

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Ercilene Micaela Brito da Silva**

**ARGILAS HIDROFOBIZADAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EMERGENTES**

Belo Horizonte (MG)

2022

**Ercilene Micaela Brito da Silva**

**ARGILAS HIDROFOBIZADAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EMERGENTES**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel em  
Química Tecnológica.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Raquel Vieira  
Mambrini.

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2022

**Ercilene Micaela Brito da Silva**

**ARGILAS HIDROFOBIZADAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EMERGENTES**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em  
Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 22 de novembro de 2022**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Vieira Mambrini  
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ângela de Mello Ferreira  
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira  
(avaliador – CEFET-MG)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser o provedor de mais uma vitória em minha vida, tudo que faço e sou, é em nome Dele. A minha mãe Ercivane e meu pai José Brito, por sempre acreditarem em mim me dando forças e apoio em todos os momentos. A meus irmãos Bartolomeu e Grazielle por toda a admiração e carinho. Ao meu namorado Lucas Neri, por toda paciência, carinho e compreensão.

Agradeço a minha orientadora Raquel Mambrini, por toda trajetória de aprendizado, sempre com paciência, cuidado e dedicação. Agradeço também aos meus amigos, em especial Caroliny Gonzaga, Clara Cardoso, Ana Cristina Barbosa, Tomaz Alves, Alexia Costa e Bruna Nunes por toda a ajuda e apoio concedidos no desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso, vocês foram essenciais.

Agradeço também, ao CEFET-MG, por todas as oportunidades e estrutura concedida para a minha formação. Aos docentes que fizeram parte do meu desenvolvimento acadêmico, em especiais a professora Ângela de Mello e o professor Leonel Teixeira por aceitarem fazer parte da banca avaliadora deste trabalho, e ao professor Cleverson Garcia que além de professor se tornou um amigo.

**LISTA DE ABREVIATURAS**

BA – Bentonita Ativada

CE – Contaminantes Emergentes

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DCF – Diclofenaco de Sódio

DRX – Difração de Raios-X

IV – Espectroscopia na região do Infravermelho

TG – Termogravimetria

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

m/m – Massa por massa

v/v – Volume por volume

**LISTA DE FIGURAS, FOTOGRAFIAS E ESQUEMAS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Número de publicações relacionadas a contaminantes emergentes nos anos de 2010 a 2021. ....                                | 4  |
| Figura 2- Mapa do Brasil e a quantidade de trabalhos realizados sobre a temática de contaminantes emergentes. ....                    | 5  |
| Figura 3 - Estrutura molecular do diclofenaco de sódio. ....  | 7  |
| Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção. ....   | 11 |
| Figura 5 - Tipos de isoterma. ....  | 12 |
| Figura 6 - Estrutura da argila bentonítica " <i>in natura</i> ". ....   | 15 |
| Figura 7 - Estrutura molecular do CTAB. ....  | 17 |
| Figura 8 - Esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida. ....  | 18 |
| Figura 9 - Fluxograma de síntese dos materiais híbridos. ....   | 19 |
| Figura 10 - Fluxograma de análise da cinética de adsorção dos materiais hidrofobizados. ....  | 20 |
| Figura 11 - (a) Curva TG, (b) Ângulo de contato, (c) Espectros de FTIR e (d) DRX para a bentonita ativada e os materiais BAH. ....    | 22 |
| Figura 12 - Cinética de adsorção de DCF (50 ppm) na presença dos materiais BAH (50 mg) e aproximação da região de 10-40 minutos. .... | 25 |
| Figura 13 - Ilustração do processo de adsorção de DCF na região interlamelar da BA. ....  | 26 |
| Figura 14 - Isoterma de Adsorção de DCF na presença dos materiais hidrofobizados. ....  | 27 |
| Figura 15 - Ajustes para a (a) Isoterma de Langmuir e a (b) Isoterma de Freundlich, dos materiais BAH. ....                           | 29 |

**LISTA DE TABELAS E QUADROS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de DCF nos materiais BAH..... | 29 |
|--|----|

## RESUMO

### **BRITO, E. M.; MAMBRINI, R. V. Argilas hidrofobizadas utilizadas na remoção de contaminantes emergentes**

Os chamados contaminantes emergentes (CE) são micropoluentes tóxicos que têm sido detectados nos diferentes compartimentos ambientais. O diclofenaco de sódio (DCF) é um dos anti-inflamatórios mais utilizados e é considerado um contaminante com alta probabilidade de ser lançado em corpos d'água. Assim, tecnologias mais eficientes para a remoção de CE em águas residuais e tratadas, são necessárias, com foco na preparação de materiais que sejam de baixo custo e de fácil obtenção, como as argilas. As argilas do tipo bentonita possuem boa capacidade de adsorção de cátions, porém, são muito hidrofílicas limitando a adsorção de compostos orgânicos, entretanto, podem ser hidrofobizadas. Novos materiais foram sintetizados anteriormente pelo grupo de pesquisa em questão, através da hidrofobização de bentonita ativada (BA) por via úmida com diferentes soluções de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), preparando três novos materiais em concentrações distintas (0,05%, 0,1% e 0,2% m/m), secados em estufa a 60 °C por 24 horas, e nomeados como BAH0,05%; BAH0,1% e BAH0,2%. As análises de TG, FTIR, AC e DRX, foram realizadas e indicaram a inserção do sal quaternário de amônio CTAB em suas lamelas. No presente trabalho foram analisadas a cinética e isoterma de adsorção dos novos materiais para a adsorção de diclofenaco em água. Pela cinética de adsorção observou-se que o material BAH0,1% possui maior velocidade de adsorção, gastando em média 30 minutos, enquanto BAH0,05% e BAH0,2% realizaram adsorção em tempos maiores. Na análise de isoterma de adsorção verificou-se que o material BAH0,1% possui maior capacidade adsortiva de 46 mg g<sup>-1</sup>, enquanto BAH0,05% e BAH0,2% atingiram a saturação em 40 e 30,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A capacidade adsortiva dos materiais demonstra maior eficiência em comparação a resultados da literatura. Os resultados obtidos do teste de isoterma ainda foram ajustados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e o de Freundlich, e adequaram-se mais ao modelo de Freundlich, prevendo a possibilidade de formação de camadas sobrepostas de adsorvato.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argilas hidrofobizadas, bentonita, CTAB, diclofenaco, contaminantes emergentes.



## SÚMARIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>3</b>  |
| 2.1. Objetivo Geral.....   | 3         |
| 2.2. Objetivo Específico.....  | 3         |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....                                | <b>4</b>  |
| 3.1. A problemática.....   | 4         |
| 3.2. Contaminantes Emergentes.....                                   | 6         |
| 3.3. Fármacos .....  | 6         |
| 3.3.1. Diclofenaco de sódio.....                                     | 7         |
| 3.4. Tratamentos convencionais.....                                  | 8         |
| 3.5. Adsorção .....  | 9         |
| 3.5.1. Cinética de Adsorção .....                                    | 10        |
| 3.5.2. Isoterma de Adsorção.....                                     | 11        |
| 3.6. Argilas.....  | 13        |
| 3.6.1. Bentonitas.....   | 13        |
| 3.7. Argilas Hidrofobizadas .....                                    | 15        |
| 3.8. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....                      | 16        |
| <b>4. MÁTERIAIS E METODOS</b> .....                                  | <b>18</b> |
| 4.1. Síntese de Argilas Hidrofobizadas.....                          | 18        |
| 4.2. Aplicação das argilas em adsorção de diclofenaco de sódio ..... | 19        |
| 4.2.1. Cinética de adsorção de diclofenaco de sódio.....             | 19        |
| 4.2.2. Isoterma de adsorção de diclofenaco de sódio .....            | 20        |
| <b>5. RESULTADOS</b> .....   | <b>22</b> |
| 5.1. Aplicação das argilas em adsorção de diclofenaco de sódio ..... | 24        |
| 5.1.1. Cinética de adsorção de diclofenaco de sódio.....             | 24        |
| 5.1.2. Isoterma de adsorção de diclofenaco de sódio .....            | 27        |
| <b>6. CONCLUSÕES</b> .....   | <b>31</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                           | <b>32</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A temática dos contaminantes emergentes se destacou na década passada e vem sendo discutida em diferentes cenários por pesquisadores do mundo todo. Contaminantes Emergentes são centenas de compostos que têm sido encontrados nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água e ar), sendo provindos de origem antrópica (vindos de efluentes domésticos, industriais, hospitalares e oriundos das atividades agrícola e pecuária), ou de ocorrência natural (por exemplo, contidos em diversas espécies de plantas). A retirada dessas substâncias não é possível por meios de tecnologias convencionais de tratamento, e podem vir a tornar-se uma ameaça potencial para a saúde humana, animal e aquática devido à acumulação (YUNLONG et al., 2014; VAN DER AA et al., 2011). Desse modo, novas tecnologias eficazes para a remoção completa desses contaminantes são necessárias.

A adsorção possui grandes vantagens sobre as outras técnicas, pela possibilidade de regeneração dos adsorventes e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes de baixa concentração (RODRIGUES, 2009). Geralmente, os demais tratamentos removem concentrações maiores e deixam uma baixa porcentagem em relação ao inicial. A adsorção consegue remover significativamente o remanescente do tratamento inicial.

Dentro deste contexto, a ideia deste projeto é avaliar novos materiais para serem aplicados em tecnologias mais eficientes para a remoção de contaminantes emergentes em águas residuais. Os principais focos para se alcançar baixos limites de contaminantes emergentes é a preparação de materiais mais eficientes, que sejam de baixo custo e de fácil obtenção para serem utilizados em diferentes rotas de remoção desses contaminantes.

As bentonitas são argilas constituídas em sua maioria por minerais e argilominerais, sendo mais frequente a montmorilonita (ZHOU; KEELING, 2013). Devido a sua estabilidade e baixo custo, as argilas bentoníticas são muito utilizadas como suporte, uma vez que são materiais que não prejudicam o meio ambiente quando descartados, possuem abundância das reservas mundiais e baixo custo (AYARI et al., 2005; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As bentonitas possuem alto caráter hidrofílico *in natura*, porém as propriedades hidrofóbicas podem ser adicionadas por processos de hidrofobização que consistem na adição de sais, geralmente quaternários de amônio, às suspensões aquosas da argila,

para ocorrer a troca dos cátions interlamelares da estrutura, pelo composto utilizado, gerando hidrofobicidade à argila (ALVES, 2013; MAMBRINI et al., 2013). A interação da argila com contaminantes orgânicos geralmente são expandidas com a hidrofobicidade. Assim, gera-se um material com grande potencial de aplicação na retirada de contaminantes em meios aquosos, apolares ou sistemas bifásicos. (NONES et al., 2016; OLIVEIRA, 2015).

