



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DÉBORAH CRISTINA DO NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM ARGILA VERDE-LODO
CALCINADA**

**ADSORPTION OF PROPRANOLOL HYDROCHLORIDE BY CALCINED VERDE-
LODO CLAY**

CAMPINAS – SP

2020

DÉBORAH CRISTINA DO NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM ARGILA VERDE-LODO
CALCINADA**

*Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos
para a 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 DÉBORAH CRISTINA DO
NASCIMENTO E ORIENTADA PELA PROFA.
DRA. MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA.

CAMPINAS – SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N17a Nascimento, Déborah Cristina do, 1991-
Adsorção de cloridrato de propranolol em argila Verde-lodo calcinada /
Déborah Cristina do Nascimento. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Adsorção. 2. Propranolol. 3. Contaminantes emergentes. 4. Remoção de
contaminantes emergentes. 5. Argila. 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 propranolol hydrochloride by calcined Verde-lodo
clay

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Propranolol

Emerging contaminants

Removal of emerging contaminants

Clay

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Luis Augusto Martins Ruotolo

Carlos Eduardo Borba

Data de defesa: 24-11-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-7382-3428>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5247124652767662>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por DÉBORAH CRISTINA DO NASCIMENTO e aprovada em 24 de Novembro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Presidente e Orientadora

FEQ – UNICAMP/Campinas

Videoconferência

Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo

DEQ – UFSCar/São Carlos

Videoconferência

Dr. Carlos Eduardo Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Foz de Iguaçu

Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho a todos aqueles que me ajudaram durante essa jornada. Em especial, à 3M, por ter me concedido o tempo necessário de dedicação, ao meu marido, Lucas, por me motivar a superar os desafios e ser melhor a cada dia, e aos meus pais, Cristina e Hélio, por terem sido exemplos de resiliência, força e garra durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à 3M por ter me concedido tempo necessário para este estudo, pelo apoio para o meu desenvolvimento profissional e pela confiança sempre em mim depositada.

Agradeço à professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira por ter aceitado minha orientação, pela oportunidade deste estudo, pela confiança em meu trabalho e pela disponibilidade em ajudar.

Aos meus colegas de laboratório do LEA/LEPA, que me ajudaram durante essa jornada, ao LRAC pela colaboração com as análises de caracterização e ao CENAPAD SP pelo auxílio ao desenvolvimento da pesquisa.

Aos alunos de Iniciação Científica, sobretudo ao Caio, que tanto contribuem com todas as atividades e trabalhos do grupo de pesquisa do LEA/LEPA.

À Deus, por guiar minhas decisões, abençoar o meu caminho e cuidar dos meus passos.

Ao Lucas, meu marido, pela motivação diária, por me incentivar a buscar ser sempre minha melhor versão e por sempre me apoiar em casa, no trabalho e na vida.

Aos meus queridos pais, Hélio e Cristina, por cuidarem de mim, abençoarem meus passos e por terem me dado mais do que poderiam imaginar e proporcionado muito mais do que podiam. Vocês são a minha fortaleza e não teria chegado até aqui sem vocês.

Aos meus amigos, que estão sempre ao meu lado.

À Dolomil Industrial Ltda pela gentil doação da argila Verde-lodo e também à farmácia de manipulação MagisPharma pela doação do fármaco cloridrato de propranolol.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (Processo 33003017034-P8), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Brasil (FAPESP) (Processo 2016/05007-1) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Proc. 406193/2018-5) pelo suporte financeiro concedido e apoio à realização do trabalho.

E à todos aqueles que, embora não citados, também contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Fármacos são uma classe de contaminantes emergentes que tem chamado cada vez mais a atenção de pesquisadores. Por não serem regulamentados ou continuamente monitorados, eles podem ser encontrados em águas para consumo humano, águas de superfície, efluentes e afluentes de estações de tratamento de água e esgoto, devido à baixa eficiência de remoção por métodos convencionais. Potencialmente tóxicos para os organismos aquáticos, faz-se necessário o estudo de tratamentos terciários e complementares para remoção efetiva de contaminantes de águas. Dentre os principais métodos de remoção, destacam-se a adsorção, os processos biológicos e as técnicas avançadas de oxidação. Nesse cenário, o trabalho teve como principal objetivo estudar a eficiência de remoção, através de adsorção em banho finito, de cloridrato de propranolol por argila Verde-lodo calcinada. Esse fármaco já foi reportado como não biodegradável, altamente persistente e parcialmente removido através de processos convencionais de tratamento de água, esgoto e efluentes. O estudo envolveu a análise de pH, o qual foi não controlado, mas mantido natural, o planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional para determinação dos parâmetros otimizados de massa de argila por volume de solução, concentração inicial de fármaco e velocidade de agitação, a qual não teve influência significativa (p -valor $> 0,05$) no intervalo avaliado. O estudo cinético, realizado a 25 °C, determinou um tempo de equilíbrio de 9 horas, e os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, difusão intrapartícula, Boyd e resistência à transferência de massa em filme externo foram utilizados para ajuste aos dados em três concentrações iniciais do fármaco. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste. A resistência à transferência de massa em filme externo contribuiu à etapa controladora do processo, juntamente com o inchamento da partícula, interação superficial, difusão intrapartícula e a possível formação de multicamadas. O estudo de equilíbrio foi realizado a 20, 30 e 40 °C e os resultados foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. O modelo de Langmuir foi melhor ajustado à isoterma de 20 °C, enquanto o modelo de Dubinin-Radushkevich foi melhor ajustado às isotermas de 30 e 40 °C. A capacidade de adsorção máxima foi de 0,468 mmol.g⁻¹ (a 40 °C). A análise termodinâmica demonstrou que o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$), endotérmico ($\Delta H > 0$) e governado por entropia. A partir da análise do calor isostérico, demonstrou-se que a superfície da argila é energeticamente heterogênea. A argila foi caracterizada antes e após processo adsorptivo. As curvas de análise térmica, imagens de superfície, análises de composição elementar, difratogramas, espectros de infravermelho, diminuição da área superficial específica, volumes de poros, incremento de intrusão de mercúrio, densidade real e da porosidade, evidenciam a remoção efetiva do fármaco em solução aquosa e a ocupação dos sítios da argila, comprovando seu uso como um bom adsorvente alternativo. As caracterizações evidenciaram também a elevada estabilidade física e química do adsorvente, demonstrando que a calcinação aumenta a estabilidade mecânica da argila (importante em sistemas de leito fixo). Este trabalho complementa a literatura do propranolol, podendo servir de base para outros estudos.

Palavras-chave: Adsorção, cloridrato de propranolol, contaminantes emergentes, argila, Verde-lodo calcinada.

ABSTRACT

Drugs are one class of emerging contaminants that have increasingly caught the attention of researchers. Since they are not regulated nor continuously monitored, they can be found in drinking water, surface water, effluent and affluent of wastewater treatment plants due to their low removal efficiency by conventional methods. Potentially toxic to aquatic organisms, it is necessary to study tertiary and complementary treatments for the effective removal of these contaminants from water. Among all removal methods, stands out adsorption, biological processes and advanced oxidation techniques. In this scenario, this work aimed to study efficiency and performance of propranolol hydrochloride removal by calcined Verde-Iodo clay in batch systems. This drug has been reported as non-biodegradable, highly persistent and partially removed by the conventional water and wastewater treatment methods. The study involved the pH analysis, which was not controlled, but kept natural, and an experimental central composite rotatable design to determine the optimized parameters for clay mass per solution volume, the drug initial concentration and the mixing speed, which had no significant influence (p -value > 0.05) in the evaluated interval. The kinetic study, carried out at 25 ° C, determined an adsorption equilibrium time of 9 hours, and models of pseudo-first and pseudo-second orders, intraparticle diffusion, Boyd and mass transfer resistance in external film were used to adjust the results at three initial concentrations of the drug. The pseudo-second order model showed the best fit. The resistance to mass transfer in external film contributed to the controlling step of the process, along with swelling of the particle, surface interaction, intraparticle diffusion and the possible formation of multilayers. The equilibrium study was carried out at 20, 30 and 40 ° C and the results were adjusted to the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The Langmuir model was better adjusted to the 20 ° C curve, while the Dubinin-Radushkevich was better adjusted to the 30 and 40 ° C curves. The maximum adsorption capacity obtained was of 0.468 mmol.g⁻¹ (at 40 ° C). The thermodynamic analysis showed that the process is spontaneous ($\Delta G < 0$), endothermic ($\Delta H > 0$) and governed by entropy. From the analysis of the isosteric heat, it was demonstrated that the clay surface is energetically heterogeneous. The clay was characterized before and after the adsorptive process. Thermal analysis curves, surface images, elementary composition, diffractograms, infrared spectra, decrease in the specific surface area, pore volumes, mercury intrusion increment, real density and porosity, showed an effective removal of the drug in aqueous solution and the occupation of the clay sites, proving its use as a good and alternative adsorbent. The characterizations also showed the high physical and chemical stability of the adsorbent, demonstrating that the calcination increases its mechanical stability (which is important in fixed bed systems). This work complements the propranolol literature and can serve as a basis for other studies.

Key words: Adsorption, propranolol hydrochloride, emerging contaminants, clay, calcined Verde -Iodo.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Estrutura molecular do cloridrato de propranolol	23
Figura 2.2 – Estrutura cristalina típica de argilas do grupo das esmectitas.....	29
Figura 2.3 – Tipos de isotermas de adsorção	40
Figura 2.4 – Classificação das isotermas de adsorção física	41
Figura 2.5 – Classificação das isotermas de adsorção de compostos orgânicos em fase líquida	43
Figura 4.1 – (a) Percentagem de remoção de propranolol em pH natural (■), pH 6 (●), pH 3 (▲) e capacidade de adsorção em pH natural (□), pH 6 (○) e pH 3 (Δ) (Fonte: Autora), (b) Titulação potenciométrica do ácido conjugado do propranolol (GONSALVES et al., 2013) e (c) Curva de determinação de potencial zeta por titulação potenciométrica da argila Verde-lodo calcinada (adaptado de ALMEIDA NETO et al., 2012)	63
Figura 4.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.....	66
Figura 4.3 – (a) Gráfico de probabilidade para os resíduos e (b) Gráfico de comportamento da variância dos resíduos em relação aos valores ajustados	68
Figura 4.4 – Gráfico de valores preditos versus valores obtidos experimentalmente.....	70
Figura 4.5 – Gráfico de superfície de contorno.....	70
Figura 4.6 – Gráfico de superfície de resposta.....	71
Figura 4.7 – Gráfico comparativo de percentagem de remoção de propranolol com concentração inicial de 0,736 mmol.L ⁻¹ (●), 0,368 mmol.L ⁻¹ (■), 0,184 mmol.L ⁻¹ (▲) e capacidade de adsorção com concentração inicial de 0,736 mmol.L ⁻¹ (○), 0,368 mmol.L ⁻¹ (□) e 0,184 mmol.L ⁻¹ (Δ) (a) nas 20 horas totais de experimento e (b) até t = 3 horas	73
Figura 4.8 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de 0,184 mmol.L ⁻¹	75
Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de 0,368 mmol.L ⁻¹	76
Figura 4.10 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de 0,736 mmol.L ⁻¹	77
Figura 4.11 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de cloridrato de propranolol em argila Verde-lodo calcinada nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C	82

Figura 4.12 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 20 °C.....	83
Figura 4.13 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 30 °C.....	83
Figura 4.14 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 40 °C.....	83
Figura 4.15 – Gráfico de $\ln Kc$ versus $1/T$ calculado para as isotermas a 20, 30 e 40 °C	87
Figura 4.16 – Gráfico de $\ln Ce$ versus $1/T$ calculado para as isotermas a 20, 30 e 40 °C, com qe em valores constantes de 0,15 mmol.g ⁻¹ , 0,20 mmol.g ⁻¹ e 0,25 mmol.g ⁻¹	89
Figura 4.17 – Estrutura química e tamanho molecular do propranolol em sua geometria otimizada, obtidos pelo <i>software</i> Avogadro	90
Figura 4.18 – Contornos 3-D dos orbitais (a) HOMO e (b) LUMO obtidos pelo <i>software</i> Avogadro	91
Figura 4.19 – Argila Verde-lodo calcinada (a) antes e (b) após processo adsortivo.....	92
Figura 4.20 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para a argila Verde-lodo calcinada pré processo de adsorção	93
Figura 4.21 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para argila Verde-lodo calcinada pós processo de adsorção de cloridrato de propranolol (contaminada).....	93
Figura 4.22 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para cloridrato de propranolol puro.....	94
Figura 4.23 – Micrografias (a) da argila Verde-lodo calcinada pré processo de adsorção em ampliações de 150x, 1000x e 3000x, (b) da argila Verde-lodo calcinada pós processo (contaminada) em ampliações de 150x, 1000x e 3000x e (c) do fármaco puro em ampliações de 150x, 1000x e 3000x	96
Figura 4.24 – (a) Espectros de difração de raios X e (b) Difratomogramas 3-D obtidos para as argilas Verde-lodo calcinada pré e pós processo adsortivo de cloridrato de propranolol, bem como para cloridrato de propranolol puro	98
Figura 4.25 – Espectros de FT-IR para a argila Verde-lodo calcinada pré adsorção, para essa mesma argila pós processo (contaminada) e para cloridrato de propranolol puro	99
Figura 4.26 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo de adsorção.....	101
Figura 4.27 – Distribuição de tamanho de poros para a argila Verde-lodo calcinada (a) pré e (b) após processo adsortivo de cloridrato de propranolol.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais propriedades físico-químicas do propranolol	23
Tabela 2.2 – Propriedades de uso e aplicação farmacológicas do propranolol	23
Tabela 2.3 – Concentrações de propranolol encontradas em águas de superfície em diferentes países	24
Tabela 2.4 – Concentrações de propranolol encontradas em efluentes de estações públicas de tratamento de esgoto, em diferentes países	24
Tabela 2.5 – Faixas de concentrações encontradas em águas para consumo humano, águas de superfície e efluentes e afluentes de estações de tratamento de esgoto na América Latina	25
Tabela 2.6 – Tamanho de poros para sólidos adsorventes.....	26
Tabela 2.7 – Propriedades físico-químicas (Capacidade de Troca Catiônica, CEC, e fração de argila no solo) e coeficientes de sorção estimados (K_D) para cada solo.....	30
Tabela 2.8 – Capacidade de adsorção de propranolol por um tipo de montmorilonita natural em diferentes concentrações iniciais do fármaco	31
Tabela 2.9 – Concentração inicial de propranolol, percentuais máximos de remoção em diferentes matrizes sólidas e tempo para atingir o equilíbrio para diferentes adsorventes.....	32
Tabela 2.10 – Concentração inicial de propranolol e capacidade experimental de adsorção no equilíbrio para diferentes adsorventes	32
Tabela 2.11 – Comparação entre isotermas mais comumente modeladas a processos de adsorção	43
Tabela 2.12 – Comparação entre as técnicas de microscopia óptica e eletrônica	50
Tabela 3.1 – Planejamento experimental para determinação das condições base do estudo cinético	55
Tabela 3.2 – Descrição das análises de caracterização, finalidade e condições operacionais.	59
Tabela 4.1 – Concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , capacidade de adsorção e percentual total de adsorção após 24 horas, q_{24} e $\%Rem_{24}$, respectivamente, nas três condições de pH analisadas.....	62
Tabela 4.2 – Matriz de planejamento experimental DCCR (Delineamento Composto Central) e resultados de percentual total de adsorção, $\%Rem_{24}$, e capacidade adsortiva, q_{24} , nas 24 horas totais de experimento	64
Tabela 4.3 – Interação e efeitos dos coeficientes codificados	65
Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo descrito	67

Tabela 4.5 – Concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , capacidade de adsorção e percentual total de adsorção após equilíbrio, q_e e $\%Reme$, respectivamente, nas três concentrações analisadas	72
Tabela 4.6 – Parâmetros de ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, resistência à transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula e de Boyd, bem como os dados experimentais, para as três concentrações iniciais de fármaco analisadas	78
Tabela 4.7 – Dados experimentais e parâmetros de ajuste dos modelos para as três temperaturas	84
Tabela 4.8 – Parâmetro adimensional de equilíbrio calculado pelo ajuste de Langmuir	85
Tabela 4.9 – Capacidades máximas de adsorção de Langmuir, por temperatura, para remoção de cloridrato de propranolol por diferentes materiais adsorventes.....	86
Tabela 4.10 – Grandezas termodinâmicas e coeficiente de determinação (R^2) da reta	88
Tabela 4.11 – Calor isostérico de sorção (q_s) e coeficiente de determinação (R^2) da reta	89
Tabela 4.12 – Energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidas, diferença de energia entre eles (ΔE), potencial químico (μ), dureza química global (η) e índice geral de eletrofilicidade (ω)	90
Tabela 4.13 – Composição química mássica média (%) da argila Verde-lodo calcinada pré e pós-processo adsortivo (os elementos carbono e oxigênio foram desconsiderados).....	97
Tabela 4.14 – Principais bandas obtidas nos espectros de FT-IR para a argila Verde-lodo calcinada pré adsorção, para a mesma argila pós processo (contaminada) e para cloridrato de propranolol puro, bem como os grupos funcionais correspondentes a cada uma delas	100
Tabela 4.15 – Áreas superficiais específicas da argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo adsortivo, bem como o volume de micro e mesoporos	102
Tabela 4.16 – Densidade real, densidade aparente e porosidade obtidas para a argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo adsortivo de cloridrato de propranolol.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CENAPAD SP	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DR	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETD	<i>Everhart–Thornley Detector</i>
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mt	Montmorilonita
ONU	Organização das Nações Unidas
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV-VIS	Ultravioleta Visível
TGA	Análise termogravimétrica
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processo Catalítico Oxidativo Avançado

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
SUMÁRIO	14
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1. Motivação à pesquisa e justificativa	17
1.2. Objetivos gerais	19
1.3. Objetivos específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Contaminação de efluentes, águas subterrâneas e de superfície por fármacos.....	21
2.2. Propranolol.....	22
2.3. Métodos de remoção de fármacos de soluções aquosas	25
2.4. Adsorção: Aspectos gerais e principais adsorventes	25
2.5. Uso de argilas como materiais adsorventes	28
2.6. Adsorventes empregados para remoção de propranolol	30
2.7. Avaliação do processo adsorptivo e estudo de remoção de fármacos	33
2.7.1. Cinética de adsorção e modelos cinéticos	34
2.7.1.1. Modelo de pseudoprimera ordem.....	34
2.7.1.2. Modelo de pseudossegunda ordem	35
2.7.1.3. Modelo de difusão intrapartícula.....	36
2.7.1.4. Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo	37
2.7.1.5. Modelo de Boyd.....	38
2.7.2. Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio	39
2.7.3. Grandezas termodinâmicas	45
2.7.4. Simulação molecular e modelagem matemática	47
2.8. Técnicas e análises para caracterização de materiais adsorventes.....	48
2.8.1. Análises térmicas (TGA e DTA)	48
2.8.2. Difração de raios X (DRX)	49
2.8.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) ..	50

2.8.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
2.8.5.	Picnometria a gás hélio	51
2.8.6.	Porosimetria de mercúrio	51
2.8.7.	Fisissorção de nitrogênio (BET)	51
2.8.8.	Determinação do ponto de carga zero (pH_{ZPC})	51
2.9.	Possíveis destinos para argilas contaminadas: Recuperação e regeneração	52
2.10.	Principais contribuições científicas e impacto do trabalho	53
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1.	Ensaio de adsorção: Materiais e metodologia experimental	54
3.1.1.	Materiais: Adsorvente e adsorbato	54
3.1.2.	Metodologia experimental	54
3.1.2.1.	Estudo de efeito do pH	54
3.1.2.2.	Análise de parâmetros experimentais por planejamento experimental.....	55
3.1.2.3.	Estudo cinético de remoção em banho finito	56
3.1.2.4.	Estudo das isotermas de equilíbrio.....	57
3.1.2.5.	Simulação molecular e modelagem matemática	58
3.2.	Ensaio de caracterização: Finalidade e condições operacionais	58
3.2.1.	Análises térmicas (TGA e DTA).....	60
3.2.2.	Difração de raios X (DRX).....	60
3.2.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	60
3.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
3.2.5.	Picnometria a gás hélio.....	61
3.2.6.	Porosimetria de mercúrio.....	61
3.2.7.	Fisissorção de nitrogênio (BET).....	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1.	Estudo de efeito do pH.....	62
4.2.	Análise de parâmetros experimentais por planejamento experimental.....	64
4.3.	Estudo cinético de remoção em banho finito.....	71
4.3.1.	Resultados dos ensaios cinéticos de remoção em banho finito	72
4.3.2.	Ajuste dos diferentes modelos matemáticos às curvas cinéticas.....	74
4.4.	Estudo das isotermas de equilíbrio	81
4.4.1.	Resultados dos ensaios de equilíbrio de remoção em banho finito	81
4.4.2.	Ajuste dos diferentes modelos matemáticos às curvas de equilíbrio	82
4.4.3.	Avaliação dos parâmetros termodinâmicos.....	87

4.5.	Simulação molecular e modelagem matemática.....	90
4.6.	Ensaio de caracterização do material argiloso	92
4.6.1.	Análises térmicas (TGA e DTA).....	92
4.6.2.	Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
4.6.3.	Difração de raios X (DRX).....	97
4.6.4.	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	99
4.6.5.	Fisissorção de nitrogênio (BET).....	101
4.6.6.	Picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio.....	103
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	105
5.1.	Principais conclusões do estudo	105
5.2.	Sugestões para novos estudos	107
6.	REFERÊNCIAS	108

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. **Motivação à pesquisa e justificativa**

Os chamados contaminantes emergentes, uma classe de micropoluentes, tem sido foco de estudo de diversos pesquisadores ao longo das últimas décadas. Substâncias residuais de processos produtivos amplamente utilizadas em indústrias estão sendo liberadas para o meio ambiente das mais diversas formas e contaminando superfícies, solos e águas. Não monitorados continuamente ou regulamentados por legislação, muitos desses contaminantes não se tratam de novas moléculas, mas sim de compostos recentemente detectáveis por técnicas analíticas avançadas de análise, dos quais se fazem necessários estudos do impacto em longo prazo no meio ambiente e consumo pelos seres vivos (MONTAGNER *et al.*, 2019). No Brasil, pesquisas sobre os contaminantes emergentes em matrizes aquáticas se iniciaram na década de 90 e registram a coexistência de elevado consumo de água e uma precária rede de saneamento básico ao longo do país (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Fármacos, a segunda classe de contaminantes mais estudada no Brasil e com um aumento progressivo no consumo ao longo dos anos, são uma classe de poluentes não regulamentada e de preocupação quanto a potenciais efeitos aos seres vivos. Por não serem completamente degradados após o uso, em sua grande maioria, esses fármacos geram residuais metabólitos, excedentes e/ou formas ativas e não-modificadas, as quais são excretadas pelo organismo na forma de urina e fezes e são liberadas para esgotos, redes de tratamento de água e, conseqüentemente, ao meio ambiente e ecossistema aquático (ZHANG *et al.*, 2008). As diferentes substâncias possuem diferentes usos, formas e mecanismos de ação, o que compromete a análise, detecção e remoção efetiva em plantas de tratamento de água e esgoto. E, por não serem encontradas sozinhas em solução, podem causar diversos efeitos sinérgicos provenientes da mistura de componentes (QUESADA *et al.*, 2019).

Concentrações comparáveis de alguns compostos farmacêuticos foram encontradas tanto na rede de esgoto, quanto em águas fluviais da região Sudeste do Brasil, por exemplo, que embora possua excelentes índices de tratamento de esgoto, indica a remoção incompleta desses compostos da água, o descarte incorreto ou até mesmo que os tratamentos convencionais, que muito embora atendam aos requisitos do Ministério da Saúde, não são completamente eficientes e necessitam de melhorias para contemplar a remoção de uma maior gama de substâncias. Em sua grande maioria, sistemas de tratamento de água e esgoto operam em sistemas convencionais (e 99% das estações no Brasil, por exemplo, ainda operam nesse regime) (MONTAGNER *et*

al., 2017). Nesse cenário, a adsorção é um dos métodos mais eficientes e amplamente utilizados no tratamento dos contaminantes emergentes, sendo complementar aos sistemas tradicionais e oferecendo condições de operação mais simples, baixo consumo de energia e não adicionando subprodutos indesejados ao sistema (RODRIGUEZ *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2018).

