

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

LEIDIELEN PERES BRANDÃO

**Adsorção da Losartana Potássica (contaminante emergente) pelo
Hidróxido Duplo Lamelar em Águas Contaminadas**

UBERLÂNDIA

2022

LEIDIELEN PERES BRANDÃO

**Adsorção da Losartana Potássica (contaminante emergente) pelo
Hidróxido Duplo Lamelar em Águas Contaminadas**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado.

Área de concentração: Meio Ambiente e Qualidade Ambiental

Orientadora:

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre

Coorientador:

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

UBERLÂNDIA

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B817 2022	<p>Brandao, Leidielen Peres, 1987- Adsorção da Losartana Potássica (contaminante emergente) pelo Hidróxido Duplo Lamelar em águas contaminadas [recurso eletrônico] / Leidielen Peres Brandao. - 2022.</p> <p>Orientadora: Sheila Cristina Canobre. Coorientador: Fábio Augusto do Amaral. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Qualidade Ambiental. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.655 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Desenvolvimento sustentável. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975-, (Orient.). II. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Qualidade Ambiental. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 502.33</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)		
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 17/2022, PPGMQ		
Data:	08 de dezembro de 2022	Hora início: de 13:00	Hora encerramento: de 15:40
Matrícula da Discente:	12012MQA008		
Nome da Discente:	LEIDIELEN PERES BRANDÃO		
Título do Trabalho:	ADSORÇÃO DA LOSARTANA POTÁSSICA (CONTAMINANTE EMERGENTE) PELO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR EM ÁGUAS CONTAMINADAS		
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental		
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais		
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e caracterização de compósitos a base de hidróxidos duplos lamelares, óxidos e polímeros condutores e sua aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia e como adsorventes de pesticidas e fármacos.		

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre (Orientadora); Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino (UFU); e Prof. Dr. Adilson Candido da Silva (UFOP).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre**, Professor(a) do Magistério Superior, em 08/12/2022, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino**, Professor(a) do Magistério Superior, em 08/12/2022, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **adilson candido da silva**, Usuário Externo, em 13/12/2022, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4104337** e o código CRC **4B020D7A**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelas bênçãos recebidas e por ter dado força e guiado meus passos durante essa trajetória. Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que pude conhecer e que fizeram parte da minha vida durante a pós-graduação. São pessoas maravilhosas às quais deixo meus sentimentos de imensa gratidão.

Agradeço aos meus pais, irmã e esposo por todo amor e incentivo nessa jornada. Em especial, agradeço ao meu esposo pela paciência, incentivo, amor e por sempre estar ao meu lado, dando apoio e ajudando nos momentos mais difíceis. Você é meu porto seguro.

Agradeço à Ingrid Pacheco, uma pessoa maravilhosa e especial e sempre disposta a compartilhar seus conhecimentos com calma e dedicação. Sua ajuda e auxílio foram muito importantes para que eu conseguisse concluir a pesquisa. Agradeço à Josiane e ao Leonardo, que também estiveram dispostos a ajudar sempre que possível, sendo pessoas que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora, Dra. Sheila Cristina Canobre, faço um agradecimento especial pela orientação, apoio e paciência. Uma professora muito atenciosa, sempre disposta a ajudar e orientar com carinho durante meus questionamentos e dúvidas. Sinto-me honrada em ter tido você como professora e por todo o tempo e atenção dedicados durante o mestrado. Estendo o agradecimento ao Coorientador Dr. Fábio Augusto do Amaral.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação stricto sensu em Qualidade Ambiental e demais programas no Brasil.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), à Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP-UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – UFU pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que pude conhecer, conviver e que fizeram parte dessa jornada. Muito obrigada!

RESUMO

BRANDÃO, LEIDIELEN PERES. **Adsorção da Losartana Potássica (contaminante emergente) pelo Hidróxido Duplo Lamelar em Águas Contaminadas**. 2022. 126p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

Nos últimos anos, vários estudos sobre remoção de contaminantes emergentes farmacêuticos em águas contaminadas têm abordado o método de adsorção, pois esse é um método operacionalmente mais simples e com baixo custo. Nesse sentido, este estudo teve como objetivos a remoção do fármaco losartana a partir da síntese pelo método de co-precipitação a pH constante de diferentes HDLs, tais como, [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃], [Co-Al-NO₃] e as respectivas caracterizações estruturais e morfológicas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), Área Superficial Específica pelo método (BET) e Análise Termogravimétrica (ATG). Os DRXs dos HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃] mostraram picos de difração definidos, os quais foram indexados à estrutura hexagonal, simetria romboédrica, grupo espacial R(-3)m (JCPDS 14-191). A caracterização morfológica do HDL [Mg-Al-NO₃] mostrou partículas com tamanhos irregulares em formato de hexágonos e o HDL [Ni-Al-NO₃] apresentou agregados cristalinos e partículas com bordas arredondadas, sendo ambos semelhantes aos resultados obtidos na literatura. Os Espectros (IV-TF) de todos os HDLs confirmaram a presença do ânion NO₃⁻, moléculas de água entre as lamelas e metais presentes referentes às ligações de Mg-O, Ni-O, Co-O ou Al-O. Pelo método BET, os perfis das isotermas de ambos os HDLs foram semelhantes ao tipo V, que é característico de materiais mesoporosos. Dentre os HDLs investigados, o [Mg-Al-NO₃] (sintetizado com água) foi o que apresentou maior estabilidade térmica, maior espaçamento interlamelar, menor custo dos reagentes e menor toxicidade, sendo, então, selecionado como adsorvente nos testes de adsorção do poluente farmacêutico. O HDL [Mg-Al-NO₃] apresentou ponto de carga zero em pH_{pcz} 7. Os ensaios de adsorção foram feitos em batelada a partir de soluções contendo o fármaco losartana potássica (LP) em pH 5,5 e sob agitação. Fez-se o estudo cinético de adsorção à temperatura ambiente (298 K), tendo sido investigadas, na análise termodinâmica, as temperaturas: 298, 308, 318 e 328 K. A partir dos dados cinéticos de adsorção, realizou-se o ajuste aos modelos matemáticos lineares de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem. Para o estudo de isotermas, utilizou-se de ajustes aos modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich. Os dados experimentais cinéticos de adsorção para LP se ajustaram melhor ao

modelo de pseudosegunda ordem, sugerindo que a velocidade de adsorção foi dependente da concentração inicial do fármaco e sugerindo uma quimissorção. O processo de adsorção apresentou melhor ajuste ao modelo da isoterma de Freundlich, descrevendo uma interação física entre adsorvente e adsorvato. Os valores de $(1/n)$ no intervalo entre 0 a 1 e (n) maior que 1 sugerem que a adsorção de LP no HDL é favorável e está presente em sítios de ligação energeticamente heterogêneos. O tempo de equilíbrio foi alcançado em cerca de 40 min com eficiência de remoção (51,55 %) e capacidade adsortiva de $6,19 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros termodinâmicos demonstram que a adsorção foi espontânea, exotérmica e com menor grau de liberdade entre as moléculas adsorvidas na superfície do HDL. O processo de adsorção de LP pelo HDL apresentou q_{max} ($19,53 \text{ mg g}^{-1}$ a 298 K). O HDL $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ é, portanto, um material promissor como adsorvente na remoção de LP em águas contaminadas, permitindo uma redução significativa de sua poluição em diversos ambientes aquáticos.

Palavras-chave: poluentes farmacêuticos; contaminantes emergentes; losartana potássica; HDL.

ABSTRACT

BRANDÃO, LEIDIELEN PERES. **Adsorption of Losartan Potassium (emerging contaminant) by Lamellar Double Hydroxide in Contaminated Water.** 2022.126p. Dissertation (Master's Degree in Environment and Environmental Quality) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia – MG.

In recent years, several studies on the removal of emerging pharmaceutical contaminants in contaminated water have addressed the adsorption method, as it is an operationally simpler and less costly method. In this context, this study aimed to remove the drug losartan from the synthesis by the co-precipitation method at constant pH of different LDHs, such as: [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] and [Co-Al-NO₃] and the respective structural and morphological characterizations: X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform (IR-TF), Specific Surface Area by the method (BET) and Thermogravimetric Analysis (ATG). LDHs XRDs [Mg-Al-NO₃] and [Ni-Al-NO₃] showed defined diffraction peaks, which were indexed to hexagonal structure, rhombohedral symmetry, space group R(-3)m (JCPDS 14-191). The morphological characterization of LDH [Mg-Al-NO₃] showed particles with irregular sizes in the shape of hexagons, and in LDH [Ni-Al-NO₃] crystalline aggregates and particles with rounded edges, both similar to the results obtained in the literature. Spectra (IR-TF) of all LDHs confirmed the presence of the NO₃⁻ anion, water molecules between the coverslips and metals present referring to Mg-O, Ni-O, Co-O or Al-O bonds. By the BET method, the isotherm profiles of both LDHs were similar to the V type, characteristic of mesoporous materials. Among the LDHs investigated, [Mg-Al-NO₃] (synthesized with water) was the one that presented the highest thermal stability, highest interlamellar spacing, lowest cost of reagents and lowest toxicity, so it was selected as an adsorbent in the adsorption tests of the pharmaceutical pollutant. LDH [Mg-Al-NO₃] showed a zero charge point at pH_{pcz} 7. The adsorption tests were carried out in batches from solutions containing the drug losartan potassium (LP) at pH 5.5 and under agitation. The adsorption kinetics was studied at room temperature (298 K) and the thermodynamic analysis investigated the following temperatures: 298, 308, 318 and 328 K. Based on the kinetic adsorption data, adjustments were made to the linear mathematical models of pseudofirst order and pseudosecond order. For the study of isotherms adjustments to the mathematical models proposed by Langmuir and Freundlich were used. The adsorption kinetics experimental data for LP better fit the pseudosecond order model, suggesting that the adsorption rate was dependent on the initial drug concentration and suggesting a chemisorption. The

adsorption process showed a better fit to the Freundlich isotherm model describing a physical interaction between adsorbent and adsorbate. Values of $(1/n)$ in the range between 0 to 1 and (n) greater than 1 suggest that LP adsorption on LDH is favorable and are present in energetically heterogeneous binding sites. Equilibrium time was reached in about 40 min with removal efficiency (51.55%) and adsorptive capacity of 6.19 mg g^{-1} . The thermodynamic parameters demonstrate that the adsorption was spontaneous, exothermic and with a lower degree of freedom between the molecules adsorbed on the LDH surface. The LP adsorption process by LDH showed q_{max} (19.53 mg g^{-1} at 298 K). Therefore, LDH [Mg-Al-NO₃] is a promising material as an adsorbent in the removal of LP in contaminated water, thus allowing a significant reduction of its pollution in several aquatic environments.

Keywords: pharmaceutical pollutants; emerging contaminants; losartan potassium; HDL.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Possíveis rotas dos poluentes farmacêuticos para inserção nos corpos hídricos: ETEs – Estações de tratamento de esgoto; ETAs – Estações de tratamento de águas; ETEIs - Estações de tratamento de efluentes industriais.....	23
FIGURA 2 - Exemplos de produtos finais principais em reações químicas que ocorrem durante a biotransformação de dois fármacos anti-hipertensivos após tratamento biológico: Valsartan - (a) Hidrólise de amida terciária; (b) Hidrólise de amida secundária; (c) Oxidação de amina. Bezafibrato - (a) Hidrólise de amida secundária; (b) Decloração; (c) Hidroxilação; (d) Desidrogenação.....	25
FIGURA 3 - Possíveis constantes de degradação cinética em 35 produtos farmacêuticos, hormônios e produtos de higiene pessoal após tratamento com lodo ativado em estações de tratamento de águas residuais municipais.....	28
FIGURA 4 - Representação esquemática do sistema renina-angiotensina (RAS) e a ação do BRA (bloqueador dos receptores AT1 da angiotensina II).....	33
FIGURA 5 - Fórmula estrutural da losartana.....	33
FIGURA 6 - Espécies de losartana em função do pH.....	34
FIGURA 7 - Estrutura do ácido valsartan e dois compostos precursores (valsartan e losartana).	40
FIGURA 8 - Impurezas resultantes do processo de hidrólise ácida da losartana potássica....	40
FIGURA 9 - Estrutura representativa da Brucita e da Hidrotalcita.	44
FIGURA 10 - Estrutura representativa de um HDL (Hidróxido Duplo Lamelar).....	45
FIGURA 11 - Representação do sistema cristalino (politipo 3R) correspondente a uma Hidrotalcita: C – célula unitária; d – espaçamento basal.	47
FIGURA 12 - Valores de pH para a combinação de cátions metálicos na síntese de alguns HDLs.....	50
FIGURA 13 - Formação da morfologia lamelar no HDL [Mg-Al].	51
FIGURA 14 - Etapas do mecanismo de adsorção. 1 - Transferência de massa externa no seio da solução até a camada limite; 2 – Transporte por difusão externa até a entrada dos poros; 3 - Difusão interna que transporta o adsorvato para dentro dos poros; 4 – Adsorção.	56
FIGURA 15 - Esquema do método de síntese do HDL por coprecipitação a pH constante ...	62
FIGURA 16 - Equipamentos utilizados para a síntese do HDL por coprecipitação a pH constante.	62

FIGURA 17 - Equipamento DRX - Shimadzu XRD6000 com amostra do HDL acoplada ao porta-amostra de alumínio.	63
FIGURA 18 - Equipamento – Microscópio Eletrônico de Varredura – Shimadzu	64
FIGURA 19 - FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer com amostra acoplada ao porta-amostra de alumínio.	65
FIGURA 20 - Método (pH_{pcz}) realizado em mesa agitadora orbital MA 140 Marconi.....	66
FIGURA 21 - Sólidos obtidos após as etapas: 1 HDL [Co-Al-NO₃] – Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV); 2 HDL [Ni -Al-NO₃] - Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV); 3 HDL [Mg-Al-NO₃] - Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV).....	70
FIGURA 22 - Difractogramas dos HDLs sintetizados pela autora com a utilização de água deionizada ou nitrato de sódio e a ficha JCPPS da hidrotalcita. (I) HDLs [Mg -Al-NO ₃]; (II) HDLs [Ni-Al-NO ₃]; (III) HDLs [Co-Al-NO ₃]......	72
FIGURA 23 - Representação da célula unitária dos HDLs [Ni -Al-NO ₃] e [Mg -Al-NO ₃]. (I) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; (II) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado utilizando-se nitrato de sódio; (III) HDL [Mg -Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; (IV) HDL [Mg -Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se nitrato de sódio.	75
FIGURA 24 - Imagens de MEV com ampliação de 5 e 25 mil vezes. (I) HDL [Mg-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; (II) HDL [Mg-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se NaNO ₃ ; (III) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; (IV) HDL [Ni-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se NaNO ₃	76
FIGURA 25 - Imagens de MEV com ampliação de 25 mil vezes. (I) HDL [Co-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; (II) HDL [Co-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se NaNO ₃	77
FIGURA 26 - EDS dos pós-sintetizados pela autora: (I) HDL [Mg-Al-NO ₃] – Mg, Al, N e O) sintetizado com água; (II) HDL [Mg-Al-NO ₃] – Mg, Al, N e O sintetizado com NaNO ₃ ; (III) HDL [Ni-Al-NO ₃]- Ni, Al e O sintetizado com água; (IV) HDL [Ni-Al-NO ₃]- Ni, Al e O sintetizado com NaNO ₃ ; (V) HDL [Co-Al-NO ₃] – Co, Al, e O sintetizado com água; (VI) HDL [Co-Al-NO ₃] – Co, Al, e O sintetizado com NaNO ₃	78
FIGURA 27 - Espectros na região do Infravermelho dos HDLs sintetizados pela autora, utilizando-se água deionizada ou nitrato de sódio: (I) HDL [Mg -Al-NO ₃]; (II) HDL [Ni-Al-NO ₃]; (III) HDL [Co-Al-NO ₃].	80

FIGURA 28 - Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N ₂ na temperatura de -195,85 °C para os HDLs: I e II [Mg-Al-NO ₃]; III e IV [Ni-Al-NO ₃]; V [Co-Al-NO ₃].	82
FIGURA 29 - Curvas termogravimétricas dos HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃] sintetizados, utilizando-se água ou NaNO ₃ .	84
FIGURA 30 - Dissociação do fármaco losartana em meio aquoso, demonstrando o caráter aniônico das moléculas.	89
FIGURA 31 - Valores do pH _{inicial} versus pH _{final} obtidos no experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Mg-Al-NO ₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada.	89
FIGURA 32 - Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda na faixa de 200 a 500 nm para a solução aquosa da losartana 10 mg L ⁻¹ .	91
FIGURA 33 - Curva ABS versus Concentração para losartana potássica.	92
FIGURA 34 - Remoção de losartana para diferentes tempos de contato com HDL [Mg-Al-NO ₃] (C ₀ de losartana = 15 mg L ⁻¹ , massa HDL = 0,05 g, volume = 40 mL, pH 5,5 e rotação = 150 rpm).	94
FIGURA 35 - Dados do tempo de contato de losartana com HDL[Mg-Al-NO ₃] ajustados aos modelos da cinética de adsorção pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.	95
FIGURA 36 - Efeito da variação na concentração do poluente. Remoção de losartana em HDL[Mg-Al-NO ₃] (massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL, pH 5,5; rotação = 150 rpm; Temperatura = 24 ± 0,5 °C).	97
FIGURA 37 - Ajuste matemático das Isotermas de adsorção de Langmuir dos dados experimentais da remoção de LP em HDL [Mg-Al-NO ₃]. (C ₀ = 1 a 28 mg L ⁻¹ ; massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL; tempo 40 min; pH 5,5; rotação = 150 rpm; temperaturas (298, 308, 318 e 328 K).	101
FIGURA 38 - Ajuste matemático das Isotermas de adsorção de Freundlich dos dados experimentais da remoção de LP em HDL [Mg-Al-NO ₃]. (C ₀ = 1 a 28 mg L ⁻¹ ; massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL; tempo = 40 min; pH 5,5; rotação = 150 rpm; temperaturas (298, 308, 318 e 328 K).	102
FIGURA 39 - Variação de KC e ΔG em função da temperatura para adsorção de LP pelo HDL[Mg-Al-NO ₃].	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Algumas substâncias farmacêuticas consideradas contaminantes emergentes. .22	22
TABELA 2 - Taxas de biodegradação (K_{biol}) e coeficiente de sorção para lodo ativado (K_d) em estações de tratamento de águas residuárias.27	27
TABELA 3 - Classes de anti-hipertensivos e alguns medicamentos correspondentes.32	32
TABELA 4 - Principais propriedades físico-químicas do fármaco losartana potássica.35	35
TABELA 5 - Concentrações de losartana potássica encontradas em águas superficiais, afluentes, efluentes e regiões costeiras.37	37
TABELA 6 - Concentrações do fármaco losartana potássica e dados ecotoxicológicos. CE50 : concentração para efeito em 50% dos organismos testados; CL50 : concentração para letalidade em 50% dos organismos testados; CENO : concentração de efeito não observado; CEO : Concentração de efeito observado.38	38
TABELA 7 - Alguns estudos sobre remoção de fármacos por adsorção ao utilizar diferentes adsorventes.....42	42
TABELA 8 - Principais diferenças entre os tipos de adsorção de acordo com a interação física ou química.....43	43
TABELA 9 - Alguns valores de raio iônico para cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}) Å e espaçamento basal d (003) em ânions interlamelares.....46	46
TABELA 10 - Alguns estudos sobre remoção de fármacos por adsorção ao utilizar HDLs. ..48	48
TABELA 11 - Remoção de losartana potássica por adsorção ao utilizar diferentes adsorventes.49	49
TABELA 12 - Reagentes utilizados para realizar o experimento com a descrição da marca e fórmula molecular.60	60
TABELA 13 - Parâmetros de célula unitária d (003), a, C e volume para os HDLs [Mg- Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃]. (a) HDL sintetizado, utilizando-se água deionizada; (b) HDL sintetizado, utilizando-se nitrato de sódio.74	74
TABELA 14 - Valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros dos HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante e alguns HDLs da literatura.83	83
TABELA 15 - Dados obtidos das curvas de ATG dos HDLs. Porcentagem de perda de massa (Δm) e (T_{onset}).....85	85
TABELA 16 - Principais resultados obtidos a partir das caracterizações para os HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃] sintetizados pela autora.87	87

TABELA 17- Concentração versus absorvância (A) da curva de calibração de losartana.	92
TABELA 18 - Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos para adsorção de LP com concentração 15 mg L ⁻¹ em HDL [Mg -Al- NO ₃]......	96
TABELA 19 - Concentração <i>versus</i> porcentagem de remoção de losartana. Remoção de losartana em HDL[Mg-Al-NO ₃] (massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL; tempo 40 min, pH 5,5; rotação = 150 rpm; Temperatura = 24 ± 0,5 °C).	98
TABELA 20 - Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de losartana pelo HDL[Mg-Al-NO ₃] em diferentes temperaturas.	100
TABELA 21 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção de LP pelo HDL[Mg-Al-NO ₃] em diferentes temperaturas.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CE - Contaminante emergente

DRX - Difração de Raios – X

ET - Estação de Tratamento

ETA - Estação de Tratamento de água

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

ETEI – Estação de Tratamento de Efluentes Industriais

HDL - Hidróxido Duplo Lamelar

IV-TF - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Data

LP - Losartana Potássica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PF - Poluente Emergente Farmacêutico

pH_{pez} - pH do Ponto de Carga Zero

UV-Vis- Ultravioleta-visível

d - Espaçamento Basal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Contaminantes emergentes: propriedades e rotas no meio ambiente	21
3.1.1	Legislações brasileiras que tratam do controle de risco dos contaminantes emergentes no meio ambiente	29
3.1.2	Fármaco anti-hipertensivo - losartana potássica.....	31
3.1.3	Losartana potássica no meio ambiente	36
3.2	Adsorção na remoção de contaminantes farmacêuticos	41
3.3	Hidróxidos Duplos Lamelares	44
3.3.1	Síntese do HDL pelo método de coprecipitação a pH constante.....	50
3.4	Ensaio de adsorção em HDL	51
3.4.1	Tempo de equilíbrio	52
3.5	Isotermas de adsorção.....	52
3.5.1	Modelo da isoterma de Langmuir.....	53
3.5.2	Modelo da isoterma de Freundlich	54
3.6	Alguns conceitos sobre cinética de adsorção	55
3.6.1	Modelo cinético pseudoprimeira ordem	56
3.6.2	Modelo cinético pseudosegunda ordem	57
3.7	Noções sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Síntese dos HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃] pelo método de coprecipitação a pH constante	61
4.2	Caracterizações dos HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante.....	63
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	63
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	64
	(IV-TF)	64
4.2.4	Área superficial específica e porosidade (BET).....	65
4.2.5	Análise termogravimétrica (ATG)	65

4.2.6	Resumo dos resultados obtidos pela autora a partir das caracterizações realizadas para os HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃]	66
4.3	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{pcz})	66
4.4	Determinação dos limites de detecção e quantificação da losartana potássica	67
4.5	Estudos de adsorção em batelada	67
4.5.1	Ensaio do tempo de contato e cinética de adsorção	67
4.5.2	Ensaio de concentração e isothermas de adsorção	68
4.6	Ensaio Termodinâmico de adsorção.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Síntese dos HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃].....	70
5.2	Caracterização dos HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃].....	71
5.2.1	Caracterização Estrutural por Difractometria de raios X (DRX).....	71
5.2.2	Parâmetros de célula unitária d (003), a, C e volume para os HDLs [Mg- Al-NO ₃] e [Ni- Al-NO ₃]	73
5.2.3	Caracterização morfológica dos HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
5.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier..... (IV-TF) dos HDLs.....	79
5.2.5	Área superficial específica e porosidade (BET).....	81
5.2.6	Análise Termogravimétrica (ATG)	84
5.2.7	Resumo dos resultados obtidos pela autora a partir das caracterizações realizadas para os HDLs [Mg-Al-NO ₃], [Ni-Al-NO ₃] e [Co-Al-NO ₃].	86
5.3	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{pcz})	88
5.4	Determinação dos limites de detecção e quantificação da losartana potássica	90
5.4.1	Curva de Calibração	91
5.5	Estudos de adsorção em batelada	93
5.5.1	Ensaio do tempo de contato e cinética de adsorção	93
5.5.2	Efeito da concentração com o fármaco losartana	96
5.5.3	Determinação das isothermas de adsorção	98
5.6	Ensaio termodinâmico de adsorção	103
6	CONCLUSÃO.....	106
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes (CEs) têm sido estudados com maior frequência nos últimos 10 anos, sendo sua incidência no meio ambiente relatada em diversas pesquisas (PEÑA - GUZMÁN *et al.*, 2019; REICHERT *et al.*, 2019; QUESADA *et al.*, 2019; CARRILLO *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2022; PRIYA *et al.*, 2022). Exemplos de CEs são as substâncias farmacêuticas (anti-hipertensivos, antibióticos, analgésicos, hormônios) que, em determinadas concentrações e exposição prolongada, possibilitam mudanças no comportamento alimentar, crescimento e disfunções reprodutivas de algumas espécies (ADAMS, 2019).

O descarte inadequado de fármacos nos centros urbanos, a automedicação e a escassez de tecnologias eficientes para remover esses micropoluentes dos corpos aquáticos contribuem para o aumento de sua ocorrência (SINGH; SUTHAR, 2021; STELATO *et al.*, 2016). De acordo com Cartaxo *et al.* (2020), os métodos convencionais usados nas estações de tratamento de água (ETAs) não conseguem eliminar todos os CEs presentes, pois essas estações são projetadas com vistas à remoção de sólidos e possíveis microrganismos patogênicos.

Os anti-hipertensivos encontrados em ambientes aquáticos originários, geralmente, do descarte industrial, hospitalar, doméstico e rede de esgoto estão entre as 10 classes de medicamentos mais encontradas no meio ambiente (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; GONZÁLEZ *et al.*, 2013).

Ademais, dentre os anti-hipertensivos, o fármaco losartana apresenta propriedades físico-químicas importantes para compreender seus efeitos e riscos ambientais, sendo solúvel em água com pK_a de 4,9 e Log Kow de 3,01 e se apresenta na forma catiônica em pH abaixo de 2,95 e aniônica em pH acima 4,25 (GODOY, 2014; YAMAMOTO, 2012; ANDRADE *et al.*, 2020). O coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) é usado com o fim de verificar se a molécula do composto é mais ou menos hidrofóbica. Valores de Log Kow acima de 2 ou 2,5 são característicos de compostos hidrofóbicos, portanto a LOS tem natureza hidrofóbica (GODOY, 2014; YAMAMOTO, 2012; ANDRADE *et al.*, 2020). Esse dado é relevante no processo de adsorção, pois está relacionado à solubilidade do adsorbato no respectivo meio onde se encontra o adsorvente e as respectivas interações possíveis entre eles.

Então, ao tentar buscar soluções para esse problema, verifica-se que a adsorção está entre as alternativas promissoras para remover produtos farmacêuticos em águas contaminadas, além

de ser de fácil operacionalização, baixo custo para ser produzida, além de poder contar com uma infraestrutura e qualificação de mão-de-obra menos complexa quando comparada a outros processos de remoção, tais como os processos oxidativos avançados. No entanto, há a necessidade de uma associação com outros processos para uma remoção efetiva do poluente do meio ambiente como um todo (QUESADA *et al.*, 2019).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são usados para remover diversos tipos de ânions em soluções aquosas por adsorção (LAIPAN *et al.*, 2020). Eles podem, portanto, conter propriedades físico-químicas adequadas para atuarem como adsorventes das moléculas do poluente farmacêutico.

Nesse sentido, os HDLs surgem como materiais alternativos para a remoção de CEs, pois são compostos simples de sintetizar com boa estabilidade química e possibilidade de obtenção em escala industrial. Além disso, os diversos cátions existentes e a possibilidade de mudar o ânion que será intercalado ampliam as opções de pesquisas sobre adsorção com esse material (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Ressalta-se que é necessário avançar na discussão acerca da problemática de gerar soluções para remover contaminantes emergentes farmacêuticos. Evidencia-se que o estudo da remoção do fármaco losartana potássica (LP) por adsorção com HDLs é necessário, pois não foram encontrados trabalhos com esses adsorventes e esse fato reforça a necessidade de investigar a possibilidade de remoção para o referido poluente.

Por fim, a abordagem desse tema neste trabalho surgiu como resultado de outros estudos realizados pelo grupo de pesquisa composto por Pacheco (2019), Silva (2019) e Calisto (2020), os quais investigaram o uso dos HDLs [Co-Al-NO₃], [Zn-Al-NO₃] e [Co-Al-Cl] nos processos de adsorção com poluentes farmacêuticos e herbicidas em águas contaminadas.

Assim, a presente pesquisa investigou a influência da força iônica na síntese dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação a pH constante e a sua eficiência na remoção da losartana potássica por adsorção em batelada em águas contaminadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a eficiência na remoção de losartana potássica (poluente emergente) pelo Hidróxido Duplo lamelar (HDL) em solução aquosa, utilizando-se a técnica de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar pelo método de coprecipitação a pH constante e caracterizar estrutural e morfológicamente os HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃], avaliando-se a força iônica na sintetização;
- Realizar os ensaios cinéticos e termodinâmicos de adsorção em batelada do fármaco anti-hipertensivo (losartana potássica) pelo HDL [Mg-Al-NO₃].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes emergentes: propriedades e rotas no meio ambiente

Os CEs são compostos químicos presentes em pequenas concentrações nas matrizes ambientais que, apesar de serem monitorados, ainda não são objeto de regulamentação em legislações pertinentes, e apresentam risco ao meio ambiente e à saúde devido à sua exposição contínua por vários anos (SILVA, 2015; PORTAL ECODEBATE, 2019). Fazem parte desses contaminantes os fármacos, hormônios e os produtos de higiene pessoal, entre outros.

Os poluentes emergentes farmacêuticos (PFs) são um grupo de CEs que se destacam pelo uso constante e crescente da população, além de potencial contaminação ambiental quando aliados com outros compostos químicos (GOMES, 2018).

Apesar de serem sintetizadas para desencadear respostas fisiológicas em seres vivos, as substâncias químicas farmacêuticas podem ser capazes de gerar efeitos crônicos em comunidades bióticas e abióticas no meio ambiente (LIMA *et al.*, 2017). Uma exposição frequente aos PFs, mesmo em baixas concentrações (μg ou ng L^{-1}), desencadeia possíveis danos aos seres humanos, pois seu modo de ação, conjugado com vários poluentes, pode ter toxicidade superior quando comparado aos efeitos do princípio ativo de apenas um fármaco (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Quando o ser humano ingere um medicamento, é possível ocorrer “biotransformação incompleta”, ou seja, o fármaco é metabolizado em um ou mais metabólitos e o organismo eliminará o composto original, em menor quantidade, mais o (s) metabólito (s) excretados na urina, nas fezes e no plasma sanguíneo (RAMOS, 2019; VICENTE, 2011; PÉREZ; BARCELÓ, 2007).

Os PFs advindos dos dejetos e de urina são constituídos de metabólitos ou conjugados originários do metabolismo farmacêutico de seres humanos e animais (SERNA-GALVIS *et al.*, 2019). Quando chegam às ETEs (Estações de tratamento de esgoto), essas substâncias podem sofrer clivagem enzimática, bem como podem ocasionar liberação do composto original do fármaco nas águas (SERNA-GALVIS *et al.*, 2019).

Os CEs são considerados poluentes orgânicos persistentes devido às seguintes propriedades:

- a) persistência, ou seja, sua resistência à degradação fotolítica, química e biológica;

b) lipossolubilidade e semivolatilidade, que culminam em sua possibilidade de se transportar por longas distâncias por meio da “destilação global”;

c) capacidade de biomagnificação, que diz respeito à sua acumulação ao longo da cadeia alimentar, elevando sua concentração segundo o aumento do nível trófico.

Apesar das pesquisas existentes, a ação dos PFs no meio ambiente ainda é pouco conhecida. Eles têm sido encontrados na ordem de micrograma-nanograma por litro (em concentrações muito baixas, a maioria das técnicas espectroscópicas que têm baixo limite de detecção não consegue quantificá-los) e os métodos analíticos necessários à determinação desses compostos com alto limite de detecção são onerosos para um monitoramento ambiental constante (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011). Algumas substâncias farmacêuticas consideradas CEs constam na Tabela 1.

TABELA 1 - Algumas substâncias farmacêuticas consideradas contaminantes emergentes.

