 e 25000 vezes.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 500 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

Figura 11. A) FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-UFU); B) Amostra de HDL, acoplada ao porta amostra de alumínio para realização da análise de FT-IR.



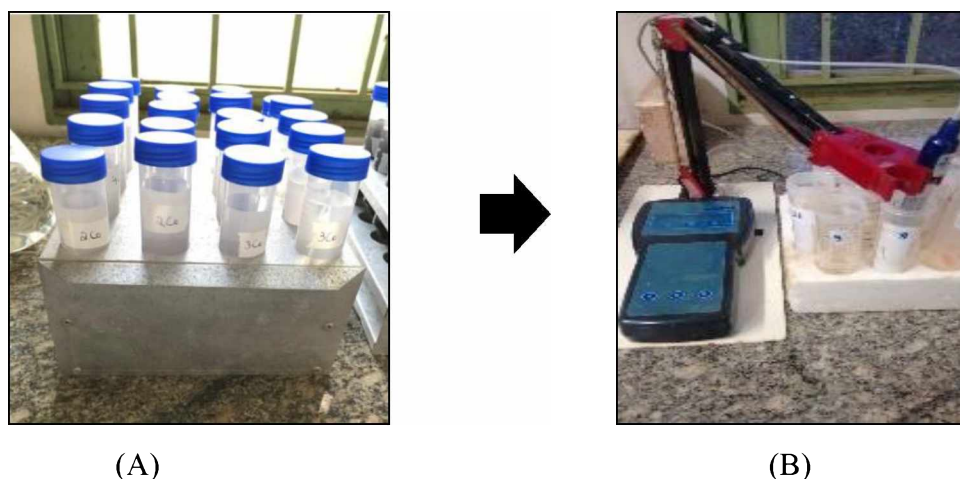
Fonte: A autora (2018).

4.2.4. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do HDL

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ de cada adsorvente foi descrita por Regalbuto e Robles (2004), sendo denominada “experimento dos 11 pontos”. Para o ensaio foram adicionados 20,00 mg de adsorvente em alíquotas de 50,00 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0). Após 24 horas de equilíbrio sob agitação, foi medido os pH finais das

soluções. O ajuste de pH foi realizado por meio da adição de soluções de HCl ou NaOH 0,50 mol L⁻¹. O pH_{PCZ} foi definido pela derivada da curva construída (pH inicial x pH final), sendo caracterizada pelo valor de pH do meio para qual a carga superficial se anula; para um valor de pH menor que o PCZ a carga é positiva, e para um valor de pH maior que o PCZ, é negativo.

Figura 12. A) soluções com diferentes pH com adição dos HDL; B) medição do pH final das soluções após 24 horas.



Fonte: A autora (2018).

4.4 Preparo dos Adsorbatos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)

Para todos os testes de adsorção, foram preparadas soluções de DCF e IBU em água destilada, visando ter interferência com outros poluentes a priori, simulando uma água contaminada com apenas com os fármacos Diclofenaco e Ibuprofeno. Para o preparo das soluções de DCF utilizou-se padrões da marca Sigma-Aldrich®, com sal dediclofenacosódico (99,9 % de pureza). Já o Ibuprofeno medicamento (98% de pureza) foi comprado em farmácia popular e sua forma física é um líquido viscoso de coloração branca. As soluções aquosas para este reagente foram preparadas a uma temperatura de 80°C a fim de se dissolver o líquido em água destilada. Sendo que, a solução preparada na concentração inicial, como solução estoque foi de 40 mg L⁻¹.

4.4.1. Quantificação dos fármacos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)

A determinação da concentração dos fármacos foi efetuada por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (\AA) de 275 nm para Diclofenaco em equipamento UV-Vis (Hewlett Packard 8453) e 221nm para Ibuprofeno em UV-Vis (Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC).

Para a curva de calibração do DCF preparou-se soluções com variação de concentração entre 10 a 320 mg L^{-1} de DCF em água destilada e para o IBU concentrações entre 5 a 20 mg L^{-1} . Ressalta-se que a diferença entre as concentrações utilizadas para dois fármacos está relacionada a mudança de equipamento de quantificação (UV-vis), sendo necessário a realização dos primeiros testes com concentrações menores para o IBU. Logo, visando maior confiabilidade dos resultados de absorbâncias detectados no espectrofotômetro, optou-se por realizar os experimentos com concentrações inferiores as trabalhadas com o DCF.

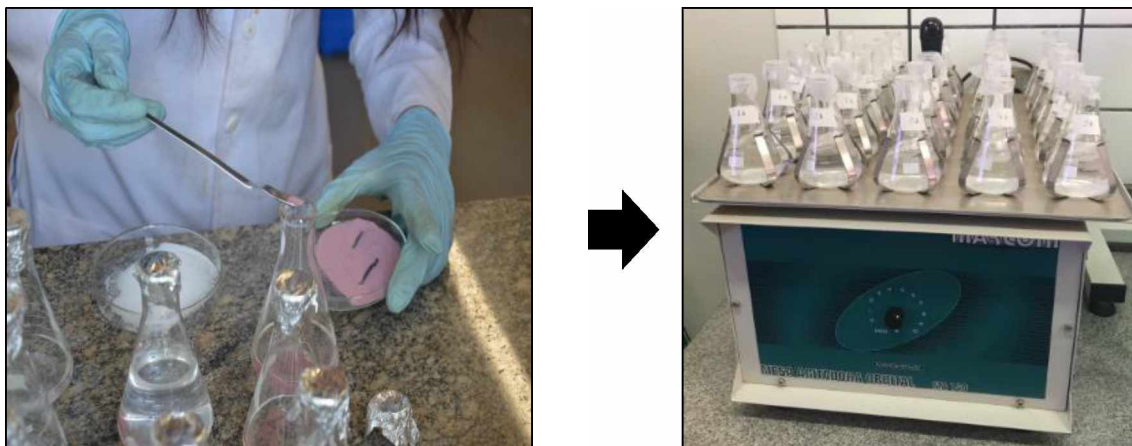
Em seguida, foi realizada a medição da absorbância para cada amostra preparada e traçou-se o gráfico de Absorbância (u.a) x Concentração de fármaco (mg L^{-1}).

4.5. Estudos de Adsorção em Batelada

4.5.1. Ensaio de Tempo de contato e Cinética de Adsorção

O efeito do tempo de contato entre os solutos (HDL) e os adsorventes (DCF e IBU) no sistema foi investigado através de experimentos que variaram o tempo de contato e mantiveram fixos: pH, concentração de fármacos, volume de solução, temperatura, agitação e massa de HDL. Os ensaios foram realizados utilizando frascos erlenmeyers sob agitação com soluções aquosas dos poluentes pelo método de batelada em mesa agitadora orbital MA 140 Marconi (Figura 13) localizado no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ).

Figura 13. Teste de adsorção em batelada em mesa agitadora.



Fonte: A autora (2018).

O procedimento experimental para o tempo de contato das soluções de DCF foi realizado da seguinte maneira: 9 frascos de erlenmeyers contendo 15 mL de solução de adsorvato a 100 mg L^{-1} com pH 6, receberam uma massa de 15 mg de HDL[Co-Al-NO₃]. Em temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) os erlenmeyers foram então mantidos sob agitação (100 rpm, shaker com agitação orbital) até o tempo de coleta previamente estabelecido em 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 min. Cada alíquota de amostra coletada foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis (Hewlett Packard 8453) no comprimento de onda máximo em 275nm. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental (LQTA) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Já para o tempo de contato com Ibuprofeno, 9 frascos de erlenmeyers contendo um volume de 100 mL de solução de adsorvato a 15 mg L^{-1} com pH 6, receberam uma massa de 125 mg de HDL[Zn-Al-NO₃]. Em temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) os erlenmeyers foram então mantidos sob agitação (100 rpm, shaker com agitação orbital) até o tempo de coleta previamente estabelecido em 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 min. Ressalta-se que a opção da utilização de intervalos de tempo menores para o IBU, foi devido aos indicativos da literatura, os quais demonstram que o equilíbrio de Ibuprofeno ocorre em faixas menores do que para o Diclofenaco, como é relatado no estudo de Santos (2016). Em seguida, cada alíquota de amostra coletada foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC) no comprimento de onda máximo em 221nm. Esses ensaios

foram realizados no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) e no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Ademais, para ambos os experimentos foi realizado um branco, ou seja, um frasco de erlenmeyer contendo apenas água destilada, sem acréscimo dos poluentes, nas mesmas condições dos ensaios contendo os fármacos.

Em seguida, os dados resultantes do tempo de contato foram adaptados aos modelos cinéticos matemáticos: pseudoprimeira (Equação 4) e pseudosegunda ordem (Equação 6) na forma linearizada.

4.5.2. Ensaio de concentração e Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, realizou-se a variação da concentração dos fármacos Diclofenaco e Ibuprofeno. Para os testes com DCF, 15 mL de solução em diferentes concentrações (10; 25; 50; 75; 100; 120; 150; 175; 200; 250; 275 e 300 mg L⁻¹) com pH 6, contidas em erlenmeyrs foram mantidas em contato com 15 mg de HDL[Co-Al-NO₃], durante 180 minutos (tempo de equilíbrio de adsorção determinado no teste de tempo de contato para DCF) a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). A concentração resultante foi determinada por espectroscopia no comprimento de onda de 275nm.

Para os testes com IBU, 100 mL de solução em diferentes concentrações (1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 20 mg L⁻¹) com pH 6, contidas em erlenmeyrs foram mantidas em contato com 125 mg de HDL[Co-Al-NO₃], durante 70 minutos (tempo de equilíbrio de adsorção determinado no teste de tempo de contato para DCF) a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). A concentração resultante foi determinada por espectroscopia no comprimento de onda de 221nm.

Isotermas de adsorção foram determinadas para os sistemas Diclofenaco-HDL[Co-Al-NO₃] e Ibuprofeno-HDL[Zn-Al-NO₃], utilizando os modelos de Langmuir (Equação 8) e Freundlich (Equação 10) na forma linearizada.

4.5.3. Planejamento Fatorial (2^3): Adsorção de Ibuprofeno

Com o intuito dar continuidade na adoção de Ibuprofeno com HDL[Zn-Al-NO₃], realizou-se a influência da relação das variáveis, pH da solução, massa de HDL e concentração de Ibuprofeno. Sendo assim, elaborou-se um planejamento fatorial (2^3), usando o Software Statistica 10, para avaliação preliminar de três fatores que poderiam influenciar a porcentagem de adsorção de Ibuprofeno ao HDL[Zn-Al-NO₃]: Concentração de IBU (7,5 (-1) e 20 (+1) mg L⁻¹); Massa do HDL[Zn-Al-NO₃] (50 (-1) e 150 (+1) mg) e pH (5 (-1) e 6(+1)) tendo como referência o valor obtido da determinação do pH_{PCZ}.