O carvão ativado é um material comumente utilizado em sistemas adsorptivos, por possuir elevada área superficial e porosidade e se mostrar eficiente na adsorção de diferentes poluentes. Porém, embora amplamente utilizado, possui um elevado custo de processo (THIEBAULT *et al.*, 2015), tornando-o menos viável em larga escala produtiva, uma menor eficiência de adsorção com materiais hidrofílicos (ARYA & PHILIP, 2016) e geração de resíduos de carbono e lodo, os quais devem ser propriamente tratados após o processo (SBARDELLA *et al.*, 2018). Nesse cenário, os materiais adsorventes alternativos são cada vez mais amplamente investigados, como as argilas, resíduos agroindustriais, estruturas metal-orgânicas e outros, também de baixo custo (ANDRADE *et al.*, 2018).

Argilas são materiais comumente definidos como de fontes naturais, de natureza terrosa e hidrofílica, granulação fina (com partículas de diâmetros inferiores a 2 µm), versáteis e capazes de intercalar diferentes fármacos na estrutura lamelar (ARYA & PHILIP, 2016; SOUZA SANTOS, 1992). Possuem propriedades interessantes de intumescimento (e aumento de área superficial) de maneira quimicamente inerte, características plásticas quando em contato com quantidade limitada de água, isotropia e troca iônica, sendo fáceis e amplamente disponíveis na natureza (MASSARO *et al.*, 2018). Uma outra vantagem das argilas é o seu baixo custo: O custo da montmorilonita (Mt), do grupo das esmectitas, pode ser até 20 vezes menor que o custo do carvão ativado (ANDRADE *et al.*, 2018).

As argilas são constituídas essencialmente por pequenas partículas cristalinas a partir de um número restrito de minerais, podendo ser compostas por partículas de argilas minerais (também chamadas argilominerais) ou por mistura de argilominerais, quartzo, feldspato, dolomita, calcita, mica, óxidos metálicos e até matéria orgânica e sais solúveis. As argilominerais são compostas por silicatos de alumínio, podendo conter também certo teor de elementos alcalinos e alcalino terrosos. De maneira geral, os termos “argilas”, “argilas minerais” e “argilominerais” não são utilizados de modo uniforme na literatura científica, sendo considerados equivalentes e intercambiáveis (ARYA & PHILIP, 2016; SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas bentoníticas são um grupo específico de material argiloso amplamente utilizado na indústria em geral. Sua aplicação é definida de acordo com o seu tipo, qualidade e

propriedades físicas. Por fornecerem grande área superficial, possuem boa dispersão em partículas coloidais e bom desempenho na estabilização de emulsões, funcionando como meio de transporte efetivo para outros químicos (CLEM & DOEHLER, 1961). A bentonita, um dos tipos mais comuns (DORDIO *et al.*, 2017), é formada por argilas minerais altamente coloidais e plásticas, especialmente rica em Mt, podendo conter também feldspato, cristobalita e quartzo cristalino (ANDRADE *et al.*, 2018; ADAMIS & WILLIAMS, 2005). Essa argila possui diversos estudos de uso (em forma modificada ou não) para adsorção de uma gama de compostos farmacêuticos, como o antibiótico amoxicilina (ANDRADE *et al.*, 2018) e os fármacos diclofenaco (MAIA *et al.*, 2019) e cafeína (OLIVEIRA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Embora discutido e disponível em literatura, são poucos os fármacos já estudados, quando comparados aos cerca de 3000 ingredientes diferentes que são atualmente utilizados pela indústria farmacêutica na produção dessa classe de compostos (RODRIGUEZ *et al.*, 2017). Por isso, faz-se necessário estudos mais aprofundados de remoção eficiente de contaminantes emergentes, nos quais se destaca o propranolol, um β -bloqueador farmacologicamente ativo capaz de causar efeitos adversos, mesmo que em baixas concentrações, no ambiente em que ocorre. Muito embora tenha sido demonstrada a sua alta afinidade com argila bentonítica modificada com surfactante catiônico (MAIA *et al.*, 2017), são escassos os estudos detalhados sobre a sua remoção efetiva de soluções aquosas. Nesse contexto, teve-se como principal objetivo estudar o desempenho de remoção do cloridrato de propranolol por adsorção em material argiloso.

1.2. Objetivos gerais

Os objetivos do presente trabalho foram de avaliar o desempenho de adsorção em solução aquosa do cloridrato de propranolol por argila bentonítica modificada (tipo Verde-lodo calcinada), em concentrações diluídas do fármaco.

1.3. Objetivos específicos

- Estudo de efeito do pH, para avaliar a melhor condição de trabalho para o pH;
- Realização de planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), para avaliar como a adsorção é afetada por parâmetros como:
 - Massa de adsorvente por volume de solução;

- Concentração inicial de propranolol em solução;
 - Velocidade de agitação da solução de adsorbato;
- Realização de estudo cinético de remoção de propranolol em banho finito;
- Realização de estudos de equilíbrio termodinâmico de remoção de propranolol em banho finito;
- Aplicação de modelos matemáticos cinéticos e de isoterma aos dados experimentais para descrição do comportamento e principais mecanismos de adsorção envolvidos;
- Cálculo das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e dos descritores químicos quânticos baseados no modelo matemático DFT, a fim de avaliar a reatividade química do adsorbato e potenciais interações com a matriz adsorvente;
- Caracterização do adsorvente antes e depois do processo de adsorção pelas técnicas:
 - Análise térmica (TGA e DTA) para avaliação do efeito da temperatura;
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma obtenção de imagens em alta resolução da morfologia da argila e análise de composição por EDS;
 - Difração de raios X (DRX) para avaliação da estrutura cristalina;
 - Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) para uma avaliação de grupos funcionais;
 - Fisissorção de nitrogênio (BET) para a determinação de área superficial específica;
 - Picnometria a gás hélio para determinação de densidade real;
 - Porosimetria de mercúrio para determinação de densidade aparente e da porosidade total;
- Predição dos fenômenos de adsorção através de processos físicos e químicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse item é apresentada a problemática e contexto, em nível global, em que está inserida, a partir da revisão da literatura sobre a contaminação de efluentes e águas por fármacos, com foco no caso do propranolol. Apresentam-se também os principais métodos existentes para remoção de contaminantes emergentes, com ênfase na adsorção e no uso das argilas minerais como materiais adsorventes, com uma análise aprofundada do processo adsorptivo a partir da cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo.

2.1. Contaminação de efluentes, águas subterrâneas e de superfície por fármacos

Sustentabilidade é um assunto cada vez mais proeminente e recorrente em nossa sociedade moderna, seja pela busca por oportunidades econômicas e justiça social, ou por alavancar a cultura sustentável, em longo prazo, a partir da gestão ambiental. Nesse sentido, os efeitos antropológicos sobre o meio ambiente têm sido exaustivamente estudados e mapeados há anos, e cada vez mais formas de mitigação e monitoramento da poluição têm sido discutidas e estudadas com uma maior relevância. Um exemplo importante são os micropoluentes emergentes (presentes nos efluentes domésticos, industriais, hospitalares e de atividade agrícola e pecuária) (MONTAGNER *et al.*, 2017) e seu impacto na biota, microrganismos e ecossistemas (HILLEL *et al.*, 2005). Sabe-se que esse impacto tende a crescer consideravelmente ao longo dos anos, juntamente com o avanço da ciência e da indústria em geral (RODRIGUEZ *et al.*, 2017), já que essas substâncias podem até ser removidas ou transformadas, mas ainda são continuamente adicionadas (QUESADA *et al.*, 2019).

Alinhado aos objetivos de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU), o surgimento de novas políticas e legislações ambientais, em nível global, sobre a poluição de águas oceânicas é certamente um catalisador para o estudo de poluentes ecológicos. Porém, há certos poluentes emergentes orgânicos e de fontes naturais ou sintéticas, os fármacos, que não são regulamentados e são continuamente descartados no meio ambiente, seja por meio de estações de tratamento de água (principais fontes de compostos farmacologicamente ativos) ou de esgoto (que não são capazes de remover esses contaminantes por completo pelos métodos convencionais), ou por meio de lodos e efluentes mal descartados, ou por lixiviação de aterros sanitários, dentre alguns outros, e merecem uma atenção especial (TRAN *et al.*, 2017; PETRIE *et al.*, 2014; SBARDELLA *et al.*, 2018). Microplásticos, os quais têm sido discutidos com maior relevância nos últimos anos, além de fonte de poluição de águas,

são também potenciais adsorventes e vetores de transporte de contaminantes emergentes, não somente nas redes de esgotos, como também nos rios, riachos e oceanos (REVISTA FAPESP, 2019).

Muito embora as concentrações desses fármacos nas águas não sejam controladas de modo contínuo, já que seus limites máximos não são regulamentados por legislações, vários estudos apontam que podem ser encontrados em águas e efluentes em concentrações da ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ (RODRIGUEZ *et al.*, 2017). Embora as concentrações pareçam baixas, esses componentes podem ser altamente tóxicos aos organismos aquáticos em longo prazo, por serem biologicamente ativos, persistentes, bioacumulativos e nocivos à saúde humana, desencadeando e/ou potencializando diversas doenças decorrentes de exposição crônica (MONTAGNER *et al.*, 2017; MENZ *et al.*, 2017; ARYA & PHILIP, 2016). Além disso, as estações de tratamento convencionais possuem uma baixa eficiência de remoção desses fármacos e necessitam de tratamentos terciários das águas destinadas a consumo humano, reuso industrial e irrigação para agricultura (SBARDELLA *et al.*, 2018).

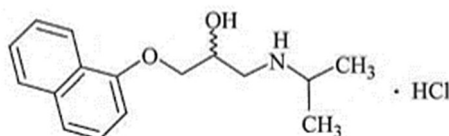
Além de sua forma natural, fármacos podem sofrer processos de transformação biótica ou abiótica no ambiente aquático e gerar subprodutos muitas vezes ainda farmacologicamente ativos. Desencadeadas por hidrólise, reações fotoquímicas ou processos microbiológicos, transformações de fármacos podem surgir por caminhos bem estabelecidos de tratamentos de água residuais, como processos avançados de oxidação e desinfecção por cloração, ozonização ou radiação ultravioleta. A identidade química desses produtos, bem como seus potenciais riscos e toxicidade associada, ainda não é bem estabelecida em literatura (MENZ *et al.*, 2017), mas deve ser considerada para estudos sobre contaminantes emergentes.

2.2. Propranolol

O propranolol é um β -bloqueador indicado principalmente para o controle de hipertensão. Conhecido comumente na forma de cloridrato de propranolol de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ e estrutura química ilustrada pela Figura 2.1, é um pó de coloração branca, cristalino ou amorfo (FARMACOPEIA Brasileira, 2019), formado por mistura racêmica, cujos enantiômeros diferem em suas propriedades farmacológicas, sendo o isômero S(-)-propranolol a sua forma ativa (SATO & FERREIRA, 2015). A discriminação dos enantiômeros ocorre nos diversos níveis de interação com o sistema biológico, atuando sobre farmacocinética, farmacodinâmica, toxicocinética e tóxica dinâmica do fármaco (BARREIRO,

FERREIRA & COSTA, 1997). Suas principais propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 2.1 e as propriedades de uso e aplicação farmacológicas, na Tabela 2.2.

Figura 2.1 – Estrutura molecular do cloridrato de propranolol



Fonte: FARMACOPEIA Brasileira, 2019

Tabela 2.1 – Principais propriedades físico-químicas do propranolol

Principais propriedades físico-químicas		Referência
Massa molar cloridrato de propranolol	295,8 g.mol ⁻¹	FARMACOPEIA Brasileira, 2019
Constante de sorção, K _d	366 L.kg ⁻¹	SIPMA <i>et al.</i> , 2010
pKa a 298 K	9,47	MAIA <i>et al.</i> , 2017
Solubilidade em água a 298 K	0,0617 mg.mL ⁻¹	MAIA <i>et al.</i> , 2017

Tabela 2.2 – Propriedades de uso e aplicação farmacológicas do propranolol

Propranolol	
Indicação de uso típica	Uma a duas vezes ao dia
Tempo de meia vida no plasma sanguíneo	3 a 6 horas
Tempo de meia vida de eliminação do organismo	8 horas
Recuperação de dose oral	91% na forma de 12 metabólitos

Fonte: *website* www.drugbank.ca

O propranolol possui uma longa duração de ação e, uma vez consumido, é extensivamente metabolizado pelo fígado e excretado pelo organismo humano através da urina, como suas versões metabólicas pouco alteradas (ASHTON *et al.*, 2004), sendo o 4-hydroxypropranolol seu principal metabólito (DAUGHTON & TERNES, 1999).

O propranolol já foi reportado na literatura como não biodegradável, altamente persistente (RASTOGI *et al.*, 2015), parcialmente removido durante processos convencionais de tratamento de água e esgoto (ASHTON *et al.*, 2004) e prejudicial a organismos aquáticos (considerando testes toxicológicos com algas verdes (*S. vacuolatus*) (MASZKOWSKA *et al.*,

2014). Na Alemanha, por exemplo, embora estações públicas de tratamento apresentaram, em média, 96% de eficiência de remoção de propranolol ainda na década de 90 (DAUGHTON & TERNES, 1999), esse percentual varia entre países e de acordo com a eficiência de cada estação, fazendo com que esse contaminante ainda seja identificado e reportado em diversos estudos de monitoramento de águas de superfície e efluentes (ASHTON *et al.*, 2004), tornando necessária uma avaliação aprofundada de técnicas complementares para a sua completa remoção.

Em um estudo conduzido no Norte do Brasil, em regiões com falta ou escasso sistema de tratamento de água e esgoto, o propranolol foi incapaz de ser removido por técnicas convencionais de tratamento, tendo sido encontrado nas águas de rios em concentrações comparáveis àquelas de rios da Europa, mesmo em regiões com tratamento de água municipal (STARLING *et al.*, 2019), corroborando o fato desse fármaco não ser completamente removido por processos convencionais de tratamento. As Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam, respectivamente, concentrações máximas ou faixa de concentrações encontradas em águas de superfície e efluentes de algumas estações públicas em redes de tratamento de esgoto em diferentes países. A Tabela 2.5 apresenta faixas de concentrações encontradas em águas para consumo humano, águas de superfície, efluentes e afluentes de estações de tratamento de esgoto, em um panorama geral para a América Latina (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

Tabela 2.3 – Concentrações de propranolol encontradas em águas de superfície em diferentes países

Concentração máxima ou faixa	País ou região	Referência
26 ng.L ⁻¹	Brasil (Rio Negro, AM)	STARLING <i>et al.</i> , 2019
590 ng.L ⁻¹	Alemanha	DAUGHTON & TERNES, 1999
10 a 215 ng.L ⁻¹	Reino Unido	ASHTON <i>et al.</i> , 2004

Tabela 2.4 – Concentrações de propranolol encontradas em efluentes de estações públicas de tratamento de esgoto, em diferentes países

Concentração máxima ou faixa	País ou região	Referência
290 ng.L ⁻¹	Alemanha	DAUGHTON & TERNES, 1999
16 a 284 ng.L ⁻¹	Reino Unido	ASHTON <i>et al.</i> , 2004

Tabela 2.5 – Faixas de concentrações encontradas em águas para consumo humano, águas de superfície e efluentes e afluentes de estações de tratamento de esgoto na América Latina

Faixa de concentração	Onde foi encontrado
7.000 a 50.000 ng.L ⁻¹	Água para consumo humano
3,1 a 43,9 ng.L ⁻¹	Águas de superfície
39,6 a 45,5 ng.L ⁻¹	Efluentes de estações de tratamento de esgoto
3,86 a 15,3 ng.L ⁻¹	Afluentes de estações de tratamento de esgoto

Fonte: PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019

2.3. Métodos de remoção de fármacos de soluções aquosas

Diversos são os possíveis sistemas, rotas e mecanismos de remoção de fármacos; a escolha do mais adequado dependerá das características (e propriedades físico-químicas) do contaminante, configuração e parâmetros de operação do sistema, condições ambientais (AQUINO *et al.*, 2013), e da eficiência e dos custos envolvidos no processo. Dentre os métodos de remoção, destacam-se tecnologias de sorção (ou mudança de fase), processos biológicos (ou biotransformação) e técnicas avançadas de oxidação. A adsorção, exemplo de tecnologia de mudança de fase, é extensivamente utilizada no estudo de remoção de contaminantes (RODRIGUEZ *et al.*, 2017; SIPMA *et al.*, 2010) e mais informações acerca dessa técnica serão discutidas no item 2.4.

2.4. Adsorção: Aspectos gerais e principais adsorventes

Diferentes processos físicos, químicos ou biológicos ocorrem ou se iniciam na interface de duas fases. Caso ocorra uma mudança de concentração de determinada substância entre a interface e sua vizinhança (devido à sua migração da fase líquida, como a água, para uma matriz adsorvente sólida) esses processos são denominados adsorção. Em escala industrial, ocorrem com interfaces (denominadas fluidos) do tipo gás-sólido e líquido-sólido; em escala de laboratório, são aplicados a todos os tipos de superfícies (DABROWSKI, 2001). Fases sólidas, adsorventes, ligam-se a gases, vapores ou líquidos, adsorbatos, por proximidade de interação (WEBB, 2003).

A maioria dos materiais sólidos industriais apresentam heterogeneidade de superfície, pois incluem adsorventes porosos com distribuição heterogênea de energia superficial, número de sítios e tamanho e forma dos poros (DABROWSKI, 2001; WEBB,

2003). De acordo com recomendação IUPAC (1985), *International Union of Pure and Applied Chemistry*, sólidos podem ser divididos em três categorias principais, de acordo com a sua porosidade total. Classificações adicionais de tamanho de poros de sólidos surgiram ao longo dos anos e, embora de certa forma arbitrárias, essas classificações são ainda amplamente utilizadas e estão descritas na Tabela 2.6.

A adsorção ocorre em batelada ou processo contínuo e envolve transferência de massa em quatro etapas: (1) Transporte de adsorbato no seio da solução; (2) Difusão do adsorbato do seio da solução até a superfície externa do adsorvente; (3) Difusão intrapartícula da superfície externa aos poros do adsorvente; (4) Interação com o adsorvente e ligação do adsorbato às superfícies interna e externa da partícula adsorvente. As etapas (1) a (3) são de transporte e a etapa (4), normalmente mais rápida, é de adsorção (TAN & HAMEED, 2017; HO & MCKAY, 2000). A taxa global de adsorção é governada pela etapa que fornece a maior resistência à transferência de massa (WEBER & SMITH, 1987). Além disso, a adsorção pode ocorrer de duas formas: física ou quimicamente.

Tabela 2.6 – Tamanho de poros para sólidos adsorventes

Classificação de sólidos adsorventes	Tamanho de Poros
Ultramicroporos	Largura inferior a 0,7 nm (estreitos)
Microporos	Largura não superior a 2 nm
Supermicroporos	Microporos largos
Mesoporos	Largura entre 2 e 50 nm
Macroporos	Largura acima de 50 nm
Nanoporos	Largura não superior a 100 nm

Fonte: DABROWSKI, 2001; THOMMES *et al.*, 2015

A adsorção física ocorre em todas as superfícies e em condições favoráveis de pressão e temperatura (em geral, em temperaturas mais baixas), resultando de interações de Van der Waals reversíveis. A adsorção química, altamente seletiva, é o resultado de reações químicas específicas em superfícies quimicamente ativas, ocorrendo em monocamada (DABROWSKI, 2001; WEBB, 2003). Além disso, o equilíbrio entre fases pode ser estabelecido através de partículas neutras ou iônicas; no último caso, se o processo de adsorção for acompanhado pela dessorção simultânea de quantidade equivalente de espécies iônicas da superfície, o processo é considerado de troca iônica (DABROWSKI, 2001). A dessorção é o

processo em que a quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente progressivamente diminui ao longo do tempo (THOMMES *et al.*, 2015).

Formas analíticas de isotermas de adsorção (obtidas a temperatura constante e no equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão ou concentração na fase interfacial mono ou multicamada, móvel ou parcialmente móvel), são complexas devido à heterogeneidade estrutural e energética dessas superfícies sólidas (DABROWSKI, 2001). Para os microporos, todo o volume acessível na superfície é considerado para o fenômeno de adsorção, que ocorre por preenchimento dos poros em processo primário de adsorção física (sendo necessárias avaliações complementares às suas isotermas). Já no caso dos macro ou mesoporos, a adsorção ocorre nas paredes dos poros, tornando a interpretação das isotermas de adsorção somente em termos de cobertura da superfície (THOMMES *et al.*, 2015).

A adsorção, uma técnica fácil, simples, rápida e eficiente na remoção de micropoluentes orgânicos e inorgânicos (THIEBAULT *et al.*, 2015), é de fácil implementação e viabilidade técnica em unidades de estação de tratamento de água e esgoto (ARYA & PHILIP, 2016). Os adsorventes possuem uma grande área superficial específica e afinidade (THIEBAULT *et al.*, 2015) com esses micropoluentes, podendo ser até mesmo de origem natural, a exemplo do carbono ativado, argila mineral, zeólitas (THIEBAULT *et al.*, 2015), sílica mesoporosa e nanotubos de carbono (ARYA & PHILIP, 2016). As argilas possuem um papel importante nas estações de tratamento de água e esgoto, juntamente com o carvão ativado, que muito embora seja amplamente utilizado devido a sua alta capacidade de adsorção de metais pesados, compostos orgânicos e biopolímeros, é mais caro, consideravelmente, do que as argilas minerais (MERCURIO *et al.*, 2019).

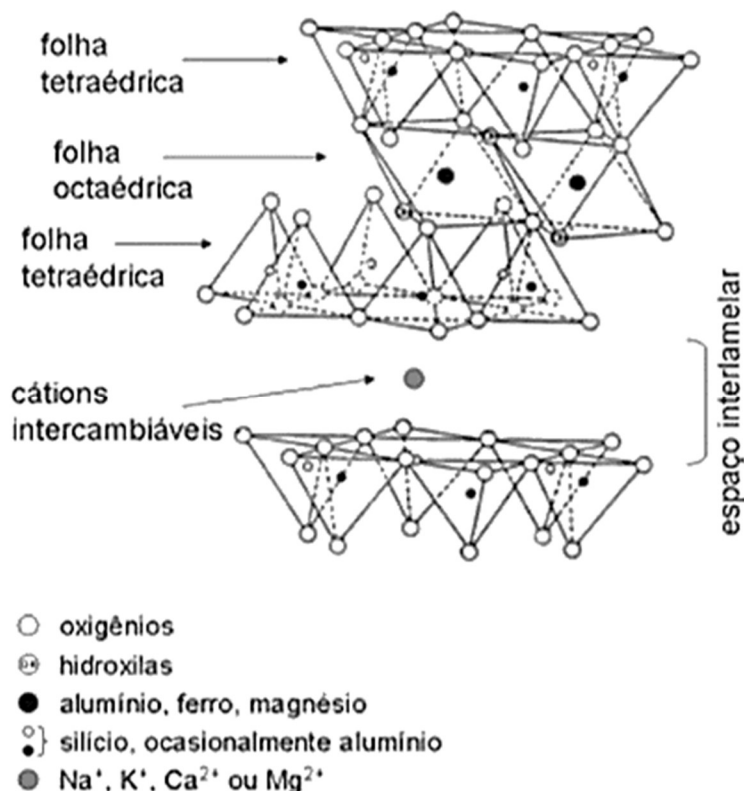
Adsorventes tradicionais, como sílica gel, alumina e carbono ativado, possuem distribuição de tamanho dos microporos controlada por processo produtivo. Adsorventes mais novos, como os alumino silicatos cristalinos ou zeólitas, não possuem distribuição de tamanho dos microporos, os quais são controlados pela estrutura cristalina (RUTHVEN, 1984). Como todas as outras técnicas, a adsorção também possui seus prós e contras. Em alguns sistemas de base adsortiva, observam-se limitações de conhecimento dos parâmetros de processo para um aumento de escala produtiva (RODRIGUEZ *et al.*, 2017). As argilas minerais e sua aplicação para a remoção de contaminantes serão explicadas detalhadamente no item 2.5.