Inicialmente as argilas possuem caráter hidrofílico o que prejudica a interação com contaminantes orgânicos, como os fármacos, normalmente de caráter hidrofóbico. A organofilização, ou hidrofobização, parcial das argilas faz com que a hidrofobicidade da argila aumente e assim aumentando a interação com contaminantes orgânicos. Nesse trabalho, a hidrofobização desses compostos foi feita a partir da intercalação de CTAB em bentonita ativada em diferentes concentrações (0,05%; 0,1% e 0,2% m/m).

Para investigar a remoção pela adsorção de contaminantes na água, pode-se utilizar recursos como a análise da cinética de adsorção e da isoterma de adsorção. A cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo e a isoterma de adsorção é o diagrama onde é possível visualizar a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida (NASCIMENTO, 2020).

Deste modo, a proposta deste trabalho é o estudo da adsorção de diclofenaco de sódio em água por argila bentonita hidrofobizada com CTAB.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Estudo da adsorção de diclofenaco de sódio em água utilizando bentonita hidrofobizada com CTAB.

### **2.2. Objetivo Específico**

- Realizar ensaios experimentais para obtenção de cinética de adsorção referentes aos novos materiais para adsorção de diclofenaco de sódio em água.
- Realizar ensaios experimentais para obtenção de isotermas de adsorção referentes aos novos materiais e adsorção de diclofenaco de sódio em água.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1. A problemática

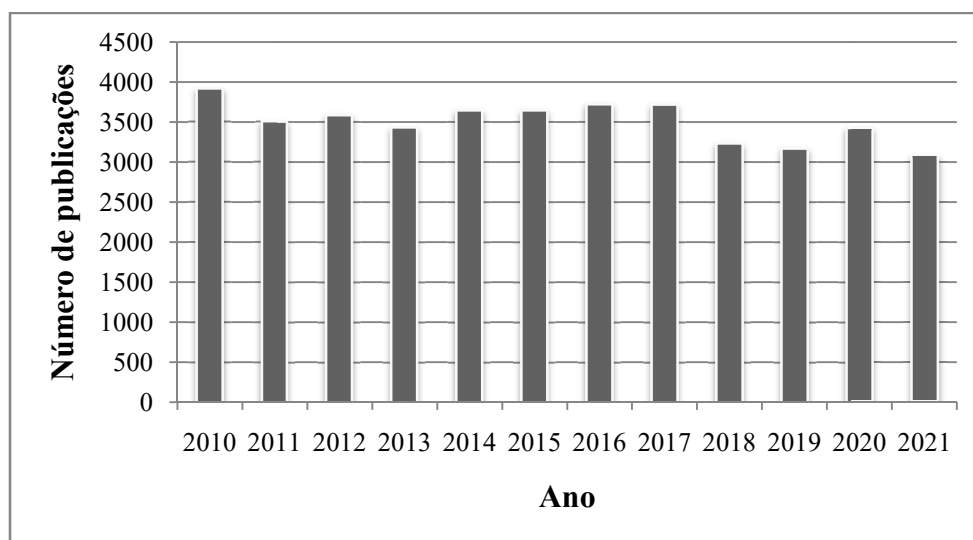
Um fator de preocupação de diversas esferas da sociedade é a qualidade da água. Tal preocupação tem aumentado em função à alta taxa de ocupação urbana, que ocasiona riscos elevados de contaminação de corpos hídricos arredores da urbanização, já que esses corpos contaminados são usufruídos para o abastecimento urbano. Assim, as cidades acabam utilizando uma água não considerada ideal para o uso e consumo humano (SANTANA, 2013).

A comunidade científica tem tido como um dos principais focos, a presença dos denominados contaminantes emergentes, que serão um dos obstáculos que o mundo terá de enfrentar nos próximos anos em seu setor de água e saneamento (SANTANA, 2013).

Dessa forma, foi realizada uma revisão na literatura em revistas indexadas, de acordo com as bases de dados Science Direct e SciELO, utilizando as palavras-chaves: fármacos, contaminantes emergentes e compostos interferentes endócrinos tanto em português quanto em inglês, publicados de 2010 até o ano de 2022.

Nessa pesquisa mostra que nos últimos 11 anos houve mais de 42 mil trabalhos relacionados ao tema em questão. Na Figura 1, está apresentada a quantidade de trabalhos realizados por ano de acordo com as bases de dados consideradas.

Figura 1 - Número de publicações relacionadas a contaminantes emergentes nos anos de 2010 a 2021.

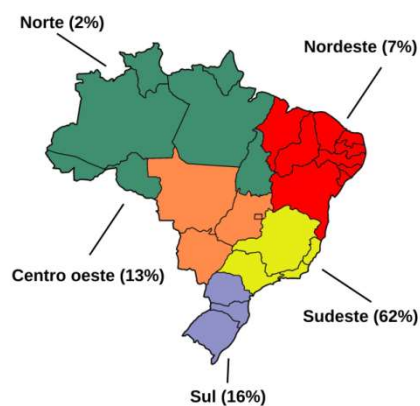


Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para se obter um cenário brasileiro do que tem sido estudado sobre a presença dos contaminantes emergentes nas matrizes aquáticas, uma revisão na literatura em nas bases de dados Science Direct, SciELO e Scopus, foi realizada por Montagner, Vidal e Acayaba (2017), utilizando as palavras-chaves: Brasil, ocorrência, esgoto, água superficial, água subterrânea, água tratada, água envasada, cafeína, fármacos, hormônios, drogas, contaminantes emergentes, compostos interferentes endócrinos e pesticidas, tanto em português quanto em inglês, publicados até o ano de 2016. Dentro destes critérios, foram considerados nesta revisão 58 artigos publicados (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Em uma visão geográfica para essa pesquisa sobre o panorama dos contaminantes emergentes no Brasil, foram achados por Montagner, Vidal e Acayaba (2017), dados de ocorrência de distintas classes de compostos em diferentes matrizes ambientais em 11 dos 26 estados brasileiros e no Distrito Federal. Na Figura 2 estão apresentadas as regiões e a quantidade de trabalhos realizados. A região sudeste é a que exibe o maior número de estudos considerando todas as matrizes com 62% dos trabalhos publicados, seguida pelas regiões sul com 16%, centro oeste com 13%, nordeste com 7% e norte com 2%. É possível notar que o destaque dessas pesquisas está nas regiões mais urbanizadas e com alto índice de industrialização, ou seja, um dos cenários mais críticos quando se considera os impactos da atividade antrópica ao ambiente e, como consequência, a contaminação pelos compostos emergentes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Figura 2- Mapa do Brasil e a quantidade de trabalhos realizados sobre a temática de contaminantes emergentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### **3.2. Contaminantes Emergentes**

Os chamados contaminantes emergentes são micropoluentes tóxicos não regulamentados, cuja presença pode apresentar algum risco ao ecossistema. Tratam-se de centenas de compostos que têm sido detectados nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água e ar), sendo eles tanto de origem antrópica (presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária), quanto de ocorrência natural (presentes em diferentes espécies de plantas, por exemplo) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Esses contaminantes não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco estão inseridos em normativas e legislações de controle ambiental. O termo “emergente” se refere à preocupação que estas substâncias têm trazido à luz dos novos conhecimentos adquiridos sobre seus impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental. Ou seja, engloba tanto substâncias que já vêm sendo utilizadas há tempos, como também novas substâncias decorrentes dos avanços tecnológicos (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011).

O termo “contaminantes emergentes” é provindo da denominação para compostos como os fármacos, que quando em quantidades muito pequenas causam danos à saúde, mas não provocam alterações no sistema endócrino (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011).

Dessa forma, estudar a presença desses compostos em águas é extremamente importante, tal como sua resistência ao tratamento de efluentes. Assim, pesquisadores do mundo todo, a partir da década de 90 no século anterior, buscam estudar poluentes ambientais como fármacos (BUSETTI et al., 2009). Assim sendo, observou-se aumento gradativo da presença de fármacos em águas providas de estações de tratamento de efluentes urbanos e industriais (BUSETTI et al., 2009).

### **3.3. Fármacos**

Fármacos, segundo definição oficial dada pela portaria ministerial nº 3.916/MS/GM, de 30 de outubro de 1998, é a substância química que é o princípio ativo do medicamento (BRASIL, 1998).

Já conforme a lei 5991, de 17 de dezembro de 1973, medicamento é produto farmacêutico, tecnicamente obtido ou elaborado, com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico (BRASIL, 1973).

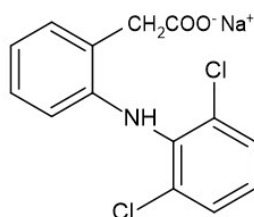
Conforme a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), medicamentos são produtos especiais feitos com o intuito de diagnosticar, prevenir, curar doenças ou aliviar seus sintomas, sendo que a ação do medicamento é devido a uma ou mais substâncias ativas com características terapêuticas, que podem ser denominadas como princípios ativos, drogas ou fármacos. Os medicamentos seguem a normas rígidas para poderem ser utilizados, desde a sua pesquisa e desenvolvimento, até a sua produção e comercialização (ANVISA, 2010).

Contudo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) não possui diferenciação entre fármaco e medicamento, pois considera medicamento qualquer substância presente em produto farmacêutico com finalidade de modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos em benefício da pessoa a que rege, e produto farmacêutico como formula farmacêutica que contém um ou mais medicamentos acrescido ao processo de fabricação (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1988).

### 3.3.1. Diclofenaco de sódio

O diclofenaco apresenta a fórmula molecular  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  e é derivado do ácido fenilacético, sendo utilizado principalmente na forma de sal potássico e sódico (COLAÇO, 2013). É um dos anti-inflamatórios não esteroides mais utilizados para alívio de dor e inflamação, principalmente em casos específicos como artrite reumatoide, osteoartrites, tendinites e dor pós-operatória (GOODMAN e GILMAN, 2006).