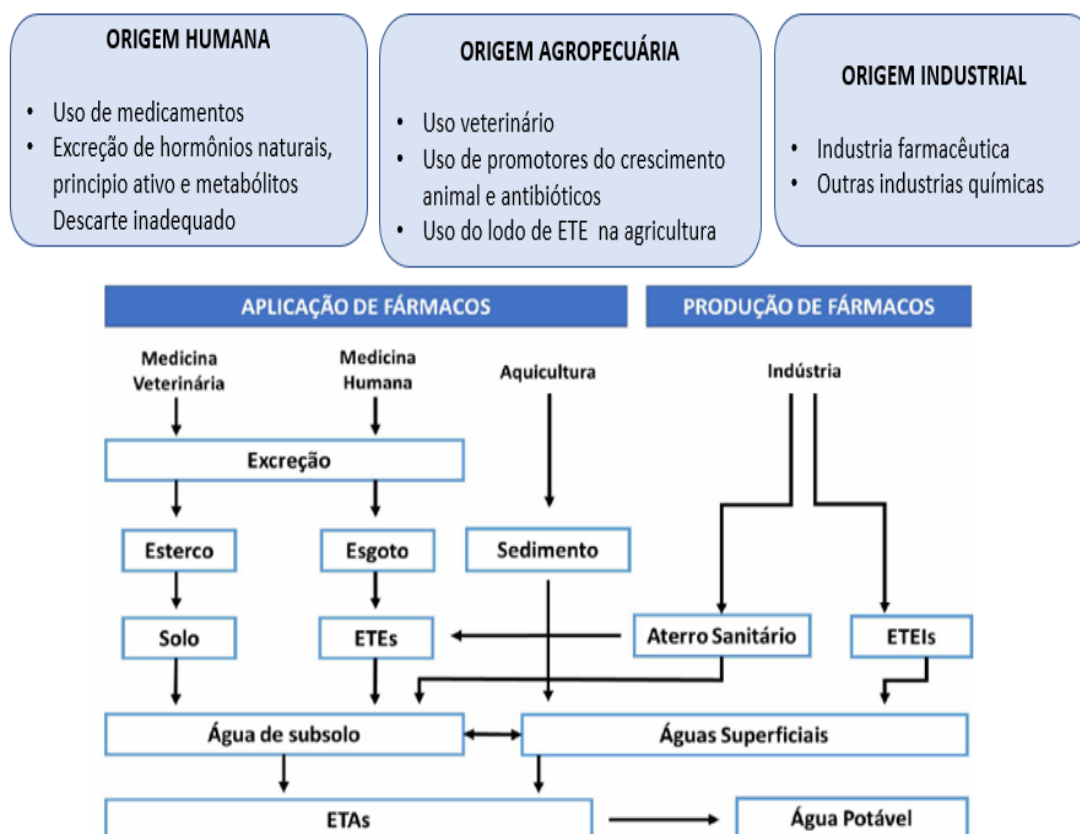
Grupos	Classes de substâncias	Exemplos
Fármacos	Antibióticos	Trimetoprim, Eritromicina, Sufametazona
	Analgésicos Anti-inflamatórios	Ibuprofeno, Diclofenaco, Ácido Acetilsalicílico
	Drogas psiquiátricas	Diazepam
	Reguladores Lipídicos	Bezafibrato, Ácido Clofíbrico Ácido Fenofídrico
	Anti-hipertensivos	Metoprolol, Propanolol, Timolol
Esteroides e hormônios	Contraceptivos	Estradiol, Estrona, Estriol

Fonte: Adaptado de Marty, Moreira e Sim (2011).

Esses contaminantes chegam em águas superficiais, subterrâneas e solos por várias maneiras: resíduos industriais farmacêuticos, clínicos e hospitalares; descarte inadequado de fármacos vencidos; uso de produtos agropecuários que contêm antibióticos e hormônios, entre

outros (SINGH; SUTHAR, 2021; AQUINO *et al.*, 2013). Possíveis rotas dos PFs estão demonstradas na Figura 1.

FIGURA 1 - Possíveis rotas dos poluentes farmacêuticos para inserção nos corpos hídricos: **ETEs** – Estações de tratamento de esgoto; **ETAs** – Estações de tratamento de águas; **ETEIs** - Estações de tratamento de efluentes industriais.



Fonte: Adaptado de Aquino (2013).

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) convencionais não contam com tecnologia suficiente para remover essas substâncias químicas em níveis adequados. Geralmente, os processos envolvem remoção de matéria orgânica para posterior despejo em águas superficiais (CARTAXO *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2016).

De acordo com Aquino *et al.* (2013) e Joss *et al.* (2006), a biodegradação desses compostos apresenta, majoritariamente, cinética pseudoprimeira ordem, ou seja, a taxa de transformação biológica do PF será diretamente proporcional à sua concentração na fase líquida. Ao considerar algumas propriedades físico-químicas dos PFs, os valores da constante de equilíbrio (K_a) e grau de ionização (α) permitem estimar o equilíbrio entre a forma ionizada

e a não ionizada da molécula farmacêutica, enquanto a Lipofilicidade/Hidrofobicidade avalia sua afinidade pela fase lipídica/aquosa (SELLIER *et al.*, 2022; PENG *et al.*, 2019).

Micropoluentes farmacêuticos podem ser removidos por biodegradação autotrófica ou heterotrófica, porém, em se tratando de fármacos com menor hidrofobicidade, essa remoção é inferior quando comparada com a de outros micropoluentes (PENG *et al.*, 2019). O tratamento biológico de alguns PFs resulta em: sua mineralização (CO₂, H₂O e íons); mudanças na estrutura química ou degradação dos compostos em cadeias menores; biotransformação por vias de oxidação (formação de ligações duplas entre carbonos), hidrólise (amida e éster), desalquilação (N-, S-); e reações de redução (BERKNER; THIERBACH, 2014; KAGLE *et al.*, 2009).

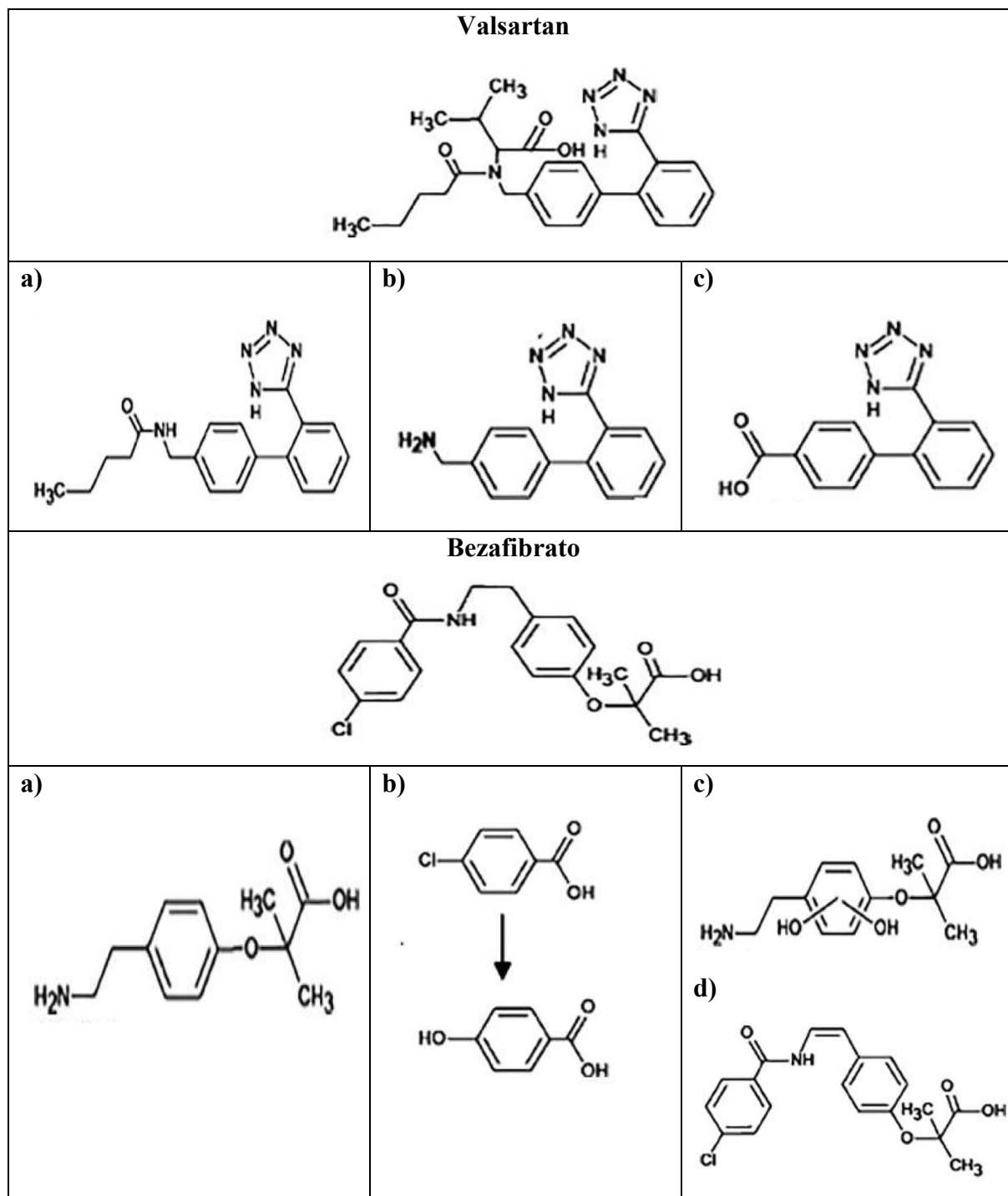
No caso de substâncias químicas hidrofóbicas, ocorre remoção parcial durante a sedimentação/floculação dentro das ETAs, pois essas substâncias são adsorvidas em sólidos suspensos, podendo o lodo gerado contaminar o solo dependendo do descarte que esse receber (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

A via de transformação da amida tem sido estudada com maior frequência, pois esse grupo funcional está presente nas estruturas de vários fármacos, o que permite ocorrer a biotransformação (ALFONSO *et al.*, 2021; LETZEL *et al.*, 2015; HELBLING *et al.*, 2010).

Em relação aos anti-hipertensivos (sartans), o valsartan sofre reações de N-desalquilação que resulta na formação de amidas secundárias, que são catalisadas por enzimas bacterianas (1ª via de biotransformação), hidrólise de amida e oxidação (LETZEL *et al.*, 2015; HELBLING *et al.*, 2010), enquanto os fármacos anti-hipertensivos, atenolol (formado por amidas primárias) e bezafibrato (amidas secundárias), podem ser hidrolisados e originar produtos de transformação (HELBLING *et al.*, 2010).

Ainda são necessárias pesquisas que avaliem se os produtos químicos intermediários gerados durante a biotransformação apresentam menor toxicidade que os compostos farmacêuticos originais (ALFONSO *et al.*, 2021). Alguns exemplos dessas reações podem ser observados na Figura 2.

FIGURA 2 - Exemplos de produtos finais principais em reações químicas que ocorrem durante a biotransformação de dois fármacos anti-hipertensivos após tratamento biológico: **Valsartan** - (a) Hidrólise de amida terciária; (b) Hidrólise de amida secundária; (c) Oxidação de amina. **Bezafibrato** - (a) Hidrólise de amida secundária; (b) Decloração; (c) Hidroxilação; (d) Desidrogenação



Fonte: Adaptado de Alfonso *et al.*, 2021; Helbling *et al.*, 2010.

Martínez -Alcalá *et al.* (2017) relatam que, para estimar a eficiência na remoção de PFs por degradação biológica, pode-se utilizar a constante da taxa de degradação biológica (K_{biol}) em estações de tratamento de águas residuais que empregam processos de lodo ativado. Além disso, para estimar a sorção à fase sólida de poluentes farmacêuticos pouco solúveis (hidrofóbicos), utiliza-se o coeficiente de sorção para lodo ativado ou de distribuição sólido-líquido (K_d) (TERNES *et al.*, 2004; JOSS *et al.*, 2006).

Entretanto, esses valores de K_{biol} e K_d estão disponíveis na literatura apenas para alguns contaminantes farmacêuticos (Tabela 2). Quanto aos valores de K_{biol} , tem-se: inferiores a $0,1 \text{ Lg}^{-1} \text{ss d}^{-1}$ são classificados como “sem remoção” ou biodegradação de contaminantes abaixo de 20%; entre $0,1$ e $10 \text{ Lg}^{-1} \text{ss d}^{-1}$ se classifica como biodegradação parcial entre 20 e 90%; e K_{bio} acima de $10 \text{ Lg}^{-1} \text{ss d}^{-1}$ significa possível remoção acima de 90 % (NIELSEN ; BANDOSZ, 2016; AQUINO *et al.*, 2013).

Entre os PFs encontrados com frequência nas ETEs, espera-se obter eficiência de degradação biológica de 20 a 80%, pois esse valor pode ser afetado pelas propriedades físico-químicas, pela natureza do produto farmacêutico (hidrofobicidade e biodegradabilidade), pela idade do lodo, pelas condições operacionais, entre outros fatores (ALFONSO *et al.*, 2021; AQUINO *et al.*, 2013).

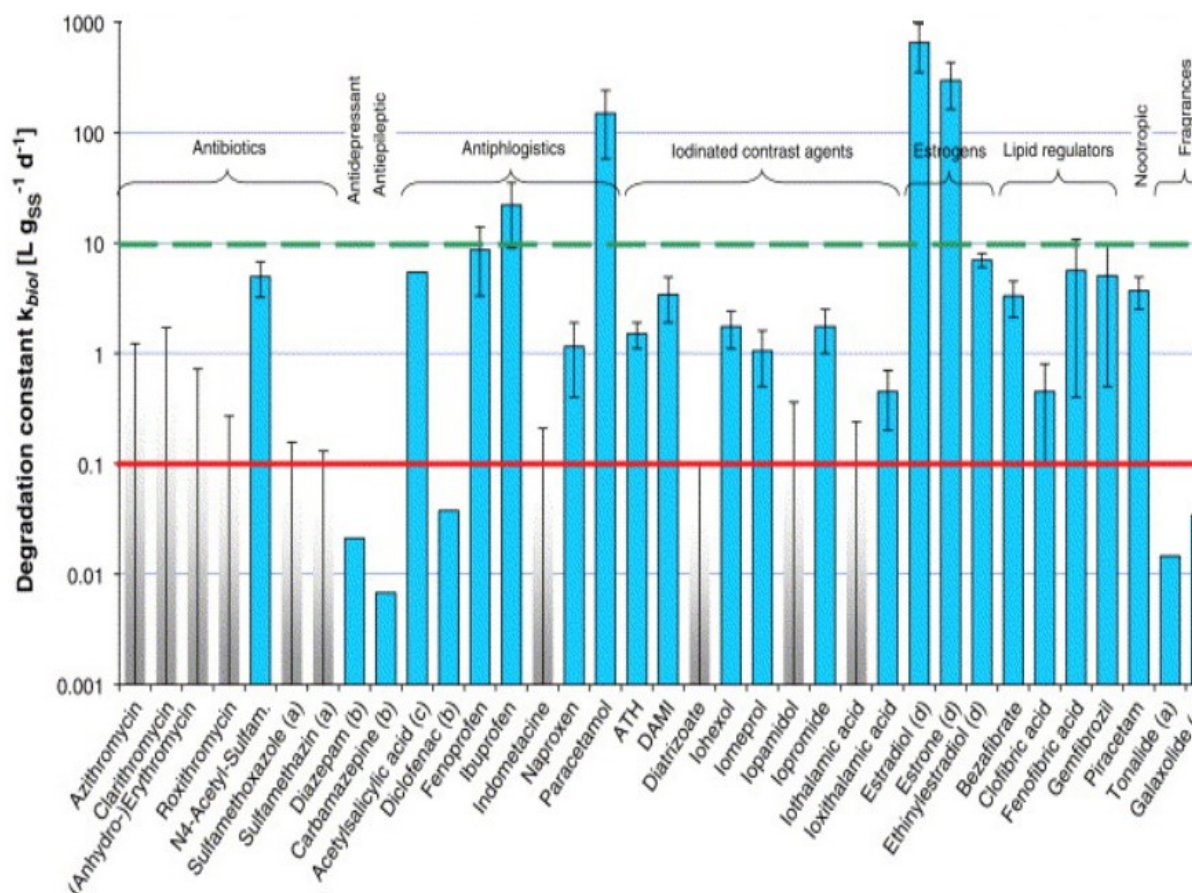
Em sua pesquisa, Joss *et al.* (2006) avaliou constantes de degradação cinética obtidas a partir de experimentos em lote com 35 produtos farmacêuticos, utilizando-se o lodo na remoção de nutrientes. Os valores de (K_{biol}) entre $0,1$ e $10 \text{ Lg}^{-1} \text{ss d}^{-1}$ indicam possível remoção de 20 a 90% do fármaco. Verifica-se que, dos 35 compostos estudados, apenas 4 apresentam remoção superior a 90% (ibuprofeno, paracetamol, estradiol e estrona) e 16 compostos obtiveram remoção inferior a 50 %. Os resultados da pesquisa, conforme descritos na Figura 3, demonstram que a maioria dos fármacos submetidos ao tratamento biológico não apresentaram taxa de degradação satisfatória/eficiente (JOSS *et al.*, 2006). Entretanto, verificam-se na literatura variações significativas de K_{biol} obtidas em diferentes estudos para alguns fármacos, pois são utilizados outros tipos de lodo e condições experimentais nas pesquisas realizadas.

TABELA 2 - Taxas de biodegradação (K_{biol}) e coeficiente de sorção para lodo ativado (K_d) em estações de tratamento de águas residuárias.

Fármaco	K_d ($Lg^{-1}_{ss} d^{-1}$)	K_{biol} ($Lg^{-1}_{ss} d^{-1}$)	Referências
Azitromicina	0,38 ± 0,09	0,13	Göbel <i>et al.</i> (2005).
Claritromicina	0,26 ± 0,095	0,50	Göbel <i>et al.</i> (2005).
Carbamazepina	0,47	-0,87	Martínez -Alcalá <i>et al.</i> (2017).
Diclofenaco	0,11	1,31	Martínez -Alcalá <i>et al.</i> (2017).
Ibuprofeno	0,03	1,22	Martínez -Alcalá <i>et al.</i> (2017).
Cetoprofeno	0,04	0,81	Martínez -Alcalá <i>et al.</i> (2017).
Fenoprofeno	0,026	10-14	Urase e Kikuta (2005).
Indometacina	0,028	0,3	Urase e Kikuta (2005).
Naproxeno	0,08	-1,91	Martínez -Alcalá <i>et al.</i> (2017).
Bezafibrato	-----	2,1–3,0	Ternes <i>et al.</i> (2004).

Fonte: A autora (2022).

FIGURA 3 - Possíveis constantes de degradação cinética em 35 produtos farmacêuticos, hormônios e produtos de higiene pessoal após tratamento com lodo ativado em estações de tratamento de águas residuais municipais.



Fonte: Adaptado de Joss *et al.* (2006) *apud* (a) Mcardell *et al.* (2005); (b) Umweltbundesamt (2003); (c) Ternes (2000); (d) Joss *et al.* (2006).

Mesmo em baixas concentrações ambientais, o princípio ativo do fármaco pode provocar mudança endócrina, bioquímica e comportamental em um organismo vivo (FABBRI ; FRANZELLITTI, 2015). Algumas substâncias farmacêuticas, em determinadas concentrações e exposição prolongada, possibilitam mudanças no comportamento alimentar, no crescimento e nas disfunções reprodutivas em espécies de mexilhões, peixes, aves e tartarugas (ADAMS, 2019). Nos seres humanos, um estudo feito por Nikolaou *et al.* (2007) evidenciou que a exposição crônica a determinadas substâncias farmacológicas desencadeou alterações de fertilidade, defeitos congênitos e câncer, conforme casos estudados.

Cabe destacar que essas alterações prejudiciais à saúde são, muitas vezes, ocasionadas por um conjunto de substâncias químicas em efeito sinérgico e não necessariamente devido ao PF isolado (KASPRZYK – HORDER *et al.*, 2009).

É preciso avaliar as consequências desses PFs no meio ambiente, pois, apesar das pesquisas existentes, ações provocadas pela exposição crônica não são completamente conhecidas (SOUZA; AQUINO; SILVA, 2020). Além disso, esse tema merece mais atenção do poder público e da comunidade científica com a finalidade de buscar por soluções eficientes de remoção desses compostos.

3.1.1 Legislações brasileiras que tratam do controle de risco dos contaminantes emergentes no meio ambiente

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, anexo XX (Portaria 888/2021), trata das ações e serviços de saúde do SUS e sobre a vigilância da qualidade da água e padrões de potabilidade (BRASIL, 2017). Já a Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade para substâncias química inorgânicas, orgânicas, agrotóxicos e produtos de desinfecção que podem trazer riscos à saúde.

As principais rotas de contaminação dos PFs no meio ambiente (Figura 1) são: I) descarte em esgotos domésticos e industriais; II) água superficiais e subterrâneas; III) água potável; sendo os critérios de qualidade dessas águas estabelecidos por órgãos competentes a fim de garantir a segurança das comunidades bióticas e abióticas que fazem uso dessas águas.

Ainda de acordo com a Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, cabe às Secretarias de Saúde dos Municípios e do Distrito Federal fazer a vigilância da qualidade da água em sua área de competência, juntamente com os responsáveis pelo sistema de abastecimento de água para consumo humano (SAA) e buscar solução alternativa coletiva de abastecimento de água para consumo humano (SAC). O SAA e o SAC analisam semestralmente amostras da água em cada ponto de captação para gestão preventiva de riscos. Caso seja identificada situação de risco à saúde, é necessário que seja elaborado um plano de ação, conforme metodologia preconizada pela Organização Mundial da Saúde e diretrizes do Ministério da Saúde. Após a elaboração do plano, pode-se solicitar alteração dos parâmetros monitorados e da frequência mínima de amostragem para substâncias químicas que representem risco à saúde mediante um histórico de monitoramento mínimo de dois anos da qualidade da água bruta, tratada e distribuída, considerando o plano de amostragem estabelecido na Portaria nº 888 (BRASIL, 2021).

Em relação às águas superficiais, subterrâneas e efluentes, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Ministério do Meio Ambiente definem os critérios de qualidade dos recursos hídricos no país.

Verifica-se que a legislação brasileira ainda é deficitária sobre o monitoramento de fármacos no meio ambiente. O CONAMA estabelece a qualidade das águas superficiais para o uso e o Ministério da Saúde, para o consumo humano. A Resolução CONAMA N° 357 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011) não trata de poluentes farmacêuticos, abordando apenas a classificação das águas superficiais doces, salinas e salobras e valores máximos permitidos em águas superficiais para algumas substâncias orgânicas e inorgânicas, como, por exemplo: cádmio, cromo, mercúrio, Dicloro-Difenil-Tricloroetano, benzeno e alumínio (BOGER *et al.*, 2015).

A Resolução N° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) não menciona limites de concentração ambiental dos CFs, porém informa que a quantidade de efluentes lançados em ambientes aquáticos não pode gerar ecotoxicidade aos seres vivos. Essa resolução determina ainda que a descarga de água tratada em águas superficiais não pode prejudicar sua qualidade ou alterar a composição química em níveis prejudiciais ao meio ambiente. Então, os setores que tratam a água precisam monitorar a presença de poluentes orgânicos, como pesticidas e hidrocarbonetos, em águas superficiais (STARLING; AMORIM; LEAO, 2019).

O descarte inadequado de fármacos no lixo domiciliar pode ser destinado para aterros sanitários. Nesses locais, os poluentes passam por processos de biodegradação lenta, gerando subprodutos presentes no chorume de lixões que contaminam lençóis freáticos e estações de tratamento de esgoto. Sobre a destinação de resíduos domiciliares, a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei N° 12.305) orienta que pilhas, lâmpadas, agrotóxicos, entre outros, sejam retornados ao fornecedor pelo sistema de logística reversa para correta destinação final (BRASIL, 2010).

O Decreto n° 10.388/2020 (BRASIL, 2020) instituiu o sistema de logística reversa para medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso e determina que as farmácias precisam disponibilizar pontos de coleta para esses fármacos que, em momento oportuno, serão encaminhados aos fornecedores para destinação final ambientalmente adequada.

Diante do exposto, é possível verificar que o Brasil construiu uma regulamentação legislativa para o descarte de medicamentos que requer mais detalhamento e efetividade, além da necessidade de abordar os demais problemas, tais como: especificar limites máximos que tratam da toxicidade ambiental dessas substâncias e a deficiência na infraestrutura de saneamento básico no país (MALTEZ, 2020).

Tendo em vista a quantidade de medicamentos consumidos no Brasil em 2019/2020 (5,3 bilhões) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021), a água de consumo pode oferecer riscos à saúde ao receber esses contaminantes, mesmo se atendidos os parâmetros

mínimos para as demais substâncias químicas listadas nas legislações vigentes (UMBUZEIRO, 2012; MALTEZ, 2020).

Portanto, é necessário adequar essas legislações à realidade do país, visto que os procedimentos adotados pelas estações de tratamento (ETEs; ETAs) não são suficientes para remover efetivamente fármacos residuais e minimizar possíveis efeitos crônicos ocasionados pela exposição dos diversos atores aos seus compostos químicos (BOGER *et al.*, 2015).

3.1.2 Fármaco anti-hipertensivo - losartana potássica

O Programa de Farmácia Popular facilitou o acesso a fármacos que tratam problemas cardíacos e hipertensão, como os antagonistas dos receptores da angiotensina. Isso explica o aumento significativo do consumo de LP (losartana potássica) que, nos anos 2014, 2015 e 2021, esteve entre os remédios mais vendidos no país (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; CMED; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

Esses fármacos são amplamente usados para tratamento da hipertensão arterial sistêmica e terapia medicamentosa em caso de doenças cardiovasculares (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021; YAMAMOTO, 2012). A hipertensão arterial é uma doença crônica presente quando a pressão arterial está igual ou maior que 140 / 90 mmHg, evolui gradativamente e demanda tratamento medicamentoso continuado (DAMAS; NASCIMENTO; SOBRINHO, 2016; SOCIEDADE BRASILEIRA DE HIPERTENSÃO, 2017). Os fármacos anti-hipertensivos recebem classificação de acordo com o local e mecanismo de ação no organismo, conforme disposto na Tabela 3 (FEITOSA; BARBOSA, 2017).

TABELA 3 - Classes de anti-hipertensivos e alguns medicamentos correspondentes.

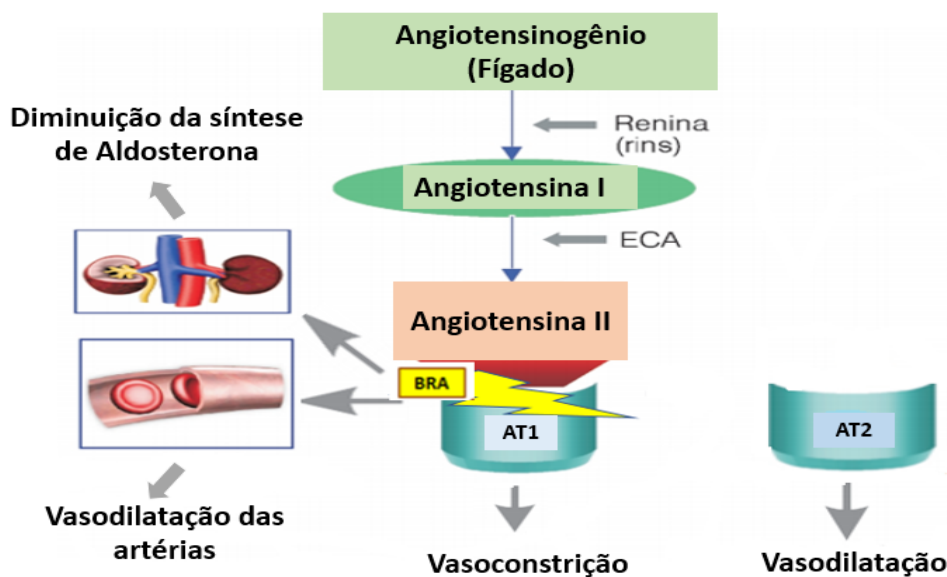
Classe	Fármaco
Diuréticos	Hidroclorotiazida, Furosemida
BB– Bloqueadores beta-adrenérgicos	Atenolol, Metoprolol
IECA – Inibidores da enzima conversora de Angiotensina	Captopril, Enalapril
BCC – Bloqueadores dos canais de cálcio	Verapamil, Nifedipina
BRA – Bloqueadores dos receptores AT1 da Angiotensina II	Losartana potássica
Inibidor direto da Renina	Alisquireno
Inibidor adrenérgico de ação central	Alfametildopa, Reserpina
Vasodilatadores diretos	Hidralazina, Minoxidil

Fonte: Adaptado de Malachias *et al.* (2016).

A LP, de nome comercial Cozaar®, é um medicamento de referência comercializado em comprimidos (50/100 mg) e adjuvantes, além de ser usada em associação com Hidroclorotiazida (Hyzaar®) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). Esse medicamento funciona como um bloqueador dos receptores AT1 da angiotensina II que tem como principal indicação tratar a hipertensão arterial e a insuficiência renal (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

Fármacos antagonistas dos receptores da angiotensina bloqueiam os receptores (AT1) da Angiotensina II e, assim, promovem vasodilatação, relaxamento do músculo liso e aumento da secreção renal, pois o hormônio angiotensina II terá a ação vasoconstritora inibida (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021; GODOY, 2014). A representação esquemática do sistema renina-angiotensina consta na Figura 4.

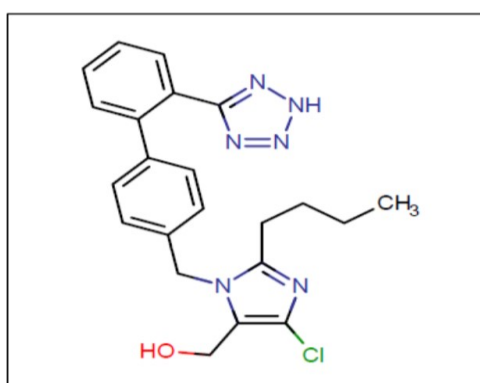
FIGURA 4 - Representação esquemática do sistema renina-angiotensina (RAS) e a ação do BRA (bloqueador dos receptores AT1 da angiotensina II).



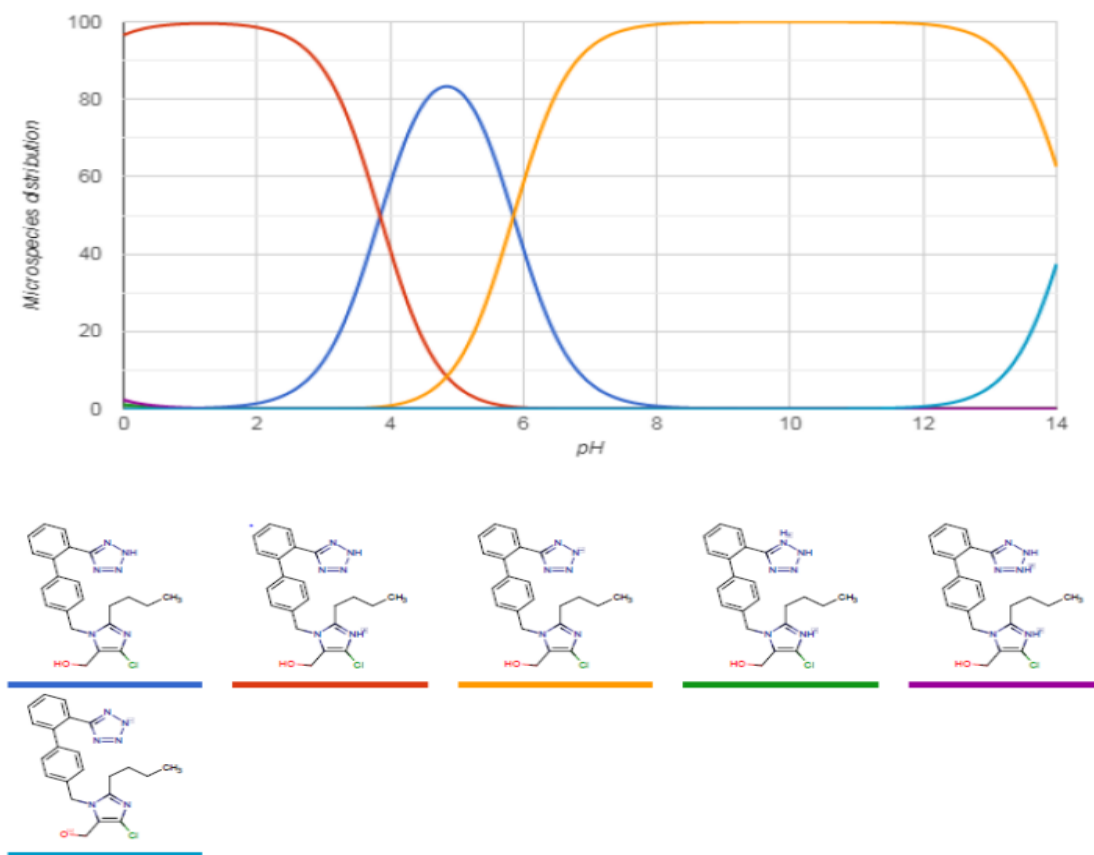
Fonte: Adaptado de Peterson e Dunlap (2002); Paula *et al.* (2005).

A losartana tem a fórmula molecular como $C_{22}H_{22}ClKN_6O$ (Figura 5). Seu coeficiente de partição ($\log P$) previsto é de 5,00 e, pelo gráfico de distribuição de espécies, pode-se observar que a forma não ionizável da molécula é em torno do pH 5, como consta na Figura 6 (ChemAxon, 2019 *apud* GONGOLESKI JUNIOR, 2019). Em pH neutro, ou seja, na água bruta, sua molécula estará desprotonada.

FIGURA 5 - Fórmula estrutural da losartana.



Fonte: ChemAxon (2019).

FIGURA 6 - Espécies de losartana em função do pH.

Fonte: ChemAxon (2019) *apud* Gongoleski Junior (2019).

Ao entrar na corrente sanguínea, a molécula farmacêutica passa por várias reações bioquímicas, sendo oportuno lembrar que o fígado é o órgão que metaboliza a maior parte dos fármacos. Essas reações diminuem a atividade farmacológica da substância e aumentam sua característica hidrofílica, promovendo a eliminação dos metabólitos pelo organismo (RAMOS, 2019; MCDONNELL; DANG, 2013).

No organismo, o tempo de meia vida da LP é de 2 horas e, para seu metabólito, são 6 – 9 horas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). Além disso, a losartana apresenta excreção de 4 % na forma inalterada e 6% como metabólito ativo quando ingerida por via oral (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

O fármaco losartana potássica tem biodisponibilidade de, aproximadamente, 33 %, sendo convertido cerca de 14 % em metabólito ativo de ácido carboxílico se administrado por via oral ou intravenosa, o que também evidencia a formação de metabólitos inativos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). A losartana e seus metabólitos têm taxa de ligação com as proteínas plasmáticas em um nível superior a 99%

(AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). Algumas propriedades físico-químicas desse fármaco constam na Tabela 4.

TABELA 4 - Principais propriedades físico-químicas do fármaco losartana potássica.