2.5. Uso de argilas como materiais adsorventes

Argilas minerais são abundantes na natureza e possuem diversas aplicações, desde agentes de remediação e descontaminação ambiental (como nos tratamentos para despoluição de água e ar ou para desinfecção, separação e esterilização) até agentes de substituição ambiental (de materiais adsorventes com alta carga ambiental), sendo estudadas como alternativas ao carvão ativado, com menor custo e alta *performance* e eficiência de adsorção e troca iônica (MERCURIO *et al.*, 2019). Já amplamente estudadas para o tratamento de águas, argilas minerais são altamente eficientes na adsorção de poluentes catiônicos, sobretudo a bentonita, que possui boa capacidade de troca iônica, seletividade, regenerabilidade e baixo custo, permitindo a sua utilização em estações de tratamento de água e efluentes para a remoção de micropoluentes (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011). Essa argila possui uma baixa toxicidade para os organismos aquáticos (ADAMIS & WILLIAMS, 2005).

Argilas bentoníticas são qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (Mt), do grupo das esmectitas. A Figura 2.2 apresenta a estrutura cristalina típica de argilas do grupo (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). As principais propriedades da bentonita podem ser derivadas dessa estrutura cristalina, sendo formada por folhas de alumina octaédrica entre duas folhas de sílica tetraédrica (argilomineral tipo 2:1), e afetadas por variações na quantidade de água intersticial e na capacidade de troca catiônica entre espaços lamelares (ADAMIS & WILLIAMS, 2005). Esses espaços, nos quais se encontram as moléculas de água adsorvidas, contém cátions passíveis de troca iônica, como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou Na^+ (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). Bentonitas cujo cátion predominante é Ca^{2+} são denominadas cálcicas e aquelas cujo cátion predominante é o Na^+ , sódicas. O terceiro tipo são as bentonitas policatiônicas, onde se encontram todos os cátions acima. Essas argilas são abundantes no Brasil (AMORIM *et al.*, 2006) e, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil conta com reservas de cerca de 51,5 milhões de toneladas, sendo 45,2% na Paraíba, 30,9% no Paraná, 16,7% em São Paulo e 7,3% na Bahia (MEDEIROS, 2016). Dentre as argilas do tipo 2:1, a montmorilonita está entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figura 2.2 – Estrutura cristalina típica de argilas do grupo das esmectitas



Fonte: TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009

De ampla aplicação industrial, as bentonitas podem ser utilizadas na produção de diversos materiais. Para a bentonita seca moída, as suas aplicações podem variar de pisos e revestimentos (32,8%), graxas e lubrificantes (17,3%) e indústrias de óleos comestíveis (7,4%), até ornamentação (1,4%) e ração animal (0,3%). Já para a bentonita ativada, se destacam aplicações para pelotização de minério de ferro (47,8%), ração animal (16,7%), fundição (14,5%), outros produtos químicos (12,3%), construção civil (3,1%) e extração e beneficiamento de minerais (1,6%) (MEDEIROS, 2016). Destacam-se também a indústria de exploração de petróleo e poços tubulares aplicando a argila como constituinte de fluidos de perfuração (AMORIM *et al.*, 2006).

Porém, muitas vezes, as argilas são ineficientes na adsorção de contaminantes hidrofóbicos apolares e/ou de espécies orgânicas negativamente carregadas, o que torna necessário tratamentos prévios de superfície com materiais catiônicos, como surfactantes, polímeros e/ou nanopartículas metálicas (elevada razão área superficial/volume), que tornem a argila quimicamente modificada e com sítios ativos e interativos com maior gama de contaminantes emergentes (com ponto ótimo de adição do material catiônico para balanço entre

impedimento estérico e efetividade de adsorção dos sítios da argila) (OLIVEIRA *et al.*, 2017; ARYA & PHILIP, 2016).

Nos depósitos de Boa Vista, Paraíba, as argilas bentoníticas Verde-lodo, Bofe e Chocolate são as mais encontradas. Naturalmente policatiônicas, podem-se realizar tratamentos com Na_2CO_3 para que se tornem sódicas. Embora essas argilas apresentem cores e composições mineralógicas semelhantes, apresentam propriedades reológicas diferentes após o tratamento com esse carbonato, condicionando aplicações diferentes para cada variedade de argila (AMORIM *et al.*, 2006). Além disso, podem ser tratadas com sal de amônio quaternário para aumento da capacidade adsorvente de compostos orgânicos aromáticos (CAVALCANTI *et al.*, 2010) ou calcinada. A argila Verde-lodo de diferentes regiões do Brasil já foi caracterizada e utilizada como matriz adsorvente para diversos materiais, dentre eles corante (QUEIROZ *et al.*, 2016), derivados de petróleo (CAVALCANTI *et al.*, 2010; BERTAGNOLLI *et al.*, 2009), fármacos, como o antibiótico ofloxacino (MARTINS *et al.*, 2019) e a cafeína (OLIVEIRA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2019), e metais pesados (FREITAS *et al.*, 2017; CANTUARIA *et al.*, 2016; ALMEIDA NETO, 2011). Os principais adsorventes já empregados para remoção de propranolol de soluções aquosas são apresentados no item 2.6.

2.6. Adsorventes empregados para remoção de propranolol

Os β -bloqueadores, entre os fármacos mais consumidos de todo mundo, possuem potencial de alcançar águas superficiais ou de lixiviar em águas subterrâneas e se acumular em sedimentos sólidos. Um estudo de sorção conduzido com propranolol em três solos naturais e argila (caulinita) demonstrou elevados coeficientes de adsorção, segundo a Tabela 2.7 abaixo (MASZKOWSKA *et al.*, 2014).

Tabela 2.7 – Propriedades físico-químicas (Capacidade de Troca Catiônica, CEC, e fração de argila no solo) e coeficientes de sorção estimados (K_D) para cada solo

Matriz sólida	CEC	Fração de argila	Coefficiente de sorção, K_D
Solo podsólico	62 mmol.kg ⁻¹	11,3%	47,93 ± 4,20 L.kg ⁻¹
Solo aluvial	856 mmol.kg ⁻¹	16,7%	160,79 ± 10,55 L.kg ⁻¹
Solo de turfa	531 mmol.kg ⁻¹	7,2%	154,06 ± 6,95 L.kg ⁻¹
Argila mineral (caulinita)	30 mmol.kg ⁻¹	100%	7,03 ± 1,18 L.kg ⁻¹

Fonte: MASZKOWSKA *et al.*, 2014

Outro estudo de adsorção de propranolol conduzido com um tipo de filossilicato natural de montmorilonita (Mt), contendo Na Mt > 99% e quartzo/feldspato como fases menores, de fórmula estrutural $[(\text{Si}_{3,83}\text{Al}_{0,11})(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}_{0,28}^{3+}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{Na}_{0,41}$, demonstrou um elevado potencial de remoção do propranolol com a argila, atingindo 96% de remoção em menos de 1 minuto (ORTA *et al.*, 2019). A capacidade de adsorção da argila em diferentes concentrações iniciais do fármaco é apresentada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Capacidade de adsorção de propranolol por um tipo de montmorilonita natural em diferentes concentrações iniciais do fármaco

Concentração inicial de propranolol	Capacidade de adsorção
0,5 a 10 mg.L ⁻¹	91 a 99%
20 mg.L ⁻¹	81%
80 mg.L ⁻¹	65%

Fonte: ORTA *et al.*, 2019

Demais estudos de adsorção do propranolol já foram previamente reportados em trabalhos utilizando mica sintética, óxido de grafeno, carvão ativado, ferro líquido iônico (um adsorvente de nova geração) e argila atapulgita modificada. A Tabela 2.9 apresenta os percentuais máximos de remoção do fármaco em diferentes matrizes sólidas, bem como o tempo para atingir o equilíbrio. A Tabela 2.10 apresenta a capacidade de adsorção no equilíbrio, em diferentes matrizes sólidas. Dos processos descritos na Tabela 2.9, destacam-se um elevado percentual de remoção para argila do tipo filossilicato natural, com cerca de 96% de remoção (para concentração inicial de fármaco de 10 mg.L⁻¹) e o processo híbrido de catálise oxidativa avançada (POA) com adsorção para carvão ativado em presença de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (para concentração inicial de fármaco de 50 mg.L⁻¹).

Tabela 2.9 – Concentração inicial de propranolol, percentuais máximos de remoção em diferentes matrizes sólidas e tempo para atingir o equilíbrio para diferentes adsorventes

Matriz adsorvente	Concentração inicial	Percentual adsorção	Tempo equilíbrio	Referência
Filossilicato natural Mt	10 mg.L ⁻¹	~ 96% (pH 6,5)	< 1 min	ORTA <i>et al.</i> , 2019
Mica sintética Na-mica-4	10 µg.mL ⁻¹	97%	24 horas	MARTÍN <i>et al.</i> , 2018
Mica sintética C ₁₈ -mica-4	10 µg.mL ⁻¹	< 35%	24 horas	MARTÍN <i>et al.</i> , 2018
Óxido de grafeno	60 mg.L ⁻¹	68% (pH 2) 51% (pH 8)	180 min	KYZAS <i>et al.</i> , 2015
Ferro líquido iônico	50 µg.L ⁻¹	90% (pH 9)	40 min	ALI <i>et al.</i> , 2017
Carvão ativado, UV	50 mg.L ⁻¹	76% (pH 5-6)	90 min	COSTA <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado, H ₂ O ₂	50 mg.L ⁻¹	80% (pH 5-6)	90 min	COSTA <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado, UV/H ₂ O ₂	50 mg.L ⁻¹	~ 100% (pH 5-6)	90 min	COSTA <i>et al.</i> , 2018

Tabela 2.10 – Concentração inicial de propranolol e capacidade experimental de adsorção no equilíbrio para diferentes adsorventes

Matriz adsorvente	Concentração inicial	Capacidade de adsorção no equilíbrio	Referência
Filossilicato natural Mt	10 mg.L ⁻¹	2,298 ± 0,003 mg.g ⁻¹ (8,86 ± 0,01 µmol.g ⁻¹)	ORTA <i>et al.</i> , 2019
Ferro líquido iônico	50 µg.L ⁻¹	0,09 mg.g ⁻¹ (0,30 µmol.g ⁻¹)	ALI <i>et al.</i> , 2017
Argila attapulgita (magnésio silicato) ativada com ácido	25 mg.L ⁻¹ 50 mg.L ⁻¹	29,39 mg.g ⁻¹ (99 µmol.g ⁻¹) 49,34 mg.g ⁻¹ (167 µmol.g ⁻¹)	DENG <i>et al.</i> , 2011
Compósito magnético ternário Attapulgita/Fe ₃ O ₄ /Óxido Grafeno	50 mg.L ⁻¹	42,07 mg.g ⁻¹ (162 µmol.g ⁻¹)	DENG <i>et al.</i> , 2019
Óxido de grafeno	10 mg.L ⁻¹ 60 mg.L ⁻¹	Até 8,69 mg.g ⁻¹ (33,5 µmol.g ⁻¹) Até 43,89 mg.g ⁻¹ (169 µmol.g ⁻¹)	KYZAS <i>et al.</i> , 2015
Dióxido de titânio, TiO ₂	6 mg.L ⁻¹	0,09 mg.g ⁻¹ (0,3 µmol.g ⁻¹) (pH 5) 0,68 mg.g ⁻¹ (2,3 µmol.g ⁻¹) (pH 9)	YE <i>et al.</i> , 2013

Estudos de afinidade de propranolol com diferentes materiais adsorventes argilosos demonstraram o potencial satisfatório de remoção desse fármaco com as argilas bentoníticas

Bofe (uma vermiculita expandida) e Verde-lodo calcinada. Partindo de concentração inicial de $90 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para a solução de propranolol, a argila verde-lodo calcinada apresentou elevada afinidade com o fármaco, 100% de adsorção e capacidade de remoção no equilíbrio (q_e) de $9,46 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (MAIA *et al.*, 2017). Já a argila bentonita Bofe, partindo de uma concentração inicial de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ do fármaco, apresentou também elevada afinidade, 98% de adsorção e q_e de $10,85 \pm 0,06 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (COELHO *et al.*, 2018). Esses estudos também apresentam resultados de afinidade do propranolol com outros adsorventes alternativos, como as argilas bentoníticas Fluidigel (natural) e Spectrogel® do Tipo C (comercial) (MAIA *et al.*, 2017), as macrófitas aquáticas *Salvinia natans* e *Pistia stratiotes*, a alga marrom *Sargassum filipendula* e o resíduo obtido da extração de alginato dessa mesma alga (COELHO *et al.*, 2018).

2.7. Avaliação do processo adsorptivo e estudo de remoção de fármacos

Mecanismos de adsorção e dessorção são uma combinação de etapas cinéticas elementares (WEBB, 2003). Dois parâmetros importantes para a determinação do processo de adsorção são o mecanismo e a constante cinética adsorptiva, parâmetros cinéticos que determinam tanto o tempo de permanência necessário para conclusão da adsorção, quanto as etapas relacionadas ao fenômeno de transferência de massa de adsorbato e eficiência de adsorção do material adsorvente. A cinética de adsorção já foi amplamente investigada para controle de contaminantes em águas e depende da interação entre adsorbato e adsorvente e das condições de operação do sistema (HO, 2004).

Além disso, o fenômeno de adsorção pode ser caracterizado pelas isotermas de adsorção física, que fornecem informações e características importantes dos adsorventes industriais, como volume e tamanho dos poros, distribuição de energia e área de superfície específicas, mecanismos de adsorção (conectados às interações intermoleculares entre adsorbato e adsorvente) e parâmetros termodinâmicos, além de demonstrar a quantidade da substância adsorvida, quando comparado à sua concentração no seio da solução a temperatura constante (DABROWSKI, 2001). Para estudos em banho finito em que o volume total de solução não varia de maneira significativa, a quantidade de adsorbato removida por unidade de massa de adsorvente (q_t) é dada pela Equação 2.1 (TAN & HAMEED, 2017), enquanto o percentual de adsorção, pela Equação 2.2 (ORTA *et al.*, 2019).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2.1)$$

$$\%_{adsor\tilde{c}\tilde{a}o} = \frac{(C_0 - C_t)100}{C_0} \quad (2.2)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min);

q_t capacidade de adsorção por unidade de massa adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

C_0 a concentração de adsorbato no seio da solução no tempo inicial (mg.L^{-1});

C_t a concentração de adsorbato no seio da solução no tempo t (mg.L^{-1});

V o volume total da solução (sistema) (L);

m a massa de adsorvente adicionada (mg).

O processo de adsorção, a caracterização de materiais adsorventes e sua possível aplicação envolvem o estudo de propriedades de equilíbrio e cinéticas. O equilíbrio de adsorção, por sua vez, é governado por parâmetros termodinâmicos e descrito de maneira compreensível pelas isotermas de adsorção (TAN & HAMEED, 2017; DOUVEN *et al.*, 2015). Os itens 2.7.1 a 2.7.3 a seguir irão apresentar a cinética de adsorção e seus principais modelos, as isotermas de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos associados ao fenômeno de adsorção.

2.7.1. Cinética de adsorção e modelos cinéticos

Equações cinéticas demonstram a dependência da taxa de reação com as concentrações dos reagentes e podem ser determinadas experimentalmente, usando dados coletados de experimentos. Segundo Douven *et al.* (2015), os experimentos de adsorção em batelada podem ser descritos por números adimensionais, caracterizar diferentes regimes e expressar a influência das variáveis do material (como coeficiente de difusão e concentração na saturação) e da operação (como tamanho de partículas e volume e concentração inicial de solução) no processo (DOUVEN *et al.* (2015). Os principais modelos aplicados à cinética de fármacos serão apresentados nos itens 2.7.1.1 a 2.7.1.5.

2.7.1.1. Modelo de pseudoprimeira ordem

O primeiro modelo, apresentado por Lagergren (1898), é chamado modelo pseudoprimeira ordem e descreve a adsorção com base na capacidade dos sólidos em adsorver substâncias em soluções aquosas (HO, 2004). Esse modelo se aplica a interação de uma molécula isolada com a superfície do material adsorvente (WEBB, 2003) e pode ser descrito pela Equação 2.3 (HO & MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min);

q_t a capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

k_1 a constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Aplicando-se as condições de contorno inicial e final, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 2.4 (HO, 2004), descrita pelas mesmas variáveis da última equação.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.4)$$

A constante de taxa (k_1) é função das condições de processo e influenciada por condições experimentais como temperatura e pH. Além disso, em casos já descritos na literatura, a equação de pseudoprimeira ordem não se ajusta a todo intervalo de pontos, sendo geralmente aplicável ao intervalo inicial de tempo de 20 a 30 minutos ou em tempos longos o suficiente em que o sistema está próximo ao equilíbrio. Nesse sentido, torna-se necessário extrapolar dados experimentais em $t \rightarrow \infty$ e tratar q_e como parâmetro ajustável por tentativa e erro (HO & MCKAY, 1998; TAN & HAMEED, 2017; DOUVEN *et al.*, 2015; HO & MCKAY, 2000).

2.7.1.2. Modelo de pseudossegunda ordem

Se o modelo for descrito pela interação a partir da separação da molécula adsortiva em duas ou mais entidades atômicas ou moleculares (íons ou radicais), e cada entidade formar uma ligação com sítios ativos individuais da superfície, o mecanismo é pseudossegunda ordem (WEBB, 2003) e pode ser descrito pela Equação 2.5 (HO & MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min);

q_t a capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

k_2 a constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Aplicando-se as condições de contorno inicial e final, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se as Equações 2.6 e 2.7, formas integrada e linearizada, respectivamente (HO &

MCKAY, 1998; HO & MCKAY, 2000), que podem ser descritas pelas mesmas variáveis da última equação.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \text{ ou } q_t = q_e \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

Se o sistema pode ser descrito por cinética de pseudossegunda ordem, então um gráfico de t/q_t versus o tempo de contato ou reação (t) deve gerar uma relação linear entre as variáveis, e os valores de q_e e k_2 podem ser determinados, respectivamente, a partir dos coeficientes angulares e lineares da reta (HO & MCKAY, 2000).

2.7.1.3. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, também chamado modelo de Weber e Morris (1963), assume que, se a etapa limitante da taxa é a difusão intrapartícula, então um gráfico de capacidade de adsorção (q_t) versus a raiz quadrada do tempo de contato ou reação ($t^{1/2}$) deve gerar uma linha reta, a qual pode passar pela origem (HO & MCKAY, 2000). Esse modelo é descrito pela Equação 2.8 (WEBER & MORRIS, 1963).

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad (2.8)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min ou h);

q_t a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1});

k_i a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ou $\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$);

c o coeficiente linear referente ao modelo (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}).

Esse modelo assume que existe equilíbrio na interface sólido- líquido e que os coeficientes de transferência de massa para a fase líquida (k_l) e sólida (k_s) são constantes e independentes das taxas de transferência de espécies concorrentes (sistemas multicomponentes) (WEBER & SMITH, 1987). O modelo pode ser utilizado para a elucidação do mecanismo de adsorção, que é controlado, basicamente, por três fases: a primeira delas, caracterizada pela rápida difusão externa e adsorção superficial na partícula; a segunda, pela adsorção gradual, controlada pela difusão intrapartícula e limitada pela taxa de difusão; e por fim, a terceira, correspondente ao estágio final de equilíbrio e diminuição da difusão intrapartícula, devido ao baixo gradiente de concentração do adsorbato em solução e à menor quantidade de sítios

disponíveis no adsorvente. Nesse caso, os gráficos de capacidade de adsorção (q_t) *versus* a raiz quadrada do tempo de contato ou de reação ($t^{1/2}$) podem apresentar multilinearidade e processos adsorptivos regidos por mais de um estágio de transferência de massa, sendo o segundo estágio de difusão intrapartícula, onde é possível aplicar a Equação 2.8 (CHEN *et. al.*, 2003).

2.7.1.4. Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo

O modelo de resistência à transferência de massa em filme externo é comumente utilizado na modelagem experimental de adsorção em banho finito. Esse modelo assume que: (1) Partículas de adsorvente são esféricas e uniformes; (2) A concentração no seio da solução é uniformemente distribuída (mistura perfeita); (3) A adsorção ocorre na superfície da partícula (sendo a difusão intrapartícula negligenciada); (4) O equilíbrio químico é rapidamente alcançado; (5) O sistema opera a volume constante; (6) O processo de adsorção é isotérmico. Nesse modelo, o balanço de massa do sistema pode ser descrito pela Equação 2.9, bem como a taxa de variação da concentração de adsorbato no seio da solução, proporcional à força motriz para a adsorção ocorrer na superfície da partícula de adsorvente, pela Equação 2.10. Assumindo equilíbrio de fases na superfície líquido-sólido segundo modelo de isoterma de Langmuir, que será apresentado na Seção 2.7.2, obtém-se a Equação 2.11 da cinética de adsorção em filme externo (PURANIK *et al.*, 1999).

$$q_t = \frac{C - C_0}{W_s} \quad (2.9)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_m s (C - C_p) \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{k_m s}{W_s q_{max} K_L} [(C - C_p)(1 + K_L C_0 C_p)^2] \quad (2.11)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min);

q_t a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1});

C a concentração de adsorbato no seio da solução no tempo t (mg.L^{-1});

C_0 a concentração de adsorbato no seio da solução no tempo inicial (t=0) (mg.L^{-1});

C_p a concentração de adsorbato na interface líquido-sólido (mg.L^{-1});

W_s a massa de sólido adsorvente adicionada por unidade de volume (g.L^{-1});

k_m o coeficiente de transferência de massa em filme externo (m.s^{-1});

s a área superficial específica do adsorvente por unidade de volume ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$);

q_{max} a capacidade máxima de adsorção de Langmuir do adsorvente (mg.g^{-1});
 K_L a constante de equilíbrio de adsorção (L.g^{-1}).

As Equações 2.10 e 2.11 representam equações diferenciais ordinárias de primeira ordem para o modelo cinético de adsorção, as quais podem ser resolvidas simultaneamente utilizando as condições iniciais $C(t=0) = 1$ e $C_p(t=0) = 0$ (PURANIK *et al.*, 1999).

2.7.1.5. Modelo de Boyd

O modelo de Boyd permite avaliar a etapa limitante do processo de adsorção, a partir do cálculo do coeficiente de difusão efetivo do adsorbato no adsorvente. A fração de soluto adsorvido até o equilíbrio, F , é descrita pelas Equações 2.12 e 2.13 e o parâmetro B é descrito pela Equação 2.14 (BOYD *et al.*, 1947; GUPTA & ALI, 2001; HO & MCKAY, 2000; REICHENBERG, 1953).

$$F(t) = q_t/q_\infty \quad (2.12)$$

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Bt] \quad (2.13)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (2.14)$$

Sendo:

t o tempo de contato ou reação (min);

q_t a quantidade de soluto adsorvido após tempo t (mg.g^{-1});

q_∞ a quantidade de soluto adsorvido após tempo infinito (equilíbrio) (mg.g^{-1});

D_i o coeficiente de difusão efetivo do adsorbato no adsorvente ($\text{m}^2.\text{min}^{-1}$);

r o raio médio da partícula adsorvente (que se assume esférica) (m);

B um parâmetro da equação (h^{-1}).

Ao longo do tempo, todos os pontos que representam a soma na Equação 2.13 convergem de modo assintótico e os termos de maior valor se tornam pequenos e desprezíveis, o que permite reescrever essa equação: Se $0 \leq F \leq 0,85$, a Equação 2.13 pode ser reescrita na Equação 2.15 e se $0,85 < F \leq 1$, a Equação 2.13 pode ser reescrita na Equação 2.16 (REICHENBERG, 1953).

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi F}{3}} \quad (2.15)$$

$$Bt = -\ln\left(\frac{\pi^2}{6}(1-F)\right) \quad (2.16)$$

Em casos de adsorção em soluções aquosas, a cinética de sorção pode ser controlada pela difusão em filme líquido ou por fenômeno químico de reação. Se a taxa é controlada por difusão, a constante da taxa varia inversamente com o tamanho da partícula e a espessura do filme líquido; se a taxa for controlada por reação química, a constante da taxa será independente do diâmetro das partículas e da taxa de fluxo, e dependerá somente das concentrações de partículas na solução e da temperatura do sistema (HO & MCKAY, 2000).