Após a realização dos experimentos do planejamento fatorial, foram avaliados os efeitos dos fatores e das interações entre os mesmos sobre os resultados através do gráfico de Pareto. A partir dos resultados obtidos foi realizado um primeiro planejamento composto central (CCD) para refinar os parâmetros.

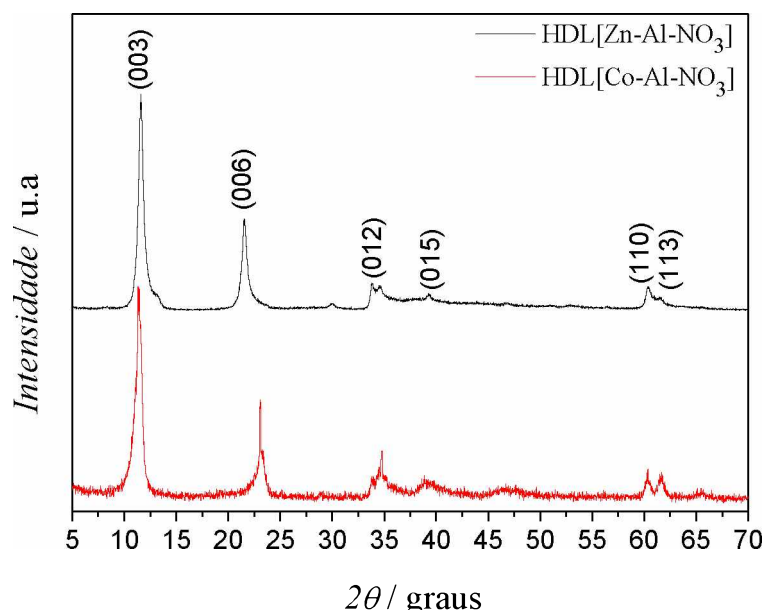
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-químicas dos Adsorventes

5.1.1. Caracterização Estrutural por Difratorômetro de raio-x (DRX)

Em ambos os difratogramas de raios X dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados por de co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$, nota-se a presença de picos de difração definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (014), (110) e (113), as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m (FRACCAROLLO,2010), Figura 14. Ademais, os difratogramas obtidos demonstram que os HDL possuem estruturas cristalinas em camadas ordenadas (MAMAT et al., 2018).

Figura 14. Difratograma dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados a pH $8 \pm 0,5$.



Fonte: A autora (2018).

Embora a hidrotalcita (Mg-Al-CO₃) não tenha o mesmo metal bivalente e ânion dos HDL sintetizados nesse trabalho, a mesma foi utilizada nesse estudo com o intuito de realizar parâmetros comparativos, visto que a mesma é uma argila natural com valores de célula unitária e com ficha cristalográfica cadastrada. Sendo assim, nota-se que os valores dos parâmetros de célula unitária obtidos (Tabela 11) dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados demonstraram-se semelhantes aos da hidrotalcita (JCPDS 14-191), comprovando a eficácia da

síntese do HDL pelo método de co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ e obtenção de uma estrutura semelhante ao tipo hidrotalcita.

O espaçamento basal, d para o plano (003) dos HDL descritos na Tabela 11, os quais foram calculados pelo software Unitcell, significa a espessura de uma única camada de HDL e se relaciona ao tamanho e orientação do ânion na camada intermediária (OLFS et al., 2009), que neste estudo são íons de nitrato (NO_3^-). Os HDL sintetizados se diferem em relação ao metal bivalente, sendo que, o menor raio iônico do íon Co^{2+} (0,73 Å) favorece a atração eletrostática com os íons NO_3^- e OH^- , contribuindo dessa forma para a obtenção dos valores dos parâmetros das células unitária menores que os obtidos para o HDL contendo íon Zn^{2+} (0,74 Å). Portanto, nota-se que os valores dos parâmetros $d(003)$, a , c e volume da célula unitária do HDL $[\text{Co-Al-NO}_3]$ estão mais similares aos obtidos para a hidrotalcita do que os do HDL $[\text{Zn-Al-NO}_3]$.

Tabela 11. Valores dos parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , c e *volume* para os HDL $[\text{Co-Al-NO}_3]$ e $[\text{Zn-Al-NO}_3]$ sintetizados a pH $8 \pm 0,5$ para a Hidrotalcita.

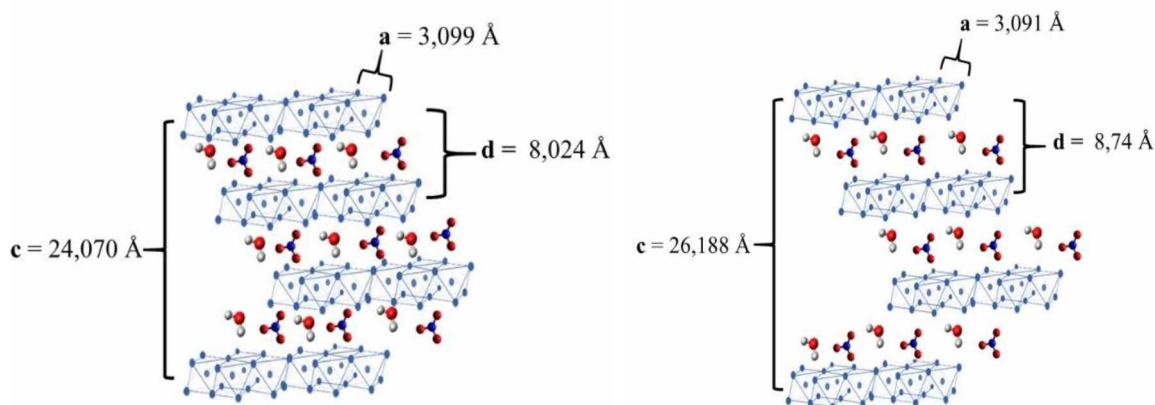
Amostra	Espaçamento Basal / Å $d(003)$	a / Å $2 \times d(110)$	c / Å $C = 3 \times d(003)$	<i>Volume</i> Å ³	Referência
Hidrotalcita [Mg-Al-CO ₃]	7,743	3,0700	23,230	189,60	(JCPDS 14-191)
HDL [Co-Al-NO ₃]	8,024	3,099	24,070	200,31	(A autora, 2018)
HDL [Co-Al-NO ₃]	8,660	-	25,900	-	(Scavetta et al., 2005)
HDL [Zn-Al-NO ₃]	8,740	3,091	26,188	216,79	(A autora, 2018)
HDL [Zn-Al-NO ₃]	8,840	3,050	26,560	-	(Mahjoubi et al., 2017)
HDL [Zn-Al-NO ₃]	9,000	-	27,000	-	(Mamat et al., 2018)

Fonte: A autora (2018).

Em relação ao HDL[Zn-Al-NO₃] sintetizado a pH constante $8 \pm 0,5$ obteve-se espaçamento basal d(003) de 8,740 Å e parâmetro c de 26,188Å. Os resultados obtidos mostraram-se semelhantes aos atingidos por Mahjoubi et al., (2017) e Mamat et al., (2018), os quais sintetizaram HDL de [Zn-Al-NO₃], obtendo espaçamento basal d(003) de 8,840 e 9,000Å, respectivamente, e parâmetro c igual a 26,56 e 27,000Å, respectivamente.

A Figura 15 mostra um esquema representativo da célula unitária dos HDL sintetizados a pH constante $8 \pm 0,5$. Os quais apresentaram pequenas diferenças nos valores obtidos em relação ao espaçamento basal e aos parâmetros a e c.

Figura 15. Esquema representativo da célula os HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados a pH $8 \pm 0,5$.

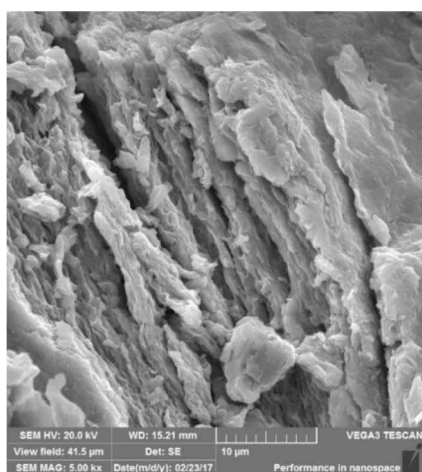


Fonte: A autora (2018).

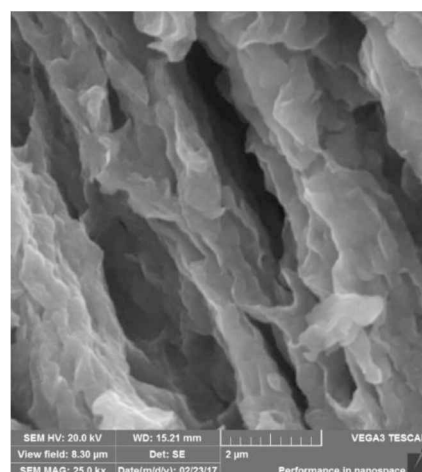
5.1.2. Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] mostraram uma morfologia lamelar (Figura 16(A) e (B)), (Figura 16(C) e (D), respectivamente), semelhantes as imagens de MEV obtidas por ABDERRAZEK et al.,(2017), as quais também apresentaram camadas sobrepostas com formatos heterogêneos, típicos da hidrotalcita (HIBINO; OHYA, 2009).

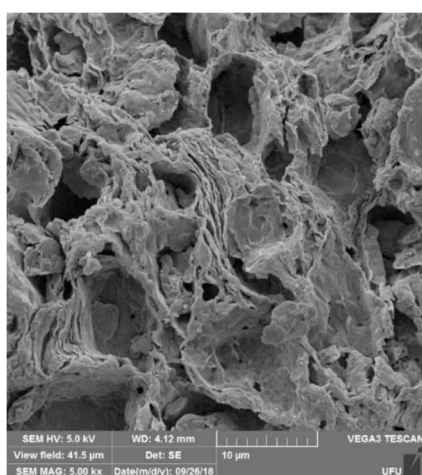
Figura 16. Imagens de MEV com ampliação de 5000 vezes do (A) HDL [Co-Al-NO₃] com aumento de 5.000 vezes; (B) HDL [Co-Al-NO₃] com aumento de 25.000 vezes; (C) HDL [Zn-Al-NO₃] com aumento de 5.000 vezes e (D) HDL [Zn-Al-NO₃] com aumento de 25.000 vezes.



