



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELLA SIMON MAIA

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM
MATERIAL ARGILOSO**

CAMPINAS

2017

GABRIELLA SIMON MAIA

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM MATERIAL ARGILOSO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA GABRIELLA SIMON MAIA, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 156463/2015-6

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M28a Maia, Gabriella Simon, 1983-
Adsorção de diclofenaco de sódio em material argiloso / Gabriella Simon Maia. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Argila organofílica. 3. Diclofenaco. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Adsorption of diclofenac sodium in clay

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Organoclay

Diclofenac

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Marcelino Luiz Gimenes

Ambrosio Florencio de Almeida Neto

Data de defesa: 31-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Gabriella Simon Maia e aprovada em 31 de Março
de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida
acadêmica do aluno.

Para meu marido Lucas

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial, meu marido Lucas que sempre me apoiou e incentivou e que é meu grande exemplo de vida.

À Professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela oportunidade concedida e orientação.

Aos colegas do LEA/LEPA que se tornaram grandes amigos e sempre estavam dispostos a me ajudar. Em especial, Camila, Elissandro, Emily, Jacyara, Júlia, Letícia, Manu, Saulo e Thiago.

Aos amigos Daniel e Bruna pelo incentivo e ajuda desde o início do mestrado.

A todos os professores e funcionários da FEQ.

À equipe do LRAC pela ajuda nas análises.

Às empresas Spectrochem®, Alunorte S.A., Brasil Minérios e Dolomil LTDA. pelo fornecimento das argilas utilizadas e à empresa BRATAC pelos casulos do bicho da seda.

À empresa GEOLAB® pela doação do diclofenaco de sódio.

Ao CNPq, Capes e FAPESP (Proc. 2016/05007-1) pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma maneira ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O aumento na produção e consumo de produtos farmacêuticos resulta na constante geração de resíduos. Os tratamentos convencionais de efluentes não são capazes de eliminar completamente esses microcontaminantes, tornando imprescindível a pesquisa de novas tecnologias mais eficientes. A adsorção apresenta-se como alternativa para os tratamentos convencionais com boa eficiência na remoção de fármacos de efluentes contaminados. Esta Dissertação teve como objetivo o estudo da remoção do fármaco diclofenaco de sódio, de soluções aquosas, utilizando a argila Spectrogel tipo C como adsorvente. O planejamento experimental indicou que a massa de adsorvente e velocidade de agitação são variáveis estatisticamente significativas no processo de adsorção do diclofenaco de sódio. Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, Boyd, Difusão Intrapartícula e Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo foram ajustados aos resultados experimentais dos estudos cinéticos. O modelo de pseudoprimeira ordem apresentou mais ajuste aos dados cinéticos com coeficiente de determinação, R^2 entre 0,976 – 0,986 e desvio médio relativo, DMR, entre 17,5 – 39,2% indicando que há uma resistência à transferência de massa. Esse resultado foi confirmado pelos altos valores de R^2 obtidos pelo modelo de Resistência à Transferência de Massa em filme externo. Os ensaios de equilíbrios foram realizados nas temperaturas de 15, 30 e 50 °C, e os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich ajustados aos resultados. A máxima capacidade adsorptiva, obtida pelo modelo de Langmuir foi 0,133 mmol.L⁻¹ (42,3 mg.g⁻¹). O modelo de Freundlich apresentou mais ajuste para os resultados obtidos nas temperaturas de 15 e 30 °C e o modelo de D-R no estudo a 50 °C. O estudo termodinâmico indicou que o processo é endotérmico e espontâneo. As técnicas de caracterização BET e MEV indicaram que a argila possui uma área específica baixa com uma superfície irregular, respectivamente. Após a adsorção é observada uma maior homogeneidade na superfície do material indicando a formação de um filme de diclofenaco de sódio sobre a mesma. Isso se confirmou pelo DRX, que indica que a adsorção do diclofenaco de sódio deu-se na superfície da argila, uma vez que não foi observada uma variação significativa no espaçamento d₀₀₁. A técnica de FTIR demonstrou a presença de diclofenaco de sódio pela detecção dos picos correspondentes a ligações C=O e C–O do diclofenaco de sódio. Similarmente, o estudo termogravimétrico indicou a presença de diclofenaco pelo surgimento de um pico de degradação do mesmo em 450 °C. Os resultados obtidos sugerem que essa argila pode ser utilizada na remoção do diclofenaco de sódio de soluções.

Palavras chave: adsorção, argila organofílica, diclofenaco de sódio.

ABSTRACT

The increase in the production and consumption of pharmaceutical products results in the constant generation of waste. Conventional treatments are not able to total eliminate these micro contaminants, making it imperative to research new, more efficient, technologies. Adsorption presents as an alternative for the conventional treatments with efficiency in the removal of drugs from contaminated effluents. The present work aims to study the removal of the diclofenac sodium drug from aqueous solutions using Spectrogel type C clay as an adsorbent. The kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order, Boyd, Intra-particle Diffusion and External Mass Transfer Resistance were adjusted to the experimental results. The experimental design showed that adsorbent mass and stirring velocity variables were statistically significant in the diclofenac sodium adsorption process. The pseudo-first order model presented the best fit to the kinetic data with R^2 , between 0.976 - 0.986 and relative mean deviation, DMR, between 17.5 - 39.2%, indicating that the mass transfer resistance occurs. A result confirmed by the External Mass Transfer Resistance model high R^2 values. The equilibrium assays were performed at temperatures of 15, 30 and 50 °C, and Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were adjusted to the experimental data. The maximum adsorption capacity, obtained by the Langmuir model, was 0.133 mmol.L⁻¹ (42.3 mg.g⁻¹). The Freundlich model presented better adjustment with R^2 between 0.956 - 0.973 and DMR between 9.63 - 26.9% for the evaluated temperatures. The thermodynamic studies indicated that the process is endothermic and spontaneous. BET and MEV characterization techniques indicated that the material has a low surface area with an irregular surface, respectively. After the adsorption process is observed a homogeneity in the surface of the material indicating the formation of a sodium diclofenac film, a result that collaborates with the obtained XRD that suggests that the adsorption of the diclofenaco of sodium occurred mostly in the material' surface once no significant variation in spacing d_{001} was observed. The determination of the functional groups present were obtained by the FTIR technique and the presence of diclofenac sodium was confirmed by the detection of two new peaks associated to the C = O and C–O bonds. Similarly, the thermogravimetric study indicated the presence of diclofenac by the appearance of a degradation peak at 450 °C. The results suggest that this clay may be used in the removal of sodium diclofenac from solutions.

Keywords: adsorption, organoclay, diclofenac sodium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis rotas de entrada de microcontaminantes farmacêuticos.	18
Figura 2: Estrutura molecular do diclofenaco de sódio.....	20
Figura 3: Esquema representativo do processo de adsorção.	24
Figura 4: Isotermas de adsorção.....	27
Figura 5: Diagrama esquemático do processo de organofilização.	30
Figura 6: Ilustração das etapas do processo de adsorção.	32
Figura 7: Ilustração da multilinearidade do modelo de difusão intrapartícula.....	35
Figura 8: Isotermas de Adsorção.....	39
Figura 9: Fluxograma simplificado das etapas realizadas na execução deste trabalho.....	46
Figura 10: Percentagem de remoção do diclofenaco de sódio por diferentes materiais adsorventes.	53
Figura 11: Capacidade de remoção (q) dos adsorventes avaliados.....	54
Figura 12: Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do diclofenaco de sódio.	56
Figura 13: Superfície de resposta para a capacidade de adsorção da argila Spectrogel tipo C.58	
Figura 14: Curvas cinéticas obtidas para soluções de diclofenaco de sódio nas concentrações 0,15, 0,20 e 0,25 mmol.L ⁻¹	59
Figura 15: Ajustes das curvas cinéticas para a solução 0,15 mmol.L ⁻¹ nos modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.....	60
Figura 16: Ajustes das curvas cinéticas para a solução 0,20 mmol.L ⁻¹ nos modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.....	61

Figura 17: Ajustes das curvas cinéticas para a solução 0,30 mmol.L ⁻¹ nos modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.....	62
Figura 18: Curvas de isothermas de adsorção do diclofenaco de sódio nas temperaturas.....	65
Figura 19: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isothermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 15 °C.....	66
Figura 20: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isothermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 30 °C.....	66
Figura 21: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isothermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 50 °C.....	67
Figura 22: Gráfico de lnK _L versus 1/T para obtenção de grandezas termodinâmicas.	70
Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura da argila Spectrogel tipo C a) 500x, b) 1000x; Spectrogel tipo C contaminada com diclofenaco de sódio c) 500x d) 1000x; Diclofenaco de sódio puro e) 500x; f)1000x.....	72
Figura 24: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier da argila Spectrogel tipo C (a) diclofenaco de sódio puro (b) antes da adsorção e (c) após adsorção com diclofenaco de sódio.....	76
Figura 25: DRX para argila Spectrogel tipo C a) antes e c) após adsorção com diclofenaco de sódio.	77
Figura 26: Análises TG e DTG para a) argila Spectrogel tipo C b) argila após a adsorção e c) fármaco diclofenaco de sódio puro.	79
Figura 27: Curva de Calibração 1.	99
Figura 28: Curva de Calibração 2.	99
Figura 29: Curva de Calibração 3.	100
Figura 30: Curva de Calibração 4.	100

Figura 31: Figura 32: Curva de Calibração 5..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais classes de fármacos encontrados em efluentes.....	19
Tabela 2: Propriedades químicas do diclofenaco de sódio	21
Tabela 3: Fator de Separação e tipo de isoterma.....	40
Tabela 4: Planejamento experimental para determinação das condições do estudo cinético. .	48
Tabela 5: Condições operacionais e respectiva capacidade de adsorção.	55
Tabela 6: Efeitos obtidos da aplicação do planejamento experimental no processo de adsorção do diclofenaco de sódio.....	56
Tabela 7: Análise de Variância (ANOVA).	57
Tabela 8: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas obtidas para as três concentrações iniciais de diclofenaco de sódio avaliadas 0,15, 0,20 e 0,30 mmol.L ⁻¹	63
Tabela 9: Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas nas temperaturas de 15, 30 e 50 °C.	68
Tabela 10: Grandezas termodinâmicas obtidas para o processo de adsorção de diclofenaco de sódio em argila Spectrogel tipo C para as temperaturas de 15, 30 e 50 °C.....	71
Tabela 11: Parâmetros obtidos por BET e Picnometria de gás hélio.	73
Tabela 12: Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados no FTIR para a argila Spectrogel tipo C antes e após adsorção.	75
Tabela 13: Capacidades adsorptivas obtidas na remoção de diclofenaco de sódio por diferentes materiais adsorventes.	83

NOMENCLATURA

a: área superficial específica ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)

AIC: critério de Akaike

α : coeficiente angular da reta

B_i : parâmetro da função F do modelo de Boyd

c: parâmetro do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mmol}.\text{g}^{-1}$)

C_0 : concentração inicial de soluto em solução ($\text{mmol}.\text{L}^{-1}$)

C: concentração de soluto em solução ($\text{mmol}.\text{L}^{-1}$)

d: distância interplanar (nm)

D_i : coeficiente de difusão efetiva ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)

DTG: análise diferencial termogravimétrica

DMR: desvio médio relativo

DRX: difração de raios-X

ETE: estações de tratamento de esgoto

ε_p : porosidade da partícula

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

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

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g}.\text{mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

k_i : constante de difusão intrapartícula ($\text{mmol}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)

K_F : constante do modelo de Freundlich ($\text{L}.\text{mmol}^{-1}$)

K_L : constante de equilíbrio de Langmuir ($L \cdot mmol^{-1}$)

LRAC: Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

LEA: Laboratório de Engenharia Ambiental

LEPA: Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais

λ : comprimento de onda de raios X (nm)

m: massa de adsorvente (g)

MEV: microscopia eletrônica de varredura

n: constante adimensional do modelo de Freundlich

P: pressão (psi)

θ : ângulo de difração

q: concentração do adsorbato no adsorvente ($mmol \cdot g^{-1}$)

q_e : concentração do adsorbato no adsorvente no equilíbrio ($mmol \cdot g^{-1}$)

q_{max} : quantidade máxima de adsorbato removida pelo adsorvente ($mmol \cdot g^{-1}$)

ρ_{real} : densidade real da partícula ($g \cdot cm^{-3}$)

r: raio médio da partícula (cm)

R^2 : coeficiente de determinação

TGA: análise termogravimétrica

t: tempo (min)

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
NOMENCLATURA	10
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Motivação à Pesquisa	14
1.2 Objetivos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Contaminação de efluentes por fármacos	17
2.2 Diclofenaco de Sódio.....	19
2.3 Métodos de Remoção de Fármacos	21
2.3.1 Processos Oxidativos Avançados	22
2.3.2 Separação por membranas	22
2.3.3 Cloração	22
2.3.4 Adsorção	22
2.4 Adsorção	23
2.4.1 Aspectos Gerais da Adsorção	23
2.4.2 Adsorventes Usuais.....	25
2.4.3 Argilas como material adsorvente	29
2.5 Avaliação do Processo Adsorção.....	32
2.5.1 Cinética do Processo de Adsorção e Modelos Cinéticos.....	32
2.5.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrios.....	38
2.5.3 Termodinâmica da Adsorção	42
2.6 Estudos de remoção de fármacos por processos adsorção.	43

3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1.1 Material Adsorvente.....	47
3.1.2 Adsorbato	47
3.2 Metodologia.....	47
3.2.1 Teste de afinidade do diclofenaco de sódio com diferentes adsorventes.....	47
3.2.2 Preparação do material adsorvente	48
3.2.2 Ensaio de Adsorção	48
3.2.7 Caracterização do adsorvente antes e pós-processo.....	50
4 RESULTADOS.....	53
4.1 Testes de afinidade do diclofenaco de sódio com diferentes adsorventes/bioadsorventes.....	53
4.2 Planejamento Experimental e Ensaio Cinético	54
4.3 Ensaio de equilíbrio em banho finito	65
4.4 Estudo Termodinâmico.....	69
4.5 Caracterização da argila antes e após adsorção	72
4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	72
4.5.2 Fisissorção de N ₂ (BET) e Picnometria a gás hélio	73
4.5.3 Presença de grupos funcionais (FTIR).....	74
4.5.4 Difração de Raios X.....	76
4.5.5 Análises Termogravimétricas	78
4.5.5 Considerações sobre os resultados.....	80
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	84
5.1 Conclusões.....	84
5.2 Propostas de trabalhos futuros.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
Anexos.....	99
1. Curvas de Calibração	99

1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo serão apresentadas as motivações para o desenvolvimento desse trabalho, bem como os objetivos para sua realização.

1.1 Motivação à Pesquisa

A contaminação de ambientes aquáticos resultante de despejos industriais e residenciais indevidos é um dos problemas enfrentados atualmente pela sociedade. Nas últimas décadas, a produção e o uso de medicamentos farmacêuticos tem aumentado consideravelmente, seja voltado para o tratamento humano ou veterinário (TERNES, 1998). Dentre os fármacos mais consumidos, destacam-se antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos e contraceptivos (JONES *et al.*, 2007).

As substâncias farmacêuticas são biologicamente ativas e persistentes, pois são produzidas com interesse em evitar sua degradação prematura (RADJENOVIC *et al.*, 2007). Apresentando propriedades de bioacumulação, podem resultar em efeitos adversos no ambiente. Toxicidade, genotoxicidade, perturbação endócrina e desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes são apenas alguns dos efeitos de efluentes com presença dos chamados contaminantes emergentes (TAMBOSI *et al.*, 2010). A presença desses compostos em ambientes aquáticos como rios, lagos e estações de tratamento de esgoto (ETE) foi documentada em diversos trabalhos da literatura, e mesmo em concentrações baixas, podem resultar em danos à saúde humana e ecossistema (LE-MINH *et al.*, 2010; BRUN *et al.*, 2006; KOLPIN *et al.*, 2002; TERNES, 1998).

O diclofenaco de sódio é um medicamento anti-inflamatório altamente utilizado pela população mundial com propriedades analgésicas e antirreumáticas sendo amplamente estudado devido aos potenciais efeitos tóxicos às algas e aos peixes (AL-RAJAB *et al.*, 2010). Nas ETES os tratamentos convencionais não apresentam boa eficiência de remoção deste medicamento, principalmente, por sua baixa biodegradabilidade resultando na ampla detecção em efluentes (ANDREOZZI *et al.*, 2007; RADJENOVIC *et al.*, 2007b; TERNES, 1998), biossólidos (RADJENOVIC *et al.*, 2009) e também em águas de superfície (JUX *et al.*, 2002; FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

Após o consumo, os fármacos sofrem reações de metabolização, podendo assumir formas mais inativas. No entanto, uma mistura de metabólitos e substâncias conjugadas com

compostos ativos ou inativos pode vir a ser excretada do organismo a partir das urinas e fezes, alcançando as redes de esgoto e eventualmente as ETEs (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998; JONES *et al.*, 2007). Esses compostos xenobióticos sofrem um processo de mineralização nas estações de tratamento de esgoto, contudo, a eliminação completa de fármacos, utilizando tratamentos convencionais é variável e depende da substância em questão e também das condições do processo. Sendo assim, a detecção de diversos fármacos em efluentes finais ocorre com relativa frequência (RADJENOVIC *et al.*, 2007).

No Brasil, as atuais legislações, da portaria do Ministério da Saúde nº 2914/11 e as Resoluções Conama 357/05 e 430/11, limitam somente parâmetros físico-químicos do efluente segundo a presença de metais, solventes, agrotóxicos e contaminantes microbiológicos, sendo assim, necessária a elaboração de uma lei voltada especialmente para o descarte de efluentes contaminados por fármacos. A melhora dos sistemas atuais de tratamento de efluentes e a implementação de novas tecnologias é de grande importância para minimizar a introdução desses microcontaminantes aos corpos d'água. Nesse contexto, destaca-se a adsorção como um método eficaz para a descontaminação de efluentes (BELISÁRIO *et al.*, 2015; BILA *et al.*, 2003).

A adsorção em carvão ativado tem sido amplamente aplicada com resultados satisfatórios. Vários grupos de pesquisa investigaram a remoção de fármacos utilizando carvão ativado obtendo uma eficiente remoção de diversos contaminantes (FERREIRA *et al.*, 2014; NAM *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2013; FLORES NARDY RIBEIRO *et al.*, 2011; MESTRE *et al.*, 2011). Ressalta-se, porém, que o carvão ativado apresenta elevado custo de produção e regeneração (MOUSSAVI *et al.*, 2016).

Desta forma, a utilização de materiais naturais provenientes de subprodutos agrícolas (DUTTA *et al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2012; ANTUNES *et al.*, 2012), argilas (CANTUARIA *et al.*, 2016; DAGNELIE *et al.*, 2017; DORDIO *et al.*, 2017; FREITAS *et al.*, 2017; LIU, YA'NAN *et al.*, 2015) e macrófitas (LIMA *et al.*, 2016; PARNIAN *et al.*, 2016; PELOSI *et al.*, 2014) como adsorventes vêm sendo explorados como uma alternativa. Tais materiais devem apresentar algumas características ideais, como serem abundantes e com alta capacidade adsorptiva, resultando assim em um menor investimento financeiro (BELISÁRIO *et al.*, 2015).

Materiais argilosos apresentam vantagens quando relacionados a outros materiais adsorventes, como baixo custo, abundância e uma elevada área específica (SILVA e

FERREIRA, 2008). Devido à escassez de estudos utilizando materiais argilosos na remoção de fármacos, tem-se como objetivo neste trabalho avaliar a aplicabilidade desses materiais na remoção do fármaco diclofenaco de sódio presente em soluções aquosas.

1.2 Objetivos

Aplicar o processo de adsorção na remoção do diclofenaco de sódio em soluções aquosas com interesse no desenvolvimento de um material alternativo com alta eficiência.

- Realização de testes de afinidade entre o diclofenaco de sódio e materiais e biomateriais adsorventes;
- Avaliação da remoção do diclofenaco de sódio pela aplicação de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central (DCC);
- Estudo cinético de remoção do diclofenaco de sódio em banho finito;
- Estudos de equilíbrio e termodinâmico em banho finito;
- Caracterização da argila Spectrogel tipo C, antes e após adsorção, por meio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de N₂ pelo método de BET, picnometria a gás hélio, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG e DTG).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica de tópicos importantes relacionados a este trabalho como a contaminação de efluentes por fármacos, alguns métodos aplicados na remoção destes microcontaminantes e informações mais aprofundadas sobre o processo de adsorção.

2.1 Contaminação de efluentes por fármacos

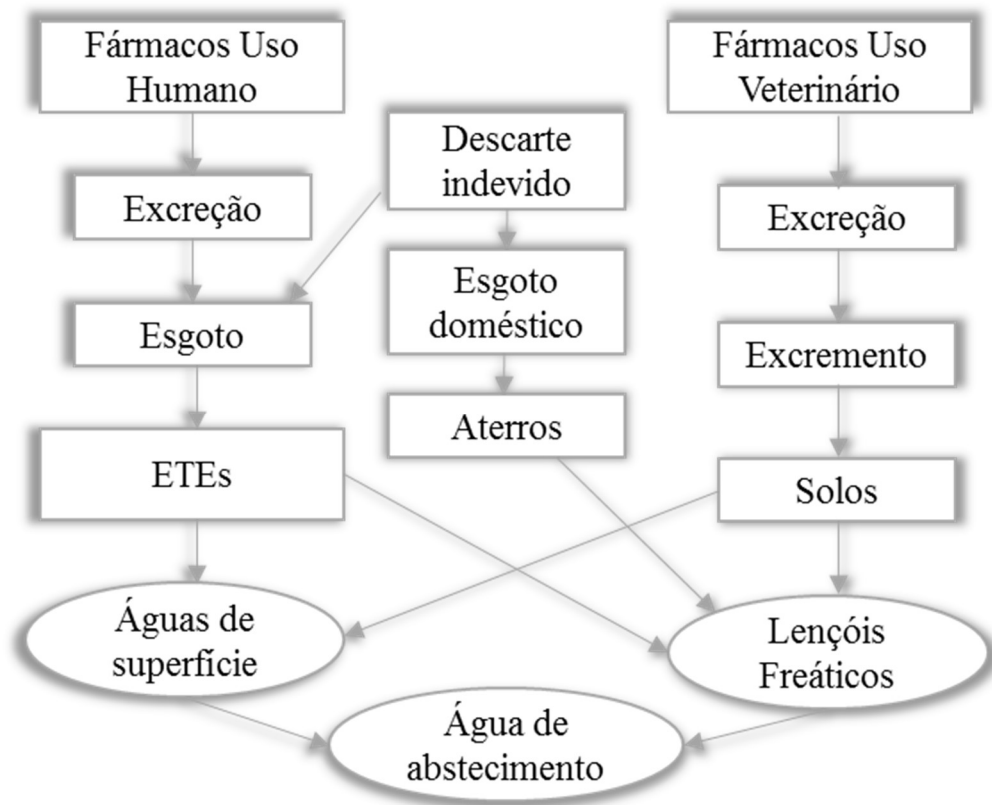
Fármacos são um grupo de substâncias químicas, orgânicas ou inorgânicas, desenvolvidos e utilizados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos (AQUINO, *et al.*, 2013). São compostos biologicamente ativos, podendo entrar no organismo via oral ou intravenosa dependendo do composto a ser administrado e da necessidade médica (KIM *et al.*, 2007). Geralmente, são desenvolvidos de forma a serem metabolizados pelo fígado ou rins por meio de reações químicas de hidroxilação, epoxidação, redução e hidrólise no qual os grupos funcionais são introduzidos ou transformados. Seguindo, há a geração de conjugados por meio da ligação de moléculas endógenas polares a drogas ou metabolitos resultantes da primeira etapa de metabolização. Uma parcela não metabolizada do fármaco e seus metabólitos são posteriormente eliminados pela urina ou fezes, alcançando o sistema de esgoto e eventualmente as estações de tratamento de efluentes (BEAUSSE, 2004; BILA *et al.*, 2003).

As ETEs têm como objetivo a remoção de sólidos suspensos, a diminuição da demanda biológica de oxigênio e de patógenos presentes. Seu processo ocorre através tratamentos primários, secundários e terciários, de forma a obter um efluente seguro obedecendo às leis ambientais vigentes (RADJENOVIC *et al.*, 2007). Com o contínuo crescimento industrial e populacional, o ambiente tem sido exposto a diversas substâncias nocivas, uma vez que os processos de tratamentos utilizados nas ETEs não são capazes de eliminar completamente fármacos e outros microcontaminantes de seus efluentes (DORDIO *et al.*, 2017; HEBERER, 2002; BARONTI *et al.*, 2000) e, com a melhora na tecnologia de detecção, essas substâncias são frequentemente encontradas nos efluentes de ETEs e nas águas superficiais, em concentrações na faixa de grandeza de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (ASHTON *et al.*, 2004).

De acordo com Halling-Sørensen *et al.* (1998), as vias de exposição de fármacos ao ambiente não são completamente conhecidas, mas acredita-se que as ETEs sejam

parcialmente responsáveis. A Figura 1 apresenta um esquema da rota de entrada sugerida desses contaminantes. Essa visão é compartilhada por Bound *et al.* (2005) que pesquisaram diferentes rotas de entrada de medicamentos no meio aquático na Inglaterra, demonstrando que, grande parte dos produtos farmacêuticos entram no sistema de esgoto por meio da disposição indevida via vaso sanitário ou pias.

Figura 1: Possíveis rotas de entrada de microcontaminantes farmacêuticos.



Fonte: Halling-Sørensen *et al.* (1998).

Aproximadamente 3.000 compostos são produzidos em grande escala, com destino à aplicação humana e veterinária, alcançando quantidades de cerca de 500.000 kg ao ano (KIM *et al.*, 2007; IKEHATA *et al.*, 2006). Menos de 45% destes compostos foram submetidos a algum tipo de ensaio toxicológico básico e menos de 10% foram estudados, considerando-se qualquer tipo de efeito tóxico sobre organismos em desenvolvimento (MELLO-DA-SILVA *et al.*, 2005; BILA *et al.*, 2003). A Tabela 1 apresenta as classes farmacêuticas mais utilizadas e cuja presença foi verificada em diversos efluentes de estações de tratamento, rios e lagoas (LE-MINH *et al.*, 2010; ZUCCATO *et al.*, 2005; BILA *et al.*, 2003; HEBERER, 2002; BARONTI *et al.*, 2000).

Tabela 1: Principais classes de fármacos encontrados em efluentes.