Figura 3 - Estrutura molecular do diclofenaco de sódio.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Por não precisar de prescrição médica esse tipo de medicamento é extensivamente utilizado, havendo uma estimativa anual de consumo de centenas de toneladas em países desenvolvidos. Esse consumo elevado contribui com o aumento da probabilidade desse fármaco ser lançado em corpos d'água receptores potencialmente utilizados para o abastecimento público (ZIYLAN; INCE, 2011).

### **3.4. Tratamentos convencionais**

As tecnologias de tratamento das águas de abastecimento compreendem processos que objetivam a remoção de substâncias prejudiciais à saúde humana das águas naturais. Os tratamentos convencionais de potabilização, para a remoção de microcontaminantes de águas contaminadas são os processos de adsorção com carvão ativado pulverizado e carvão ativado granular, processos oxidativos avançados e filtração por membrana (CARTAXO et al., 2020).

O carvão ativado em pó ou granulado é um adsorvente eficaz para o tratamento de compostos orgânicos persistentes, que possui a vantagem do seu fornecimento contínuo, podendo ser usado ocasionalmente, quando há risco de micropoluentes orgânicos presentes em concentrações elevadas (AKTAS; ÇEÇEN, 2007).

Os processos oxidativos avançados são uma das alternativas mais eficazes para a degradação de substratos de relevância ambiental. Eles são baseados na geração do radical hidroxila que tem alto poder oxidante e podem degradar vários compostos poluentes, em pouco tempo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A utilização de processos de filtração, com membranas filtrantes tem sido observada como uma opção promissora para a remoção de micropoluentes orgânicos em água (NGHIEM et al., 2004). Essa remoção ocorre através de uma combinação de processos, dos quais adsorção, exclusão por tamanho e repulsão de cargas são os mais importantes (BOLONG et al., 2009). As membranas de osmose reversa e nanofiltração são muito estudadas para remoção de contaminantes em água.

Artigos que descrevem a presença de micropoluentes em matrizes aquosas em níveis de concentração de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  têm sido publicados pela comunidade científica. Um estudo realizado por Silva (2016) e colaboradores, teve como foco o objetivo de avaliar a existência de contaminantes emergentes em resíduos sanitário bruto e tratado e definir a quantidade por cromatografia líquida e espectrometria de

massas. Os resultados desse estudo em questão demonstraram a falta de eficiência do tratamento convencional de águas residuais nos quesitos de degradação de contaminantes emergentes, o que evidencia a relevância de novas tecnologias de tratamento (SILVA; SILVA; FERREIRA, 2016).

Outro estudo foi realizado por Machado (2022), onde foi analisada a ocorrência, a distribuição espaço temporal e a remoção de contaminantes emergentes em uma Estação Produtora de Água de Reuso – EPAR Capivari II (Campinas-SP) equipada com um biorreator acoplado a filtração por membrana (MBR). Os compostos em questão foram determinados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (UPLC-MS/MS) e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Os compostos estudados foram encontrados em todas as amostras de esgoto bruto, e ao comparar a água de reuso produzida pela EPAR e a água dos mananciais, foi averiguada a necessidade de utilização de tratamentos complementares para a remoção de contaminantes emergentes quando o uso dessa água demandar um padrão de qualidade mais restritivo em relação à presença desses compostos (MACHADO, 2022).

### **3.5. Adsorção**

A adsorção é um processo de transferência de massa, que estuda a habilidade de alguns sólidos de separar alguns componentes de fluidos através da concentração na sua superfície de substâncias existentes em líquidos ou gases (NASCIMENTO et al., 2020). Quanto maior a superfície por unidade de massa sólida, mais componentes são adsorvidos. Assim, na maioria das vezes os adsorventes são sólidos porosos. A espécie que se acumula na superfície do material é chamada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida onde o adsorvato se concentra é denominada adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos quanto à natureza: adsorção física e adsorção química. A adsorção física ocorre através de ligações do adsorvato à superfície do adsorvente e envolve uma interação fraca devido às forças de Van Der Waals, que são análogas às forças de coesão molecular. A fisissorção é dita não específica por ocorrer em toda a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020). Já a quimissorção ocorre por ligações químicas bem mais fortes do que a fisissorção, devido ao fato de serem novas ligações resultantes da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. A adsorção

química é extremamente específica e nem todas as superfícies sólidas têm sítios ativos que possibilitam adsorver quimicamente o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020).

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada nos processos de tratamento de águas e efluentes industriais, e entender a cinética deste fenômeno é de extrema importância para ter informações sobre os mecanismos que acontecem durante a transferência de massa e classificar o desempenho de certo adsorvente. Diversos modelos matemáticos foram criados para descrever os processos que ocorrem na adsorção, contudo, esses modelos são muito empregados para descrever os dados cinéticos de forma inadequada, tal fato se dá devido às condições de contorno e/ou iniciais dos modelos que não são apropriados para o processo que está sendo analisado (SILVA, 2020).

Os modelos baseados na transferência de massa são embasados no transporte de massa difusivo intrapartícula e/ou no transporte de massa convectivo do seio do fluido para a superfície da partícula, e a cinética de adsorção nesses modelos é considerada instantânea. Os modelos fenomenológicos são segmentados em dois grupos: estrutura da partícula é homogênea e a partícula como um meio poroso heterogêneo (SILVA, 2020).

O modelo de difusão superficial homogêneo (HSDM, do inglês *Homogeneous Surface Diffusion Model*) descreve a transferência de massa no filme fluido externo à partícula, através do equilíbrio de adsorção na superfície externa da partícula e que a transferência de massa interna é por causa da difusão no meio sólido (ou na superfície interna do sólido) e que a resistência à difusão na fase fluida dos poros é desconsiderada (AHMED; YOUNG; BRYSON, 1992; IGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019).

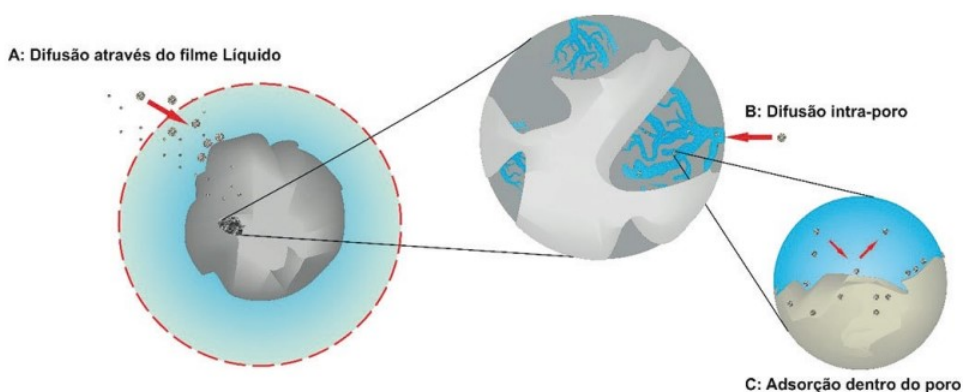
Já um modelo para materiais heterogêneos porosos equivale em levar em consideração a transferência de massa intrapartícula na fase fluida no interior dos poros (PVDM, do inglês *Pore Volume Diffusion Model*) ou ponderar a difusão superficial simultaneamente (PVSDM, do inglês *Pore Volume and Surface Diffusion Model*) (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985; SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017).

### 3.5.1. Cinética de Adsorção

Cinética de adsorção é apresentada como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, compreendendo a transferência de massa de um ou mais

compostos contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, de onde migrarão através dos macroporos até as partes mais interiores dessa partícula (VIDAL et al., 2014; SARMA et al., 2019; FRANÇA, 2016; DOS SANTOS, 2019). Inicialmente, a cinética de adsorção pode ser administrada por diferentes processos, como a transferência de massa externa, a difusão no poro e a difusão na superfície (INGLEZAKIS et al., 2019). A Figura 4 mostra as etapas descritas acima.

Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., 2020.

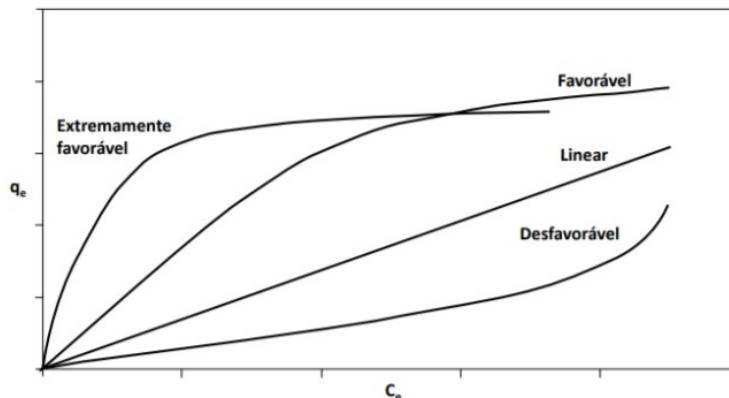
### 3.5.2. Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção são diagramas que indicam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma temperatura estabelecida. Os gráficos gerados podem ser de variados formatos, proporcionando informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (Nascimento et al., 2020).

Analisando os vários formatos de isotermas, obtêm-se informações muito significativas sobre o processo de adsorção. A isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável mostra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma irreversível aponta que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida enquanto a isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente

(MOREIRA, 2008; SOUSA NETO, 2012; DOS SANTOS, 2019). A Figura 5 demonstra os tipos de isoterma.

Figura 5 - Tipos de isoterma.



Fonte: Pimentel, 2018.