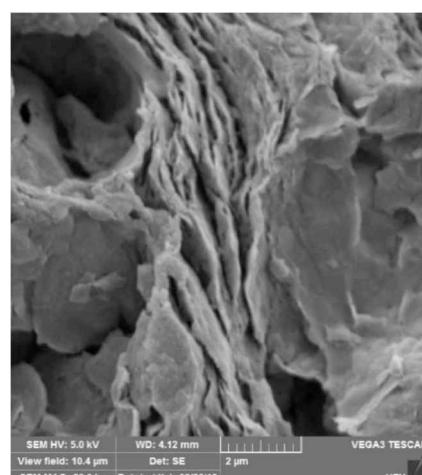
(A)



(B)



(C)



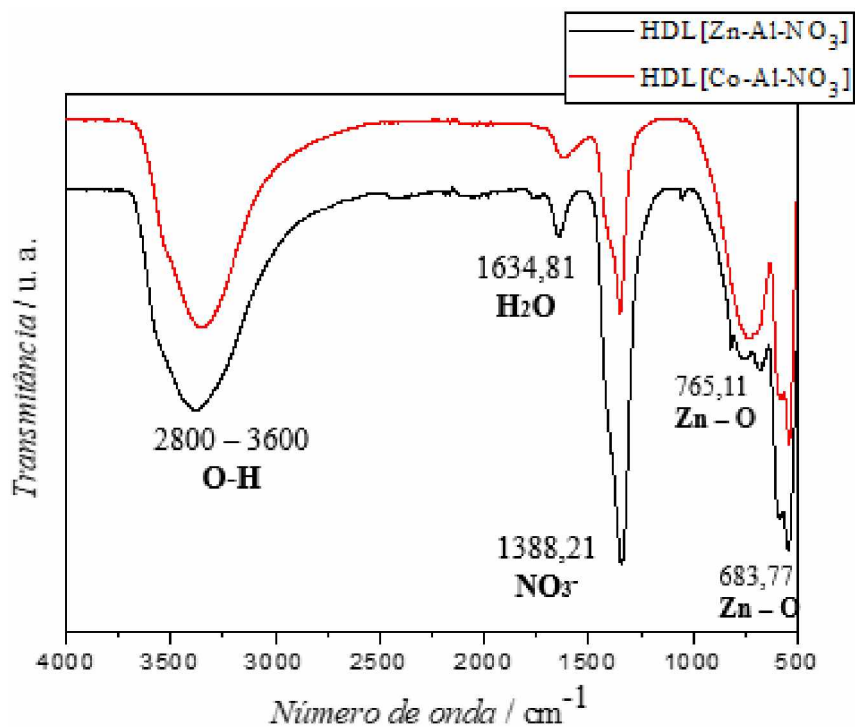
(D)

Fonte: A Autora (2018).

5.1.3 Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica eficaz para a obtenção de informações sobre os grupos funcionais e ligações entre elementos químicos presentes em HDL (GAO et. al., 2017; CAVANI et. al., 1991). Os espectros das amostras de HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] na faixa de 500-4000 cm⁻¹ são mostrados na Figura 17.

Figura 17. Espectros na região do Infravermelho dos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2018).

O espectro FT-IR dos HDL, Tabela 12, foi atribuído da seguinte forma: na região de baixa frequência em 683,77 e 765,11 cm^{-1} a ligação de Zn-O ou Al-O do HDL[Zn-Al-NO₃] e 728,96 cm^{-1} referente a ligação Co-O ou Al-O do HDL[Co-Al-NO₃], que são vibrações de estiramento metal-oxigênio-metal (M-O-M) encontradas nas lamelas dos HDL; 1388,21 cm^{-1} para a vibração de estiramento confirmando a presença de íons NO₃⁻ presentes no espaço interlamelar dos HDL; 1634,81 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao modo de vibração (H-O-H) das moléculas de água que estão localizadas entre as lamelas; 2800 - 3600 cm^{-1} atribuída à banda estiramento de absorção de (O-H), devido à presença de águas de hidratação, águas de cristalização e também os grupos hidroxilas das lamelas (CHEN et al., 2003; ZHANG et al., 2017).

Tabela 12. Valores e modos vibracionais para as absorções de grupos funcionais presentes nos HDL [Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados a pH constante 8 ± 0,5.

Tipos de Vibração	Número de onda (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais
Zn – O	683,77	Deformação
Zn – O	765,11	Estiramento
Co - O	728,96	Estiramento
O – H	2800 - 3600	Estiramento
H – O – H	1634,81	Estiramento
NO ₃ ⁻	1388,21	Estiramento

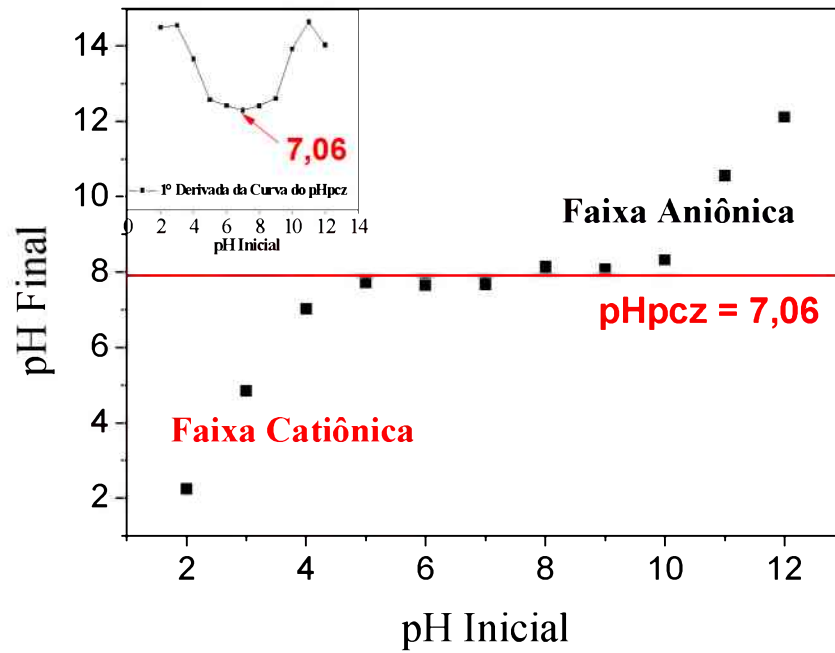
Fonte: A autora (2018).

5.1.4. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos HDL

A fim de determinar o pH do ponto de carga zero do HDL os ensaios foram realizados em triplicata e o pH_{PCZ} foi calculado, primeiramente, a partir da média aritmética dos pontos para o pH final. Entretanto, para a determinação do ponto exato realizou-se a 1ª derivada da curva do pH_{pcz}.

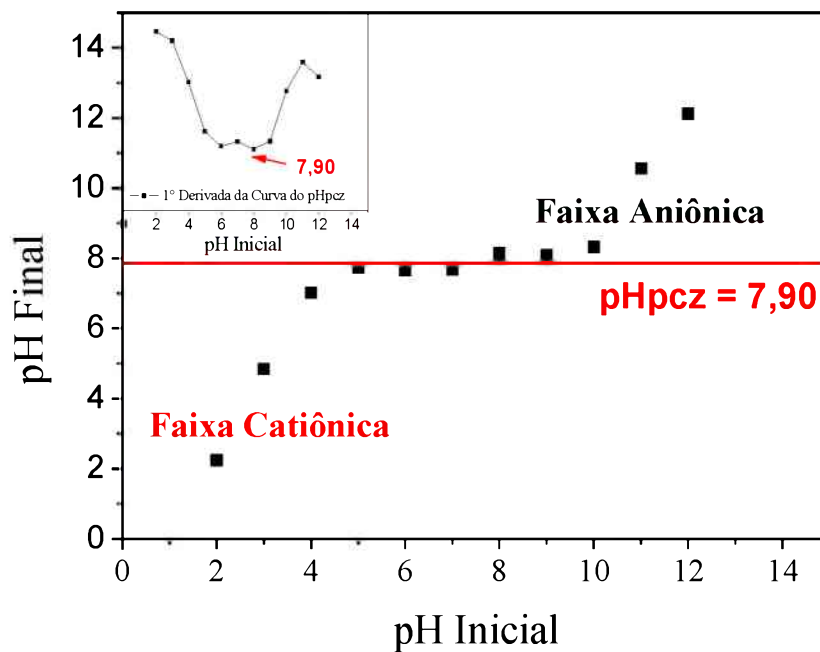
O HDL [Co-Al-NO₃] apresentou pH_{PCZ} em 7,80 e para HDL [Zn-Al-NO₃] em 7,06, ou seja, nesses pontos de pH ocorre um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente (Figura 18 e Figura 19). Em valores de pH acima do pH_{PCZ}, os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregadas (MORENO-CASTILLA, 2004; SALLEH et al., 2011). Já para pH abaixo do pH_{PCZ}, a superfície do HDL está carregada positivamente. No entanto, ressalta-se que pHs muito ácidos podem provocar a hidrólise do HDL, resultando na perda da sua estrutura.

Figura 18. Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Zn-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2018).