Fármacos	Classe Terapêutica
Amoxicilina, Tetraciclina, Penicilina	Antibióticos
Diclofenaco, Ibuprofeno, Ceteprofeno	Anti-Inflamatórios
Diazepam, Fluoxetina	Antidepressivos
17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, Estrona	Hormônios
Paracetamol, Dipirona Sódica, Ácido acetilsalicílico	Analgésicos

Fonte: (BILA *et al.*, 2003; ZUCCATO *et al.*, 2005)

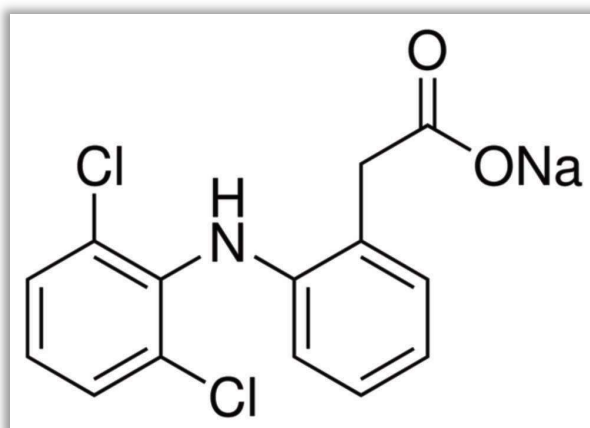
O grau de periculosidade desses compostos está relacionado à sua persistência no ambiente. Com a inexistência de políticas de controle baseadas em critérios toxicológicos e ambientais, nota-se o aparecimento das chamadas substâncias emergentes, que incluem produtos químicos sintetizados e compostos orgânicos exógenos e endógenos (SODRÉ *et al.*, 2007). Compostos farmacêuticos estão incluídos nessa classificação e, quando presentes no ambiente, provocam um aumento na toxicidade do meio aquático, genotoxicidade e perturbação endócrina em animais selvagens, além de promover a seleção de bactérias patogênicas resistentes (BILA e DEZOTTI, 2003; HUTCHINSON, 2002; ZERULLA *et al.*, 2002). Em seres humanos, os efeitos toxicológicos ainda não são bem compreendidos, porém, alguns estudos apresentam uma relação entre hormônios encontrados no ambiente com disfunções no sistema endócrino e diversos tipos de cânceres (BILA *et al.*, 2003; HARRISON, 1997).

2.2 Diclofenaco de Sódio

O diclofenaco de sódio, comercialmente conhecido por Voltaren® é um medicamento amplamente utilizado por suas propriedades analgésicas e antiinflamatórias, e é aplicado no alívio de dores reumáticas e inflamações leves. É um dos medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos devido ao seu uso elevado pela população e também pela baixa remoção promovida pelos tratamentos convencionais utilizados pelas ETEs (SHAKEEL *et al.*, 2014; SOTELO *et al.*, 2014; FARMACOPEIA, 2002). Em doses terapêuticas não apresenta efeitos colaterais, contudo, quando em excesso, pode resultar na formação de úlceras, danos hemorrágicos e alterações hepáticas (STULTEN *et al.*, 2008; FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

A fórmula molecular do diclofenaco de sódio é $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ e sua estrutura está apresentada na Figura 2. Seu nome oficial é *2-[(2,6-Diclorofenil)amino] benzoacetato de sódio* e, quando puro, é um sólido branco cristalino ou levemente amarelado com pouca solubilidade em água (FARMACOPEIA, 2002).

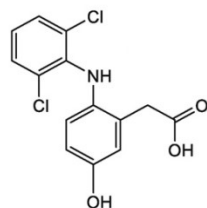
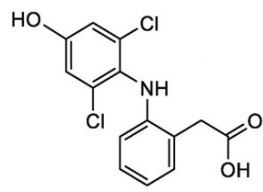
Figura 2: Estrutura molecular do diclofenaco de sódio.



Fonte: (US Pharmacopeia).

O mecanismo de funcionamento do diclofenaco de sódio envolve reações de oxidação e conjugação. A eliminação deste fármaco juntamente com metabólitos é comum, sendo os principais o 4-Hidroxi diclofenaco e o 5-Hidroxi diclofenaco (Tabela 2), chegando a 65% da dose do medicamento (STULTEN *et al.*, 2008; SYED *et al.*, 2016; VIENO e SILLANPÄÄ, 2014). A presença deste microcontaminante em efluentes de ETEs e em águas superficiais é comum, resultado de sua ampla utilização (BHADRA *et al.*, 2016). Estudos comprovaram sua presença em rins e fígados de peixes e correlações com distúrbios fisiológicos em animais, sendo um dos medicamentos que podem apresentar toxicidade às algas e animais invertebrados (SOTELO *et al.*, 2014). Mais informações sobre suas propriedades químicas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades químicas do diclofenaco de sódio

Massa Molar (g mol ⁻¹)	318,1
Ponto de fusão (°C)	280
pKa	4,20
Solubilidade (25°C) (g L ⁻¹)	50
Principais metabólitos	 <p>5-Hidroxi diclofenaco</p>  <p>4-Hidroxi diclofenaco</p>

Fonte: (FARMACOPEIA, 2002; JODEH *et al.*, 2016; SYED *et al.*, 2016).

2.3 Métodos de Remoção de Fármacos

As estações de tratamento de efluentes são projetadas com interesse na redução da carga de poluentes orgânicos, nutrientes e microrganismos patogênicos (RIVERA-UTRILLA, *et al.*, 2013). Os processos biológicos, utilizados na maioria das ETEs pelo seu baixo custo, são métodos eficientes na remoção de material orgânico. Todavia, não apresentam eficiência na eliminação de fármacos, devido à característica recalcitrante de alguns desses compostos (KIMURA *et al.*, 2007). Para obter uma eliminação mais eficiente destacam-se alguns métodos de polimento, descritos a seguir (RADJENOVIĆ *et al.*, 2009).

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na transformação dos contaminantes presentes por meio de reações de degradação envolvendo espécies transitórias, em sua maioria, íons hidroxilas. Os íons hidroxila são formados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes como o ozônio (O₃), o peróxido e hidrogênio (H₂O₂) e radiação ultravioleta (UV). É um método eficiente na remoção de fármacos de efluentes contaminados, mas, devido à alta demanda de energia e produtos químicos, é um tratamento de alto custo (GÓMEZ-RAMOS *et al.*, 2011; COMNINELLIS *et al.*, 2008; ANDREOZZI, *et al.*, 1999).

2.3.2 Separação por membranas

Outro método de tratamento que teve eficiência comprovada na eliminação de fármacos de efluentes é a separação por membranas, como osmose reversa, nano e ultrafiltração. Com a utilização de uma membrana semipermeável, esse método permite a passagem de um fluido, restringindo a passagem de contaminantes. Mesmo com eficiência comprovada, esse método tem a desvantagem de possuir alto custo de operação (ZHENG *et al.*, 2015; RADJENOVIC *et al.*, 2007).

2.3.3 Cloração

A utilização de um desinfetante químico (cloro, ozônio, cloraminas) é eficiente na eliminação de microrganismos patogênicos da água e na oxidação de matéria orgânica presente. A cloração é um dos métodos mais utilizados na desinfecção de efluentes com ampla eficiência e relativo baixo custo (RICHARSON, 2017). Quando fármacos entram em contato com o cloro, estes sofrem reações de oxidação e substituição, resultando na produção de subprodutos com toxicidade e persistência distintas, e por vezes mais elevada, da observada no microcontaminante inicial (NEGREIRA *et al.*, 2015).

2.3.4 Adsorção

A adsorção é um método de polimento altamente promissor, com diversas aplicações na remoção de contaminantes de efluentes. A eficiência da adsorção depende do tipo de adsorvente empregado e do contaminante envolvido. Bons resultados podem ser observados mesmo em concentrações muito baixas de contaminantes. O carvão ativado é o material adsorvente mais comumente empregado, com estudos que comprovam sua eficiência na eliminação desses microcontaminantes (COUTO *et al.*, 2015; NAM *et al.*, 2014;

NOUTSOPOULOS *et al.*, 2014). Algumas vantagens desse processo seria sua simples operação, e também a não introdução de subprodutos à água (AHMED *et al.*, 2015). Com a opção da utilização de materiais alternativos, o custo operacional decresce, tornando a adsorção ainda mais atrativa. Conceitos referentes à adsorção serão abordados no decorrer das próximas seções.

2.4 Adsorção

2.4.1 Aspectos Gerais da Adsorção

O processo de adsorção tem atraído interesse da comunidade científica devido a sua importante aplicação biológica, ambiental e tecnológica (DABROWSKI *et al.*, 2005). A purificação de matérias-primas, a separação e a recuperação de compostos, a liberação controlada de fármacos e a remoção de contaminantes de efluentes são apenas alguns exemplos de sua extensa aplicabilidade (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

A adsorção é um fenômeno que envolve a transferência de massa entre duas fases, uma sólida (adsorvente) e outra fluida (adsorbato). O material escolhido como adsorvente deve apresentar alta porosidade e o processo ocorre principalmente na parede dos poros ou nos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2000). Especificamente, pode-se afirmar que o processo começa com a transferência de massa do adsorbato para a superfície do adsorvente seguido da adsorção do adsorbato nos sítios superficiais externos, com eventual migração das moléculas do fluido nos poros e a interação dessas com os sítios disponíveis na superfície interna do material adsorvente, como ilustrado na Figura 3 (COULSON *et al.*, 1979). Como o processo permite a concentração de moléculas na superfície do sólido, é possível promover a separação entre uma substância alvo e os demais componentes de uma solução (GOMIDE, 1988).

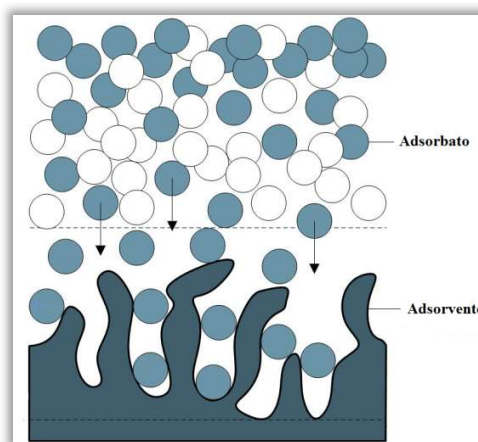
A adsorção pode ser classificada baseada nas forças das interações que dominam o processo (ROUQUEROL *et al.*, 1999; RUTHVEN, 1984). De forma fundamental, o fenômeno de adsorção possui interações que podem ser denominadas físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). Na adsorção física, as forças que comandam são fracas, como interações de van der Waals ou interações eletrostáticas, sendo que, esta última ocorre somente na presença de adsorventes que apresentam uma estrutura iônica. Geralmente, o processo de fisissorção ocorre em baixas temperaturas e é relativamente rápido. Como resultado, é possível a formação de diversas camadas de moléculas adsorvidas (KARGE, 2008; RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química, as interações envolvidas são de natureza mais forte e envolvem a transferência ou compartilhamento de elétrons, promovendo a união química do adsorbato com o adsorvente. Neste tipo de adsorção, apenas uma camada é formada na superfície do adsorvente e o processo é irreversível (KARGE, 2008; RUTHVEN, 1984).

Devido às características apresentadas, o fenômeno de adsorção físico é o mais utilizado em processos de separação, pois o processo de dessorção é facilitado devido à fraca interação entre as espécies do sólido e do fluido. Já a quimissorção é amplamente empregada na remoção de contaminantes em baixas concentrações (KARGE, 2008).

As características físico-químicas do adsorvente, do adsorbato, e demais agentes interferentes no fluido influenciam o processo (RUTHVEN, 1984). Durante o processo, é necessário o controle de alguns fatores que podem afetar a adsorção tais como a temperatura, o pH, a solubilidade e a velocidade de agitação ou fluxo.

Figura 3: Esquema representativo do processo de adsorção.



- ✓ Temperatura: A adsorção do adsorbato promove a redução de energia livre e com isso, grande parte dos processos adsortivos ocorrem de forma exotérmica. Desta forma, um aumento na temperatura provocará uma redução no grau de adsorção. Como há exceções para essa regra, é necessário o estudo termodinâmico do processo em questão.
- ✓ pH: Íons de hidrogênio e hidróxidos podem ser fortemente adsorvidos competindo com o adsorbato que se deseja adsorver.

- ✓ Solubilidade: A natureza polar de um soluto e sua alta solubilidade, quando relacionada ao solvente (na maioria das vezes a água), podem dificultar o processo de adsorção.
- ✓ Velocidade de Agitação: Uma velocidade controlada promove uma dispersão das partículas de forma mais homogênea promovendo a diminuição da espessura da camada limite e resultando em uma maior taxa de transferência de massa.

O processo de adsorção voltado ao tratamento avançado (polimento) de efluentes tem atraído grande interesse de pesquisadores e vêm apresentando bons resultados com considerável eficiência e baixo custo, quando comparado com tratamentos convencionais, sobretudo na descontaminação de micro poluentes.

2.4.2 Adsorventes Usuais

A busca cuidadosa pelo material adsorvente é geralmente o primeiro passo quando se deseja obter um processo de adsorção eficaz (RUTHVEN, 1984). O material deve apresentar características específicas para ser comercialmente viável, como alta seletividade, resistência mecânica, grande área interfacial (soma da área externa com a área dos poros), ser capaz de regeneração, tempo de vida útil elevado e baixo custo (GOMIDE, 1988; COULSON *et al.*, 1979). Substâncias naturais, resíduos de processos ou até mesmo materiais sintetizados podem ser utilizados como adsorventes e estão disponíveis em diferentes formas. Porém, os sólidos mais utilizados se encontram em forma granular, com diâmetros entre 50 µm e 12 mm (TREYBAL, 1981).

Na maioria dos materiais utilizados como adsorventes é possível observar uma estrutura porosa complexa, com poros de tamanho e forma variados. Com isso, materiais que apresentam grandes áreas superficiais apresentarão melhores resultados. Observa-se, porém, que, quando o material apresenta grande área superficial distribuída em um volume limitado, os resultados podem ser afetados devido à presença de poros pequenos (COULSON *et al.*, 1979; MCCUSKER *et al.*, 2003; IUPAC, 1985).

O tamanho dos poros é determinante para o acesso das espécies de adsorbato. De acordo com a IUPAC é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho (THOMMES *et al.*, 2015):

- ✓ Microporos: poros com diâmetro que não excedem 2 nm;

- ✓ Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- ✓ Macroporos: poros com diâmetro maiores que 50 nm.

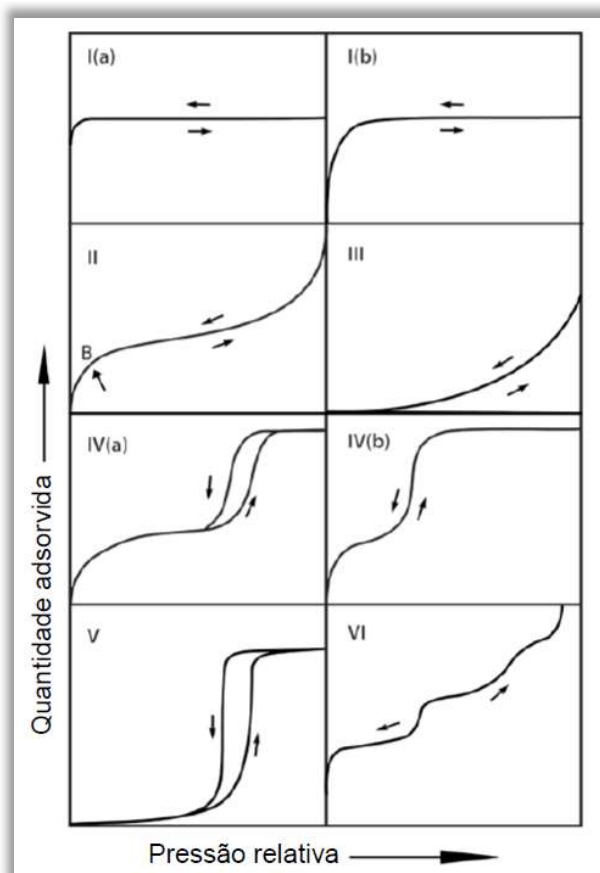
Ressalta-se que, uma subdivisão dos microporos em ultramicroporos e supermicroporos pode ser necessária. Os ULTRAMICROPOROS apresentam diâmetro inferior a 0,7 nm; enquanto os SUPERMICROPOROS apresentam um tamanho entre 0,7 e 2 nm (ZDRAVKOV *et al.*, 2007; MAYS, 2007; ŞENEL *et al.*, 2001).

A área específica de um material, bem como a distribuição de poros presentes podem ser determinadas pelo método de fisissorção de nitrogênio. O método criado por Brunauer *et al.* (1938) quantifica a adsorção do gás N₂ a diferentes pressões relativas de equilíbrio. Thommes *et al.* (2015) apresentaram uma classificação revisada dos modelos de isotermas conhecidos, melhor compreendidos na forma gráfica de quantidade adsorvida versus pressão relativa de equilíbrio.

A Figura 4 apresenta os tipos de isotermas propostas pelos autores sendo elas isotermas provenientes de um processo de adsorção física.

- ✓ As isotermas do Tipo I apresentam um formato côncavo e são reversíveis, observadas na presença de sólidos microporosos que apresentam uma superfície externa relativamente pequena. A isoterma do tipo I (a) é dada por materiais microporosos com pequenos microporos (largura < ~1nm) e a do tipo I (b) ocorre em materiais com uma distribuição de tamanho de poros maior, incluindo aqueles com microporos largos e mesoporos estreitos (< ~ 2,5 nm);
- ✓ As isotermas do Tipo II, também apresentam reversibilidade e são observadas em adsorventes macroporosos ou não porosos. O ponto de inflexão (B) vai indicar o fim da formação da monocamada e o início do arranjo em multicamadas;
- ✓ A isoterma do Tipo III não apresenta o ponto de inflexão, desta forma não indica a formação de monocamadas. Ocorre quando as interações do adsorbato-adsorvente são fracas, nas quais as moléculas adsorvidas estão agrupadas ao redor dos sítios mais favoráveis da partícula;

Figura 4: Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015).

- ✓ As isotermas do Tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento observado nesse processo de adsorção é determinado pelas interações do adsorvente-adsorbato, no qual a formação de um patamar constante de saturação de comprimento variável é comumente observada. Nas isotermas do tipo IV (a) ocorre a condensação capilar, acompanhada por histerese e as do Tipo IV (b) são observadas em adsorventes com mesoporos de menor largura ou com formato cônicos ou cilíndricos com extremidades fechadas.
- ✓ As isotermas do tipo V indicam fracas interações entre o adsorvente-adsorbato, sendo comuns em adsorventes hidrofóbicos com microporos ou mesoporos;
- ✓ Já a isoterma VI apresenta uma adsorção em multicamada em uma superfície uniforme não porosa (THOMMES *et al.*, 2015).

Entre os materiais adsorventes mais utilizados comercialmente, destacam-se o carvão ativado, as zeólitas, sílica-gel, alumina e argilominerais.

- ✓ Carvão Ativado: Pioneiro dentre os materiais adsorventes, provém de materiais carbonáceos que sofreram decomposição térmica seguido de uma ativação com vapor ou dióxido de carbono. Sua estrutura e natureza química podem ser modificadas por processos aditivos que resultam na formação de um fino sistema poroso e uma melhor seletividade (COULSON e RICHARDSON, 1979). Tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos e estão disponíveis em formas granulares ou em pó, possuindo diferentes aplicações (TREYBAL, 1981).
- ✓ Zeólita: Mineral aluminossilicato com estrutura cristalina composta de unidades tetraédricas contendo um átomo de silício ou alumínio cercado por quatro átomos de oxigênio (SiO_4 ou AlO_4). Sua estrutura uniforme e porosa a distingue de outros adsorventes. Diversos tipos de zeólitas estão disponíveis no mercado e são classificadas de acordo com sua estrutura (RUTHVEN, 1984).
- ✓ Sílica-gel: É a forma parcialmente desidratada do composto coloidal polimérico obtido pela reação de soluções de silicato de sódio com substâncias ácidas. O processo resulta em um produto granular duro com uma estrutura altamente porosa (RUTHVEN, 1984). É aplicada principalmente na secagem de gases e no fracionamento de misturas de hidrocarbonetos (TREYBAL, 1981). Encontrada no mercado com porosidades diversas, é passível de regeneração, que é realizada com aumento de temperatura em um ambiente à vácuo (GOMIDE, 1981).
- ✓ Alumina Ativada: É uma forma do óxido de alumínio que pode ser preparada por meio de desidratação e recristalização da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) a altas temperaturas. O resultado é um produto, granular ou em pó, com alta porosidade e que apresenta alta afinidade por água e por grupos hidroxílicos (GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1984). Pode ser utilizada na secagem de líquidos e gases (COULSON *et al.*, 1979).
- ✓ Argilas: Provenientes de materiais naturais com textura terrosa e baixa granulometria (SOUZA SANTOS, 1975). Compostas de aluminossilicatos, como as zeólitas, apresentam uma estrutura heterogênea, tetraédrica e octaédrica. As argilas têm sido empregadas como materiais adsorventes devido ao seu baixo custo, podendo ser aplicada na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (RUTHVEN, 1984).

- ✓ Bioadsorventes: Biomateriais que apresentam determinada capacidade adsortiva e são de origem natural. Substâncias obtidas de resíduos agrícolas (VIEIRA *et al.*, 2014; 2011), algas e macrófitas se encaixam nessa categoria (VIEIRA *et al.*, 2011; BILA *et al.*, 2003; RUTHVEN, 1984).

2.4.3 Argilas como material adsorvente

As argilas são materiais naturais de textura amorfa e fina granulação. São formadas por agregados de diversos compostos químicos como silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, com matéria orgânica, sais solúveis, minerais residuais e amorfos (CAVALCANTI, 2008; SOUZA SANTOS, 1975).

Quando presentes em solos, sedimentos e águas, as argilas atuam como agentes naturais de limpeza contra poluentes. Possuem características físico-químicas incomuns, como a separação de suas camadas lamelares na presença de água. A estrutura das esmectitas, juntamente com sua composição química, é responsável pelas propriedades únicas desses materiais (ODOM, 1984).

A aplicação das argilas como material adsorvente é possível devido a sua alta capacidade de troca catiônica, grande estabilidade química e mecânica, abundância e baixo custo, quando comparada ao carvão ativado comercial (PARK *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2008). É possível encontrar diversos tipos de argilas no mercado mundial, e sua distinção é realizada por meio da análise proporcional entre as folhas de sílica e alumina. Variedades como as caulinitas, esmectitas e vermiculitas têm variadas aplicações industriais. As argilas do tipo esmectitas, que inclui as montmorilonitas, as nontronitas e as saponitas, estão entre as mais utilizadas na fabricação de tijolos refratários, como materiais adsorventes e agentes de filtração (PAIVA *et al.*, 2008; PASTRE *et al.*, 2003).

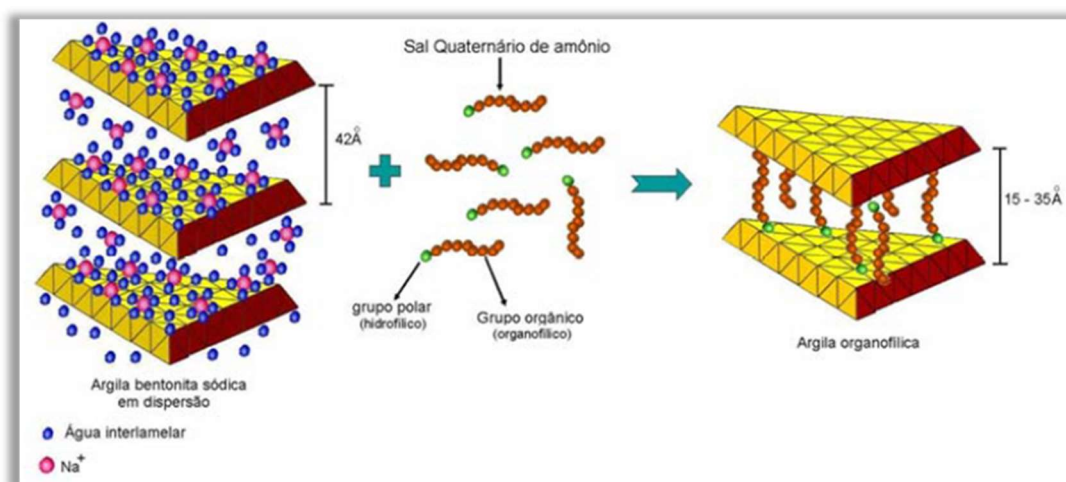
2.4.3.1 Argila organofílica

Argilas apresentam características normalmente hidrofílicas sendo incompatíveis com meios hidrofóbicos e orgânicos, contudo, sua superfície possui centros iônicos passíveis de modificações (SILVA *et al.*, 2012). É possível a modificação seletiva da argila com a troca de cátions inorgânicos por cátions alquilamônio com cadeias de tamanhos variados (SCHAMPERA *et al.*, 2016). A introdução desse material resulta em uma maior compatibilidade com meios hidrofóbicos e orgânicos, sendo a variedade montmorilonita a mais utilizada como base argilosa e sais quaternários de amônio como material orgânico. A síntese desse material pode ser obtida por

diversas técnicas como a troca de íons, reação com ácidos e também tratamentos físicos como a liofilização (PAIVA *et al.*, 2008) e sua modificação resulta na melhora de propriedades como a capacidade adsortiva, a porosidade e estabilidade em suspensão (Q. ZHAO *et al.*, 2016; SCHAMPERA *et al.*, 2016).

Desta forma, é definido como argila organofílica o material que contém moléculas orgânicas intercaladas na estrutura da argila (XI *et al.*, 2004). A Figura 5 apresenta um diagrama do processo de organofilização com sais quaternários de amônio.

Figura 5: Diagrama esquemático do processo de organofilização.



Fonte: MARTINS *et al.*, 2007.

Devido às suas características inerentes, as argilas organofílicas são comumente utilizadas em indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, entre outras. As argilas organofílicas podem ser aplicadas na adsorção de resíduos perigosos, no tratamento de efluentes e também na remediação de derramamento de óleos ou gasolina. Abaixo estão listados alguns trabalhos encontrados na literatura e que utilizam a argila organofílica como material adsorvente na remoção de compostos orgânicos (Q. ZHAO *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2015) prepararam uma argila organofílica utilizando como base a montmorilonita e os agentes surfactantes brometo de dodecil trimetil amônio (BDTA) e brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) e avaliaram sua eficiência na remoção de 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol. O processo foi afetado pelo aumento de pH e temperatura, uma vez que os parâmetros termodinâmicos indicam que o mesmo foi exotérmico. As máximas capacidades adsorptivas observadas foram com a argila modificada com BCTA com cerca de

395 e 586 mg.g⁻¹ para o 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol, respectivamente. A argila modificada com BDTA apresentou uma capacidade ligeiramente inferior, com 331 e 458 mg.g⁻¹ para o 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol. Essa diferença na capacidade foi relacionada com a diferente configuração estrutural promovida pelos surfactantes, os pesquisadores afirmam que a argila tratada com o BCTA resultou em um material mais hidrofóbico, desta forma adsorvendo de forma mais eficiente esse contaminante.