Propriedades	Descrição	Referências
Nome químico	<i>Sal de potássio de 2-butil-4-cloro-1-[2'-(2htetrazol-5-il) [1,1'-bifenil]-4-il]metil]-1imidazol-5-metanol</i>	Godoy (2014).
Nome comercial	Cozaar®	MSD (2012).
Número CAS	124750-99-8	Godoy (2014).
Sinônimos	Losartan, Losartana	Godoy (2014). Yamamoto (2012).
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₂₃ ClKN ₆ O	Godoy (2014).
Massa molar	422,91 g/mol	Godoy (2014).
Aspecto	Pó cristalino branco	Yamamoto (2012).
Log kow	3,01	Yamamoto (2012).
pka	4,9	Godoy (2014).
Solubilidade	3,3 mg L ⁻¹ em água em pH 7,8	Godoy (2014).
Coefficiente de adsorção em solo	5,69 x10 ⁵ L kg ⁻¹	Godoy (2014).
Ponto de fusão	183,5 – 184,5 °C	Yamamoto (2012).
Ponto de ebulição	682°C	Godoy (2015).
Estabilidade	Estável à hidrólise e biodegradação. Fotodegradável.	FDA (2002).
Produtos do metabolismo humano	Metabólito do ácido 5-carboxílico (EXP-3174)	Yamamoto (2012).

Fonte: A autora (2022).

Ainda sobre suas propriedades, esse fármaco é solúvel em água e metanol e um ácido fraco, prevalecendo na forma catiônica em pH abaixo de 2,95 e aniônica em pH acima de 4,25 (ANDRADE *et al.*, 2020; GODOY; KUMMROW; PAMPLIN, 2015).

Essas informações são importantes para que se possa correlacioná-las com os parâmetros farmacocinéticos da substância, bem como para buscar compreender seus efeitos e avaliar possíveis riscos ambientais, além da escolha do processo para o seu tratamento (CARNEIRO, 2017).

3.1.3 Losartana potássica no meio ambiente

De acordo com Melo *et al.* (2009), a quantidade do fármaco presente nas águas superficiais e subterrâneas pode ser influenciada por vários fatores, tais como: consumo pela população, aquisição de medicamentos que tratam hipertensão arterial sem prescrição médica, porcentagem de remoção nas estações de tratamento, dentre outros. Pesquisas relatam concentrações de LP entre 11,8 ng L⁻¹ e 32 ng L⁻¹ na região costeira do Brasil e, majoritariamente, ng L⁻¹ em outros corpos aquáticos do país, conforme descrito na Tabela 5 (PEREIRA *et al.*, 2016). Evidencia-se que ainda existem poucos estudos sobre a presença desse fármaco no Brasil.

A LP encontrada no meio ambiente em concentrações de 0,01 a 2,5 µg L já pode ser considerada tóxica para alguns organismos vivos (*Daphnia similis*, *Daphnia Magna*, *Lemna Minor*) de acordo com estudos sobre toxicidade realizados em laboratórios e demonstrados na Tabela 6 (YAMAMOTO *et al.*, 2012; FDA, 2002; GODOY, 2014).

TABELA 5 - Concentrações de losartana potássica encontradas em águas superficiais, afluentes, efluentes e regiões costeiras.

Origem	Local	Concentração	Referência
Água do mar (região costeira)	Brasil	11,8 a 32 ng L ⁻¹	Pereira <i>et al.</i> (2016).
Água de descarte de efluente	Brasil	0,01 a 2,5 µg L ⁻¹	Guimarães <i>et al.</i> (2012).
Corpos hídricos	Brasil	1,8 a 574,9 ng L ⁻¹ 0,295 a 8,70 ng L ⁻¹	Gonçalves (2016). Cortez <i>et al.</i> (2018).
Afluente de (ETE)	Holanda	0,79 a 0,09 ng L ⁻¹	Oosterhuis <i>et al.</i> (2013).
Efluente de (ETE)	Holanda	90 ng L ⁻¹	Oosterhuis <i>et al.</i> (2013).
Efluente de ETE de indústrias farmacêuticas	Índia	2.400 a 2.500 ng L ⁻¹	Larsson, Pedro e Paxeus (2007).
Água do mar (região costeira)	Espanha	4 ng L ⁻¹	Gros, Rodríguez e Barceló (2012).
Afluente de (ETE)	Espanha	260 ng L ⁻¹	Huerta <i>et al.</i> (2011).
Efluente de (ETE)	Espanha	510 ng L ⁻¹	Margot <i>et al.</i> (2013).
Efluente de (ETE)	Portugal	143 ng L ⁻¹	Santos <i>et al.</i> (2013).
Afluente de (ETE)	Portugal	237 ng L ⁻¹	Santos <i>et al.</i> (2013).
Corpos aquáticos	França	11 ng L ⁻¹	Bouissou-Schurtz <i>et al.</i> (2014).

Fonte: A autora (2022).

TABELA 6 - Concentrações do fármaco losartana potássica e dados ecotoxicológicos. **CE50**: concentração para efeito em 50% dos organismos testados; **CL50**: concentração para letalidade em 50% dos organismos testados; **CENO**: concentração de efeito não observado; **CEO**: Concentração de efeito observado.

Organismo	Expressão/concentração do fármaco em água	Referência
Daphnia Similis	CE50 / 175,26 mg L ⁻¹	Yamamoto <i>et al.</i> (2012).
Daphnia Magna	CL50 / 331 mg L ⁻¹	United States (2012).
Lemna Minor	CE50 / 63,9 mg L ⁻¹ CENO / 0,78 mg L ⁻¹ CEO / 1,56 mg L ⁻¹	Godoy (2014).
Ceriodaphnia Dubia	CENO / 10 mg L ⁻¹ CEO / 100 mg L ⁻¹	Yamamoto <i>et al.</i> (2012).
Pimephales Promelas	CL50 / 1000 mg L ⁻¹	United States (2012).
Pncorhynchus Mykiss	CL50 / > 929 mg L ⁻¹ CENO / > 929 mg L ⁻¹	United States (2012).
Lytechinus Variegatus	CENO / 50 mg L ⁻¹ CEO / 70 mg L ⁻¹	Yamamoto <i>et al.</i> (2012).

Fonte: A autora (2022).

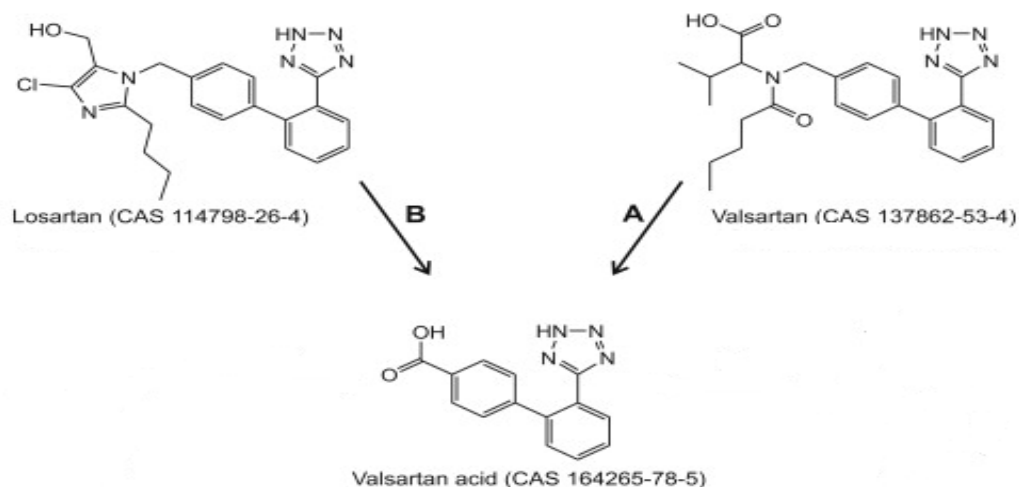
Devido ao tempo de exposição ao PF ser diferente em condições ambientais, os resultados de toxicidade, nesse cenário, podem se comportar de forma diferente dos obtidos em laboratório, pois é preciso considerar a exposição crônica ao composto químico farmacêutico (CARNEIRO, 2017). Além disso, determinados PFs oferecem maior risco devido à continua reinserção no ambiente, biomagnificação e bioacumulação, mesmo após serem expostos aos processos naturais de biodegradação ou decomposição (SINGH; SUTHAR, 2021; EBELE, ABDALLAH; HARRAD, 2017).

A presença desse poluente nessas concentrações, conforme mostrado nas Tabelas 5 e 6, com contínua reinserção no ambiente, biomagnificação e bioacumulação, reforça a necessidade de mais estudos sobre a remoção desse fármaco em água. Apesar de esses poluentes farmacêuticos serem encontrados no meio ambiente em concentrações de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, vários estudos encontrados na literatura sobre remoção desses compostos têm optado por trabalhar com concentrações na faixa de miligramas (PACHECO, 2019; SANTOS *et al.*, 2019; SEPEHR *et al.*, 2017; ROSSET, 2021; MOURID *et al.*, 2019; ALCANTRA *et al.*, 2018; GONGOLESKI JUNIOR, 2019; DÖRTZBACHER., 2020).

Nas estações de tratamento de água, ao utilizar os métodos de coagulação/floculação com sulfato de alumínio, pode-se obter remoção de até 40 % da LP, o que é considerado uma taxa de remoção moderada (35-80%) (BOTELHO, 2019; ČELIĆ *et al.*, 2019). Contudo, esse fármaco estará presente no sedimento gerado e necessita que seja tratado antes de realizar o descarte final (BOTELHO, 2019).

Pesquisas relatam que, ao passar por tratamento biológico em lodo ativado, os fármacos derivados dos sartans (losartana e valsartan) podem gerar o “ácido valsartan” (2H -tetrazol-5-il) - [1,1'-bifenil] -4-carboxílico) por reações em múltiplos estágios (N-desalquilação, hidrólise de amida e hidrólise / oxidação), sendo esse composto considerado mais danoso ao meio ambiente quando comparado aos dois fármacos precursores (NÖDLER *et al.*, 2013; BERKNER e THIERBACH, 2014; HELBLING *et al.*, 2010). De acordo com Nödler *et al.* (2013), o ácido valsartan apresenta baixa remoção por biodegradação, filtração e ozonização, sendo necessário realizar filtração subsequente com carvão ativado para removê-lo de forma eficaz. Sua estrutura e dois precursores estão demonstrados na Figura 7.

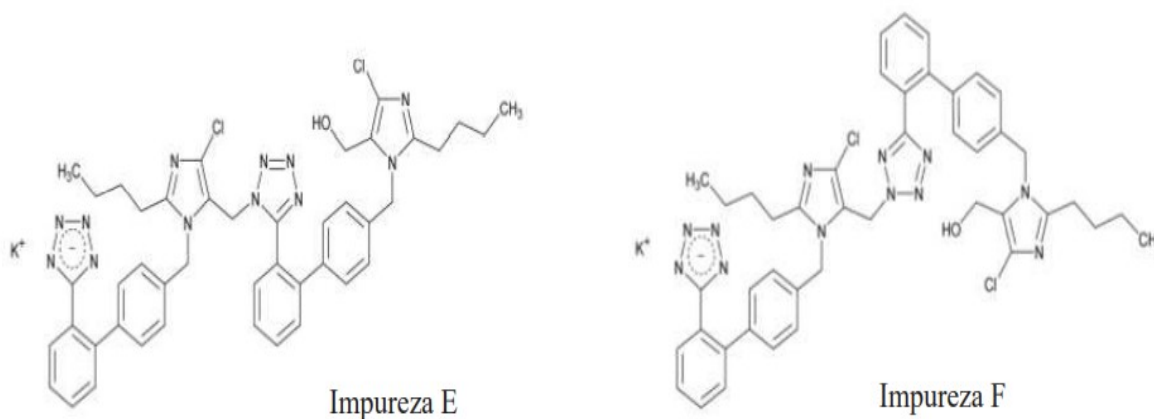
FIGURA 7 - Estrutura do ácido valsartan e dois compostos precusores (valsartan e losartana).



Fonte: Adaptado de Nödler *et al.* (2013) *apud* Helbling (2010).

O fármaco LP também pode sofrer hidrólise ácida. Elshanawane *et al.* (2012) submeteram a losartana a condições de hidrólise ácida (HCl 1,0 mol L⁻¹) por 14 dias sob temperatura de 70 °C e constataram a formação de duas impurezas que foram identificadas como: impureza E e F (vide Figura 8). Segundo os mesmos autores, a formação de tais impurezas é decorrente de reações de dimerização e substituição nucleofílica entre duas moléculas de LP, resultando na ligação entre o átomo de nitrogênio do anel de tetrazol ao átomo de carbono em 5-metanol no anel imidazólico.

FIGURA 8 - Impurezas resultantes do processo de hidrólise ácida da losartana potássica.



Fonte: Elshanawane *et al.* (2012) *apud* Oliveira Sobrinho (2019).

De acordo com Carneiro (2017), a losartana tem chances de se ligar ao lodo e materiais orgânicos nas estações de tratamento apesar da solubilidade em água e, portanto, ao mesmo tempo, pode apresentar potencial de transporte para águas superficiais, não dissociando seus íons completamente em água (GODOY, 2015; CARNEIRO, 2017).

Em condições ambientais, o tempo de meia vida desse fármaco na água superficial/subterrânea seria de, aproximadamente, 38 dias, no solo, 75 dias e sedimentos, 340 dias, sendo esses dados obtidos pelo sistema PBT *profiler* – Persistência, Bioacumulação e Toxicidade baseados em concentrações ambientais preditas e estimativas de risco (EPA, 2012; SANTOS, 2015).

Além disso, pode ocorrer o processo de fotólise da molécula em pHs 5, 7 e 9 e, assim, apresentar tempo de meia vida 10, 12 e 18 horas, respectivamente. Esses valores, entretanto, não são conclusivos, pois dependem das condições ambientais em águas superficiais (REQUE, 2017; FDA, 2002).

Por fim, não foram encontrados estudos ecotoxicológicos detalhados sobre biomarcadores genéticos/bioquímicos da LP, havendo possibilidade de que seus metabólitos se comportem nesses organismos de modo mais tóxico que o composto original (REQUE, 2017; TRAVASSO, 2011).

3.2 Adsorção na remoção de contaminantes farmacêuticos

A adsorção está entre as melhores alternativas para se removerem poluentes orgânicos, produtos farmacêuticos e outros contaminantes de águas infectadas (QUESADA *et al.*, 2019). Essa técnica permite transferir substâncias da fase fluida gasosa ou líquida para a fase sólida no adsorvente. Estudos relatam interação física e química entre um sólido (adsorvente) e um adsorvato (molécula do poluente farmacêutico, corantes, metais) nos tratamentos de águas contaminadas ou efluentes (QUESADA *et al.*, 2019).

Preferencialmente, são usados sólidos porosos, pois a superfície desses materiais pode ser física e quimicamente heterogênea, surgindo o uso do HDL como alternativa promissora devido à possibilidade de obtenção em escala industrial (ELMOUBARKIA *et al.*, 2017; PERRY; GREEN, 1997). Alguns estudos sobre remoção de fármacos por adsorção estão demonstrados na Tabela 7.

TABELA 7 - Alguns estudos sobre remoção de fármacos por adsorção ao utilizar diferentes adsorventes.

Adsorvente	Concentração do adsorvente	Concentração do adsorvato	Quantidade adsorvida q_e (mg g ⁻¹)	Referências
Argila natural	1 g L	Ibuprofeno 50 mg L ⁻¹	37 mg g ⁻¹	Khazri <i>et al.</i> (2017).
Argila natural	1 g L	Naproxeno 50 mg L ⁻¹	37 mg g ⁻¹	Khazri <i>et al.</i> (2017).
Argila natural	1 g L	Carbamazepina 50 mg L ⁻¹	40 mg g ⁻¹	Khazri <i>et al.</i> (2017).
Lama vermelha ativada por ácido	50 g L	Ciprofloxacino 50 mg L ⁻¹	20,14 mg g ⁻¹	Balarak <i>et al.</i> (2017).
Magnético-molecular à base de polímero em Quitosana/ FE ₃ O ₄	2 g L	Carbamazepina 100 mg L ⁻¹	50,25 mg g ⁻¹	Zhang <i>et al.</i> (2013).
Micropartícula de Zinco e Quitosana reticuladas	1 g L	Ciprofloxacino 200 mg L ⁻¹	153,84 mg g ⁻¹	Reynaud <i>et al.</i> (2011).
MOF baseado em Al	1 g L	Dimetridazole 40 mg L ⁻¹	38,40 mg g ⁻¹	Peng <i>et al.</i> (2018).

Fonte: A autora (2022).

Geralmente, esses adsorventes porosos são seletivos, portanto adsorvem os poluentes desejados e não os demais componentes. Além disso, é possível sua regeneração e obtenção do adsorbato concentrado por dessorção para correta destinação final do poluente/contaminante (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Conforme a literatura, vários fatores podem afetar a adsorção. No caso do adsorbato e do adsorvente, é necessário avaliar: 1 - propriedades físico-químicas, pois interferem na capacidade de adsorção; 2 - concentração inicial do adsorbato; 3 - dosagem do adsorvente; 4 - solubilidade do soluto para avaliar a afinidade com a fase sólida do adsorvente; 5 - tamanho da molécula do poluente/geometria que afeta a cinética e difusão nos poros do adsorvente; 6 - pH e temperatura do meio reacional; 7 - área superficial específica (m^2/g) do adsorvente; 8 - estrutura e distribuição do tamanho de poros no adsorvente; 9 - natureza de interação física ou química; entre outros (GRASSI *et al.*, 2012).

A natureza da interação física (fisissorção) ou química (quimissorção) em um processo de adsorção têm definições específicas, conforme pode ser observado na Tabela 8.

TABELA 8 - Principais diferenças entre os tipos de adsorção de acordo com a interação física ou química.

Adsorção Física (Fisissorção)	Adsorção Química (Quimissorção)
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes calor latente de evaporação)
Não específica	Específica
Multicamada ou monocamada	Monocamada
Apenas significativo a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reversível, necessitando de baixas energias	Reversível, necessitando de altas energias
Sem dissociação das espécies adsorventes	Pode ocorrer dissociação das espécies adsorventes
Rápida	Lenta

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984); Atkins e Paula (2012).

Na quimissorção, ocorre o compartilhamento de elétrons por meio de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. Essa é uma ligação forte que requer grande quantidade de

energia para ser quebrada. Além disso, cada sítio ativo na superfície do adsorvente vai adsorver apenas uma molécula do contaminante e nem todos esses sítios serão capazes de se ligar, sendo uma adsorção em que ocorre a formação de monocamadas (ATKINS; PAULA, 2012).

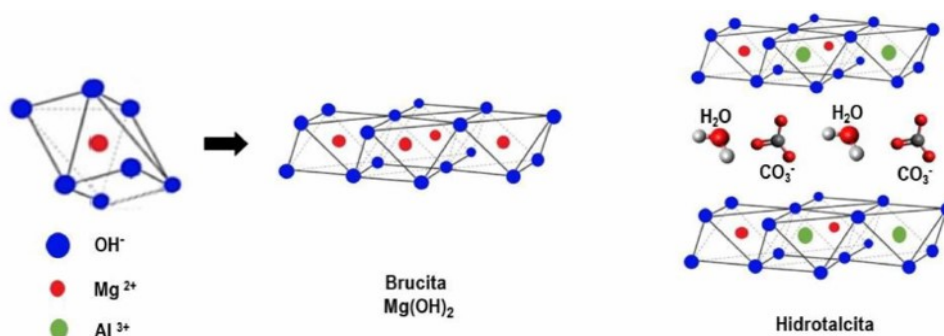
Durante a fisissorção, estão presentes forças intermoleculares de *Van der Waals*, sendo forças fracas na superfície do adsorvente que interagem com as moléculas do contaminante e permitem a formação de multicamadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Portanto, mesmo que a eficiência em um processo de adsorção dependa das características e propriedades do adsorvente/adsorvato escolhido, esse método tem demonstrado resultados promissores para remover contaminantes nos corpos hídricos, pois independe das baixas concentrações desses micropoluentes, além de ter outras vantagens, como, por exemplo, simples obtenção em escala industrial e baixo custo (AHMED *et al.*, 2016; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

3.3 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDLs têm estrutura semelhante à de uma hidrotalcita e suas lamelas se assemelham ao mineral brucita (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Nas lamelas, estão presentes cátions divalentes e trivalentes localizados no centro de octaedros com ânions hidroxila em seus vértices e ânions solvatados no espaço interlamelar (POURFARAJ *et al.*, 2017). Esses grupos de compostos intercalados apresentam capacidade de troca iônica em solução aquosa (YU; WANG; HARE, 2017). Estrutura representativa da Brucita e da Hidrotalcita consta na Figura 9.

FIGURA 9 - Estrutura representativa da Brucita e da Hidrotalcita.

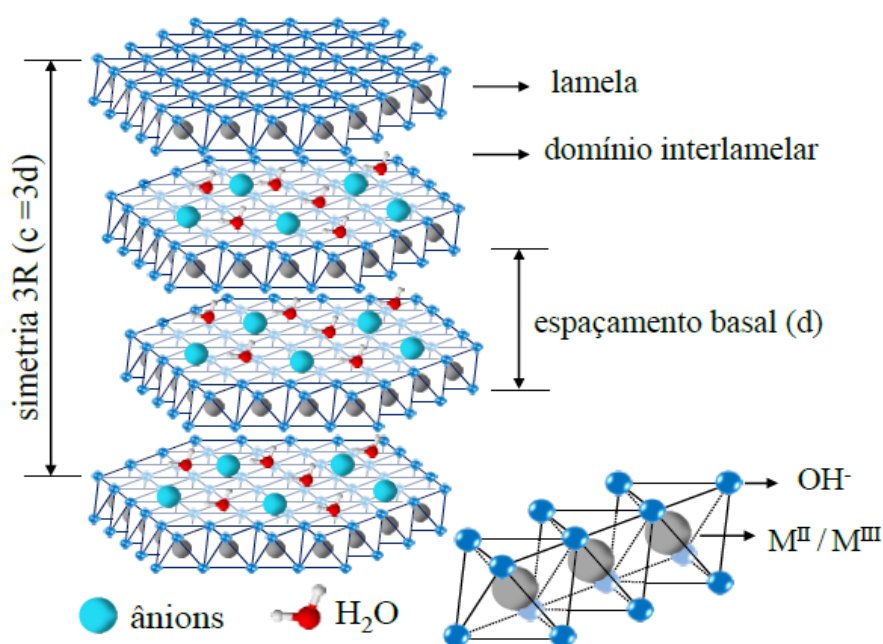


Fonte: Adaptado de Cardoso (2005).

O mineral brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) tem cátions divalentes no centro de octaedros formados por ânions hidroxila nos vértices, mantendo-se as camadas empilhadas por ligações de hidrogênio (SANTOS, 2016). Se houver substituição isomórfica desses cátions por cátions trivalentes, a lamela passará a ter cargas residuais positivas. Na presença de ânions entre essas lamelas, ocorrerá a eletroneutralização que permite o empilhamento das camadas e a formação da estrutura de um HDL (MOUJAHID *et al.*, 2019).

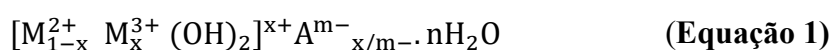
Portanto, a formação de camadas em sua estrutura ocorre devido à atração eletrostática entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions carregados negativamente na camada interlamelar, promovendo a intercalação (MOUJAHID *et al.*, 2019). A estrutura de um HDL, formada pelo empilhamento de camadas, está mostrada na Figura 10, estando a representação química do composto (equação 1) de acordo com o exposto por Crepaldi e Valim, 1998.

FIGURA 10 - Estrutura representativa de um HDL (Hidróxido Duplo Lamelar).



Fonte: Adaptado de Crepaldi (1998).

Segue a fórmula que representa a composição química do composto HDL - Hidróxido Duplo Lamelar de acordo com Crepaldi e Valim (1998), (equação 1):



Em que:

M^{2+} - cátion metálico divalente;

M^{3+} - cátion metálico trivalente;

A^{m-} - é o ânion de compensação;

m^- - é a carga do ânion.

Devido aos diversos cátions existentes e à possibilidade de mudar o ânion que será intercalado, o HDL amplia as opções de pesquisas sobre adsorção com esse material (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Em um processo de adsorção, o HDL é denominado adsorvente e o poluente presente em solução é chamado de adsorvato/adsorbato.

Além disso, esses adsorventes têm elevada área específica, variando em uma faixa de 20 a 100 m² g⁻¹, o que amplia a presença dos sítios ativos e possibilita ocorrer adsorção de moléculas para diversos contaminantes (MOSTAFA *et al.*, 2016).

Para obter a estrutura do HDL, os cátions metálicos divalentes e trivalentes obedecem a uma organização octaédrica que precisa ter raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å, conforme pode ser visto na Tabela 9 (CAVANI *et al.*, 1991).

TABELA 9 - Alguns valores de raio iônico para cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}) Å e espaçamento basal d (003) em ânions interlamelares.

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn
$M^{2+} / \text{Å}$	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn
$M^{3+} / \text{Å}$	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66
	OH⁻	CO₃²⁻	F⁻	Cl⁻	Br⁻	NO₃⁻
Ânion D (003) / Å	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,79

Fonte: Adaptado de Cavani *et al.* (1991)

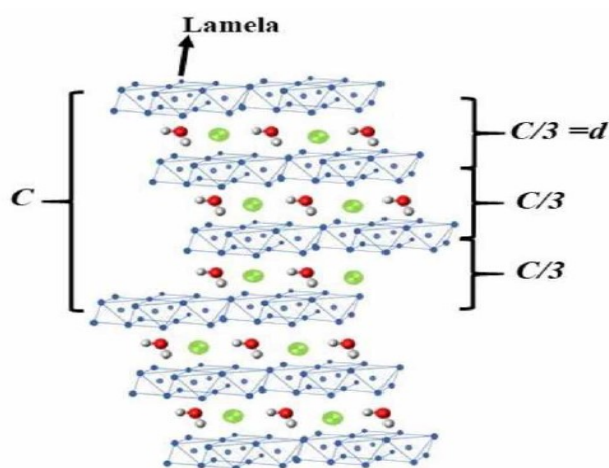
Portanto, podem ser usados para compor o HDL os metais divalentes Mg²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ com raios iônicos (0,65, 0,72 e 0,73) Å, respectivamente, e o metal trivalente Al³⁺ (0,50) Å (CAVANI *et al.*, 1991). Além disso, o espaçamento basal na camada interlamelar pode variar de acordo com o tipo de ânion a ser intercalado, apresentando o NO₃⁻ espaçamento basal 8,79 Å (VIEIRA, 2009).

É importante mencionar que o grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – LAETE do Instituto de Química da Universidade Federal

de Uberlândia obteve bons resultados de adsorção ao trabalhar com materiais semelhantes na composição de seus HDLs (PACHECO, 2019; SILVA, 2019; CALISTO, 2020).

Destaca-se que alguns HDLs podem apresentar simetria romboédrica/sistema cristalino formado pelo grupo espacial (3Rm) relacionados ao tipo de orientação do empilhamento das lamelas (SILVÉRIO, 2009). A simetria romboédrica (politipo 3R) corresponde a uma hidrotalcita em que a célula unitária (C) terá três camadas subsequentes, ou seja, três vezes o espaçamento basal (d) (SILVÉRIO, 2009). Essa representação do sistema cristalino (politipo 3R) no HDL é demonstrada na Figura 11.

FIGURA 11 - Representação do sistema cristalino (politipo 3R) correspondente a uma Hidrotalcita: C – célula unitária; d – espaçamento basal.



Fonte: Adaptado de Silvério (2009).

Os HDLs são usados para remover diversos tipos de íons em soluções aquosas por adsorção, pois eles têm características que favorecem esse processo como, por exemplo, boa estabilidade térmica e química (LAIPAN *et al.*, 2020; ELMOUBARKIA *et al.*, 2017). Sendo assim, pesquisas têm buscado alternativas para remoção de PFs em soluções aquosas, utilizando-se o HDL como adsorvente, estando alguns deles demonstrados na Tabela 10.

TABELA 10 - Alguns estudos sobre remoção de fármacos por adsorção ao utilizar HDLs.

HDL	Fármaco – faixa de concentração do adsorvato	Quantidade adsorvida q_e (mg g ⁻¹)	Referências
[Co-Al-NO ₃]	Diclofenaco 10 a 300 mg L ⁻¹	96,15 mg g ⁻¹	Pacheco (2019).
[Mg-Al-Cl]	Diclofenaco 50 a 200 mg L ⁻¹	43,46 mg g ⁻¹	Santos <i>et al.</i> (2019).
Nanopartículas de HDL [Mg-Al-NO ₃]	Metronidazol 10 a 40 mg L ⁻¹	24 mg g ⁻¹	Sepehr <i>et al.</i> (2017).
[Mg -Al - NO ₃]	Diclofenaco 0,5 a 10 mg L ⁻¹	3,53 mg g ⁻¹	Rosset (2021).
[Ni -Al - NO ₃]	Diclofenaco 0,5 a 10 mg L ⁻¹	2,16 mg g ⁻¹	Rosset (2021).
[Zn-Al-CO ₃]	Sulfametoxazol 20 a 200 mg L ⁻¹	43,14 mg g ⁻¹	Mourid <i>et al.</i> (2019).

Fonte: A autora (2022).

Estudos sobre o uso de HDLs em aplicações farmacêuticas para liberação controlada de drogas aniônicas têm tido maior ocorrência devido à sua capacidade de poder ser intercalado a várias classes de medicamentos (ROJAS *et al.*, 2015). Pesquisas recentes investigaram a adsorção de LP com outros adsorventes, como demonstrado na Tabela 11.

TABELA 11 - Remoção de losartana potássica por adsorção ao utilizar diferentes adsorventes.

Adsorvente	Concentração inicial do adsorvato	Concentração inicial do adsorvente	Quantidade adsorvida q_e (mg g) ou (%) de remoção	Referências
Microesferas de Quitosana	20 mg L ⁻¹	4 g L ⁻¹	68,07 %	Alcantara <i>et al.</i> (2018).
Biocarvão ativado de folhas da mandioca	78,13 mg L ⁻¹	0,05 g L ⁻¹	77,40 mg g ⁻¹	Gongoleski Junior (2019).
Carvão ativado de bagaço de malte	300 mg L ⁻¹	5 g L ⁻¹	49,36 mg g ⁻¹	Dörtzbacher (2020).

Fonte: A autora (2022).

Alcantara *et al.* (2018), ao avaliar o planejamento fatorial da adsorção de losartana em microesferas de quitosana obtiveram uma remoção de 68,07% em pH 5 com dosagem de adsorvente de 4 g L⁻¹. Gongoleski Junior (2019), por sua vez, ao estudar a remoção de LP em biocarvão ativado, verificou que o estudo cinético se ajustou melhor ao modelo pseudosegunda ordem, com coeficiente de determinação (R^2 0,99) e capacidade de adsorção (77,40 mg g⁻¹) em equilíbrio por 6 horas e pH 4 a 25°C.

Dörtzbacher (2020), em sua pesquisa de adsorção da LP pelo carvão ativado, identificou que o estudo também se ajustou melhor ao modelo pseudosegunda ordem (R^2 0,99) com capacidade adsorvativa (49,36 mg g⁻¹) e isoterma de adsorção de Langmuir, além da capacidade máxima de adsorção (53,10 mg g⁻¹), pH 7 e 24 horas para atingir o equilíbrio a 25°C.

Com base na revisão da literatura, não foram encontrados estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção da LP que utilizaram como adsorventes alguns dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] para a remoção dos poluentes em águas contaminadas. Portanto, o estudo acerca da remoção do fármaco LP por adsorção com HDL é necessário e esse fato reforça a necessidade de se investigar essa possibilidade de remoção para o poluente em análise.

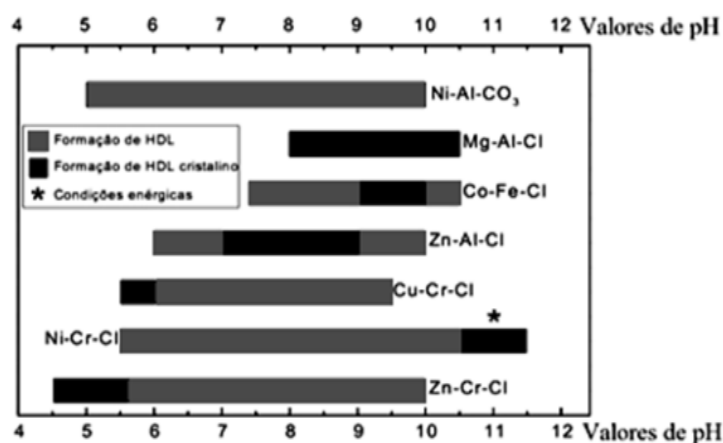
3.3.1 Síntese do HDL pelo método de coprecipitação a pH constante

De acordo com Crepaldi, Pavan e Valim (2000), o método de coprecipitação a pH constante apresenta vantagens como maior homogeneidade, cristalinidade e pureza de fase quando comparado a outros métodos descritos na literatura.

A síntese por coprecipitação a pH constante é feita pelo uso de solução contendo cátions metálicos divalentes e trivalentes que será adicionada gota a gota em outra solução com o ânion de intercalação. Além disso, a temperatura e pH devem estar constantes para posterior precipitação pela adição de uma base (CARDOSO, 2006).

O procedimento é feito em agitação vigorosa e o pH mantido a partir da adição de solução alcalina. Valores de pH adequados para a combinação de cátions estão representados na Figura 12.

FIGURA 12 - Valores de pH para a combinação de cátions metálicos na síntese de alguns HDLs.