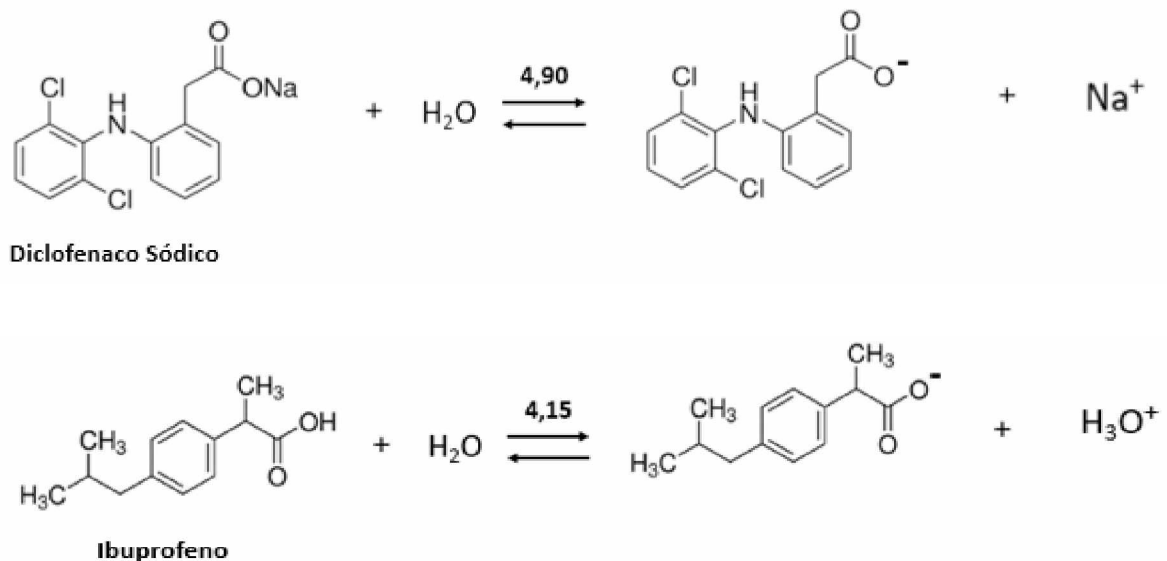
Figura 19. Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Co-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2018).

A determinação do pH_{PCZ} foi importante para o ajuste do pH da solução contaminada com os poluentes, visto que esse parâmetro poderia influenciar na eficácia da adsorção dos fármacos com os HDL. DCF e o IBU são fármacos de caráter aniônico (quando dissociados em água são aniões), sendo assim esses possuem grupos ionizáveis dependentes do pH do meio. As equações da reação em equilíbrio para ambos os fármacos (Figura 20), demonstram que em pH abaixo de 4,90 e 4,15, tem-se 50% das moléculas dissociadas de Diclofenaco e Ibuprofeno, respectivamente, porém acima desses valores têm-se predominância da forma dissociada, favorecendo a sua forma aniônica. Sendo assim, nos experimentos de adsorção trabalhou-se com pH acima do pK_a dos fármacos e a baixo dos pH_{PCZ} dos adsorventes, favorecendo a maiores taxas de adsorção.

Figura 20. Dissociação dos fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco sódico em meio aquoso, demonstrando caráter aniônico das moléculas.



Fonte: a autora (2018).

5.2 Quantificação dos fármacos: Diclofenaco (DCF) e Ibuprofeno (IBU)

Uma curva de calibração foi construída para quantificar as taxas de adsorção do Diclofenaco pelo HDL $[\text{Co-Al-NO}_3]$, a qual apresentou comportamento linear para a faixa de concentração de 10 a 320mg L^{-1} , com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9980 e apresentou a

equação da reta a seguir.

$$\text{ABS} = 0,0336*[\text{DCF}] + 0,0124 \quad (\text{Equação 11})$$

Já a curva de calibração obtida dentro da faixa de concentração de 5 a 20 mg L⁻¹ para quantificar as taxas de adsorção do Ibuprofeno pelo HDL[Zn-Al-NO₃], resultou na Equação 12, com comportamento linear, com coeficiente de correlação de 0,9982.

$$A = 0,0548*[\text{IBU}] - 0,1345 \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

A = leitura da absorbância medida em um espectrôfotometro UV-Vis;

[DCF] = Concentração final Ibuprofeno em mg L⁻¹ após a adsorção;

[IBU] = Concentração final do Ibuprofeno em mg L⁻¹ após a adsorção.

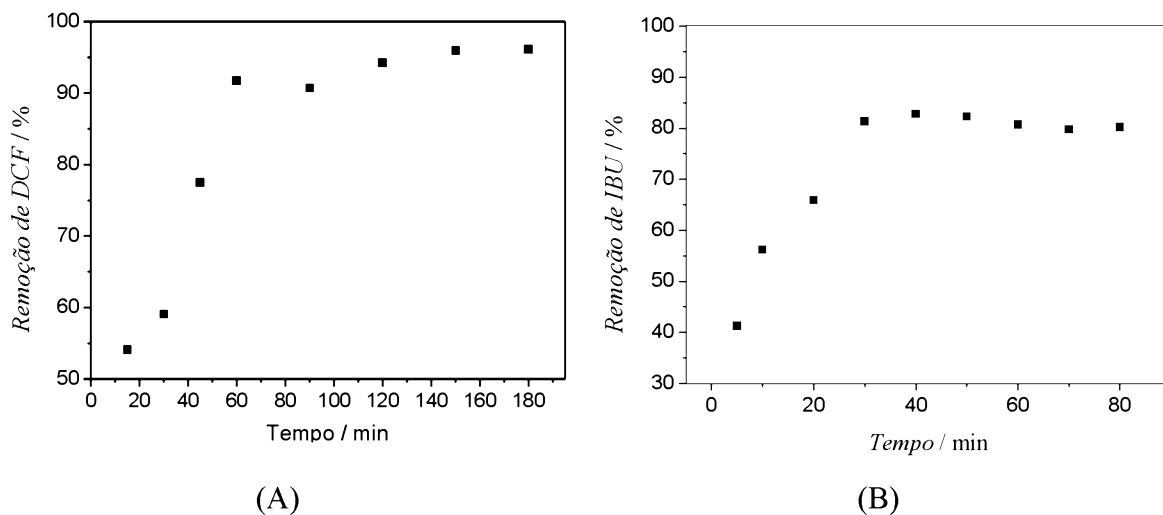
5.3 Estudos de Adsorção em Batelada

5.3.1 Ensaio de Tempo de contato

Foi investigada a influência de diferentes tempos de contato no processo de adsorção do Diclofenaco em HDL [Co-Al-NO₃] e Ibuprofeno em HDL [Zn-Al-NO₃]. A Figura 21 apresenta os resultados experimentais obtidos.

De acordo com os resultados obtidos, demonstrados na Figura 21, o comportamento do percentual de remoção de DCF apresenta crescimento entre os valores de 15 a 60 min e um pequeno decréscimo em 90 minutos, de 91,92% para 90,02%. Porém, após esse instante, atinge um patamar de estabilidade. O tempo de equilíbrio foi alcançado em cerca de 120 min e o processo apresentou uma eficiência de remoção de 94,27% (94,27 mg g⁻¹), no tempo de 180 min, obteve-se uma remoção de 96,16% (96,16 mg g⁻¹).

Figura 21. (A) Remoção de Diclofenaco para diferentes tempos de contato com HDL [Co-Al-NO₃] (C₀ = 100 mg L⁻¹, Massa HDL = 15 mg, volume = 15 mL, pH 6; rotação = 100 rpm); (B) Remoção de Ibuprofeno para diferentes tempos de contanto com HDL HDL [Zn-Al-NO₃] (C₀ = 15 mg L⁻¹, Massa HDL = 125 mg, volume = 100 mL, pH 6; rotação = 100 rpm).



Fonte: A autora (2018).

Já para o IBU, nota-se que o equilíbrio foi alcançando após 70 minutos, com 80,05% (9,75 mg g⁻¹). Ademais, no tempo de 40 min, ocorreu maior adsorção de 81,25%. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indícios que o adsorvente possibilita que o tratamento de efluentes seja mais eficaz e viável no aspecto econômico.

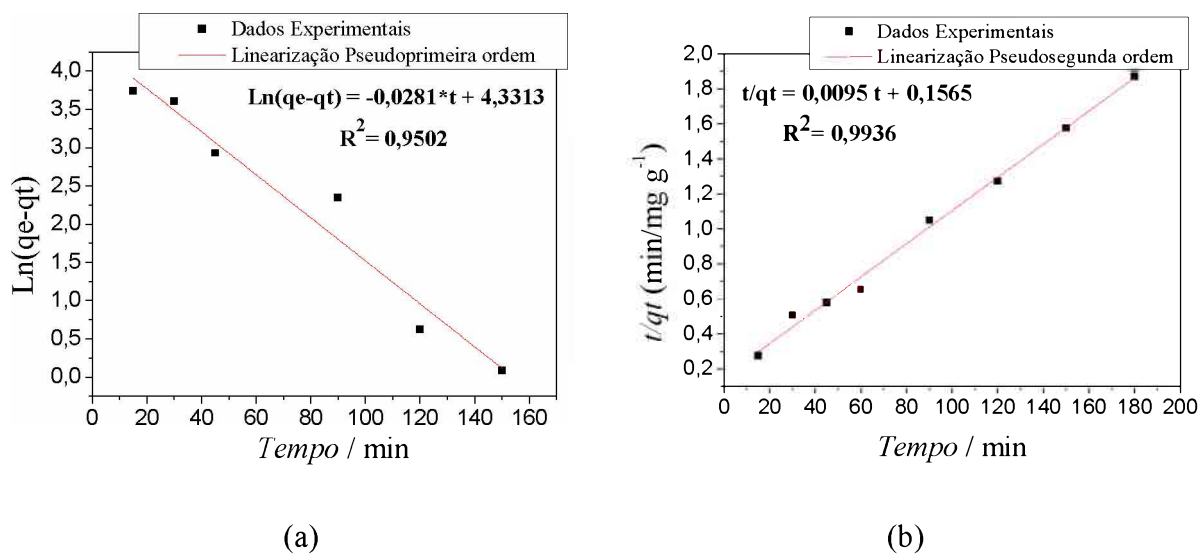
5.3.2 Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do DCF sobre o HDL [Co-Al-NO₃] e IBU em HDL [Zn-Al-NO₃] foram encontrados pelas regressões lineares mediante as plotagens dos gráficos de dois modelos (pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem), Figura 22. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R²), sendo que, quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste matemático.

Os valores estimados de q_{cal} , q_{exp} , R², k_1 e k_2 estão mostrados na Tabela 13, demonstrando que os resultados são melhor ajustados ao modelo pseudosegunda ordem em comparação ao modelo pseudoprimeira ordem. Comportamento cinético semelhante foi observado por grupos de pesquisa que trabalham na remoção do DCF por adsorção, no entanto

com adsorventes como polianilina (BAJPAI; BHOWMIK,2010), carvão ativado de resíduos de casca de batata (BERNARDO et al., 2016) e carvão ativado oxidado(BHADRA et al. 2016).Além disso, nota-se proximidade nos valores de q_{cal} (105,26 $mg\ g^{-1}$) q_{exp} (96,15 $mg\ g^{-1}$) para o modelo pseudosegunda ordem. Assim, muito provavelmente, a adsorção de DCF em HDL[Co-Al-NO₃] segue a equação determinada por esse modelo.