Salihi (2014) estudou a adsorção dos fármacos prometazina (PM), triflupromazina (TFP), trimetoprima (TM), carbamazepina (CM) e ibuprofeno (IBU) por uma argila bentonita na presença de dois surfactantes (dodecilsulfato de sódio e brometo dodecil trimetil amônio). As capacidades adsorptivas observadas foram na sequência: PM > TFP > TM > CM > IBU, sugerindo que a presença dos surfactantes apresentou efeitos significantes nas capacidades adsorptivas, mas não foi observada modificação sobre o tempo de equilíbrio do processo.

Speridião *et al.* (2014) avaliaram a argila comercial Spectrogel tipo C na remoção de derivados de petróleo. Obtiveram boas capacidades de remoção, cerca de 10,307 mL.g⁻¹ para o diesel, 9,659 mL.g⁻¹ para o querosene, 7,834 mL.g⁻¹ para a gasolina, 5,012 .g⁻¹ para o iso-octano e 2,416 mL.g⁻¹ para o n-hexadecano. Os autores sugerem que essa argila comercial seria promissora na utilização como barreiras de contenção, agindo de forma a prevenir maiores contaminações.

Oliveira (2016) investigou a remoção de diclofenaco de sódio por uma argila modificada com cloreto de benzil dimetil tetradecil amônio. De acordo com o autor, a afinidade do fármaco ao material adsorvente está relacionada com a quantidade de surfactantes livres em solução, observando uma melhor remoção do diclofenaco de sódio quando estes estavam em excesso.

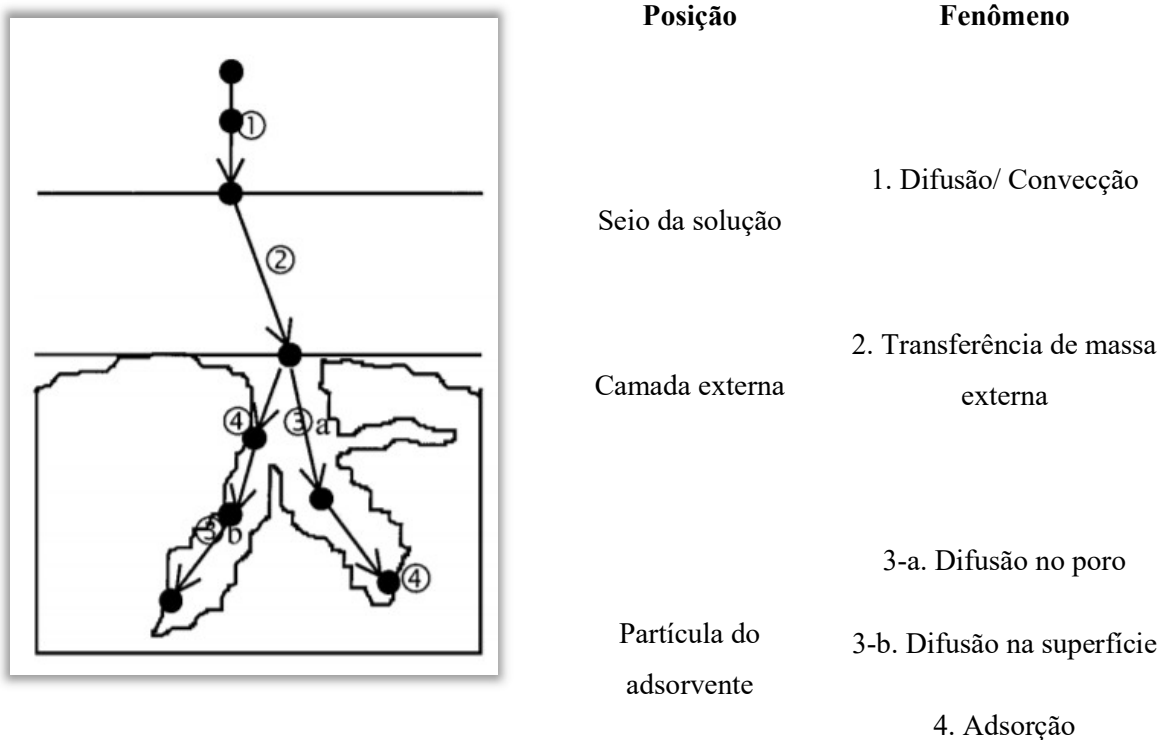
Nesse trabalho foi usada a argila organofílica Spectrogel tipo C, uma variedade comercial com alta afinidade por compostos orgânicos que é geralmente estudada na remoção de compostos orgânicos derivados de petróleo. Sua atuação na remoção de microcontaminantes de origem farmacêutica não foi encontrada na literatura

2.5 Avaliação do Processo Adsorptivo

2.5.1 Cinética do Processo de Adsorção e Modelos Cinéticos

O estudo cinético do processo adsorptivo fornece importantes resultados para o melhor conhecimento da relação adsorbato/adsorvente. Descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e também das condições aplicadas ao sistema. Os parâmetros obtidos no estudo resultam no conhecimento do mecanismo e da taxa de adsorção do soluto, como apresentado na Figura 6 (HO, 2004).

Figura 6: Ilustração das etapas do processo de adsorção.



Fonte: Weber & Smith (1987) e Baup *et al.* (2000).

Diferentes modelos matemáticos podem ser utilizados para ajustar os resultados obtidos experimentalmente de forma a descrever quantitativamente o comportamento cinético do processo de adsorção, ressaltando, contudo, que cada modelo apresenta sua própria limitação. Os modelos mais utilizados em processos de adsorção com fármacos serão apresentados a seguir (JODEH *et al.*, 2016; MASHAYEKH-SALEHI, MOUSSAVI, 2016; SOTELO *et al.*, 2014).

2.5.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Esse modelo é aplicado quando há uma resistência à transferência de massa pela camada externa do material adsorvente. A taxa de remoção é dada através da Equação (1) de Lagergren (LAGERGREN, 1898 apud HO, 2004).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (1)$$

Sendo:

$\frac{\partial q}{\partial t}$ – Taxa de adsorção do adsorbato no adsorvente;

q – Quantidade de soluto adsorvido no material sólido em determinado tempo t (mmol.g⁻¹);

q_e – Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

t – Tempo (min);

k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹);

No tempo inicial não há concentração de adsorbato no sólido ($t=0$ e $q=0$). Aplicando esta condição de contorno, por integração obtém-se a Equação (2) (LAGERGREN, 1898 apud HO, 2004):

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

A equação (2) pode ser reescrita na forma simplificada representada na Equação (3):

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

2.5.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem avalia se a cinética de adsorção é, em sua maioria, controlada por difusão externa, por meio de forças impulsoras não lineares, assumindo que a quimissorção pode atuar como etapa controladora da velocidade dos processos de adsorção (HO e MCKAY, 2004).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Sendo:

k_2 – Constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Novamente, considera-se que no tempo inicial ($t=0$) a concentração de adsorbato no sólido é nula e por meio da integração da Equação (4) obtém-se a Equação (5):

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (5)$$

2.5.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

Neste modelo o processo de adsorção é dominado pela difusão interna através do transporte no poro ou na superfície, sendo que esse processo ocorre de forma mais lenta. O cálculo da concentração de adsorbato é obtido pela aplicação da Equação (6) (WEBER e MORRIS, 1963):

$$q = k_i \cdot (t)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Sendo:

k_i – Constante de difusão intrapartícula ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$);

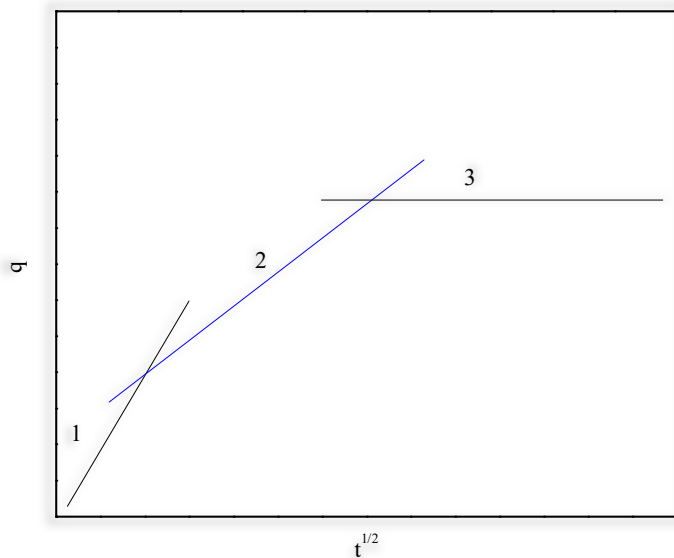
Os resultados obtidos podem ser representados por meio de um gráfico, q versus $t^{1/2}$, com formação de uma reta de inclinação k_i . Ao observar uma multilinearidade nos resultados é seguro assumir a presença de duas ou mais etapas limitantes do processo adsorptivo. A Figura 7 apresenta uma ilustração de comportamento de multilinearidade.

Essa multilinearidade resulta em um desvio da reta obtida pelo gráfico, havendo a necessidade da aplicação de uma constante à Equação (6), resultando na Equação (7).

$$q = k_i \cdot (t)^{\frac{1}{2}} + c \quad (7)$$

A constante c é de grande importância na análise do processo adsorptivo, indicando a proximidade da camada limite, sendo expressa em mmol.g^{-1} . O equilíbrio final é alcançado com a observação da redução da difusão intrapartícula (CHEN *et al.*, 2003).

Figura 7: Ilustração da multilinearidade do modelo de difusão intrapartícula.



1. Adsorção na superfície externa do sólido;
2. Etapa mais limitante, com difusão no interior da partícula;
3. Estágio onde o equilíbrio é alcançado. A difusão no interior da partícula começa a diminuir devido à baixa concentração do adsorbato presente em solução (CHEN *et al.*, 2003).

2.5.1.4 Modelo de Boyd

Este modelo possibilita obter a difusividade efetiva do adsorbato no material adsorvente e pode ser representado pela Equação (8) (BOYD, 1947):

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp(-B_t) \quad (8)$$

$$F = \frac{q}{q_e} \quad (9)$$

F – Fração do soluto adsorvido no instante de tempo t ;

B_t – Parâmetro da função F ;

A Equação (8) pode ser simplificada, obtendo a Equação (10):

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (10)$$

A linearidade da curva do gráfico, B_t versus t , indicará qual a etapa limitante do processo pela passagem da reta pela origem: transporte externo ou difusão intrapartícula. Se a reta passar pela origem, o mecanismo que limita o processo adsorptivo é a difusão intrapartícula, se não, o transporte externo é a etapa limitante. Com a obtenção do coeficiente angular, é possível a determinação do coeficiente de difusão eficaz D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), aplicando a Equação (11) (GUPTA *et al.*, 2001):

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (11)$$

Sendo:

α – Coeficiente angular da reta;

r – Raio médio da partícula, assumindo sua esfericidade (cm).

2.5.1.5 Modelo de transferência de massa em filme externo

Neste modelo, a etapa limitante é definida como sendo a transferência de massa entre a solução e o filme líquido adjacente à superfície do material adsorvente. Este modelo assume as seguintes suposições:

- ✓ As partículas do material adsorvente são consideradas esféricas, desta forma assumindo sua homogeneidade;
- ✓ A concentração do soluto está distribuída homogeneamente na solução;
- ✓ A difusão intrapartícula é considerada insignificante devido a atribuição da adsorção ocorrer na superfície da partícula;
- ✓ Um rápido equilíbrio é obtido;
- ✓ O volume da solução é considerado constante;
- ✓ O processo de adsorção é um processo isotérmico, podendo ser caracterizado como uma isoterma de Langmuir ou Freundlich (PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010; PURANIK *et al.*, 1999).

A equação que descreve o modelo de transferência de massa em filme externo considera o balanço de massa do soluto, sendo a quantidade de adsorbato adsorvida em determinado tempo t obtida pela Equação (12) (PURANIK *et al.*, 1999)

$$q(t) = \frac{V}{m} \cdot [C_0 - C(t)] \quad (12)$$

Sendo:

V – O volume da solução (L);

m – A massa do sólido adsorvente (g);

C_0 – A concentração inicial do soluto em solução (mmol.L⁻¹);

$C(t)$ – A concentração do soluto em solução em determinado tempo t (mmol.L⁻¹).

Considerando que o processo de adsorção ocorre na superfície da partícula, pode-se calcular a taxa de transferência de massa em filme externo aplicando a Equação (13):

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM} \cdot a \cdot [C(t) - C_f(t)] \quad (13)$$

Sendo:

K_{TM} – O coeficiente de transferência de massa em filme externo (m.s⁻¹);

a – A área superficial específica do adsorvente por unidade de volume do sistema (m².m⁻³);

C_f – A concentração do soluto no filme presente na superfície da partícula adsorvente (mmol.L⁻¹).

Após o cálculo da derivada da Equação 12, esta pode ser substituída na Equação 13, resultando na relação abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = K_{TM} \cdot \frac{V}{m} \cdot a \cdot [C(t) - C_f(t)] \quad (14)$$

A variação da massa adsorvida em função do tempo pode ser descrita aplicando a Equação (15).

$$q(t) = \frac{q_m K_L C_f(t)}{1 + K_L C_f(t)} \quad (15)$$

A diferenciação da Equação (15) resulta na Equação (16):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_m \cdot K_L}{[1 + K_L \cdot C_f(t)]^2} \cdot \frac{dC_f}{dt} \quad (16)$$

A obtenção da Equação (17), que descreve o modelo de transferência de massa em filme externo, é obtida pela substituição da Equação (16) em (14):

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{K_{TM} \cdot V \cdot a}{m \cdot q_m \cdot K_L} \cdot [1 + K_L \cdot C_f(t)]^2 \cdot [C(t) - C_f(t)] \quad (17)$$

O perfil da variação da quantidade adsorvida é obtido pela resolução das Equações 13 e 17 assumindo as condições de contorno de que as concentrações iniciais C_0 e $C(t)$ em um tempo zero são nulas.

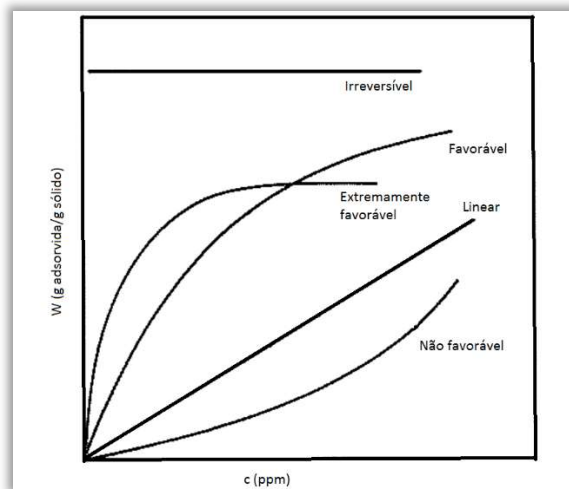
2.5.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrios

O fenômeno de adsorção consiste na atração molecular das moléculas do adsorbato pelas moléculas do sólido adsorvente sendo possível observar o aumento da concentração de soluto na superfície do sólido (CRITTENDEN *et al.*, 1998). Quando as duas fases entram em contato, o soluto será atraído e repellido, simultaneamente, pela superfície do material adsorvente. Eventualmente o equilíbrio é alcançado, e nele, as taxas dos processos de adsorção e dessorção são iguais (BANSAL *et al.*, 2005)

As isotermas de adsorção representam a distribuição de equilíbrio de um soluto. Relacionam a quantidade de soluto adsorvido em função da concentração de soluto presente na solução no equilíbrio, em uma determinada temperatura e pH. Desta forma, é possível obter a capacidade de adsorção do material sólido adsorvente, responsável pela remoção do soluto da solução (McCABE *et al.*, 2000). O estudo das isotermas também pode oferecer informações referentes à distribuição de poros do material adsorvente e sobre a entalpia de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; FALONE e VIEIRA, 2004). O comportamento das isotermas de adsorção pode indicar a favorabilidade do processo e depende de cada sistema. A Figura 8 apresenta um esboço de tais curvas.

A isoterma favorável indica uma alta capacidade de remoção do sólido, mesmo com baixa concentração de soluto presente em solução. Quando a isoterma não apresenta um formato favorável, é necessária uma alta concentração de adsorbato para que a remoção seja eficiente. A isoterma linear apresenta uma capacidade adsorptiva linearmente proporcional à concentração do soluto presente em solução. Já as isotermas irreversíveis, não dependem da concentração do soluto e é um caso limite das isotermas favoráveis (McCABE *et al.*, 2000).

Figura 8: Isotermas de Adsorção.



Fonte: (Adaptado de McCabe *et al.*, 1993).

As equações que descrevem o comportamento do adsorbato durante o processo de adsorção podem ser avaliadas com o auxílio de modelos matemáticos. Nesse trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para obter um melhor conhecimento do processo.

2.5.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos modelos mais aplicados, assume que a adsorção ocorre em monocamadas obedecendo a Lei de Henry em baixas concentrações, sendo representado pela Equação (18) (LANGMUIR, 1918). O modelo afirma que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios ativos, energeticamente equivalentes, abrigando apenas uma molécula de adsorbato, sem a interação entre sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (18)$$

Sendo:

q_e – Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mmol.g^{-1});

q_m – Quantidade máxima de soluto adsorvido relacionado à formação da monocamada (mmol.g^{-1});

C_e – Concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1});

K_L – Constante de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (L.mmol^{-1}).

Os parâmetros de Langmuir são representados pelo fator de separação adimensional R_L , que pode ser calculado através da Equação (19) (HALL *et al.*, 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (19)$$

Sendo:

C_i – Maior concentração inicial de adsorbato utilizada (mmol.L^{-1}).

O valor de R_L é uma indicação da favorabilidade do processo, que pode ser corroborada pela forma da isoterma, quando ilustrada graficamente (HALL *et al.*, 1966).

Tabela 3: Fator de Separação e tipo de isoterma

Fator de Separação R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Equilíbrio desfavorável
$R_L = 1$	Equilíbrio linear
$0 < R_L < 1$	Equilíbrio favorável
$R_L = 0$	Equilíbrio irreversível

2.5.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1926) é uma equação empírica que fornece uma expressão analítica concisa para os resultados experimentais, não indicando o mecanismo de adsorção que comanda o processo. Contudo, é possível interpretar a equação de Freundlich em termos de adsorção em uma superfície energeticamente heterogênea ou assumindo que o processo resulta na formação de multicamadas (BRUNAUER *et al.*, 1938), no qual sítios ativos próximos podem afetar a adsorção de outras moléculas sendo possível a adsorção de múltiplas

moléculas no mesmo sítio ativo. Esse modelo, não prevê a saturação do material adsorvente, na medida em que a concentração aumenta a quantidade adsorvida tende ao infinito. Ele é aplicável em faixas de concentração intermediárias, desde que abaixo da concentração de saturação, no qual o fenômeno de adsorção não ocorre de forma significativa (FREUNDLICH, 1926).

A Equação (20) representa o modelo proposto por Freundlich e descreve de forma satisfatória sistemas de superfícies heterogêneas.

$$q_e = K_f(C_e)^{1/n} \quad (20)$$

Sendo:

K_f – Constante de Freundlich (L.mmol⁻¹);

n – Constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional);

A magnitude da constante n pode sugerir qual o tipo de adsorção envolvida. De maneira geral, valores de n entre 2 e 10 indicam uma boa capacidade de adsorção, entre 1 e 2, uma capacidade moderada, e inferior a 1, a adsorção é desfavorável (TREYBAL, 1981).

2.5.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi desenvolvida visando suprir a limitação dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo D-R, representado pela Equação 21, não considera a homogeneidade do processo e admite que o potencial de adsorção seja constante (KILISLIOGLU *et al.*, 2006).

$$\ln(q_e) = \ln(X_m) - k\varepsilon^2 \quad (21)$$

Sendo:

q_e – Concentração do adsorbato presente no adsorvente quando em equilíbrio (mmol.g⁻¹);

X_m – Capacidade de adsorção (mmol.g⁻¹);

k – Constante ligada a energia livre de sorção (E) (mol².J⁻²);

ε – Potencial de Polanyi.

A Equação (22) é utilizada na determinação do potencial de Polanyi.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (22)$$

Sendo:

R – Constante dos gases (J.mol.K^{-1});

T – Temperatura (K);

C_e – Concentração de soluto quando o equilíbrio foi atingido (mmol.L^{-1});

Para conhecer o tipo de adsorção envolvida no processo, calcula-se a energia média de adsorção (E) que está relacionada à constante k , podendo ser calculada pela Equação (23). Uma adsorção física ocorre quando for obtido um valor menor que 8 kJ.mol^{-1} , e aqueles entre 8 e 16 kJ.mol^{-1} indicam uma adsorção química (HO *et al.*, 2002; RIEMANN, 1970; SLJIVIĆ *et al.*, 2009).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (23)$$

2.5.3 Termodinâmica da Adsorção

Através do estudo dos parâmetros termodinâmicos é possível conhecer de maneira mais completa o processo de adsorção. Alguns parâmetros permitem descrever a natureza da reação, como a variação da entalpia (ΔH), da entropia (ΔS) e da energia de Gibbs (ΔG), desta forma sendo possível determinar a espontaneidade do processo de adsorção, a afinidade entre o material adsorvente e o adsorbato presente em solução, bem como a influência da temperatura.

A variação da energia de Gibbs em um processo de adsorção pode ser expressa pela Equação (24), e fornece informações relativas à espontaneidade do processo adsorptivo. Quanto mais negativo seu resultado, mais energeticamente favorável será a adsorção. E na sua estimativa pode-se utilizar a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) quando este modelo apresentar bons ajustes aos resultados experimentais obtidos nos estudos de equilíbrio (OZCAN *et al.*, 2005). A dependência de K_L com a temperatura pode ser definida pela Equação (24).

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (24)$$

Sendo:

R – Constante dos gases (J.mol.K^{-1});

T – Temperatura (K);

K_L – Constante de Langmuir.

As variações de entalpia e de entropia observadas no processo de adsorção podem ser relacionadas pela Equação (25):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (25)$$

Combinando as equações (24) e (25) encontra-se a Equação (26). Por meio do cálculo da variação de entalpia, obtido pela Equação (26), é possível avaliar se o processo adsorptivo é de natureza química ou física, e o efeito que a temperatura tem sobre o sistema. A partir dos cálculos da variação da entropia torna-se possível a determinação do grau de aleatoriedade do sistema durante o processo e da afinidade entre o soluto e o adsorvente (ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999; RUTHVEN, 1984).

$$\ln K_L = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (26)$$

A partir do gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$, e o conhecimento dos coeficientes linear e angular, é possível a determinação dos valores de ΔS e de ΔH , respectivamente (RAWAJFIH *et al.*, 2010).

2.6 Estudos de remoção de fármacos por processos adsorptivos.

O processo de adsorção na remoção de microcontaminantes farmacêuticos é mais comumente estudado utilizando carvão ativado, proveniente de diversas fontes, como material adsorvente, devido a sua melhor interação com estes compostos. Baccar *et al.* (2012) investigaram a adsorção de ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno e diclofenaco em um carvão, proveniente de resíduos de azeitonas, ativado quimicamente com H_3PO_4 . As capacidades de adsorção máxima observadas foram aproximadamente 13, 25, 40 e 56 mg.g^{-1} para o diclofenaco, cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno, respectivamente. O modelo de Langmuir se adequou melhor aos resultados obtidos experimentalmente com valores altos de R^2 , e o

parâmetro R_L apresentou resultado inferior à unidade, para todos os fármacos, indicando a natureza favorável do processo de adsorção.

Alternativamente, Jung *et al.* (2015) investigaram a remoção dos fármacos naproxeno, ibuprofeno e diclofenaco, utilizando como adsorvente carvão de lascas de pinheiro ativado com NaOH. As capacidades de adsorção máximas foram 290, 311 e 372 mg.g^{-1} respectivamente, atribuindo a melhor adsorção do diclofenaco a sua alta massa molecular e hidrofobicidade quando comparado aos outros fármacos.

Dutta *et al.* (2015) investigaram a adsorção do paracetamol em resíduo de folhas de chá carbonizado. O material foi caracterizado e apresentou uma capacidade adsorptiva de 195.95 mg.g^{-1} . O processo adsorptivo obedeceu aos modelos de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas, e pseudossegunda ordem, sugerindo que o processo é controlado por difusão externa. Mashayekh-Salehi *et al.* (2016) avaliaram a remoção de paracetamol de efluentes contaminados, utilizando carvão ativado com NH_4Cl como adsorvente e concluíram que o carvão ativado com NH_4Cl foi eficiente na remoção do paracetamol. Semelhante ao estudo de Dutta *et al.* (2015), os resultados do processo adsorptivo realizado por Mashayekh-Salehi *et al.* (2016) obedeceram aos modelos de Langmuir e pseudossegunda ordem, com a maior capacidade de adsorção observada de 233 mg.g^{-1} .

Zhang *et al.*, (2015) avaliaram a remoção do antibiótico tetraciclina por carvão de coque ativado com KOH. As máximas capacidades adsorptivas observadas na remoção da tetraciclina nas temperaturas de 303, 313 e 323 K foram cerca de 897, 962 e 1122 mg.g^{-1} , respectivamente. As isotermas de adsorção foram melhor descritas pelo modelo de Freundlich e os estudos cinéticos pelo modelo de pseudossegunda ordem.

Nazari *et al.* (2016) investigaram o processo de adsorção do antibiótico cefalexina por carvão ativado da casca de nozes com máxima capacidade de adsorção observada de 233.1 mg.g^{-1} . O modelo cinético de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos resultados. O estudo termodinâmico do processo demonstrou a natureza endotérmica do mesmo.

A aplicação da adsorção utilizando materiais argilosos modificados ainda é recente e escassa. Liu *et al.* (2015) investigaram a remoção da levofloxacina pela argila montmorilonita modificada com ferro. Os resultados obtidos experimentalmente sugerem que o processo cinético segue o modelo de pseudossegunda ordem e os estudos de equilíbrio, o modelo de Langmuir. A capacidade máxima obtida foi 47 mg.g^{-1} e os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo endotérmico e espontâneo.

Liu *et al.* (2017) modificaram a argila vermiculita com o surfactante fosfatidilcolina e estudaram a remoção dos fármacos oxitetraciclina e ciproflaxina. As capacidades de adsorção foram na faixa de 36 – 66 mg.g⁻¹ para a oxitetraciclina e 36 – 94 mg.g⁻¹ para a ciproflaxina. Os resultados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de pseudossegunda ordem, indicando que um mecanismo de difusão estava envolvido no processo e o modelo de isotermas de Langmuir.