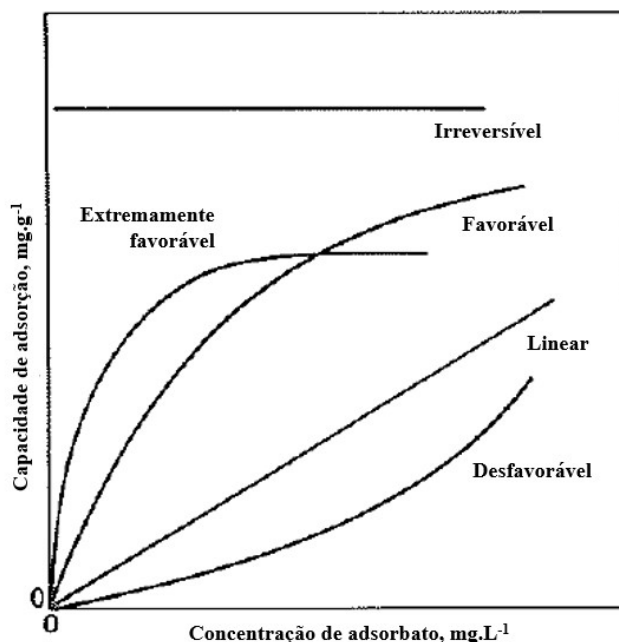
Quando dados de $F(t)$ experimentais são substituídos por dados de Bt calculados e esses valores de Bt são plotados em função de t , é possível observar certa linearidade e retas que indicam a etapa controladora do processo de transferência de massa. Se a reta passar pela origem, a etapa controladora será de difusão intrapartícula; porém, se não passar pela origem, a etapa controladora será, em sua natureza, de difusão em filme externo à partícula (GUPTA & ALI, 2001). O valor de B , Equação 2.14, é dado pelo coeficiente angular da reta. Em baixas concentrações, mesmo com consideráveis margens de erro experimental, nem sempre se encontra uma correlação linear entre os valores Bt e t (REICHENBERG, 1953).

Para cada valor obtido de F , existem correspondentes valores de Bt , calculados através das Equações 2.15 ou 2.16, e de D_i , calculado através da Equação 2.14. O coeficiente de difusão é composto por dois componentes principais, devido à difusão simultânea dos adsorbatos através de: poros de diferentes larguras e campos elétricos diferentes ao longo do caminho adsorativo. Na superfície do adsorvente, particularmente, a difusão ocorre em poros mais largos e através de forças de interação eletrostáticas mais fracas (GUPTA & ALI, 2001).

2.7.2. Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

As isotermas de adsorção representam o equilíbrio de concentração de soluto na fase fluída (ou líquida) e sua concentração nas partículas de adsorvente, a uma determinada temperatura. Os tipos de isotermas são descritos na Figura 2.3 (MCCABE *et al.*, 2000).

Figura 2.3 – Tipos de isotermas de adsorção

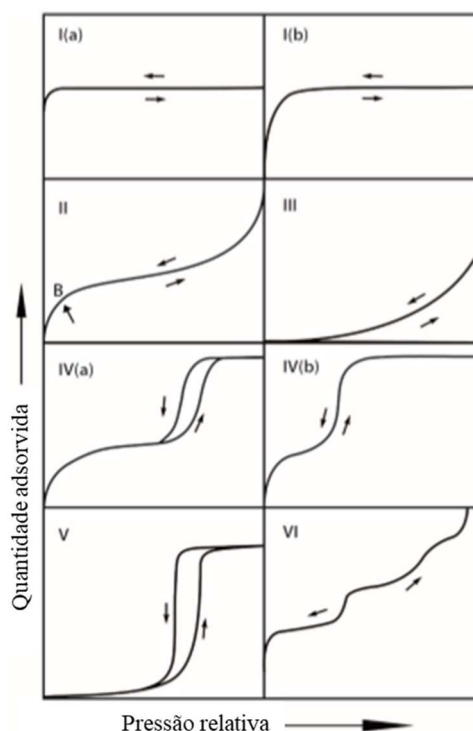


Fonte: Traduzida e adaptada de MCCABE *et al.*, 2000

Isotermas lineares possuem relações proporcionais entre a quantidade de soluto adsorvida e sua quantidade livre em solução. Isotermas favoráveis alcançam altos níveis de adsorção, mesmo em baixas concentrações de adsorbato em solução. Isotermas desfavoráveis, por outro lado, geram baixas quantidades de soluto adsorvido. O caso limite de isotermas extremamente favoráveis é a adsorção irreversível, onde a quantidade de soluto adsorvida independe da concentração, mesmo em seus valores mais baixos (MCCABE *et al.*, 2000).

De acordo com recomendação da IUPAC (1985), *International Union of Pure and Applied Chemistry*, as isotermas de fisissorção podiam ser agrupadas em seis tipos. No entanto, nos últimos 30 anos novos tipos de isotermas foram identificados e novas classificações surgiram intimamente ligadas às estruturas porosas específicas dos materiais. Em 2015, oito classificações passaram a definir as isotermas de adsorção física e os *loops* de histerese associados a cada uma delas. A Figura 2.4 resume essas classificações (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 2.4 – Classificação das isotermas de adsorção física



Fonte: Traduzida de THOMMES *et al.*, 2015

As isotermas reversíveis do Tipo I são características de adsorventes microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A etapa limitante é regida pelo volume acessível de microporos, mas não pela área superficial interna. As isotermas do tipo I (a) caracterizam materiais com microporos estreitos (de dimensões moleculares de largura $< \sim 1$ nm) e as isotermas do Tipo I (b), materiais com distribuição de tamanho de poros em faixa mais ampla, incluindo microporos maiores e possivelmente mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm) (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas reversíveis do Tipo II são características de materiais adsorventes não porosos ou macroporosos e sua forma é o resultado da adsorção irrestrita em mono ou multicamada. Seu ponto de inflexão B corresponde à conclusão da adsorção em monocamada e o início da adsorção em multicamada, que geralmente parece aumentar ilimitadamente (THOMMES *et al.*, 2015).

Já as isotermas do Tipo III, embora também sejam características de sólidos não porosos ou macroporosos, não possuem o ponto de inflexão B. Dessa maneira, as forças de interação entre adsorvente e adsorbato são relativamente fracas, não permitindo a identificação

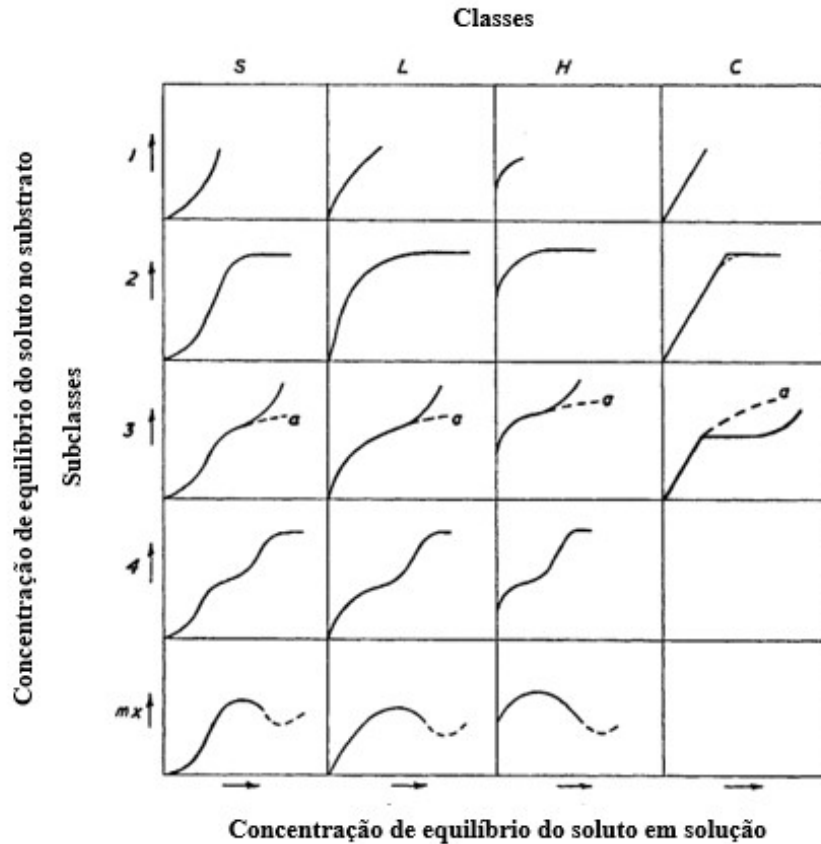
da monocamada. As moléculas são adsorvidas de maneira finita e agrupadas nos sítios mais favoráveis da superfície do sólido adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do Tipo IV são características de adsorventes sólidos mesoporosos. As forças de interação entre adsorvente e adsorbato são determinantes do comportamento de adsorção, a qual segue uma fase inicial em monocamada e multicamada nas paredes dos mesoporos, seguida pela condensação dos poros e formação de um platô de saturação final de comprimento variável. Para isotermas do Tipo IV (a), a condensação capilar é seguida de histerese, o que significa que a largura do poro excedeu um tamanho crítico, dependente do sistema e de sua temperatura. Já nas isotermas do Tipo IV (b), reversíveis, os mesoporos são de menor largura, cônicos ou cilíndricos e fechados em sua extremidade (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do Tipo V são semelhantes às do Tipo III e características de interações entre adsorvente e adsorbato fracas, com agrupamento molecular seguido por preenchimento dos poros, comumente observadas na adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos micro ou mesoporosos. Por fim, as isotermas do Tipo VI, reversíveis, representam uma adsorção camada por camada em superfícies não porosas altamente uniformes (THOMMES *et al.*, 2015).

Além das isotermas de adsorção física descritas acima, isotermas de adsorção de compostos orgânicos em fase líquida podem ser divididas em quatro classes de acordo com a inclinação inicial da curva, podendo ser do tipo “S” (orientação vertical de moléculas adsorvidas na superfície), “L” (normais ou de Langmuir, com moléculas planas adsorvidas na superfície, ou de íons orientados verticalmente com forte atração intermolecular), “H” (alta afinidade, do inglês *High Affinity*, com solutos adsorvidos como micelas iônicas ou como íons de alta afinidade trocados por íons de baixa afinidade) e “C” (curvas lineares com solutos que penetram no sólido mais prontamente do que o solvente). As curvas L são as mais conhecidas e a curva L2 ocorre na maioria dos casos de adsorção de solução diluída. Poucos casos dos outros tipos de isotermas foram registrados. A Figura 2.5 apresenta as quatro classes e suas principais subclasses (GILES *et al.*, 1960).

Figura 2.5 – Classificação das isotermas de adsorção de compostos orgânicos em fase líquida



Fonte: Traduzida de GILES *et al.*, 1960

Diversos modelos já foram estudados e reportados desde o final do século XIX na tentativa de analisar a cinética de adsorção em fase líquida e definir expressões gerais para os sistemas tipo sólido-líquido. As isotermas mais comumente utilizadas para modelar os processos de adsorção são os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (DR) (DABROWSKI, 2001). Suas respectivas equações são descritas pelas Equações 2.17 a 2.21 e estão apresentadas na Tabela 2.11 abaixo.

Tabela 2.11 – Comparação entre isotermas mais comumente modeladas a processos de adsorção

Ano	Modelo	Equação	Referência
1918	Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$ (2.17)	Langmuir, 1918
1926	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (2.18)	Freundlich & Hatfield, 1926
1947	Dubinin-Radushkevich (DR)	$q_e = X_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$ (2.19)	Dubinin & Radushkevich, 1947
		$E = (2K_{DR})^{-1/2}$ (2.20)	Dang <i>et al.</i> , 2009
		$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ (2.21)	Dang <i>et al.</i> , 2009

Para a equação de Langmuir, sendo:

q_e a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1});
 q_{max} a capacidade máxima de adsorção de Langmuir do adsorbato (mmol.g^{-1});
 K_L a constante de equilíbrio isotérmico de adsorção de Langmuir (L.mmol^{-1});
 C_e a concentração em solução da substância adsorvida no equilíbrio (mmol.L^{-1}).

Para a equação de Freundlich, sendo:

q_e a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1});
 K_F a constante de Freundlich para capacidade adsortiva [$(\text{mmol.g}^{-1}).(\text{L.mmol}^{-1})^{1/n}$];
 C_e a concentração da substância adsorvida no equilíbrio (mmol.L^{-1});
 n a constante empírica adimensional de Freundlich (mede intensidade de adsorção).

Para a equação de Dubinin-Radushkevich (DR), sendo:

q_e a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1});
 X_m a capacidade de adsorção relacionada ao volume de microporo (mmol.g^{-1});
 K_{DR} a constante associada à energia livre média de adsorção ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$);
 ε o potencial de Polanyi (J.mol^{-1});
 E a energia livre média (kJ.mol^{-1}).

Langmuir derivou, pela primeira vez, um conceito de adsorção monocamada, a partir dos estudos cinéticos de superfícies energeticamente homogêneas e sólidas. Sua proposta se aplica à adsorção química, com algumas restrições à adsorção física (LANGMUIR, 1918; DABROWSKI, 2001). Para $K_L \geq 1$, a isoterma é extremamente favorável; para $K_L < 1$, ela é próxima do linear (MCCABE *et al.*, 2000).

Já a equação empírica de Freundlich foi primeiramente proposta por Bemmelen. Porém, é conhecida como equação de Freundlich, pois ele adicionou importância a ela e popularizou o seu uso. Seu modelo é empírico e baseado na adsorção em superfícies heterogêneas (com propriedades variáveis ou distribuídas desigualmente ao longo da superfície do adsorbato), sendo aplicável aos processos de adsorção não ideais ou multicamadas. Suas constantes representam, respectivamente, a extensão do processo de adsorção, K_F , e o grau de não-linearidade, ou fator de heterogeneidade, entre adsorvente e adsorbato, n (DABROWSKI, 2001; THIEBAULT *et al.*, 2015). Geralmente, os valores de n entre 2 e 10 representam adsorções boas, n entre 1 e 2, as adsorções moderadamente difíceis e n menor que 1, ruins. Para $n < 1$, pode ser necessária a dosagem de adsorvente muito alta para remoção de uma quantidade apreciável e razoavelmente quantificável de soluto (TREYBAL, 1980). Valores de $1/n < 1$ são

geralmente melhor ajustáveis, particularmente em adsorção em fase líquida (MCCABE *et al.*, 2000).

Dubinin-Radushkevich (DR), por fim, propôs a teoria acerca do enchimento volumétrico de microporos e estendeu a sua abordagem teórica para explicar a heterogeneidade de adsorventes, sendo um modelo satisfatoriamente aplicado para a adsorção de espécies orgânicas em materiais argilosos. Nesse modelo, a energia livre média, E , é capaz de prever se o mecanismo de adsorção envolve troca iônica ou adsorção física. Se $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, espera-se fisissorção. Porém, se $E > 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, o processo adsortivo segue modelo de troca iônica (DABROWSKI, 2001; THIEBAULT *et al.*, 2015).

Nesse contexto, as isotermas de adsorção ajudam a projetar sistemas experimentais, avaliá-los a partir de modelos isotérmicos e descrever os diferentes processos de superfície do adsorvente com adsorbato, o tipo de monocamada ou multicamada e a capacidade de adsorção do adsorvente.

2.7.3. Grandezas termodinâmicas

A espontaneidade de um processo de adsorção pode ser determinada a partir de parâmetros termodinâmicos, como as variações de entalpia (ΔH), de energia livre de Gibbs (ΔG) e de entropia (ΔS), a constante de equilíbrio termodinâmico (K_c) e a energia de ativação (E_a), descritas pelas Equações 2.22 a 2.24 (HILLS JR., 1977). Os processos endotérmicos possuem variação de entalpia positiva ($\Delta H > 0$), enquanto os processos exotérmicos possuem variação negativa ($\Delta H < 0$). Os processos espontâneos possuem variação de energia livre de Gibbs negativa ($\Delta G < 0$), enquanto os não-espontâneos possuem variação positiva ($\Delta G > 0$). Os adsorventes com alta afinidade pelo adsorbato possuem variação de entropia positiva ($\Delta S > 0$), enquanto os de baixa afinidade possuem uma variação negativa ($\Delta S < 0$). De modo geral, a adsorção é um processo exotérmico que gera, em última análise, energia de adsorção (mesmo que para iniciar o processo, um aporte adicional de energia de ativação seja necessário). A reversão do processo de adsorção requer adição de energia, que é representada pela profundidade do poço de potencial (WEBB, 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.23)$$

$$E_a = \Delta H + RT \quad (2.24)$$

Sendo:

K_c a constante de equilíbrio termodinâmico da reação de adsorção (adimensional);

E_a a energia de ativação da adsorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);

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

T a temperatura (K).

Adsorbatos neutros, fracamente carregados ou soluções diluídas de adsorbatos carregados podem ter seu coeficiente de atividade aproximado a 1. Nesse caso, considerando-se concentrações suficientemente baixas, K_c pode ser obtido através da Lei de Henry (Equação 2.25), permitindo o cálculo de ΔG e demais constantes termodinâmicas. O gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ fornece o cálculo de ΔH e ΔS , a partir dos coeficientes angular ($-\frac{\Delta H}{R}$) e linear ($\frac{\Delta S}{R}$) da reta, respectivamente. Calores de adsorção física são da ordem de 2 a 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto os calores de adsorção química, da ordem de 80 a 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LIU, 2009).

$$q_e = K_c C_e \quad (2.25)$$

Sendo:

q_e a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$);

C_e concentração em solução da substância adsorvida no equilíbrio ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

O calor envolvido durante processo de adsorção é medido calorimetricamente a pressão e volume constantes. O calor de adsorção é composto por duas parcelas: (1) O calor de interação das moléculas de adsorbato com a superfície do adsorvente e (2) O calor das interações laterais entre moléculas de adsorbato. Esse segundo calor é pequeno e geralmente negligenciado, de modo que apenas as interações entre adsorbato-adsorvente sejam consideradas para as avaliações tanto de superfícies homogêneas (energeticamente uniformes, cujo calor de adsorção independe da fração de superfície recoberta), quanto das heterogêneas (energeticamente não uniformes, cujo calor de adsorção varia com a fração da área da superfície recoberta) (ERBIL, 2006).

O calor isostérico de sorção (q_s) pode ser obtido diretamente das equações de isotermas e pela teoria termodinâmica de Clausius-Clapeyron, sendo uma função da temperatura e do conteúdo de umidade do material. As Equações 2.26 e 2.27 representam os métodos gráfico e integral de calcular o calor isostérico, respectivamente, a partir da equação de Clausius-Clapeyron, e requerem duas séries de dados, em duas isotermas de temperatura próximas o suficiente uma da outra para que seja possível aplicar o modelo. Não há diferença significativa reportada entre os dois métodos, que são aplicados somente quando a adsorção é termodinamicamente reversível (CHEN, 2006; ERBIL, 2006).

$$q_s = R \frac{d \ln C_e}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2.26)$$

$$\ln C_e = \frac{q_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constante de integração} \quad (2.27)$$

Sendo:

q_s o calor isostérico de adsorção para cobertura de superfície fixa ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);

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

C_e a concentração de adsorbato no equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$);

T a temperatura absoluta na isoterma (K).

2.7.4. Simulação molecular e modelagem matemática

A simulação molecular utiliza modelos matemáticos teóricos para representar as estruturas químicas de moléculas e estabelecer relações quantitativas com suas propriedades físico-químicas. Em uma importante e crescente área de estudos científicos, os descritores moleculares quânticos têm sido amplamente utilizados no estudo de inibidores de corrosão e na química de fármacos e produtos para agricultura. Por fornecerem análises mais aprofundadas de parâmetros químicos, como eletronegatividade e dureza, é possível aplicá-los em sistemas de adsorção e estudar a fundo a remoção de componentes de soluções aquosas, por permitirem explicar características físicas, como estrutura eletrônica e parâmetros de reatividade, a partir de base teórica rigorosa. A Teoria Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) permite calcular de maneira detalhada as propriedades geométricas e prever descritores moleculares quânticos da molécula, incluindo as energias dos orbitais moleculares de maior energia ocupado (HOMO, do inglês *high occupied molecular orbital*), E_{HOMO} , e de menor energia desocupado (LUMO, do inglês *low unoccupied molecular orbital*), E_{LUMO} , bem como a diferença de energia entre eles, ΔE . Com base nesses valores, são determinados o potencial químico (μ), a dureza química global (η) e o índice geral de eletrofilicidade (ω), a partir das Equações 2.28 a 2.31 (SOUZA *et. al*, 2018; ANDRADE *et. al*, 2020).

$$\mu = - \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (2.28)$$

$$\eta = \frac{-E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (2.29)$$

$$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (2.30)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.31)$$

Para a adsorção, essa análise contribui para a obtenção da reatividade química do adsorbato e suas potenciais interações com a matriz adsorvente. Moléculas com baixas diferenças de energia entre os orbitais são geralmente reativas, enquanto moléculas com altas diferenças de energia entre os orbitais possuem maior estabilidade (SOUZA *et. al.*, 2018; ANDRADE *et. al.*, 2020).

2.8. Técnicas e análises para caracterização de materiais adsorventes

Moléculas simples ou macromoléculas são constituídas de átomos e formam uma estrutura tridimensional com distâncias e ângulos de ligações químicas definidos, apresentando determinada simetria, estrutura molecular e propriedades, que podem ser utilizadas para controle de qualidade durante a manufatura, estabelecimento de correlações com propriedades ou obtenção de dados de modificação do material. As técnicas de espectroscopia no infravermelho e difração de raios X são exemplos de caracterização de natureza química, que revelam, respectivamente, os tipos de grupos funcionais presentes na molécula e a estrutura cristalina do material (CANEVALORO, 2005; PAVIA *et al.*, 2012). Por outro lado, muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento e massa molar da molécula. Análises térmicas e de microscopia são exemplos de avaliação de propriedades físicas gerais (CANEVALORO, 2005).

2.8.1. Análises térmicas (TGA e DTA)

A análise térmica possui como um dos principais objetivos avaliar as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, refletindo em mudanças físicas (sublimação, evaporação, absorção, dessorção ou adsorção) ou químicas (mudança nos estados físicos ou degradação) do material (a partir de programas específicos de temperatura e controle de atmosfera). Experimentos de análise térmica podem ser conduzidos isotermicamente (a temperaturas constantes), ou não-isotermicamente (com resfriamento ou aquecimento a taxas constantes) (CANEVALORO, 2005).

A análise termogravimétrica, TGA, é um processo contínuo, o qual envolve a variação de massa do material com a temperatura ou o tempo. As curvas de TGA são afetadas, principalmente, pelas propriedades físicas da amostra (como massa, volume e forma),

atmosfera de análise (inerte ou oxidante) e condições operacionais do equipamento (LUCAS *et al.*, 2001).

Já a análise térmica diferencial, DTA, envolve o monitoramento de eventos endotérmicos e exotérmicos que envolvam troca de calor. As propriedades são, então, medidas pela diferença de temperatura entre a amostra e uma referência termicamente inerte. Os eventos térmicos em DTA podem ser, basicamente, de primeira ou segunda ordem. Transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia (por absorção de energia, endotérmicas, ou liberação de energia, exotérmicas), formando picos. Já transições de segunda ordem apresentam variação de capacidade calorífica (a exemplo da transição vítrea, que altera a linha de base em forma de S) (CANEVALORO, 2005).

2.8.2. Difração de raios X (DRX)

Há três métodos analíticos baseados em raios X: Absorção, Fluorescência e Difração. A técnica de difração utiliza espalhamento coerente da radiação por estruturas organizadas (cristais), que permite estudos da morfologia de materiais e a determinação da estrutura e fração cristalina. Em equipamentos analíticos de difração, a geração de raios X ocorre por bombardeamento de uma fonte com elétrons de alta energia, que, ao incidirem sobre o alvo, provocam a emissão de fótons de radiação com características específicas (de intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo bombardeado (CANEVALORO, 2005). Para o cálculo da distância interplanar basal, segue-se a lei de Bragg e utiliza-se a Equação 2.32, a qual correlaciona o ângulo de difração com a distância entre os planos (característicos e específicos de cada fase cristalina) (ALBERS *et. al.*, 2002).

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (2.32)$$

Sendo:

d a distância interplanar (nm ou Å);

n um número inteiro e adimensional referente à ordem de difração ou reflexão;

λ o comprimento de onda dos raios X incidentes (Å);

θ o ângulo de difração (°).