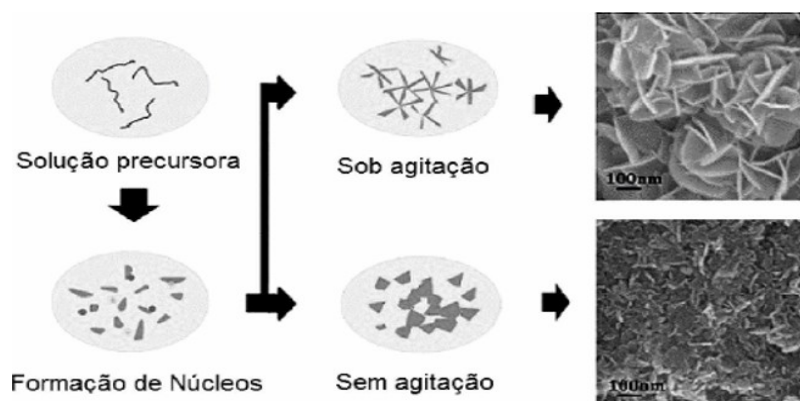
Fonte: De Roy *et al.* (1992).

O pH é importante durante o processo de precipitação para se obterem materiais puros com boa estrutura em camadas, porém também precisam ser observadas a concentração das soluções, a velocidade de adição, a agitação vigorosa/contínua do meio reacional e a temperatura (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; CARDOSO, 2006).

Quando é feita a adição gota a gota da solução de cátions metálicos em solução alcalina, ocorre a formação de núcleos/nano flocos que, ao se aglomerarem, originam cristais e o crescimento de lamelas sobrepostas (ZENG *et al.*, 2013). Se não houver agitação no meio reacional, têm-se a formação de morfologia compacta e lamelas depositadas aleatoriamente. Na

Figura 13, é possível ver a formação da lamela do HDL de [Mg-Al] pelo método coprecipitação a pH 10 constante após resultados experimentais.

FIGURA 13 - Formação da morfologia lamelar no HDL [Mg-Al].



Fonte: Adaptado de Zeng *et al.* (2013).

A partir dos métodos utilizados na literatura para se obter a caracterização do HDL, o presente estudo visou analisar: Difratoimetria de Raios X, que verifica a estrutura lamelar no HDL (JCPDS 14-191); Espectrofotometria por UV-vis, que permite obter concentrações específicas necessárias durante os ensaios de adsorção em HDL; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com caracterização morfológica; Área superficial específica e porosidade (BET) para caracterizar a porosidade e área superficial; e Análise Termogravimétrica (ATG).

3.4 Ensaio de adsorção em HDL

Para avaliar o mecanismo de adsorção, são necessários estudos que avaliem o tempo de equilíbrio, a cinética, a termodinâmica de adsorção, entre outros (SHAHBEIG *et al.*, 2013). Algumas dessas determinações permitem analisar qual quantidade de soluto é removida em solução no decorrer do tempo até atingir a condição de equilíbrio em que não mais ocorra transferência de massa (YU *et al.*, 2016; MORENO-CASTILLA, 2004).

3.4.1 Tempo de equilíbrio

Durante o experimento, a adsorção ocorre até atingir uma situação de equilíbrio. Isso significa que, após um período de tempo, a quantidade de moléculas livres em solução se iguala à quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente (SHAHBEIG *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RODRIGUES FILHO, 2012).

A partir desse momento, a concentração de soluto em solução (C_e mg L⁻¹) permanece constante, sendo a velocidade de adsorção e a dessorção iguais. Assim, é possível calcular a capacidade de adsorção do adsorvente (q mg g⁻¹) pela Equação 2, conforme descrito abaixo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

q - capacidade de adsorção (mg g⁻¹);

C_o - concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹);

C_e - concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹);

V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente (g).

Para entender o mecanismo no equilíbrio de adsorção, avaliam-se, em uma determinada temperatura, a relação entre concentração do adsorbato em solução (C_e) e a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente (q_e) a partir do uso de isotermas de adsorção pela plotagem de gráficos (C_e versus q_e) com dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De acordo com Nascimento *et al.* (2014), os modelos mais comuns de isotermas utilizados em ensaios de adsorção são os de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich).

3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas são usadas para analisar o equilíbrio de adsorção, pois elas demonstram em gráficos qual foi a variação dessa concentração de equilíbrio no adsorvente em uma determinada temperatura (DUARTE-NETO *et al.*, 2014). O gráfico q versus C_e é obtido pela

variação das concentrações iniciais de adsorbato na solução que contém o adsorvente (DUARTE-NETO *et al.*, 2014; RODRIGUES FILHO, 2012).

As isotermas permitem, portanto, relacionar a quantidade de adsorbato que foi adsorvida a partir da concentração de soluto livre em solução (C_e) que, após atingir o equilíbrio, permanece constante (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em diversos estudos, são usadas equações das isotermas na forma linearizada para verificar o comportamento do adsorbato e do adsorvente, bem como a capacidade máxima de adsorção (SILVEIRA *et al.*, 2006; SILVEIRA; ALLEONI, 2003). Neste estudo, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para a obtenção de parâmetros do processo de adsorção.

3.5.1 Modelo da isoterma de Langmuir

Esse modelo pressupõe que a adsorção ocorre em sítios energeticamente iguais na superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio se liga a apenas uma molécula do adsorbato com a formação de monocamadas em uma superfície homogênea e tem capacidade finita de adsorção química (TAN; HAMEED, 2017; SHAHBEIG *et al.*, 2013).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a adsorção por essa isoterma será mais favorável se o tamanho do poro/sítio no adsorvente for semelhante ao tamanho da molécula do adsorbato. Além disso, o modelo de Langmuir precisa atender a alguns pressupostos: número definido de sítios, tendo todos uma energia equivalente; formação de monocamadas; e ausência de interação entre moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

A fórmula não linear para a isoterma de Langmuir pode ser representada pela equação 3 descrita abaixo (LANGMUIR, 1916 *Apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os valores de k_L e q_{max} são obtidos pela fórmula linear demonstrada, a seguir, na equação 4 (TODO *et al.*, 2010):

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{max}} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

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 adsorbato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e - concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

A fórmula linear é usada para obter o gráfico C_e/q_e versus C_e com reta de inclinação (1/q_{max}) e intercepto (1/K_L.q_{max}) para poder determinar o valor de k_L (afinidade entre a superfície do adsorvente e adsorbato) e q_{max} (capacidade máxima de adsorção do adsorvente), os adsorventes que tem altos valores de k_L e q_{max} apresentam maior eficiência de adsorção (TODO *et al.*, 2010).

3.5.2 Modelo da isoterma de Freundlich

Esse modelo indica que a superfície do adsorvente seria energeticamente heterogênea com formação de multicamadas durante a adsorção física e interação entre os sítios de ligação, avaliando a relação entre quantidade de contaminante que foi adsorvido e concentração do soluto livre em solução (AL-GHOUTI; DANA, 2020; ASNIN; FEDOROV; CHEKRYSHKIR, 2000).

A fórmula para a Isoterma de Freundlich pode ser representada pela fórmula não linear na equação 5 e na equação 6 linearizada descritas a seguir (FEBRIANTO *et al.*, 2009):

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

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 (mg^{1-(1/n)} (g⁻¹) L^{1/n}).

A fórmula linear é usada para se obter um gráfico (Log_{C_e} versus Log_{q_e}) com reta de inclinação ($1/n$) e intercepto (\log_{kf}) para ser possível determinar o valor de n (relacionado à intensidade de adsorção e interação entre adsorvato e adsorvente). Além disso, a relação entre n e $1/n$ é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior é o valor de (n), menor será o valor de ($1/n$), variando o valor de n entre 1 e 10 (FEBRIANTO *et al.*, 2009; DELLE-SITE, 2001).

Para interpretar a influência dessa relação inversa na intensidade de adsorção, tem-se que: quando o valor de (n) estiver entre ($1 < n < 10$), a adsorção é favorável e, quanto maior é esse número, mais forte será a interação/atração intermolecular entre adsorvato e adsorvente; se o valor de ($1/n$) for igual a 1, a adsorção é linear, ou seja, não favorável à interação entre adsorvato e adsorvente (DELLE-SITE, 2001).

3.6 Alguns conceitos sobre cinética de adsorção

A cinética é usada com o fim de melhor compreender o processo de adsorção, pois procura analisar como ocorre a remoção do adsorvato pela taxa de adsorção no decorrer do tempo, bem como entender se ocorre de forma rápida ou mais lenta (YU *et al.*, 2016; MORENO-CASTILLA, 2004).

O estudo da cinética explica a existência de mecanismos/etapas envolvidos que afetam a eficiência da taxa de remoção por adsorção em função do tempo, sendo eles:

1 - Transferência de massa externa do adsorvato por convecção até a camada limite ao redor da partícula do adsorvente sólido devido à diferença de densidade na presença de calor;

2- Difusão externa que provoca o deslocamento do adsorvato até a entrada dos poros na superfície do adsorvente;

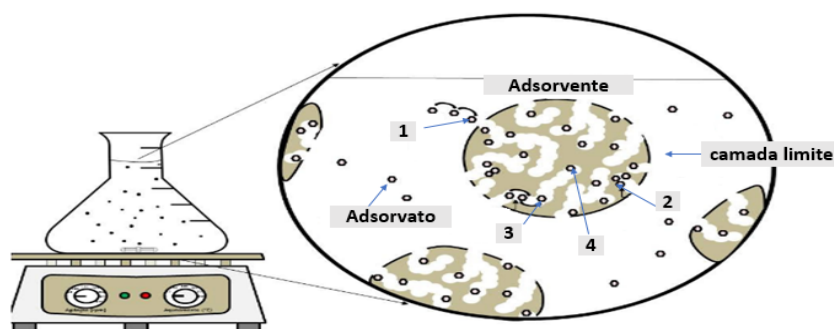
3 - Difusão intrapartícula na superfície do adsorvato e difusão interna que o transporta para dentro dos poros em conjunto por combinação;

4 – Adsorção se constitui na efetiva ligação do adsorvato em um sítio de ligação dentro do poro do sólido adsorvente (RUTHVEN, 1994). Essa etapa final de adsorção pode envolver diversos mecanismos, como adsorção física, química e troca iônica (RUTHVEN, 1994).

A efetiva transferência de massa pode ser afetada quando a granulometria da partícula é bem pequena, pois isso reduz a resistência de difusão no poro do sólido adsorvente. Além disso, o processo de adsorção em batelada feito com alta velocidade de agitação pode reduzir a

espessura do filme (camada limite) ao redor da partícula sólida do adsorvente, bem como comprometer essa transferência (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O fenômeno que demonstra as etapas da cinética/mecanismo de adsorção pode ser visualizado na Figura 14.

FIGURA 14 - Etapas do mecanismo de adsorção. **1** - Transferência de massa externa no seio da solução até a camada limite; **2** – Transporte por difusão externa até a entrada dos poros; **3** - Difusão interna que transporta o adsorvato para dentro dos poros; **4** – Adsorção.



Fonte: Adaptado de Fatec (2018); Schmidt (2016).

Entre as metodologias mais usadas para estudar esse assunto, destacam-se os modelos que avaliam as etapas do processo adsorvativo como, por exemplo, os modelos cinéticos de adsorção: pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (DÖRTZBACHER, 2020).

3.6.1 Modelo cinético pseudoprimeira ordem

Esse é um modelo usado para verificar a capacidade de adsorção apenas em seu estágio inicial. Nesse modelo, o número de sítios livres (sem compartilhamento ou troca de elétrons) define proporcionalmente a velocidade de adsorção, refere-se a uma adsorção física e não se ajusta bem ao processo inteiro de sorção (MIMURA *et al.*, 2010; HO; MCKAY, 1999).

A fórmula para modelo cinético pseudoprimeira ordem pode ser representada pela fórmula não linear na equação 7 e linearizada na equação 8 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q = q_e (1 - e^{-t \cdot k_1}) \quad \text{(Equação 7)}$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{(Equação 8)}$$

Em que:

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

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

t – tempo (min).

A equação linear é usada para se obter o gráfico ($\ln (q_e - q_t)$ *versus* t em que q_e e q_t estão relacionados com a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) e capacidade de adsorção em relação ao tempo (q_t) e; e K_1 refere-se à constante de pseudoprimeira ordem e vai ser calculado a partir do intercepto e inclinação do gráfico (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6.2 Modelo cinético pseudosegunda ordem

Esse modelo cinético prevê que ocorre um processo de adsorção química com o compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e sítios de ligação no adsorvente, sendo de natureza química e taxa controlada que se ajusta bem durante toda a faixa de sorção no estudo (QIU, 2009 *apud* HO; MCKAY, 1999).

A fórmula para o modelo cinético pseudosegunda ordem pode ser representada pela fórmula não linear na equação 9 e linearizada na equação 10 (HO; MCKAY, 1999):

$$q = K_2 * (q_e - q_t)^2 \quad \text{(Equação 9)}$$

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

Em que:

K_2 - constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

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

t – tempo (min).

A equação linear é usada para se obter um gráfico (t/q_t) *versus* t em que: q_e está relacionado com a capacidade de adsorção; e K_2 refere-se à constante de pseudosegunda ordem, sendo ambos obtidos a partir do intercepto e da inclinação no gráfico (QIU, 2009).

3.7 Noções sobre os parâmetros termodinâmicos de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção é necessário para se averiguar como a temperatura interfere nesse processo e se a adsorção ocorre de forma espontânea ou não espontânea, envolvendo três parâmetros que são: variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entropia (ΔS) e variação da entalpia (ΔH) (AKSU, 2005).

A fórmula para determinar os parâmetros pode ser representada pelas equações 11, 12 e 13 (TRAN *et al.*, 2016). Se o ajuste for melhor para a equação de Langmuir (R^2 mais próximo de 1), na equação 13, ao invés de se usar o K_F , usa-se o K_L :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad \text{(Equação 11)}$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{(Equação 12)}$$

$$K_c = K_f \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{(Equação 13)}$$

Em que:

ρ - densidade da água pura ($1,0 \text{ g mL}^{-1}$);

R – constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T – temperatura em Kelvin;

K_c – constante de equilíbrio (L mg^{-1});

K_f – constante de Freundlich.

Os parâmetros ΔG , ΔS e ΔH são calculados a partir das equações 11 (não linear) e 12 (linearizada). Além disso, a partir da equação linear, obtêm-se o gráfico com inclinação $-\Delta H^\circ/R$ e o intercepto $\Delta S^\circ/R$ (TRAN *et al.*, 2016). O valor de (K_f) constante de Freundlich é obtido pela equação 12, sendo um valor adimensional (TRAN *et al.*, 2016).

O ΔG é uma grandeza termodinâmica que mede a espontaneidade de uma reação química e depende de um balanço entre a variação de energia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS). Quando $\Delta G < 0$, o processo é espontâneo, pois reduz a energia livre no sistema. No caso

de $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio e, em se tratando de $\Delta G > 0$, o processo não é espontâneo (MONTEIRO, 2009).

Em relação ao ΔS , é avaliado o grau de desordem/liberdade entre as moléculas do adsorvente e adsorvato, ou seja, avalia-se se o grau aumenta ou diminui durante a adsorção. Quando for $\Delta S > 0$, ocorre aumento no grau de desordem/ liberdade e, sendo $\Delta S < 0$, ocorre a redução (MONTEIRO, 2009). Por fim, o ΔH verifica se a adsorção ocorreu por um processo endotérmico com a retenção/absorção de calor em que $\Delta H > 0$ ou exotérmico caso ocorra liberação de calor durante a reação ($\Delta H < 0$) (AKSU, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes necessários para se realizar o experimento com a descrição da marca e a fórmula molecular estão detalhados na Tabela 12. Para preparo das soluções, foi utilizada água deionizada obtida por osmose reversa.

TABELA 12 - Reagentes utilizados para realizar o experimento com a descrição da marca e fórmula molecular.

Reagente	Fórmula molecular	Marca
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Êxodo Científica
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cinética
Nitrato de Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Neon
Nitrato de Sódio	NaNO_3	Sigma – Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica
Losartana potássica pura	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClKN}_6\text{O}$	Laboratório - Nutramedic

Fonte: A autora (2022).

4.1 Síntese dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] pelo método de coprecipitação a pH constante

A metodologia seguida neste trabalho foi utilizada por Freitas (2017) e desenvolvida pelo pesquisador Feitknecht em 1933. Já os materiais foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante $8 \pm 0,5$ nas sínteses dos HDLs [Co-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃] e pH constante $10 \pm 0,5$ para o [Mg-Al-NO₃].

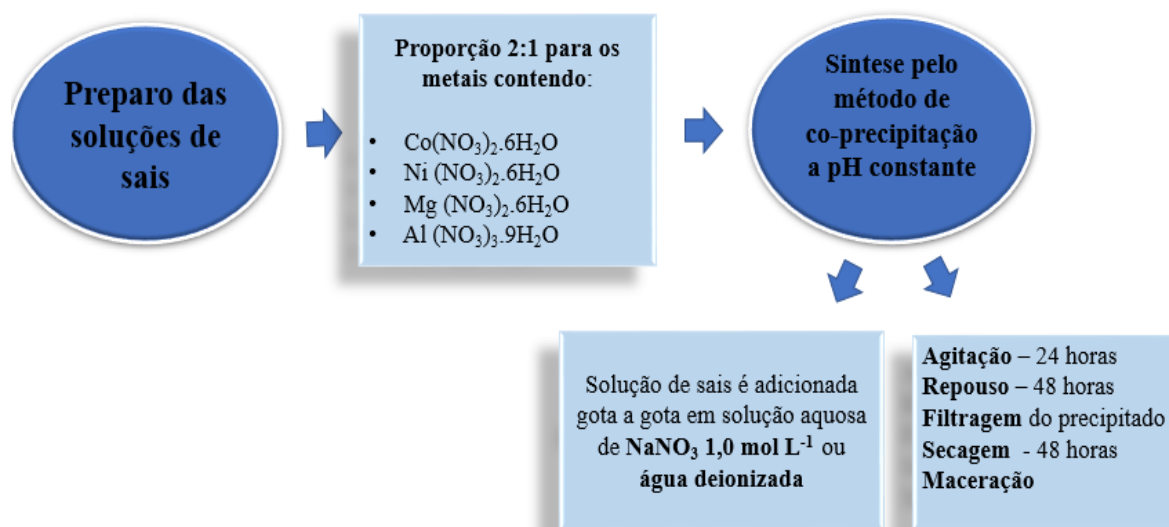
No HDL [Co-Al-NO₃], foram preparadas duas soluções de sais contendo nitrato de cobalto hexahidratado (Co (NO₃)₂.6H₂O) e nitrato de alumínio nona-hidratada (Al (NO₃)₃.9H₂O), sendo na proporção 2:1 para os metais Co²⁺ e Al³⁺ em pH $8 \pm 0,5$.

A primeira solução de sais foi adicionada gota a gota em uma solução aquosa de NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹ sob agitação vigorosa à temperatura $24 \pm 1^\circ\text{C}$. A segunda solução de sais foi adicionada gota a gota em um béquer com água deionizada sob agitação vigorosa à temperatura $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Para as duas sínteses, o pH foi controlado com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹.

O HDL [Ni -Al-NO₃] foi sintetizado pelo mesmo método descrito acima, porém a partir de duas soluções contendo nitrato de níquel hexahidratado – Ni (NO₃)₂.6H₂O e nitrato de alumínio nona-hidratada – Al (NO₃)₃.9H₂O na proporção 2:1 para os metais Ni²⁺ e Al³⁺ em pH $8 \pm 0,5$.

Por fim, a síntese do HDL [Mg-Al-NO₃] também foi obtida pelo mesmo procedimento, no entanto a pH constante de $10,0 \pm 0,5$. Além disso, foram preparadas duas soluções contendo nitrato de magnésio hexahidratado – Mg (NO₃)₂.6H₂O e nitrato de alumínio nona-hidratada – Al (NO₃)₃.9H₂O na proporção 2:1 para os metais Mg²⁺ e Al³⁺. Um esquema do método de síntese do HDL por coprecipitação a pH constante e materiais utilizados é apresentado nas Figuras 15 e 16.

FIGURA 15 - Esquema do método de síntese do HDL por coprecipitação a pH constante



Fonte: A autora (2022).

FIGURA 16 - Equipamentos utilizados para a síntese do HDL por coprecipitação a pH constante.



Fonte: A autora (2022).

Após realizar, individualmente, a síntese de cada HDL, a solução contendo o precipitado foi deixada em agitação vigorosa por, aproximadamente, 24 horas seguida de repouso durante 48 horas. Posteriormente, o precipitado obtido foi filtrado seco em temperatura de 60°C por 48

horas e, por fim, macerado. Porém, para o HDL [Mg-Al-NO₃], manteve-se a temperatura de 60 °C durante as primeiras 3 horas de agitação dentro do intervalo de 24 h.

Os materiais finais dos três HDLs foram peneirados em equipamento de análise granulométrica em malha Tyler/Mesh 115 de forma a padronizar o tamanho de partícula no diâmetro 125 nm.

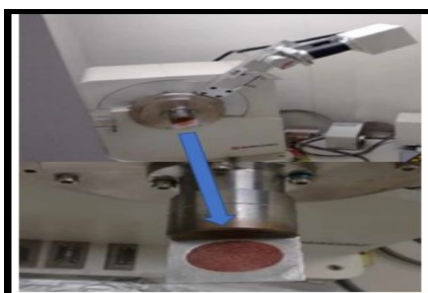
4.2 Caracterizações dos HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para essa análise, foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α e comprimento de onda em 1,5418 Å (angström) para determinar os difratogramas de raios X. A célula unitária de cada HDL foi calculada em velocidade de varredura 1° min⁻¹, faixa de varredura (2 θ) de 5 a 70 graus, voltagem 40 kV e corrente 30 mA. Na Figura 17, está demonstrado o Equipamento DRX com uma amostra de HDL acoplada.

A difração de raio X permitiu avaliar as características estruturais dos HDLs, bem como verificar se ocorreu a presença de picos basais e a identificação de lamelas com posterior comparação em fichas cristalográficas na literatura.

FIGURA 17 - Equipamento DRX - Shimadzu XRD6000 com amostra do HDL acoplada ao porta-amostra de alumínio.



Fonte: A autora (2022).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a utilização desse método, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu e modelo SSX-550 Super Scan, operado a 10 kV localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU) (Figura 18). As amostras em pó foram colocadas em fita adesiva dupla face condutora com ampliações de imagens em 5.000, 25.000 e 40.000 vezes para a caracterização morfológica dos materiais em micrografias. Além disso, foi aplicada cobertura de ouro com espessura de 7 nm sobre as amostras antes da ocorrência das análises.

FIGURA 18 - Equipamento – Microscópio Eletrônico de Varredura – Shimadzu



Fonte: Adaptado de LMIQ, 2021.

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

Para se obterem os espectros vibracionais na região do infravermelho, utilizou-se o equipamento espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer na região compreendida entre 400 e 500 cm^{-1} localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

As análises das amostras dos seis HDLs foram preparadas no estado sólido em pó a partir do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O aparelho de FT-IR com uma amostra de HDL acoplada ao porta-amostra está exposto na Figura 19.

FIGURA 19 - FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer com amostra acoplada ao porta-amostra de alumínio.



Fonte: A autora (2022).

4.2.4 Área superficial específica e porosidade (BET)

As medidas de análise da área superficial em todos os HDLs sintetizados foram realizadas no equipamento NOVA 1000-Quantachrome localizado no laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia - CROMAT do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da UFU. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo em temperatura de 90 °C por 4 horas. A finalidade do método é caracterizar a porosidade e a área superficial de sólidos porosos pelo uso do gás nitrogênio.

4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises térmicas foram realizadas em equipamento Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG apparatus localizado no laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia - CROMAT do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da UFU. A análise Termogravimétrica (ATG) dos dados se baseia na variação de massa da amostra de HDL em função do tempo ou temperatura, com taxa de aquecimento 10°C min⁻¹ em atmosfera de Nitrogênio. Ainda, utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente de 25°C até 900°C.

4.2.6 Resumo dos resultados obtidos pela autora a partir das caracterizações realizadas para os HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃]

Após a síntese dos HDLs realizada pelo método de coprecipitação a pH constante, sua caracterização foi feita pelos métodos de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), Área Superficial Específica pelo Método (BET) e Análise Termogravimétrica (ATG). Essas caracterizações possibilitaram avaliar se a força iônica do meio de síntese influenciou na obtenção da estrutura lamelar dos HDLs, [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃], independentemente de serem sintetizados com a utilização de água deionizada ou nitrato de sódio. A partir da comparação dos resultados obtidos, escolheu-se o HDL com as propriedades estruturais e morfológicas mais adequadas para o processo de adsorção do fármaco losartana em meio aquoso.

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

Nessa determinação, utilizou-se a metodologia estudada por Regalbuto e Robles (2004) pelo experimento dos 11 pontos. Cada amostra do HDL foi adicionada em solução aquosa (água deionizada) com 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) sob agitação e em temperatura ambiente (Figura 20). O ajuste do pH foi realizado pela adição de soluções que continham HCl ou NaOH. Após 24 horas, mediu-se o pH final das soluções. Em seguida, foi construído um gráfico de pH_{final} *versus* pH_{inicial}, correspondendo ao pH_{pcz} a faixa onde o pH_{final} se manteve constante independentemente do pH_{inicial}.

FIGURA 20 - Método (pH_{pcz}) realizado em mesa agitadora orbital MA 140 Marconi.



Fonte: A autora (2022).

Para a determinação do ponto exato, utilizou-se a primeira derivada da curva do pH_{pcz} , o qual é caracterizado pelo valor de pH do meio em que a carga superficial se anula, ou seja, nessa faixa, ocorrerá o equilíbrio entre as cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente. Para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions favorecida e, para valores de pH superiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS *et al.*, 2000).

4.4 Determinação dos limites de detecção e quantificação da losartana potássica

Antes de iniciar os experimentos de adsorção, procedeu-se a uma varredura em espectrofotômetro UV/VIS a partir de uma solução preparada de losartana a 10 mg L^{-1} para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção do fármaco. Dörtzbacher (2020) identificou o comprimento de onda máximo de absorção de 239 nm em concentração de 10 mg L^{-1} de losartana. Para a determinação da concentração, foi feita a curva de calibração, variando a concentração do fármaco utilizado. Posteriormente, foi plotado um gráfico de Absorbância x Concentração do fármaco (mg L^{-1}).

4.5 Estudos de adsorção em batelada

4.5.1 Ensaio do tempo de contato e cinética de adsorção

Esse ensaio foi realizado a partir da variação do tempo de contato entre o HDL e o poluente farmacêutico, mantendo-se fixos o valor de concentração do poluente (15 mg), a massa do HDL (0,05 g), o volume da solução (40 mL), o pH, a temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$ e a agitação a 150 rpm. Além disso, foram feitas 10 combinações experimentais e 3 repetições. Em seguida, foram preparadas várias soluções contendo a mesma concentração do poluente e variando os tempos de contato (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min) entre a solução contaminada e o HDL.

Para o emprego do método de batelada, utilizou-se uma mesa agitadora orbital MA 140 Marconi do Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ). As alíquotas de cada frasco foram coletadas e analisadas por leitura da absorbância em espectrofotômetro Optizen 2120 (UV –

Vis) do laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) no comprimento de onda correspondente à absorção máxima do fármaco anti-hipertensivo (losartana potássica). Os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos matemáticos: pseudoprimeira e pseudosegunda ordem na forma linearizada.

4.5.2 Ensaio de concentração e isotermas de adsorção

No ensaio que avaliou o efeito da concentração, foram fixados o tempo (determinado no ensaio do tempo de contato), o volume de solução contaminada (40 mL), a massa de HDL (0,05 g) e a temperatura ambiente em 24 °C. A partir daí, foram feitas 11 combinações experimentais e 3 repetições.

Em seguida, procedeu-se com o ajuste dos dados obtidos aos modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas de adsorção foram utilizadas para esclarecer o fenômeno de adsorção. Para a determinação das isotermas de adsorção, foram preparadas várias soluções contendo diferentes concentrações do poluente (1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 25 e 28 mg L⁻¹).

Após esse procedimento, foi adicionado 0,05g de HDL (material adsorvente) nessas soluções sob agitação a 150 rpm durante o tempo determinado no ensaio do tempo de contato e em pH 5,5 pelo caráter aniônico do fármaco. Além disso, realizou-se o experimento nas temperaturas 298, 308, 318 e 328 K.

Após o tempo de equilíbrio foram coletadas as alíquotas de cada frasco, centrifugadas a 250 rpm e analisadas por leitura da absorbância em espectrofotômetro Optizen 2120 (UV-Vis) disponível no laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE).

A partir dos dados obtidos quanto à variação da quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg L) e à variação de soluto na fase fluida (mg L), procedeu-se com o ajuste aos modelos de Langmuir (adsorção química) e de Freundlich (adsorção física).

4.6 Ensaio Termodinâmico de adsorção

Neste ensaio, analisaram-se os parâmetros termodinâmicos Energia livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia padrão (ΔH°) e Entropia padrão (ΔS°) para verificar o efeito da temperatura na adsorção. Ainda, foram fixados o tempo (tempo determinado no ensaio do tempo de contato), a concentração do poluente (1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 25 e 28 mg L⁻¹), a rotação (150 rpm)

e o volume de solução contaminada (40 mL), além de terem sido feitas 11 combinações experimentais e 3 repetições.

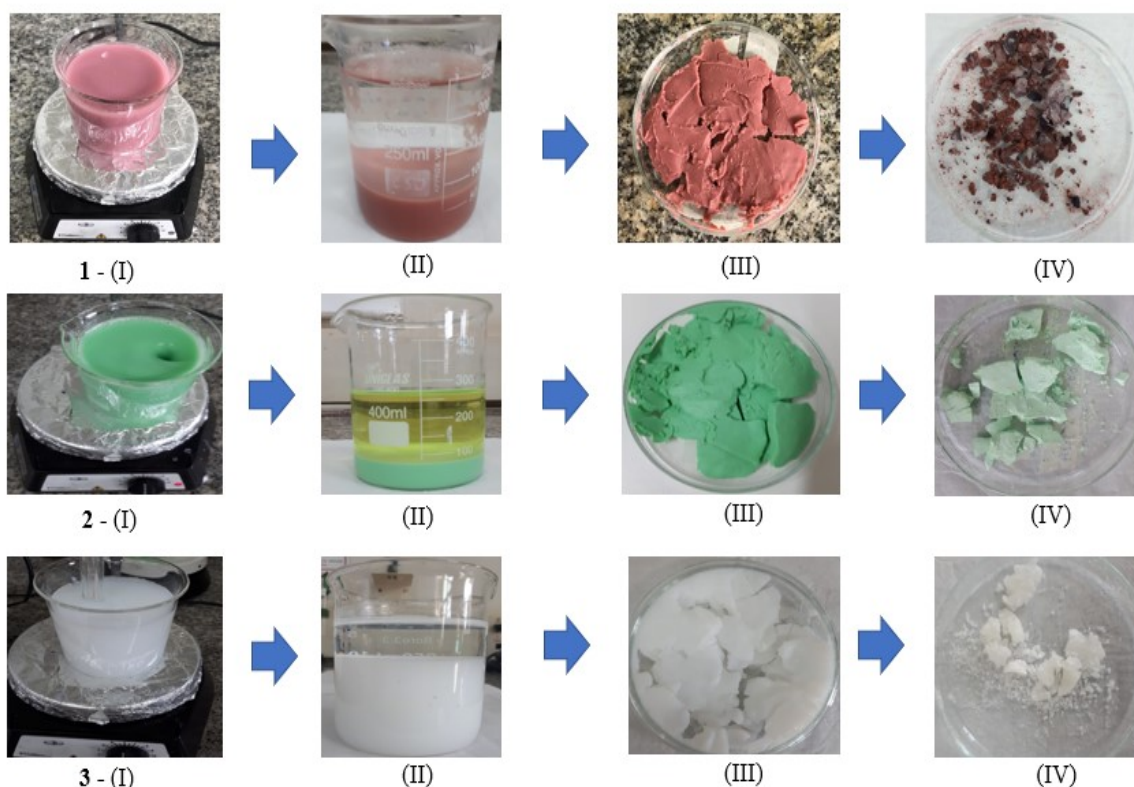
Os parâmetros foram calculados a partir dos dados das isotermas de adsorção que melhor se adaptaram aos dados experimentais uma vez que esses parâmetros são submetidos a quatro temperaturas diferentes (298, 308, 318 e 328 K). Esses parâmetros são essenciais para se avaliar se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico, espontâneo ou não espontâneo, bem como para identificar se a adsorção é de natureza física ou química.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃]

Após o emprego do método de síntese, como descrito no Item 4.1, as soluções obtidas contendo os precipitados (Figura 21) foram deixadas em agitação vigorosa por 24 horas seguidas de repouso por 48 horas. Em seguida, os precipitados foram filtrados, secos em temperatura de 60 °C por 48 horas e, por fim, macerados.

FIGURA 21 - Sólidos obtidos após as etapas: **1 HDL [Co-Al-NO₃]** – Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV); **2 HDL [Ni -Al-NO₃]** - Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV); **3 HDL [Mg-Al-NO₃]** - Agitação vigorosa (I), meio reacional após repouso (II), filtragem (III) e secagem (IV).



Fonte: A autora (2022).