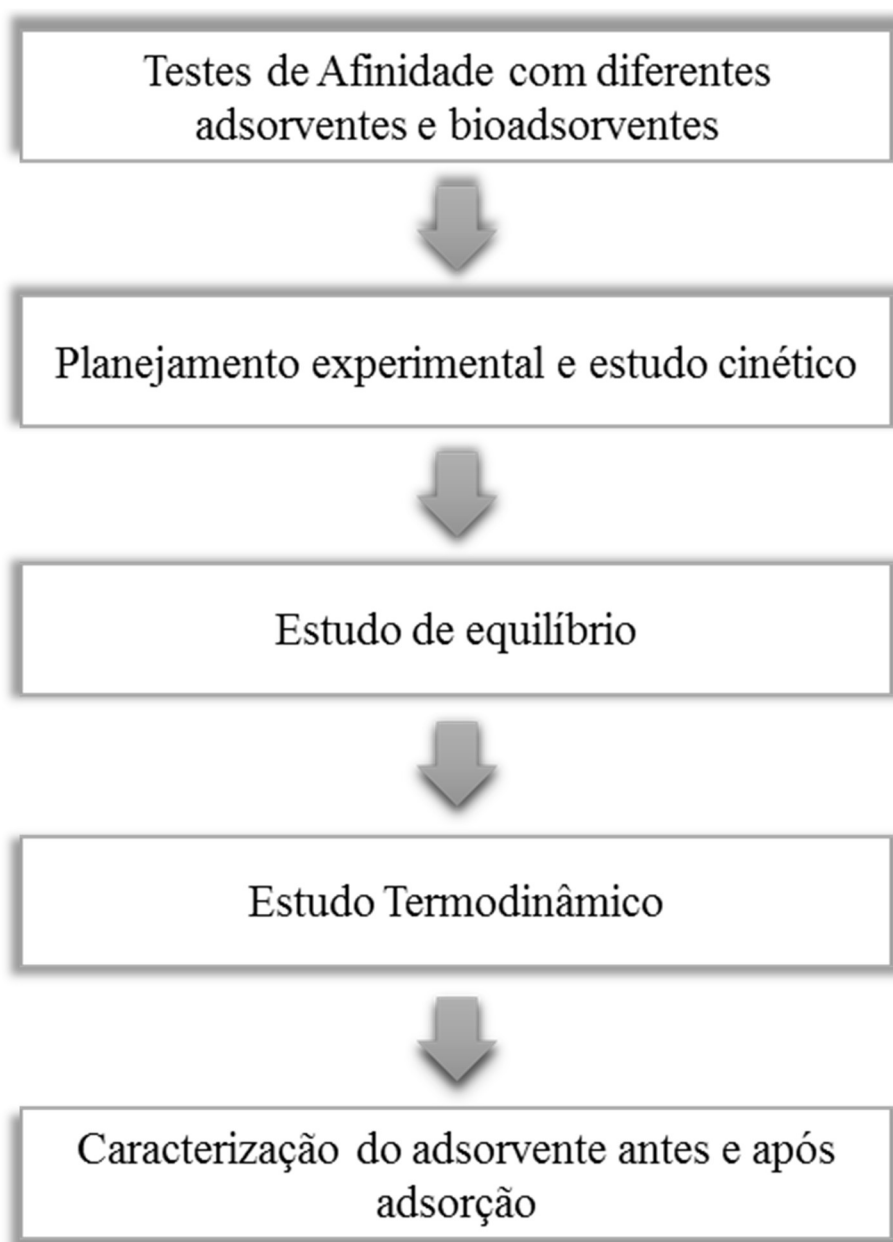
Sun *et al.* (2017) utilizaram argila modificada por um surfactante catiônico na remoção de diclofenaco de sódio. As capacidades de adsorção variam entre 5,73 – 318 mg.g⁻¹ dependendo da quantidade de surfactante utilizada devido a interações hidrofóbicas entre o fármaco e o surfactante utilizado na modificação da argila.

Esses estudos demonstram a utilização do processo de adsorção na remoção de microcontaminantes farmacêuticos e, em particular, a eficácia da utilização de um material adsorvente alternativo, como as argilas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresentará uma descrição dos materiais e procedimentos que foram utilizados na realização dos experimentos. O estudo da remoção do diclofenaco de sódio pela argila adsorvente foi realizado segundo o diagrama apresentado na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma simplificado das etapas realizadas na execução deste trabalho.



3.1 Materiais

3.1.1 Material Adsorvente

As argilas Fluidgel e Verde-lodo foram doadas pela empresa Dolomil LTDA em sua forma bruta, proveniente da cidade de Boa Vista no Estado da Paraíba. A argila vermiculita originada do Estado de Goiás foi fornecida pela Brasil Minérios LTDA, e a argila Spectrogel tipo C pela empresa Spectrochem®, oriunda do Estado de Santa Catarina, a argila Lama Vermelha foi doada pela empresa Alunorte S.A., localizada no Estado do Pará. A alga *Sargassum filipendula* foi colhida na praia de Cigarras, no litoral do Estado de São Paulo e os casulos para preparação da partícula de sericina foram doados pela empresa Bratac®, com sede na cidade de Londrina-Paraná.

3.1.2 Adsorbato

O diclofenaco de sódio foi gentilmente doado pela empresa GEOLAB, com alto teor de pureza. Soluções com diversas concentrações foram preparadas utilizando água deionizada.

3.2 Metodologia

3.2.1 Teste de afinidade do diclofenaco de sódio com diferentes adsorventes

De forma a obter o material adsorvente de maior afinidade, com o diclofenaco de sódio, testes de afinidade foram realizados avaliando diferentes materiais: as argilas Spectrogel tipo C, uma argila organofílica obtida comercialmente, a argila Fluidgel organofílica, preparada em laboratório com a introdução do surfactante HDTMA, as argilas Verde-lodo e Fluidgel em suas formas calcinadas e a lama vermelha, bem como os biomateriais *Sargassum filipendula* e as partículas de sericina. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) com a adição de 1 g de cada adsorvente em 100 mL de solução de diclofenaco de sódio com concentração inicial de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, em frascos erlenmeyers e agitadas com o auxílio de um *Shaker* com agitação constante de 200 rpm por um período de 24 horas. As concentrações de diclofenaco de sódio, antes e após, o processo foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS 1240 Shimadzu no comprimento de onda 276 nm (BHADRA *et al.*, 2016).

3.2.2 Preparação do material adsorvente

Por meio dos testes de afinidade realizados, descritos anteriormente, a argila organofílica comercial Spectrogel Tipo C foi o adsorvente que apresentou maior potencial de remoção do diclofenaco de sódio. Sua preparação consistiu no peneiramento em peneiras Tyler até a obtenção de porção do material com diâmetro médio de 0,855 mm.

3.2.2 Ensaios de Adsorção

3.2.2.1 Planejamento Experimental e Estudo cinético em banho finito

A fim de avaliar a influência da velocidade de agitação, concentração de solução e massa de adsorvente no processo de adsorção, foi realizado um planejamento experimental completo 2³ com 3 replicatas no ponto central, sendo as condições apresentadas na Tabela 5. A definição dos níveis foi efetuada com base em testes preliminares.

Tabela 4: Planejamento experimental para determinação das condições do estudo cinético.

Velocidade de agitação (rpm)	Concentração de Solução (mmol/L)	Massa de Adsorvente (g)
150 (-1)	0,1 (-1)	0,5 (-1)
200 (0)	0,2 (0)	0,75 (0)
250 (+1)	0,3 (+1)	1,0 (+1)

As análises foram realizadas em frascos Erlenmeyers de 125 mL, onde 50 mL de solução de diclofenaco de sódio foi colocada em contato com a argila, em temperatura constante de 25 ± 2 °C durante o período de 24 horas. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos pré-determinados, centrifugadas e diluídas para leitura no espectrofotômetro UV-VIS. A capacidade de adsorção foi determinada através da Equação (27).

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (27)$$

Sendo:

q – Capacidade de adsorção do fármaco (mmol.g^{-1});

C_0 – Concentração inicial do fármaco (mmol.L^{-1});

C – Concentração final do fármaco (mmol.L^{-1});

V – Volume (L);

m – Massa de adsorvente (g).

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidos a análises de variância (ANOVA) de forma a conhecer os fatores que afetaram significativamente a remoção do diclofenaco de sódio presente em solução, pela argila. As análises de superfície de resposta e a determinação do modelo estatístico, para a faixa das variáveis independentes estudadas foram realizadas com o auxílio do programa Protimiza Experimental Design.

Após a determinação das melhores condições, 3 novos ensaios cinéticos foram realizados, seguindo o mesmo procedimento experimental. Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo foram utilizados no ajuste aos resultados. Os ajustes foram realizados pelos programas *Origin 8.0* e *Maple 17*. O coeficiente de determinação (R^2), o Desvio Médio Relativo (DMR) e o critério de Akaike (AIC) foram utilizados na avaliação das adequações dos modelos aos dados experimentais, Equações 28, 29 e 30, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - \bar{q})^2} \quad (28)$$

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^n q_{calc} - q_{exp}}{n} \quad (29)$$

$$AIC = n \cdot \ln[\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})^2] + 2 \cdot p \quad (30)$$

Sendo:

n – o número de dados analisados;

q_{calc} – a quantidade adsorvida calculada através do modelo;

q_{exp} – a quantidade obtida experimentalmente;

\bar{q} – a média global dos valores observados;

p – número de parâmetros ajustáveis pelo modelo matemático.

De forma que, quanto mais próximo o valor de R^2 estiver da unidade, e quanto mais negativo for o critério de Akaike e menor DMR melhor a adequação do modelo aos resultados.

3.2.2.2 *Estudo de equilíbrio em banho finito*

As isothermas de equilíbrio foram obtidas nas temperaturas de 15, 30 e 50 °C. Os experimentos foram realizados em um *Shaker*, utilizando frascos Erlenmeyer de 125 mL, contendo a quantidade ótima de argila, de acordo com o melhor resultado observado no planejamento experimental, em 50 mL de solução de diclofenaco de sódio em concentrações entre 0,1 – 3 mmol.L⁻¹ durante um período de 24 horas. O sobrenadante foi centrifugado e as concentrações iniciais e finais determinadas pelo espectrofotômetro de UV-VIS. Os resultados foram ajustados segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich e as grandezas termodinâmicas avaliadas por meio da aplicação das equações de variação da energia de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) apresentadas anteriormente.

3.2.7 *Caracterização do adsorvente antes e pós-processo*

A caracterização do material adsorvente e do complexo argila-fármaco é uma etapa importante para se conhecer as propriedades do material adsorvente, tornando possível verificar eventuais mudanças que o processo de adsorção pode ocasionar na estrutura do sólido. As técnicas descritas a seguir foram utilizadas para a caracterização do adsorvente antes e após o processo de adsorção.

3.2.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para a obtenção de imagens de alta resolução, na qual um feixe incidente de elétrons varreu a superfície da amostra permitindo a avaliação da morfologia do material. As amostras foram fixadas na superfície do equipamento e cobertas por uma fina camada de ouro. O equipamento utilizado para esta análise foi o microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp. As amostras foram submetidas a ampliações de 500 e 1000 vezes.

3.2.7.2 Presença de grupos funcionais

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) forneceu informações sobre as ligações químicas e identificação dos grupos funcionais, presentes no adsorvente e no diclofenaco de sódio. As amostras foram analisadas sob pastilhas de KBr na faixa de comprimento de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise foi repetida após a adsorção do diclofenaco de sódio, sendo possível analisar eventuais modificações provenientes do processo adsorptivo, bem como a presença do diclofenaco de sódio na argila. Esta análise foi realizada com o equipamento Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 no LRAC/FEQ/Unicamp.

3.2.7.3 O método BET

O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller foi aplicado na obtenção da área superficial específica do adsorvente. A amostra foi tratada termicamente ao vácuo na temperatura de 50 °C por 24 horas, garantindo a ausência de água ou qualquer outro condensado nos poros do material adsorvente. O equipamento pertence ao LRAC/FEQ/Unicamp e é da marca Micromeritics, modelo ASAP2010.

3.2.7.4 Picnometria a gás Hélio

A picnometria a gás Hélio foi utilizada com o objetivo de se conhecer a densidade real da argila, que se refere à razão entre a massa e o volume medido, excluindo tanto poros abertos quanto fechados, por meio da variação de pressão do gás hélio. O equipamento utilizado para a realização desta análise foi da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, pertencente ao LEA/LEPA/FEQ/Unicamp.

3.2.7.5 Difração de raios X (DRX)

Esta análise tem como objetivo a avaliação da estrutura cristalina do material adsorvente pelas medidas das distâncias basais existentes na cela unitária. As distâncias basais (d) podem ser calculadas pela lei de Bragg com aplicação da Equação (31), que relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética e o espaçamento basal da amostra, tornando possível a detecção dos raios X que sofrem difração.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \text{sen}} \quad (31)$$

Essa análise foi realizada no LRAC/FEQ/UNICAMP no equipamento X'PERT da marca Phillips.

3.2.7.6 Análises Térmicas TG, DTG e DTA

A análise termogravimétrica (TG) analisa a variação da massa de uma amostra quando esta sofre aquecimento, e foi realizada com a utilização do equipamento DTG-60 da marca SHIMADZU, pertencente ao LEA/LEPA/FEQ/Unicamp. A análise utilizou uma atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹, desde a temperatura de 30 até 1000 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As argilas antes e após adsorção foram analisadas, bem como o diclofenaco de sódio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados experimentais de todas as etapas do desenvolvimento desse projeto: testes de afinidade com diferentes adsorventes/bioadsorventes, estudo cinético, estudo de equilíbrio e termodinâmico e, finalmente, a caracterização do complexo argila-fármaco.

4.1 Testes de afinidade do diclofenaco de sódio com diferentes adsorventes/bioadsorventes

De forma a obter o melhor material adsorvente para remoção do diclofenaco de sódio, testes de afinidade foram realizados, avaliando diferentes materiais. A fim de realizar a comparação entre os materiais avaliados, as Figuras 10 e 11 apresentam a porcentagem de remoção do diclofenaco de sódio e a capacidade de remoção para cada um dos adsorventes, respectivamente.

Figura 10: Percentagem de remoção do diclofenaco de sódio por diferentes materiais adsorventes.

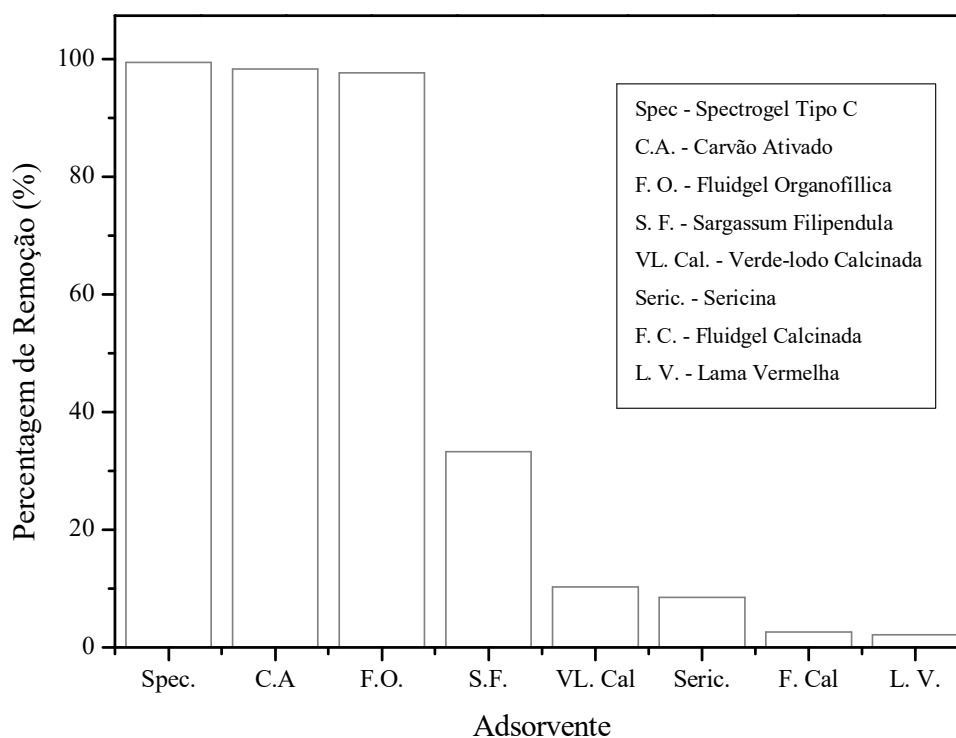
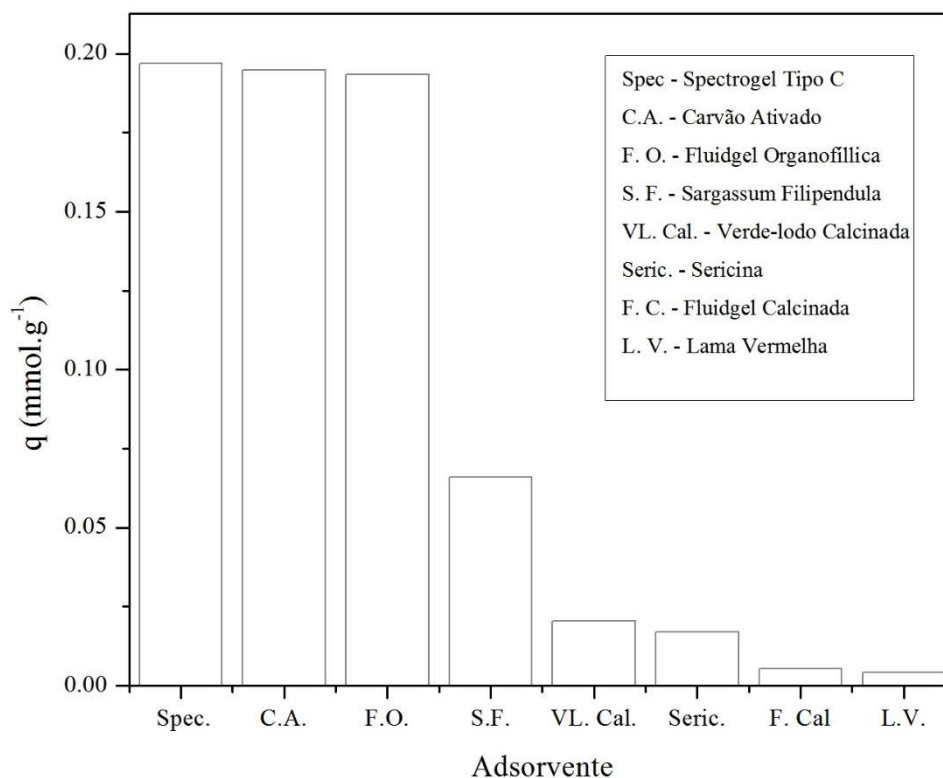


Figura 11: Capacidade de remoção (q) dos adsorventes avaliados



É possível observar que o material que apresentou maior afinidade pelo diclofenaco de sódio foi a argila comercial organofílica Spectrogel Tipo C com 99% de remoção em um período de 24 horas e uma capacidade adsortiva de 0,197 mmol.g⁻¹, para uma concentração inicial de fármaco de 0,5 mmol.L⁻¹. Os outros materiais avaliados apresentaram resultados comparativamente satisfatórios, como o carvão ativado de ossos com aproximadamente 98% de remoção e capacidade (q) de 0,195 mmol.L⁻¹ e a Fluidgel organofílica com 97% e capacidade (q) de 0,194 mmol.g⁻¹. Os outros materiais apresentaram uma remoção menos eficiente entre 2 e 33%. A escolha da argila Spectrogel tipo C para os estudos em ensaio de banho deu-se pela alta remoção do diclofenaco de sódio no teste de afinidade, bem como pelo seu custo inferior, quando comparado com o carvão ativado ou mesmo com a argila organofílica preparada em laboratório, na qual se utilizou um reagente de custo elevado (sal hexadeciltrimetilamônio - HDTMA) em seu preparo.

4.2 Planejamento Experimental e Ensaio Cinético

Para conhecer as condições experimentais que resultariam em uma maior capacidade adsortiva foram realizados estudos preliminares por meio de um planejamento experimental completo 2³. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados. A

significância dos fatores analisados na remoção do diclofenaco de sódio pela argila organofílica Spectrogel tipo C está apresentada na Tabela 7.

Tabela 5: Condições operacionais e respectiva capacidade de adsorção.

Ensaio	Velocidade de agitação (rpm)	Concentração de Solução (mmol/L)	Massa de Adsorvente	Capacidade Adsorptiva ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
1	150	0,1	0,5	9,86
2	150	0,3	0,5	9,50
3	250	0,1	0,5	27,6
4	250	0,3	0,5	26,1
5	150	0,1	1,0	4,68
6	150	0,3	1,0	4,67
7	250	0,1	1,0	13,7
8	250	0,3	1,0	13,9
9	200	0,2	0,75	11,5
10	200	0,2	0,75	12,1
11	200	0,2	0,75	11,2

Analisando os p-valores apresentados na Tabela 6, nota-se que a concentração da solução inicial não apresentou influência significativa no processo para o nível de 5% de significância, diferente da velocidade de agitação e da massa de adsorvente investigadas. A relação entre as variáveis analisadas foi melhor visualizada pelo gráfico de Pareto, apresentado na Figura 12.

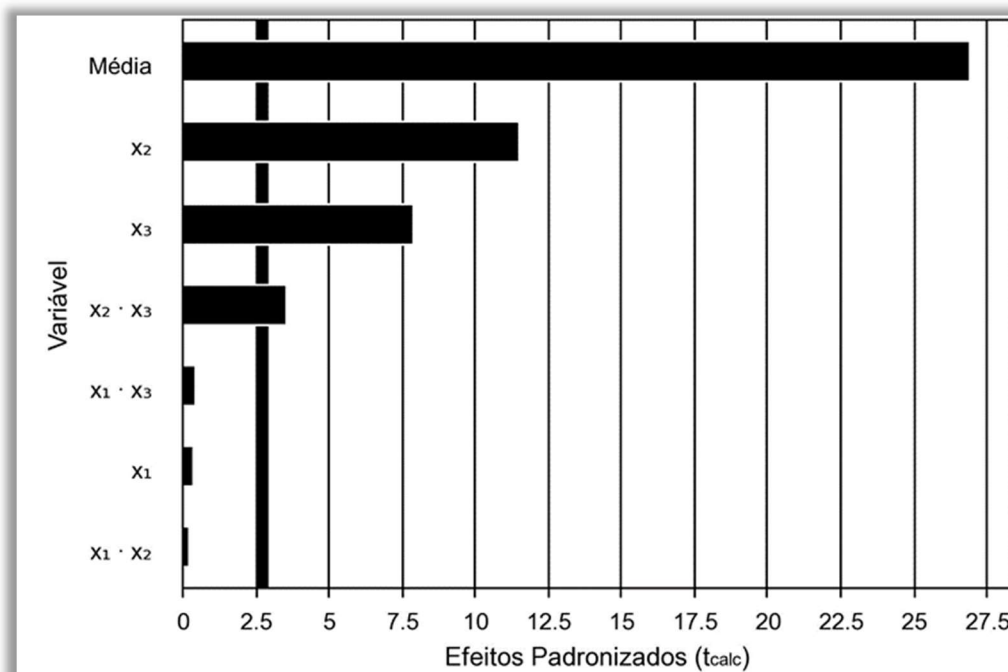
Ao analisar os resultados apresentados na Figura 12 e na Tabela 6 é possível observar que o fator que mais apresenta significância é a velocidade de agitação, identificada com x_2 , com efeito diretamente proporcional à capacidade de adsorção, ou seja, quanto maior a velocidade de agitação maior a capacidade de adsorção. O melhor resultado observado na capacidade de remoção do diclofenaco de sódio pela argila em agitações mais elevadas pode

estar relacionado com o fato de uma maior velocidade de agitação provocar a formação leve de fissuras nas partículas adsorventes, tornando os sítios ativos mais acessíveis ao adsorbato (KUSMIEREK *et al.*, 2015).

Tabela 6: Efeitos obtidos da aplicação do planejamento experimental no processo de adsorção do diclofenaco de sódio.

Variável	Coefficiente	Erro Padrão	t-calculado	p-valor
Média	13,17	0,49	26,94	0,0000
Concentração da solução (X_1) (mmol.L⁻¹)	-0,22	0,57	-0,39	0,719
Velocidade de agitação (X_2) (rpm)	6,57	0,57	11,47	0,0003
Massa de Adsorvente (X_3) (g)	-4,52	0,57	-7,88	0,0014

Figura 12: Gráfico de Pareto para o processo de adsorção do diclofenaco de sódio.



A variável massa de adsorvente, x_3 , também apresentou significância, contudo, em efeito inversamente proporcional à capacidade de adsorção, uma vez que ao aumentar a massa investigada, o valor de q diminuía. A capacidade adsorptiva diminuiu com o aumento de massa

da argila Spectrogel tipo C, decrescendo de 27,6 para 13,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ quando a massa utilizada variou de 0,5 para 1,0 g de material adsorvente. Esse comportamento pode ter ocorrido devido à sobreposição dos sítios ativos como resultado da superlotação de partículas adsorventes, provocando, assim, a diminuição da remoção do diclofenaco de sódio (GARG *et al.*, 2003). Pode também sugerir que a melhor remoção em quantidades mais baixas de adsorvente está relacionada a uma melhor razão adsorvente/fármaco, desde que as partículas adsorventes não estejam saturadas (TUMIN *et al.*, 2008).

Pelo gráfico de Pareto também é possível observar que as concentrações da solução inicial, bem como suas interações com as outras variáveis, não foram significativas para o processo para o nível de 5 % de significância nas condições estudadas. Sendo assim, podemos definir o modelo estatístico obtido e representado matematicamente pela Equação (31):

$$q = 13,17 + 6,57.X_2 - 4,52.X_3 - 2,02.X_2.X_3 \quad (31)$$

Na Tabela 7 é apresentada a análise de variância (ANOVA), na qual é possível verificar se o modelo estatístico obtido representa significativamente o comportamento dos dados experimentais.

Tabela 7: Análise de Variância (ANOVA).