Figura 22. Dados de tempo de contato de Diclofenaco sódico com HDL[Co-Al-NO₃] ajustados aos modelos de cinética de adsoção: (A) pseudoprimeira ordem e (B) pseudosegunda ordem.



Fonte: A autora (2018).

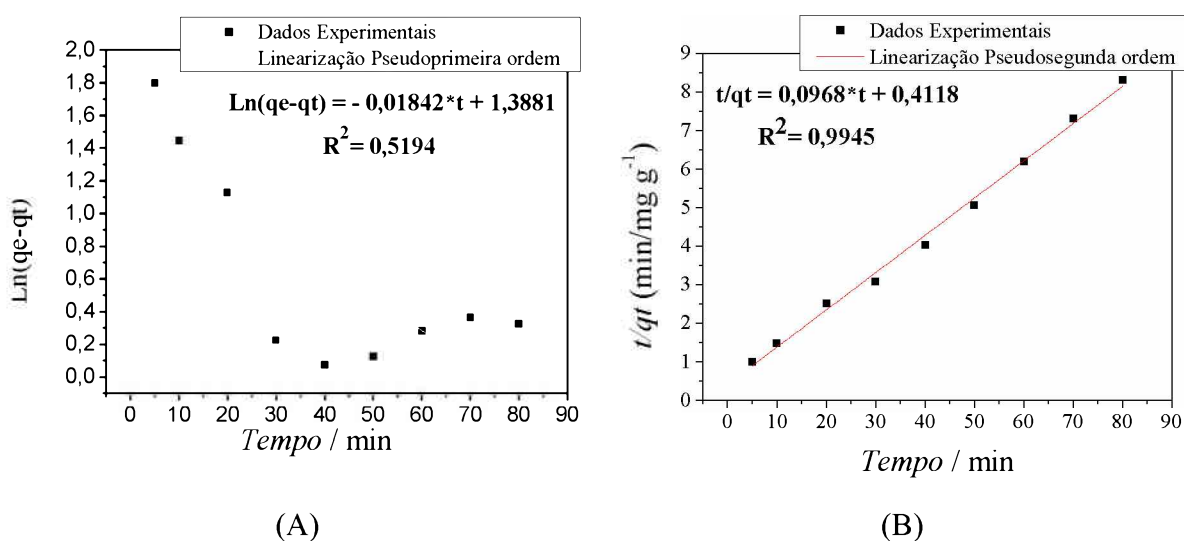
Tabela 13. Parâmetros dos ajustes à modelos cinéticos para adsorção de DCF com concentração 100 $mg\ L^{-1}$ em HDL[Co -Al- NO₃].

Modelo de pseudoprimeira ordem			
k₁ (min⁻¹)	R²	q_e calc. (mg g⁻¹)	q_e exp. (mg g⁻¹)
0,0281	0,9502	76,04	96,15
Modelo pseudosegunda ordem			
k₂ (g⁻¹ mg⁻¹ min⁻¹)	R²	q_e calc. (mg g⁻¹)	q_e exp. (mg g⁻¹)
0,0095	0,9936	105,26	96,15

Fonte: A autora (2018).

Os dados de adsorção do IBU não se ajustaram ao modelo pseudoprimeira ordem, os valores da constante k_1 e q_{cal} foram obtidos, no entanto não possuem significado físico, visto que o coeficiente de correlação resultou em 0,5194. No entanto, o modelo pseudosegunda ordem, descreveu adequadamente o processo com R^2 de 0,9945 (Figura 23). Os parâmetros cinéticos obtidos estão demonstrados na Tabela 14, podendo-se observar que o valor obtido de q_{cal} foi igual a 10,33 mg g^{-1} no modelo de pseudosegunda ordem, o qual compatível com proximidade ao valor experimental de 9,76 mg g^{-1} .

Figura 23. Dados de tempo de contato de Ibuprofeno com HDL[Co-Al-NO₃] ajustados aos modelos de cinética de adsorção: (A) pseudoprimeira ordem e (B) pseudosegunda ordem.



Fonte: A autora (2018).

Tabela 14. Parâmetros dos ajustes à modelos cinéticos para adsorção de IBU com concentração de 15 mg L^{-1} em HDL[Zn -Al- NO₃].

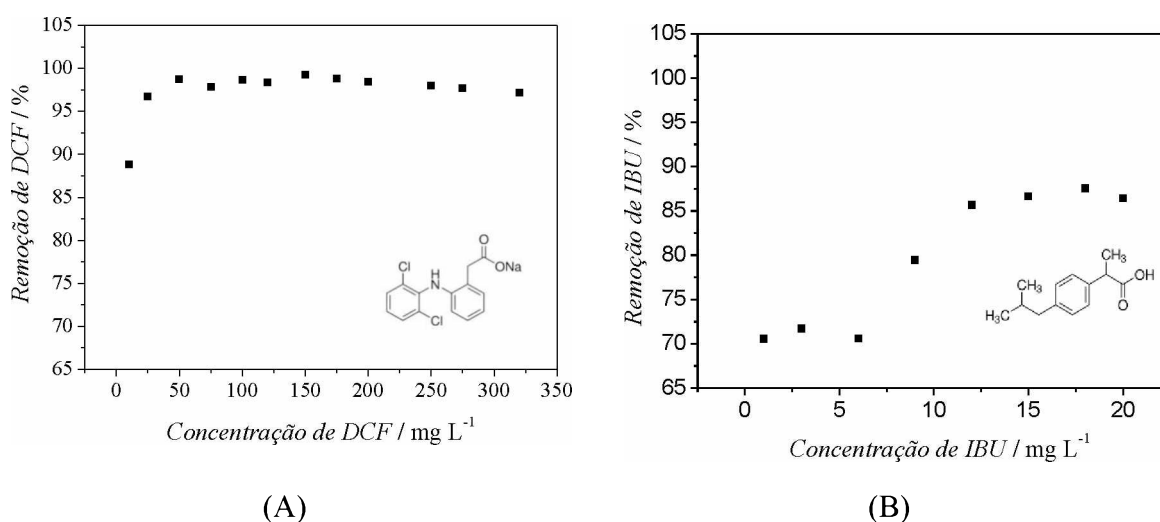
Modelo de pseudoprimeira ordem			
k_1 (min^{-1})	R^2	q_e calc. (mg g^{-1})	q_e exp. (mg g^{-1})
0,0281	0,5194	3,79	9,76
Modelo pseudosegunda ordem			
k_2 ($\text{g}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	q_e calc. (mg g^{-1})	q_e exp. (mg g^{-1})
0,0095	0,9945	10,33	9,76

Fonte: A autora (2018).

5.3.3. Efeito da Concentração dos fármacos

Como resultado dos estudos de tempo de contanto anteriores, o tempo de residência utilizado para DCF foi de 120 min e 40 min para IBU. Os resultados experimentais obtidos são apresentados abaixo na Figura 24.

Figura 24. Efeito da variação da concentração dos fármacos: (A) Remoção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO₃] (Massa HDL = 15 mg, volume = 15 mL, pH 6; rotação = 100 rpm; Temperatura = 23 ± 0,5 °C); (B) Remoção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO₃] (Massa HDL = 125 mg, volume = 100 mL, pH 6; rotação = 100 rpm; Temperatura = 23 ± 0,5 °C).



Os resultados sugerem que após 150 mgL⁻¹ de DCF e 12,5 mg L⁻¹ de IBU, ocorre saturação da superfície dos adsorventes, HDL[Co-Al-NO₃] e HDL[Zn-Al-NO₃], respectivamente.

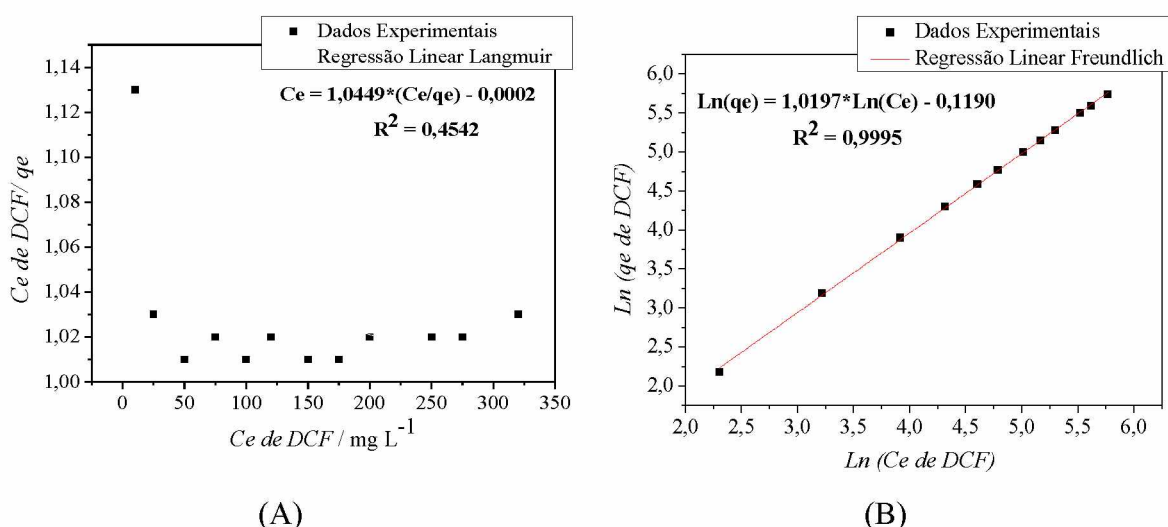
5.3.4 Isotermas de Adsorção

Após cada ensaio, as quantidades adsorvidas foram calculadas e relacionadas às concentrações finais, chamadas de concentração de equilíbrio para cada concentração inicial testada. Para fazer a análise dos dados experimentais da variação de concentração, dois modelos de isotermas reportados na literatura foram testados: Langmuir e Freundlich. O método de regressão linear foi adotado para ambas isotermas de adsorção.

Observa-se que entre os modelos avaliados, para ambos os casos a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados, com R² de 0,9995, conforme mostrado na Figura 25. Isto sugere que a adsorção é governada pelo processo físico (com fracas ligações de

Van der Waals). Ademais, pode ser considerada uma adsorção com formação de multicamadas, rápida e reversível. Os dados das constantes obtidas pela equação de Freundlich são demonstrados na Tabela 15. Para a isoterma de Langmuir, os valores não foram calculados, visto que devido ao não ajuste por regressão linear (0,4542), os resultados não apresentaram um significado físico. A isoterma de adsorção do DCF pelo carvão ativado se ajustou ao modelo de Freundlich, segundo FRANCO et al., 2018).