5.2 Caracterização dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃]

5.2.1 Caracterização Estrutural por Difractometria de raios X (DRX)

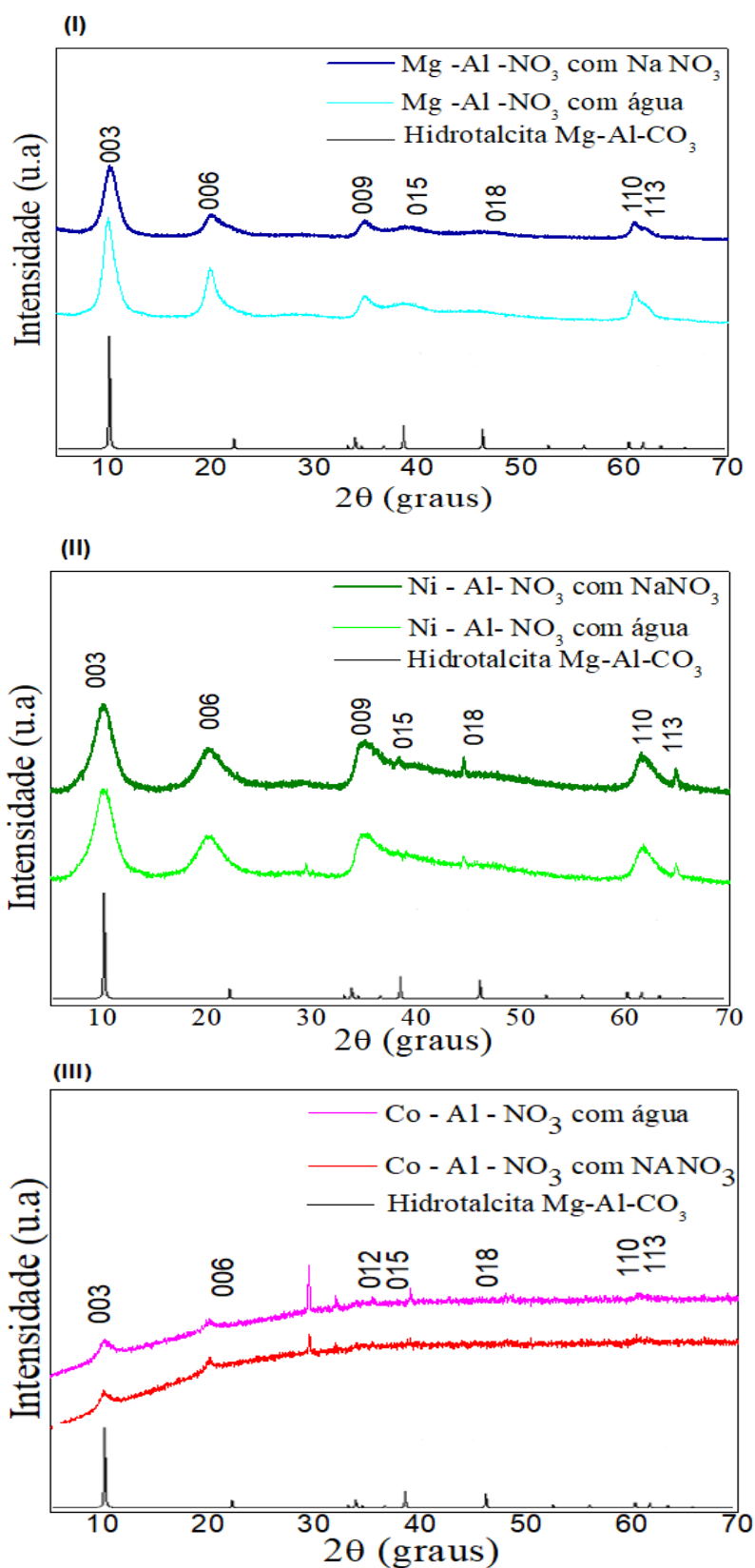
Em ambos os gráficos de DRX dos HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃], nota-se a presença dos picos de difração com as reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113) correspondentes à estrutura hexagonal e simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3m de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS N°. 14-191) (Figura 22) (I) e (II).

Nos DRXs dos HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃], independentemente da força iônica do meio de síntese, a intensidade do pico de difração correspondente ao plano 003 é de, aproximadamente, o dobro da intensidade do pico 006, correspondendo a presença de reflexões assimétricas para os planos não basais (110) e (113) em direções de alto ângulo, com estrutura lamelar semelhante à da hidrotalcita.

Os difratogramas de raios X dos HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃] foram similares aos obtidos para os HDLs [Mg-Al-NO₃] sintetizados por Sousa (2016) e Gomes (2018) e [Ni-Al-NO₃] sintetizado por Lesbani *et al.* (2020). Portanto, a força iônica do meio de síntese não influenciou na obtenção da estrutura lamelar dos HDLs.

No difratograma de raios X dos HDLs [Co-Al-NO₃], há um halo característico da esfoliação das lamelas do respectivo HDL (Figura 22) (III). O processo de esfoliação resulta na separação das lamelas, estando diretamente relacionado com a estrutura. No HDL [Co-Al-NO₃] sintetizado por Pacheco (2019), verificou-se a presença dos picos de difração bem definidos e característicos da estrutura lamelar da hidrotalcita semelhante aos obtidos pela autora para os HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃].

FIGURA 22 - Difratomogramas dos HDLs sintetizados pela autora com a utilização de água deionizada ou nitrato de sódio e a ficha JCPPS da hidrotalcita. **(I)** HDLs [Mg -Al-NO₃]; **(II)** HDLs [Ni-Al-NO₃]; **(III)** HDLs [Co-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2022).

5.2.2 Parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , C e volume para os HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃]

Neste estudo, os dados de célula unitária foram calculados a partir do software *Unitcell*, tendo sido os valores comparados com aqueles registrados na ficha cristalográfica da hidrotalcita [Mg-Al-CO₃] (JCPDS 14-191). O parâmetro $d(003)$ indica a distância entre as lamelas ou o espaçamento basal do HDL, bem como o tamanho e a orientação do anión (NO₃⁻) intercalado (OLFS *et al.*, 2009). O HDL [Mg-Al-NO₃] apresentou plano $d(003)$ superior ao do HDL [Ni-Al-NO₃], ou seja, é possível haver maior concentração em ânions em seu espaço interlamelar. Além disso, o $d(110)$ indica a distância entre os cátions metálicos dentro das camadas do HDL, sendo o valor de $a / \sqrt{2} \times d(110)$ (KULANDAIVALU; AZMAN; SULAIMAN, 2020).

Observa-se, para o HDL [Ni-Al-NO₃], um pequeno decréscimo no valor do parâmetro a em comparação aos dos demais HDLs sintetizados (Tabela 13). Uma menor razão entre o cátion divalente e o trivalente indica um aumento na quantidade de cargas positivas nas lamelas, sendo necessária uma maior concentração de ânions para neutralizar essas cargas positivas. Os valores dos parâmetros de célula obtidos para os HDLs sintetizados estão expostos na Tabela 13 e representados na Figura 23.

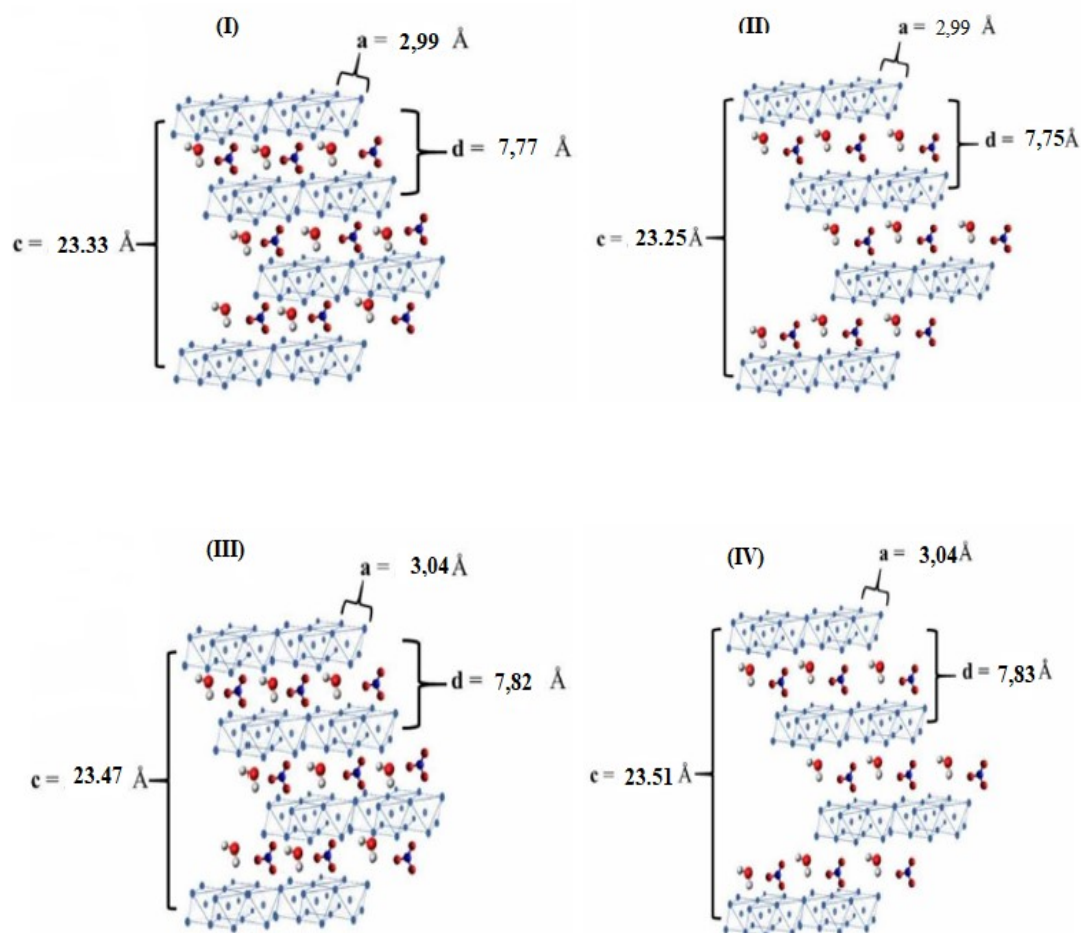
Nota-se que os valores dos parâmetros $d(003)$, a , e C da célula unitária dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] são similares aos valores obtidos na ficha da hidrotalcita [Mg-Al-CO₃] (JCPDS 14-191), comprovando que a estrutura dos HDLs sintetizados é semelhante à da hidrotalcita e que, portanto, a síntese pelo método de pH constante foi bem-sucedida.

TABELA 13 - Parâmetros de célula unitária $d(003)$, a , C e volume para os HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃]. (a) HDL sintetizado, utilizando-se água deionizada; (b) HDL sintetizado, utilizando-se nitrato de sódio.

Amostra	Espaçamento Basal / \hat{A} $\underline{d}(003)$	\underline{a} / \hat{A} $2 \times \underline{d}(110)$	\underline{C} / \hat{A} $C = 3 \times \underline{d}(003)$	Volume \hat{A}^3	Referência
Hidrotalcita [Mg-Al-CO ₃]	7,74	3,07	23,23	189,60	JCPDS 14-191.
HDL [Mg -Al- NO ₃]	8,89	3,05	26,67	214,85	Sousa (2016).
HDL [Mg -Al -NO ₃]					
(a)	7,82	3,04	23.47	189.0	A autora (2022).
(b)	7,83	3,04	23.51	189.39	
HDL [Ni -Al-NO ₃]	7,05	3,09	21,14	174,80	Lesbani <i>et al.</i> (2020).
HDL [Ni -Al- NO ₃]					
(a)	7,77	2,99	23.33	180.92	A autora (2022).
(b)	7,75	2,99	23.25	180.84	
HDL [Co-Al-NO ₃]					
(a)	8,02	3,09	24,07	199,03	Pacheco (2019).

Fonte: A autora (2022).

FIGURA 23 - Representação da célula unitária dos HDLs [Ni -Al-NO₃] e [Mg -Al-NO₃]. **(I)** HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; **(II)** HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado utilizando-se nitrato de sódio; **(III)** HDL [Mg -Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; **(IV)** HDL [Mg -Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se nitrato de sódio.



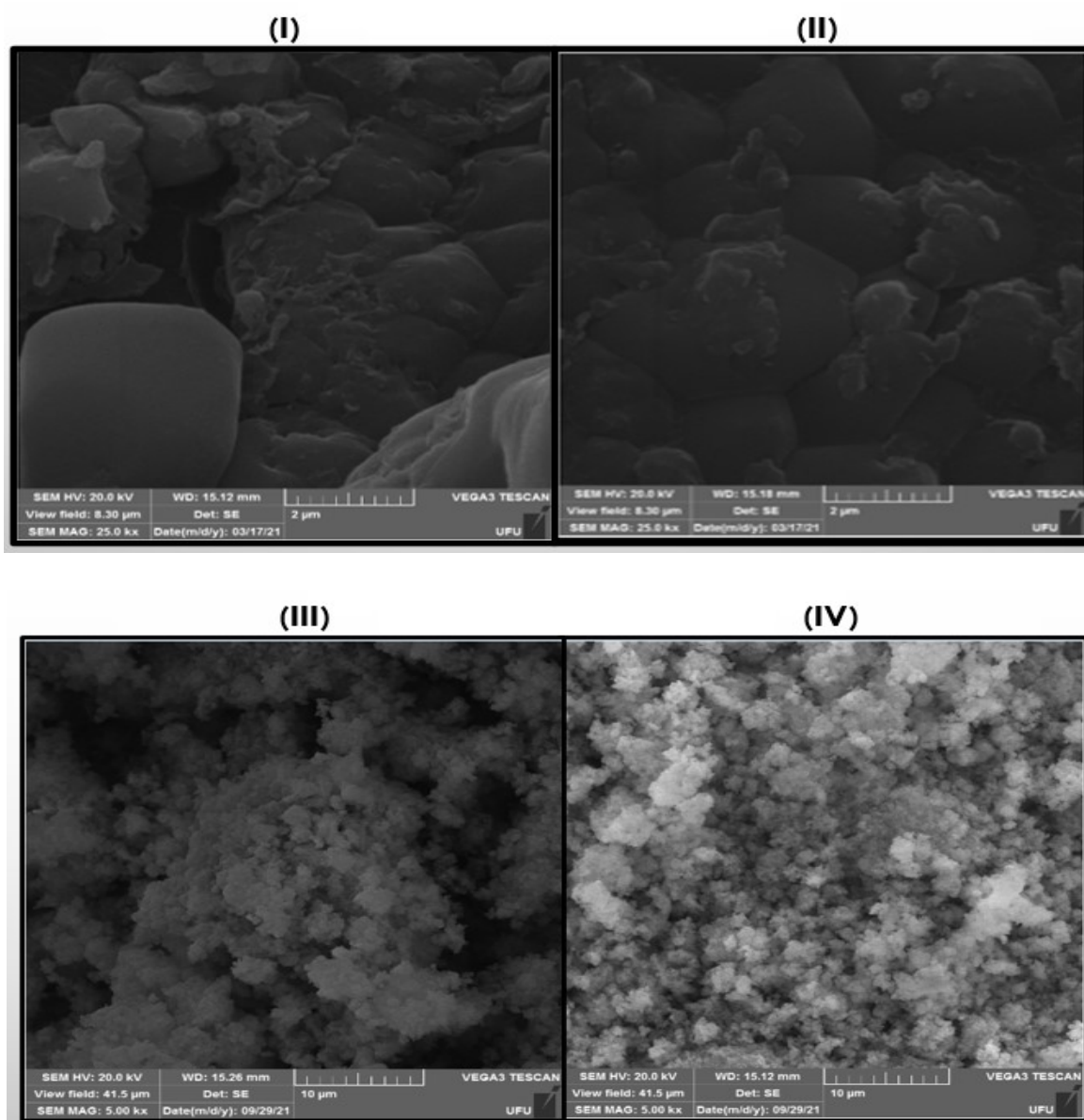
Fonte: A autora (2022).

5.2.3 Caracterização morfológica dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os dois HDLs [Mg -Al-NO₃] foram semelhantes, apresentando partículas com tamanhos irregulares e formato de hexágonos característicos desse tipo de material (Figura 24) (HIBINO; OHYA, 2009). A morfologia com formato de hexágonos ficou mais bem definida no HDL [Mg -Al-NO₃] que continha a maior força iônica no meio de síntese, ou seja, aquele que se encontrava na presença de solução aquosa de NaNO₃ (Figura 24 II). Nas imagens de Microscopia Eletrônica de

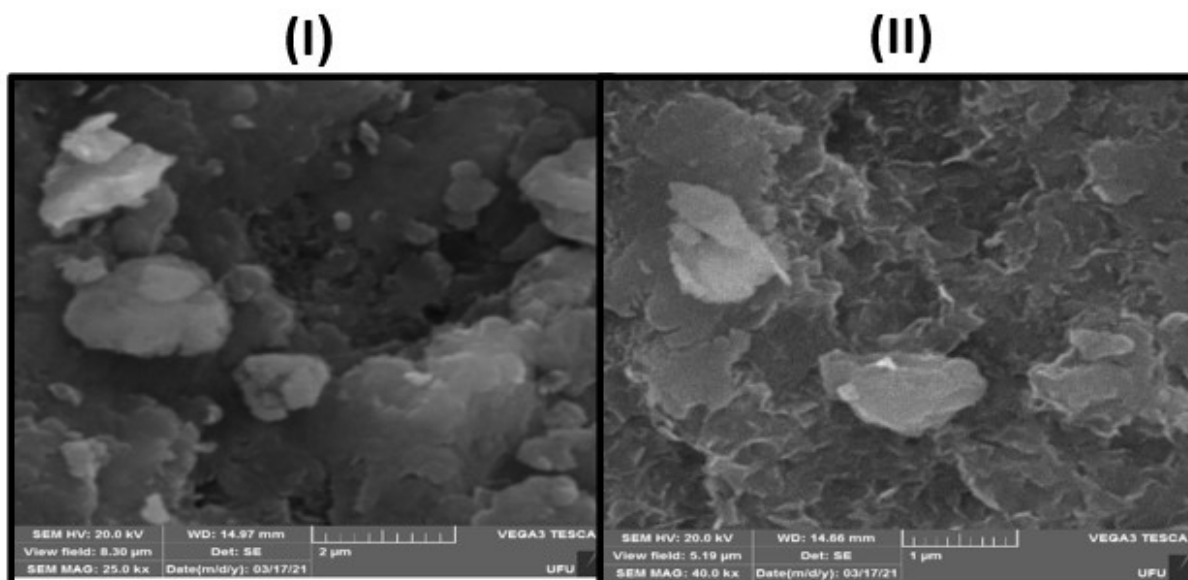
Varredura (MEV) para os dois HDLs [Ni-Al-NO₃], observa-se a presença de agregados cristalinos e partículas com bordas arredondadas de tamanhos irregulares semelhantes aos encontrados na literatura (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH *et al.*, 2011) (Figura 24 III e IV).

FIGURA 24 - Imagens de MEV com ampliação de 5 e 25 mil vezes. **(I)** HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; **(II)** HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se NaNO₃; **(III)** HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; **(IV)** HDL [Ni-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se NaNO₃.



Fonte: A autora (2022).

FIGURA 25 - Imagens de MEV com ampliação de 25 mil vezes. **(I)** HDL [Co-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada; **(II)** HDL [Co-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se NaNO₃.



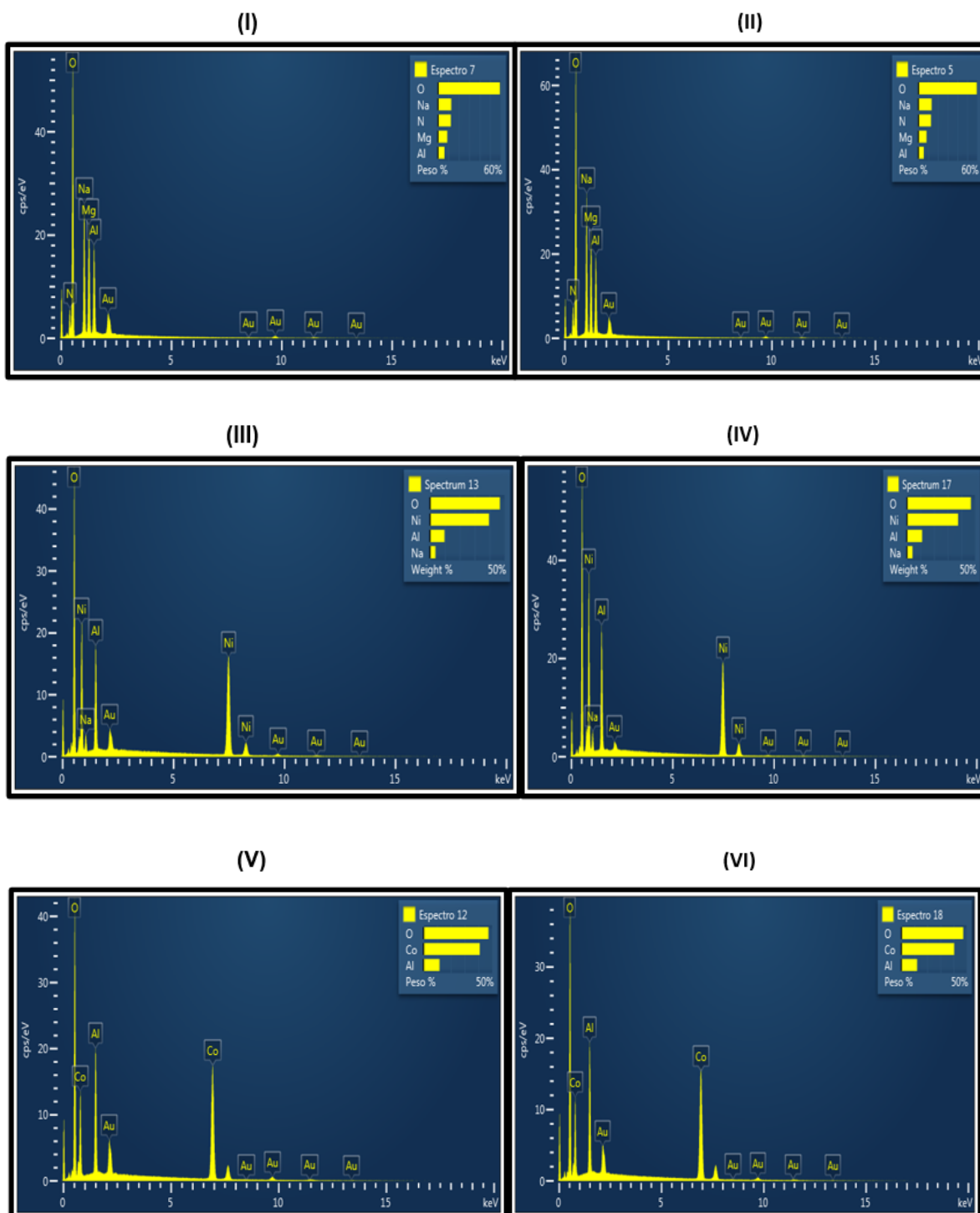
Fonte: A autora (2022).

Nas imagens de MEVs dos HDLs [Co -Al-NO₃] sintetizados, observa-se que as camadas sobrepostas do HDL [Co-Al-NO₃] (Fig. 25, I e II) estão esfoliadas, ou seja, apresentaram perda dessa sobreposição em sua estrutura. Como consequência na adsorção, devido ao fato de não ocorrer a formação de multicamadas, pode-se refletir em menor área específica.

No MEV do HDL [Co-Al-NO₃] sintetizado por Pacheco (2019), verificou-se a presença de camadas sobrepostas e agregados cristalinos em formatos irregulares semelhantes aos obtidos na literatura para esse material.

Os resultados EDS (Fig. 26) mostraram que todos os elementos químicos constituintes de um HDL foram detectados nos HDLs [Mg-Al-NO₃] sintetizados com água ou nitrato de sódio, o que demonstra a eficácia da síntese pelo método de coprecipitação a pH constante 10,0 ± 0,5.

FIGURA 26 - EDS dos pós-sintetizados pela autora: **(I)** HDL [Mg-Al-NO₃] – Mg, Al, N e O) sintetizado com água; **(II)** HDL [Mg-Al-NO₃] – Mg, Al, N e O sintetizado com NaNO₃; **(III)** HDL [Ni-Al-NO₃]- Ni, Al e O sintetizado com água; **(IV)** HDL [Ni-Al-NO₃]- Ni, Al e O sintetizado com NaNO₃; **(V)** HDL [Co-Al-NO₃] – Co, Al, e O sintetizado com água; **(VI)** HDL [Co-Al-NO₃] – Co, Al, e O sintetizado com NaNO₃.



Fonte: A autora (2022).

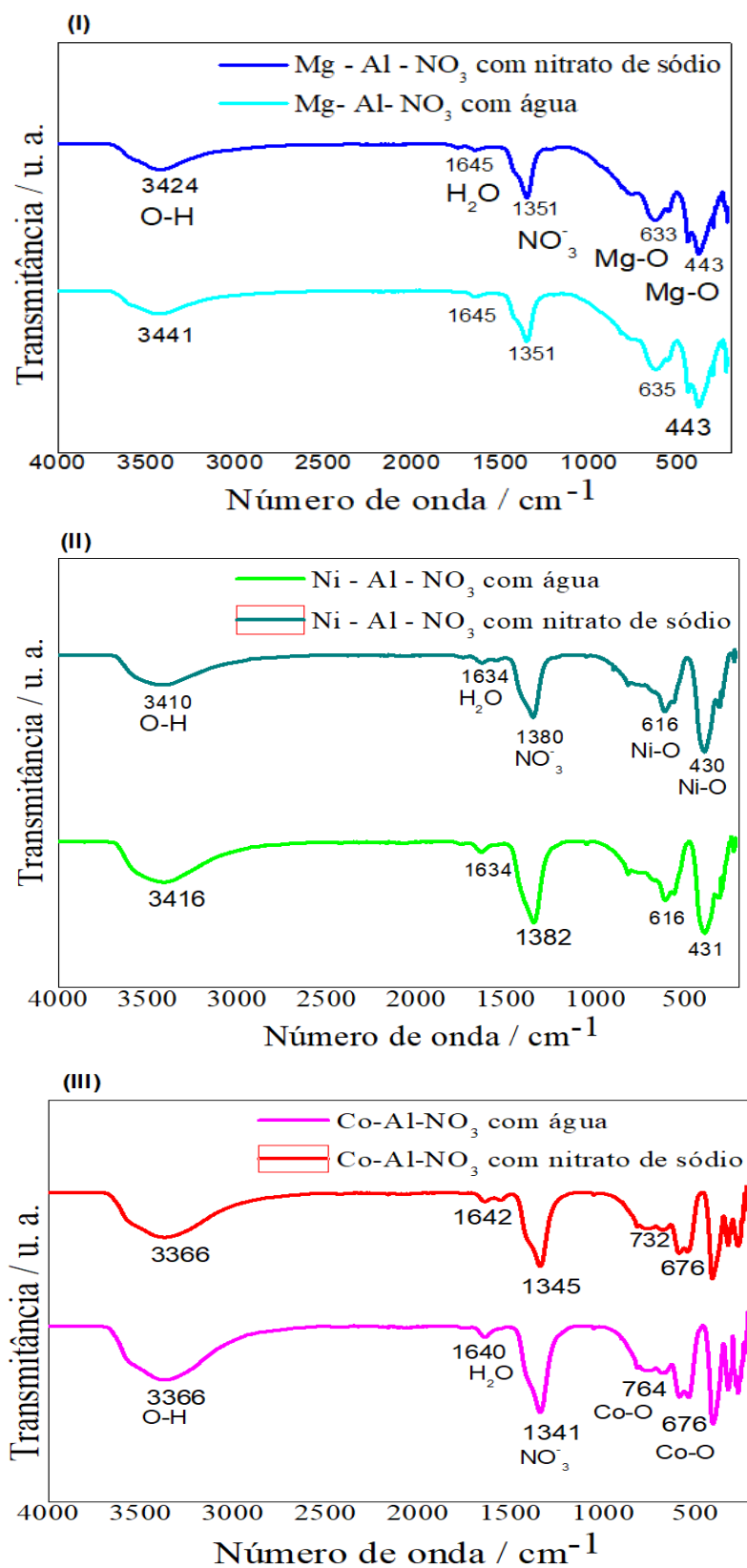
5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) dos HDLs

Essa análise permite verificar quais os grupos funcionais estão presentes nos HDLs e as ligações entre seus elementos químicos (CAVANI *et al.*, 1991). Os espectros FT-IR das amostras dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] na faixa de 500-4000 cm⁻¹ estão mostrados na Figura 27.

No FT-IR dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] (Figura 27- I, II e III), uma banda em torno de 1.351 cm⁻¹ é referente à vibração de estiramento na presença dos íons NO₃⁻ localizados no espaço interlamelar. A banda 1.645 cm⁻¹ é atribuída à vibração (H-O-H) referente à presença de moléculas de água entre as lamelas e os modos de vibrações de grupos hidróxidos das camadas lamelares. Bandas largas e intensas de estiramento de (O-H) em 2.600 a 3.700 cm⁻¹ referem-se à presença de grupos hidroxilas nas lamelas, à água de hidratação e à cristalização nas superfícies nas camadas lamelares ou no espaço interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998; ANDRADE *et al.*, 2000; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014).

Verificou-se também que estão presentes na região de baixa frequência entre 400 e 800 cm⁻¹ as vibrações de estiramento metal-oxigênio-metal (M-O-M) e de metal-oxigênio, estando ambas as vibrações presentes nas camadas lamelares. Nos HDLs [Mg-Al-NO₃] (Figura 27 I), há bandas em 443 e 635 cm⁻¹ correspondentes à ligação de Mg-O e Al-O. Os HDLs [Ni-Al-NO₃] (Figura 27 II) apresentam bandas na região de baixa frequência a 431 e 616 cm⁻¹ correspondentes à ligação de Ni-O e Al-O. Já para os HDLs [Co -Al- NO₃] (Figura 27 III), há bandas a 676 e 728 cm⁻¹ referentes aos estiramentos das ligações de Co-O e Al-O.

FIGURA 27 - Espectros na região do Infravermelho dos HDLs sintetizados pela autora, utilizando-se água deionizada ou nitrato de sódio: **(I)** HDL [Mg -Al-NO₃]; **(II)** HDL [Ni-Al-NO₃]; **(III)** HDL [Co-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2022).

5.2.5 Área superficial específica e porosidade (BET)

A análise de área superficial específica e da porosidade (BET) foi empreendida a partir da medida do volume de gás nitrogênio adsorvido na superfície da amostra de HDL. Essa análise de fisiossorção de N_2 permite identificar características importantes para adsorção, tais como área superficial, formato e tamanho dos poros.

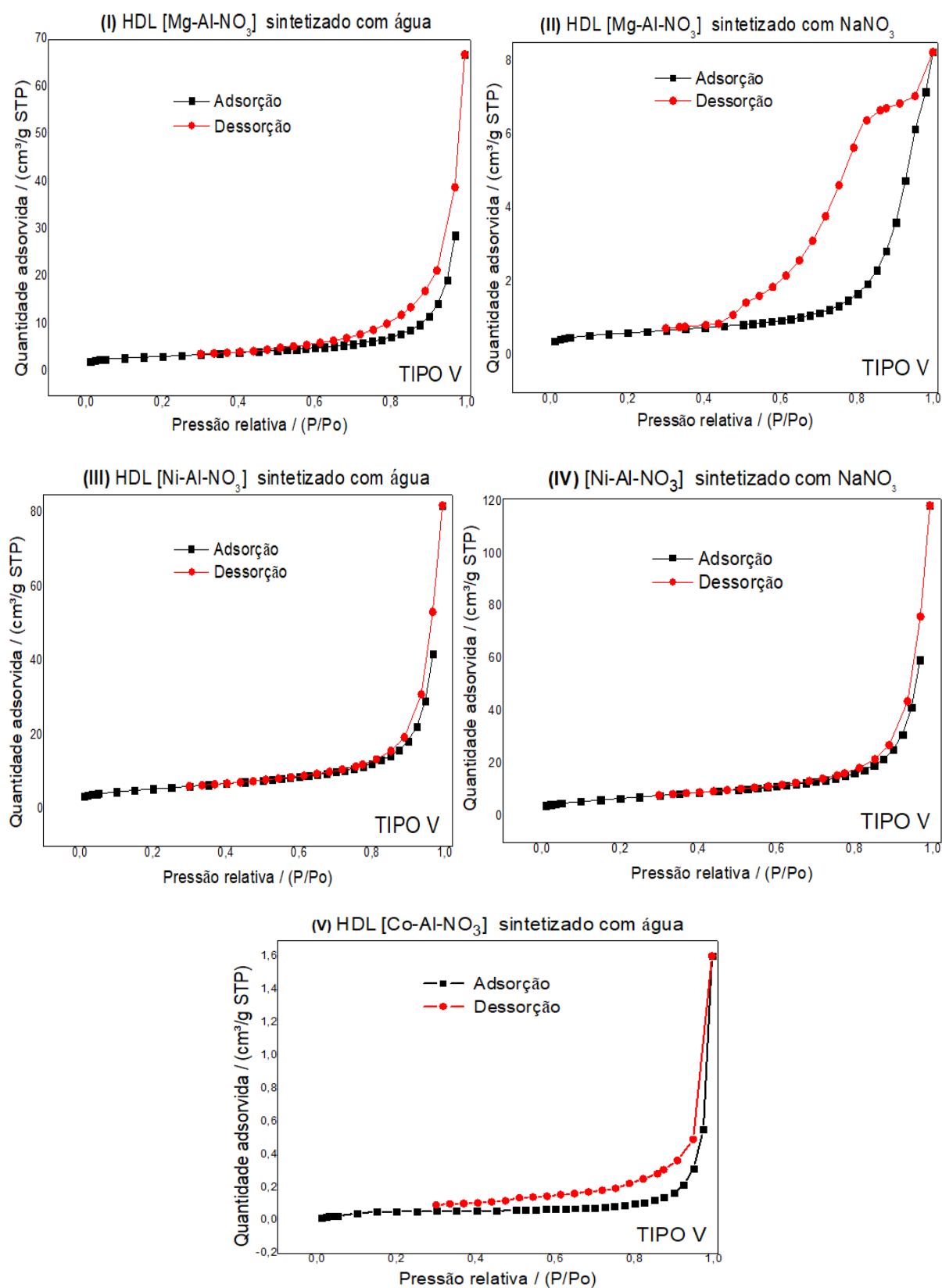
Durante um processo de adsorção, levando-se em consideração o acesso do adsorvato aos poros do adsorvente, moléculas pequenas de adsorbato seriam mais bem adsorvidas em microporos (até 2 nm) e moléculas maiores, em mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e em macroporos (diâmetro maior que 50 nm) (IUPAC, 1985; BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; MAIA, 2019).