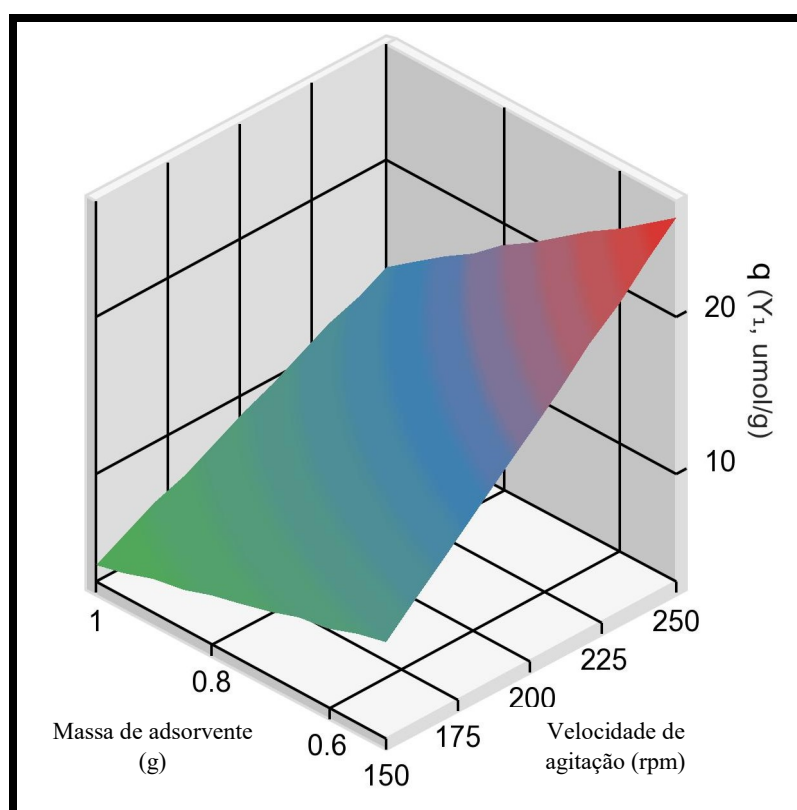
Fonte da Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	p -valor
Regressão	541,6	3	180,5	109,3	0,0000
Resíduos	11,6	7	1,7		
Falta de ajuste	11,1	5	2,2	10,7	0,08799
Erro Puro	0,4	2	0,2		
Total	553,1	10			

$$R^2 = 97,91\%$$

Comparando o valor de F_{calc} com o valor tabelado, que é 4,35 (RODRIGUES e IEMMA, 2014) é possível observar que o valor obtido é muito maior que o tabelado, um resultado que confere ao modelo estatístico empregado sua viabilidade.

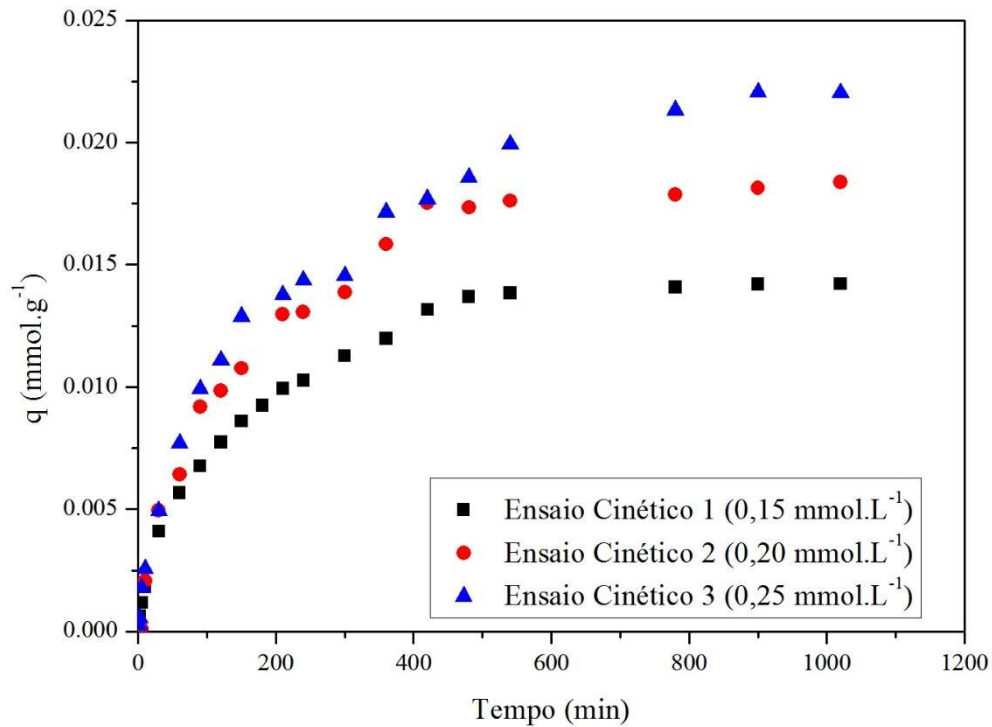
A Figura 13 apresenta a superfície de resposta para a capacidade de adsorção obtida considerando a variação da velocidade de agitação e massa de adsorvente, sendo possível observar os melhores resultados quando a velocidade de agitação está na condição máxima estudada e a massa de adsorvente na condição mínima.

Figura 13: Superfície de resposta para a capacidade de adsorção da argila Spectrogel tipo C.



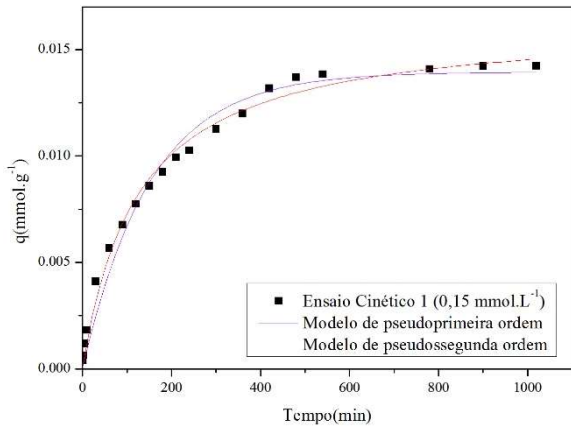
Como a maior capacidade adsorptiva foi observada nas condições de velocidade de agitação alta e massa de adsorvente baixa determinou-se as condições de agitação em 250 rpm e massa 0,5 g, e com 3 concentrações distintas entre a faixa investigada para os ensaios cinéticos realizados. A Figura 14 apresenta as curvas cinéticas obtidas.

Figura 14: Curvas cinéticas obtidas para soluções de diclofenaco de sódio nas concentrações 0,15, 0,20 e 0,25 mmol.L⁻¹.

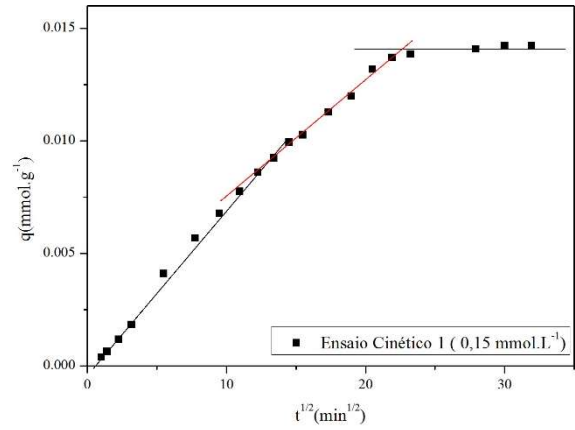


A partir dos resultados expostos na Figura 14, é possível observar que as curvas apresentam um comportamento semelhante, em que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi em torno de 500 minutos para todos os ensaios. Pode-se verificar também, que quanto maior a concentração inicial de diclofenaco de sódio, maior o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio q . Os ajustes cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e de transferência de massa em filme externo foram avaliados. A aplicação dos modelos matemáticos foi realizada de forma a descrever a relação adsorbato/adsorvente e seus ajustes estão apresentados nas Figuras 15, 16 e 17.

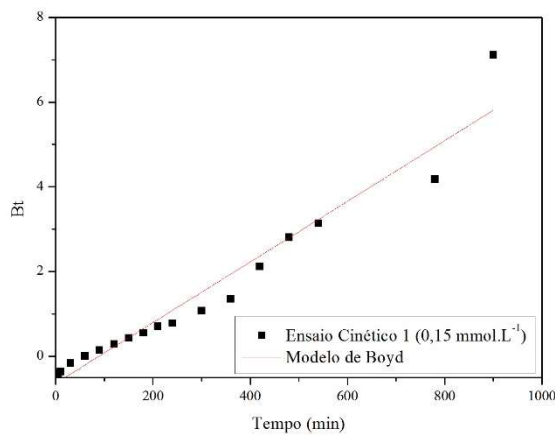
Figura 15: Ajustes das curvas cinéticas para a solução $0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$ nos modelos:
 a) Pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.



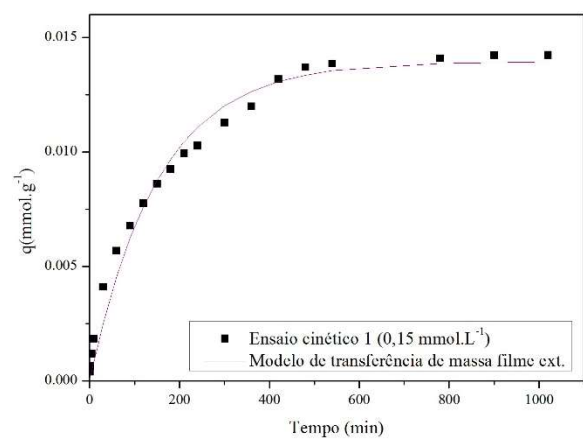
(A)



(B)

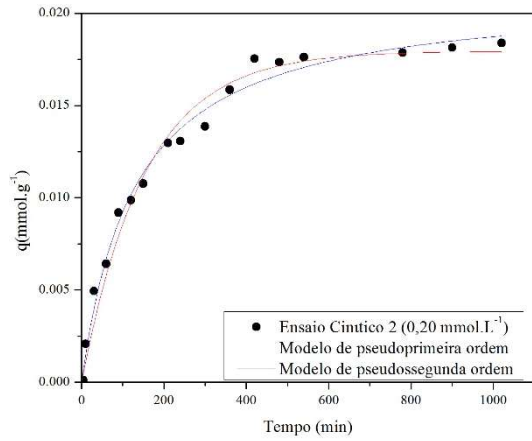


(C)

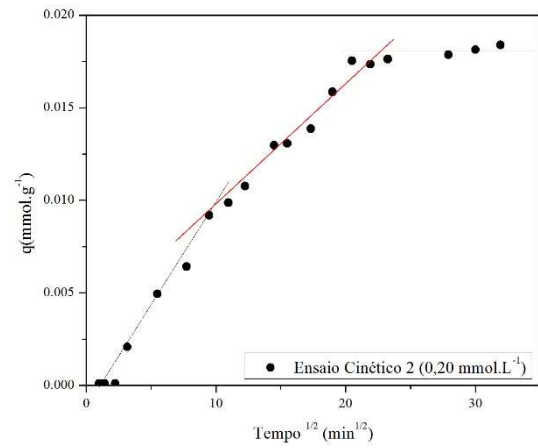


(D)

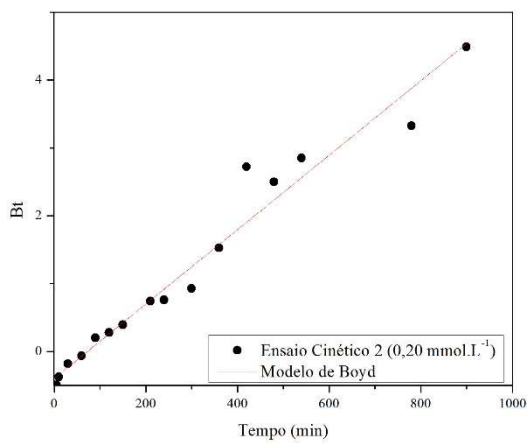
Figura 16: Ajustes das curvas cinéticas para a solução $0,20 \text{ mmol.L}^{-1}$ nos modelos:
 a) Pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.



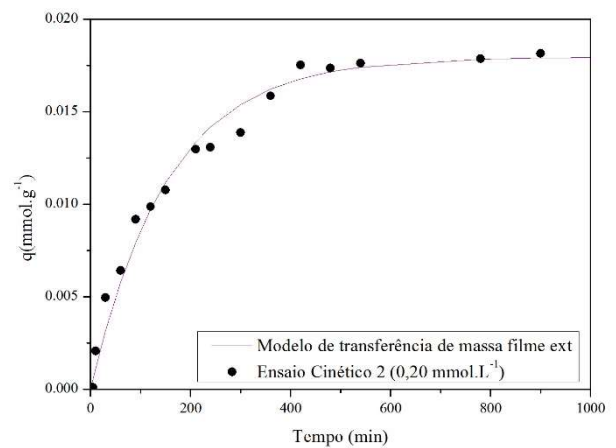
(A)



(B)

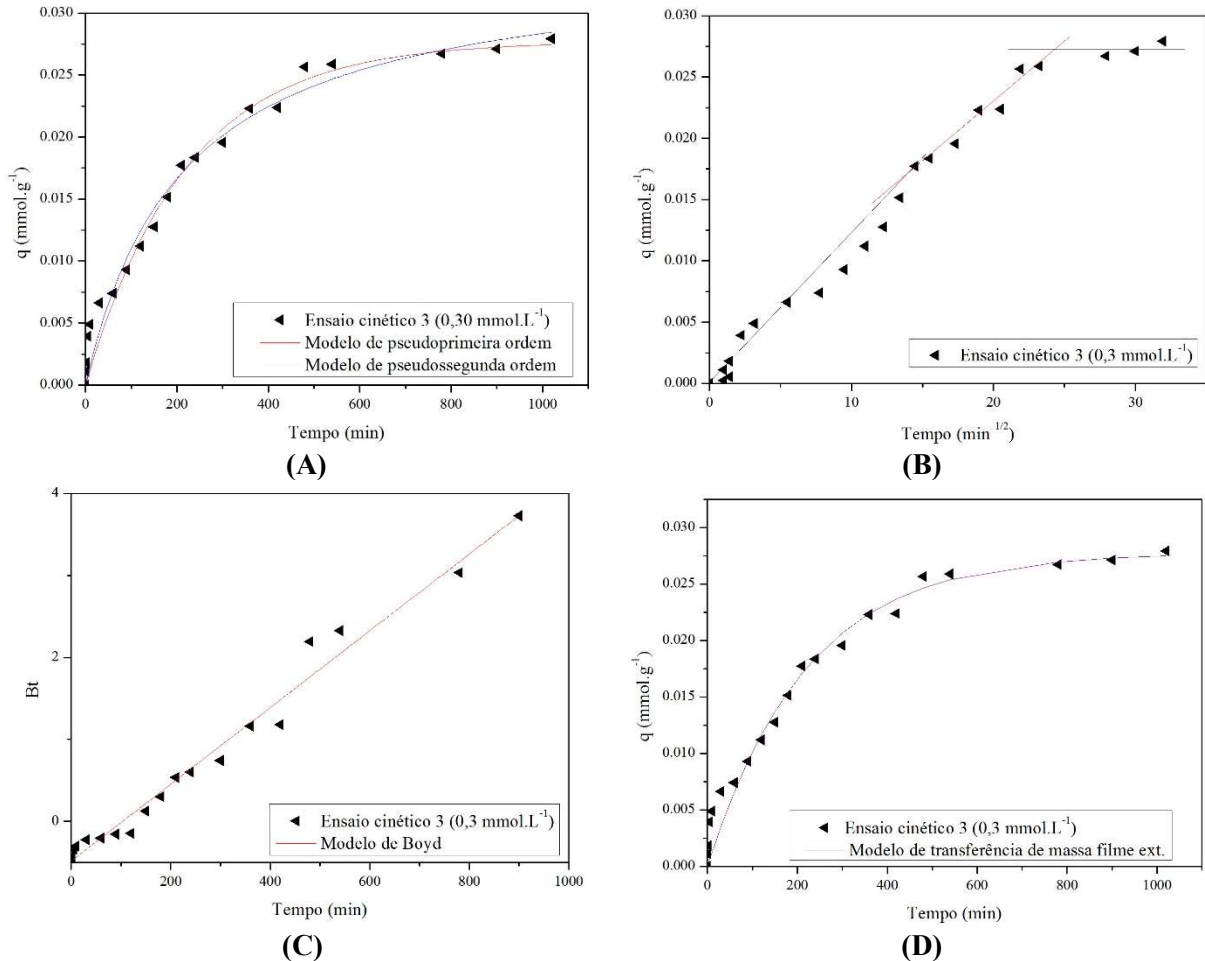


(C)



(D)

Figura 17: Ajustes das curvas cinéticas para a solução $0,30 \text{ mmol.L}^{-1}$ nos modelos:
 a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Difusão intrapartícula; c) Modelo de Boyd; d) Modelo de Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo.



As Figuras 15 (A, D), 16(A, D), e 17 (A, D) apresentam as curvas q versus t com ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem (A) e Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo (D). Já os gráficos apresentados pelas Figuras 15 (B), 16 (B) e 17 (B), com eixos q versus $t^{0,5}$ indicam os pontos que correspondem à etapa de difusão intrapartícula e foram ajustados linearmente para o encontro da constante K_i e da espessura da camada limite (c), e os pontos que foram linearizados estão indicados pela reta vermelha.

As Figuras 15 (C), 16(C), e 17 (C) apresentam os gráficos obtidos pelos ajustes ao modelo de Boyd da função Bt versus t , sendo possível sua análise na determinação da etapa limitante da cinética do processo de adsorção. Neste caso, observa-se que as intersecções das retas se encontram próximas da origem, contudo não a cruzam, indicando que o processo é governado em sua maioria pelo transporte externo.

Tabela 8: Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas obtidas para as três concentrações iniciais de diclofenaco de sódio avaliadas 0,15, 0,20 e 0,30 mmol.L⁻¹.

Modelo	Parâmetro	Concentração mmol.L ⁻¹		
		0,150	0,200	0,300
Pseudoprimeira ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0139	0,0179	0,0277
	k_1 (min ⁻¹)	0,0068	0,0065	0,0046
	R ²	0,982	0,986	0,976
	DMR (%)	17,5	39,2	34,9
	AIC	-240	-224	-165
Pseudosseguada ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0163	0,0212	0,0344
	k_2 (min ⁻¹)	0,495	0,365	0,137
	R ²	0,991	0,992	0,977
	DMR (%)	25,8	49,4	55,9
	AIC	-201	-179	-134
Boyd	D_i (cm ² .min ⁻¹)	1,33.10 ⁻⁶	1,02.10 ⁻⁶	8,67.10 ⁻⁷
	R ²	0,952	0,967	0,981
Difusão Intrapartícula	K_i (mmol.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	5,27.10 ⁻⁴	7,21.10 ⁻⁴	5,35.10 ⁻⁵
	c (mmol.g ⁻¹)	0,00218	0,00202	0,00265
	R ²	0,992	0,974	0,979
	DMR (%)	0,915	7,15	23,23
	AIC	-92,8	-103	-91,2
Resistencia à Transferência de Massa em Filme Externo.	K_{TM} (min ⁻¹)	0,00620	0,00595	0,00431
	R ²	0,994	0,994	0,993
	DMR (%)	18,7	40,1	21,5
	AIC	-229	-223	-197

Os parâmetros e constantes obtidos no ajuste dos modelos aos resultados experimentais estão apresentados na Tabela 8, bem como os valores do coeficiente de determinação R², DMR e AIC, valores estes, que serão utilizados na análise de adequação dos modelos aos resultados obtidos experimentalmente.

É possível observar que os valores de R² são elevados, indicando que os modelos se ajustaram significativamente bem aos resultados experimentais. De forma geral, ao analisar todos os valores de R² obtidos, verifica-se que o modelo de Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo apresentou mais ajuste para os resultados experimentais com valores de AIC mais negativos. A determinação do mecanismo da etapa limitante é de suma

importância nos processos de adsorção, sendo esse dividido em três etapas como mencionado no item 2.5.1.3. As Figuras 15(B), 16(B) e 17(B) apresentam as curvas obtidas para o modelo de difusão intrapartícula, os pontos presentes no segundo estágio (reta azul) foram linearizados, resultando em valores de R^2 , DMR e AIC satisfatórios, indicando que a difusão intrapartícula pode interferir na velocidade do processo, mesmo não sendo o fator controlador.

Como o modelo de Boyd não apresentou o cruzamento da reta pela origem, tem-se que a cinética de adsorção do diclofenaco de sódio pela argila Spectrogel tipo C é em sua maioria controlada pela transferência externa à partícula, sendo assim, o elevado R^2 obtido no ajuste ao modelo de Resistência à Transferência de Massa é confirmado pelo modelo de Boyd. Ao analisar os parâmetros para o modelo de Resistência à Transferência de massa em filme externo nota-se que o valor da constante K_{TM} é maior na menor concentração avaliada decrescendo com o aumento da concentração, comportamento semelhante ao observado para o coeficiente de difusão eficaz (D_i) do Modelo de Boyd. Essa relação pode indicar que o fator determinante para o D_i é a difusão externa da partícula de adsorbato até a superfície do sólido adsorvente.

Entre os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, os valores de R^2 foram próximos, indicando que o processo pode obedecer aos dois mecanismos. Porém, quando se consideram os valores de DMR e AIC, o modelo de pseudoprimeira ordem apresentou desvios ligeiramente mais baixos e o AIC apresentou valores mais negativos do que os obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem, desta forma, pode-se assumir que o modelo de pseudoprimeira ordem melhor se ajustou aos resultados experimentais, indicando que a adsorção sofreu uma resistência à transferência de massa pela camada externa da argila. Os valores obtidos para a concentração do diclofenaco de sódio adsorvida em equilíbrio, q_e , tendem a aumentar com uma concentração inicial mais elevada. Contudo, ao analisar as constantes de primeira ordem, k_1 , e segunda ordem, k_2 , entre as concentrações avaliadas, nota-se que ambas são mais altas no ensaio que utiliza uma menor concentração inicial de diclofenaco de sódio, indicando uma maior velocidade de adsorção nesta condição em comparação com as outras concentrações.

O melhor ajuste pelo modelo de pseudoprimeira ordem obtido neste trabalho não é comum em estudos encontrados na literatura sobre a remoção de diclofenaco de sódio. Na maioria, o processo é melhor descrito pelo modelo de pseudossegunda ordem, destacando-se, contudo, que os materiais adsorventes mais utilizados foram carvões ativados ou

bioadsorventes (LUNA *et al.*, 2017; ANTUNES *et al.*, 2012), e alguns pesquisadores não avaliaram o modelo de pseudoprimeira ordem na adsorção deste microcontaminante (HUANG *et al.*, 2017; BHADRA *et al.*, 2016). Entretanto, um bom ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem já foi observado na adsorção de outros fármacos (CHANG *et al.*, 2015; SALIHI *et al.*, 2014).

4.3 Ensaios de equilíbrio em banho finito

As isotermas de adsorção foram obtidas em três diferentes temperaturas 15, 30 e 50 °C, com concentrações iniciais variando na faixa entre 0,1 e 3,0 mmol.L⁻¹. Essas curvas descrevem o equilíbrio entre a quantidade de diclofenaco de sódio adsorvida na argila e a quantidade de diclofenaco de sódio em solução a temperatura constante. A Figura 18 apresenta as isotermas obtidas para diferentes temperaturas. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram utilizados no ajuste aos resultados experimentais e estão apresentados nas Figuras 19, 20 e 21. A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo avaliado, o valor do coeficiente de determinação R² o valor do desvio médio relativo (DMR) e o critério de Akaike (AIC), variáveis utilizadas na avaliação da adequação do modelo aos resultados experimentais.

Figura 18: Isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio nas temperaturas 15, 30 e 50 °C.

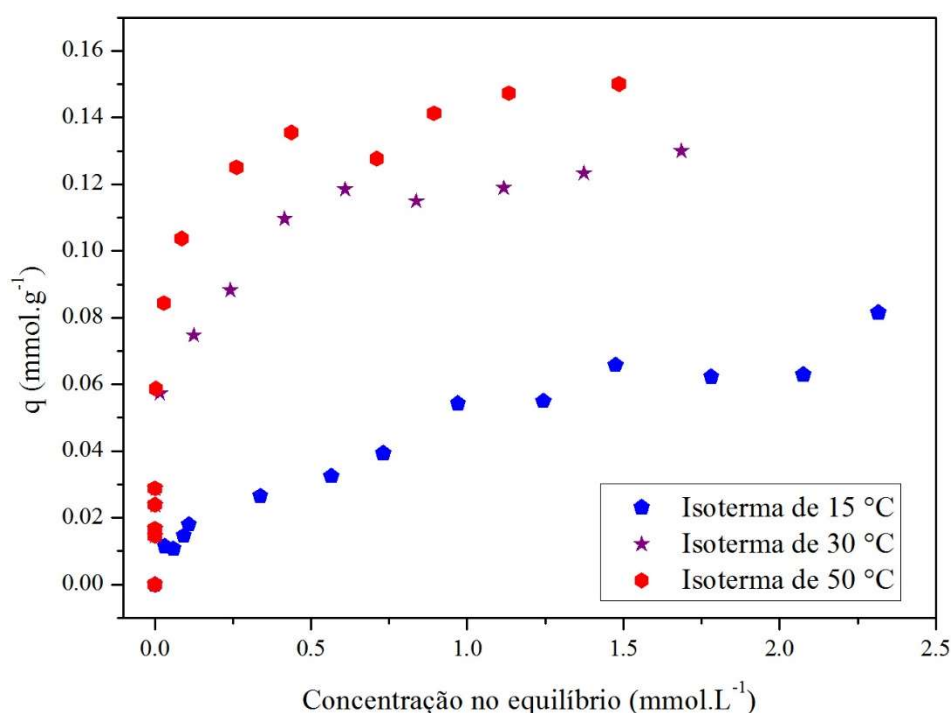


Figura 19: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 15 °C.

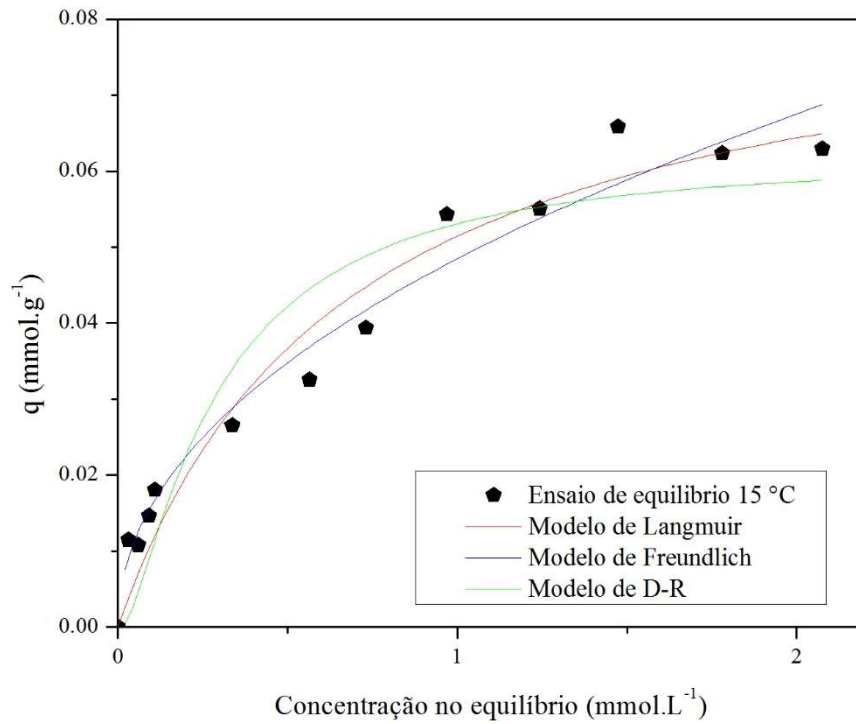


Figura 20: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 30 °C.