Os dois modelos principais de isotermas utilizados para descrever os processos de adsorção, são: o modelo de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo de Langmuir pressupõe a ocorrência de uma monocamada de adsorção, uma vez que todos os sítios de ligação possuem a mesma energia e são um número finito. Além disso, supõe que a quantidade adsorvida pode atingir um valor fixo quando a formação da monocamada estiver concluída. A Equação 1 descreve a equação de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

Onde:

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(Equação 1)

- $Q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em ( $\text{mg g}^{-1}$ );
- $Q_{m\acute{a}x}$ : constante de capacidade máxima de adsorção, expressa em ( $\text{mg g}^{-1}$ );
- $K_L$ : constante de energia de adsorção, expressa em ( $\text{L mg}^{-1}$ );
- $C_e$ : concentração do íon em equilíbrio, expressa em ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Já o modelo de Freundlich descreve uma adsorção multicamada por causa da interação entre moléculas adsorvidas em superfícies heterogêneas. Para Freundlich, os

sítios de adsorção têm energias distintas e a quantidade adsorvida nunca atinge um valor máximo. A Equação 2 descreve a equação de Freundlich (FREUNDLICH, 1906):

Onde:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

(Equação 2)

- $Q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa em ( $\text{mg g}^{-1}$ );
- $K_F$ : capacidade de adsorção, expressa em ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ );
- $C_e$ : concentração do adsorvato em equilíbrio, expressa em ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os parâmetros empíricos  $K_F$  e  $1/n$  de Freundlich seguem vários fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade de adsorção. O expoente  $1/n$  indica se a isoterma é favorável ou não. Valores de  $1/n$  entre  $0,1 < 1/n < 1$  sugerem condições de sorção favorável. O processo será mais favorável quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ .

### 3.6. Argilas

A argila é um material natural, terroso, de fina granulação que quando umedecido com água expõe plasticidade, e quimicamente, são materiais de reforços formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais (OLIVEIRA et al., 2016).

O tipo de argila com maior ênfase atualmente são as esmectitas. O motivo da grande relevância das esmectitas é o fato de ser um material composto por um, ou mais, argilominerais e alguns minerais acessórios que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita, volconsoíta e caulinita (SILVA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016).

#### 3.6.1. Bentonitas

Bentonita pode ser descrita como uma rocha composta essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado através da desvitrificação e alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, geralmente uma cinza vulcânica em ambientes alcalinos de pouca circulação de água. O termo bentonita

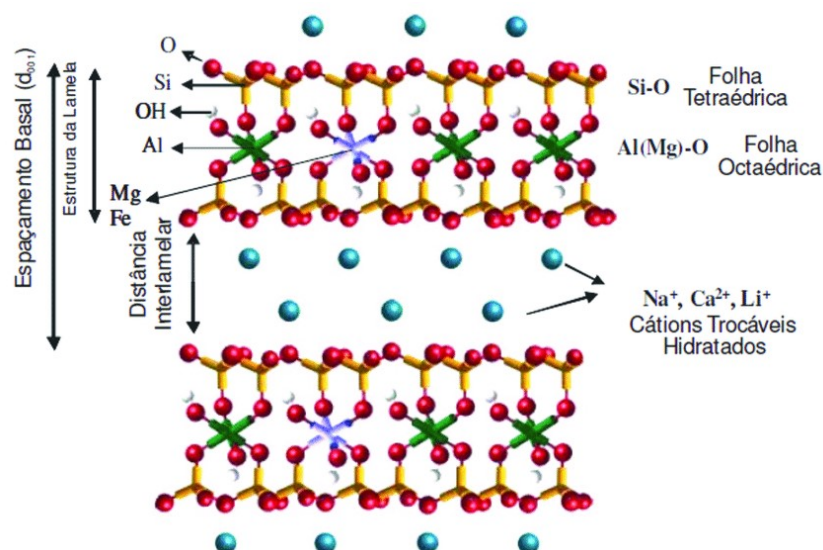
também é usado para denominar um produto com alto teor de esmectita (SILVA; FERREIRA, 2008).

Montmorilonita ou esmectita é o nome dado à argila encontrada em Montmorillon, cidade na região de Poitou na França, esse tipo de argila possui alto teor de argilomineral montmorilonita. A montmorilonita é o argilomineral de maior concentração entre as esmectitas, com fórmula química geral  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . As montmorilonitas dispõem de partículas em forma de placas ou lâminas de tamanhos entre 2  $\mu m$  a 0,1  $\mu m$ , com a média de aproximadamente 0,5  $\mu m$ , estão contidas no grupo dos filossilicatos 2:1, onde as placas são compostas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são ligadas por átomos de oxigênio (SANTOS, 1989; BHARADWAJ, 2001; UTRACKI, 2004).

As lamelas da montmorilonita possuem perfil irregular, sendo extremamente finas com predisposição a se juntarem na secagem, além da habilidade de delaminação quando em contato com a água. A espessura chega até 1 nm, o diâmetro é cerca de 100 nm, e as dimensões laterais variam de 30 nm a várias micra, o que conseqüentemente leva a uma elevada razão de aspecto, atingindo até 1000. Forças polares relativamente fracas e forças de Van Der Waals administram o empilhamento dessas placas. Entre as placas há lacunas chamadas de espaçamento interlamelar, onde se localiza cátions trocáveis como  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ , estes, estáticos eletrostaticamente e com a finalidade de compensar cargas negativas provindas de substituições isomórficas que acontecem no reticulado, tais como,  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  por  $Li^+$ . Na montmorilonita aproximadamente 80% dos cátions trocáveis estão presentes no espaçamento interlamelar e 20% estão nas superfícies laterais (SANTOS, 1989; MERINSKA, 2002; ALEXANDRE, 2000).

A bentonita pode ser de dois tipos: cálcica ou sódica, e pode expandir várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, gerando géis tixotrópicos. Estruturalmente, os argilominerais da bentonita são formados de unidades empilhadas que compreendem camadas de íons coordenados octaedralmente entre duas camadas de íons coordenados tetraedralmente (LUZ; OLIVEIRA, 2005). A Figura 6 ilustra uma estrutura em camadas da argila bentonítica "*in natura*" (montmorilonita).

Figura 6 - Estrutura da argila bentonítica "in natura".



Fonte: Garnica et. al., (2018).

Em razão da estabilidade característica, alta área específica, alta capacidade de troca catiônica, fortes afinidades adsorptivas, baixo custo e alta disponibilidade, a bentonita pode ser utilizada como suportes catalíticos e adsorventes de contaminantes ambientais (MAMBRINI et al., 2013; WANG et al., 2017).

### 3.7. Argilas Hidrofobizadas

As argilas hidrofobizadas, são organoargilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é uma maneira de gerar conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (PAIVA et al. 2008).

As organoargilas são facilmente expansíveis em diversos solventes orgânicos, devido ao seu caráter hidrofóbico, o que faz da argila um ótimo adsorvente seletivo a sistemas orgânicos, presentes principalmente em efluentes industriais (SILVA et al., 2006)

A síntese de organoargilas pode ser feita por processos, como: i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte, ii) construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte, iii) imobilização do grupo com a



funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente e iv) síntese direta formando um produto final (AIROLDI; FONSECA, 2003).

Um dos processos mais utilizados é através de um agente orgânico modificador incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura (AIROLDI; FONSECA, 2003). Os sais quaternários de amônio são muito utilizados para a hidrofobização de argilominerais. A efetiva intercalação desses sais entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios-X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar basal d001, que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm (MENEZES et al., 2008).

A tensão superficial das bentonitas é reduzida devido aos cátions das moléculas do sal, melhorando seu caráter molhante com materiais diversos (MOTAWIE et al., 2014). O sal quaternário utilizado, a quantidade adicionada e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir grande parte das propriedades finais desses materiais (MONTEIRO, 2017).

### **3.8. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)**

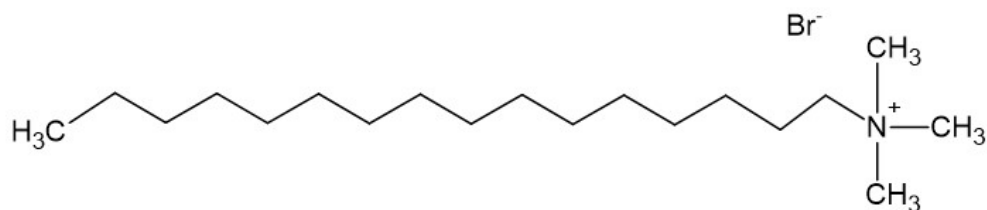
O brometo cetiltrimetil amônio (CTAB) é um surfactante catiônico classificado como um tensoativo quaternário de amônio que forma micelas em soluções aquosas (GONÇALVES, 2006).

Com diversas utilidades nas indústrias químicas, os surfactantes são produtos, que estão em vários segmentos, como em óleo de motor usados nos automóveis, em produtos farmacêuticos, em produtos de limpeza e processo de refino de petróleo. Na última década houve um grande crescimento na aplicação de surfactantes nas áreas de tecnologia, impressão eletrônica, gravação magnética, microeletrônica, biotecnologia e pesquisa (ROSEN et al., 2001).

Um surfactante é um composto orgânico que possui na mesma molécula dois grupos estruturais diferentes, um grupo polar (hidrofílico) e o outro apolar (hidrofóbico). Os surfactantes são considerados aniônicos, catiônicos ou não iônicos, de acordo com a ionização do seu grupo polar. Os grupos hidrofílicos em surfactantes catiônicos tornam-se carregados negativamente em solução aquosa como, por exemplo,

o brometo de cetiltrimetil amônio (CROSS, 1997). A Figura 7 mostra a estrutura do CTAB onde observa-se a presença de um grupo polar e outro apolar.

Figura 7 - Estrutura molecular do CTAB.

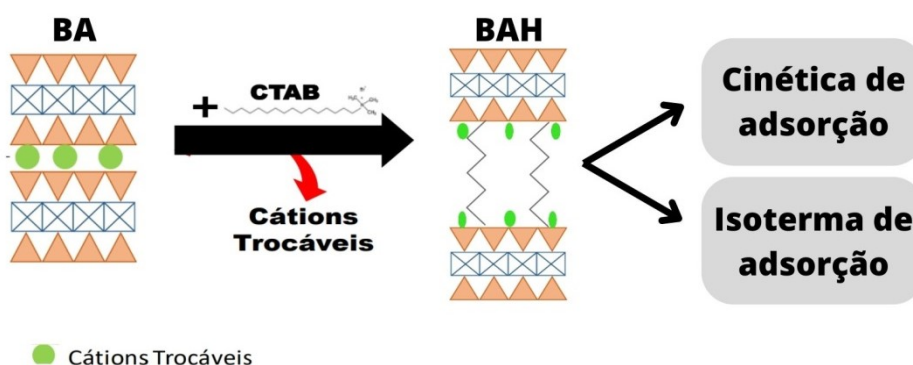


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4. MÁTERIAIS E METODOS

O presente estudo realizou a aplicação dos novos materiais gerados a partir de BA hidrofobizada com CTAB nas concentrações de 0,05%; 0,1% e 0,2% m/m, em testes de remoção de diclofenaco de sódio em água por meio da análise de cinética e isoterma de adsorção. A Figura 8 apresenta o esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida. Os materiais utilizados foram preparados e caracterizados previamente pelo nosso grupo de pesquisa e nesse trabalho será apresentada a aplicação inédita desses materiais em remoção de contaminantes emergentes, sendo o diclofenaco de sódio o fármaco usado como contaminante modelo.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da metodologia desenvolvida.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2017).