2.8.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, a qual pode interagir em três processos: absorção, emissão e espalhamento. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações moleculares normais e compreende técnicas de absorção que se baseiam em princípios físicos distintos, o infravermelho e o Raman, mas que propiciam resultados complementares das frequências moleculares vibracionais fundamentais (CANEVALORO, 2005).

Um espectrômetro de infravermelho revela os tipos de grupos funcionais presentes em uma molécula e determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho e os registra graficamente. O gráfico de intensidade de absorção *versus* número de onda (ou comprimento de onda) é chamado de espectro no infravermelho (PAVIA *et al.*, 2012).

2.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os diferentes constituintes presentes em um material interagem com a luz de forma própria, fazendo-se necessário sistemas de microscopia adequados para análise. O tamanho da estrutura a ser analisada, de modo geral, determina o tipo de instrumento. O microscópio óptico analisa escala micrométrica e o microscópio eletrônico, a uma resolução de detalhes menores que 1 nanômetro. O microscópio eletrônico utiliza elétrons para a formação da imagem, sendo o de varredura o mais versátil, com imagens de alta profundidade de foco, tridimensionais e de alta resolução de detalhes. A Tabela 2.12 compara diferentes, e principais, técnicas de microscopia, sendo microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (CANEVALORO, 2005).

Tabela 2.12 – Comparação entre as técnicas de microscopia óptica e eletrônica

Propriedades	OM	MEV	MET
Resolução	200 nm	10 nm	0,2 nm
Ampliação	2 a 2.000	20 a 100.000	200 a 2.000.000
Observação	Interior ou superfície	Superfície	Interior ou superfície
Meio	Ambiente	Alto ou baixo vácuo	Alto vácuo
Preparo de amostra	Fácil	Fácil	Difícil

Fonte: CANEVALORO, 2005

2.8.5. Picnometria a gás hélio

A picnometria a gás hélio é uma técnica para medida de densidade real de materiais. Após preparação da amostra e ativação por degaseificação a elevada temperatura, o material é colocado em um recipiente de volume conhecido e preenchido com gás hélio. Assumindo que o gás não seja adsorvido nem absorvido no processo, o volume de adsorvente, e consequentemente sua densidade real, é calculado a partir do balanço de massa de expansão do gás (KELLER & STAUDT, 2005).

2.8.6. Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica de caracterização útil para materiais porosos e amplamente utilizada para medir o tamanho de poros na faixa de 3,5 nm a 500 μm , fornecendo a distribuição de tamanho de poros, o volume total de poros ou porosidade, a densidade aparente e a área superficial específica do material (PADHY *et al.*, 2007; GIESCHE, 2006). Esse método é, então, útil para a investigação de materiais macroporosos e mesoporosos, mas não microporosos, sendo limitado a raios superiores a 1 nm (KELLER & STAUDT, 2005).

2.8.7. Fisissorção de nitrogênio (BET)

A medida da superfície BET, parâmetro característico de materiais porosos, pode ser obtida após adsorção monocamada de gás nitrogênio a 1 atm e 77,3 K, temperatura de ebulição desse gás, e permite a obtenção da área superficial específica do adsorvente (KELLER & STAUDT, 2005).

2.8.8. Determinação do ponto de carga zero (pH_{ZPC})

O potencial zeta, ou ponto de carga zero, pH_{ZPC} , é uma medida da magnitude das interações eletrostáticas (repulsivas ou atrativas) entre partículas. A análise desse potencial ajuda a entender e determinar propriedades de adsorção, quando partículas de adsorvente se encontram em soluções aquosas ou fase líquida, eletricamente carregadas negativa ou positivamente e cercadas por íons de carga oposta. A medida dessas cargas é essencial para as análises do potencial adsorvente de materiais a partir do seu ponto isoelétrico, pH no qual o

adsorvente possui carga zero e não possui carga para atrair o adsorbato (DAVRANCHE *et al.*, 2003).

2.9. Possíveis destinos para argilas contaminadas: Recuperação e regeneração

Uma vez já utilizadas para processos de adsorção de fármacos, argilas tornam-se materiais contaminados e necessitam de uma disposição correta, que pode ser desde o descarte, segundo Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, até a sua recuperação, reciclagem e/ou regeneração. Segundo resoluções RDC ANVISA nº 306/2004 e CONAMA nº 358/2005, resíduos químicos no estado sólido que apresentem risco potencial à saúde ou ao meio ambiente, que não forem submetidos a processo de reutilização, recuperação ou reciclagem, devem ser submetidos à tratamento ou à disposição final específica. Por se tratar de resíduos perigosos classe I, podem ser dispostos em aterros para resíduos perigosos ou submetidos à reciclagem térmica, comumente chamada de co-processamento (GOVERNO FEDERAL, BR, Lei nº 12.305/10, 2010), no qual o resíduo é queimado e se transforma em energia e matéria-prima para a indústria cimenteira.

Quando utilizada e saturada, a argila pode ser substituída por material novo ou regenerado. O termo regeneração implica em uma dessorção do adsorbato da superfície do material adsorvente. Diferentes técnicas podem ser empregadas, incluindo uso de soluções ácidas, básicas ou tampões, e extração por solventes orgânicos, as quais dependem das características dos materiais utilizados e dos custos envolvidos no processo de reciclagem e reutilização da argila (ALI & GUPTA, 2006; ANDRADE *et al.*, 2018). A regeneração se trata de uma solução ambientalmente mais sustentável, pois reduz a quantidade de material virgem utilizado, além de permitir a reutilização dos resíduos, que, por motivos diversos, nem sempre podem seguir para a rota correta de descarte.

Há estudos reportados em literatura científica de dessorção de prata em argila Verde-lodo (CANTUARIA *et al.*, 2016) e dessorção de propranolol em nanocompósito de ferro, o qual atingiu dessorção máxima de 92% em solução aquosa de HCl (ALI, ALOTHMAN & ALWARTHAN, 2017), e de propranolol em óxido de grafeno, que atingiu dessorção de 67% em metanol (KYZAS *et al.*, 2015). Estudos aprofundados sobre o limite de ciclos de reuso são necessários para também entender a exaustão e a capacidade de argila de passar por ciclos consecutivos de adsorção/dessorção (TAN *et al.*, 2015).

2.10. Principais contribuições científicas e impacto do trabalho

Conforme discorrido anteriormente, é de extrema importância o estudo de contaminantes emergentes e sua remoção efetiva de soluções aquosas. O caso do propranolol, metabolizado pelo fígado e excretado pelo organismo na urina como versões metabólicas pouco alteradas (ASHTON *et al.*, 2004), altamente persistente (RASTOGI *et al.*, 2015), parcialmente removido por processos convencionais de tratamento de água e efluentes (ASHTON *et al.*, 2004) e prejudicial a organismos aquáticos (MASZKOWSKA *et al.*, 2014) está presente em sistemas hídricos de todo o mundo, o que torna o seu estudo de extrema relevância científica em nível global.

Diversas são as tecnologias empregadas no tratamento de águas, esgoto e efluentes, porém, a adsorção se destaca por possuir baixo custo de operação. Nela, argilas são comumente utilizadas como adsorvente, a exemplo da argila Verde-lodo, abundantemente encontrada na Paraíba, Brasil, a qual possui comprovadamente elevada afinidade com propranolol. Trabalhos recentes de estudo desse fármaco com outras matrizes adsorventes foram citados, o que ressalta a sua importância e relevância e exalta a novidade científica do tema. O trabalho de Orta *et al.* (2019), por exemplo, descreve uma cinética altamente favorável (atingindo 96% de remoção em menos de 1 minuto), porém uma capacidade de adsorção no equilíbrio muito baixa, de $8,86 \pm 0,01 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (ou $0,00886 \pm 0,00001 \text{mmol.g}^{-1}$), a uma concentração inicial de fármaco relativamente alta (10mg.L^{-1}), comparada às concentrações ambientais.

Nesse contexto, este trabalho complementa a literatura do propranolol a partir do estudo da sua remoção por argila Verde-lodo, podendo servir de base para estudos futuros que envolvam a adsorção de compostos farmacêuticos por adsorventes alternativos, ou envolvam o entendimento dos mecanismos de adsorção de propranolol em sistemas multicomponentes, sintéticos ou reais. Além disso, ratifica a viabilidade do uso de um adsorvente alternativo ao carvão ativado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse item são apresentados os materiais e metodologias experimentais envolvidos nos estudos de pH, planejamento experimental, cinético, de equilíbrio, modelagem molecular e na caracterização do adsorvente antes e depois do processo de adsorção.

3.1. Ensaio de adsorção: Materiais e metodologia experimental

3.1.1. *Materiais: Adsorvente e adsorbato*

O cloridrato de propranolol com elevado grau de pureza (em massa) foi obtido através de doação da empresa MagisPharma (Campinas/SP, Brasil) e as suas soluções aquosas foram obtidas por diluições em água ultrapura de osmose reversa (*OS20LXE*, Gehaka, Brasil). A argila Verde-lodo foi obtida em sua forma bruta através de doação da empresa Dolomil Industrial LTDA (Boa Vista/PB, Brasil), moída e classificada com peneiras Mesh Tyler (Granutest, Brasil) para obtenção dos diâmetros médios de partículas de 0,855 mm (ALMEIDA NETO, 2011; CANTUARIA *et al.*, 2016; FREITAS, 2016; OLIVEIRA, 2018) e, posteriormente, calcinada em mufla (*Q318M-251*, Quimis) a 500 °C por 24 horas para estabilidade e desidroxilação (ALMEIDA NETO, 2011).

3.1.2. *Metodologia experimental*

3.1.2.1. *Estudo de efeito do pH*

Foram realizados três ensaios comparativos da capacidade adsorptiva da argila em diferentes valores de pH: pH = natural (sem controle, de 4,58), pH = 3 e pH = 6 (de acordo com critério de especiação da molécula de fármaco). Para isso, 1,6 g de argila calcinada na granulometria de 0,855 mm foram adicionados a 800 mL de solução de fármaco (1 mmol/L) em béquer de 1000 mL. A solução foi agitada magneticamente (em equipamento modelo *LGI SCIENTIFIC, LGI-MSH-5*) por 24 h a temperatura ambiente de (23 ± 2) °C, com velocidade suficiente para homogeneização. O pH da solução foi monitorado e controlado continuamente por pHmetro (*Hanna, HI-2221*) nas primeiras 12 h, das 24 h totais de duração dos ensaios. A oscilação de pH foi de $\pm 0,5$. Soluções de NaOH e HCl (a 0,1 mmol.L⁻¹) foram gotejadas para ajuste do pH, quando necessário. Alíquotas de 1 mL foram coletadas periodicamente, diluídas

a proporção 1:10 e filtradas em filtros de teflon com membrana de politetrafluoroetileno hidrofílica para seringas (25 mm, 0,45 μm) (*Macherey-Nagel*). A concentração final foi medida por espectrofotômetro UV-VIS (modelo *Mini 1240, Shimadzu*) no comprimento de onda máximo de absorção, medido a 289 nm. Testes no branco contendo 800 mL de água ultrapura e 1,6 g de argila foram realizados nas mesmas condições, com controle do pH inicial. A quantidade total adsorvida foi calculada pela Equação 2.1, bem como o percentual de remoção pela Equação 2.2, já descritos no item 2.7.

3.1.2.2. Análise de parâmetros experimentais por planejamento experimental

Foi adotada a estratégia de delineamento composto central rotacional (DCCR), para três variáveis independentes: a massa de adsorvente por volume de solução (X_1), a concentração inicial de propranolol em solução (X_2) e velocidade de agitação (X_3). Os níveis -1 e +1 de cada parâmetro foram definidos com base em literatura, nos limites dos equipamentos ou em ensaios anteriores; a massa de adsorvente em seu ponto central foi definida de acordo com estudo de influência do pH; a concentração inicial de propranolol, de acordo com os limites de detecção do espectrofotômetro UV-VIS (*UVmini-1240, Shimadzu*); e a velocidade de agitação, de acordo com os limites do *shaker* (*SI-600R, Jeio Tech*). Para os pontos centrais (nível 0) foram realizadas 3 repetições e para a parte axial, variou-se cada variável individualmente em $-\alpha$ e $+\alpha$ (-1,6818 e +1,6818). O planejamento, descrito na Tabela 3.1, foi útil para determinação das condições ótimas de operação para o estudo cinético.

Tabela 3.1 – Planejamento experimental para determinação das condições base do estudo cinético

Variáveis	Níveis				
	-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
X_1 = Massa de adsorvente por volume de solução [$\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$]	0,032	0,1	0,2	0,3	0,368
X_2 = Concentração inicial de cloridrato de propranolol ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,064	0,2	0,4	0,6	0,736
X_3 = Velocidade de agitação (rpm)	116	150	200	250	284

Os ensaios foram realizados com 50 mL de solução de propranolol em contato com a argila, contidos em *Erlenmeyer* de 125 mL e agitados por 24 horas em *shaker*, a temperatura

constante de 25 °C. Após esse período, foram centrifugados a 4.000 rpm por 10 minutos (*Centurion Scientific*, modelo *Cence L600*), filtrados (filtro *Millipore* com 0,45 µm de diâmetro de membrana) e pequenas alíquotas de solução foram retiradas e analisadas por espectroscopia UV-VIS (no comprimento de onda máximo, de 289 nm). A quantidade total adsorvida de propranolol foi calculada pela Equação 2.1 e o percentual de remoção, pela Equação 2.2, descritos no item 2.7. Com o auxílio de programa computacional (*Minitab® 19 Analytical Software* e *Excel Microsoft Office 365*), os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para identificação dos fatores para a cinética.

Como o pH não se mostrou um fator significativo para o processo de adsorção do sistema de cloridrato de propranolol e argila Verde-lodo calcinada, o pH das soluções, para o planejamento experimental, não foi monitorado ou controlado, mas sim mantido natural.

3.1.2.3. *Estudo cinético de remoção em banho finito*

Após a determinação dos melhores fatores experimentais, definidos no item 3.1.2.2, três novos ensaios foram realizados, seguindo os procedimentos experimentais desse mesmo item, com quantidade de argila fixa de 0,032 [g/(50 mL)], agitação do *shaker* a 200 rpm e frascos *Erlenmeyer* de 125 mL contendo 50 mL de solução de fármaco nas concentrações iniciais de 0,184, 0,368 e 0,736 mmol.L⁻¹. Como o pH não se mostrou um fator significativo para o processo de adsorção, o pH das soluções, no estudo cinético, não foi monitorado ou controlado, mas sim mantido natural.

Alíquotas de 1 mL foram coletadas periodicamente, em tempos que variaram de 1 minuto a 20 horas. Os líquidos sobrenadantes foram filtrados (filtro *Millipore*, 0,45 µm de diâmetro de membrana) e pequenas alíquotas de solução foram retiradas e analisadas por espectroscopia UV-VIS (no comprimento de onda máximo, de 289 nm). A quantidade total adsorvida de propranolol foi calculada pela Equação 2.1, e o percentual de remoção pela Equação 2.2, descritos no item 2.7.

Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, difusão intrapartícula, resistência à transferência de massa em filme externo e de Boyd foram utilizados para ajuste aos resultados, que foram analisados por programas estatísticos (*Minitab® 19 Analytical Software*, *OriginPro 8* da *Origin Lab*, *Maple 17* e *Excel Microsoft Office 365*) para a determinação do tempo de equilíbrio, bem como da avaliação do mecanismo de transferência de massa.

O programa *Minitab® 19 Analytical Software* foi utilizado para ajuste dos modelos de Boyd (linear) e difusão intrapartícula (linear para cada uma das três regiões definidas), o programa *OriginPro 8*, para ajuste dos modelos de pseudoprimeira (não-linear, categoria exponencial, função *BoxLucas1*) e pseudossegunda (não-linear, categoria *Hyperbola*, função *RectHyperbola*) ordens e o programa *Maple 17*, para cálculo da capacidade adsortiva pelo modelo de resistência à transferência de massa em filme externo (a qual foi posteriormente ajustada aos dados experimentais através do programa *OriginPro 8*). O Excel *Microsoft Office 365* foi utilizado para suporte e gerenciamento dos dados, bem como para cálculo do coeficiente de determinação (R^2), do Desvio Médio Relativo (DMR) e do critério de Akaike corrigido (AICc).

3.1.2.4. Estudo das isotermas de equilíbrio

Isotermas de equilíbrio foram obtidas em três diferentes temperaturas, de 20, 30 e 40 °C. Foram realizadas em *shaker*, com agitação de 200 rpm, quantidade de argila fixa de 0,032 [g/(50 mL)], em frascos *Erlenmeyer* de 125 mL contendo 50 mL de solução de fármaco em concentrações que variaram de 0,05 a 3,00 mmol.L⁻¹, durante 24 h (tempo acima do necessário para garantir o equilíbrio termodinâmico, segundo item 3.1.2.3). Como o pH não se mostrou um fator significativo para o processo de adsorção, o pH das soluções, para o estudo das isotermas de equilíbrio, não foi monitorado ou controlado, mas sim mantido natural.

Os líquidos sobrenadantes foram filtrados (em filtro *Millipore*, 0,45 µm de diâmetro de membrana) e pequenas alíquotas de solução foram retiradas e analisadas por espectroscopia UV-VIS (no comprimento de onda máximo, de 289 nm). A quantidade total adsorvida de propranolol foi calculada pela Equação 2.1 e o percentual de remoção, pela Equação 2.2, descritos no item 2.7.

Os resultados foram analisados por programas estatísticos (*OriginPro 8* e Excel *Microsoft Office 365*) e ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Grandezas termodinâmicas e calor isostérico foram avaliados através das Equações 2.22 a 2.27, detalhadas no item 2.7.3.

O programa *OriginPro 8* foi utilizado para ajuste dos modelos de Langmuir (não-linear, categoria *Hyperbola*, função *RectHyperbola*) e de Freundlich (não-linear, categoria *Origin Basic Functions*, função *Allometric1*). O programa Excel *Microsoft Office 365* foi utilizado para cálculo do potencial de Polanyi e da capacidade adsortiva do modelo de Dubinin-Radushkevich, para as três temperaturas analisadas, e o programa *OriginPro 8*, para cálculo

dos parâmetros desse modelo (X_m e K_{DR}), a partir da curva de q_e versus o quadrado do potencial de Polanyi (não linear, categoria *Exponential*, função *Exp2PMod1*). O Excel *Microsoft Office 365* foi utilizado também para suporte e gerenciamento dos dados, bem como para cálculo do coeficiente de determinação (R^2), do Desvio Médio Relativo (DMR) e do critério de Akaike corrigido (AICc).

3.1.2.5. *Simulação molecular e modelagem matemática*

A estrutura molecular tridimensional (3-D) do propranolol foi obtida através do *software* Avogadro. A geometria de mínima energia e os descritores químicos quânticos foram analisados através de cálculos de DFT no programa *Gaussian 09* usando o nível de teoria B3LYP (Becke, 3 parâmetros, *Lee-Yang-Parr*), extensivamente aplicado a moléculas de tamanho intermediário, com resultados satisfatórios e em tempos razoavelmente curtos (ANDRADE *et. al*, 2020), e a variação padrão 6-31G(d) foi aplicada ao conjunto de dados para as energias moleculares mais baixas.

A partir dessa teoria, foram realizados cálculos para detalhar as propriedades geométricas e calcular os descritores moleculares quânticos do propranolol, incluindo as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e a diferença de energia entre eles. Com base nesses valores, foram determinados o potencial químicos (μ), dureza química global (η) e índice geral de eletrofilicidade (ω), através das Equações 2.28 a 2.31, detalhadas no item 2.7.4.

3.2. *Ensaio de caracterização: Finalidade e condições operacionais*

A Tabela 3.2 descreve e resume as técnicas utilizadas para caracterização da argila Verde-lodo calcinada, antes e após processo de adsorção do fármaco cloridrato de propranolol. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) e no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), ambos pertencentes à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Em todos os casos, as amostras de argila foram secas em estufa a vácuo para completa remoção de umidade do material (45 °C para a argila pós processo adsortivo – ou seja, contaminada – e 60 °C para a argila pré processo adsortivo).

Tabela 3.2 – Descrição das análises de caracterização, finalidade e condições operacionais

Análise	Finalidade de avaliação	Condições Operacionais
Análises térmicas (TGA e DTA)	Efeito da temperatura sobre a degradação e estabilidade térmica do material	<i>DTG-60</i> , marca <i>Shimadzu</i> . Aquecimento de T_{amb} a 1.000 °C, a 20 °C.min ⁻¹ , fluxo N ₂ a 50 mL.min ⁻¹ .
Difração de raios X (DRX)	Estrutura cristalina	<i>X'Pert-MPD</i> , marca <i>Philips</i> . Diâmetro de partícula inferior a 0,074 mm, compactadas em suporte. Faixa de varredura 5° a 90°, passo de 0,02°, velocidade 0,02°/s, voltagem 40 kV, corrente 40 mA e comprimento de onda da radiação K α Cu de 1,54056 Å.
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	Grupos funcionais	<i>Nicolet 6700</i> , marca <i>Thermo Scientific</i> . Pastilhas de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹ , por método de refletância difusa.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Morfologia da superfície (ETD) e análise de composição (EDS)	<i>LEO 440i</i> , marca <i>LEO</i> . Metalização das amostras com ouro, porta-amostras com fita de carbono.
Picnometria a gás hélio	Densidade real	<i>AccuPyc II 1340</i> , marca <i>Micromeritics</i> .
Porosimetria de mercúrio	Densidade aparente/Distribuição de tamanho de poros	<i>AutoPore IV</i> , marca <i>Micromeritics</i> . Variação de pressão: 0,5 a 52000 psia.
Fisissorção de nitrogênio (BET)	Área superficial específica	<i>NOVA 1200e</i> , marca <i>Quantachrome Inst.</i> Amostras tratadas termicamente a vácuo a 300 °C por 3 h (para completa eliminação de água e condensados). Temperatura de ebulição do N ₂ líquido e com pressão relativa (P/P_0) variando entre 0,10 e 0,99.

3.2.1. Análises térmicas (TGA e DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com a utilização do equipamento *DTG-60*, marca *SHIMADZU*, do LEA/LEPA/FEQ/Unicamp. As análises foram realizadas em atmosfera inerte (nitrogênio, N_2 , com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), de temperatura ambiente, T_{amb} , até $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Essas análises possuem como finalidade avaliar o efeito da temperatura sobre a degradação e estabilidade térmica do material.

3.2.2. Difração de raios X (DRX)

Realizada com o equipamento *X'PERT-MPD*, da marca *Phillips*, do LRAC/FEQ/Unicamp, considerando compactação em suporte específico e diâmetro de partícula inferior a $0,074 \text{ nm}$. A análise tem como finalidade avaliar a estrutura cristalina do material, característica de cada fase. Condições de análise: Faixa de varredura de 5° a 90° , passo de $0,02^\circ$, velocidade $0,02^\circ/\text{s}$, voltagem 40 kV , corrente de 40 mA e comprimento de onda da radiação $K\alpha\text{Cu}$ de $1,54056 \text{ \AA}$. A distância interplanar basal foi calculada pela Equação 2.31, descrita no item 2.8.2.

3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Realizada com o equipamento *Nicolet 6700*, da marca *Thermo Scientific*, do LRAC/FEQ/Unicamp. As amostras foram analisadas sob pastilhas de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4.000 e 400 cm^{-1} pelo método de refletância difusa. A análise possui como finalidade avaliar os grupos funcionais presentes na amostra.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Realizada com equipamento *LEO 440i*, marca *LEO*, do LRAC/FEQ/Unicamp. As amostras foram metalizadas com ouro e fixadas no porta-amostras com fita de carbono. A análise tem como finalidade avaliar a morfologia da superfície (através de detector ETD) e da análise de composição (através de detector EDS).

3.2.5. *Picnometria a gás hélio*

Realizada com o equipamento *AccuPyc II 1340*, da marca *Micromeritics*, que se encontra no LEA/LEPA/FEQ/Unicamp. A análise tem como finalidade determinar a densidade real do material.

3.2.6. *Porosimetria de mercúrio*

Realizada com o equipamento *AutoPore IV*, da marca *Micromeritics*, do LEA/LEPA/FEQ/Unicamp, com variação de pressão de 0,5 a 52.000 psia. A análise possui como finalidade a determinação da densidade aparente do material e a distribuição de tamanho de poros.