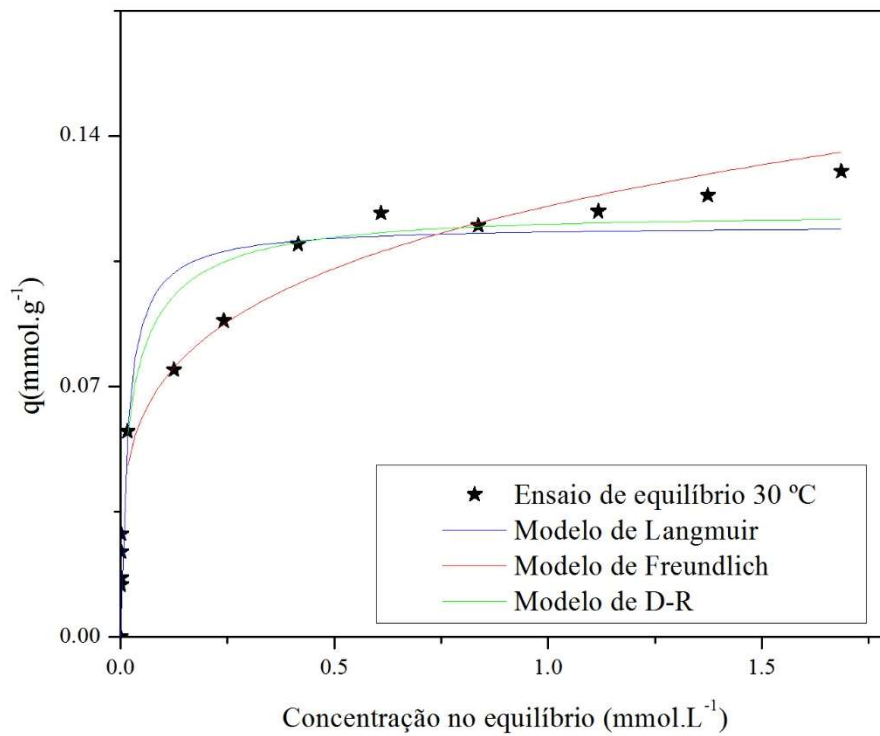
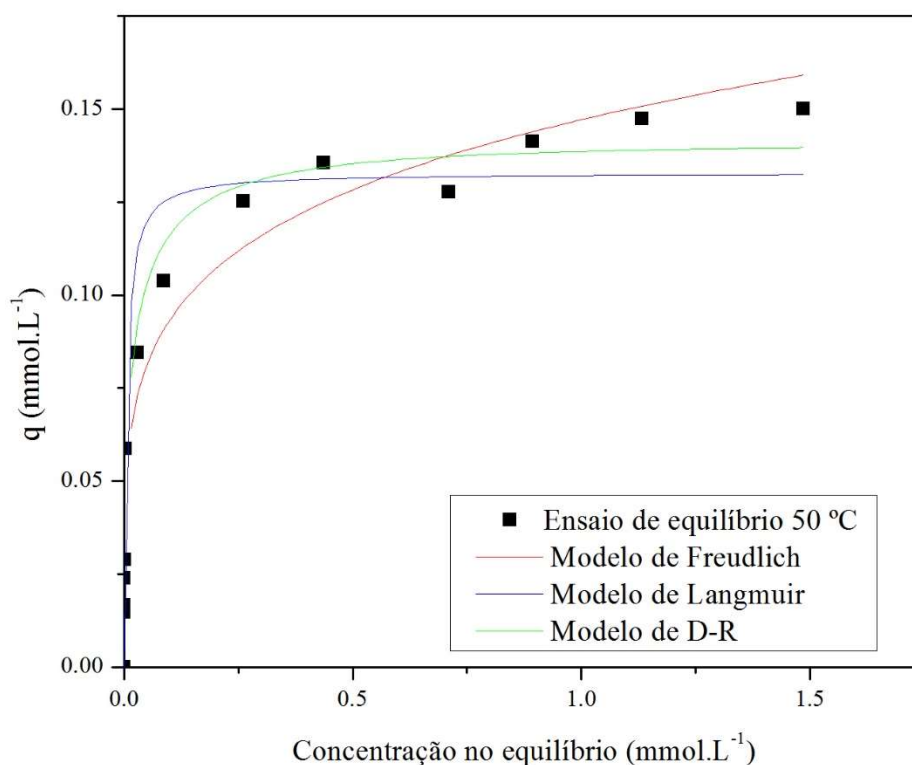


Figura 21: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich às isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio na temperatura de 50 °C.



Ao analisar as isotermas obtidas pela Figura 18, é possível verificar um comportamento semelhante nas temperaturas de 30 e 50 °C, indicando que o processo foi extremamente favorável de acordo com a classificação apresentada no item 2.5.2, definida por McCabe *et al.* (2000). A isoterma realizada na temperatura de 15 °C apresentou um comportamento com um formato menos côncavo, indicando que o processo é favorável. Com relação às quantidades máximas adsorvidas, nota-se que o aumento da temperatura resulta em um maior valor de q_{max} , observado no ensaio realizado na temperatura de 50 °C, indicando, assim, a natureza endotérmica do processo de adsorção do diclofenaco de sódio.

Analisando os parâmetros expostos na Tabela 9, é possível observar que o modelo de Freundlich apresentou melhores ajustes aos resultados obtidos nas temperaturas de 15 e 30 °C e o modelo de D-R proporcionou melhor ajuste na temperatura de 50 °C e o modelo de Langmuir também apresentou valores satisfatórios de R^2 , DMR e AIC.

Tabela 9: Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich das isotermas obtidas nas temperaturas de 15, 30 e 50 °C.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		15	30	50
Langmuir	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	8,60.10 ⁻²	0,115	0,133
	K_L (L.mmol ⁻¹)	1,49	61,3	186
	R_L	0,250	5,41.10 ⁻³	1,79.10 ⁻³
	R^2	0,958	0,925	0,944
	DMR (%)	18,9	25,0	21,1
	AIC	-103	-81,5	-80,7
	K_F (L.mmol ⁻¹)	4,85.10 ⁻²	0,120	0,147
Freundlich	n	0,479	0,226	0,198
	R^2	0,965	0,973	0,956
	DMR (%)	9,63	15,6	26,9
	AIC	-112	-98,9	-86,7
	X_m (mmol.g ⁻¹)	6,17.10 ⁻²	0,118	0,148
Dubinin- Radushkevich	k (mol ² .k ²)	5,48.10 ⁻⁸	6,86.10 ⁻⁹	4,61.10 ⁻⁹
	E (kJ.mol ⁻¹)	2,30	8,54	10,9
	R^2	0,902	0,981	0,984
	DMR (%)	28,3	11,5	10,9
	AIC	-91,0	-91,3	-99,2

O modelo de Freundlich apresentou valores de R^2 aceitáveis para todas as temperaturas avaliadas, e valores de DMR inferiores ou similares aos outros modelos. Nas temperaturas de 15 e 30 °C, o critério de AIC apresentou valores mais negativos dos que os obtidos pelos outros modelos, indicando que os resultados experimentais são melhores descritos pelo modelo de Freundlich. Este modelo sugere que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea não sendo restrita pela formação de uma monocamada. Antunes *et al.* (2012) avaliaram os modelos de Langmuir e Freundlich e encontraram um melhor ajuste pelo modelo de Freundlich em estudos com o diclofenaco de sódio e resíduo de uva como material adsorvente. Similarmente, Zhao *et al.* (2016) também obtiveram um melhor ajuste pelo modelo de Freundlich na avaliação da remoção de fármacos por nanotubos de carvão ativado na temperatura de 25 °C.

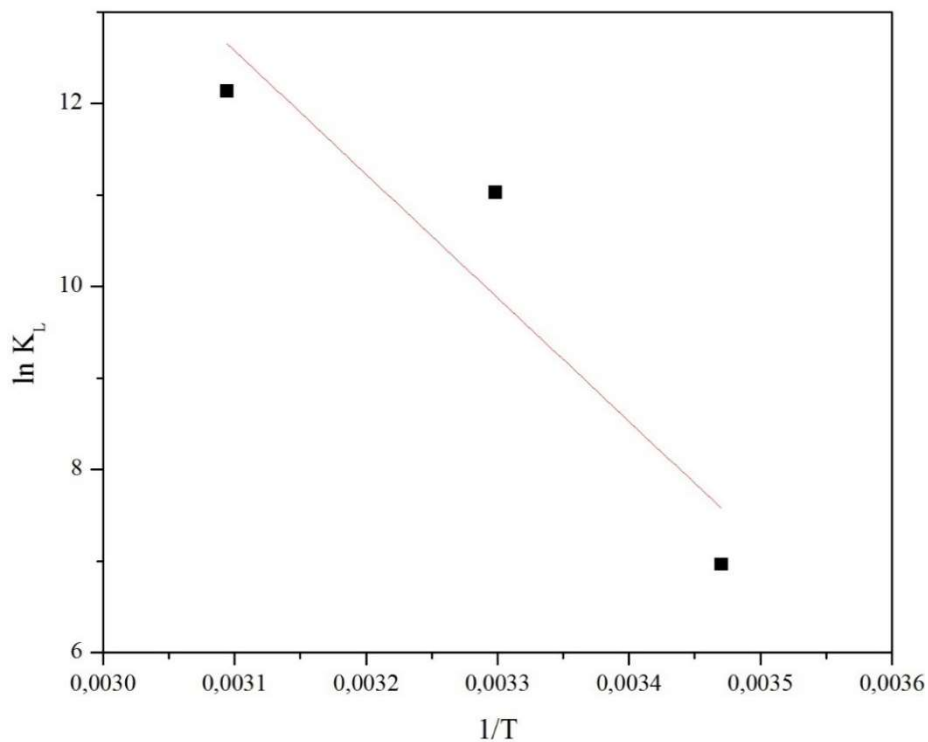
O parâmetro n obtido pode indicar o quão favorável é o processo. Na Tabela 9 observa-se que os valores de n e R_L estão entre 0 e 1 indicando que o processo de adsorção do diclofenaco de sódio é favorável em todas as temperaturas avaliadas.

Na temperatura de 50 °C, o modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou melhores ajustes, considerando o alto valor de R^2 e o valor mais negativo de AIC. O modelo de D-R sugere que a homogeneidade não é considerada e admite um potencial de adsorção constante. O melhor ajuste pelos modelos de Freundlich e D-R para argilas organofílicas são esperados devido a superfície heterogênea da argila, resultado da distribuição dos sítios ativos após a adsorção do diclofenaco de sódio (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Para conhecer o tipo de adsorção envolvida no processo avalia-se o valor de energia livre média. Pela Tabela 10 nota-se que os valores de E , nas temperaturas de 30 e 50 °C, foram entre 8 e 16 kJ.mol⁻¹ sugerindo que a adsorção do diclofenaco é química. Resultado semelhante foi observado por Oliveira *et al.* (2017) onde valores de E estavam entre 8 e 15 dependendo do material adsorvente utilizado.

4.4 Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico oferece um conhecimento mais profundo do processo de adsorção, sendo possível utilizar a constante de Langmuir com sucesso na determinação das grandezas termodinâmicas (OZCAN *et al.*, 2005). As constantes de Langmuir, apresentadas na Tabela 10, foram utilizadas na determinação das grandezas termodinâmicas. Oliveira *et al.*, (2017) obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesse trabalho, em seus estudos de equilíbrio os autores utilizaram as constantes de Langmuir com sucesso na determinação das grandezas termodinâmicas, mesmo sem esse modelo descrever seu processo. Desta forma, o gráfico de $\ln K_L$ versus o inverso da temperatura ($1/T$), apresentado na Figura 22, forneceu os valores dos coeficientes linear e angular da equação da reta, estes correspondentes aos valores de variação de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS), bem como o valor da variação da energia de Gibbs (ΔG).

Figura 22: Gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ para obtenção de grandezas termodinâmicas.

A Figura 22 apresentou uma tendência linear para os valores de $\ln K_L$ versus $1/T$, indicando que a adsorção do diclofenaco de sódio em argila Spectrogel tipo C apresenta um comportamento termodinâmico endotérmico e espontâneo para toda a faixa de temperatura avaliada. O valor do coeficiente de determinação, R^2 obtido para o ajuste linear foi 0,87, valor considerado baixo. Desta forma os valores das grandezas termodinâmicas ΔG , ΔH e ΔS , apresentados na Tabela 10, devem ser considerados como indicativo da ordem de magnitude das mesmas.

Tabela 10: Grandezas termodinâmicas obtidas para o processo de adsorção de diclofenaco de sódio em argila Spectrogel tipo C para as temperaturas de 15, 30 e 50 °C.

Grandezas	Temperatura (°C)		
	15	30	50
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-16,67	-27,78	-32,59
ΔH (kJ.mol ⁻¹)		112,3	
ΔS (J.mol ⁻¹)		452,6	

Por meio dos resultados exibidos na Tabela 10 é possível notar que o valor de ΔG foi negativo para todas as temperaturas avaliadas, levando à conclusão de que se trata de um processo espontâneo. O valor de ΔG também pode ser considerado como um indicativo sobre a natureza do processo de adsorção (fisissorção ou quimissorção) quando o valor for menor que -20 kJ.mol^{-1} , pode-se assumir que a adsorção é física e quando estes valores estão entre -80 e -400 kJ.mol^{-1} a adsorção é química. Os valores no intervalo entre a fisissorção e a quimissorção podem ser considerados como uma adsorção física reforçada por algum efeito químico (YU *et al.*, 2001). Observa-se que os valores obtidos neste trabalho estão presentes neste intervalo, indicando que aconteceu um processo de adsorção físico juntamente com um processo químico, fato que foi parcialmente corroborado pelo modelo de D-R que indicou que o processo adsorptivo era químico pelos valores de E obtidos.

O valor positivo de ΔS mostra uma tendência a desordem na interface sólido/solução na adsorção do diclofenaco pela argila Spectrogel tipo C. O valor encontrado para o ΔH foi positivo, indicando a natureza endotérmica do processo, sendo esse geralmente relacionado com a quimissorção (SEVIM *et al.*, 2011), fato que reforça a presença da adsorção química no processo de remoção do diclofenaco de sódio.

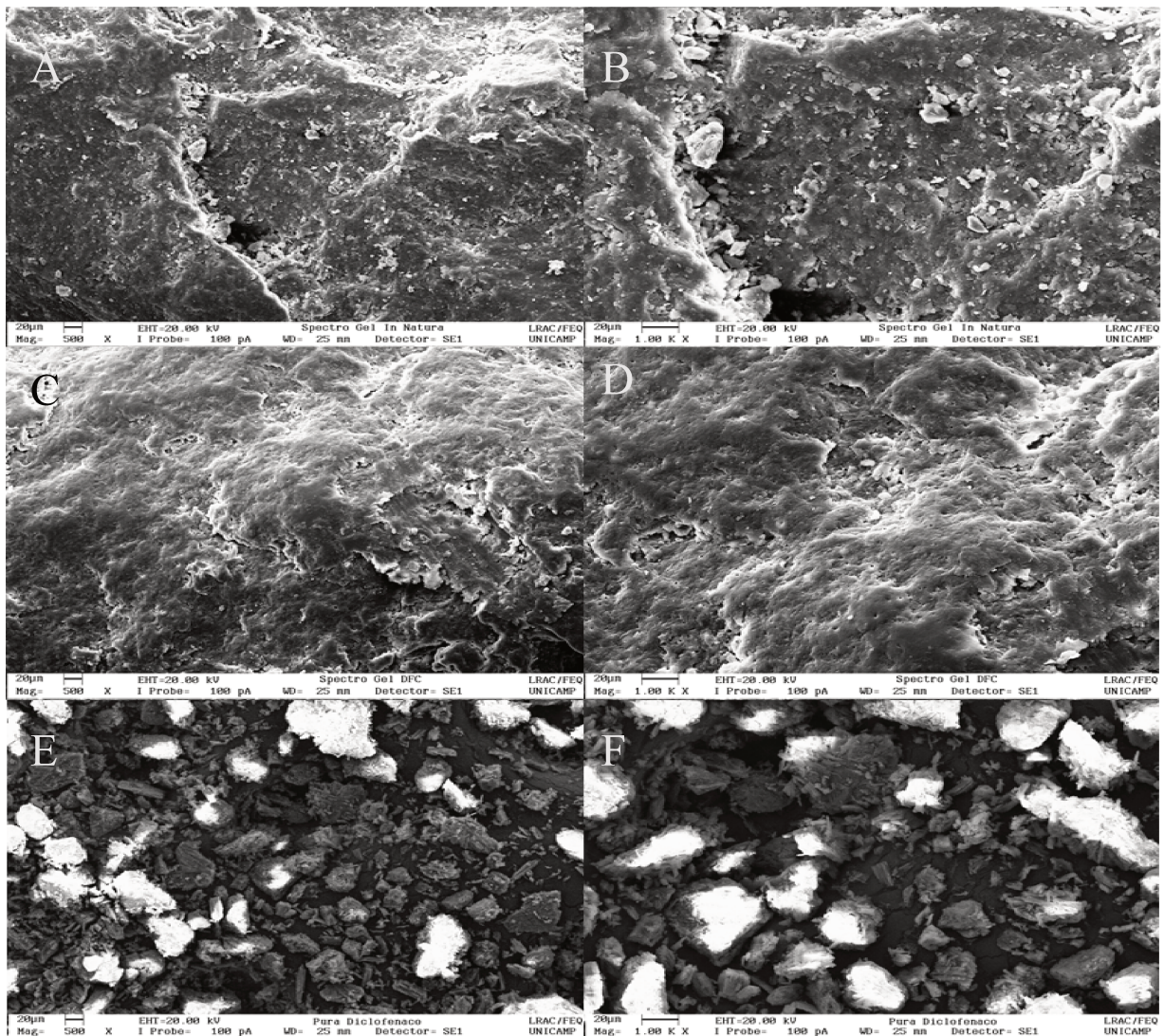
Valores de ΔG negativos com magnitude semelhante foram encontrados por Oliveira *et al.* (2017) na avaliação de diferentes argilas organofílicas na adsorção do diclofenaco de sódio, com ΔG entre $-15,9$ e $-19,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valores próximos aos apresentados na Tabela 10. A variação de entropia dos sistemas avaliados pelos autores também apontou um aumento na desordem dos mesmos com valores de ΔS positivos.

4.5 Caracterização da argila antes e após adsorção

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 23 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a argila comercial Spectrogel tipo C antes e após adsorção do diclofenaco de sódio e o diclofenaco de sódio puro com aumento de 500 e 1000x.

Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura da argila Spectrogel tipo C a) 500x, b) 1000x; Spectrogel tipo C contaminada com diclofenaco de sódio c) 500x d) 1000x; Diclofenaco de sódio puro e) 500x; f)1000x.



Ao analisar a Figura 23 (A e B), é possível observar que a argila apresenta uma superfície irregular com partículas granulares de diversos tamanhos, o que pode ser atribuído aos sais surfactantes utilizados na preparação da argila organofílica comercial. Por meio da micrografia obtida, não é possível identificar a presença de poros.

As Figuras 23-E e 23-F apresentam as micrografias do diclofenaco de sódio puro sendo possível observar cristais de diversos tamanhos, esses cristais não são visualizados nas micrografias após a adsorção com o diclofenaco de sódio (Figuras 23-C e 23-D). Nas micrografias 23-C e 23-D é possível observar que a superfície é mais homogênea, podendo sugerir que o processo de adsorção do diclofenaco de sódio em argila Spectrogel tipo C resultou na cobertura superficial parcial da argila pelo fármaco.

4.5.2 Fisissorção de N_2 (BET) e Picnometria a gás hélio

As técnicas de fisissorção de N_2 (BET) e picnometria de gás hélio foram realizadas para a determinação da área específica e da densidade real do material adsorvente. As análises foram realizadas para a argila Spectrogel tipo C antes e após o processo de adsorção do diclofenaco de sódio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros obtidos por BET e Picnometria de gás hélio.

Propriedade	Argila Spectrogel antes da adsorção	Argila Spectrogel após adsorção com DFC
Área específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	0,3101	0,2666
Densidade real ($g \cdot cm^{-3}$)	1,6009	1,6036

Observa-se que a área específica da argila Spectrogel tipo C é bastante baixa. Este resultado é esperado devido à natureza organofílica da argila. Tendo em vista que a introdução do sal quaternário resulta no espaçamento interlamelar, e conseqüentemente, em uma área específica baixa (OLIVEIRA *et al.*, 2017), indicando que os cátions do sal quaternário presente nos sítios ativos impedem a passagem das moléculas de N_2 (WANG *et al.*, 2004). Após o processo de adsorção, a área específica apresentou um valor ainda menor indicando que a presença do diclofenaco na partícula adsorvente provocou uma redução na sua área.

A densidade real é obtida pela relação da massa do sólido pelo seu volume real, no qual se desconta o volume dos poros presentes na partícula. Pela Tabela 11, nota-se que o valor da densidade da argila, antes e após adsorção do diclofenaco de sódio, apresentou um acréscimo mínimo no valor obtido. A diferença no valor da densidade é negligenciável

indicando que após o processo, não houve um aumento no volume real da partícula mantendo o valor da densidade real.

4.5.3 Presença de grupos funcionais (FTIR)

A técnica de espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada com interesse na identificação dos grupos funcionais presentes na argila adsorvente, bem como, efetuar uma comparação entre a argila antes e após a adsorção do diclofenaco de sódio. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 24.

A Tabela 12 apresenta a associação entre os grupos funcionais referentes às principais bandas encontradas para a argila Spectrogel tipo C antes e após da adsorção. É possível associar as bandas na região de 3629 e 3432 cm^{-1} ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo H–O–H, respectivamente (KAUR *et al.*, 2014). Em 2920 e 2851 cm^{-1} associa-se aos estiramentos assimétricos e simétricos de grupos C–H (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Correspondente à deformação angular de ligações O–H pode-se associar a banda localizada em 1637 cm^{-1} (BERTAGNOLLI *et al.*, 2012). A banda em 1468 cm^{-1} indica a deformação angular do grupo C–H (VAIA *et al.*, 1994), e em 1048 cm^{-1} ao estiramento Si–O (SALIHI *et al.*, 2014). As bandas entre 915 e 522 cm^{-1} podem ser atribuídas à estrutura do filossilicato com estiramento e deformação angular Si–O e Si–O–Al (LI *et al.*, 2008).

A Figura 24-A é referente ao espectro obtido do fármaco diclofenaco de sódio e seus referentes picos, nota-se em 3387 cm^{-1} um pico atribuído a estiramentos de ligações N–H, em 1505 à deformação angular da ligação N–H, e a faixa entre 1398 e 1453 cm^{-1} à deformações angulares da ligação C–H. O pico em 1305 cm^{-1} está relacionado ao estiramento C–O e em 1574 cm^{-1} ao estiramento da ligação C=O (BAKI *et al.*, 2014). Sendo esses visualizados no espectro da argila após a adsorção com certo deslocamento.

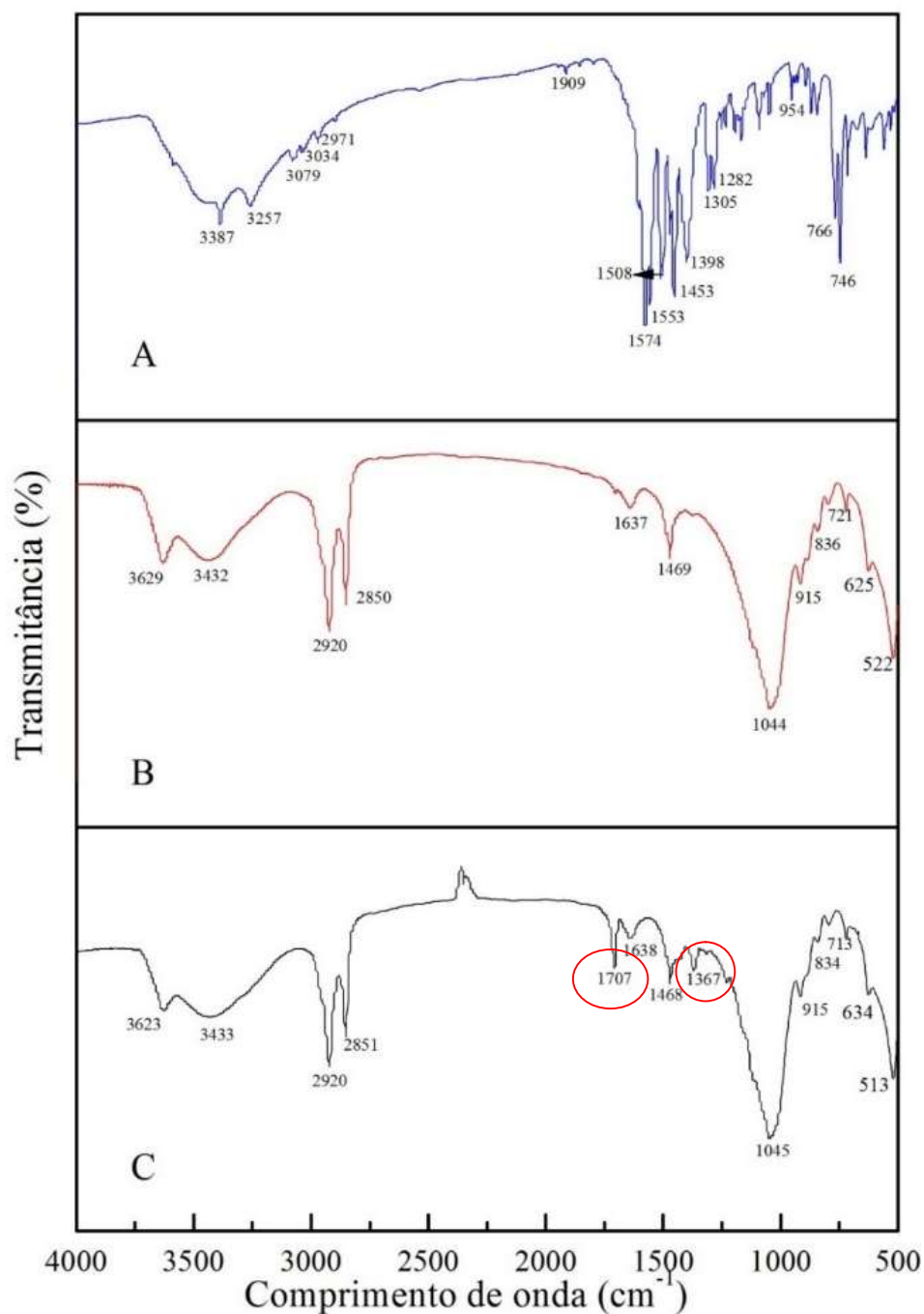
Ainda com relação à Figura 24, pode-se observar que as bandas encontradas para as argilas, antes e após adsorção, apresentam similaridade, com discretos deslocamentos das bandas previamente discutidas, juntamente com o surgimento de algumas bandas associadas ao fármaco diclofenaco de sódio, equivalentes aos estiramentos C=O e C–O (SHIVAKUMAR *et al.*, 2008), sugerindo então que não houve interações químicas fortes durante o processo de adsorção. Um comportamento semelhante foi observado por Kaur *et al.* (2014) que caracterizaram a adsorção do diclofenaco de sódio em argila montmorilonita modificada,

pelas técnicas de FTIR, MEV, DRX, DSC, TGA. Os resultados obtidos pelo grupo sugerem de forma similar que interações químicas significativas não foram detectadas.