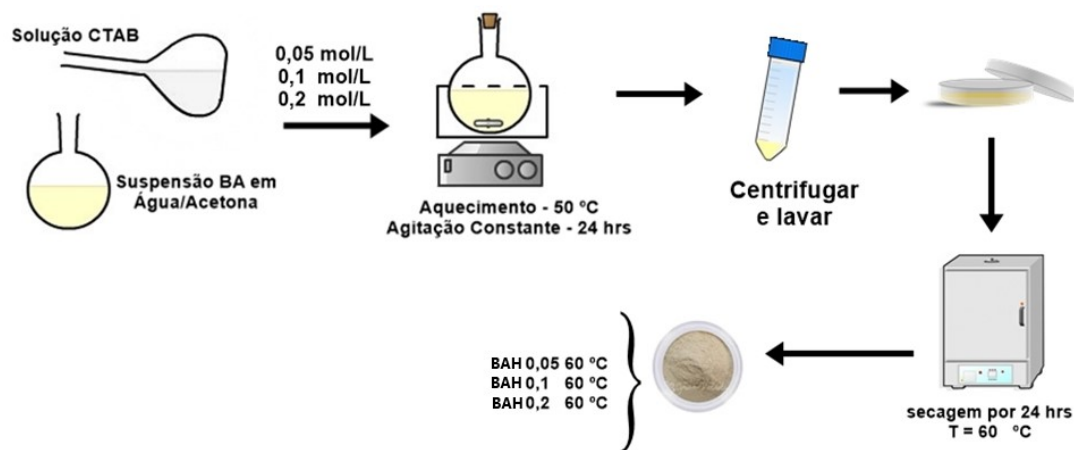
##### 4.1. Síntese de Argilas Hidrofobizadas

A argila utilizada nesse estudo foi a bentonita comercial (Volclay), ativada anteriormente pelo grupo de pesquisa e designada por BA. Inicialmente a bentonita foi impregnada, por via úmida, com uma solução do surfactante CTAB em diferentes concentrações (0,05; 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>) para o estudo da influência da quantidade de CTAB em relação à hidrofobização da superfície da argila.

Para o processo de impregnação por via úmida, preparou-se 50 mL de solução de CTAB (nas concentrações determinadas) e adicionou-se lentamente a uma suspensão de argila contendo 3,0 gramas de BA em 100 mL de solução água/acetona (2:1 v/v), sob agitação constante. O sistema foi levado a aquecimento em uma temperatura aproximada de 50 °C por 24 horas.

Após o processo de impregnação, os materiais foram centrifugados com a finalidade de obter a parte sólida, lavados três vezes com água destilada e uma vez com álcool etílico e submetidos à calcinação a 60 °C por 24 horas. Os materiais secos foram macerados, nomeados de acordo com a concentração de CTAB e foram armazenados para posteriores testes de caracterização e aplicação. A Figura 9 apresenta o fluxograma de síntese dos materiais.

Figura 9 - Fluxograma de síntese dos materiais híbridos.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2017).

A bentonita ativada e os materiais sintetizados (BAH) foram caracterizados por Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho, Ângulo de Contato e Difração de Raios.

## 4.2. Aplicação das argilas em adsorção de diclofenaco de sódio

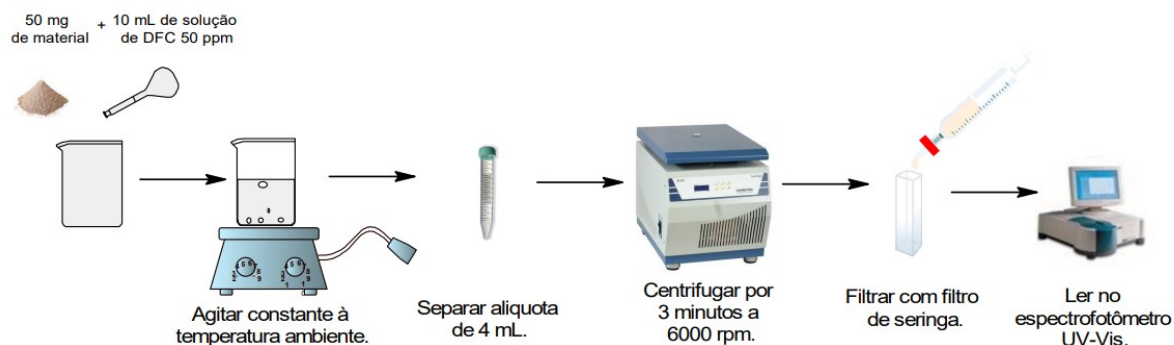
Os materiais preparados previamente, bem como os precursores, foram submetidos a testes de análises de adsorção para investigar a remoção de diclofenaco de sódio em água.

### 4.2.1. Cinética de adsorção de diclofenaco de sódio

Em triplicata, foram colocados 50 mg dos materiais BAH em contato com 10 mL de solução de diclofenaco (50 ppm), em béqueres de 50 mL, sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético. A cinética de adsorção foi realizada com a retirada de alíquotas de, aproximadamente, 4 mL nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Essas alíquotas foram centrifugadas por 3 minutos, filtradas com filtro de seringa (0,22 µm) e transferidas para uma cubeta de quartzo e analisadas por

espectrofotometria na região do ultravioleta e visível com o equipamento de UV-Vis da Varian (Cary 50 Bio). A adsorção das soluções foi determinada a partir das curvas analíticas e dos picos de adsorção máxima que foram em aproximadamente 275 nm. A Figura 10 apresenta o esquema de análise para os três materiais.

Figura 10 - Fluxograma de análise da cinética de adsorção dos materiais hidrofobizados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.2. Isoterma de adsorção de diclofenaco de sódio

Para a obtenção da isoterma de adsorção do diclofenaco de sódio, em béqueres, foram colocados 50 mg de BAH em contato com 10,0 mL de solução de diclofenaco nas concentrações de 25, 50, 100, 200 e 300 ppm com agitação, durante 3 h. Essas soluções foram preparadas a partir da diluição de volumes apropriados da solução mãe de DCF. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Após transcorrido o tempo total, alíquotas de, aproximadamente, 4 mL das soluções foram colocadas em tubos falcon, centrifugadas por 6 min, filtradas com filtro de seringa e transferidas para cubetas de quartzo para análise no equipamento de UV-Vis da Varian (Cary 50 Bio). A quantidade máxima adsorvida é determinada a partir da Equação 3 utilizando a concentração inicial, a massa, o volume e a concentração em equilíbrio obtida no aparelho de UV-Vis da Varian (Cary 50 Bio).

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m$$

(Equação 3.)

Em que:

$Q_e$  = quantidade máxima adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_0$  = concentração inicial

$C_e$  = concentração em equilíbrio

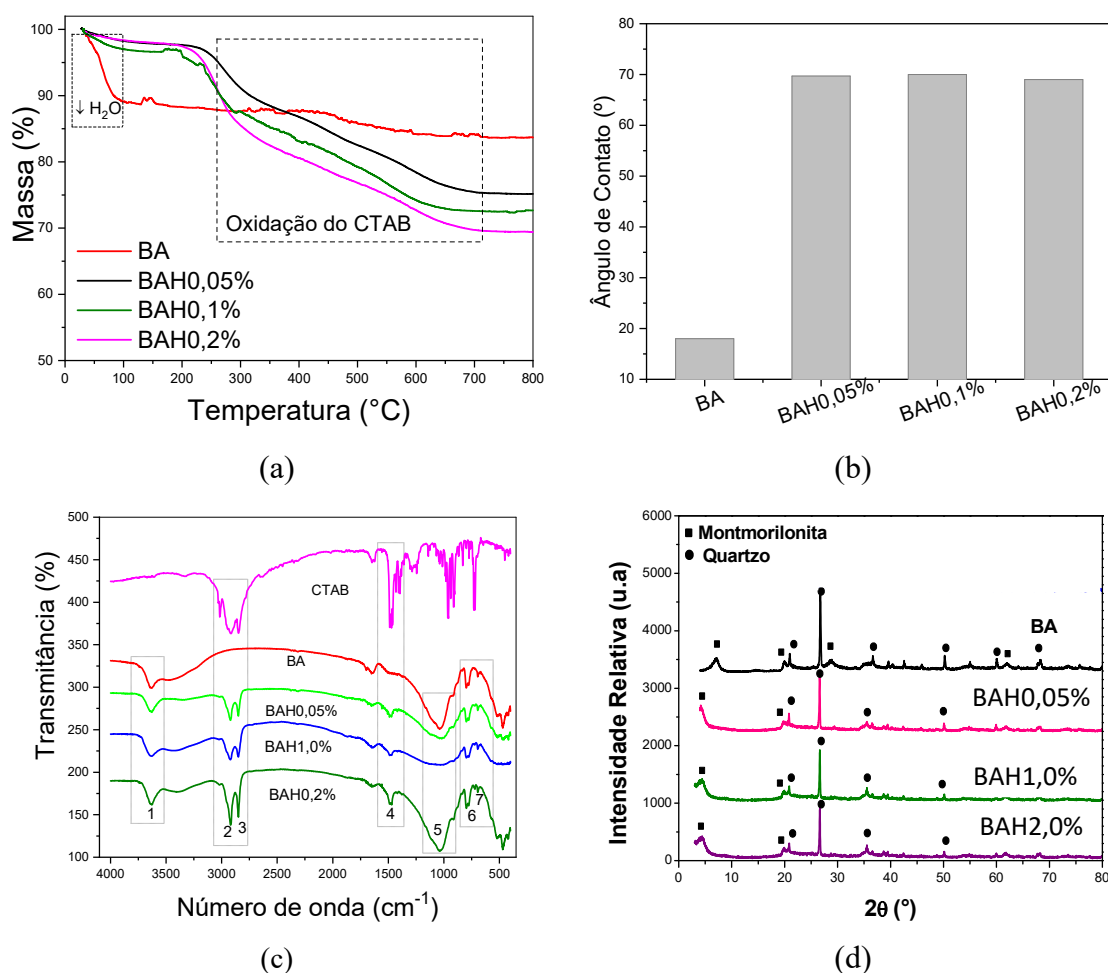
$V$  = volume de solução de DCF (0,010 L)

$m$  = massa de material utilizado (0,050 g)

## 5. RESULTADOS

Em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa, foi sintetizada uma série de materiais baseados em bentonita hidrofobizadas por CTAB (BAH), em diferentes concentrações (0,05%; 0,1% e 0,2% m/m). Os materiais foram preparados, caracterizados e aplicados em remoção de contaminantes ambientais, como contaminantes têxteis e compostos nitrogenados do petróleo. Caracterizações por Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Ângulo de Contato (AC) e Difração de Raios X (DRX) foram realizadas. A Figura 11 indica algumas dessas técnicas utilizadas.