3.2.7. *Fisissorção de nitrogênio (BET)*

Realizada com equipamento *NOVA 1200e*, da marca *Quantachrome Inst.*, e pertencente ao LEA/LEPA/FEQ/Unicamp. As amostras foram tratadas termicamente e a vácuo a 300 °C por 3 h antes da análise para a completa eliminação de água e condensados. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas considerando-se partículas de tamanho médio de 0,855 mm, na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido e com pressão relativa (P/P_0) variando entre 0,10 e 0,99. A análise possui como finalidade determinar a área superficial específica do material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse item são apresentados todos os resultados obtidos nos estudos de pH, planejamento experimental, cinético, de equilíbrio, modelagem molecular e caracterização do adsorvente antes e depois do processo de adsorção.

4.1. *Estudo de efeito do pH*

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , os valores de capacidade de adsorção e o percentual de remoção após 24 horas, q_{24} e $\%Rem_{24}$, respectivamente, nas três condições analisadas: pH = natural (sem controle, 4,58), pH = 3 e pH = 6.

Tabela 4.1 – Concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , capacidade de adsorção e percentual total de adsorção após 24 horas, q_{24} e $\%Rem_{24}$, respectivamente, nas três condições de pH analisadas

C_0 nominal (mmol.L ⁻¹)	C_0 real (mmol.L ⁻¹)	pH da solução	q_{24} (mmol.g ⁻¹)	$\%Rem_{24}$
1,000	0,995	3,00	0,24694	49,64 %
1,000	1,000	Natural (4,58)	0,30249	60,50 %
1,000	1,025	6,00	0,32258	62,97 %

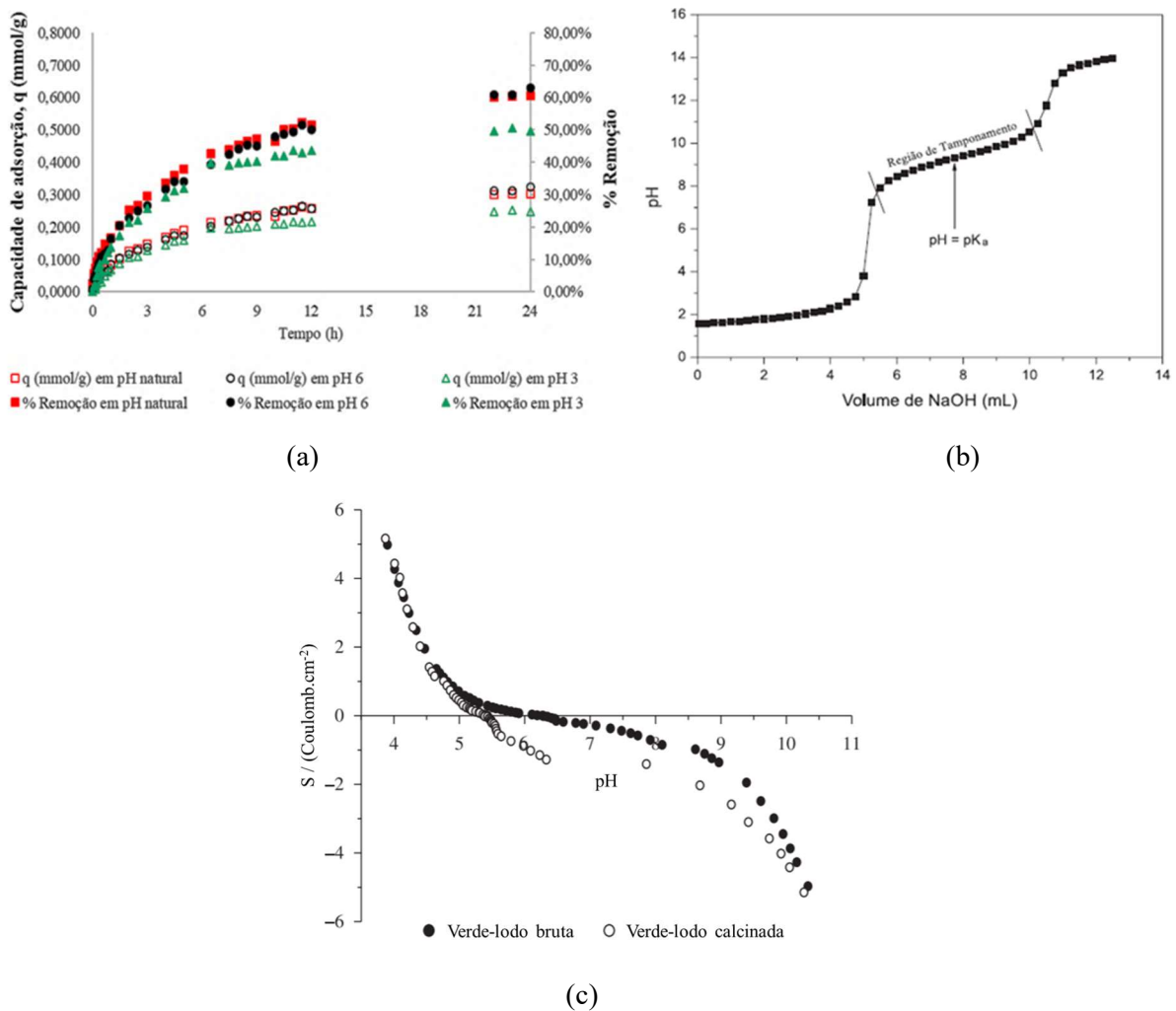
Fonte: Autora, 2020

A Figura 4.1a apresenta os gráficos comparativos de capacidade de adsorção e percentual de remoção durante 24 horas, nas três condições analisadas. Observam-se resultados similares para a quantidade de propranolol adsorvida em pH natural e pH 6. Porém, valores consideravelmente menores foram encontrados para pH 3. Já a Figura 4.1b apresenta a titulação potenciométrica do ácido conjugado (ácido de Brønsted-Lowry) do propranolol em função do pH.

O potencial zeta da argila Verde-lodo calcinada é de 5,4 (abaixo de seu potencial de 6,1, quando em sua forma bruta), o que indica que próximo desse pH sua superfície possui carga nula ou ligeiramente negativa, sendo favorável à adsorção de espécies carregadas positivamente. A curva de determinação de potencial zeta por titulação potenciométrica dessa argila é apresentada na Figura 4.1c (ALMEIDA NETO *et al.*, 2012). Para os valores de pH analisados, o propranolol está predominantemente carregado positivamente, pois está abaixo do seu pK_a (esse fármaco atua como uma base fraca e em $pH = pK_a - 4$ está em potencial de

ionização de 99,99%) (GONSALVES *et al.*, 2013; CAIRNS, 2008). Já em valores de pH muito baixos, pode ocorrer a competição entre o fármaco com íons H^+ em solução, o que justifica menores adsorções em pH 3.

Figura 4.1 – (a) Percentagem de remoção de propranolol em pH natural (■), pH 6 (●), pH 3 (▲) e capacidade de adsorção em pH natural (□), pH 6 (○) e pH 3 (Δ) (Fonte: Autora), (b) Titulação potenciométrica do ácido conjugado do propranolol (GONSALVES *et al.*, 2013) e (c) Curva de determinação de potencial zeta por titulação potenciométrica da argila Verde-lodo calcinada (adaptado de ALMEIDA NETO *et al.*, 2012)



Os resultados indicam que pH natural pode ser utilizado no processo de adsorção, o que é altamente favorável em estações de tratamento, já que o fármaco pode ser comumente encontrado em águas em sua forma natural e não há necessidade de custos adicionais para ajuste de pH. Nos experimentos subsequentes, o pH das soluções não foi monitorado ou controlado, mas sim mantido natural.

4.2. Análise de parâmetros experimentais por planejamento experimental

A Tabela 4.2 apresenta a matriz do planejamento experimental e os resultados obtidos. Foi realizado experimento por delineamento composto central de três fatores, uma réplica por fator e três repetições do ponto central, somando 17 experimentos. O objetivo do experimento foi avaliar a influência e definir quais valores (níveis) dos três fatores que produzem a maior resposta possível para a capacidade adsorptiva da argila (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Tabela 4.2 – Matriz de planejamento experimental DCCR (Delineamento Composto Central) e resultados de percentual total de adsorção, % Rem_{24} , e capacidade adsorptiva, q_{24} , nas 24 horas totais de experimento

Códigos				Valores reais das variáveis			Resultados	
Ensaio	x_1	x_2	x_3	X_1 [g.(50 mL) ⁻¹]	X_2 (mmol.L ⁻¹)	X_3 (rpm)	% Rem_{24} (%)	q_{24} (mmol.g ⁻¹)
1	-1	-1	-1	0,1	0,2	150	97,82%	0,10776
2	1	-1	-1	0,3	0,2	150	97,74%	0,03588
3	-1	1	-1	0,1	0,6	150	85,53%	0,26003
4	1	1	-1	0,3	0,6	150	98,99%	0,10072
5	-1	-1	1	0,1	0,2	250	97,59%	0,10676
6	1	-1	1	0,3	0,2	250	95,89%	0,03521
7	-1	1	1	0,1	0,6	250	88,10%	0,26864
8	1	1	1	0,3	0,6	250	98,91%	0,10063
9	0	0	-1,68	0,2	0,4	116	99,02%	0,10754
10	0	0	1,68	0,2	0,4	284	98,74%	0,10751
11	0	-1,68	0	0,2	0,064	200	97,10%	0,01584
12	0	1,68	0	0,2	0,736	200	96,54%	0,18240
13	-1,68	0	0	0,032	0,4	200	51,74%	0,34686
14	1,68	0	0	0,368	0,4	200	99,41%	0,05879
15	0	0	0	0,2	0,4	200	98,94%	0,10746
16	0	0	0	0,2	0,4	200	98,86%	0,10759
17	0	0	0	0,2	0,4	200	99,02%	0,10770

Fonte: Autora, 2020

Na Tabela 4.2, x_1 , x_2 e x_3 representam o primeiro, o segundo e o terceiro fator codificados, respectivamente, e X_1 , X_2 e X_3 representam a massa de adsorvente por volume de

solução [$\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$], a concentração inicial de propranolol ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a velocidade de agitação do sistema no *shaker* (rpm), respectivamente, em seus valores reais observados experimentalmente. Os valores de capacidade de adsorção e percentual de remoção após as 24 horas de ensaio são q_{24} e $\%Rem_{24}$, respectivamente. As variáveis $+\alpha$ e $-\alpha$ foram consideradas 1,6818. Conduziram-se os experimentos de maneira aleatória aos dados dispostos na tabela, a fim de minimizar possíveis erros sistemáticos (ou distorção estatística nos resultados) e fazer com que a amostragem fosse uma representação realista e não-tendenciosa da população (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A análise dos resultados foi realizada através do *software Minitab®19 Analytical*, no qual todos os resultados foram inseridos a fim de avaliar a interação entre os fatores e a variância dos dados. A Tabela 4.3 apresenta a interação entre os fatores, considerando intervalo de confiança de 95% igual a 2,228 (10 graus de liberdade), com capacidade adsorptiva como resposta. Os efeitos significativos são aqueles com p-valor $< 0,05$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

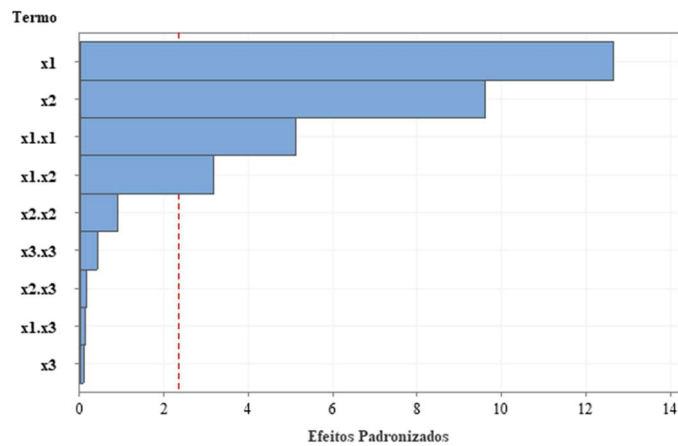
Tabela 4.3 – Interação e efeitos dos coeficientes codificados

Efeito Codificado	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	t de student	p-valor
Constante	0,10830	0,01180	9,20	0,000
x_1	-0,06994	0,00553	-12,66	0,000
x_2	0,05305	0,00553	9,60	0,000
x_3	0,00050	0,00553	0,09	0,931
$x_1 \cdot x_1$	0,03117	0,00608	5,12	0,001
$x_2 \cdot x_2$	-0,00550	0,00608	-0,90	0,396
$x_3 \cdot x_3$	-0,00253	0,00608	-0,42	0,690
$x_1 \cdot x_2$	-0,02299	0,00722	-3,18	0,015
$x_1 \cdot x_3$	-0,00105	0,00722	-0,14	0,889
$x_2 \cdot x_3$	0,00127	0,00722	0,18	0,865

Fonte: Autora, 2020

Conforme observado na Tabela 4.3, os efeitos significativos são x_1 , x_2 , $x_1 \cdot x_1$ e $x_1 \cdot x_2$, pois possuem o p-valor menor do que 0,05. A significância dos efeitos padronizados pode ser melhor visualizada pelo gráfico de Pareto da Figura 4.2.

Figura 4.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados



Fonte: Autora, 2020

A velocidade de agitação do sistema não apresentou influência significativa na capacidade adsorptiva de propranolol pela argila, nos diferentes valores avaliados (intervalo de 116 a 284 rpm), o que pode significar que todas essas velocidades de agitação do *shaker* foram suficientes para a homogeneização do sistema e garantia de contato efetivo entre adsorvente e adsorbato, bem como minimização dos possíveis efeitos de transferência de massa, proporcionando uma remoção efetiva do fármaco em toda a faixa de velocidade de agitação avaliada.

Para obtenção do modelo matemático e análise de variância (ANOVA), foram descartados os efeitos que não são significativos ($p > 0,05$). Sendo assim, considerou-se somente x_1 , x_2 , $x_1 \cdot x_1$ e $x_1 \cdot x_2$ para ajuste aos dados, que estão acima da linha vermelha tracejada do gráfico de Pareto. Os modelos matemáticos (equações de regressão) obtidos a partir das variáveis codificadas e não-codificadas (originais) para cálculo da capacidade adsorptiva, q_{24} , são apresentadas nas Equações 4.1 e 4.2, respectivamente, sendo obtidas através do *software* estatístico descrito anteriormente.

$$q_{24} = 0,1083 - 0,06994x_1 + 0,05305x_2 + 0,03117x_1^2 - 0,02299x_1x_2 \quad (4.1)$$

$$q_{24} = 0,112 - 1,445X_1 + 0,580X_2 + 3,117X_1^2 - 1,149X_1X_2 \quad (4.2)$$

A Tabela 4.4 descreve a análise de variância (ANOVA) para o modelo descrito.

Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo descrito

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio
x_1	1	0,066812	0,066812
x_2	1	0,038439	0,038439
$x_1 \cdot x_1$	1	0,01095	0,01095
$x_1 \cdot x_2$	1	0,004227	0,004227
Regressão	4	0,120428	0,030107
Resíduos	7	0,002919	0,000417
Falta de Ajuste	5	0,002919	0,000584
Erro Puro	2	0,000000	0,000000
Total	11	0,123347	

Fonte: Autora, 2020

A soma dos quadrados (ou soma quadrática) e o quadrado médio (ou média quadrática) da regressão e resíduos foram calculados a partir das Equações 4.3 a 4.9, considerando-se somente os efeitos significativos. O percentual de variação (R^2) é calculado a partir da Equação 4.7. O teste F é realizado a partir das Equações 4.8 e 4.9 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$SQ_{regressão} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (4.3)$$

$$SQ_{resíduos} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (4.4)$$

$$MQ_{regressão} = \frac{SQ_{regressão}}{n^\circ \text{ de graus de liberdade da regressão}} \quad (4.5)$$

$$MQ_{resíduos} = \frac{SQ_{resíduos}}{n^\circ \text{ de graus de liberdade dos resíduos}} \quad (4.6)$$

$$R^2 = \frac{SQ_{regressão}}{SQ_T} \quad (4.7)$$

$$F_{\frac{regressão}{resíduos}} = \frac{MQ_{regressão}}{MQ_{resíduos}} \quad (4.8)$$

$$F_{\frac{falta \ de \ ajuste}{erro \ puro}} = \frac{MQ_{falta \ de \ ajuste}}{MQ_{erro \ puro}} \quad (4.9)$$

Sendo:

n_i o número de repetições (observações experimentais) para o nível i ;

m o número de níveis distintos da variável independente;

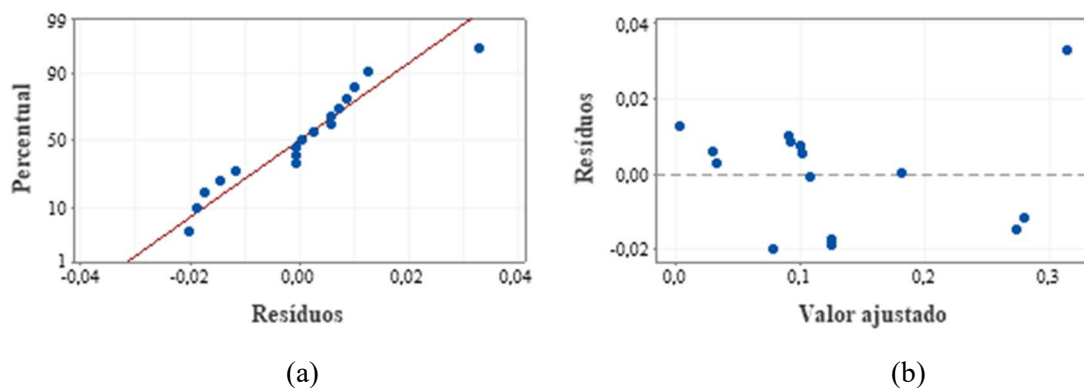
y_i e y_{ij} os valores observados;

\hat{y}_i o valor estimado pelo modelo;
 \bar{y}_i a média dos valores observados;
 $SQ_{regressão}$ a soma quadrática para a regressão;
 $SQ_{resíduos}$ a soma quadrática para os resíduos;
 $MQ_{regressão}$ a média quadrática para a regressão;
 $MQ_{resíduos}$ a média quadrática para os resíduos;
 SQ_T a média quadrática total;
 $MQ_{falta\ de\ ajuste}$ a média quadrática para a falta de ajuste;
 $MQ_{erro\ puro}$ a média quadrática para o erro puro.

A fim de verificar se o modelo matemático é estatisticamente significativo, faz-se a análise de variação (ANOVA), no qual é possível avaliar o seu percentual de variação e realizar o teste F (quando os resíduos seguirem uma distribuição normal). O percentual de variação R^2 , representado pela razão entre a soma quadrática da regressão e do total, é, nesse caso, de 0,9770, o que significa que 97,70 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001), fazendo do modelo, um modelo satisfatório.

A Figura 4.3 representa os gráficos de resíduos: A Figura 4.3a, o gráfico de probabilidade para os resíduos e a Figura 4.3b, o gráfico de comportamento da variância dos resíduos em relação aos valores ajustados. Como o gráfico de probabilidade para os resíduos apresenta distribuição normal, foi possível realizar-se o teste F.

Figura 4.3 – (a) Gráfico de probabilidade para os resíduos e (b) Gráfico de comportamento da variância dos resíduos em relação aos valores ajustados



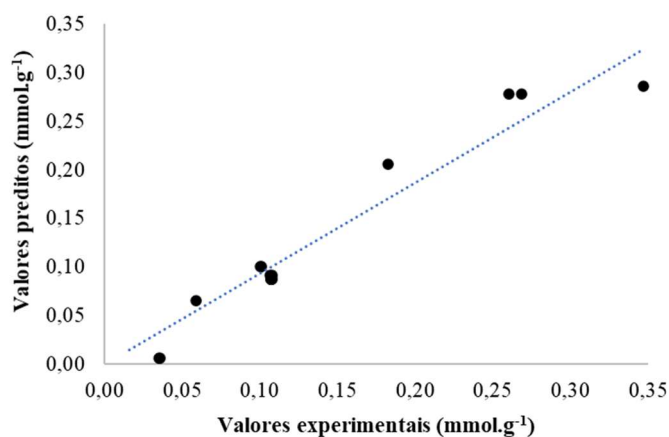
Fonte: Autora, 2020

A divisão do termo da soma quadrática da regressão pelo soma quadrática para os resíduos, dados na Tabela 4.4 por 0,120428 e 0,002919 respectivamente, fornece $F_{regressão/resíduos} = 41,26$. O valor de $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$ não pôde ser calculado, pois a média quadrática do erro puro é igual a zero, não sendo matematicamente possível a realização de divisão por zero. O valor para $F_{regressão/resíduos}$ tabelado é de $F_{4,7} = 4,12$, considerando um intervalo de confiança de 95% e os números de graus de liberdade, g.l., dessas grandezas (g.l. para regressão = 4; g.l. para resíduos = 7) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Como o valor calculado é superior em 10 vezes o valor tabelado, pode-se concluir que o modelo representa de maneira satisfatória os dados gerados, no intervalo e variáveis considerados. Já o teste $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$, porém, não foi suficiente para validar ou descartar o modelo.

Além da análise do percentual e dos valores de teste F, é possível avaliar também o gráfico de comportamento da variância dos resíduos em relação aos valores ajustados, o qual, para que o modelo seja satisfatório, deve se apresentar de modo aleatório (não ordenado e não padronizado). Conforme observado na Figura 4.3b, os pontos são distribuídos de modo aleatório e não seguem um padrão aparente observável (acima ou abaixo do eixo no ponto 0). Sendo assim, afirma-se que esse modelo satisfaz de maneira positiva os pressupostos para a análise.

Por fim, é possível comparar valores preditos, a partir da Equação 4.2 para variáveis não-codificadas, e valores obtidos experimentalmente. O gráfico da Figura 4.4 compara esses valores, com função de reta para os pontos $y=0,9344x$. Nota-se uma equação muito próxima da linearidade, o que demonstra semelhança entre os valores preditos e aqueles obtidos experimentalmente. Sendo assim, conclui-se, novamente, que o modelo descreve de maneira satisfatória os dados.

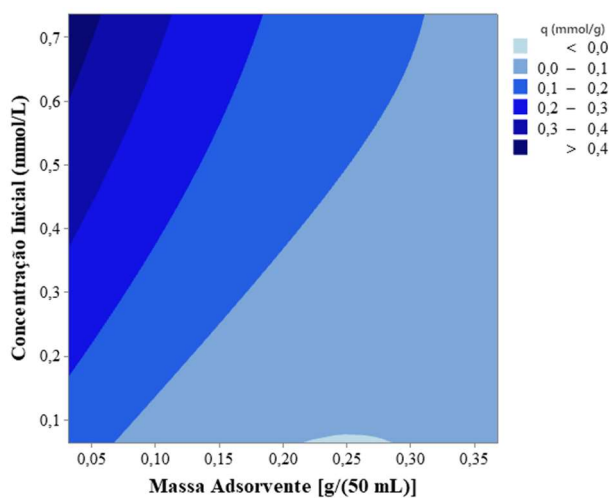
Figura 4.4 – Gráfico de valores preditos *versus* valores obtidos experimentalmente



Fonte: Autora, 2020

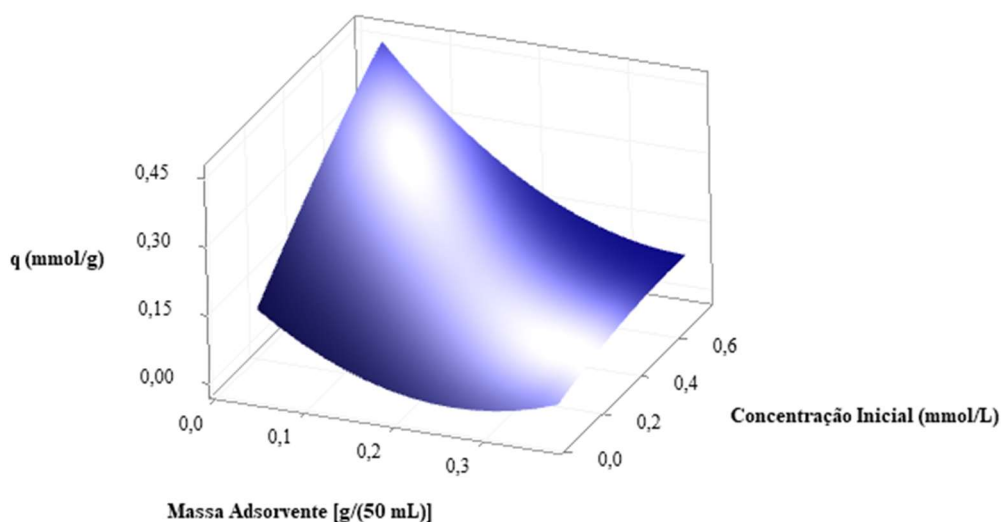
A partir da análise de variância (ANOVA), percentual de variação, realização do teste F, comparação do gráfico de comportamento da variância para os resíduos com relação aos valores ajustados e do gráfico de valores preditos *versus* valores experimentais, demonstrou-se um ajuste satisfatório do modelo aos dados experimentais. Sendo assim, o modelo é válido para esse estudo e pode ser utilizado para predição dos parâmetros otimizados para a análise cinética. A Figura 4.5 representa a superfície de contorno e a Figura 4.6, a superfície de resposta para as duas variáveis consideradas significativas (com velocidade de agitação mantida fixa no ponto central).