Tabela 12: Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados no FTIR para a argila Spectrogel tipo C antes e após adsorção.

Picos (cm⁻¹) Argila antes	Picos (cm⁻¹) Argila após	Grupos Funcionais Correspondentes
3629	3623	Estiramento assimétrico O–H
3432	3433	Estiramento simétrico O–H
2920	2920	Estiramento assimétrico C–H
2851	2851	Estiramento simétrico C–H
1637	1638	Deformação angular H–O–H
1468	1468	Deformação angular C–H
1044	1045	Estiramento Si–O
915 - 522	915 - 513	Deformação angular Si–O–Al
N/A	1707	Estiramento C=O
N/A	1367	Estiramento C–O

Figura 24: Espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier da argila Spectrogel tipo C (a) diclofenaco de sódio puro (b) antes da adsorção e (c) após adsorção com diclofenaco de sódio.



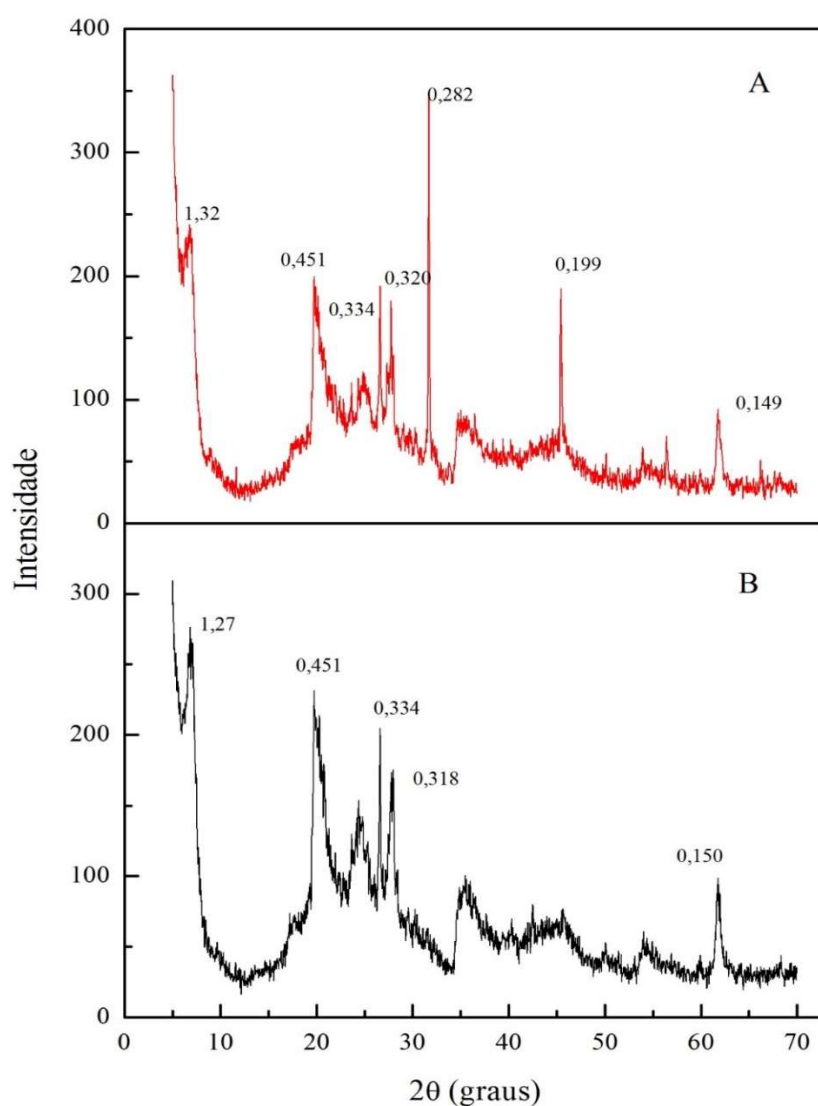
4.5.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é uma ferramenta indispensável na determinação de possíveis mudanças estruturais em materiais lamelares. Os difratogramas obtidos podem ser interpretados com base em bancos de dados do equipamento e dados da literatura. Como o

conjunto de reflexões são únicos para cada substância cristalina, é possível a identificação de determinada substância pela análise dos difratogramas (OUHADI *et al.*, 2003). Um dos planos mais importantes para a análise de argilas é o plano cristalográfico (d_{001}), que fornece a reflexão basal característica de cada grupo de argilomineral (SOUZA SANTOS, 1975).

Ao analisar a Figura 25 é possível observar picos característicos de materiais argilosos. Os picos localizados na distância interplanar d_{001} em 1,32 e 1,27 nm, para a argila antes e após o processo de adsorção, respectivamente, juntamente com o pico 0,451 nm, podem ser atribuídos à argila montmorilonita (ZHOU *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2007).

Figura 25: DRX para argila Spectrogegel tipo C a) antes e c) após adsorção com diclofenaco de sódio.



A presença de quartzo nas amostras é confirmada pelos picos em 0,334 e 0,320 nm em ambos difratogramas. Os picos em 0,282 e 0,199 nm, difratograma 25-A, estão relacionados a grupos quartzo, contudo esses grupos estão mais fracamente ligados e são deslocados após o processo de adsorção do diclofenaco de sódio. Já os picos em 0,149 e 0,150 nm indicam a estrutura octaédrica do material adsorvente, característico da distância interplanar d_{060} (SOUZA SANTOS, 1975).

Como não foram observadas mudanças significativas na distância basal d_{001} , pode-se afirmar que o processo de adsorção do diclofenaco de sódio em argila Spectrogel tipo C ocorreu na superfície da partícula, não causando mudanças significativas na cristalinidade do material, e não resultando em espaçamentos interplanares. Esse resultado é corroborado pela baixa área específica obtida. Sun *et al.* (2017) que avaliaram a remoção de diclofenaco de sódio em argilas esmectitas e montmorilonitas modificadas com surfactantes catiônicos. Seus resultados também indicaram que não foram observadas mudanças estruturais na argila após a adsorção e novos picos foram detectados, sendo esses relacionados ao fármaco. Os autores concluíram que o processo de adsorção do diclofenaco de sódio ocorreu na superfície externa das partículas.

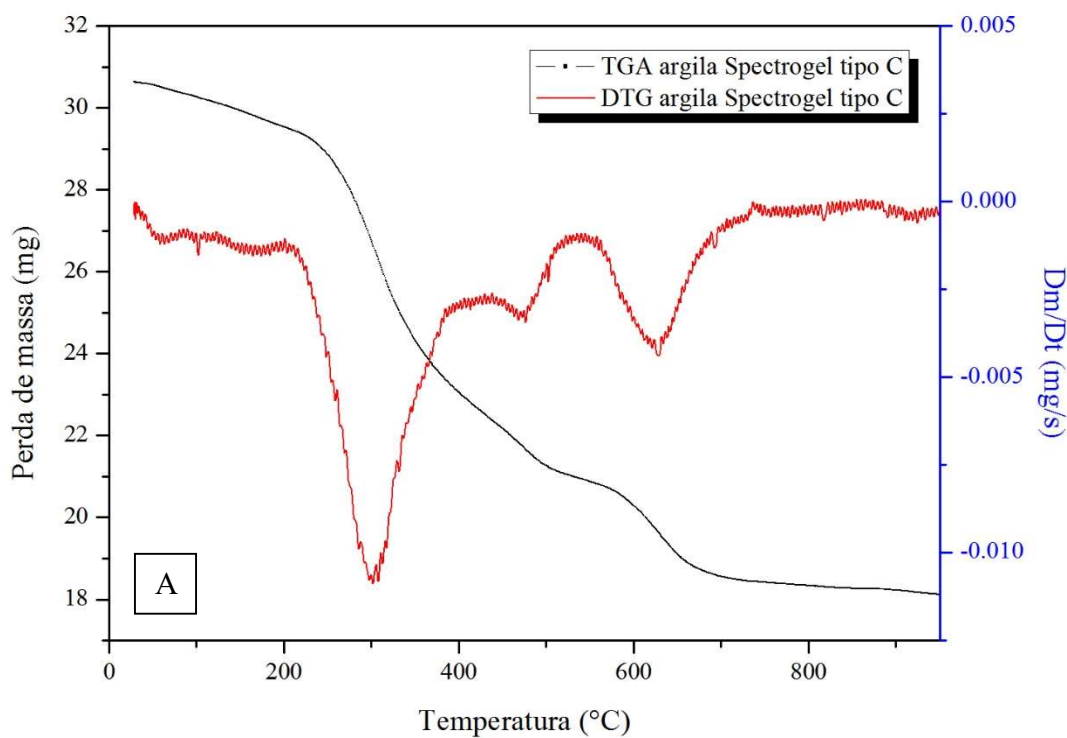
4.5.5 Análises Termogravimétricas

As análises térmicas de termogravimetria foram obtidas para a argila Spectrogel tipo C antes e após o processo de adsorção, bem como para o fármaco diclofenaco de sódio. De forma a avaliar a massa de uma amostra em atmosfera controlada em função da temperatura, sendo possível determinar a pureza e quantidade de água presente no material além de fornecer informações sobre a estabilidade térmica da amostra. A Figura 26 apresenta os termogramas obtidos.

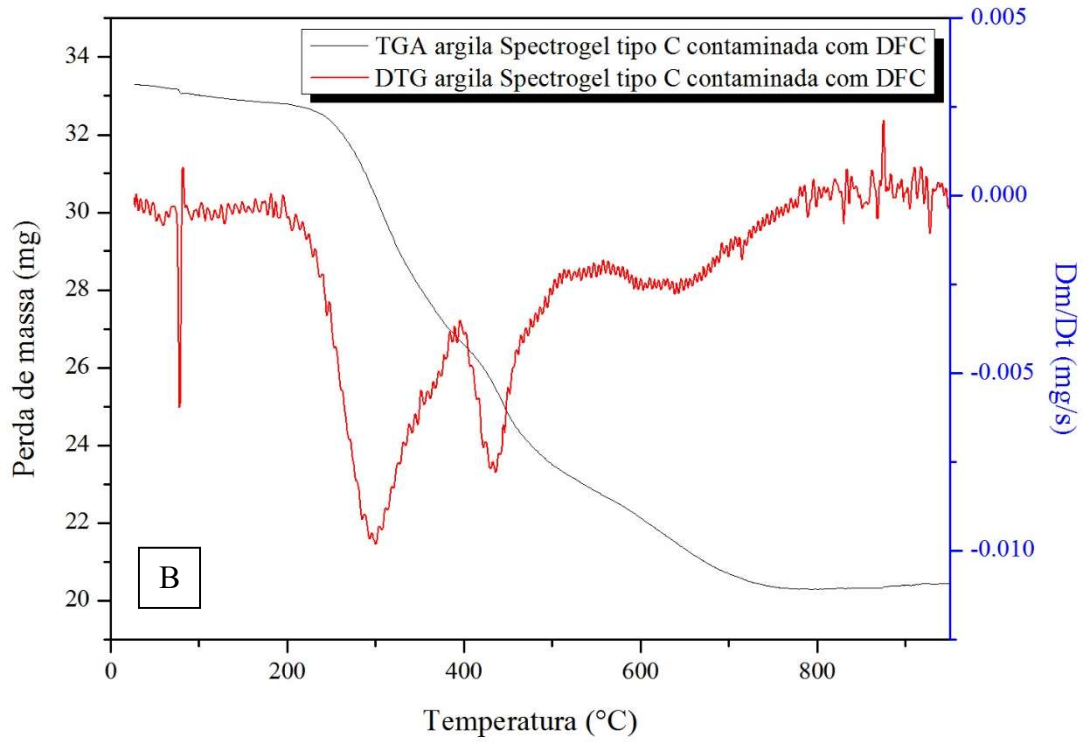
Pela curva termogravimétrica, TGA, é possível visualizar uma perda de massa com o aumento da temperatura em todas as amostras avaliadas. A Figura 26-C apresenta a curva obtida para o fármaco diclofenaco de sódio onde observa-se uma primeira perda de massa abaixo de 100 °C referente à perda de água presente na amostra de fármaco. Uma segunda perda de massa ocorre entre 300 e 400 °C referente a eliminação de H-Cl, N-H, C-H e C-O. O pico observado próximo a 600 °C pode sugerir a decomposição do anel benzênico resultando na perda de massa observada. E na região próxima a 800 °C é observada uma pirólise de resíduos carbonáceos e a perda parcial de cloreto de sódio presente na amostra (RIBEIRO *et al.*, 1996).

Ao comparar as curvas A e B, correspondente ao material antes e após o processo de adsorção, respectivamente, não se percebe diferenças bruscas nas mesmas. O comportamento da curva de DTG, resultado da primeira derivada da curva TGA, apresentou um comportamento mais distinto com diferentes temperaturas correspondentes as perdas de massa observadas. O pico observado na temperatura de 300 °C nos termogramas 26-A e 26-B podem ser referentes às reações térmicas de decomposição inicial da matéria orgânica presente na estrutura da argila. A Figura 26-A apresenta um segundo pico de menor intensidade em 500 °C e outro em 600 °C podem estar relacionados com a perda de massa relacionada à decomposição final do sal orgânico utilizado no processo de organofilização e também a perda de massa referente à combustão do resíduo carbonoso (PAIVA *et al.*, 2008). No termograma 27-B nota-se um pico abaixo de 100 °C que indica a perda de água presente, os picos na faixa 500 – 625 °C, observados em 26-A, não estão presentes, contudo um novo pico em aproximadamente 450 °C é encontrado, este pode ser referente à decomposição do fármaco diclofenaco de sódio presente na partícula adsorvente analisada (Figura 26-C).

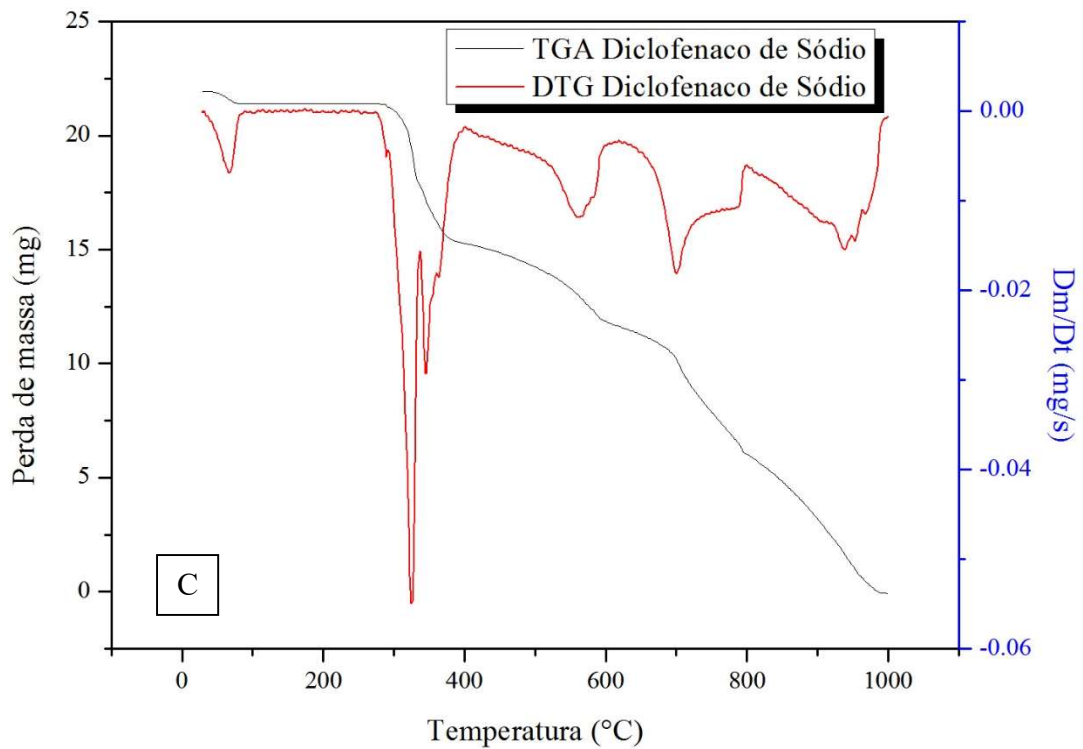
Figura 26: Análises TG e DTG para a) argila Spectrogel tipo C b) argila após a adsorção e c) fármaco diclofenaco de sódio puro.



A



B



C

4.5.5 Considerações sobre os resultados

O presente capítulo abordou os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente, foram apresentados dados obtidos a partir do planejamento experimental utilizado para determinar as

melhores condições a serem aplicadas nos estudos cinéticos e de equilíbrio em banho finito. Pela análise dos resultados observa-se uma correlação entre os modelos matemáticos que apresentaram melhor ajuste ao processo.

O estudo cinético foi realizado em três concentrações dentro da faixa analisada nos estudos preliminares na razão 0,01 g/mL. Os modelos matemáticos aplicados apresentaram bons ajustes, contudo o modelo de pseudoprimeira ordem apresentou valores de desvio mais baixos. Esse modelo considera que o mecanismo que predomina no processo é a resistência à transferência de massa, um resultado confirmado pelo modelo de Boyd, no qual a curva obtida não cruzou a origem, indicando que o processo é controlado pelo transporte externo. De forma a confirmar essas observações, o modelo de Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo foi aplicado, ajustando-se aos resultados com sucesso. Resultado esperado devido à baixa área específica obtida e falta de poros observada na argila Spectrogel tipo C.

As técnicas de caracterização foram realizadas a fim de se obter um maior conhecimento sobre a estrutura da argila e avaliar eventuais mudanças ocasionadas pelo processo de adsorção do diclofenaco de sódio. A área específica da partícula é bastante baixa e as micrografias obtidas por MEV mostram que o sólido adsorvente apresenta uma superfície irregular sem poros visíveis. Após o processo de adsorção, uma homogeneização da superfície é visualizada, indicando que houve uma cobertura da partícula pelo fármaco. A identificação dos grupos funcionais presentes na argila após a adsorção confirma a presença do diclofenaco de sódio pela identificação de duas novas bandas. As bandas encontradas, antes e após a adsorção, não apresentaram deslocamentos significativos, sugerindo que não ocorreram reações químicas fortes durante o processo. De forma semelhante, o estudo termogravimétrico não revelou mudanças bruscas, mas o surgimento de um pico em 450 °C foi atribuído à decomposição do fármaco presente na partícula após a adsorção. A técnica de DRX não apresentou mudanças na distância interplanar d_{001} colaborando com os resultados anteriores de que a adsorção do diclofenaco de sódio ocorre na superfície da partícula adsorvente.

O estudo termodinâmico indicou que o processo é espontâneo, com valores negativos de ΔG , os quais também podem ser utilizados na determinação da natureza do processo, no caso a adsorção física, mas com a ocorrência de reações químicas, confirmando os resultados observados nas caracterizações do material.

As afirmações obtidas neste trabalho são relativamente semelhantes às encontradas na literatura. Geralmente, os processos de adsorção de fármacos obedecem ao modelo de

pseudossegunda ordem que assume que a quimissorção é a etapa controladora de velocidade do processo (PEREIRA *et al.*, 2014; BACCAR *et al.*, 2012); contudo, ressalta-se que, quando o modelo de pseudoprimeira ordem foi avaliado ele também apresentou bons ajustes (LUNA *et al.*, 2017; CHANG *et al.*, 2015; SALIHI *et al.*, 2014). Os modelos de Freundlich (ZHAO *et al.*, 2016; JODEH *et al.*, 2016; BACCAR *et al.*, 2012) e Dubinin-Radushkevich (OLIVEIRA *et al.*, 2017) apresentaram os melhores ajustes aos dados de equilíbrio de adsorção, resultado esperado para argilas organofílicas devido a sua estrutura heterogênea.

De forma geral, os resultados foram satisfatórios e a capacidade adsortiva máxima obtida pelo modelo de Langmuir é compatível com trabalhos encontrados na literatura. A Tabela 13 apresenta as capacidades adsortivas obtidas por diferentes autores na remoção do diclofenaco de sódio por diferentes materiais adsorventes, bem como a área superficial dos materiais avaliados.

Observa-se que os valores obtidos para a capacidade adsortiva varia muito dependendo do material adsorvente utilizado, bem como a área específica de cada material avaliado. Destaca-se, contudo, que ao comparar o resultado encontrado neste trabalho com outros materiais naturais alternativos, como o resíduo de bagaço da casca de uva, os carvões ativados produzidos a partir de flores *Cyclamen persicum*, casca de cacau, semente de azeitonas, bem como os estudos com sílicas e zeólitas, nota-se que o valor obtido é competitivo e apresenta uma capacidade de remoção até mesmo superior em alguns casos, especialmente quando avalia-se a baixa área específica obtida. Desta forma, admite-se que a argila Spectrogel tipo C apresenta potencial na remoção do microcontaminante diclofenaco de sódio em função de sua abundância, baixo custo e capacidade adsortiva.

Tabela 13: Capacidades adsorptivas obtidas na remoção de diclofenaco de sódio por diferentes materiais adsorventes e área específica

Material adsorvente	Capacidade adsorptiva máxima (mg.g⁻¹)	Área Específica (m².g⁻¹)	Referência
Argila organofílica comercial Spectrogel tipo C	42,3	0,310	Este trabalho
Carvão ativado da flor <i>Cyclamen persicum</i>	22,2	881	(JODEH <i>et al.</i> , 2016)
Bagaço de casca de uva	77,0	2,00	(ANTUNES <i>et al.</i> , 2012)
Carvão ativado de casca de cacau	63,5	619	(SAUCIER <i>et al.</i> , 2015)
Carvão de casca de cacau ativado com H₂SO₄	0,474	N/A	(LUNA <i>et al.</i> , 2017)
Zeólitas modificadas com cloreto de cetilpiridínio	22,32	68,6	(KRAJISNIK <i>et al.</i> , 2011)
Sílica SBA-15	0,34	737	(BUI <i>et al.</i> , 2009)
Carvão ativado de semente de azeitonas	11,0	83,7	(LAROUS <i>et al.</i> , 2016)
Carvão ativado	372	948	(AHMED, 2017)
Carvão ativado de estrutura metal-orgânica	400	1073	(BHADRA <i>et al.</i> , 2017)
Carvão ativado granular	234	997	(SOTELO <i>et al.</i> , 2014)
Carvão ativado modificado por oxidação	490	1855	(BHADRA <i>et al.</i> , 2016)

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

A revisão bibliográfica forneceu informações sobre a problemática enfrentada pela sociedade no que se refere ao tratamento de efluentes contaminados com fármacos, uma vez que as tecnologias comumente utilizadas são ineficientes na remoção de tais microcontaminantes. A definição da tecnologia utilizada é de grande importância e os processos de adsorção tem apresentado excelente potencial, desta forma, esse método foi avaliado na remoção do microcontaminante diclofenaco de sódio em soluções aquosas.

O processo utilizou a argila Spectrogel tipo C como material adsorvente na remoção do diclofenaco de sódio, um medicamento com presença confirmada em diversos corpos de água.

A argila organofílica Spectrogel tipo C, obtida comercialmente, foi o material com maior afinidade pelo microcontaminante estudado. Foi observada uma alta capacidade de remoção do diclofenaco de sódio pela argila Spectrogel tipo C, sendo selecionado para a realização de estudos cinéticos, de equilíbrio, termodinâmico e caracterização, antes e após o processo, de forma a avaliar possíveis modificações causadas durante a adsorção do diclofenaco de sódio.

O planejamento experimental indicou que a massa de adsorvente e a velocidade de agitação são variáveis estatisticamente significativas no processo e o estudo cinético forneceu informações sobre a quantidade adsorvida, que variou com a concentração inicial de fármaco em solução. Os ajustes dos modelos cinéticos foram satisfatórios para todas as concentrações avaliadas, com R^2 acima de 0,95 e AIC altamente negativos. Dentre os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem determinou-se que o melhor ajuste foi obtido pelo primeiro, no qual o desvio médio relativo foi mais baixo e o AIC mais negativo, indicando que o mecanismo de resistência à transferência de massa é predominante no processo de adsorção. O Modelo de Resistência à Transferência de Massa em Filme Externo apresentou o menor DMR, maior R^2 e valores de AIC mais negativos, confirmando o resultado obtido pelo modelo de Boyd, de que a transferência de massa em filme externo é o mecanismo que controla a adsorção do diclofenaco de sódio.

O estudo de equilíbrio apresentou isotermas com tendência favorável para a temperatura mais baixa avaliada, 15 °C, e extremamente favorável para as temperaturas de 30 e 50 °C, revelando que a remoção do diclofenaco de sódio aumentou com o acréscimo da temperatura. A máxima capacidade adsortiva obtida foi de 0,133 mmol.g⁻¹ (42,3 mg.g⁻¹) a 50 °C. Dentre os modelos de equilíbrio ajustados, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Freundlich para as temperaturas de 15 e 30 °C e do modelo de Dubinin-Radushkevich para a temperatura de 50 °C, indicando que a adsorção ocorreu em uma superfície heterogênea.

O estudo termodinâmico comprovou a natureza endotérmica do processo com um ΔH positivo, valor que pode estar associado à quimissorção. Os valores de ΔG negativos indicam que o processo é espontâneo em todas as temperaturas e o valor positivo de ΔS demonstra uma tendência à desordem na interface sólido/solução na adsorção do diclofenaco pela argila Spectrogel tipo C.