Figura 11 - (a) Curva TG, (b) Ângulo de contato, (c) Espectros de FTIR e (d) DRX para a bentonita ativada e os materiais BAH.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2017).

As curvas TGs (Figura 11 (a)) dos materiais apresentam uma primeira perda de massa em temperatura até 100 °C, relacionada à perda de água adsorvida nos materiais. Observa-se que os materiais hidrofobizados apresentam uma perda de água inferior a

saída de água da bentonita, já indicado uma possível hidrofobização. Após impregnação, observa-se nos materiais hidrofobizados uma perda de massa referente ao CTAB em aproximadamente 250 °C. O material que contém menor quantidade de CTAB (BAH0,05%) obteve a menor perda de massa perante os materiais de massa intermediária e de maior massa, BAH0,1% e BAH0,2%, respectivamente, como era de se esperar.

Medidas de ângulo de contato (Figura 11 (b)) mostraram que a bentonita tem ângulo de contato próximo a 20° evidenciando sua característica hidrofílica, enquanto os ângulos para a BAH0,05%; BAH0,1% e BAH0,2% foram de 69,6°, 70,3° e 69,0°, respectivamente. Os valores encontrados mostraram que os materiais sintetizados possuem maior característica hidrofóbica, e, neste caso, a quantidade de CTAB não diferenciou significativamente no grau de hidrofobicidade dos materiais entre si, uma vez que todos os ângulos foram próximos a 70°.

Os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados (Figura 11 (c)), apresentam bandas características dos constituintes da argila e da presença do CTAB. A presença do surfactante não pode ser quantificada uma vez que os valores de massa utilizados para realizar a análise não foram iguais, mas pode-se verificar que algumas bandas características do CTAB aparecem nos espectros de todos os materiais sintetizados, comprovando, portanto, a impregnação na argila. As bandas observadas na região de 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  (banda 1) correspondem ao estiramento de ligações O-H (grupo hidroxila) presente na estrutura da argila. As bandas verificadas em torno de 1040  $\text{cm}^{-1}$  (banda 5) são de estiramento de ligações Si-O e as de 790 e 690  $\text{cm}^{-1}$  (bandas 6 e 7), devido aos estiramentos das ligações Al(Mg)-O- e Al(Mg)-O-Si, respectivamente, correspondentes à estrutura cristalina da montmorilonita. As bandas em, aproximadamente, 2900 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  (bandas 2 e 3) são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-CH<sub>2</sub>, respectivamente, pertencentes à cadeia carbônica do CTAB, além de bandas dos observadas na faixa de 1470  $\text{cm}^{-1}$ , pertencentes à deformação angular assimétrica das ligações N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> (banda 4).

Através da técnica de DRX (Figura 11 (d)) foi possível identificar na bentonita ativada (BA) utilizada, a presença de picos característicos de montmorolinita, silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado de fórmula  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ . Observou-se que após a impregnação e



calcinação com CTAB os picos característicos de bentonita se mantêm. A inserção de moléculas no espaço interlamelar da estrutura montmorilonita, argilomineral predominante na argila bentonita, altera a distância interplanar basal das lamelas, sendo evidenciado em padrões de difração de RaiosX pelo deslocamento do pico referente ao plano 001 da montmorilonita, que aparece normalmente em torno de  $7^\circ$  (PAIVA et. al., 2008; ELMASHAD, 2017). Após a impregnação com CTAB foi possível observar o deslocamento do pico correspondente à distância basal (d001) em  $7^\circ$  para em média  $4^\circ$ . Esse deslocamento indica que a distância interplanar basal da argila nos materiais BARH foi aumentada com a inserção do CTAB na região interlamelar da montmorilonita (PAIVA et. al., 2008; ELMASHAD, 2017).

Com base na pesquisa anterior e nos dados apresentados, foram utilizados esses materiais a fim de investigar a remoção de diclofenaco de sódio em água através da adsorção.

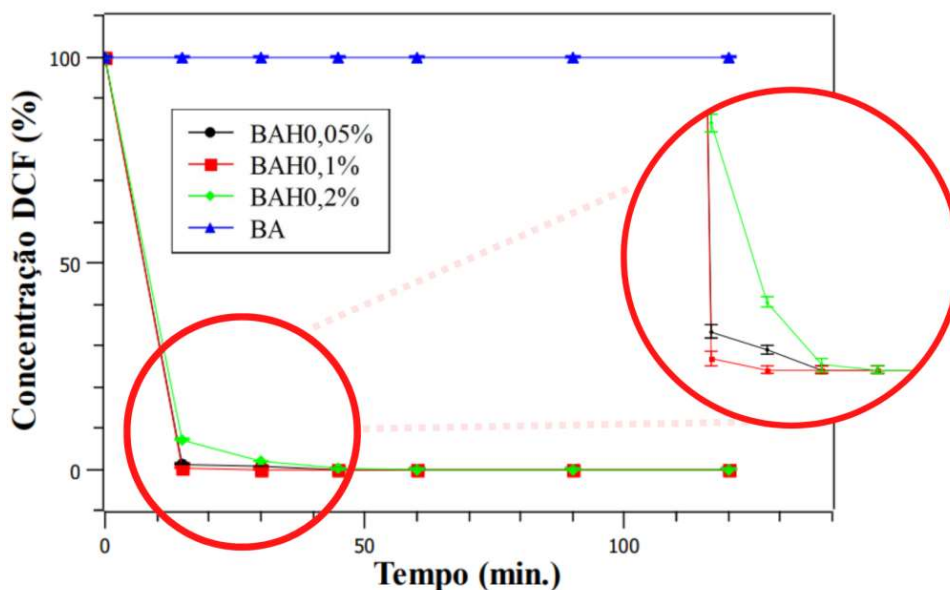
### **5.1. Aplicação das argilas em adsorção de diclofenaco de sódio**

Os materiais foram analisados em testes de cinética de adsorção e isoterma de adsorção, com o objetivo de quantificar a eficiência da remoção de diclofenaco de sódio por adsorção.

#### **5.1.1. Cinética de adsorção de diclofenaco de sódio**

Os testes para a cinética de adsorção de diclofenaco de sódio na presença da BAH foram realizados, com soluções de DCF (50 ppm). A cinética de adsorção foi realizada com a retirada de alíquotas de, aproximadamente, 4,0 mL nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Os resultados estão representados na Figura 12.

Figura 12 - Cinética de adsorção de DCF (50 ppm) na presença dos materiais BAH (50 mg) e aproximação da região de 10-40 minutos.

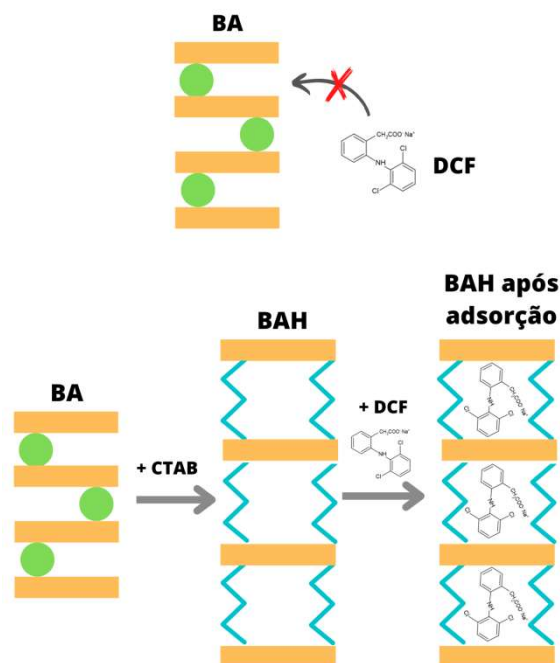


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se no gráfico representado na Figura 12, que todos os materiais hidrofobizados adsorveram 100% do fármaco, sendo que após 15 minutos, a concentração de DCF reduziu eficientemente, em mais de 90% da concentração inicial e continuou reduzindo até adsorção completa de DCF.

Os materiais hidrofobizados possuem maior percentual de remoção que a BA como demonstrado no gráfico, devido à presença do surfactante na região interlamelar da BA que aumenta a interação dos materiais desenvolvidos com o contaminante, facilitando sua remoção. Esse fato é explicado devido ao processo de adsorção ser favorecido por interações de Van Der Waals do DCF com o surfactante CTAB, inserido nas lamelas da argila bentonita. A Figura 13 ilustra o processo de adsorção do contaminante na região interlamelar da BA.

Figura 13 - Ilustração do processo de adsorção de DCF na região interlamelar da BA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os materiais BAH0,05%, BAH0,1% E BAH0,2% realizaram a adsorção completa de DCF nos tempos 45, 30 e 60 minutos, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que o material BAH0,1% removeu o contaminante em questão mais rapidamente, possuindo possivelmente maior velocidade de adsorção. Estudos cinéticos devem ser feitos para que essa observação seja comprovada.