Figura 25. Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO₃]: (A) Regressão linear do modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Freundlich.



Fonte: A autora (2018).

Tabela 15. Constantes obtidas para as isotermas de Freundlich ao processo de adsorção de Diclofenaco em HDL[Co-Al-NO₃].

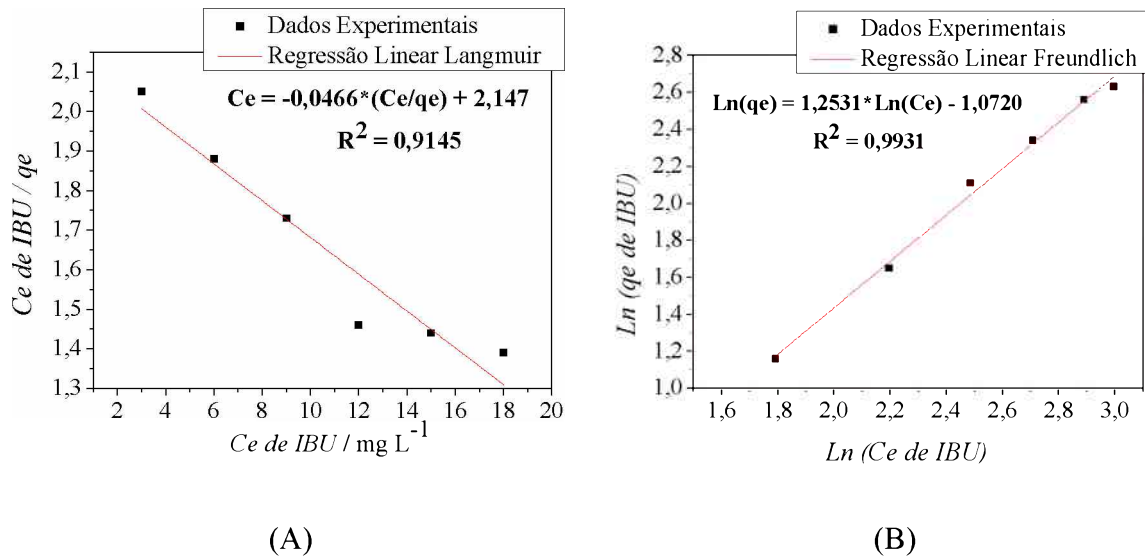
Isoterma de Freundlich			
R ²	1/n	n	k _f (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})
0,9995	1,0197	0,9807	0,8878

Fonte: A autora (2018).

Em relação ao tipo de adsorção que prevalece entre o fármaco IBU e HDL[Zn-Al-NO₃], verifica-se na Figura 26 que a isoterma obtida para a adsorção se ajustou tanto ao modelo de

Freundlich ($R^2= 0,9931$), quanto ao modelo de Langmuir, ($R^2= 0,9145$). Isto sugere que a adsorção ocorre tanto pelo processo físico (com fracas ligações de van der Waals) como pelo processo químico (ligações covalentes), mas o valor de R^2 igual a 0,9931 indica que a adsorção física prevalece em relação à química. Ou seja, as forças Van der Waals atuam na superfície do HDL[Zn-Al-NO₃], por meio de atrações intermoleculares fracas com as moléculas adsorvidas de IBU. Portanto, por não haver alterações químicas na superfície do sólido e quebra de ligações, o processo de fisissorção caracteriza-se como ser rápido e reversível, o que torna o adsorvente passível de reutilização. Os HDL podem ser recuperados devido ao seu efeito memória, o qual permite a regeneração da estrutura lamelar após o tratamento térmico (NAIME FILHO, 2009). Outra peculiaridade desse tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (multicamadas), ocorrendo em toda a superfície adsorvente (GOMIDE et al., 1980).

Figura 26. Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais da remoção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO₃]: (A) Regressão linear do modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Freundlich.



Fonte: A autora (2018).

A capacidade máxima de adsorção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO₃], obtida pela equação linear de Langmuir resultou em 21,46 mg g⁻¹, apresentada na Tabela 16. O comportamento característico de Langmuir foi também observado no estudo realizado por Salihi (2014), o qual obteve capacidade máxima de adsorção de 16,41 mg g⁻¹ de Ibuprofeno em argila bentonita.

Tabela 16. Constantes obtidas para as isotermas de Langmuir e Freundlich ao processo de adsorção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO₃].

Isoterma de Langmuir				
R ²	q _{max} (mg g ⁻¹)		k _L	
0,9145	21,46		0,0217	
Isoterma de Freundlich				
R ²	1/n	n	k _f	
0,9931	1,231	0,7980	0,3423	

Fonte: A autora (2018).

5.3.4 Planejamento Fatorial: Adsorção de Ibuprofeno

A partir dos resultados da influência da massa de HDL, concentração de IBU e pH do meio obtidos na triagem (Tabela 17) foi construído o gráfico de Pareto para determinar quais parâmetros que influenciam de maneira significativa o processo de adsorção com o fármaco IBU.

Os resultados foram tratados usando o programa Statistica 10.0, sendo uma das representações gráficas geradas pelo programa o gráfico denominado de Pareto, no qual avalia-se a significância de cada fator estudado e a interação entre os fatores. Nesse trabalho utilizou-se 95 % de nível de confiança. Ademais, o gráfico de Pareto é um gráfico representado em barras horizontais, em que o comprimento de cada barra e seus sinais são proporcionais ao valor absoluto do seu efeito estimado associado. Sinais positivos indicam que o processo de adsorção do fármaco aumenta com o aumento do valor da respectiva variável, dentro da faixa analisada. Já os valores negativos indicam que a adsorção é favorável com o decréscimo do valor da variável.

Tabela 17. Matriz de experimentos do planejamento fatorial (2^3) para o estudo da % adsorção do fármaco Ibuprofeno pelo HDL[Zn-Al-NO₃].

Experimento	Massa de HDL (mg)	[IBU] (mg L ⁻¹)	pH	ADSORÇÃO (mg g ⁻¹)	Porcentagem (%)
1	50 (-1)	7,5 (-1)	4 (-1)	0,24	4
2	150 (+1)	7,5 (-1)	4 (-1)	1,15	57
3	50 (-1)	20 (+1)	4 (-1)	2,22	14
4	150 (+1)	20 (+1)	4 (-1)	3,54	66
5	50 (-1)	7,5 (-1)	6(+1)	2,09	35
6	150 (+1)	7,5 (-1)	6 (+1)	0,74	37
7	50 (-1)	20 (+1)	6 (+1)	11,80	74
8	150 (+1)	20 (+1)	6 (+1)	4,07	76

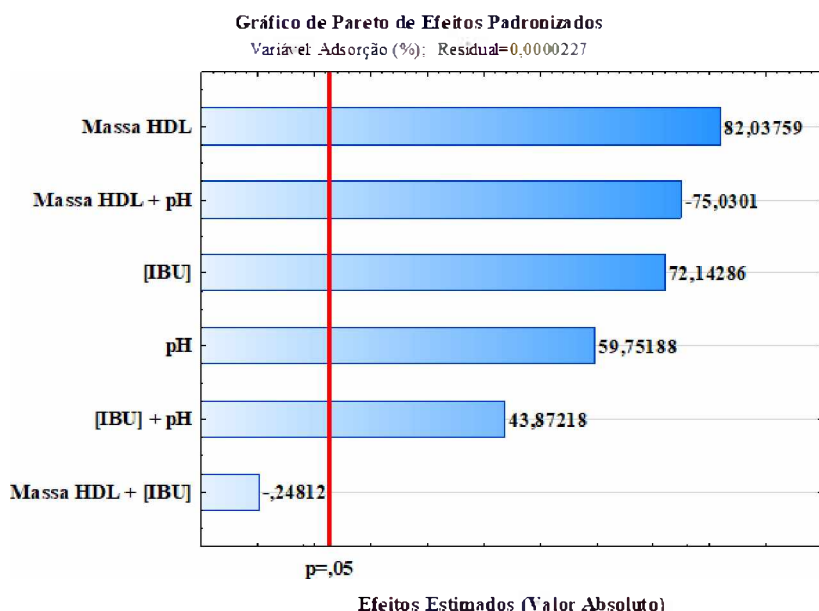
Fonte: A autora (2018).

Os resultados da análise estão apresentados na Figura 27, podendo ser observado que fatores significativos, os quais a barra correspondente ultrapassou a linha vertical. Os valores com sinais positivos sugerem que a adsorção do IBU aumenta com o aumento do valor da massa de HDL, concentração de IBU e pH, dentro da faixa de valores estudada. Além disso,

a relação entre IBU e pH também se apresenta como significativa com valor positivo, demonstrando que melhores taxas de adsorção podem estar associadas a de maiores níveis de concentração do fármaco em solução com pH de valores próximos a 6, fator que pode estar relacionado a predominância da forma dissociada do IBU em pH acima de 4,15 (pKa do IBU), favorecendo a sua forma aniônica, e em consequência maior atração com as superfície catiônica do HDL.

O fator que mais influenciou no aumento da porcentagem de adsorção do fármaco IBU foi a massa do HDL[Zn-Al-NO₃], seguida da concentração de IBU e por último o pH do meio. Os melhores resultados de remoção foram obtidos com massa de 150 mg de HDL, concentração de 20 mg L⁻¹ e pH 6 para o primeiro teste. Sendo assim, foi realizado um planejamento composto central (CCD) para as mesmas variáveis (pH, quantidade de HDL e concentração do fármaco), com o intuito de determinar condições próximas ao ponto ótimo para a maior remoção do Ibuprofeno. O ponto central deste planejamento foi escolhido observando-se as tendências indicadas pelo planejamento fatorial (Tabela 18).

Figura 27. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado no planejamento fatorial completo (2³) para estudo da porcentagem de adsorção do IBU pelo HDL[Zn-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2018).

Tabela 18. Matriz de experimentos do planejamento Composto Central (CCD) para o estudo da adsorção (%) fármaco IBU foi a massa do HDL[Zn-Al-NO₃].