Para avaliar a área específica e a distribuição dos poros a partir da técnica de adsorção e desorção com gás N_2 , utilizaram-se as recomendações da IUPAC, considerando os tipos de isotermas e os laços de histerese associados (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Os perfis das isotermas de todos os HDLs, sintetizados neste estudo pelo método de coprecipitação a pH constante, foram semelhantes ao da **isoterma tipo V** (Fig. 28) atribuída a interações relativamente fracas entre o adsorvente e adsorvato, o que é típico de materiais mesoporosos com formação de multicamadas apesar de não ser possível identificar a formação da primeira camada de adsorção (IUPAC, 1985; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; GOMES, 2011).

Os HDLs de $[Co-Al-NO_3]$ e $[Ni-Al-NO_3]$ (sintetizados com água ou nitrato de sódio) e o HDL $[Mg-Al-NO_3]$ (sintetizado com água) apresentaram histerese do **tipo H4**, indicando materiais de poros estreitos tipo fenda, sendo a adsorção mais pronunciada em baixa pressão (p/p_0) associada ao preenchimento de microporos. O HDL $[Mg-Al-NO_3]$ (sintetizado com nitrato de sódio) apresentou histerese do **tipo H2**. Materiais porosos adsorventes, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, têm uma histerese tipo H2 (IUPAC, 1985; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; TEIXEIRA, 2018). (Fig. 28).

FIGURA 28 - Isotermas de BET de amostras pré-tratadas sob vácuo a 90 °C por 4 h e adsorção física do N₂ na temperatura de -195,85 °C para os HDLs: I e II [Mg-Al-NO₃]; III e IV [Ni-Al-NO₃]; V [Co-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2022).

TABELA 14 - Valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros dos HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante e alguns HDLs da literatura.

HDL	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)	Referências
[Co-Al-Cl]	43,48	0,048	3,99	Freitas (2017).
[Co-Al-NO ₃] Sintetizado com água deionizada	0,16	0,002	52,82	A autora (2022). Pacheco (2019).
[Mg-Al-CO ₃]	24,74	0,084	13,55	Moreno-Castilla (2004).
[Mg-Al-NO ₃] Sintetizado com água deionizada	11,00	0,084	30,58	A autora (2022).
[Mg-Al-NO ₃] Sintetizado com nitrato de sódio	2,03	0,012	23,90	A autora (2022).
[Ni-Al-NO ₃]	58,11	0,118	7.405	Lesbani <i>et al.</i> (2020).
[Ni-Al-NO ₃] Sintetizado com água deionizada	18,79	0,109	23,19	A autora (2022).
[Ni-Al-NO ₃] Sintetizado com nitrato de sódio	24,94	0,016	25,09	A autora (2022).

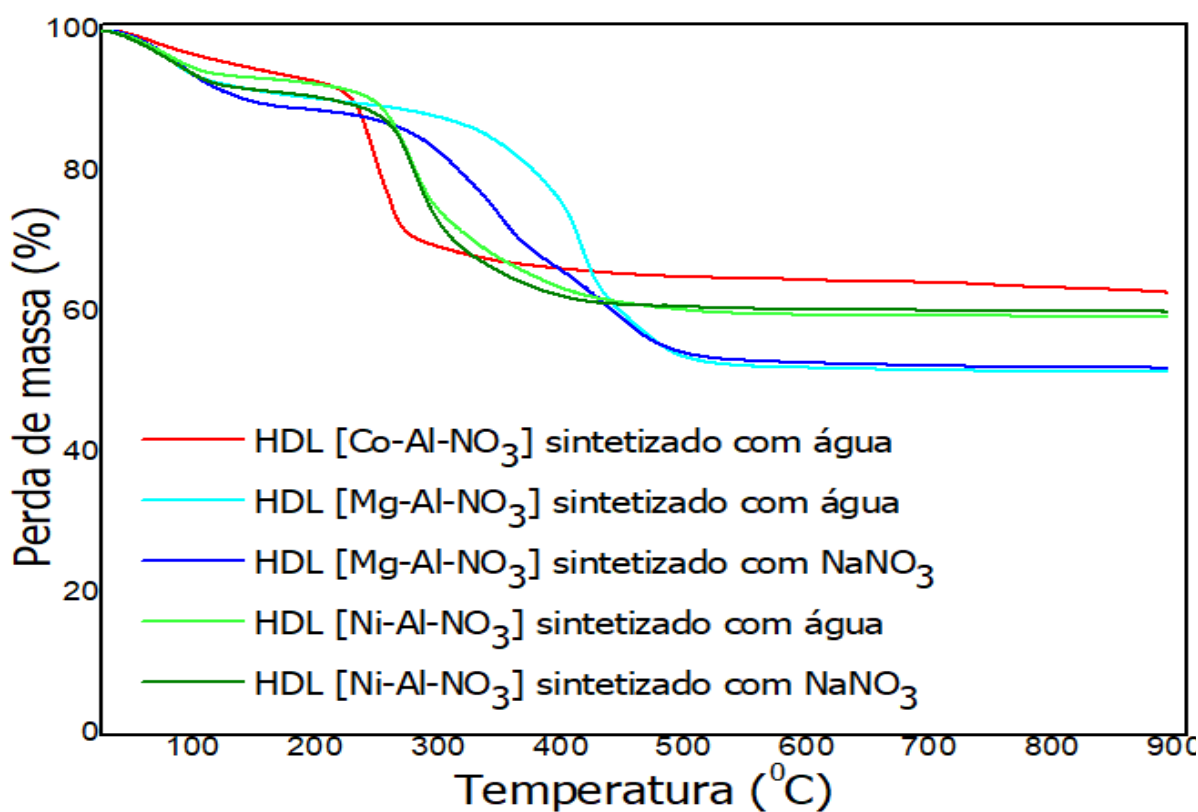
Observaram-se, conforme exposto na Tabela 14, diferenças nos valores de área superficial obtidos para os HDLs sintetizados quando comparados aos encontrados por outros autores. Durante o processamento de preparo das amostras, diversos processos/variáveis, como o grau de hidratação, umidade e tratamento térmico, podem ser capazes de alterar a qualidade do resultado da área de superfície específica e levar a uma mudança inesperada no desempenho desejado, prejudicando o resultado da análise (REIS, 2013).

Entretanto, a área superficial é apenas um fator que pode afetar o processo de adsorção, pois existem outros fatores que também são importantes para o sucesso do processo de adsorção, como a troca iônica, o pH do meio, os tipos de poros, a temperatura e a massa do adsorvente e do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). De acordo com Cardoso (2006), a uniformidade da estrutura e os tipos de poros podem facilitar a obtenção de maior adsorção em alguns materiais, enquanto maior área superficial pode aumentar a interação entre adsorbato e adsorvente.

5.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises de ATG dos HDLs foram utilizadas para evidenciar as propriedades térmicas dos materiais e, assim, avaliar as etapas de decomposição dos compostos HDLs: [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃]. De acordo com a literatura, os HDLs apresentam até três etapas ou transições endotérmicas (LOPEZ *et al.*, 1997; ROJAS *et al.*, 2008; LUENGO *et al.*, 2017; ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2018).

FIGURA 29 - Curvas termogravimétricas dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] sintetizados, utilizando-se água ou NaNO₃.



Fonte: A autora (2022).

A redução de massa correspondente à primeira etapa na faixa de temperatura até 200 °C ocorreu devido à perda de água presente no espaço interlamelar e à água adsorvida. Na segunda faixa (200 a 450 °C), evidencia-se uma decomposição de parte do ânion intercalado e hidroxilas do HDL. E, por fim, na terceira faixa, em temperaturas mais altas (450 a 900 °C), observa-se destruição da estrutura lamelar, perda do restante das hidroxilas e formação de óxido misto com

os metais constituintes do HDL (CREPALDI; VALIM, 1998; ELMOUBARKIA *et al.*, 2017) (Figura 29).

Após a análise do processo de decomposição térmica dos HDLs, foram identificadas as porcentagens de perda de massa (Δm) e a temperatura T_{onset} (início da temperatura de degradação), conforme demonstrado na Tabela 15.

TABELA 15 - Dados obtidos das curvas de ATG dos HDLs. Porcentagem de perda de massa (Δm) e (T_{onset}).

HDLs	1º Etapa		2º Etapa		3º Etapa	Resíduo (formação de óxido misto) (%)
	Δm	T_{onset}	Δm	T_{onset}	Δm	
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	
[Co- Al- NO ₃] Sintetizado com água	7,84 %	41,45	25,58 %	213,12	5,15 %	61,43 %
[Mg-Al- NO ₃] Sintetizado com água	9,98 %	48,17	26,43 %	288,80	12,02 %	51,57 %
[Mg- Al- NO ₃] Sintetizado com nitrato de sódio	12,32%	55,70	19,81 %	252,47	17,03 %	50,84 %
[Ni - Al- NO ₃] Sintetizado com água	7,59 %	48,39	30,21 %	236,38	3,42 %	58,78 %
[Ni -Al -NO ₃] Sintetizado com nitrato de sódio	9,0 %	44,81	28,01 %	234,48	3,14 %	59,85%

Fonte: A autora (2022).

Observou-se que os HDLs [Co-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃] apresentaram menor perda de massa residual, respectivamente, 61,43 % e 58,78 % após o processo de aquecimento. Quando comparado aos demais, o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado utilizando-se água deionizada, demonstrou melhor estabilidade térmica com início de degradação/decomposição estrutural em torno de 288 °C (Tabela 15). O resíduo corresponde à presença dos metais Co, Mg, Ni e Al refere-se a formação de óxidos mistos.

5.2.7 Resumo dos resultados obtidos pela autora a partir das caracterizações realizadas para os HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃].

Neste trabalho, analisou-se a influência da força iônica no processo de síntese do HDL, tendo sido verificado que a força iônica do meio de síntese não influenciou de maneira significativa na estrutura dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] e nos processos de intercalação de ânions na região interlamelar dos HDLs que resulta na estrutura lamelar. Na Tabela 16, estão demonstrados os resultados das caracterizações dos HDLs sintetizados em meio de água ou na presença do NaNO₃. Os resultados obtidos foram bem semelhantes, então, o uso da água deionizada pode proporcionar economia nos custos dos reagentes usados na síntese de hidróxidos duplos lamelares.

Após serem levantadas as caracterizações estruturais e morfológicas dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃], verificou-se que o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada, apresentou picos de difração bem definidos indexados à estrutura hexagonal e à simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3m, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS N°. 14-191) e morfologia com formato de hexágonos característicos desse material. O HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com água apresentou valor do plano d (003) superior, ou seja, é necessária uma maior concentração em ânions para neutralizar as cargas positivas entre as lamelas e, portanto, apresenta maior espaço interlamelar. A análise termogravimétrica, que permite o monitoramento da estabilidade do material em relação ao aumento da temperatura, evidencia que o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com água demonstrou maior estabilidade térmica em comparação com os demais HDLs, apresentando o início de degradação/decomposição estrutural em torno de 288 °C.

TABELA 16 - Principais resultados obtidos a partir das caracterizações para os HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃] sintetizados pela autora.

	HDLs sintetizados utilizando água deionizada/ NaNO₃		
	[Mg-Al-NO₃]	[Ni-Al-NO₃]	[Co-Al-NO₃]
DRX	Picos de difração correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113) as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m.	Picos de difração correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113) as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m.	Não se verifica a presença dos picos de difração bem definidos e característicos da estrutura lamelar da hidrotalcita. Presença de halo característico da esfoliação das lamelas dos respectivos HDLs.
Parâmetros de célula unitária d (003), a, c e volume	Estão similares aos valores obtidos na ficha da hidrotalcita. O parâmetro d (003) do HDL sintetizado com água foi superior ao do HDL sintetizado com NaNO ₃ .	Estão similares aos valores obtidos na ficha da hidrotalcita. Observa-se um pequeno decréscimo no valor do parâmetro a em comparação aos dos demais HDLs.	Não foi calculado pela autora, devido a síntese não ter sido satisfatória.
MEV	Partículas com tamanhos irregulares e formato de hexágonos característicos deste tipo de material. A morfologia ficou mais bem definida no HDL sintetizado com NaNO ₃ . (Todos os elementos químicos constituintes de um HDL foram detectados).	Presença de agregados cristalinos e partículas com bordas arredondadas de tamanhos irregulares, característicos deste tipo de material.	As camadas sobrepostas dos HDLs estão esfoliadas, ou seja, apresentaram perda dessa sobreposição em sua estrutura.
IV-TF	Vibrações de estiramento na presença dos íons NO ₃ ⁻ e moléculas de água localizadas entre as lamelas dos HDLs; bandas largas e intensas de estiramento de (O-H); vibrações de estiramento metal-oxigênio-metal (Mg-O e Al-O).	Vibrações de estiramento na presença dos íons NO ₃ ⁻ ; moléculas de água localizadas entre as lamelas dos HDLs; bandas largas e intensas de estiramento de (O-H); vibrações de estiramento metal-oxigênio-metal (Ni-O e Al-O)	Vibrações de estiramento na presença dos íons NO ₃ ⁻ ; moléculas de água localizadas entre as lamelas dos HDLs; bandas largas e intensas de estiramento de (O-H); vibrações de estiramento metal-oxigênio-metal (Co-O e Al-O)
BET	O perfil das isotermas dos HDLs sintetizados foram semelhantes ao tipo V. O HDL sintetizado com água apresentou histerese tipo H4 e o sintetizado com NaNO ₃ tipo H2.	O perfil das isotermas dos HDLs sintetizados com água ou NaNO ₃ foram semelhantes ao tipo V e histerese tipo H4.	O perfil da isoterma do HDL sintetizado com água foi semelhante ao tipo V e histerese tipo H4.
ATG	HDL [Mg-Al-NO ₃] sintetizado com água demonstrou melhor estabilidade térmica que os demais HDLs, indo até 288 °C.	HDL[Ni-Al-NO ₃] sintetizado com água demonstrou melhor estabilidade térmica que o sintetizado com NaNO ₃ , indo até 230 °C.	HDL[Co-Al-NO ₃] sintetizado com água demonstrou estabilidade térmica indo até 213 °C.

Fonte: A autora (2022).

Em relação às substâncias químicas (magnésio, cobalto e níquel), as Resoluções CONAMA nº 357 e 430 (2005; 2011) e Portaria nº 888 (2021), ao avaliarem as condições e padrões de lançamento desses compostos em efluentes e padrão de potabilidade da água para consumo humano, prescrevem que, dentre as substâncias químicas inorgânicas analisadas, cobalto e níquel são considerados micropoluentes, ou seja, podem ser tóxicos e trazer riscos à saúde, haja vista apresentarem valores de concentrações máximas acima do permitido - VMP (BRASIL, 2021). Nesse sentido, tem-se que: cobalto VMP de 0,05 mg L em água doce que pode ser destinada ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado (Classe 1) ou convencional (Classe 2) e 0,2 mg L em água doce que também pode ser destinada ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado (Classe 3).

Segundo as Resoluções CONAMA nº 357, nº430/2011 e Portaria nº 888, para atender aos parâmetros da qualidade da água de consumo humano, o valor máximo permitido de níquel presente em água potável é de até 0,07 mg L (BRASIL, 2021). Já em relação às águas pertencentes às classes 1, 2 e 3, o valor de níquel não pode ultrapassar 0,025 mg L. Além disso, de acordo com a Resolução CONAMA nº430/2011, a quantidade de níquel que pode ser lançada em efluentes é de até 2,00 mg L.

Portanto, ao analisar o conjunto de fatores, como morfologia bem definida, espaçamento interlamelar maior, melhor estabilidade térmica, menor custo com reagentes e menor toxicidade, o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com água deionizada foi escolhido para a realização dos testes de adsorção nas temperaturas 298, 308, 318 e 328 K.

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

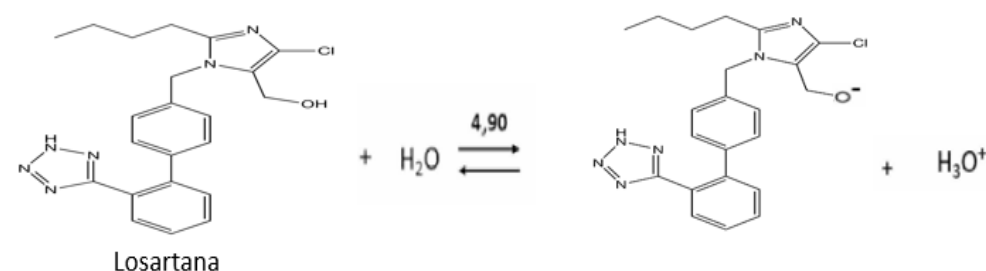
Na determinação do pH, cada amostra do HDL [Mg-Al-NO₃] foi adicionada em solução aquosa (água deionizada) com diferentes condições de pH inicial (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0) sob agitação e em temperatura ambiente. O experimento foi realizado em triplicata e conforme o valor do (pH_{pcz}) calculado a partir da média aritmética dos pontos e da 1ª derivada da curva construída (pH_{inicial} X pH_{final}).

O HDL [Mg-Al-NO₃] apresentou pH_{pcz} 7, sendo esse o ponto em que a carga superficial se anula, ou seja, nessa faixa, ocorrerá o equilíbrio entre as cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente (AL-DEGS *et al.*, 2000) (Figura 31). O pH_{pcz} é usado para especificar a faixa de pH em que o HDL apresenta comportamento catiônico ou aniônico, identificando

assim, o pH adequado à realização dos testes de adsorção do fármaco anti-hipertensivo losartana.

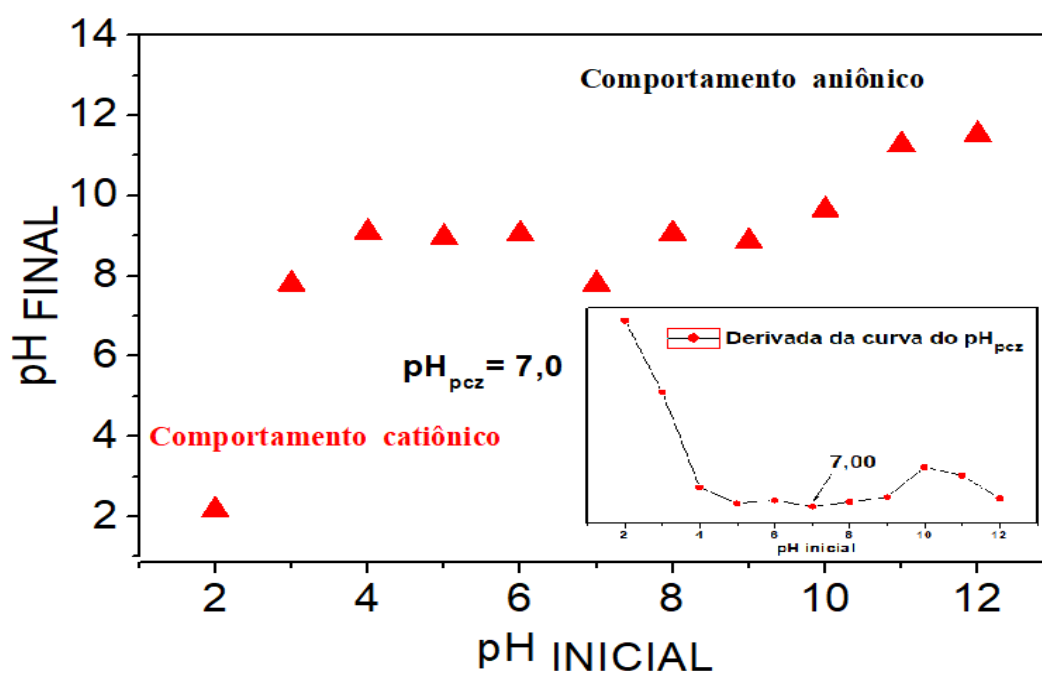
A losartana é um fármaco que, em pKa acima de 4,9, encontra-se na forma dissociada, favorecendo sua forma aniônica (Figura 30). Então, a maior eficácia de adsorção será obtida em um pH no qual haja o predomínio do caráter catiônico do HDL, ou seja, na faixa de pH inferior a 7 (pH_{pcz}) (Figura 31).

FIGURA 30 - Dissociação do fármaco losartana em meio aquoso, demonstrando o caráter aniônico das moléculas.



Fonte: A autora (2022).

FIGURA 31 - Valores do pH_{inicial} versus pH_{final} obtidos no experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado, utilizando-se água deionizada.



Fonte: A autora (2022).

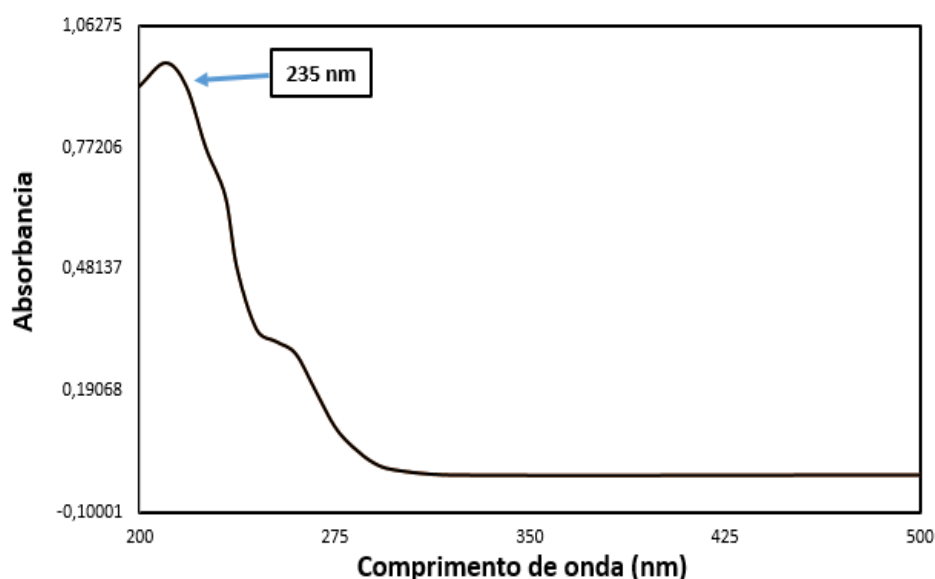
Destaca-se que, nos experimentos de adsorção deste estudo, optou-se por utilizar o valor de pH 5,5, sendo, portanto, acima do pKa do fármaco e abaixo do pH_{pcz} do adsorvente HDL [Mg-Al-NO₃] para favorecer o processo de adsorção.

A utilização de pH neutro (em torno de 6) em estações de tratamento de efluentes e tratamento de água apresentam diversas vantagens, como, por exemplo, nas etapas de coagulação e floculação, a utilização do pH em torno de 6 a 9 pode facilitar a precipitação das partículas coloidais e também na economia dos reagentes necessários para a neutralização do meio. Ademais, evitam-se custos adicionais com as correções de pH durante e após o tratamento do efluente, garantindo um pH adequado para o descarte de resíduos, pois não prejudica a vida aquática, além de preservar a rede de encanamentos de distribuição dessas estações de tratamento, evitando custos com manutenção e substituição das tubulações e equipamentos.

5.4 Determinação dos limites de detecção e quantificação da losartana potássica

Durante o estudo, foi preparada 1L de solução estoque contendo 100 mg L⁻¹ de LP - losartana potássica pura (99,9 %) adquirida em farmácia magistral. Para determinar o comprimento de onda de maior absorção de losartana em meio aquoso, foi utilizada uma solução de 10 mg/L⁻¹ para obtenção do espectro de varredura no intervalo de 200 – 500 nm. Observou-se, então, que o maior comprimento de onda de absorbância de LP foi 235 nm, aproximadamente, conforme mostrado na Figura 32. De modo semelhante, Bonfilio *et al.* (2010), Gongoleski Junior (2019) e Dörtzbacher (2020) obtiveram os comprimentos de onda máximos (234, 239 e 254 nm) ao utilizar solução de losartana (10 mg L⁻¹).

FIGURA 32 - Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda na faixa de 200 a 500 nm para a solução aquosa da losartana 10 mg L⁻¹.



Fonte: A autora (2022).

5.4.1 Curva de Calibração

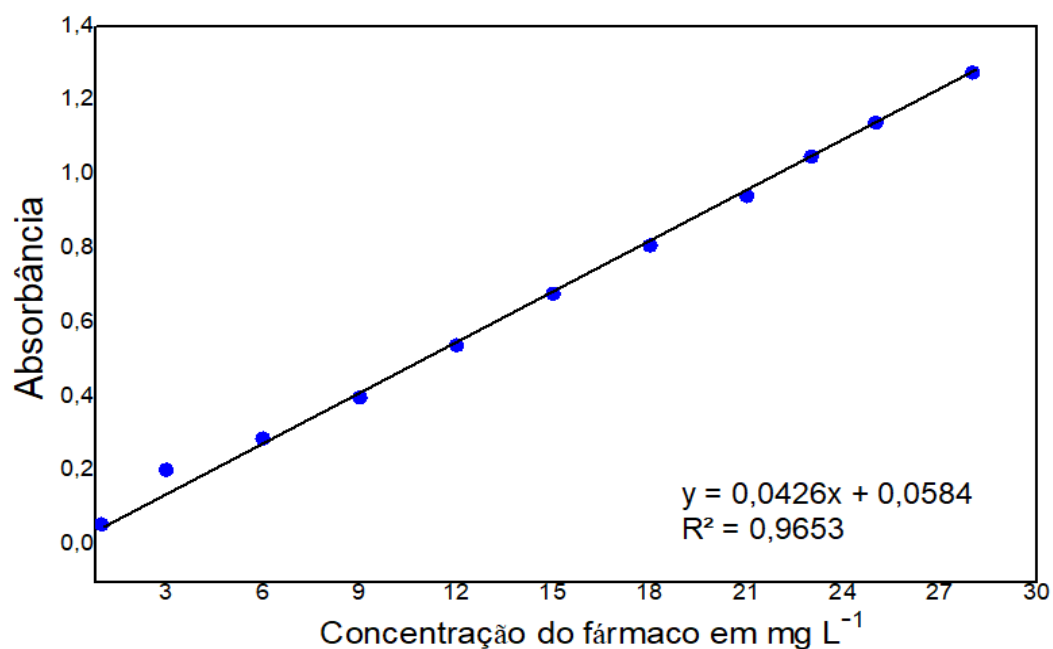
A partir da solução estoque contendo 100 mg L⁻¹ de LP, foram feitas sucessivas diluições a fim de se obterem soluções aquosas com diferentes concentrações de losartana (de 1 a 28 mg L⁻¹). Neste estudo, optou-se por utilizar na curva de calibração valores de concentração em mg L devido à faixa do limite de detecção do espectrofotômetro UV/VIS. Bonfilio *et al.* (2010), Gongoleski Junior (2019) e Dörtzbacher (2020) também utilizaram em seus estudos concentrações de losartana entre 1 a 20 mg L⁻¹ e alcançaram coeficiente de determinação (R²) igual ou superior a 0,95.

O ensaio foi feito em triplicata e a determinação das concentrações realizada por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), no comprimento de onda (λ) de 235 nm no Espectrofotômetro Optizen 2120 (UV – Visible Spectrophotometer) com a finalidade de se obter a curva de calibração (Concentração *versus* ABS), conforme demonstrado na Tabela 17 e na Figura 33.

TABELA 17- Concentração versus absorbância (A) da curva de calibração de losartana.

Concentração de losartana (mg L ⁻¹)	A _{final}
1	0,056
3	0,204
6	0,288
9	0,399
12	0,539
15	0,679
18	0,809
21	0,943
23	1,049
25	1,141
28	1,275

Fonte: A autora (2022).

FIGURA 33 - Curva ABS *versus* Concentração para losartana potássica.

Fonte: A autora (2022).

A partir dos resultados de ABS encontrados, foi construída uma curva de calibração, constando os valores na Figura 33, obtendo-se equação de regressão linear igual a $y = 0,0426x + 0,0584$ e coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,96, que resulta na equação:

$$A = 0,0426 * [LP] + 0,0584 \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

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

[LP] = Concentração final losartana em mg L^{-1} após a adsorção.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos apresentados por outros autores, o que demonstra que as metodologias propostas são reprodutíveis (BONFILIO *et al.*, 2010; GONGOLESKI JUNIOR, 2019; DÖRTZBACHER, 2020). O coeficiente de determinação R^2 próximo a 1 revela que os dados experimentais se ajustam à Lei de Lambert–Beer, a qual estabelece uma relação linear entre a absorbância de uma solução e a sua concentração quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática.

5.5 Estudos de adsorção em batelada

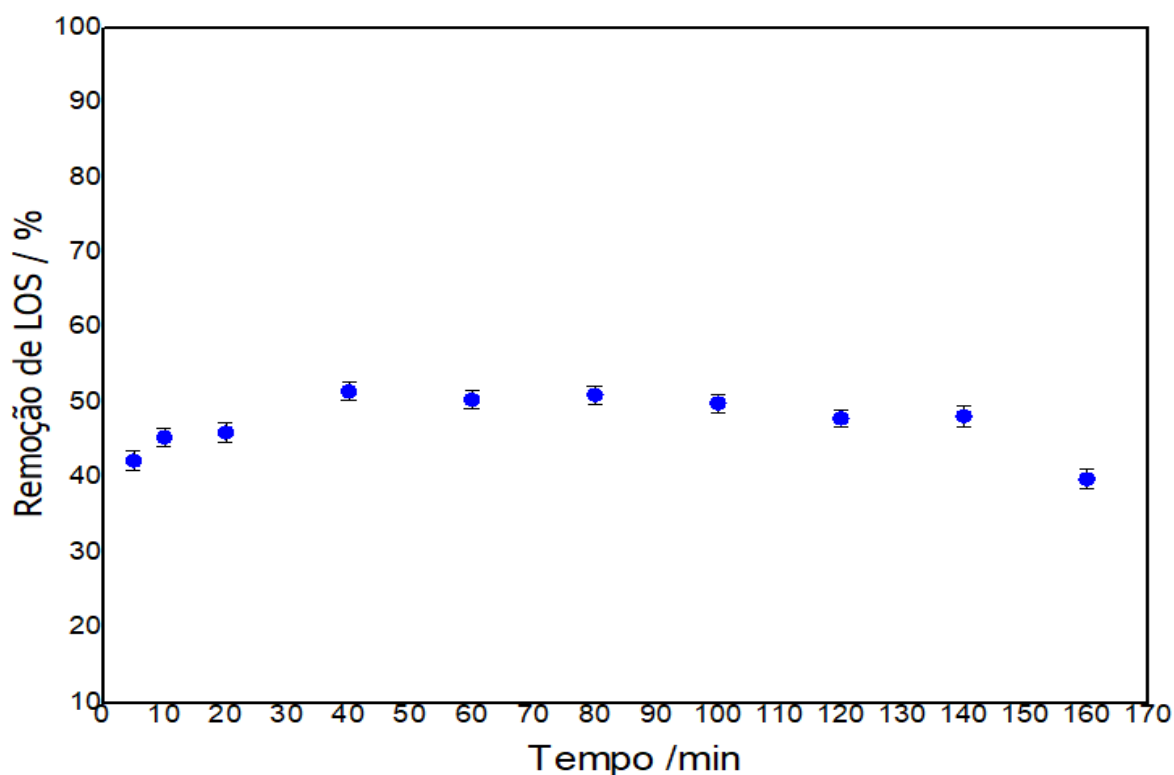
5.5.1 Ensaio do tempo de contato e cinética de adsorção

Nesse ensaio, foi averiguada a influência de diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min) entre solução contaminada com o fármaco LP e o HDL [Mg-Al-NO₃]. A Figura 34 apresenta os resultados experimentais obtidos durante o processo de adsorção.

De acordo com os resultados encontrados, como exposto na Figura 34, o comportamento do percentual de remoção de losartana apresenta crescimento entre os valores de 5 a 40 min. Após esse tempo de 40 min, manteve-se praticamente constante até 140 min. O tempo de equilíbrio foi alcançado em cerca de 40 min e o processo apresentou uma eficiência de remoção de 51,55% e capacidade adsortiva em miligramas de adsorvato por grama de adsorvente de 6,19 mg g^{-1} .

Como asseveram Yu *et al.* (2017), o equilíbrio de adsorção ocorre quando os sítios de ligação disponíveis na superfície do adsorvente diminuem, resultando na diminuição das forças de atração e do equilíbrio entre a quantidade de moléculas adsorvidas e de moléculas livres em solução. Verifica-se que a adsorção de LP aumenta rapidamente nos estágios iniciais, atingindo, posteriormente, um estado de equilíbrio devido à redução dos sítios livres de ligação na superfície do HDL [Mg-Al-NO₃] disponíveis para interação com as moléculas do adsorbato (Figura 34).

FIGURA 34 - Remoção de losartana para diferentes tempos de contato com HDL [Mg-Al-NO₃] (C₀ de losartana = 15 mg L⁻¹, massa HDL = 0,05 g, volume = 40 mL, pH 5,5 e rotação = 150 rpm).