Pelas medidas de ângulo de contato realizadas anteriormente, foi possível concluir que os materiais sintetizados possuem características hidrofóbicas, pois os ângulos resultantes foram todos próximos de  $70^\circ$ , portanto, não possuindo grandes diferenças significativas de resultado pela quantidade de CTAB. Já a velocidade de adsorção dos materiais alcançou valores de diferença significativa, uma vez que o BAH0,1% atingiu maior velocidade de adsorção, adsorvendo o DCF da solução em menor tempo. A maior eficiência do material BAH0,1%, pode ser explicada possivelmente pela melhor dispersão de CTAB nas lamelas da BA, uma vez que para o material BAH0,2% a quantidade mais elevada do surfactante pode ocasionar a aglomeração das moléculas de CTAB obstruindo a entrada do fármaco por adsorção, necessitando de um tempo maior para o acesso e acomodação das moléculas de DCF nas lamelas. Já em relação ao material BAH0,05%, a eficácia de BAH0,1% pode ser

justificada pela melhor interação com o contaminante, devido a maior quantidade de CTAB situada nas lamelas de BA.

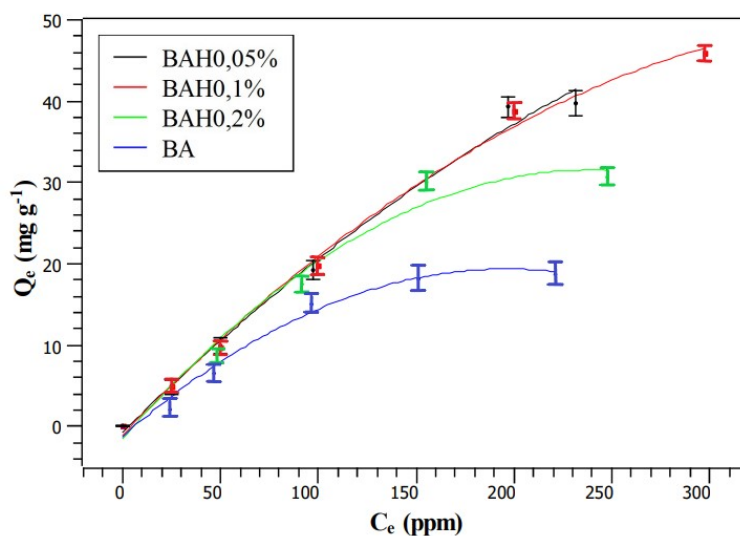
Há também trabalhos com o objetivo de remoções de fármacos, onde materiais hidrofobizados realizam bons desempenhos, porém com velocidade de adsorção menor que os materiais BAH deste trabalho. Um exemplo seria materiais e novas tecnologias desenvolvidos com biocarvão produzido a partir de folhas de mandioca ativado com ácido fosfórico que apesar de ter realizado uma adsorção inicial muito rápida, com 97,36% de remoção em 10 minutos, estabilizou a adsorção necessitando de mais de 48 horas para remoção completa (SCHILLO, 2020).

Outros materiais e novas tecnologias também desenvolvidos com o objetivo de remoção de fármacos em corpos hídricos, como o carvão ativado de osso bovino, obteve quantidade adsorvida de 75% de uma solução de DCF (100 ppm) em 300 minutos (SILVA NETO et al., 2018), resultando em uma velocidade de adsorção inferior ao dos materiais BAH presentes neste trabalho, confirmando uma maior eficiência perante a tecnologias já existentes.

### 5.1.2. Isoterma de adsorção de diclofenaco de sódio

Os testes de adsorção de DCF foram realizados, todos em triplicata, nas concentrações de 25, 50, 100, 200 e 300 ppm e o material ficou em contato com a solução durante 3 horas sob agitação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Isoterma de Adsorção de DCF na presença dos materiais hidrofobizados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

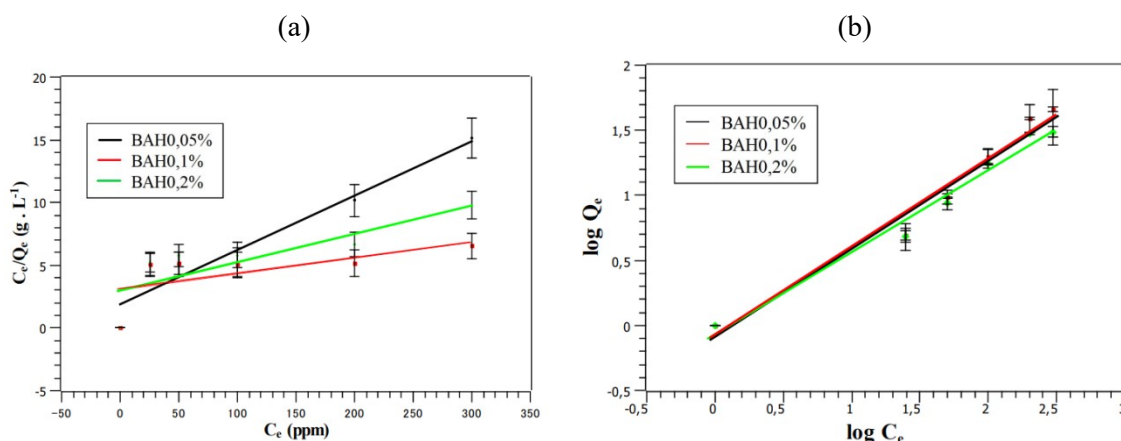
Para gerar o gráfico da Figura 14 utilizou-se a Equação 3, e observando as curvas verifica-se que à medida que se aumenta a concentração da solução de DCF, a massa de fármaco adsorvida por grama de material elevou-se, o que indica uma alta capacidade adsorptiva dos materiais organofilizados com CTAB, além disso, é possível notar que todos os materiais desenvolvidos obtiveram maior eficiência de adsorção que BA. Os novos materiais provaram maior eficácia na adsorção de DCF perante BA, pois a inserção do surfactante CTAB nas lamelas de BA ampliou a hidrofobicidade da argila aumentando a interação da argila com o DCF e, conseqüentemente, sua atividade catalítica e capacidade de adsorção.

Ainda é possível notar que a curva de adsorção do material BAH0,1% é a que demonstra maior capacidade adsorptiva de 46,0 mg de DCF por grama de material. Já os materiais BAH0,05% e BAH0,2% obtiveram saturações inferiores ao material BAH0,1%, com saturação de 40,0 mg g<sup>-1</sup> e de 30,7 mg g<sup>-1</sup> respectivamente. A eficiência de BAH0,1% é justificada pela dispersão das moléculas de CTAB nas lamelas de BA, que fornecem mais locais ativos para a adsorção de DCF.

Os dois modelos principais de isotermas utilizados para descrever os processos de adsorção, são: o modelo de Langmuir e o de Freundlich. O modelo de isoterma de Langmuir diferentemente de Freundlich, considera apenas a cobertura da superfície do adsorvente em monocamada, o que supõe que há um número limitado de sítios adsorptivos no adsorvente (PIRES, 2021).

Os resultados obtidos foram ajustados e linearizados segundo esses modelos de isoterma conforme representado na Figura 15.

Figura 15 - Ajustes para a (a) Isoterma de Langmuir e a (b) Isoterma de Freundlich, dos materiais BAH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes realizados para o adsorbato DCF.

Tabela 1 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de DCF nos materiais BAH.

| Material | Constantes de Langmuir  |                                      |                | Constantes de Freundlich |                                      |                |
|----------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------|
|          | Q (mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | n                        | K <sub>F</sub> (L.mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| BAH0,05% | 11,904                  | 0,043                                | 0,923          | 1,483                    | 0,001                                | 0,970          |
| BAH0,1%  | 24,937                  | 0,013                                | 0,412          | 1,457                    | 0,093                                | 0,970          |
| BAH0,2%  | 14,847                  | 0,023                                | 0,691          | 1,596                    | 0,060                                | 0,979          |

Pelos parâmetros obtidos para cada modelo, conclui-se que os resultados melhores se adéquam ao modelo de Freundlich, pois este apresentou maior coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) em comparação ao modelo de Langmuir. A quantidade adsorvida aumenta com o crescimento da concentração de equilíbrio, o que é comportamento característico da isoterma de Freundlich, pois esta prevê que a adsorção não é limitada a uma monocamada, como a fundamentação da isoterma de Langmuir, havendo possibilidade de formação de camadas sobrepostas de adsorbato, característica da fisissorção.

Os valores de  $1/n$  no modelo de Freundlich apresentados nos resultados são menores que 1, propondo que o processo de adsorção de DCF é favorável. Um valor de  $n$  maior que 1 significa condições positivas para a ligação entre DCF e o material. Assim, o mecanismo de adsorção de diclofenaco em bentonita hidrofobizada pode ser mais bem explicado pela equação de Freundlich.

De modo geral, observou-se que os materiais hidrofobizados obtiveram maior percentual de remoção que BA, o que indica que a presença do surfactante na região interlamelar da bentonita melhora a interação dos materiais desenvolvidos com o contaminante, facilitando sua remoção. Tais resultados demonstram maior eficiência em relação a materiais descritos na literatura, como na adsorção de DCF em biocarvão de folhas de mandioca, onde é utilizado da hidrofobicidade do material para adsorver o fármaco, e apresentou resultados de  $39,77 \text{ mg g}^{-1}$  (SCHILLO, 2020), valor inferior ao melhor material BAH0,1% que adsorveu  $46,0 \text{ mg g}^{-1}$ . Outro valor presente na literatura é a adsorção máxima de DCF de  $41,66 \text{ mg g}^{-1}$ , obtido por um carvão ativado provindo de resíduos sólidos de estação de tratamento de água (COSTA, 2022), valor abaixo do melhor material BAH0,1%.

## 6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram preparados materiais hidrofobizados baseados em CTAB intercalados em bentonita, com a finalidade de verificar a viabilidade da utilização desses compostos na remoção de DCF, contaminante emergente presente nos corpos hídricos. Esses materiais denominados BAH0,05%, BAH0,1% e BAH0,2%, foram aplicados em testes de adsorção de DCF, para quantificar a remoção e determinar o material mais eficiente.