Experimento	Massa HDL (mg)	IBU (mg L ⁻¹)	pH	Adsorção* (mg g ⁻¹)	Adsorção* (%)
1	100 (-1)	12 (-1)	5,0 (-1)	7,57	63,10
2	100 (-1)	12 (-1)	7,0 (-1)	10,56	88,04
3	150 (+1)	20 (+1)	5,0 (-1)	12,46	93,42
4	150 (+1)	20 (+1)	7,0 (-1)	11,79	88,46
5	100 (-1)	12 (-1)	5,0 (-1)	5,53	46,08
6	100 (-1)	12 (-1)	7,0 (-1)	9,38	78,15
7	150 (+1)	20 (+1)	5,0 (-1)	11,98	89,86
8	150 (+1)	20 (+1)	7,0 (-1)	10,16	76,20
9	83 (-1,68)	16 (0)	6,0 (0)	4,80	64,80
10	167 (+1,68)	16 (0)	6,0 (0)	15,62	85,95
11	125 (0)	9,27 (-1,68)	6,0 (0)	13,91	71,29
12	125 (0)	22,72 (-1,68)	6,0 (0)	8,65	90,29
13	125 (0)	16 (0)	4,32 (-1,68)	10,38	81,09
14	125 (0)	16 (0)	7,68 (-1,68)	9,99	78,12
15(PC)	125 (0)	16 (0)	6,0 (0)	10,70	83,61
16(PC)	125 (0)	16 (0)	6,0 (0)	10,40	81,22

*Média em triplicatas, exceto para as leituras no ponto central.

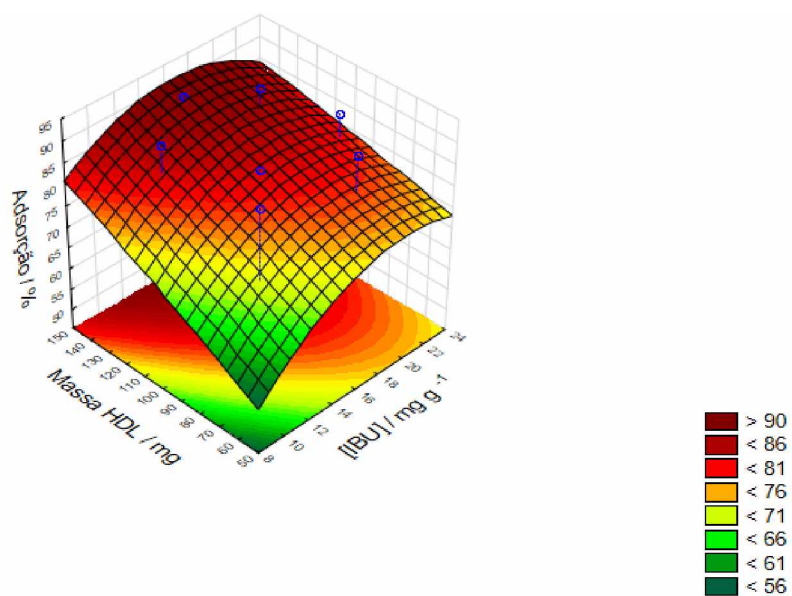
Fonte: A autora (2018).

A superfície de resposta (Figura 28) obtida a partir dos resultados do CCD resultou na Equação quadrática (Equação 13).

$$\text{Adsorção (\%)} = 257,92 + 7,83*[\text{IBU (mg L}^{-1}\text{)}] - 0,13*[\text{IBU (mg L}^{-1}\text{)}]^2 + 2,35*[\text{HDL(mg)}] - 0,0002*[\text{HDL(mg)}]^2 - 0,01*[\text{IBU (mg L}^{-1}\text{)}] * [\text{HDL(mg)}] - 2,04* [\text{IBU (mg L}^{-1}\text{)}] - 1,98* [\text{HDL(mg)}] + 261,38 \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo assim, com a superfície resposta, foi possível observar que resultados obtidos não atingiram o ponto ótimo de adsorção. Os valores críticos, que se referem a essas condições de adsorção do IBU pelo HDL[Zn-Al-NO₃] foram: massa de HDL de 100,07 mg; Concentração de IBU 17,78 mg L⁻¹; e pH 6,50, que ao serem substituídos na equação resultam em **83,09%** de remoção. Ressalta-se que o ponto ótimo de adsorção não foi encontrado, visto que não foi detectado um ponto central no gráfico, necessitando de um estudo minucioso com um novo planejamento, visando a otimização.

Figura 28. Superfície de resposta obtida no planejamento CCD para a adsorção (%) do fármaco Ibuprofeno pelo HDL [Zn-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2018).

6. CONCLUSÕES

Os HDL[Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] sintetizados por co-precipitação a pH constante 8 ± 0,5 mostraram picos de difração definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (110) e (113), as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m, típicos da argila natural hidrotalcita. Ademais, a partir do software Unit Cell foi possível calcular o valor de d (plano 003) para os HDL[Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃]. Os valores $d(003)$ encontrados foram de 8,024 Å e 8,740 Å, respectivamente, diferença devido ao metal divalente, visto que o menor raio iônico do Co²⁺ favorece maior atração eletrostática com o ânion NO₃⁻ localizado entre as lamelas.

A caracterização morfológica dos HDL sintetizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou uma morfologia com a presença de camadas sobrepostas contendo formatos irregulares.

Ademais, os Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) confirmaram a presença dos ânions NO₃⁻ no número de onda de 1388,21 cm⁻¹ e moléculas de água em 1634,81 cm⁻¹, elementos localizados entre as lamelas dos HDL. Os metais presentes nas lamelas dos materiais adsorventes sintetizados foram detectados pelas vibrações de estiramento metal-oxigênio na região de baixa frequência em 683,77 e 765,11 cm⁻¹ para a ligação de Zn-O ou Al-O do HDL[Zn-Al-NO₃] e 728,96 cm⁻¹ referente a ligação Co-O ou Al-O do HDL[Co-Al-NO₃]. Já as hidroxilas presentes foram verificadas em zonas de alta frequência em uma banda larga de absorção de 2800 - 3600 cm⁻¹.

Em relação ao pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), os HDL[Co-Al-NO₃] e [Zn-Al-NO₃] apresentaram valores de 7,80 e 7,06, respectivamente. Sendo assim, nos testes de adsorção com cada material adsorvente, o pH da solução foi mantido abaixo dos pH_{PCZ} (predomínio do comportamento catiônico do HDL) para garantir uma maior eficácia da adsorção dos fármacos Diclofenaco e Ibuprofeno (os quais apresentam um comportamento aniônico).

Nos estudos de adsorção verificou-se que, com o HDL[Co-Al-NO₃] aplicado a adsorção de Diclofenaco obteve tempo de equilíbrio no tempo de contato em 120 minutos com eficiência de remoção de 96,16% (96,16 mg g⁻¹) e para o HDL [Zn-Al-NO₃] submetido à testes de adsorção com Ibuprofeno, o ocorreu em 70 minutos com remoção de 81,68% (9,80 mg g⁻¹) do fármaco. Ademais, a cinética de adsorção para Diclofenaco apresentou melhor ajuste ao

modelo pseudosegunda ordem ($R^2= 0,9936$) e proximidade nos valores de q_{cal} ($105,26\text{mg g}^{-1}$) q_{exp} ($96,15\text{ mg g}^{-1}$). O mesmo modelo se ajustou a remoção de Ibuprofeno com $R^2= 0,9945$ e q_{cal} ($10,33\text{ mg g}^{-1}$) próximo ao q_{exp} ($9,76\text{ mg g}^{-1}$).

Quanto à caracterização do tipo de adsorção, a isoterma obtida se ajustou ao modelo de Freundlich para ($R^2 = 0,99089$), sugerindo que a adsorção ocorre pelo processo físico, com formação de multicamadas, rápido e reversível, fator que favorece a recuperação do HDL, uma vez que o seu efeito memória permite a regeneração da estrutura lamelar após o tratamento térmico. Já para o fármaco ibuprofeno, obteve-se ajuste tanto ao modelo de Freundlich ($R^2= 0,9931$), quanto para o modelo de Langmuir, ($R^2= 0,9145$) com capacidade máxima de adsorção de $21,46\text{ mg g}^{-1}$. No entanto, o valor de R^2 igual a $0,9931$ indica que a adsorção física prevalece em relação à química.

Por fim, com o planejamento fatorial (2^3) realizado para verificação dos fatores que podem influenciar a porcentagem de adsorção do Ibuprofeno, obteve-se melhor resultado quando utilizou-se 150 mg de HDL[Zn-Al-NO_3], concentração de IBU a 20 mg L^{-1} , pH 6, obtendo 76% ($4,07\text{ mg g}^{-1}$) de adsorção do contaminante. O gráfico de pareto obtido demonstrou que o parâmetro que mais influenciou o processo de remoção de Ibuprofeno foi a quantidade de massa de HDL, em seguida a concentração de IBU e por último o pH do meio. A superfície resposta obtida nesse trabalho não resultou no ponto ótimo do processo, mas sugeriu valores que podem estar próximos da otimização, sendo necessário a realização de um novo planejamento composto central e um estudo mais detalhado.

Conclui-se que a adsorção em batelada aplicada para os fármacos Diclofenaco e Ibuprofeno, utilizando HDL como adsorventes, demonstraram serem alternativas eficazes para a problemática da contaminação de águas e efluentes que contenham os fármacos estudados. Além disso, o melhor ajuste de isoterma ao modelo de Freundlich (processo físico) em ambos os casos, sugere que a adsorção ocorreu preferencialmente na superfície dos HDL, com predominância de ligações de van der Waals. Sendo assim, os adsorbatos (fármacos) poderão ser removidos com facilidade, tornando possível a recuperação dos HDL (adsorvente).

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a complementação para estudos desse trabalho, sugere-se:

- Caracterização da área superficial específica dos materiais HDL;
- Caracterização os materiais adsorventes após adsorção;
- Estudar a influência de diferentes temperaturas e agitação no processo de adsorção;
- Quantificação a concentração de Diclofenaco e Ibuprofeno em água potável e efluentes reais a fim de avaliar a viabilidade de implementação de um sistema de tratamento em larga escala;
- Estudar o ponto ótimo de adsorção dos materiais a partir do planejamento composto central (CCD).

REFERÊNCIAS

_____. Portaria Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX -Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de Potabilidade (Origem: Portaria MS/GM 2914/2011). **Diário Oficial da União**, Brasília, 03 de out. 2017, 825p.

ABDERRAZEK, K.; SRASRA, N. F.; SRASRA, E. Photocatalytic decolourization of methylene blue using [Zn-Al] layered double hydroxides synthesized at different molar cationic ratios. **Clay Minerals**, v. 52, n. 2, p. 203–215, 2017.