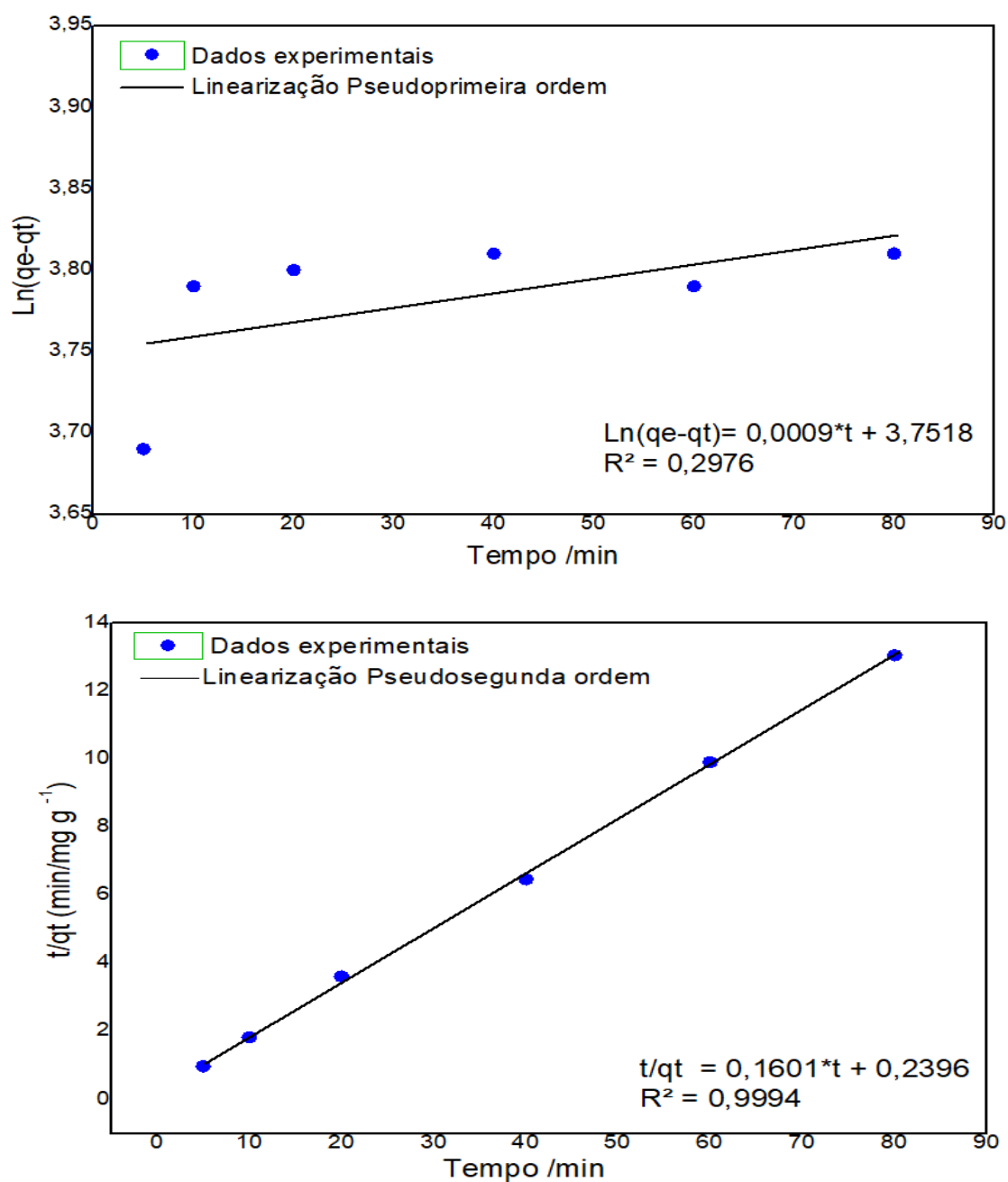


Fonte: A autora (2022).

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção da LP com o HDL [Mg-Al-NO₃] foram calculados pelas regressões lineares mediante as plotagens dos gráficos, utilizando-se os modelos pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (Figura 35). O modelo que obteve o coeficiente de correlação R² mais próximo de 1 indicou o melhor ajuste matemático.

Os dados obtidos demonstraram que, durante o estudo de adsorção com LP, o modelo cinético pseudosegunda ordem descreveu adequadamente o processo, pois apresentou coeficiente de correlação R^2 em 0,9994, conforme descrito na Figura 35. Nesse caso, o estudo não se ajustou ao modelo pseudoprimeira ordem visto que o coeficiente de correlação resultou em 0,2976.

FIGURA 35 - Dados do tempo de contato de losartana com HDL[Mg-Al-NO₃] ajustados aos modelos da cinética de adsorção pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.



Fonte: A autora (2022).

O comportamento cinético ajustado ao modelo pseudosegunda ordem (R^2 0,99) também foi observado por Gongoleski Junior (2019), Dörtzbacher (2020), Sbragia *et al.* (2019) e Andrade *et al.* (2020), ao estudarem a remoção de LP por adsorção com os adsorventes: biocarvão ativado, carvão ativado e bentonita organofílica (Spectrogel-Tipo C), respectivamente.

Em relação aos parâmetros cinéticos obtidos, como consta na Tabela 18, os valores estimados (q_e cal, R^2 , K_1 e K_2) foram melhor ajustados ao modelo pseudosegunda ordem em comparação ao modelo pseudoprimeira ordem. Além disso, o valor de q_e cal (6,25 mg g⁻¹) obtido no modelo de pseudosegunda ordem foi compatível com o valor de $q_{exp.}$ (6,19 mg g⁻¹).

A adsorção da LP em HDL[Mg-Al-NO₃] pelo modelo de pseudosegunda ordem sugere um processo de quimissorção e com a velocidade de adsorção dependente da concentração inicial do fármaco (SBRAGIA *et al.*, 2019).

TABELA 18 - Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos para adsorção de LP com concentração 15 mg L⁻¹ em HDL [Mg -Al- NO₃].

Modelo de pseudoprimeira ordem		
K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e calc. (mg g ⁻¹)
0,0009	0,2976	3,75
Modelo de pseudosegunda ordem		
K_2 (min ⁻¹)	R^2	q_e calc. (mg g ⁻¹)
0,11	0,9994	6,25

Fonte: A autora (2022).

Além disso, no tempo de 40 min, ocorreu maior porcentagem de remoção da LP (51,55%). O tempo de equilíbrio sendo atingido mais rapidamente pode favorecer a utilização do HDL analisado em tratamentos de água, pois possibilita a redução de custos.

5.5.2 Efeito da concentração com o fármaco losartana

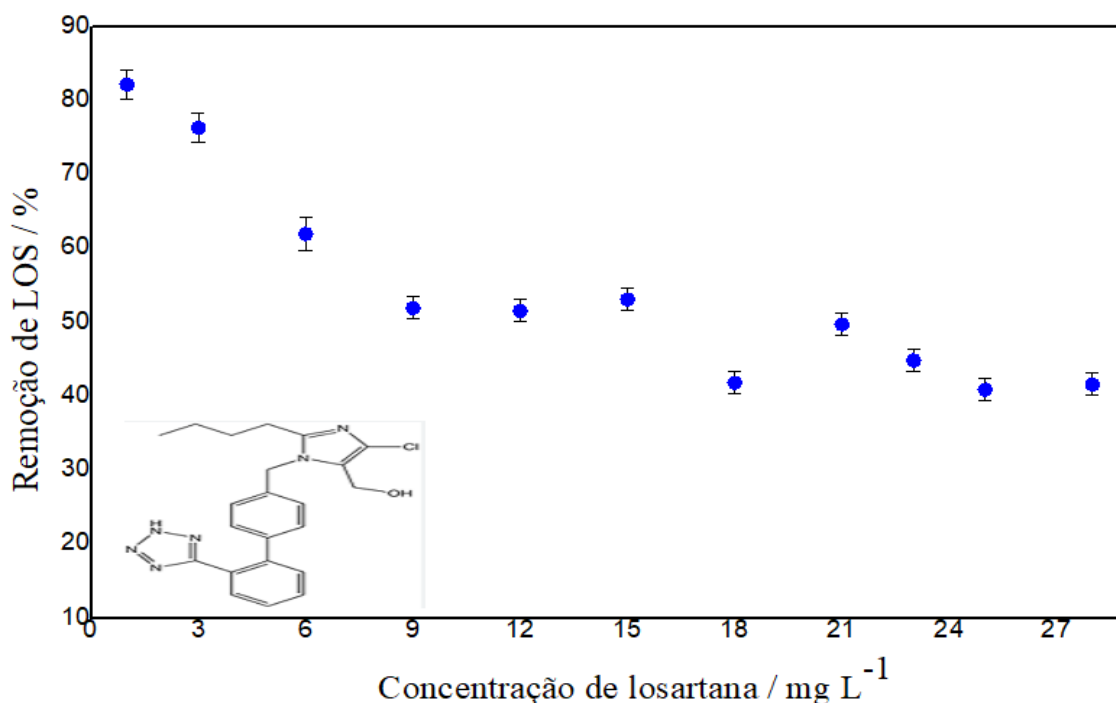
Neste ensaio, foi averiguada a influência de diferentes concentrações do fármaco LP (1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 25 e 28 mg L⁻¹) em solução contaminada contendo o HDL [Mg-Al-

NO₃]. O tempo de residência utilizado para avaliar o efeito da concentração com o fármaco LP foi 40 minutos, sendo o melhor tempo de adsorção verificado no ensaio do tempo de contato.

Os resultados obtidos (Figura 36 e Tabela 19) sugerem que, em concentrações superiores a 15 mg L⁻¹ de LP, ocorre saturação dos sítios de ligação na superfície do adsorvente HDL [Mg-Al-NO₃]. Após essa saturação, a quantidade de moléculas do fármaco livres em solução permanece constante, ou seja, se iguala à quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do HDL, tendo-se, então, uma condição de equilíbrio, o que reduz a transferência de massa entre adsorvato e adsorvente (SHAHBEIG *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RODRIGUES FILHO, 2012).

Também é possível notar que, em concentrações menores que 15 mg L⁻¹ de LP, ocorreram maiores porcentagens de remoção por adsorção. Esse comportamento é justificado devido à presença de sítios livres disponíveis na superfície do HDL [Mg-Al-NO₃], como demonstrado na Figura 36 e na Tabela 19.

FIGURA 36 - Efeito da variação na concentração do poluente. Remoção de losartana em HDL[Mg-Al-NO₃] (massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL, pH 5,5; rotação = 150 rpm; Temperatura = 24 ± 0,5 °C).



Fonte: A autora (2022).

TABELA 19 - Concentração *versus* porcentagem de remoção de losartana. Remoção de losartana em HDL[Mg-Al-NO₃] (massa HDL = 0,05 g; volume = 40 mL; tempo 40 min, pH 5,5; rotação = 150 rpm; Temperatura = 24 ± 0,5 °C).

Concentração de losartana (mg L ⁻¹)	Porcentagem de remoção (%)	Desvio Padrão
1	82,16	0,98
3	76,32	0,57
6	61,95	0,43
9	51,94	0,25
12	51,56	0,16
15	53,11	0,13
18	41,84	0,09
21	49,74	0,05
23	44,86	0,11
25	40,91	0,43
28	41,63	0,11

Fonte: A autora (2022).

5.5.3 Determinação das isotermas de adsorção

Para determinar as isotermas de adsorção, foi calculada a quantidade adsorvida de LP por grama de adsorvente ($Q = \text{mg/g}$), ou concentração de equilíbrio, em relação a cada concentração inicial de adsorvato testada (1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 25 e 28 mg L⁻¹) em condições isotérmicas (298, 308, 318 e 328 K).

Na Figura 37, os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir (LANGMUIR I, 1916 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014) (Equação 3 e 4) e de Freundlich (FEBRIANTO, 2009) (Equação 5 e 6).

Verifica-se que a adsorção de LP em HDL [Mg-Al-NO₃] nas temperaturas 298, 308, 318 e 328 K se adequou a ambos os modelos de isotermas: Langmuir e Freundlich. Porém, a adsorção apresentou melhor ajuste de dados para a isoterma de Freundlich, conforme mostrado nas Figura 37 e 38 e na Tabela 20. Esse resultado pode indicar que prevaleceu a adsorção física (ligações fracas de *Van der Waals*) entre as moléculas do adsorvato e adsorvente. Além disso, a temperatura de 298 K foi a que obteve melhor ajuste ($R^2 = 0,9934$).

Resultado semelhante foi observado por Andrade *et al.* (2020) em seu estudo sobre adsorção de LP em argila organofílica (Spectrogel-Tipo C) e carvão ativado em temperaturas 288, 298 e 313 K, tendo sido observado melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem e isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,99$) nas temperaturas 298 e 313 K. Gongoleski Junior (2019), ao averiguar remoção de LP em biocarvão ativado de folhas de mandioca, utilizou uma concentração inicial de adsorvato 78,13 mg g⁻¹ e adsorvente 0,05 g/L. O estudo cinético se ajustou ao modelo pseudosegunda ordem com capacidade de adsorção 77,40 mg g⁻¹ e equilíbrio 6 horas em pH 4 a 25°C.

O bom ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem (Figura 35) reforça a presença de adsorção química da losartana no HDL. Já o melhor ajuste a isoterma de Freundlich (Figura 38) é indicativo de que, durante esse processo, ocorre a formação de multicamadas na superfície adsortiva energeticamente heterogênea do HDL (ANDRADE *et al.*, 2020).

Esse resultado sugere que, durante a adsorção de losartana em HDL [Mg-Al-NO₃], prevalece a adsorção física (ligações fracas de *Van der Waals*) em relação à adsorção química (ligações covalentes), mas ambas estão presentes.

No processo físico (Fisissorção), as forças de *Van der Waals* na superfície do HDL [Mg-Al-NO₃] exercem atrações intermoleculares fracas com as moléculas de LP que foram adsorvidas, havendo ligações reversíveis, rápidas e com formação de multicamadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A predominância de ligações fracas neste estudo de adsorção possibilita que, após o tratamento térmico do HDL, possa ser avaliada sua recuperação, a regeneração da estrutura lamelar e a reutilização em outros processos de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em relação às constantes obtidas para a isoterma de Freundlich (Tabela 20), os valores de K_F e $1/n$ representam a capacidade máxima e a intensidade de adsorção no HDL. O parâmetro ($1/n$) calculado está dentro do intervalo entre 0 a 1, indicando que a adsorção de LP no HDL [Mg-Al-NO₃] é favorável (FEBRIANTO *et al.*, 2009; DELLE-SITE, 2001). O valor de (n) encontrado >1 sugere que a superfície do HDL[Mg-Al-NO₃] apresenta sítios de adsorção energeticamente heterogêneos (FEBRIANTO *et al.*, 2009; DELLE-SITE, 2001). Os valores de

K_f e q_{max} diminuíram com o aumento da temperatura, indicando que, em temperaturas mais elevadas, a adsorção de LOS no HDL estudado é desfavorecida, sugerindo um processo exotérmico, devendo ser averiguada a ordem de sua magnitude (variação de entalpia) no estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) obtida pela equação linear de Langmuir neste estudo foi de 19,53 mg g⁻¹ (Tabela 19). Dörtzbacher (2020), em sua pesquisa sobre adsorção da LP pelo carvão ativado, ao utilizar 300 mg L⁻¹ de adsorvato e 5 g L do adsorvente, obteve q_{max} 53,10 mg g⁻¹. Por sua vez, Andrade *et al.* (2020) *apud* Dörtzbacher (2020), ao usar bentonita organofílica (Spectrogel-Tipo C), obteve capacidade de adsorção 20,3 mg g⁻¹ com o carvão ativado e 37,8 mg g⁻¹ para a argila. No estudo, foi utilizada concentração inicial de adsorvato de 46,1 mg L⁻¹ e de adsorvente, de 6 g L. O tempo de equilíbrio foi atingido em 40 horas e 36,7 horas para carvão e argila, respectivamente.

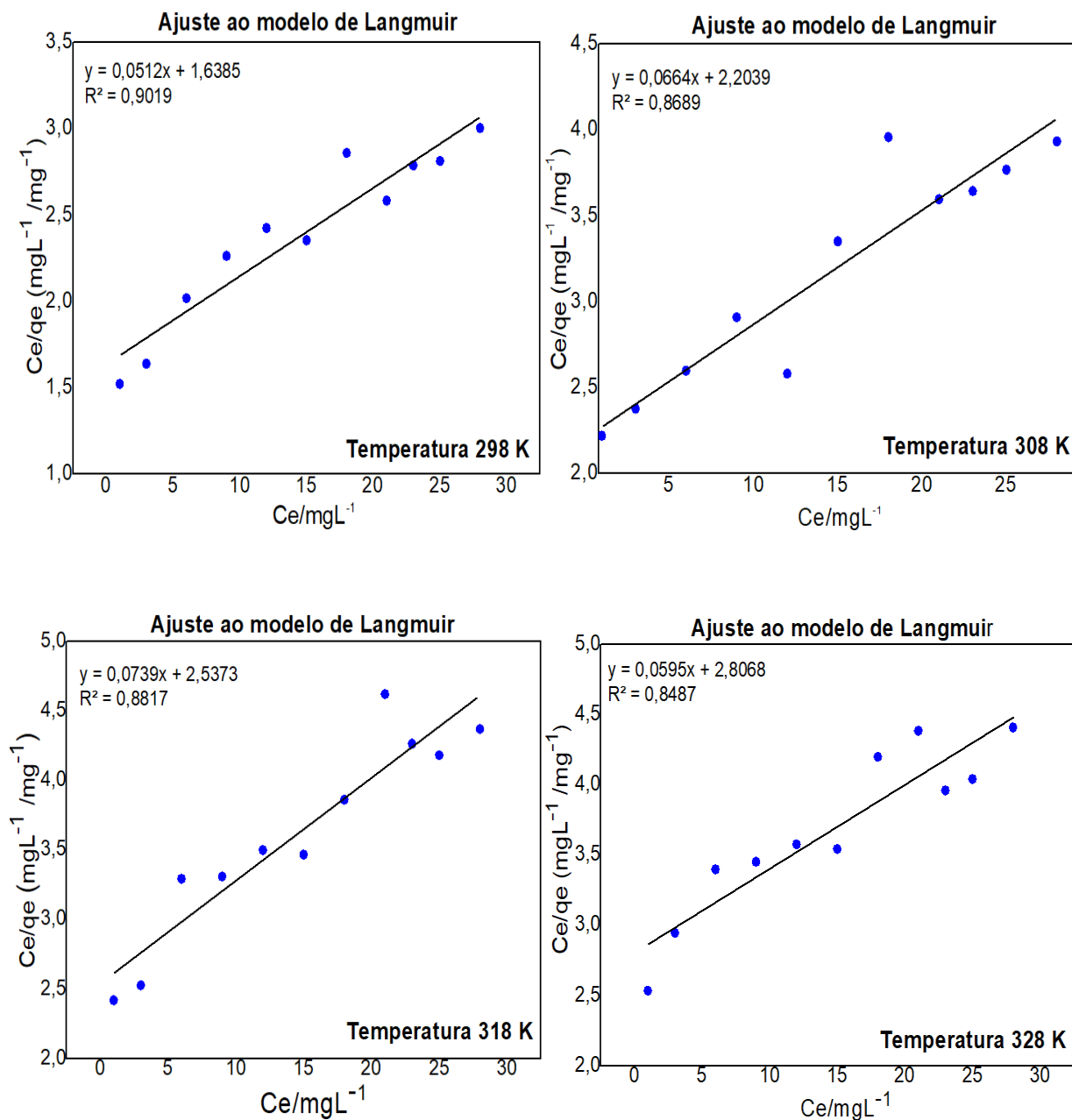
Destaca-se que não foram encontrados na literatura trabalhos sobre adsorção com o fármaco LP em concentrações de adsorvato e adsorvente semelhantes às utilizadas neste estudo com HDL [Mg-Al-NO₃] para efeitos comparativos.

TABELA 20 - Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de losartana pelo HDL[Mg-Al-NO₃] em diferentes temperaturas.

Modelo	Parâmetros	Temperatura / K			
		298	308	318	328
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	19,531	15,060	13,532	12,657
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0312	0,0301	0,0291	0,0281
	R^2	0,9019	0,8689	0,8817	0,8487
Freundlich	K_F ((10 ¹ mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	0,791	0,585	0,504	0,411
	1/n	0,746	0,756	0,761	0,832
	N	1,34	1,32	1,31	1,20
	R^2	0,9934	0,9774	0,9885	0,993

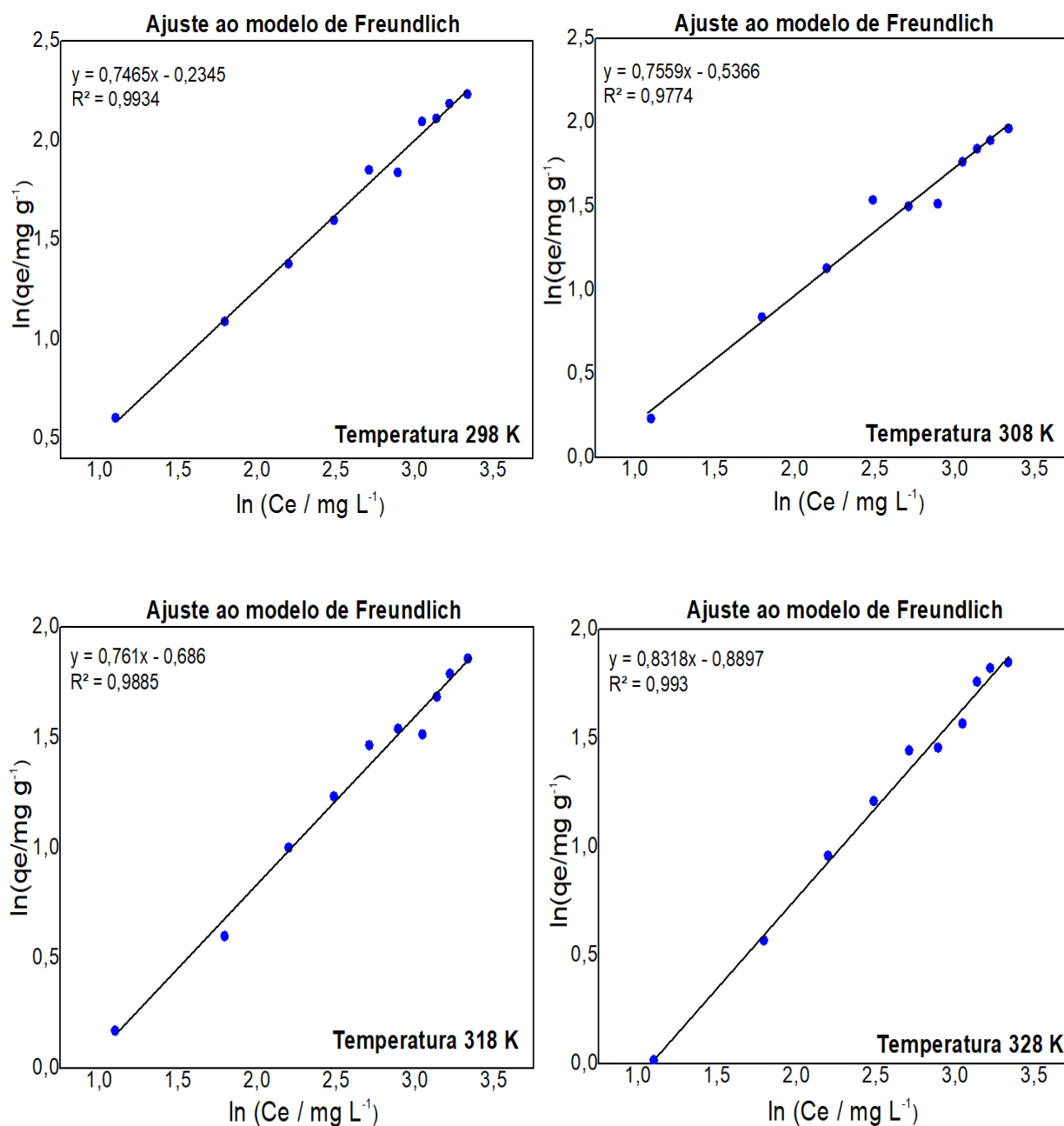
Fonte: A autora (2022).

FIGURA 37 - Ajuste matemático das Isotermas de adsorção de Langmuir dos dados experimentais da remoção de LP em HDL [Mg-Al-NO₃]. ($C_o = 1$ a 28 mg L^{-1} ; massa HDL = $0,05 \text{ g}$; volume = 40 mL ; tempo 40 min ; pH $5,5$; rotação = 150 rpm ; temperaturas ($298, 308, 318$ e 328 K).



Fonte: A autora (2022).

FIGURA 38 - Ajuste matemático das Isotermas de adsorção de Freundlich dos dados experimentais da remoção de LP em HDL [Mg-Al-NO₃]. ($C_0 = 1$ a 28 mg L^{-1} ; massa HDL = $0,05 \text{ g}$; volume = 40 mL ; tempo = 40 min ; pH $5,5$; rotação = 150 rpm ; temperaturas (298, 308, 318 e 328 K).



Fonte: A autora (2022).

Destaca-se a necessidade de se determinarem os parâmetros termodinâmicos de adsorção para que seja possível avaliar se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico, espontâneo ou não-espontâneo e se predominou a adsorção de natureza física ou química.

5.6 Ensaio termodinâmico de adsorção

O efeito da temperatura na adsorção de LP pelo HDL [Mg-Al-NO₃] foi investigado em condições isotérmicas 298, 308, 318 e 328 K e concentrações de LP (1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 25 e 28 mg L⁻¹). A partir dos dados das isotermas de adsorção que melhor se adaptaram aos dados experimentais, os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram calculados, utilizando-se as Equações 11, 12 e 13 apresentadas anteriormente neste trabalho.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada diretamente pela Equação 11, enquanto que a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) foram determinadas a partir da inclinação e da interceptação da equação de Van't Hoff ($\ln K_c$ versus $1/T$) (Equação 12) (Figura 39). A inclinação e a interceptação ao modelo de Van't Hoff são iguais a $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos da adsorção de LP pelo HDL[Mg-Al-NO₃] obtidos estão demonstrados na Tabela 21.

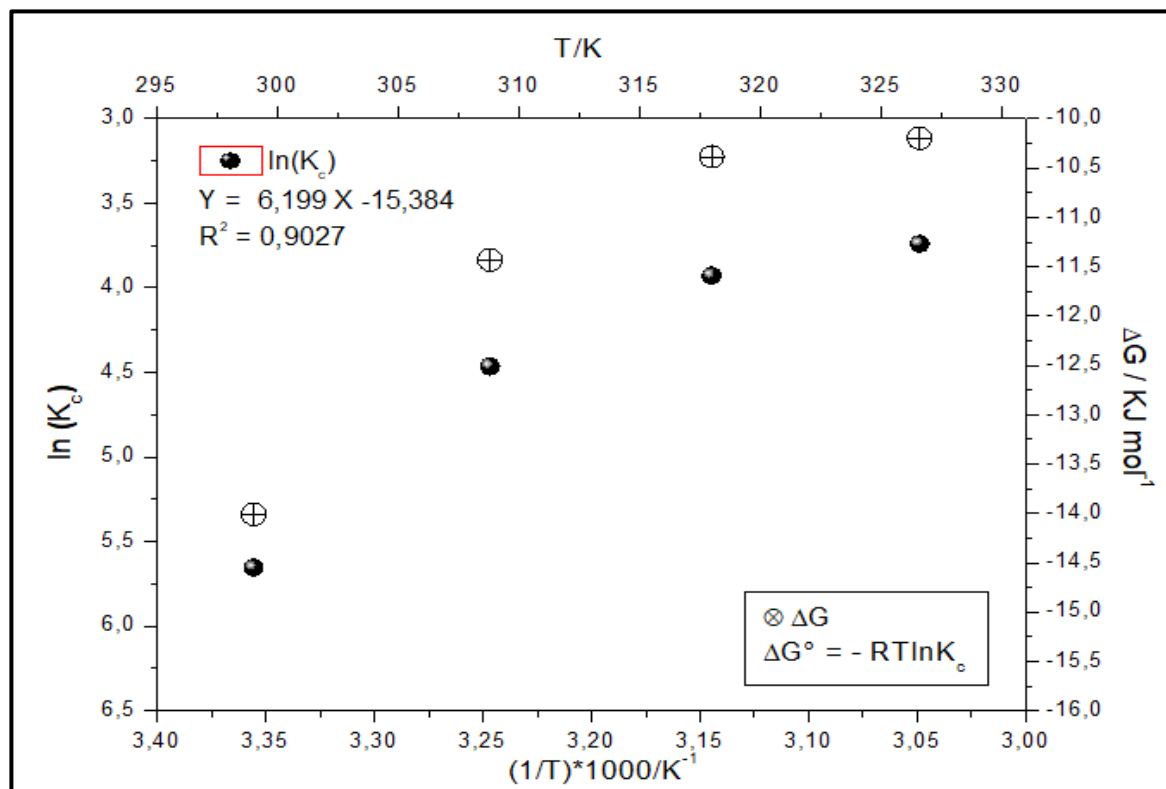
Os valores de ΔG (Tabela 21) nas temperaturas (298, 308, 318 e 328 K) obtidos, utilizando-se a constante de equilíbrio (K_c) derivada da constante de Freundlich (k_F), foram negativos ($\Delta G < 0$), demonstrando um processo de adsorção espontâneo em que ocorre a redução da energia livre no sistema, independentemente da temperatura investigada. Esse resultado corrobora o apresentado na Tabela 20, segundo a qual a capacidade adsortiva (q_{max}) diminui com o aumento da temperatura nos testes de adsorção realizados.

Além disso, a variação de entalpia ΔH (- 51,54 kJ mol⁻¹) indica que o processo de adsorção da LP é exotérmico, ou seja, com liberação de calor, a adsorção está sendo favorecida em menores temperaturas (GRASSI *et al.*, 2012). Valores baixos de entalpia ($\Delta H < 84$ kJ mol⁻¹) indicam uma adsorção física, enquanto, para adsorção química, os valores de entalpia estão na faixa de 84 a 420 kJ.mol⁻¹ (TONUCCI, 2014). O valor de ΔS (-127,90 kJ mol⁻¹) ($\Delta S < 0$) sugere menor grau de liberdade entre as espécies adsorvidas na superfície do HDL estudado (DOGAN *et al.*, 2006).

Verifica-se que o processo de adsorção por ser dependente de vários fatores (pH, temperatura, concentração do adsorvato, quantidade e tipo de adsorvente) pode gerar resultados experimentais diferentes (GRASSI *et al.*, 2012). Em comparação, por exemplo, com os resultados obtidos por Andrade *et al.* (2020), ao usar bentonita organofílica (Spectrogel-Tipo C) como adsorvente na remoção da LP, a análise termodinâmica deste estudo, feita em temperaturas 288, 298 e 313 K, identificou que o processo foi espontâneo ($\Delta G < 0$), com

variação de entropia ($\Delta S < 0$) e endotérmico com variação de entalpia positiva $\Delta H = 48,95$ kJ / mol. É importante ressaltar que não foram encontrados outros estudos sobre parâmetros termodinâmicos na adsorção de losartana, o que impediu outras comparações em relação à variação de entalpia.

FIGURA 39 - Variação de K_c e ΔG em função da temperatura para adsorção de LP pelo HDL[Mg-Al-NO₃].



Fonte: A autora (2022).

TABELA 21 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção de LP pelo HDL[Mg-Al-NO₃] em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Varição da energia livre de Gibbs (ΔG) (kJ mol ⁻¹)	Varição de entalpia (ΔH) (kJ mol ⁻¹)	Varição de entropia (ΔS) (kJ mol ⁻¹)
298	-14,01	-51,54	-127,90
308	-11,43		
318	-10,39		
328	-10,20		

Fonte: A autora (2022).

Os resultados termodinâmicos de adsorção obtidos (Tabela 21 e Figura 39) sugerem que a adsorção de LP no HDL[Mg-Al-NO₃] é predominantemente física, reversível, rápida e com formação de multicamadas, conforme também demonstrado no estudo cinético que obteve melhor ajuste ao modelo de Freundlich (Figura 38).

6 CONCLUSÃO

Após serem realizadas as caracterizações estruturais e morfológicas dos HDLs [Mg-Al-NO₃], [Ni-Al-NO₃] e [Co-Al-NO₃], verificou-se que os HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃] sintetizados por coprecipitação a pH constante ($10 \pm 0,5$ e $8 \pm 0,5$), respectivamente, mostraram picos de difração correspondentes às reflexões (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica grupo espacial R-3m. Além disso, a força iônica do meio de síntese não influenciou na obtenção da estrutura lamelar dos três HDLs, independentemente de esses serem sintetizados com a utilização de água deionizada ou nitrato de sódio.

Ademais, a partir do software *Unit Cell*, foi possível calcular o valor de d (plano 003) para os HDLs [Mg-Al-NO₃] e [Ni-Al-NO₃]. Os valores d (003) encontrados foram de 7,82 Å - 7,83 Å e 7,77 Å - 7,75 Å, respectivamente. A diferença ocorreu devido ao metal divalente presente nos HDLs, visto que o menor raio iônico do Mg²⁺ favorece maior atração eletrostática com o ânion NO₃⁻ localizado entre as lamelas.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) dos HDLs confirmaram a presença dos ânions NO₃⁻ e bandas que indicam presença de moléculas de água localizadas entre as lamelas. Os metais presentes nas lamelas dos materiais adsorventes foram detectados pelas vibrações de estiramento metal-oxigênio nas regiões de baixa frequência referentes aos estiramentos das ligações de Mg-O, Ni-O, Co-O ou Al-O. Já as hidroxilas presentes foram verificadas em zonas de alta frequência em bandas largas de absorção.

Quanto à análise de área superficial específica e porosidade (BET), os perfis das isotermas de todos os HDLs sintetizados se mostraram semelhantes ao tipo V, o que é típico de materiais mesoporosos com formação de multicamadas. O HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com a utilização de água deionizada apresentou histerese tipo H4, indicando materiais de poros estreitos tipo fenda, entretanto, o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com nitrato de sódio apresentou histerese tipo H2, o que indica forma e tamanhos de poros não bem definidos.