A caracterização do material adsorvente antes e após a adsorção do diclofenaco de sódio demonstrou que não ocorreram mudanças estruturais significativas no material adsorvente. A superfície da partícula adsorvente não apresentou poros e após o processo de adsorção foi visualizado uma maior uniformidade da superfície da partícula, podendo-se sugerir que a adsorção resultou na formação de um filme sobre o sólido. Após o processo de adsorção dois novos grupos funcionais foram visualizados nas espectroscopias de FTIR, podendo estes serem relacionados com a presença do fármaco no material. As análises termogravimétricas não apresentaram mudanças significativas, contudo, após o processo de adsorção, é possível visualizar uma nova banda relacionada ao fármaco presente na partícula adsorvente. Os difratogramas de DRX obtidos sugerem que a adsorção do fármaco não resultou em maiores espaçamentos interlamelares, novamente sugerindo que o diclofenaco de sódio foi adsorvido na superfície. De forma geral, pode-se afirmar que a partícula adsorvente foi eficiente na remoção do microcontaminante emergente diclofenaco de sódio.

5.2 Propostas de trabalhos futuros

Sugerem-se os seguintes tópicos a serem abordados em pesquisas futuras para um melhor entendimento do processo de adsorção do diclofenaco de sódio:

- ✓ Realizar testes cinéticos e de equilíbrio com variação de pH e uma maior faixa de temperatura;
- ✓ Modificar tamanho da partícula adsorvente;

- ✓ Realizar ensaios de adsorção em sistemas contendo mais de um microcontaminante de origem farmacêutica;
- ✓ Realizar ensaios de leito fixo com a argila Spectrogel tipo C na remoção de diclofenaco de sódio em diversas condições de vazão e concentração;
- ✓ Realizar estudos com efluentes reais contaminados com fármacos;
- ✓ Efetuar a modelagem matemática fenomenológica para a remoção de fármacos e metabólitos em leito fixo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H.H.; GUO, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, v. 532, p. 112–126, 2015.
- AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 50, p. 1–10, 2017.
- AL-RAJAB, A. A.; SABOURIN, L.; LAPEN, D.; TOPP, E. The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, v. 409, p. 78–82, 2010.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319–1330, 2003.
- ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPOA, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 114–121, 2012.
- 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. *Eng Sanit Ambient*, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of The Total Environment*, v. 333, n. 1, p. 167–184, 2004.
- BACCAR, R.; SARRA, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLANQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, v. 211–212, n. 2012, p. 310–317, 2012.
- BAKI, M. H.; SHEMIRANI, F.; KHANI, R.; BAYAT, M. Applicability of diclofenac-montmorillonite as a selective sorbent for adsorption of palladium(II); kinetic and thermodynamic studies. *Analytical Methods*, v. 6, n. 6, p. 1875–1883, 2014.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 24, 2000.
- BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends Analytical Chemistry*, v. 23, n. 10–11, p. 753–61, 2004.

BELISÁRIO, M.; BORGES, P. S.; GALAZZI, R. M.; DEL PIERO, P. B.; ZORZAL, P. B.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. *Revista Científica Internacional Indexada*, v. Ano 2, n. 10, 2015.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels. *Materials Research*, v. 15, n. 2, p. 253–259, 2012.

BHADRA, B. N.; AHMED, I.; KIM, S.; JHUNG, S. H.; AHMED, I.; KIM, S.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 314, p. 50–58, 2017.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 301, p. 27–34, 2016.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. *Química Nova.*, v. 16, n. 4, p. 523–530, 2003.

BRUN, G. L.; BERNIER, M.; LOSIER, R.; DOE, K.; JACKMAN, P.; LEE, H. Pharmaceutically active compounds in atlantic canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 25, n. 8, p. 2163, 2006.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P H; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BUI, T. X.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 602–608, 2009.

CANTUARIA, M. L.; ALMEIDA NETO, A. F.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 1112–1121, 2016.

CAVALCANTI, J. V. F. L. *Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de fenol*. Universidade Federal de Pernambuco., 2008.

CHANG, E. E.; WAN, J. C.; KIM, H.; LIANG, C. H.; DAI, Y. D.; CHIANG, P. C. Adsorption of selected pharmaceutical compounds onto activated carbon in dilute aqueous solutions exemplified by acetaminophen, diclofenac, and sulfamethoxazole. *Scientific World Journal*, v. 2015, 2015.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979–1986, 2003.

CHEN, W. J.; HSIAO, L. C.; CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper (II)/nickel (II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. *Process Biochemistry.*, v. 43, p. 488–498, 2008.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for watertreatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 83, p. 769–776, 2008.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*. 5. ed., 1979.

COUTO, O. M.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; SILVA, E.A.; BARROS, M.A.S.D. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 29, p. 9–15, 2015.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. *Adsorption Technology and Design*. Great Britain: Typeset at The Spartan Press Ltd., 1998.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere*, v. 58, p. 1049–1070, 2005.

DAGNELIE, R.V.H.; RASAMIMANANA, S.; THORY, E.; LEFÈVRE, G. Competitive Adsorption of Organic Molecules on Clay Rock. *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 17, p. 144–147, 2017.

DORDIO, A.V. V.; MIRANDA, S.; PRATES RAMALHO, J.P.P.; PALACE CARVALHO, A.J. Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 575–583, 2017.

DUTTA, M.; DAS, U.; MONDAL, S.; BHATTACHARIYA, S.; KHATUN, R.; BAGAL, R. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences*, v. 6, n. 2, 2015.

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

FERNÁNDEZ, C.; GONZALES-DONCEL, M.; PRO, J.; CARBONELL, G.; TARAZONA, J. V. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Science of The Total Environment*, v. 408, p. 543–551, 2010.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C.; CÂNDIDO, A.; COUTO, O. M.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, K. Q.; GAUZE, G.; DE BARROS, M. A. S. D. Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Dende and Babassu Coconut Mesocarp. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 9, n. 7, 2015.

FERREIRA, R. C.; COUTO, O. M.; CARVALHO, K. Q.; ARROYO, P. A.; DE BARROS, M. A. S. D.; JUNIOR, O. M. Couto; CARVALHO, K. Q.; ARROYO, P. A.; BARROSA, M. A. S. D. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 29, n. 1, p. 47–53, 2015.

FERREIRA, R. C.; OLIVEIRA, T. F. V.; COUTO JUNIOR, O. M.; BARROS, M. A. S. D.; CARVALHO, K. Q. Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões de origem nacional. *COBEQ*, 2014.

FREITAS, E.D.; CARMO, A.C.R.; ALMEIDA NETO, A.F.; VIEIRA, M.G.A. Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. *Applied Clay Science*, v. 137, p. 69–76, 2017.

FREUNDLICH, H. *Colloid and Capillary Chemistry*. Londres: Methuen, 1926.

GARG, V. K.; GUPTA, R.; YADAV, A. B.; KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 2, p. 121–124, 2003.

GÓMEZ-RAMOS, M. D. M.; MEZCUA, M.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GONZALO, S.; RODRÍGUEZ, A.; ROSAL, R. Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n. 1, p. 18–25, 2011.

GOMIDE, R. *Operações unitárias: operações de transferência de massa*. 1a. vol. 4. São Paulo: Dag Gráfica e Editora LTDA, 1988.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of ddd and dde from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. *Water Research*, v. 35, p. 33 – 40, 2001.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. *I&EC Fundamentals*, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHØFT, H.C.H.; JØRGENSEN, S.E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review. *Chemosphere.*, v. 36, n. 2, p. 357–394., 1998.

HARRISON, P. T. Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? *The Science of the Total Environment* 205, p. 97–106, 1997.

HE, H.; ZHOU, Q.; FROST, R. L.; WOOD, B. J.; DUONG, L. V.; KLOPROGGE, J. T. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 66, n. 4–5, p. 1180–1188, 2007.

HEBERER, T. *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*, 2002.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1–33, 2002.

HUANG, Q.; DENG, S.; SHAN, D.; WANG, Y.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Enhanced adsorption of diclofenac sodium on the carbon nanotubes-polytetrafluorethylene electrode and subsequent degradation by electro-peroxone treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 488, p. 142–148, 2017.

HUTCHINSON, T. H. Reproductive and developmental effects of endocrine disrupters in invertebrates: in vitro and in vivo approaches. *Toxicology Letters*, v. 131, p. 75–81, 2002.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N.J.; EL-DIN, M.G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering.*, v. 28, p. 353–414, 2006.

IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface area and Porosity. *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

JODEH, S.; ABDELWAHAB, F.; JARADAT, N.; WARAD, I.; JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 20, p. 32–38, 2016.

JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N.; J.N., LESTER. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. *Environmental Pollution*, v. 145, n. 3, p. 738–744, 2007.

JUNG, C.; BOATENG, L. K.; FLORA, J. R. V.; OH, J.; BRASWELL, M. C.; SON, A.; YOON, Y. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 1–9, 2015.

JUX, R.; BAGINSKI, R.; ARNOLD, H.; KRONKE, M.; SENG, P. Detection of pharmaceutical contamination of rivers, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 205, p. 393–398, 2002.

KARGE, H. G. *Adsorption and Diffusion*. Springer Science & Business Media, 2008.

KAUR, Manpreet; DATTA, Monika. Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium studies and drug release kinetics. *Adsorption Science and Technology*, v. 32, n. 5, p. 365–388, 2014.

KILISLIOGLU, A.; BILGIN, B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118-H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 50, p. 155–160, 2003.

KIM, Y.; CHOI, K.; JUNG, J.; PARK, S.; KIM, P.G.; PARK, J. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, v. 33, n. 3, p. 370–375, 2007.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 3708–3714, 2007.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science Technology*, v. 36, n. 1202–1211, 2002.

KRAJISNIK, D.; DAKOVIC, A.; MILOJEVIC, M.; MALENOVIC, A.; KRAGOVIC, M.; BOGDANOVIC, D. B.; DONDUR, V.; MILIC, J. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. v. 83, p. 165–172, 2011.

KUSMIEREK, K.; SWIATKOWSKI, A. The influence of different agitation techniques on

the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 116, n. 1, p. 261–271, 2015.

LAROUS, S.; MENIAI, A. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016.

LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water research*, v. 44, n. 15, p. 4295–323, 2010.

LI, Z.; JIANG, W. T.; HONG, H. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 71, n. 4, p. 1525–1534, 2008.

LIMA, L. K. S.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Study of binary and single biosorption by the floating aquatic macrophyte *Salvinia natans*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 3, p. 649–660, 2016.

LIU, H.; NING, W.; CHENG, P.; ZHANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, C. Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 101, p. 151–165, 2013.

LIU, S.; WU, P.; YU, L.; LI, L.; GONG, B.; ZHU, N.; DANG, Z.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, v. 137, p. 160–167, 2017.

LIU, Y.; DONG, C.; WEI, H.; YUAN, W.; LI, K. Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 301–307, 2015.

LUNA, M. D. G.; MURNIATI; BUDIANTA, W.; RIVERA, K. K. P.; ARAZO, R. O. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017.

MARTINS, Alice Branquinho; FERREIRA, Heber Sivini; FERREIRA, Heber Carlos; NEVES, Gelmires de Araújo. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. *4^o Pdpetro*, p. 1–10, 2007.

MASHAYEKH-SALEHI, A. MOUSSAVI, G. Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 27, 2016.

MAYS, T. J. A new classification of pore sizes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 160, p. 57–62, 2007.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw Hill, 2000.

MCCUSKER, L.B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with

inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 58, n. 1, p. 3–13, 2003.

MELLO-DA-SILVA, C. A. FRUCHTENGARTEN, L. Riscos químicos ambientais à saúde da criança. *Jornal da Pediatria.*, v. 81, n. 5, p. S207–S211, 2005.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8253–8260, 2011.

MOUSSAVI, G.; HOSSAINI, Z.; POURAKBAR, M. High-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto double-oxidized graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 287, p. 665–673, 2016.

NAM, S. W.; CHOI, D. J.; KIM, S. K.; HER, N.; ZOH, K. D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 270, p. 144–152, 2014.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 58, p. 357–365, 2016.

NEGREIRA, N.; REGUEIRO, J.; ALDA, M. L.; BARCELO, D. Degradation of the anticancer drug erlotinib during water chlorination: Non-targeted approach for the identification of transformation products. *Water Research*, v. 85, p. 103–113, 2015.

NOUTSOPOULOS, C.; MAMAIS, D.; MPOURAS, T.; KOKKINIDOU, D.; SAMARAS, V.; ANTONIOU, K.; GIOLDASI, M. The role of activated carbon and disinfection on the removal of endocrine disrupting chemicals and non-steroidal anti-inflammatory drugs from wastewater. *Environmental Technology*, v. 35, n. 6, p. 698–708, 2014.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Mathematical and Physical Sciences*, v. 311, p. 391–409, 1984.

OLIVEIRA, T.; GUEAN, R. Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac. *Environ. Sci. Technol.*, v. 50, p. 10209–10215, 2016.

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; MILBEAU, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, Mohammed. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 558–566, 2017.

OLIVEIRA, T.; GUEGAN, R.; THIEBAULT, T.; MILBEAU, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 558–566, 2017.

OUHADI, V.R.; YONG, R.N. Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. *Applied Clay Science*, v. 23, n. 1, p. 141–148, 2003.

OZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 124, n. 1–3, p. 200–208, 2005.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213–226, 2008.

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

PARNIAN, A.; CHOROM, M.; JAAFARZADEH, N.; DINARVAND, M. Use of two aquatic macrophytes for the removal of heavy metals from synthetic medium. *Ecology & Hydrobiology*, v. 16, n. 3, p. 1–7, 2016.

PELOSI, B. T.; LIMA, L. K. S.; VIEIRA, M. G. A. Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 4, p. 1035–1045, 2014.

PEREIRA, K. A. A.; OSORIO, L. R.; SILVA, M. P.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C. Chemical Modification of Chitosan in the Absence of Solvent for Diclofenac Sodium Removal: pH and Kinetics Studies. *Materials Research-Ibero-American Journal Of Materials*, v. 171, p. 141–145, 2014.

PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, n. 3, p. 236–242, 2010.

PURANIK, P.R.; MODAK, J.M.; PAKNIKAR, K.M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*, v. 52, n. 2, p. 189–197, 1999.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1365–1377, 2007.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 831–841, 2009.

RAWAJFIH, Z.; MOHAMMAD, H. A.; NSOUR, N.; IBRAHIM, K. Study of equilibrium and thermodynamic adsorption of alpha-picoline, betha-picoline, and gamma-picoline by Jordanian zeolites: Phillipsite and faujasite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, n. 3, p. 401–408, 2010.

RIBEIRO, A. V. F. N.; BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. D. G.; RIBEIRO, J. N. Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 14, n. 6, 2011.

RIBEIRO, Y. A.; OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; JUIZ, S. A.; IONASHIRO, M.

Thermal decomposition of some analgesic agents. *Journal of Thermal Analysis*, v. 46, p. 1645–1655, 1996.

RIEMANN, W.; WALTON, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. New York: Pergamon Press Oxford, 1970.

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

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos*. 3a. ed. Campinas: Cárita, 2014.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by powders and porous solids*. Londres: Academy Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, 1984.

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

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; CATALUNA, R.; THUE, P. S.; PROLA, L. D. T.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; DOTTO, G. L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 289, p. 18–27, 2015.

SCHAMPERA, B.; TUNEGA, D.; ŠOLC, R.; WOCHÉ, S.K.; MIKUTTA, R.; WIRTH, R.; DULTZ, S.; GUGGENBERGER, G. External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 478, p. 188–200, 2016.

SENEL, I. G.; GÜRÜZ, A. G.; YÜCEL, H.; KANDAS, A.W.; SAROFIM, A. F. Characterization of Pore Structure of Turkish Coals. *Energy & Fuels*, v. 15, n. 2, p. 331–338, 2001.

SEVIM, A. M.; HOJIYEV, R.; GUL, A.; CELIK, M. S. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, v. 88, p. 25–38, 2011.

SHAKEEL, F.; HAQ, N.; AHMED, M. A.; GAMBHIR, D.; ALANAZI, F. K.; ALSARRA, I. A. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution using water/Transcutol/ethylene glycol/Capryol-90 green nanoemulsions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 199, p. 102–107, 2014.

SHIVAKUMAR, H. N.; DESAI, B. G.; DESHMUKH, G. Design and optimization of diclofenac sodium controlled release solid dispersions by response surface methodology. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, v. 70, n. 1, p. 22–30, 2008.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.;

FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos nãoiônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica*, v. 58, p. 317–327, 2012.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p. 26–35, 2008.

SLJIVIĆ, M.; SMIČIKLAS, I.; PEJANOVIĆ, S.; PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 33–40, 2009.

SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 2, n. 2, p. 187–196, 2007.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GALÁN, J.; GARCÍA, J. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 443–453, 2014.

SOUZA SANTOS, P. *Tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SPERIDIÃO, D. D. C. A.; COSTA, E. G. H.; IANNINI, P. L. G.; SANTOS, O. A. A.; VIEIRA, M. G. A. Kinetics of removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using bentonite organoclay as adsorbent. In: *X Encontro Brasileiro de Adsorção*. [s.l.: s.n.], 2014.

STULTEN, D.; ZUHLKE, S.; LAMSHOFT, M.; SPITELLER, M. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Science of The Total Environment*, v. 405, p. 310–316, 2008.

SUN, Ken; SHI, Yan; CHEN, Honghan; WANG, Xiaoyu; LI, Zhaohui. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 567–574, .

SYED, M.; SKONBERG, C.; HANSEN, S. H. Mitochondrial toxicity of diclofenac and its metabolites via inhibition of oxidative phosphorylation (ATP synthesis) in rat liver mitochondria: Possible role in drug induced liver injury (DILI). *Toxicology in Vitro*, v. 31, p. 93–102, 2016.

TAHIR, S.; NASEEM, R. Removal of a cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, v. 63, p. 1842–1848, 2006.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L.Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recent Research Data on the Removal of Pharmaceuticals from Sewage Treatment Plants (STP). *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 411–420, 2010.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245–3260, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical

Report). *Pure Appl. Chem*, 2015.

TREYBAL, R. E. *Mass-transfer Operations*. 3a. McGraw-Hill Book Company, 1981.

TUMIN, N.; CHUAH, A. Adsorption of copper from aqueous solution by Elais Guineensis kernel activated carbon. *Journal of Engineering ...*, v. 3, n. 2, p. 180–189, 2008.

VAIA, R.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 7, p. 1017–1022, 1994.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; CARNEIRO, C. N.; MELO FILHO, A. A. Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 2, p. 519–529, 2014.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; NÓBREGA, C. C.; MELO FILHO, A. A. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 3, p. 619–634, 2012.

VIENO, N.; SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International*, v. 69, p. 28–39, 2014.

WANG, C.; JUANG, L.; LEE, C.; HSU, T.; LEE, J.; CHAO, H. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 1, p. 27–35, 2004.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays - An X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n. 1, p. 116–120, 2004.

YU, Y.; ZHUANG, Y.; WANG, Z. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 242, n. 2, p. 288–293, 2001.

ZDRAVKOV, B. D.; CERMÁK, J. J.; SEFARA, M.; JANKŮ, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *CEJC*, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

ZERULLA, M.; LÄNGE, R.; STEGER-HARTMANN, T.; PANTER, G.; HUTCHINSON, T.; DIETRICH, D. R. *Morphological sex reversal upon short-term exposure to endocrine modulators in juvenile fathead minnow (Pimephales promelas)*, 2002.

ZHANG, D.; YIN, J.; ZHAO, J.; ZHU, H.; WANG, C. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 3, p. 1504–1512, 2015.

ZHANG, L.; ZHANG, B.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 484, p. 118–129, 2015.

ZHAO, H.; LIU, X.; CAO, Z.; ZHAN, Y.; SHI, X.; YANG, Y.; ZHOU, J.; XU, J. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 310,

n. February, p. 235–245, 2016.

ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S. E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Applied Clay Science*, 2016.

ZHENG, Y.; HUANG, M. H.; CHEN, L.; ZHENG, W.; XIE, P.; XU, Q. Comparison of tetracycline rejection in reclaimed water by three kinds of forward osmosis membranes. *Desalination*, v. 359, p. 113–122, 2015.

ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H.; XI, Y. Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, n. 1, p. 50–55, 2007.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, n. 3, p. 205–209, 2005.

Anexos

1. Curvas de Calibração

As curvas de calibração foram realizadas cada vez que uma nova solução de diclofenaco de sódio era preparada.

Figura 27: Curva de Calibração 1.

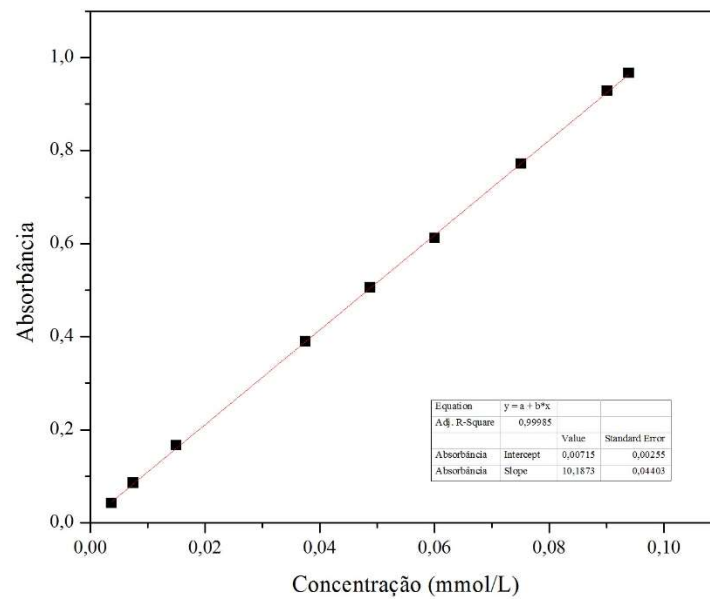


Figura 28: Curva de Calibração 2.

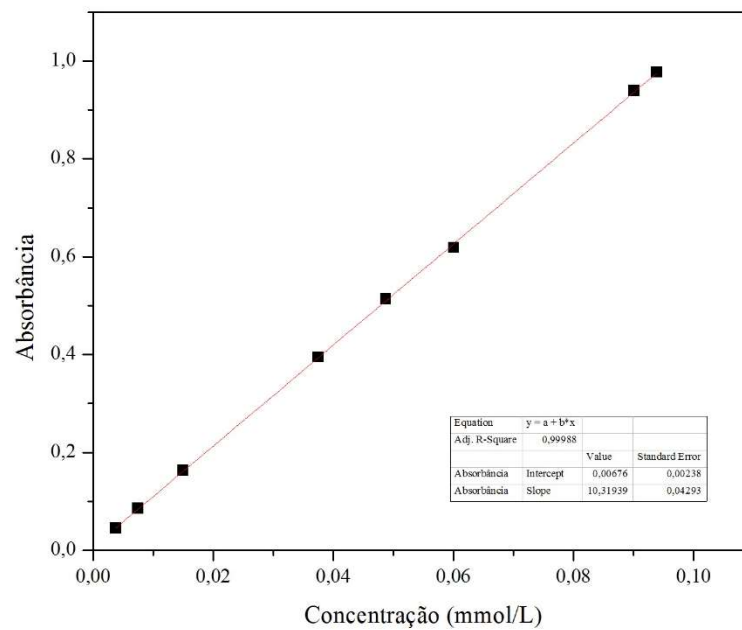


Figura 29: Curva de Calibração 3.

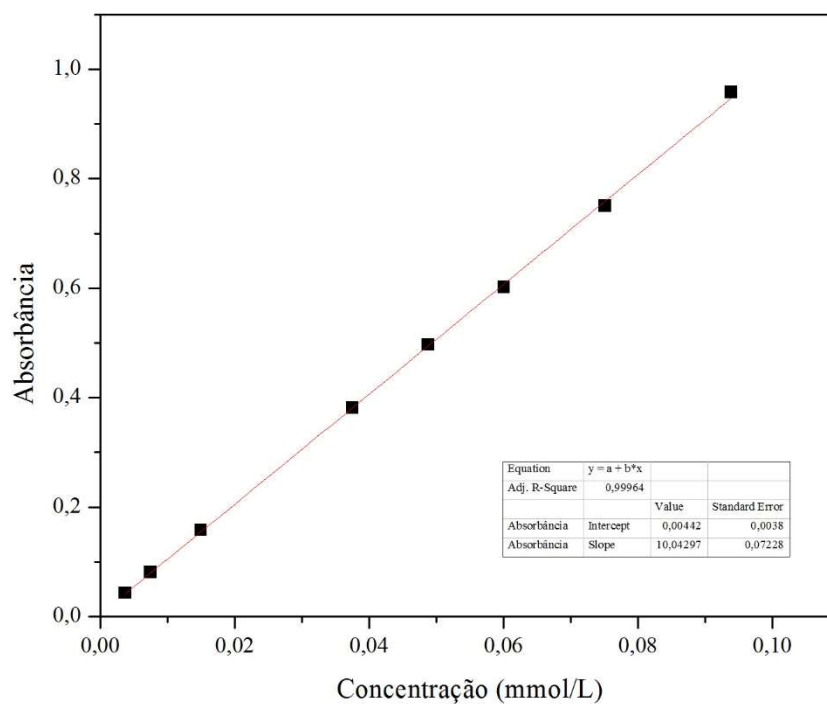


Figura 30: Curva de Calibração 4.

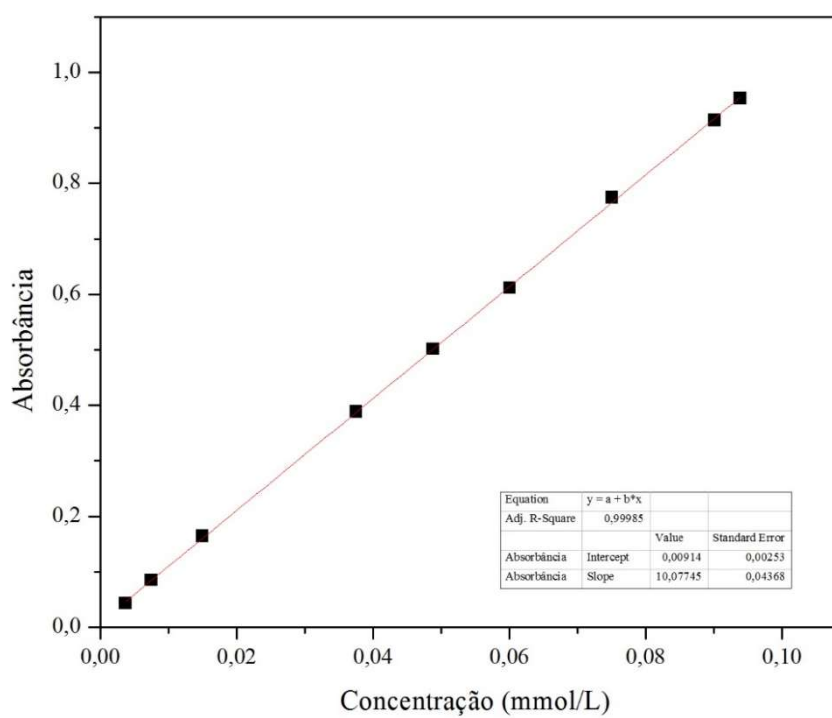


Figura 31: Figura 32: Curva de Calibração 5.