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis and Optimization of Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO₃-LDH) Prepared at Different pH Values. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 130–144, 2016.

AMÉRICO, J. H. P. **Ocorrência de compostos farmacológicos no Córrego da Onça, município de Três Lagoas - MS**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.18, n.3, p. 187-204, 2013.

ARIAS, D. G. **Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água**. Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

ARIZAGA, G. G. C. et al. Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 320, p. 168-176, Apr. 2008.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.

ASIABI, H. et al. Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 212–223, 2017.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. **Russian Chemical Bulletin**, v. 49, p. 178-180, 2000.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2, 9 eds. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 488 p.

BAJPAI SK, BHOWMIK M Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. Kinetic studies. **Applied Polymer Science**, v.117, p. 3615–3622. 2010.

BARCELÓ D. Advanced monitoring of pharmaceuticals and estrogens in the Llobregat River basin (Spain) by liquid chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry in combination with ultra performance liquid chromatography-time of flight- mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 80, n.11, p. 1337–1344, 2010.

BASF. Ficha de informação de segurança de produto químico. 2017. Disponível em: <https://products.basf.com/documents/pim;view/pt/8797505333717.MSDS_00000000030076127_pt.pdf.pdf> Acesso em: 5 de out. 2018.

BERETTA, M.; BRITTO, V.; MASCARENHAS, T.; SILVA, S.; PLETSCHE, A. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1278–1286, 2014.

BERNARDO, M. et al. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 8, p. 1989–2000, 2016.

BHADRA, B. N. et al. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 50–58, 2017.

BOUKHALFA, N.; BOUTAHALA, M.; DJEBRI, N. Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Adsorption Science and Technology**, v. 35, n. 1–2, p. 20–36, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. **Relação Nacional de Medicamentos Essenciais: Renome 2010**. 7. ed. Brasília: Ministério da Saúde. 2010.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 259–267, 2006.

CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: Síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**. São Paulo, v. 28, p. 723-726, 2005.

CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, n. 2, p. 173, Dec. 1991.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, p.173-301, Jan. 1992.

CHAPARADZA, A; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 363, p. 92 – 97, Nov. 2011.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, C.W.; PARK, J.K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 399–408, 2006.

COELHO, A.C.V; SANTOS,P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**. v.30, n. 5, 2007. P. 1282 – 1294.

COLAÇO, Rosangela Gomes. **Determinação de diclofenaco e ibuprofeno em matrizes aquosas por EFS-CLAE-UV**. Universidade Federal Do Paraná. Setor De Ciencias Da Saúde. Programa De Pós - Graduação Em Ciencias Farmaceuticas, 2013.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente** - Resolução nº 357/2005, disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 2 dez 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.11, p.64-70, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, p. 85-93, 2011.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2004. 566 p.

CUNHA, V.R.R., FERREIRA, C.M.A., CONSTANTINO, V.L.R. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas Para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. **Química Nova**, v.33, n. 1, p. 159, 2010.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, THOMAS, A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change. **Environmental Toxicology**, v. 28, n. 12, p. 2663–2670, 2009.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical**. v. 30, p. 187-439, 2001.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Pharmaceuticals in the environment - results of an eea workshop. Annual review of environment and resources, n. 1, p. 1–34, 2010.

FARMACOPEIA, BR. Diclofenaco de sódio. São Paulo, 2002.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas, 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 756 p.

FORTUNATO, A. I. C. **Ocorrência de Diclofenac, Ibuprofeno e Paracetamol em águas residuais em Portugal.** 2014. 49f. Dissertação (Mestrado). Universidade de Coimbra. Faculdade de Farmácia. Coimbra, 2014.

GHEMIT, R.; BOUTAHALA, M.; KAHOUL, A. Removal of diclofenac from water with calcined ZnAlFe-CO₃ layered double hydroxides: Effect of contact time, concentration, pH and temperature. **Desalination and Water Treatment**, v. 83, p. 75–85, 2017.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias.** São Paulo: Edição do autor, 1980.

GONÇALVES, Eliane Simões. **Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro.** 2012. 197 f. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HIBINO, T.; OHYA, H. Applied Clay Science Synthesis of crystalline layered double hydroxides : Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 45, n. 3, p. 123–132, 2009.

INMETRO (2013). **Ficha de Informações de segurança de produtos químicos.** Norma NIE-DIMCI-033. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/FISPQ-8937.pdf>>. Acesso em: 2 nov. 2018.

INMETRO (2018). **Ficha de Informações de segurança de produtos químicos.** Norma NIE-DIMCI-033. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8937-FISPQ_MRC_8937_Informacoes__de_Seguranca_e_Transporte.pdf>. Acesso em: 1 nov. 2018.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. **Dyes and pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40. 2001.

DUTTA, M. et al. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. **International journal of environmental sciences**, v. 6, n. 2, p. 270–281, 2015.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n.3, p. 51-57, 1999.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

KÜMMERER K. Pharmaceuticals in the environment – scope of the book and introduction. In: Kümmerer K. **Pharmaceuticals in the environment**. 2th. ed. Berlin: Springer; 2004.

LAHTI, M.; OIKARI, A. Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, n. 2, p. 202–210, 2011.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LI, B. et al. Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like Mg-Al-CO₃--LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. **Journal of Alloys and Compounds**. China v. 673, p. 265-271. Mar. 2016.

LÓPEZ-ROLDÁN, R. DE ALDA M. L., GROS M., PETROVIC M., MARTÍN-ALONSO J., LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104- 109, 1999.

MAGIERA, S.; GÜLMEZ, S. Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of ibuprofen and its metabolites in human urine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 92, p.193-202, 2014.

MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p.90-100, jan. 2017.

MAMAT, M., ABDULLAH M. A. A., KADIR, M. A., JAAFAR A.M., KUSRINI E. Preparation of layered double hydroxides with different divalent metals for the adsorption of methyl orange dye from aqueous solutions. **International Journal of Technology**, v.6, p.1103-1111, 2018.

MANDAL, S.; MAYADEVI, S. Adsorption of fluoride ions by Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1–4, p. 54–62, 2008.

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 303–309, 2009.

MARTY, J.; MOREIRA, J. C.; SIM, E. Contaminantes Emergentes. **Revista de Química Industrial**, v. 733, n. 51, p. 1–13, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v.32, N.1, p.188 – 197, 2009.

MOSTAFA, M. S.; MOHAMED, N. H. Towards novel adsorptive nanomaterials: Synthesis of $\text{Co}^{2+}\text{Mo}^{6+}$ LDH for sulfur and aromatic removal from crude petrolatum. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 25 p. 221-227, Dec. 2016.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 156–181, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, 2004, v. 42, n. 1, p. 83–94.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, 2004, v. 42, n. 1, p. 83–94.

NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NEUMANN, M.G, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, V.23, n.6, 200, p.818-824, 2000.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KURDI, R.; HORVARTH, E.; KRISTOF, J.; FROST, R. L. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 406, p. 196–208, 2013.

PEREZ, S.; BARCELO, D. First evidence for occurrence of hydroxylated human metabolites of diclofenac and aceclofenac in wastewater using QqLIT-MS and QqTOF-MS. **Analytical Chemistry**, Vol.80, n.21, p.8135 – 8146, 2008.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by- products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803–814, 2009.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of zhejiang university science**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RADJENOVIC J., SIRTORI C., PETROVIC M., BARCELÓ D., MALATO S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p.255, 2009.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004.

FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 494, p. 274-278, July. 2010.

RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M. A., PRADOS-JOYA G., OCAMPO-PÉREZ R., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes New York: Wiley, 1984.

SÁ, F. P. DE; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 122–127, 2013.

SALIHI, E.; MAHRAMANLIOGLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SANTOS, A. V., VIANA M. M., MEDEIROS, F.H.A., MOHALLEM, N.D.S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos: Características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v.38, n.1, 2016.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENNA, A.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 54-95, 2010.

SANTOS, X. A. C. S. **Produção de carvão ativado a partir da casca da semente da Moringa oleifera para utilização como adsorvente na remoção de ibuprofeno presente em efluentes**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós graduação em Tecnologias para o desenvolvimento sustentável. Universidade Federal de São João del-Rei, 2016, Ouro Branco, 2016.

SCAVETTA, E.; BERRETTONI, M.; NOBILI, F.; TONELLI, D. Electrochemical characterisation of electrodes modified with a Co/Al hydrotalcite-like compound. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 16–17, p. 3305–3311, 2005.

SHAHBEIG, H. et al. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World journal of modelling and simulation**, v. 9, n. 4, p. 243–254, 2013.

SILVA, M. G. P. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas**. 2017. 47 f. Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Farmácia. Departamento de Farmácia, Ouro Preto, 2017.

SILVEIRA, M.L.A. & ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical soils. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, 46(4):529-536, 2003.

SILVEIRA, M.L.A., ALLEONI, L.R.F., CAMARGO, O.A. & CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 33, n 19-20, p. 3581-3592, 2002.

SILVÉRIO, F. **Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e silicinas aniônicas**. 2009. 131 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, air, and soil pollution**, v. 206, n. 1-4, p. 57–67, 2010.

SOTELO, J. L., OVEJERO, G., RODRIGUEZ, A., Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design** 90: 967–974. 2012.

SOUSA, P. A. R. DE. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia**. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.

SOUZA, B. P. DE. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17β-estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro**. 2014. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, 2014.

STELATO, E.S; STUNGES, T.G.; SILVA, G. M., PELEGRINELI E.C.; CUBA, R.M.F.; MINILLO, A.; ISIQUE, W. D. Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de Presidente Prudente (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 39, p. 97–113, 2016.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 1022, 1996.

TEIXEIRA, T. P. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafio científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. v.32, n. 3, 2009, p. 809-817.

THUROW, E. P. **Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente**. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. (2010) Endocrine Disruptor Screening Program: second list of chemicals for tier 1 screening.

WANG, W.; ZHOU, J.; ACHARI, G.; YU, J.; CAI, W. Cr (VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**, v. 457, p. 33–40, 2014.

YANG, F.; SUN, S., CHEN, X., CHANG, Y., ZHA, Y., LEI, Z. Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 134–140, 2016.

YU, F., Li, Y., Han, S., Ma, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365–385, 2016.

ZHANG, Y., Li, Y., Rena, Y., Wang, H., Chen, F., Double-doped LDH films on aluminum alloys for active protection. **Materials Letters**, v. 192, n. 3, p. 33–35, 2017.