A análise termogravimétrica, que permite o monitoramento da estabilidade do material em relação ao aumento da temperatura, evidencia que o HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com água mostrou maior estabilidade térmica em comparação com os demais HDLs, apresentando o início de degradação/decomposição estrutural em torno de 288 °C.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) do HDL [Mg-Al-NO₃] apresentou valor igual a 7. Na faixa de pH, abaixo do valor do pH_{pcz} do HDL e superior ao pKa do fármaco anti-hipertensivo

(4,90), ocorre a maior eficácia do processo de adsorção. Tendo isso em vista, foi escolhido para a realização dos testes de adsorção o pH 5,5.

O HDL [Mg-Al-NO₃] sintetizado com água deionizada foi selecionado como adsorvente nos testes de adsorção do poluente farmacêutico devido à obtenção de uma estrutura lamelar com um espaçamento interlamelar maior, morfologia mais bem definida, maior estabilidade térmica, menor custo dos reagentes usados na síntese e menor toxicidade.

A remoção de LP no estudo cinético de adsorção ocorreu rapidamente durante os estágios iniciais. Além disso, o tempo de equilíbrio foi alcançado em cerca de 40 min e o processo apresentou capacidade adsorptiva de 6,19 mg g⁻¹ e eficiência de remoção de 51,55 % quando se utilizou 0,05g de HDL. Os dados experimentais ajustaram-se ao modelo cinético pseudosegunda ordem ($R^2 = 0,9994$).

No ensaio em diferentes temperaturas, a adsorção de LP apresentou melhor ajuste a isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9934$), predominando a adsorção física com formação de multicamadas entre adsorvente e adsorvato. A capacidade máxima adsorptiva para LOS foi de 19,53 mg g⁻¹ e apresentou uma porcentagem de remoção de 53,11% quando se utilizou a concentração inicial de 15 mg L⁻¹ nas seguintes condições experimentais: T= 298 K; pH=5,5; massa do HDL de 0,05 g; C₀ = 1 a 28 mg L⁻¹ de losartana.

O estudo termodinâmico apresentou variação de entropia $\Delta S < 0$ e entalpia $\Delta H < 0$, indicando menor grau de liberdade das espécies adsorvidas e que o processo de adsorção da LP no HDL estudado foi predominantemente exotérmico. O valor da energia de Gibbs (ΔG) mais negativo (-14,01 kJ mol⁻¹) foi obtido em 298 K, demonstrando que a adsorção de LP pelo HDL apresenta uma espontaneidade maior nessa temperatura e, portanto, o processo de adsorção pode ser energeticamente mais favorável em temperaturas mais baixas.

Os dados obtidos neste estudo de adsorção ajustaram-se de maneira satisfatória aos modelos teóricos aplicados. A ausência de publicações que avaliem a remoção de LP, utilizando-se HDLs como adsorventes, indica que se trata de um estudo inovador na área, porém é importante a realização de mais estudos sobre cada um dos parâmetros de adsorção investigados com a finalidade de ser possível estabelecer comparações. Os resultados demonstram que o HDL [Mg-Al-NO₃] é um material promissor como adsorvente na remoção de LP em águas contaminadas, permitindo uma redução significativa de sua poluição em diversos ambientes aquáticos.

REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; KOHANSAL, S.; SADEGHI, G.H. Nickel–aluminum layered double hydroxide as a nanosorbent for selective solid-phase extraction and spectrofluorometric determination of salicylic acid in pharmaceutical and biological samples. *Talanta*, [s. l.], v. 84, p. 368–373, abr.2011.
DOI: [10.1016/j.talanta.2011.01.026](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.01.026)

ADAMS, E. **Avaliação da ecotoxicidade e genotoxicidade de Losartana Potássica após fotólise UVC e processo UV/H₂O₂**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9207>. Acesso em: 20/08/2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Legrand Pharma Indústria Farmacêutica LTDA. **Losartana potássica**: bula de remédio. São Paulo: Legrand Pharma Indústria Farmacêutica, 2021. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/25351330207201541/>. Acesso em: 20 ago. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Losartana potássica bula de remédio. São Paulo: Germed, 2021. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/25351330226201578/>. Acesso em: 20 ago. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil) **Losartana potássica**. Responsável técnica Simone Borille. Rio Grande do Sul: Multilab Indústria e Comércio de produtos farmacêuticos, 2021. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/25351046172202022/>. Acesso em: 20 set. 2021.

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*, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 130-144, fev.2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.044>

AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 3031-3044, set.2005.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004>

ALCANTRA, M.P. **Aplicação de microesferas de quitosana na adsorção de Losartana via planejamento experimental**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/4395>. Acesso em: 03/04/2022.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 927-935, fev.2000.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6)

ALFONSO, -M. P. *et al.* A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v.76, p. 105-656, ago.2021.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105656>

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, p. 122-383, jul.2020.

DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.122383](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383)

ANDRADE, A. *et al.* Synthesis and characterization of a diruthenium-ibuprofenato complex comparing its anti-inflammatory activity with that of a copper (II)-ibuprofenato complex.

Journal of inorganic biochemistry, [s. l.], v. 81, n. 1-2, p. 23-27, jul.2000.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00106-9)

ANDRADE, J.R. **Remoção do contaminante farmacêutico Losartana Potássica de solução aquosa por processos avançados: adsorção com Argila Organofílica e oxidação catalítica com carbono poroso e peroximonosulfato**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2020.1148949>

ANDRADE, J. R. de. *et al.* Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 312, p. 113- 427, ago.2020.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Anuário estatístico do mercado farmacêutico**. Brasília, DF: Anvisa, 2021. Portal. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/medicamentos/cmmed>. Acesso em: 28 mai. 2021.

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, [s. l.], v.18, n.3, p. 187-204, jul./set.2013.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>

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

DOI: [10.1007/BF02499089](https://doi.org/10.1007/BF02499089)

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; JOGHATAEI, A. Kinetics and mechanism of red mud in adsorption of ciprofloxacin in aqueous solution. *Biosci. Biotechnol. Environmental Communication*, Cosmos, v. 10, p. 241-248, mar.2017.

Disponível em:

https://scholar.google.com.br/scholar?q=Kinetics+and+mechanism+of+red+mud+in+adsorption+of+ciprofloxacin+in+aqueous+solution.+Biosci.+Biotechnol&hl=pt-BR&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholar. Acesso em: 3 out.2022.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA. P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *American Chemical Society*, [s. l.], v. 73, p. 373-380, jan.1951.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BERKNER, S.; THIERBACH, C. Biodegradability and transformation of human pharmaceutical active ingredients in environmentally relevant test systems. *Environmental science and pollution research international*, [s. l.], v. 21, p. 9461–9467, ago.2014.

DOI: [10.1007/s11356-013-1868-6](https://doi.org/10.1007/s11356-013-1868-6)

BOGER, B. *et al.* Micro-poluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil-Uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 725-739, set.2015.

DOI: <https://doi.org/10.5902/2179460X18174>

BONFILIO, R. *et al.* Comparative study of analytical methods by direct and first-derivative UV spectrophotometry for evaluation of losartan potassium in capsules. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, [s. l.], v. 46, n.1, p.148 -155, mar.2010.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S1984-82502010000100017>

BOTELHO, A. C. M. **Estudos para o tratamento de resíduos de medicamentos em água por floculação e foto-fenton**. 2019. Trabalho de Conclusão (Graduação em graduação em Química Tecnológica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019. Disponível em:

<https://bdm.unb.br/handle/10483/23872>. Acesso em: 13 abr. 2021.

BOUISSOU-SCHURTZ. C. *et al.* Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, [s. l.], v. 69, n. 3, p. 296–303, ago.2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.04.006>

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2010. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 4 jun. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Dispõe sobre consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2017. Disponível em:

<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida---o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021, anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 10 out. 2021.

BRASIL. **Decreto nº 10.388, de 5 de junho de 2020.** Institui o sistema de logística reversa de medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso, de uso humano, industrializados e manipulados, e de suas embalagens após o descarte pelos consumidores; regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2020. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/decreto/D10388.htm. Acesso em: 08 jun. 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev.1938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CALISTO, J. S. **Adsorção dos herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2-cloro, 4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl].** 2020. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/29379/1/Adsor%C3%A7%C3%A3oHerbicidas2%2C4-diclorofenoxiacetato.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2021.

CARDOSO, L. P. **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas.** 2006. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. DOI: [10.11606/T.59.2006.tde-01112006-133238](https://doi.org/10.11606/T.59.2006.tde-01112006-133238)

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**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 723-726, agos.2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400029>

CARNEIRO, R. D. **Avaliação da ecotoxicidade da Losartana Potássica em *Daphnia Magna* e *Desmodesmus Subspicatus*.** 2017. Trabalho de Conclusão (Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2017. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9156>. Acesso em: 03 jan. 2021.

CARRILLO, M. -V. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 36, p. 44863-44891, set.2020. DOI: [10.1007/s11356-020-10842-9](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9)

CARTAXO, A. S. B. *et al.* Emerging contaminants in waters intended for human consumption: occurrence, implications and treatment Technologies. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.6, n. 8, p. 61814-61827, ago.2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-559>

CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, Shanghai, v.11, n. 2, p. 173-301, dez.1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)

ČELIĆ, M. *et al.* Pharmaceuticals as chemical markers of wastewater contamination in the vulnerable area of the Ebro Delta (Spain). **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 652, p. 952-963, fev.2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.290>

CHEMICALIZE. **Soluções quiminformáticas instantâneas**. São Paulo, 2019. Disponível em: <http://www.chemicalize.org/>. Acesso em: 09 de out. 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 05 jun. 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 05 jun. 2021.

CONTAMINANTES emergentes: difíceis de remover nas estações de tratamento de água, fármacos, cosméticos e outros compostos contaminam recursos hídricos. São Paulo, 2019. Portal Ecodebate. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2019/07/25/contaminantes-emergentes-dificéis-de-remover-nas-estacoes-de-tratamento-de-agua-farmacos-cosmeticos-e-outros-compostos-contaminam-recursos-hidricos/>. Acesso em: 01 jan. 2022.

CORTEZ, F. S. *et al.* Ecotoxicological effects of losartan on the brown mussel *Perna perna* and its occurrence in seawater from Santos Bay (Brazil). **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 637, p. 1363-1371, mai.2018. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.05.069](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.069)

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 300-311, jun.1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>

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**, [s. l.], v.11, n.1, p.64-70, fev.2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100012>

DAMAS, L.V.O.; NASCIMENTO, M.A.; NASCIMENTO SOBRINHO, C. Prevalência de hipertensão e fatores associados em usuários do Programa Saúde da Família de um município do Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Hipertensão**, Bahia, v. 23, n. 2, p. 39-46, maio, 2016. Disponível em: https://docs.bvsalud.org/biblioref/2018/03/881158/rbh_v23n2_39-46.pdf#:~:text=Resultados%3A%20preval%C3%Aancia%20de%20hipertens%C3%A3o,abdominal%2C%2058%2C51%25. Acesso em: 13 nov.2021.

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 Reference**, [s. l.], v. 30, p. 187-439, maio, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>

DE ROY, A.; FORANO, C.; MALKI, K.E.; BESSE, J.P. Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. **Springer**, Boston, v. 1, p. 108- 169, 1992. DOI:[10.1007/978-1-4684-8866-1_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8866-1_7)

DOGAN, M. *et al.* Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 124, n. 1-3, p. 89-101, nov.2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>

DÖRTZBACHER, G. F. **Remoção de fármacos anti-hipertensivos em soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte**. 2020. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/24619>. Acesso em: 02 jun. 2022.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas eméticas: uma revisão. **Revista eletrônica de materiais e processos**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 51-59, jul.2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/429/308>. Acesso em: Jan. 2022.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M.A.E-; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, [s. l.], v. 3, p. 1 - 16, mar.2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

ELMOUBARKIA, R. *et al.* Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 6, p. 271-283, jul./set. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007>

ELSHANAWANE, A. A.; ABDELAZIZ, L. M.; HAFEZ, H. M. Stability Indicating HPLC Method for Simultaneous Determination of Several Angiotensin-II-Receptor Antagonists in Their Dosage Forms. **Pharmaceutica Analytica Acta**, [s. l.], v.3, p. 2 – 11, dez.2012. DOI:[10.4172/2153-2435.1000175](https://doi.org/10.4172/2153-2435.1000175)

FABBRI, E.; FRANZELLITTI, S. Human pharmaceuticals in the marine environment: Focus on exposure and biological effects in animal species. **Environmental Toxicology**, [s. l.], v. 35, p. 799 - 812, jun.2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.3131>

FDA. **Review of environmental assesment of Coozar tablets.** [S.l.], 2002. Disponível em: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2004/20-386S019_Cozaar_EAFONSI.pdf. Acesso em 8 jun. 2021.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 162, p. 616-645, mar.2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>

FEITOSA, A.; BARBOSA, E. **Tratamento medicamentoso.** Brasília, DF: Departamento de Hipertensão Arterial da Sociedade Brasileira de Cardiologia, 2017. Disponível em: <http://departamentos.cardiol.br/dha/consenso3/capitulo5.asp>. Acesso em 18 jun. 2021.

FREITAS, L.L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para aplicação como eletrodo.** 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19836>. Acesso em: 07 jul. 2022.

GÖBEL, A. *et al.* Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in conventional activatedsludge treatment. **Environmental science & technology**, [s. l.], v.39, n. 11, p. 3981-3989, jun.2005. DOI:[10.1021/es048550a](https://doi.org/10.1021/es048550a)

GODOY, A. A. **Avaliação ecotoxicológica dos fármacos cloridrato de propranolol e losartana potássica, em ação individual e combinada, na macrófita Lemna minor L.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/624>. Acesso em: 22 jan.2022.

GODOY, A. A.; KUMMROW, F.; PAMPLIN, P.A. Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride na losartan potassium to Lemna minor L. (1753) individually and in binary mixtures. **Springer Science Bussines Media New York**, [s. l.], v. 24, n.5, p. 1112-1123, abr.2015.
DOI: [10.1007/s10646-015-1455-3](https://doi.org/10.1007/s10646-015-1455-3)

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção.** 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15910>. Acesso em: 01 abr. 2021.

GOMES, J. P. **Análise da ocorrência do hormônio estrogênico, 17 α etinilestradiol, no Lago Paranoá.** 2018. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/34185>. Acesso em: 28 ago. 2021.

GONÇALVES, E. S. **Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro.** 2016. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/1675>. Acesso em: 11 ago. 2021.

GONGOLESKI JUNIOR, S. L. G. **Remoção de Losartana por adsorção em Biocarvão ativado das folhas da mandioca (Manihot Esculenta Crantz) em meio aquoso**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2019. Disponível em: <https://tede.unioeste.br/handle/tede/4628>. Acesso em: 05 ago.2021.

GONZÁLEZ - PLEITER, M. G. S. *et al.* Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 2050 - 2064, abr.2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.020>

GRASSI, M.; GUL, K.; VINCENZO, B.; GIUSY, L. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. **Springer Briefs in Molecular Science**, [s. l.], v.1, p. 15-37, jan.2012. DOI: [10.1007/978-94-007-3916-1_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2)

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, [s. l.], v. 1248, p. 104 -121, jul.2012. DOI: [10.1016/j.chroma.2012.05.084](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.084)

GUIMARÃES, L. L. *et al.* Determinação de fármacos na área de influência do emissário submarino de Santos, SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 12., 2012, Porto de Galinhas. **Anais [...]**. Porto de Galinhas: [s.n.], 28 set. 2012. Disponível em: http://www.infoteca.inf.br/ecotox/smarty/templates/arquivos_template/upload_arquivos/acervo/docs/199.pdf. Acesso em: 20 out. 2021.

HELBLING, D. E. *et al.* Structure-Based Interpretation of Biotransformation Pathways of Amide-Containing Compounds in Sludge-Seeded Bioreactors. **Environmental science & technology**, [s. l.], v. 44, n. 17, p. 6628–6635, ago. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/es101035b>

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**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 123-132, jul. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.013>

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 25, p. 171-193, mar.1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6)

HUERTA, -F. M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1432 - 1442, jan. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, p. 603-619, 1985. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 734- 738, out. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>

JOSS, A. *et al.* Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, [s. l.], v. 40, p. 1686-1696, maio, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>

KAGLE, J. *et al.* Biodegradation of pharmaceutical and personal care products. **Advances in applied microbiology**, [s. l.], v.67, p. 65-108, fev.2009. DOI:[10.1016/S0065-2164\(08\)01003-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)01003-4)

KASPRZYK – HORDER, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving Waters. **Water Research**, [s. l.], v. 43, p. 363-380, fev.2009. DOI: [10.1016/j.watres.2008.10.047](https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047)

KHAZRI, H. *et al.* Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 7, p. 3031-3040, out.2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0414-3>

KULANDAIVALU, S.; AZMAN, N. H. N.; SULAIMAN, Y. Advances in Layered Double Hydroxide/Carbon Nanocomposites containing Ni²⁺ and Co^{2+/3+} for Supercapacitors. **Frontiers in Materials**, [s. l.], v.7, p.147, jun. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00147>

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun.1916. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02263a001>

LARSSON, J.; PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 148, p.751 - 755, set. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>

LAIPAN, M. *et al.* Functionalized layered double hydroxides for innovative applications. **Materials Horizons**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 715–745, mar. 2020. DOI: [10.1039/C9MH01494B](https://doi.org/10.1039/C9MH01494B)

LESBANI, A. *et al.* Ni/Al Layered Double Hydroxide intercalated with keggin ion [α -siw12o40]4- for iron(II) removal in aqueous solution. **Chemosphere**, [s. l.], v. 15. n 3, p.149 – 157, nov.2020. DOI: [10.20884/1.jm.2020.15.3.600](https://doi.org/10.20884/1.jm.2020.15.3.600)

LETZEL, T. *et al.* LC–MS screening techniques for wastewater analysis and analytical data handling strategies: Sartans and their transformation products as an example. **Chemosphere**, [s. l.], v. 137, p. 198 – 206, out. 2015. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2015.06.083](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.083)

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBANIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043-1054, nov. /dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>

LOPEZ, T. *et al.* DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. **Materials Letters**, [s. l.], v. 31, n. 3-6, p. 311-316, jun.1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00296-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00296-0)

LUENGO, C. V.; VOLPE, M. A.; AVENA, M. J. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 4656–4662, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.051>

MAIA, M.A. **adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/194334>. Acesso em: 29 nov.2021.

MALACHIAS, M. V. B. *et al.* 7ª Diretriz Brasileira de Hipertensão Arterial. Tratamento medicamentoso. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**: revista da Sociedade Brasileira de Cardiologia, São Paulo, v.107, n. 3, p. 3-103, maio 2016. Disponível em: http://publicacoes.cardiol.br/2014/diretrizes/2016/05_HIPERTENSAO_ARTERIAL.pdf. Acesso em: 7 jun. 2021.

MALTEZ, N.G. **Avaliação da biopersistência e da remoção de fármacos do ambiente aquático: um estudo de segurança hídrica da sub-bacia do Rio do Peixe**. 2020. Dissertação (Mestrado em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/2399>. Acesso em: 14 nov.2021.

MARGOT, J. *et al.* Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 461 - 462, p. 480 - 498, set. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>

MARTÍNEZ -ALCALÁ, I.; GUILLÉN - NAVARRO, J. M.; FERNÁNDEZ - LÓPEZ, C. Pharmaceutical biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 316, p. 332-340, mai. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.048>

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

MCARDELL, C.S. *et al.* Sorption of pharmaceuticals and personal care products to activated sludge. **SETAC Europe Meeting**, [s. l.], v. 1, p. 1-10, 2005.

MCDONNELL, A. M.; DANG, C. H. Basic review of the cytochrome p450 system. **Journal of the advanced practitioner in oncology**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 263–8, jul. /ago. 2013. DOI: [10.6004/jadpro.2013.4.4.7](https://doi.org/10.6004/jadpro.2013.4.4.7)

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, [s. l.], v.32, n.1, p.188 – 197, jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 1279–1284, mar.2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 153, n. 1, p. 172–186, mar.2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>

MOSTAFA, M. S.; MOHAMED, N. H. Towards novel adsorptive nanomaterials: Synthesis of Co^{2+} Mo^{6+} LDH for sulfur and aromatic removal from crude petrolatum. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 25 p. 221-227, jun.2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.05.013>

MOURID, E. H. *et al.* A. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 168, p. 87-95, fev.2019. DOI: <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.clay.2018.11.005>

MOUJAHID, E. M. *et al.* New organic dye/anionic clay hybrid pigments: Preparation, optical properties and structural stability. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 162, p. 998-1004, mar.2019. DOI: <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.dyepig.2018.11.021>

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Emerging contaminants in aquatic matrices from Brazil: Current scenario and analytical, ecotoxicological and legislative aspects. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094 -1110, nov.2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009. DOI: [10.11606/D.85.2009.tde-29082011-144757](https://doi.org/10.11606/D.85.2009.tde-29082011-144757)

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 83-94, nov.2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

MSD. **Coozar**: losartana potássica. [S.l.]: Merck Sharp & Dohme Farmacêutica, 2012. Disponível em: <https://static-webv8.jet.com.br/drogaosuper/Bulas/7897337706384.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. v. 1. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 01 set. 2021.

NIELSEN, L.; BANDOSZ, T. J. Analysis of the competitive adsorption of pharmaceuticals on waste derived materials. **Chemical engineering journal**, [s. l.], v. 287, p. 139-147, mar.2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.016>

NIKOLAOU, A. D. *et al.* A one-year survey of organotin compounds in the reservoirs supplying the drinking water treatment plants of Athens, Greece. **Desalination**, [s. l.], v. 210, p. 24-30, jun.2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.029>

NÖDLER, K. *et al.* Occurrence and fate of the angiotensin II receptor antagonist transformation product valsartan acid in the water cycle – A comparative study with selected β -blockers and the persistent anthropogenic wastewater indicators carbamazepine and acesulfame. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n.17, p. 6650-6659, nov.2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.034>

OOSTERHUIS, M.; SACHER, F.; TER LAAK, T. L. Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 442, p. 380 - 388, jan.2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.046>

OLFS, H.W. *et al.* Of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 43, n. 3-4, p. 459-464, mar.2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009>

OLIVEIRA SOBRINHO, H. H. **Adequabilidade de método analítico para impurezas orgânicas de Losartana 50 e 100 mg comprimido revestido**. 2019. Trabalho de Conclusão em (Especialização em análise instrumental) - Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Paraná, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/23717>. Acesso em: 27 mai.2022.

OLIVEIRA, T. *et al.* Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, [s. l.], v. 259, p. 127 - 480, nov.2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127480>

PACHECO, I. S. **Remoção dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco e Ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em Batelada**. 2019. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24234>. Acesso em: 02 jan.2021.

PAULA, W.X.; SINISTERRA, R.D.; SANTOS, R. A. S.; BERARDO, H. A Química Inorgânica no Planejamento de Fármacos usados no controle da Hipertensão. **Cadernos temáticos de Química Nova na escola**. 2005. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/06/a06.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2021.

PEÑA - GUZMÁN, C. *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 237, p. 408 - 423, maio 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

PENG, J. *et al.* Characterizing the removal routes of seven pharmaceuticals in the activated sludge process. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 650, p. 2437-2445, fev.2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.004>

PENG, Y. *et al.* Flexibility induced high-performance MOF based adsorbent for nitroimidazole antibiotics capture. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 333, p. 678-685, fev.2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.138>

PEREIRA, C. D. S. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 548, p. 148 -154, abr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>

PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 26, p. 494-514, jun.2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.05.004>

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1997.

PETERSON, R. C.; DUNLAK, M.E. **Angiotensin II Receptor Blockers in the Treatment of Heart Failure**, [S.l.], 2002. Disponível em: http://www.medscape.com/viewarticle/443196_2. Acesso em: 01. jun. 2021.

POURFARAJ, R. *et al.* Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 508, p. 65–74, dez.2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.101>

PRIYA, A. K. *et al.* Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment- A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 204, p. 112-298, mar.2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112298>

QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 716-724, mai.2009. DOI: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>

QUESADA, H. B. *et al.* Pollution of surface water by pharmaceutical products and a alternative for the removal of low-cost adsorbents: a review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 222, p. 766-780, mai.2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>

RAMOS, M. B. **Medicamentos e poluição ambiental: o conhecimento atual sobre seu impacto na saúde pública**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) - Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/47983>. Acesso em: 06 ago.2021.

- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Chicago: University of Illinois, 2004. Disponível em: https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf. Acesso em: 21 ago.2021.
- REICHERT, G. *et al.* Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 255, p. 113-140, dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>
- REYNAUD, F. *et al.* Spray-dried chitosan-metal microparticles for ciprofloxacin adsorption: Kinetic and equilibrium studies. **Soft Matter**, [s. l.], v. 7, p. 7304-7312, jun.2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1SM05509G>
- REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do Estearato de Magnésio para o setor farmacêutico**. 2013. Monografia (Especialização em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) - Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/7720>. Acesso em: 24 abr.2021.
- REQUE, R. **Avaliação da Ecotoxicidade de Losartana Potássica em *Astyanax altiparanae* (lambari) através de ensaio cometa e biomarcadores bioquímicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2017. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2695>. Acesso em: 02 jul. 2021.
- RIVERA - UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 93, n. 7, p. 1268-1287, out.2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Advances in Physical Chemistry**, [s. l.], v. 89, p. 239–269, fev.2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.002>
- RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorption of the dye reactive yellow BF-4G 200% by smectite clay**. 2012. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15835>. Acesso em: 28 nov.2021.
- ROJAS, R. *et al.* Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 109–110, p. 119-126, jun.2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.030>
- ROJAS, R. *et al.* Intercalation of metal-EDTA complexes in Ni–Zn layered hydroxysalts and study of their thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 112, n. 1-3, p. 262-272, jul.2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.042>
- ROSSET. M. **Síntese, caracterização e aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares em adsorção e processos catalíticos**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2021. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/230224>. Acesso em: 06 out. 2022.

ROSSET, M.; PEREZ, -L. O.W. Catalytic properties of Cu–Mg–Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation. **Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis**, [s. l.], v. 123, n. 2, p. 689-705, abr.2018.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1297-5>

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. 1. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, C. E. M. **Priorização de fármacos em água destinada ao consumo humano baseada em avaliação da toxicidade e do comportamento ambiental por meio de modelos computacionais (in silico) para fins de gestão ambiental**.2015. Dissertação (Mestrado em Saúde pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
DOI: [10.11606/D.6.2015.tde-28042015-132823](https://doi.org/10.11606/D.6.2015.tde-28042015-132823)

SANTOS, G. E. S. **Síntese de compósitos MgAl / HDL-biocarvão de Ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/4792>. Acesso em: 29 maio.2022.

SANTOS, L. H. M. L. M. *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 461-462, p. 302-316, set.2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>

SANTOS, L.C. *et al.* Síntese e aplicação de MgFe/HDL como adsorvente para remoção de nitratos de águas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS,39., 2019, Belém. **Anais** [...]. Campinas: Enemp, 2019. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp-2019/papers/sintese-e-aplicacao-de-mgfe-hdl-como-adsorvente-para-remocao-de-nitratos-de-aguas?lang=pt-br>. Acesso em: 24 jan. 2022.

SANTOS, R. M. M. **Materiais derivados de hidróxidos Duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação**.2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/132959>. Acesso em: 08 out.2021.

SBRAGIA, F. T.; SILVA, M. G. C.; ANDRADE, J. R.; VIEIRA, M. G. A. Remoção de losartana potássica em solução aquosa por argila organofílica comercial. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n. 26, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.20396/revpibic262018467>. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/eventos/index.php/pibic/article/view/467>. Acesso em: 1 jul. 2022.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE HIPERTENSÃO. **O que é hipertensão?** São Paulo: SBH, 2017. Disponível em: <https://www.sbh.org.br/>. Acesso em: 06 jun. 2021.

SCHMIDT, N. **Adsorção do verde brilhante utilizando adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais oriundos das empresas do Município de Santo Antônio da Patrulha**. 2016. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Agroindustrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2016. Disponível em: https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/conteudo_digital/000008407.pdf. Acesso em: 21 jul. 2021.

SELLIER, A.; KHASKA, S.; SALLE, C.G.L. Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 426, p. 104 -128, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128104>

SEPEHR, M. N. *et al.* Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. 611-623, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.003>

SERNA, -G. E. A. *et al.* Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. **Science of the total environment**, [s. l.], v. 670, p. 623-632, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.153>

SHAHBEIG, H. *et al.* A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World journal of modelling and simulation**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 243-254, nov. 2013. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=674a7ac7be72d9ed9b2fd3125c0cd07fa604edf0>. Acesso em: 23 jul. 2021.

SILVA, I.H.G. **Adsorção de contaminante herbicida Atrazina por meio de Hidróxido Duplo Lamelar e carvão ativado em coluna de leito fixo**. 2019. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28634>. Acesso em: 23 fev.2022.

SILVA, J. M. **Síntese e caracterização de sílica mesoporosa e estudo de liberação controlada de emodina como substância bioativa**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso do Sul, 2015. Disponível em: <https://silo.tips/download/sintese-e-caracterizaao-de-silica-mesoporosa-e-estudo-de-liberaao-controlada-de#>. Acesso em: 29 jul.2022.

SILVEIRA, M.L.A. *et al.* Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 33, p. 3581-3592, ago.2006. DOI: <https://doi.org/10.1081/CSS-120015907>

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [s. l.], v 46, p. 529-536, dez.2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-89132003000400006>

SILVÉRIO, F. **Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas**. 2009. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: [10.11606/T.59.2009.tde-29062009-165611](https://doi.org/10.11606/T.59.2009.tde-29062009-165611). Acesso em: 10 jul.2022.

SINGH, V.; SUTHAR, S. Occurrence, seasonal variations, and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products in River Ganges at two holy cities of India. **Chemosphere**, [s. l.], v. 268, p. 129-331, abr.2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129331>

SOUZA, C. C.; AQUINO, S. F.; SILVA, S.Q. Ensaio toxicológico aplicado à análise de águas contaminadas por fármacos. **Engenharia sanitária e ambiental**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 217-228, mar. /abr.2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020183632>

SOUZA, M.C.O. *et al.* Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 848, p. 157-774, jul.2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157774>

SOUSA, P.R.M. **Intercalação de Ibuprofeno em hidróxidos duplos lamelares: caracterizações físico-químicas e avaliações biológicas**.2016. Tese (Doutorado em química) Universidade Federal do Pará, Pará, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/8868>. Acesso em: 02 mar. 2022.

STARLING, M.C.V.M.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, p. 17 - 36, jun.2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

STELATO, E. S. *et al.* 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**, [s. l.], n. 39, p. 97-113, mar. 2016. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820160050>

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 74, p.25-48, maio 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>

TEIXEIRA, C. M. J. **produção de compósitos de Hidroxiapatita - Alumina utilizado como sistema para liberação de Ampicilina**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2018. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/43844>. Acesso em: 15 fev.2022.

TERNES, T.A. *et al.* A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Research**, [s. l.], v.38, p. 4075-4084, nov. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.015>

TERNES, T.A. **Rückstände von Arzneimitteln, Diagnostika und Antiseptika in Abwasser, Flüssen und Grundwasser**. 1. ed. [S.l.]: Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.

TODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 141-145, dez. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63287>

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/4332>. Acesso em: 03 maio 2022.

TRAN, H.N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 2671-2682, set. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>

TRAVASSO, R. A. P. **Avaliação do perfil de biomarcadores enzimáticos em *Sardina pilchardus***. 2011. Dissertação (Mestrado em Biologia Aplicada) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/7336>. Acesso em: 29 out. 2021.

UMBUZEIRO, Gisela de Aragão. **Guia de potabilidade para substâncias químicas**. São Paulo: Limiar, 2012. Disponível em: <https://www.abas.org/arquivos/guiapotabilidade.pdf>. Acesso em: 01 maio 2021.

UMWELTBUNDESAMT. **Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer: Ein Risiko?** Wien: ARCEMUmweltbundesamt GmbH, 2003. Disponível em: <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/DP102.pdf>. Acesso em: 01 maio 2021.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Computational Toxicology Research**. 2012. Portal. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 09 mai.2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. Fundação de Apoio à Tecnologia e Ciência. **Projeto do CT – UFSM**. Santa Maria: UFSM, 2018. Disponível em: <https://www.fatecsm.org.br/projeto-do-ct-ufsm-tem-como-foco-a-agua-e-seus-beneficios-cada-vez-maiores-para-a-saude-de-humanos-e-animais/>. Acesso em: 24 jun. 2021.

URASE, T.; KIKUTA. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. **Water Research**, [s. l.], v.39, p. 1289-1300, abr. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.015>

VICENTE, G. H. L. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos Diclofenaco, Nimesulida e Paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos - SP**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.75.2012.tde-17042012-115050>. Acesso em: 25 abr. 2021.

VIEIRA, A. C. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009. Disponível em:

https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3345/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_S%C3%ADnteseCaracteriza%C3%A7%C3%A3oAplica%C3%A7%C3%A3o.pdf. Acesso em: 03 fev. 2021.

YAMAMOTO, N. S. *et al.* Avaliação dos efeitos biológicos do fármaco Losartan em microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* (Crustacea, Cladocera). **Unisanta BioScience**, [s. l.], v. 1, p. 49 - 53, 2012.

Disponível em: <file:///C:/Users/HP1000/Downloads/59-228-1-PB.pdf>. Acesso em: 05 set. 2022.

YU, F.; LI, Y.; HAN, S., MA, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, [s. l.], v. 153, p. 365-385, jun. 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>

YU, J. *et al.* Preparation of twodimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 46, p. 5950–5974, ago. 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CS00318H>

ZENG, S. *et al.* Sand flower layered double hydroxides synthesized by co-precipitation for CO₂ capture: Morphology evolution mechanism, agitation effect and stability. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 140, p. 159-167, jun. 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.015>

ZHANG, Y.-L. *et al.* Sorption of carbamazepine from water by magnetic molecularly imprinted polymers based on chitosan -Fe₃O₄. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 97, p. 809-816, set. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.072>