Figura 4.5 – Gráfico de superfície de contorno



Fonte: Autora, 2020

Figura 4.6 – Gráfico de superfície de resposta



Fonte: Autora, 2020

A partir desses gráficos, é possível concluir que as maiores capacidades adsorptivas foram obtidas para a maior concentração do fármaco e a menor quantidade de argila adicionada, obtendo-se como otimização o ponto $+\alpha$ da concentração inicial de fármaco, de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$, e o ponto $-\alpha$ da quantidade de argila, de $0,032 \text{ [g/(50 mL)]}$, isso porque quanto menor a quantidade de argila, menor a quantidade de sítios ociosos. A velocidade de agitação não apresentou uma interferência significativa nos resultados, por isso foi considerada em seu ponto central (de 200 rpm) para os experimentos subsequentes.

4.3. Estudo cinético de remoção em banho finito

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados no equipamento *shaker*, sem controle de pH (pH natural), agitação de 200 rpm, quantidade de argila adicionada de $0,032 \text{ [g/(50 mL)]}$ e concentrações iniciais de propranolol de $0,184$, $0,368$ e $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$. A maior concentração ($0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$) foi a definida como o limite superior pelo planejamento experimental capaz de proporcionar valores otimizados de capacidade adsorptiva e as demais concentrações ($0,184$ e $0,368 \text{ mmol.L}^{-1}$) foram selecionadas proporcionalmente abaixo desse valor.

4.3.1. Resultados dos ensaios cinéticos de remoção em banho finito

A Tabela 4.5 apresenta as concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , os valores de capacidade de adsorção e percentual de remoção após equilíbrio, respectivamente q_e e $\%Rem_e$, bem como a concentração de adsorbato no equilíbrio, C_e , nas três concentrações avaliadas: 0,184, 0,368 e 0,736 mmol.L⁻¹.

Tabela 4.5 – Concentrações iniciais de adsorbato, C_0 , capacidade de adsorção e percentual total de adsorção após equilíbrio, q_e e $\%Rem_e$, respectivamente, nas três concentrações analisadas

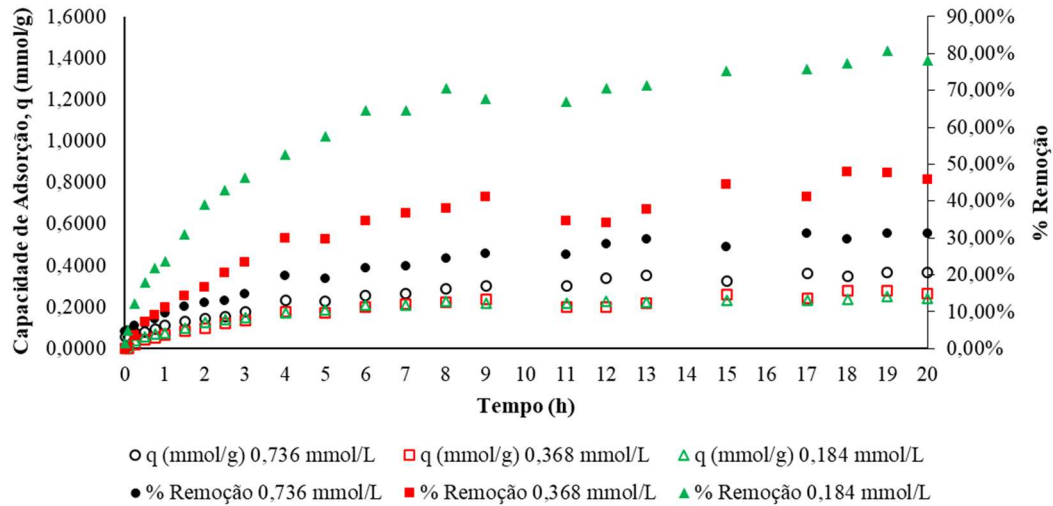
C_0 nominal (mmol.L ⁻¹)	C_0 real (mmol.L ⁻¹)	q_e (mmol.g ⁻¹)	$\%Rem_e$	C_e (mmol.L ⁻¹)
0,184	0,206	0,2428	78,23	0,044
0,368	0,381	0,2664	45,71	0,207
0,736	0,765	0,3664	31,30	0,512

Fonte: Autora, 2020

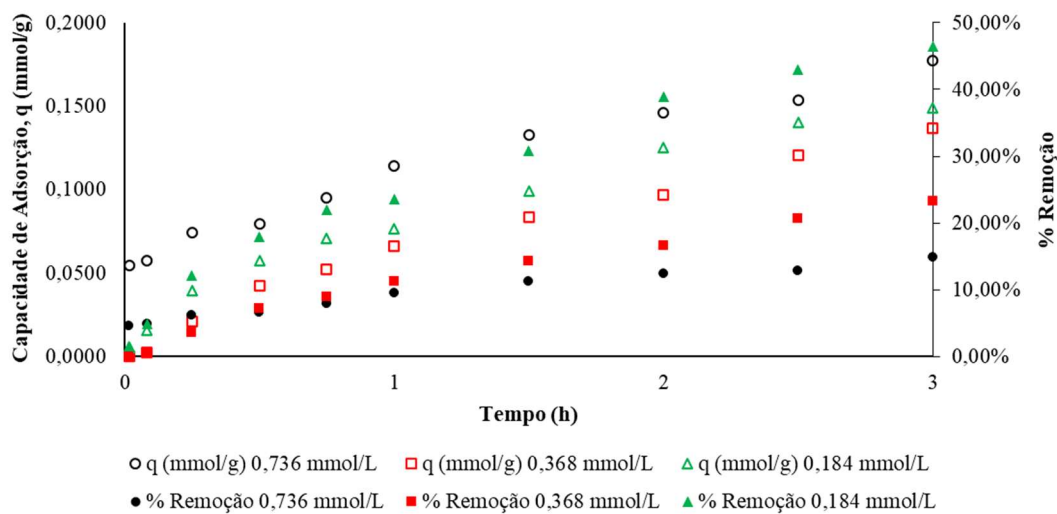
A partir da Tabela 4.5, observa-se uma capacidade de adsorção maior quanto maior for a concentração inicial do fármaco em solução. A capacidade adsortiva máxima de 0,3664 mmol.g⁻¹ foi observada para a concentração de 0,736 mmol.L⁻¹. A capacidade de adsorção seguiu a ordem (decrecente) de 0,736 mmol.L⁻¹ > 0,368 mmol.L⁻¹ > 0,184 mmol.L⁻¹. Já para o percentual de remoção, o mesmo foi maior quanto menor a concentração inicial do fármaco, seguindo a ordem (decrecente) de 0,184 mmol.L⁻¹ > 0,368 mmol.L⁻¹ > 0,736 mmol.L⁻¹.

A Figura 4.7a apresenta o gráfico comparativo de capacidade de adsorção e percentual de remoção durante o tempo total, t , de 20 horas, para as três concentrações analisadas. Os valores de q_e e $\%Rem_e$ foram obtidos para o ponto das 20 horas (considerado como ponto final). Para melhor avaliação do tempo de equilíbrio, construiu-se um gráfico truncado até $t = 3$ horas para melhor análise da parte inicial das curvas cinéticas. A Figura 4.7b apresenta o gráfico comparativo de capacidade de adsorção e percentual de remoção nas 3 primeiras horas de experimento.

Figura 4.7 – Gráfico comparativo de percentagem de remoção de propranolol com concentração inicial de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$ (●), $0,368 \text{ mmol.L}^{-1}$ (■), $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$ (▲) e capacidade de adsorção com concentração inicial de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$ (○), $0,368 \text{ mmol.L}^{-1}$ (□) e $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$ (△) (a) nas 20 horas totais de experimento e (b) até $t = 3$ horas



(a)



(b)

Fonte: Autora, 2020

Observando-se as Figuras 4.7a e 4.7b, conclui-se que as cinéticas são favoráveis. Após 3 horas, a capacidade de adsorção da argila está próxima ou em cerca de metade da sua capacidade máxima, o que indica que nas horas iniciais do experimento ocorre uma adsorção rápida, conforme maior inclinação da curva. A partir de 9 horas, atingem-se valores próximos da concentração de equilíbrio (e próximos ou acima de 90% da sua capacidade máxima). As capacidades de adsorção variaram pouco após este período e foram máximas em torno de 15 horas. O tempo de equilíbrio foi considerado, de maneira geral, de 9 horas.

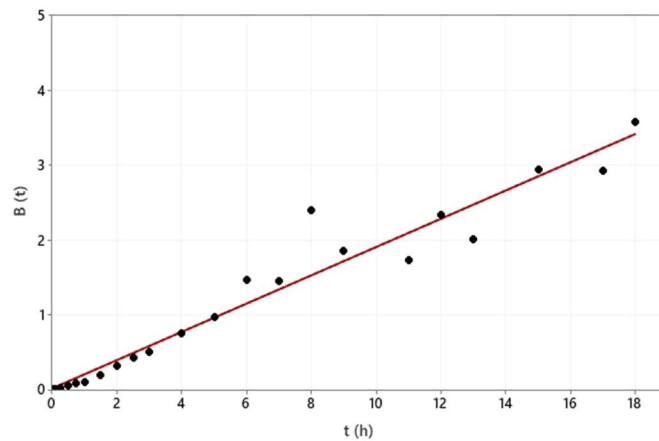
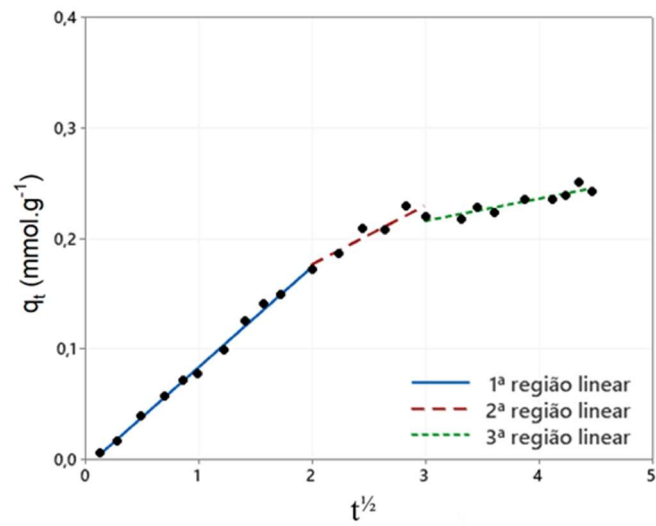
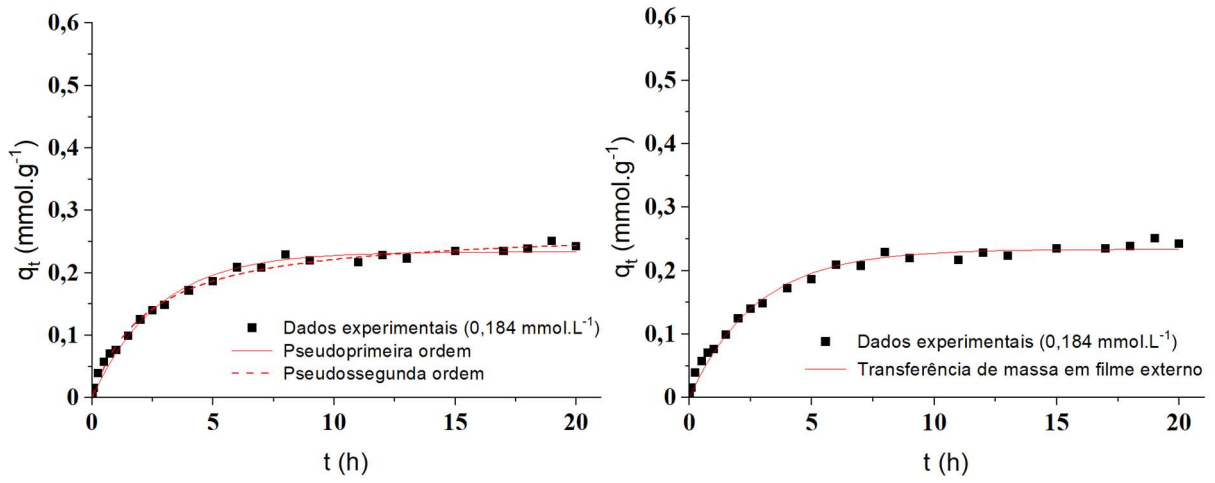
Segundo a Tabela 2.9, apresentada previamente no item 2.6, foram encontrados estudos em literatura que demonstraram diferentes tempos de equilíbrio, dependendo da concentração inicial de cloridrato de propranolol em solução, do adsorvente utilizado e do pH da mistura. Orta *et al.* (2019) determinaram tempo de equilíbrio inferior a 1 minuto e percentual de remoção de cerca de 96% (em pH 6,5), para concentração inicial de 10 mg.L^{-1} ($0,034 \text{ mmol.L}^{-1}$) em filossilicato natural de montmorilonita. Martin *et al.* (2018) obtiveram tempo de 24 horas e percentual de remoção de 97%, para concentração inicial de $10 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ ($0,034 \text{ mmol.L}^{-1}$) em Mica sintética Na-mica-4. Em Kyzas *et al.* (2015), o tempo de equilíbrio foi atingido em 180 minutos e percentuais de remoção de 68% (pH 2) e 51% (pH 8), para concentração inicial de 60 mg.L^{-1} ($0,203 \text{ mmol.L}^{-1}$) em óxido de grafeno, foram atingidos. Por fim, Ali *et al.* (2017) determinaram um tempo de equilíbrio de 40 minutos e percentual de remoção de 90% (pH 9) para concentração inicial de $50 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,169 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$) em ferro líquido iônico. Comparativamente, os tempos de equilíbrio são bem diferentes e variam conforme as condições de processo, as propriedades texturais e química de superfície dos materiais adsorventes utilizados.

4.3.2. Ajuste dos diferentes modelos matemáticos às curvas cinéticas

Os modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, resistência à transferência de massa em filme externo e de Boyd foram utilizados para ajuste aos resultados, nas três concentrações iniciais de propranolol. Os ajustes foram realizados a partir das Equações descritas no item 2.7.1.

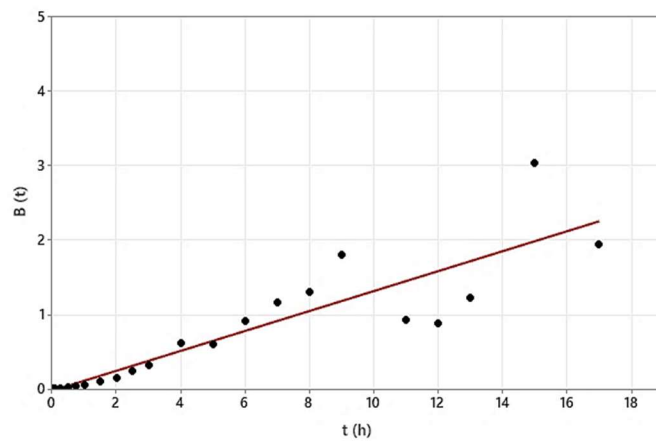
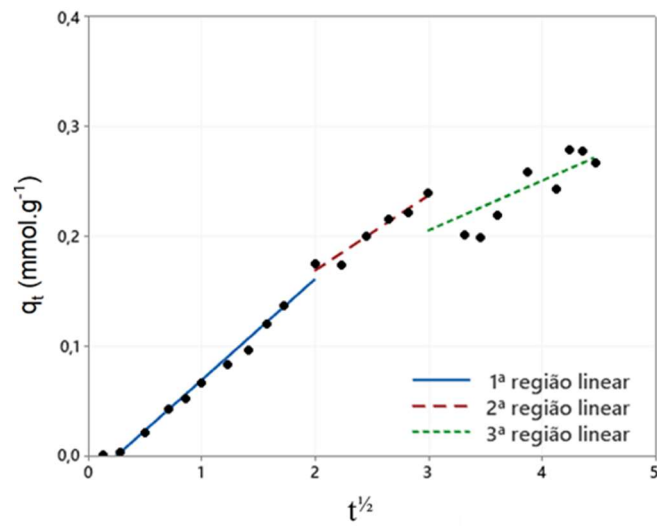
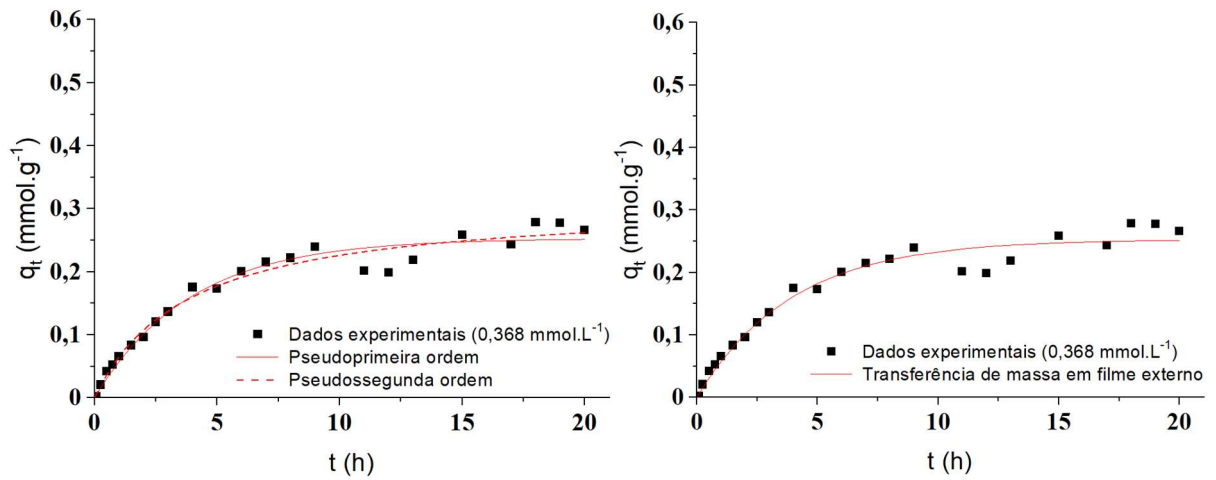
As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os modelos ajustados às curvas (a – pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b – resistência à transferência de massa em filme externo; c – difusão intrapartícula; d – Boyd), nas concentrações de fármaco $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$, $0,368 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$ respectivamente. A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros ajustados para cada modelo, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o Desvio Médio Relativo (DMR) e o critério de Akaike corrigido (AICc) de cada ajuste (DMR e AICc foram calculados apenas para os modelos nos quais os ajustes consideraram o mesmo número de dados experimentais).

Figura 4.8 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de $0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$



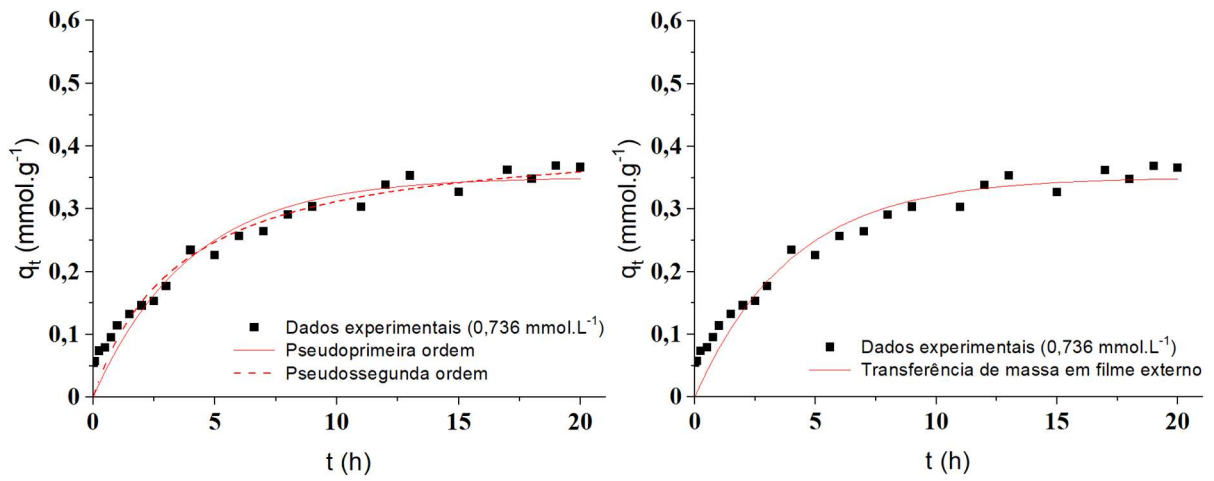
Fonte: Autora, 2020

Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de $0,368 \text{ mmol.L}^{-1}$



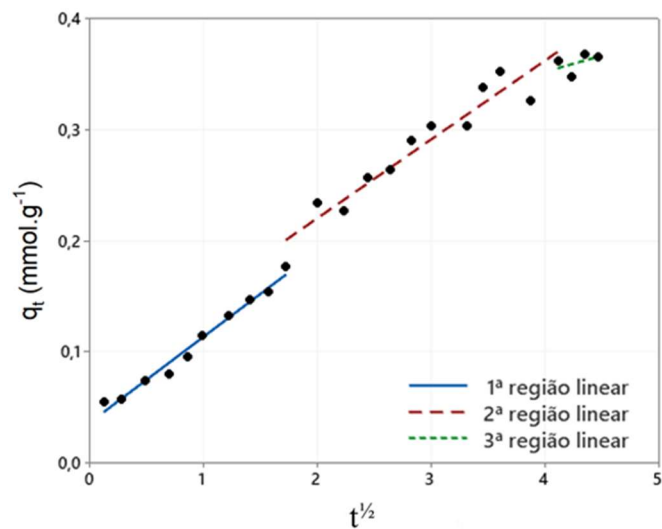
Fonte: Autora, 2020

Figura 4.10 – Ajuste dos modelos de a) pseudoprimeira e pseudossegunda ordens; b) resistência à transferência de massa em filme externo; c) difusão intrapartícula e d) Boyd para a concentração de fármaco de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$

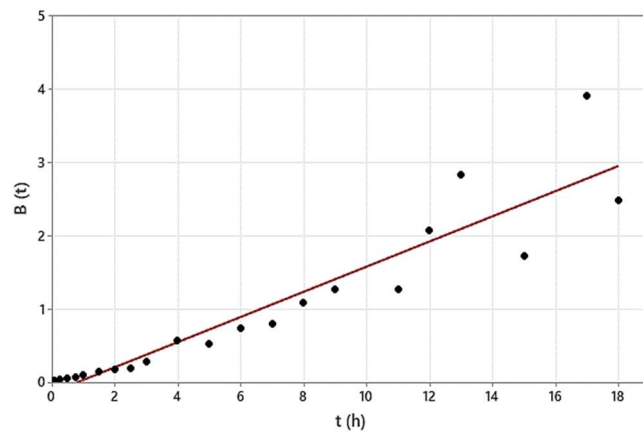


(a)

(b)



(c)



(d)

Fonte: Autora, 2020

Tabela 4.6 – Parâmetros de ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, resistência à transferência de massa em filme externo, difusão intrapartícula e de Boyd, bem como os dados experimentais, para as três concentrações iniciais de fármaco analisadas

Modelo	Parâmetro Avaliado	Concentração inicial de fármaco (mmol.L ⁻¹)		
		0,184	0,368	0,736
Dados experimentais	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,2428	0,2664	0,3664
Pseudoprimeira ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,2339	0,2530	0,3505
	k_1 (h ⁻¹)	0,3667	0,2556	0,2509
	AICc	-215,33	-188,13	-164,88
	DMR (%)	12,03%	13,12%	20,01%
	R ²	0,986	0,967	0,941
Pseudossegunda ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,2721	0,3116	0,4222
	k_2 (g.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	1,6172	0,8480	0,6706
	AICc	-229,34	-193,48	-173,19
	DMR (%)	8,73%	13,31%	16,81%
	R ²	0,992	0,973	0,958
Resistência à transferência de massa em filme externo	k_{tm} (h ⁻¹)	0,2609	0,1086	0,0735
	AICc	-225,73	-197,43	-173,22
	DMR (%)	11,88%	12,76%	20,01%
	R ²	0,988	0,970	0,949
Difusão intrapartícula	k_i (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,0535	0,0685	0,0712
	c (mmol.g ⁻¹)	0,069	0,031	0,077
	R ²	0,876	0,942	0,923
Boyd	D_i (m ² .h ⁻¹)	$3,50 \times 10^{-9}$	$2,47 \times 10^{-9}$	$3,18 \times 10^{-9}$
	Equação da reta	$B_t = 0,1891t + 0,0158$	$B_t = 0,1336t - 0,0239$	$B_t = 0,1719t - 0,1406$
	R ²	0,948	0,789	0,874

Fonte: Autora, 2020

O coeficiente de determinação (R²), o Desvio Médio Relativo (DMR) e o critério de Akaike corrigido (AICc) foram determinados a partir das Equações 4.10, 4.11 e 4.12. Os modelos foram considerados melhor ajustados quanto mais próximo da unidade o valor de R², mais negativo o AICc e menor o valor de DMR. O valor do critério de Akaike corrigido e o

Desvio Médio Relativo foram calculados somente para modelos em que os ajustes consideraram o mesmo número de dados experimentais, ou seja, para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência a transferência de massa em filme externo.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_e - q_{calc})^2}{\sum_{i=1}^N (q_e - \bar{q})^2} \quad (4.10)$$

$$DMR = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_{calc}}{q_e} \right| \right) \times 100\% \quad (4.11)$$

$$AICc = N \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^N \frac{(q_e - q_{calc})^2}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (4.12)$$

Sendo:

q_e a quantidade de adsorvente removida experimentalmente (mmol.g^{-1});

q_{calc} a quantidade de adsorvente removida segundo modelo (mmol.g^{-1});

\bar{q} a média global dos valores observados (mmol.g^{-1});

N o número de dados experimentais;

p o número de parâmetros ajustáveis do modelo matemático +1.