A eficácia dos materiais híbridos foi comprovada através da sua aplicação em testes de adsorção do contaminante DCF. Com os testes de cinética e isoterma de adsorção pode-se concluir que, de modo geral, que esses materiais apresentam uma alta habilidade de adsorção de DCF. Dentre os materiais desenvolvidos, o BAH0,1% foi o que gerou melhores resultados com maior velocidade de adsorção, adsorvendo 100% de DCF em menos tempo.

Analisando a isoterma de adsorção, e os dados gerados conclui-se que o material BAH0,1% possui maior capacidade máxima de adsorção resultando em  $46,0 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto BAH0,05% e BAH0,2% atingiram a saturação em  $40,0$  e  $30,7 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, confirmando a melhor eficiência de BAH0,1%.

Os resultados obtidos do teste de isoterma foram ajustados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e o de Freundlich, e adequaram-se mais ao modelo de Freundlich pelo maior coeficiente de determinação, prevendo que a adsorção não foi limitada a uma monocamada, havendo possibilidade de formação de camadas sobrepostas de adsorvato, característica da fisissorção.

O CTAB presente nos materiais BAH aumentou a capacidade adsorptiva melhorando a interação com substratos hidrofóbicos. Deste modo, os materiais híbridos gerados foram empregados na remoção de um contaminante orgânico, atingindo resultados melhores que os reportados na literatura com precursores de baixo custo e ampla disponibilidade, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, F. E.; YOUNG, B. D.; BRYSON, A. W. Comparison and modelling of the adsorption kinetics of gold cyanide onto activated carbon and resin in a silica slurry. *Hydrometallurgy*, v. 30, p. 257–275, 1992.

AIROLDI C.; FONSECA M. G; Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. *Química Nova*, 2003.

AKTAS, O; ÇEÇEN, F.; Bioregeneratio no factivated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; *Mater. Sci. Eng.* 28 (2000).

ALVES, F. C. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ANVISA. O que devemos saber sobre medicamentos, 2010.

AYARI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination, Tunisia*, v. 185, n. 1-3, p.391-397, nov. 2005. Elsevier.

BHARADWAJ, R.K. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 2001.

BRASIL. Lei no 5.991, de 17 de dezembro de 1973. Dispõe sobre o controle sanitário do comércio de drogas, medicamentos, insumos farmacêuticos e correlatos, e dá outras providências. *Lex: Coletânea de Legislação. Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, 1973.

BRASIL. Portaria nº 3.916/GM em 30 de outubro de 1998. Política Nacional de Medicamentos. Secretaria de Políticas de Saúde Departamento de Formulação de Políticas de Saúde. Brasília, 1998.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 2009.

BUSETTI, F.; LINGE, K. L.; HEITZ, A. Analysis of pharmaceuticals in indirect potable reuse systems using solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, 2009.

CARTAXO, A. S. B.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; SILVA, M. C. C. P.; RODRIGUES, R. M. M.; RAMOS, R. O.; SÁTIRO, J. R.; LOPES, W. S.; Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. Brazilian Journal of Development, 2020.

COLAÇO, R.; Determinação de diclofenaco e ibuprofeno em matrizes aquosas por EFS-CLAE-UV. Universidade Federal do Paraná, 2013.

COSTA, L. M. F.; Adsorção do diclofenaco sódico utilizando carvão ativado obtido a partir de resíduo de estação de tratamento de efluentes. Universidade Federal Do Pampa, 2022.

CROSS, J. E.; Surfactant Science, 8th ed., Marcel Dekker: New York, 1997.

DOS SANTOS, B.A. Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

ELMASHAD, Mohie Eldin. Effect of chemical additives on consistency, infiltration rate and swelling characteristics of bentonite. Water Science, p.1-12, out. 2017. Elsevier BV.

FRANÇA, A. Adsorção e pré-concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem, v. 57, p. 385–470, 1906.

GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S.; MAGALHÃES, R. R.; SOUSA, R. P. F.; Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. Universidade Federal da Paraíba, 2018.

GONÇALVES, P. J. Estudos das características fotofísicas da porfirina mesotetrasulfonatofenil (TPPS4): efeitos da protonação e interação com micelas de CTAB. USP, 2006.

GOODMAN e GILMAN. As Bases Farmacológicas da Terapêutica, 11ª edição. Rio de Janeiro, 2006.

IGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 367, n. August 2018, p. 224–245, 2019.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H.; Química Farmacêutica, 1988.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 5, p. 799–807, 1985.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; Rochas e minerais industriais. CETEM, 2005.

MACHADO, R. G.; Estudo da remoção de contaminantes emergentes em estação de tratamento de esgoto equipada com biorreator acoplado a filtração por membrana: uma alternativa para a produção de água de reuso. Universidade Federal De São Carlos, 2022.

MAMBRINI, R. V.; SALDANHA, A. L. M.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; MOURA, F. C. C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. *Clay Sci*, 2013.

MARTY, J.; MOREIRA, J. C.; SIM, E.; Contaminantes Emergentes. *Revista de Química Industrial*, 2011.

MENEZES, R. R.; AVILA, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba. *Cerâmica*, 2008.

MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHMIELOVA, M.; CAPKOVA, P.; SIMONIK, J. *Comp. Interf.* 9 (2002) 529.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 2017.

MONTEIRO, M. K. S.; Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOTAWIE, A.M.; MADANY, M.M.; EL-DAKRORY, A.Z.; OSMAN, H.M.; ISMAIL, E.A.; BADR, M.M.; EL-KOMY, D.A.; ABULYAZIED, D.E. Physico-chemical characteristics of nano-organobentonite prepared using different organomodifiers. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014.

NASCIMENTO, J. V.; Materiais híbridos baseados em resíduos de equipamentos eletroeletrônicos utilizados em remediação ambiental. CEFET-MG, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; ALVES, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; CABRAL, G. S.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. IMPRENSA UNIVERSITÁRIA, 2020.

NGHIEM, L. D.; MANIS, A.; SOLDENHOFF, K.; SCHÄFER, A. I.; Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004.

NONES, J.; NONES, J.; POLI, A.; GONÇALVES, A. T.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B 1 and protect stem cells against cellular damage. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 145, p.555-561, set. 2016. Elsevier BV.

OLIVEIRA, C.I.R.; ROCHA, M.C.G.; SILVA, A.L.N.; BERTOLINO, L. C.; Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). Cerâmica, 2016.

OLIVEIRA, M. F. D. Remoção de corantes têxteis em solução aquosa utilizando bentonita natural e organofílica. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

PAIVA, I. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica, 2008.

PIMENTEL, R. L. G. Adsorção De Cromo VI Utilizando Carvão Ativado Produzido Do Mesocarpo Do Coco Verde. Universidade Federal Da Paraíba, 2018.

PIRES, J. S. E. Aplicação De MOF De Ferro E Ácido Tereftálico Na Remoção De Fármacos Em Efluentes Aquosos. Centro Federal De Educação Tecnológica De Minas Gerais, 2021.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; Adsorção De Íons Fosfato Em Óxido De Nióbio Hidratado. Química Nova, 2009.

ROSEN, M. J.; Li, F.; MORRAL, S. W.; VERSTEEG, D. J.; Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 954.

RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption & Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTANA, J. S.; Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal. Universidade de Brasília, 2013.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher, S. Paulo (1989) 66-68.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. Environmental Science and Pollution Research, v. 26, n. 7, p. 6245-6278, ago. /jan. 2019.

SCHILLO, H. C. F. L. Adsorção do fármaco diclofenaco em biocarvão de folhas de mandioca com uso de planejamento experimental. Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, 2020

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; RODRIGUES, M. G. F; WIEBECK, H. VALENZUELA-DIAZ, F. R.; Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.; Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2008.

SILVA, D. L.; SILVA, A.V.; FERREIRA, H. S.; Study of organic surfactants sorption in bentonite clays. Cerâmica, 2016.

SILVA NETO, L. D.; ANDRASE, R. G. S. A.; SOLETTI, J. I.; MEILI, L.; Aplicação de carvão ativado de osso bovino para remoção de poluente emergente (diclofenaco de sódio) por adsorção. Gramado, 2018.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. Rev. Virtual Quim., 2016.

SILVA, V. Q.; Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2020.

SOUSA NETO, V. O. Modificação química da casca do coco bruta (*Cocus nucifera*) para a Remoção de Cu (II) e Efluente Sintético e Industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. 2012. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará. 2012.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Statistical evaluation of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. April, p. 5293–5297, 2017.

TEIXEIRA, C.P.; JARDIM, W.F.; Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas, 2004.

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

UTRACKI, L. A. *Clay Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology (2004).

VAN DER AA, N. G. F. M.; KOMMER, G. J.; VAN MONTFOORT, J.E.; VERSTEEGH, J. F. M. Demographic projections of future pharmaceutical consumption in the Netherlands, *Water Sci. Technol*, 2011.

VIDAL, C. B. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 357, p. 466- 473 2011.

WANG, J.; CHEN, Z.; SHAO, D.; LI,Y.; XU,Z.; CHENG, C.; ASIRI, A. M.; MARWANI, H. M.; HU, S. Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 242, p.678-684, set. 2017. Elsevier BV.

YUNLONG, L.; WENSHAN, G.; HAO, N.H.; NGHIEM, L.D.; IBNEY, H.F.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 2014.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, v. 74, p.3-9, abr. 2013. Elsevier.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H.; The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and nonconventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2011.



**CEFET-MG**

Coordenação do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica

**Trabalho de Conclusão de Curso**

## **DECLARAÇÃO**

Eu, Raquel Vieira Mambrini, lotada no Departamento de Química, Campus Nova Suíça do CEFET-MG, orientadora de Trabalho de Conclusão de Curso do(a) discente Ercilene Micaela Brito da Silva, matrícula 20183010837, declaro que, durante o período de orientação foram realizadas reuniões periódicas e devidas discussões, e, que li e aprovo a versão impressa e revisada do trabalho intitulado "Argilas hidrofobizadas utilizadas na remoção de contaminantes emergentes", portanto, o(a) discente está apto a se apresentar a para a banca examinadora.

Belo Horizonte, 08 de novembro de 2022.

*Raquel Vieira Mambrini*

Profª Raquel Vieira Mambrini  
Departamento de Química  
CEFET-MG

Assinatura do Professor Orientador e Carimbo