As Figuras 4.8 (a), 4.9 (a) e 4.10 (a) apresentam o ajuste aos dados experimentais pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Em geral para todas as concentrações investigadas, esses modelos tiveram bons ajustes aos dados. Já as Figuras 4.8 (b), 4.9 (b) e 4.10 (b) apresentam os ajustes aos dados pelo modelo de resistência à transferência de massa em filme externo, nos quais também foram obtidos bons ajustes. A Tabela 4.6 resume os parâmetros e os valores de R^2 , DMR (%) e AICc para esses três modelos. Com relação aos parâmetros obtidos, observa-se que as constantes de taxa de velocidade, k_1 , k_2 e k_{tm} , dos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo, respectivamente, foram maiores quanto menor a concentração inicial do fármaco, para as três concentrações. Já os valores de q_e , de maneira geral, foram maiores quanto maior a concentração inicial avaliada.

As Figuras 4.8 (c), 4.9 (c) e 4.10 (c) apresentam três regiões lineares distintas que elucidam o mecanismo de adsorção. A segunda região, de adsorção gradual, limitada pela taxa de difusão e controlada pela etapa de difusão intrapartícula, foi utilizada para ajuste desse modelo. Para as três concentrações foi possível observar as três regiões, o que indica a presença de uma primeira etapa de difusão externa e superficial à partícula (ou seja, de transferência de massa em filme externo) e uma última e final etapa de equilíbrio, no qual há diminuição da difusão intrapartícula (CHEN *et. al*, 2003).

As Figuras 4.8 (d), 4.9 (d) e 4.10 (d) apresentam as curvas de $B(t)$ versus t e a Tabela 4.6, as equações das retas para cada concentração. É possível observar que, para as três concentrações, o coeficiente linear da reta é diferente de zero, o que indica que a etapa controladora da adsorção é, em sua natureza, de difusão em filme externo à partícula (GUPTA & ALI, 2001). Além disso, o coeficiente de difusão efetivo, descrito na Tabela 4.6, é da ordem de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, para as três concentrações avaliadas. Valores da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ indicam difusão intrapartícula como a etapa controladora. Porém, os valores obtidos, de $2,47 \times 10^{-9}$ a $3,50 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ (ou seja, $6,86 \times 10^{-9}$ a $9,72 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) são maiores em, pelo menos, duas ordens de grandeza, o que indica que essa não é a (única) etapa controladora do processo adsorptivo (SINGH *et al.*, 2005). Valores dessa mesma ordem de grandeza, de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, foram obtidos para a argila Verde-lodo na adsorção de cafeína (OLIVEIRA *et al.*, 2019) e valores relativamente próximos, da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, foram obtidos para a adsorção de cloridrato de propranolol pelo resíduo da alga marrom *Sargassum filipendula* (obtido pela extração de alginato dessa mesma alga), os quais variaram de $1,67 \times 10^{-6}$ a $2,55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ (ou seja, $1,00 \times 10^{-8}$ a $1,53 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), dependendo da concentração inicial de fármaco (COELHO *et al.*, 2020). Valores da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ também foram obtidos para a adsorção de íons de prata e cobre pela argila Verde-lodo (FREITAS *et al.*, 2017).

Segundo Tabela 4.6, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou, de maneira geral, os maiores valores de R^2 , menores valores de DMR e valores mais negativos de AICc, no caso das três concentrações avaliadas, indicando que o processo de adsorção ocorre rapidamente no início e se aproxima assintoticamente do equilíbrio ao final. Por outro lado, os modelos de resistência à transferência de massa em filme externo e de pseudoprimeira ordem apresentaram também bons ajustes, indicando que a etapa de difusão em filme externo, como já observado anteriormente pela análise dos modelos difusão intrapartícula e de Boyd, faz parte da etapa controladora do processo adsorptivo. Além disso, o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que apresentou valores de q_e mais próximos daqueles obtidos experimentalmente.

Embora a difusão intrapartícula não seja, sozinha, a etapa limitante do processo adsorptivo, os seus ajustes também foram considerados bons e suas constantes de taxa, k_i , apresentaram-se maiores quanto maior a concentração inicial de fármaco, variando de 0,05 a 0,07 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Porém, suas constantes não variaram de modo significativo no intervalo de concentração avaliado, o que pode indicar que a espessura da camada limite também não variou. Tendência similar foi obtida para o estudo de adsorção de propranolol por resíduo de alga

Sargassum filipendula, embora os valores de constante tenham sido relativamente menores, variando de 0,01 a 0,02 mmol.g⁻¹.h⁻¹ (COELHO *et al.*, 2020).

Os resultados indicam que houve um controle misto do processo de adsorção e que se faz necessária uma análise mais fenomenológica do processo. O modelo de resistência a transferência de massa em filme externo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais e evidências de que contribuiu para a etapa limitante da adsorção. Porém, o fato do tempo de equilíbrio ser longo, do tamanho da partícula ser grande, da velocidade de agitação não ter tido uma influência significativa na capacidade adsortiva (segundo planejamento experimental), a resistência em filme externo não foi o único, mais um dos fatores, que influenciaram na transferência de massa, juntamente com o inchamento da partícula, a interação superficial, a difusão intrapartícula e a possível formação de multicamadas.

A partir dos resultados do estudo cinético, foi realizado o estudo de equilíbrio.

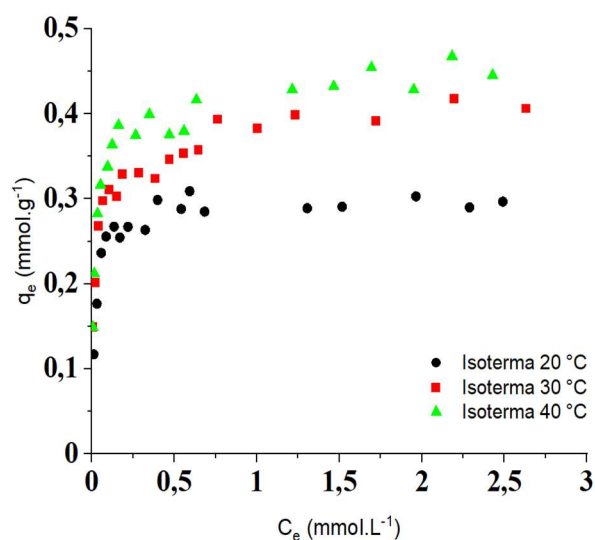
4.4. Estudo das isotermas de equilíbrio

Os ensaios das isotermas foram obtidos em três diferentes temperaturas, de 20, 30 e 40 °C, realizados no equipamento *shaker*, sem controle de pH (natural), agitação de 200 rpm, quantidade de argila fixa de 0,032 [g/(50 mL)] e concentrações iniciais de propranolol que variaram de 0,05 a 3,00 mmol.L⁻¹. O tempo de estudo foi de 24 horas, acima do necessário para garantir o equilíbrio termodinâmico, segundo resultados obtidos na cinética.

4.4.1. Resultados dos ensaios de equilíbrio de remoção em banho finito

A Figura 4.11 apresenta o gráfico de q_e versus C_e para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio, em mmol.g⁻¹, e C_e a concentração em solução de cloridrato de propranolol no equilíbrio, em mmol.L⁻¹.

Figura 4.11 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de cloridrato de propranolol em argila Verde-lodo calcinada nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C



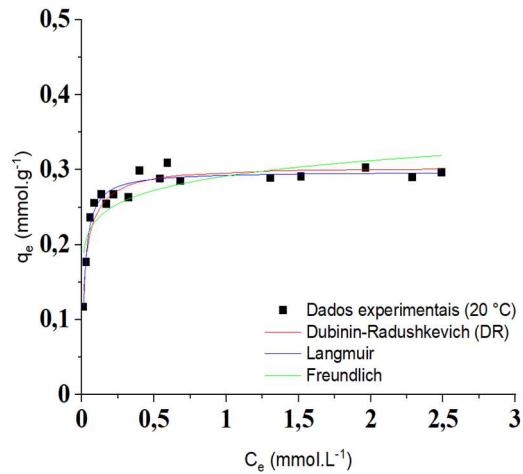
Fonte: Autora, 2020

Comparando-se a Figura 4.11 com as Figuras 2.3 e 2.5 (descritas no item 2.7.2), pode-se dizer que as curvas das isotermas a 20, 30 e 40 °C são classificadas como extremamente favoráveis e, mesmo em baixas concentrações de cloridrato de propranolol, geram quantidades consideráveis de soluto adsorvido (MCCABE *et al.*, 2000). Além disso, a capacidade de adsorção é maior quanto maior a temperatura do sistema, ou seja, a adsorção é favorecida a maiores temperaturas, o que indica a natureza endotérmica do processo. As isotermas são classificadas também entre classe L e H, subclasse 2, demonstrando a alta afinidade do adsorbato com o adsorvente e interações com forte atração intermolecular (e potencialmente troca iônica com íons de baixa afinidade).

4.4.2. Ajuste dos diferentes modelos matemáticos às curvas de equilíbrio

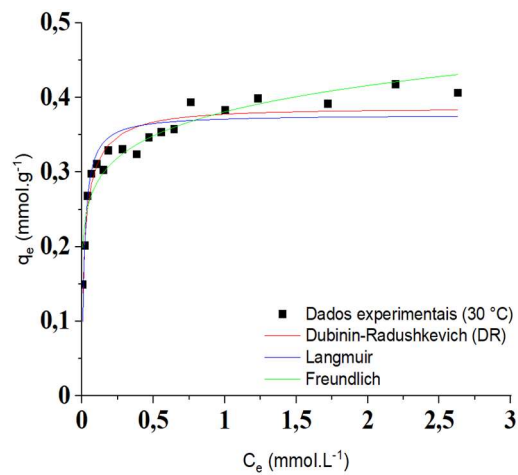
Para a modelagem aos dados experimentais, foram utilizados os modelos matemáticos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam as curvas de ajustes desses três modelos ao conjunto de dados experimentais. A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros ajustados para cada modelo, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o Desvio Médio Relativo (DMR) e o critério de Akaike corrigido (AICc) para cada ajuste (o DMR e AICc foram calculados apenas para os modelos nos quais os ajustes consideraram o mesmo número de dados experimentais).

Figura 4.12 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 20 °C



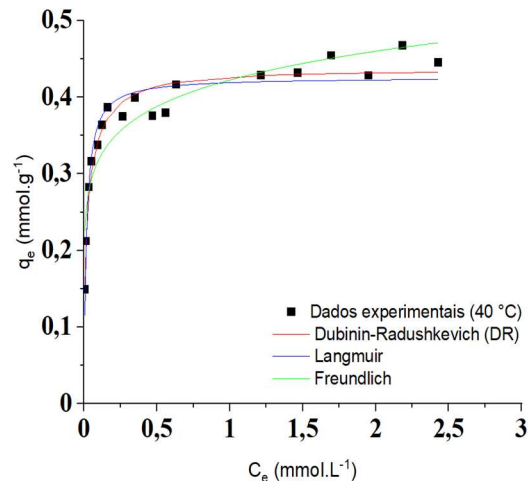
(Fonte: Autora, 2020)

Figura 4.13 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 30 °C



(Fonte: Autora, 2020)

Figura 4.14 – Ajuste dos modelos matemáticos de equilíbrio à isoterma de 40 °C



(Fonte: Autora, 2020)

Tabela 4.7 – Dados experimentais e parâmetros de ajuste dos modelos para as três temperaturas

Modelo	Parâmetro Avaliado	Temperatura da isoterma de equilíbrio		
		20 °C	30 °C	40 °C
Dados experimentais	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,309	0,418	0,468
Langmuir	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,298	0,377	0,426
	k_L (L.mmol ⁻¹)	59,892	60,289	60,501
	R ²	0,953	0,864	0,925
	DMR (%)	3,4%	7,1%	5,4%
	AICc	-145,436	-122,468	-126,944
	k_F (mmol.g ⁻¹).(L.mmol ⁻¹) ^{1/n}	0,290	0,381	0,423
Freundlich	n	10,346	7,862	8,138
	R ²	0,693	0,915	0,872
	DMR (%)	10,1%	5,9%	8,2%
	AICc	-113,557	-130,927	-117,255
	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,302	0,385	0,435
Dubinin-Radushkevich (DR)	k_{DR} (mol ² .J ⁻²)	$6,64 \times 10^{-9}$	$6,17 \times 10^{-9}$	$5,86 \times 10^{-9}$
	E (kJ.mol ⁻¹)	8,679	9,004	9,238
	R ²	0,927	0,922	0,951
	DMR (%)	4,8%	5,1%	3,6%
	AICc	-138,037	-132,537	-134,402

Fonte: Autora, 2020

Observa-se pelas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 e pela Tabela 4.7 que os modelos, de maneira geral, foram bem ajustados aos dados experimentais. Porém, para a temperatura de 20 °C, o ajuste do modelo de Langmuir apresentou o maior valor de R² e os menores valores de DMR e AICc, podendo ser considerado o melhor ajuste para essa temperatura. Já para as temperaturas de 30 °C e 40 °C, o ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) pode ser considerado o melhor, uma vez que apresentou o maior valor de R² e os menores valores de DMR e AICc.

Para a isoterma de 20 °C, observa-se um valor de R² muito baixo para o ajuste aos dados pelo modelo de Freundlich (R² = 0,693) e um excelente ajuste do modelo de Langmuir (R² = 0,953), o que indica que a adsorção, para essa temperatura, ocorreu predominantemente

em monocamada (DABROWSKI, 2001). Elevados valores das constantes de Langmuir (em torno de 60 L.mmol⁻¹), para as três temperaturas, indicam, novamente, isotermas extremamente favoráveis (MCCABE *et al.*, 2000) e forte afinidade entre a argila Verde-lodo calcinada e cloridrato de propranolol. Valores consideravelmente menores, da ordem de 3,4 a 4,6 L.mmol⁻¹, foram obtidos para a adsorção desse mesmo fármaco pelo resíduo da alga *Sargassum filipendula*, na mesma faixa de temperatura de 20 °C, 30 °C e 40 °C (COELHO *et al.*, 2020) e valores próximos, da ordem de 50 L.mmol⁻¹, foram obtidos para argila tipo filossilicato natural Mt a 25 °C (ORTA *et al.*, 2019).

Um outro parâmetro que pode ser calculado a partir dos dados do ajuste de Langmuir é o parâmetro adimensional de equilíbrio, R_L , o qual é dado pela Equação 4.13. Para valores de $R_L > 1$, a isoterma é desfavorável; $R_L = 1$, a isoterma é linear; $0 < R_L < 1$, a isoterma é favorável; e para $R_L = 0$, a isoterma é irreversível (ERDOĞAN *et al.*, 2005). Os valores de R_L calculados para esse estudo são apresentados na Tabela 4.8 e estão em torno de 0,006, muito próximos de zero, o que indica, novamente, a forte afinidade entre adsorbato e adsorvente. Segundo Coelho *et al.* (2020), valores de R_L entre 0,2 e 0,3 foram obtidos para adsorção de cloridrato de propranolol e o resíduo da alga *Sargassum filipendula* entre 20 e 40 °C, o que indica uma maior afinidade desse fármaco pela argila Verde-lodo do que pelo bioadsorvente em questão.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (4.13)$$

Tabela 4.8 – Parâmetro adimensional de equilíbrio calculado pelo ajuste de Langmuir

Modelo	Parâmetro Avaliado	Temperatura da isoterma de equilíbrio		
		20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	R_L	0,0062	0,0057	0,0060

Fonte: Autora, 2020

Segundo modelo de Freundlich, suas constantes representam, respectivamente, a extensão do processo adsorptivo k_F , e grau de não-linearidade, ou fator de heterogeneidade entre adsorvente e adsorbato, n (DABROWSKI, 2001; THIEBAULT *et al.*, 2015). Segundo a Tabela 4.7, os valores de n estão entre 2 e 10, o que indica boa adsorção (TREYBAL, 1980). Maiores valores da constante k_F foram obtidos quanto maior a temperatura, sendo o maior valor obtido em 40 °C, o que indica a formação de multicamadas em temperaturas mais elevadas.

Por fim, segundo modelo de Dubinin-Radushkevich (DR), a energia livre média, E , é capaz de prever se o mecanismo de adsorção ocorre segundo quimissorção ou fisissorção. Segundo a Tabela 4.7, a energia E é superior a $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para as três temperaturas analisadas, o que indica um processo de adsorção de natureza química e que segue modelo de troca iônica entre propranolol carregado e cátions sódio dos sítios da argila (DABROWSKI, 2001; THIEBAULT *et al.*, 2015).

A Tabela 4.9 apresenta, de modo comparativo, valores da capacidade máxima de adsorção de cloridrato de propranolol obtidos para diferentes adsorventes, empregando-se ajuste do modelo de Langmuir em diferentes temperaturas.

Tabela 4.9 – Capacidades máximas de adsorção de Langmuir, por temperatura, para remoção de cloridrato de propranolol por diferentes materiais adsorventes

Material adsorvente	q_{max}	T (°C)	Referência
Argila Verde-lodo calcinada	0,309 mmol.g ⁻¹	20 °C	Este trabalho
	0,418 mmol.g ⁻¹	30 °C	
	0,468 mmol.g ⁻¹	40 °C	
Resíduo da alga marrom <i>Sargassum filipendula</i>	1,8240 mmol.g ⁻¹	20 °C	COELHO <i>et al.</i> , 2020
	1,7784 mmol.g ⁻¹	30 °C	
	1,6539 mmol.g ⁻¹	40 °C	
Filossilicato natural Mt	$1,1 \times 10^5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	25 °C	ORTA <i>et al.</i> , 2019
Biocarvão ativado	27,93 mg.g ⁻¹ (0,09 mmol.g ⁻¹)	25 °C	COSTA <i>et al.</i> , 2018
Ferro líquido iônico	105,26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (0,36 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	20 °C	ALI <i>et al.</i> , 2017
	99,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (0,33 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	25 °C	
	94,34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (0,32 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	30 °C	
Óxido de grafeno	69 mg.g ⁻¹ (0,23 mmol.g ⁻¹)	25 °C	KYZAS <i>et al.</i> , 2015
	72 mg.g ⁻¹ (0,24 mmol.g ⁻¹)	45 °C	
	74 mg.g ⁻¹ (0,25 mmol.g ⁻¹)	65 °C	

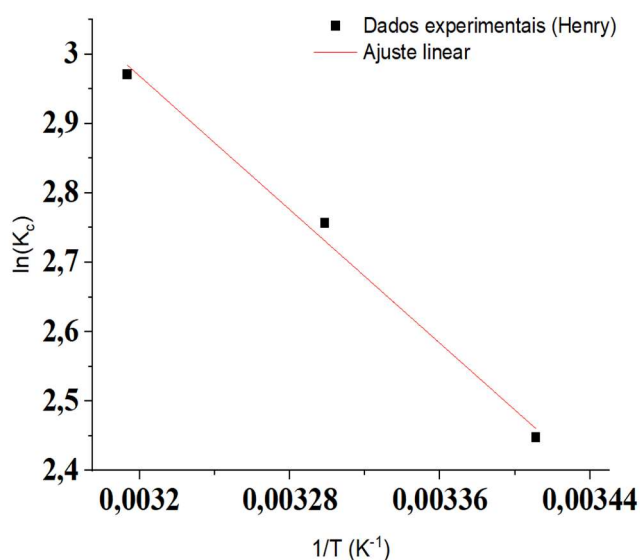
Os valores máximos de capacidade de adsorção apresentados na Tabela 4.9 variaram de acordo com o adsorvente avaliado e condições experimentais utilizadas. Porém, de modo geral, os resultados obtidos neste trabalho são da mesma ordem de grandeza que os descritos na literatura, sendo que o maior valor determinado para a argila Verde-lodo calcinada

neste trabalho (de 0,468 mmol.g⁻¹) é maior que os valores relativos a adsorventes alternativos ao carvão, como o biocarvão ativado, ferro líquido iônico e óxido de grafeno.

4.4.3. Avaliação dos parâmetros termodinâmicos

Para a determinação da espontaneidade do processo adsorptivo, calcularam-se os parâmetros termodinâmicos dados pelas variações de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e de entropia (ΔS), bem como a constante de equilíbrio termodinâmico (K_c) e energia de ativação (E_a), descritas pelas Equações 2.21 a 2.23 no item 4.4.3. Para soluções suficientemente diluídas de adsorbatos carregados, o coeficiente de atividade pode ser aproximado a 1 e, a concentrações baixas, K_c pode ser obtido através da Lei de Henry (descrita pela Equação 2.24 no item 4.4.3). O gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ fornece os cálculos de ΔH e ΔS , a partir dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. A Figura 4.15 apresenta o gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ para os primeiros pontos das isotermas a 20, 30 e 40 °C (considerados soluções diluídas, a concentrações suficientemente baixas). A Tabela 4.10 apresenta valores dos parâmetros termodinâmicos, bem como o coeficiente de determinação (R^2) da linearização da reta.

Figura 4.15 – Gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ calculado para as isotermas a 20, 30 e 40 °C



Fonte: Autora, 2020

Tabela 4.10 – Grandezas termodinâmicas e coeficiente de determinação (R^2) da reta

Temperatura	Parâmetro				
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS [kJ/(mol.K)]	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^2
20 °C	-6,44			22,47	
30 °C	-7,77	19,99	0,09	22,60	0,993
40 °C	-9,10			22,72	

Fonte: Autora, 2020

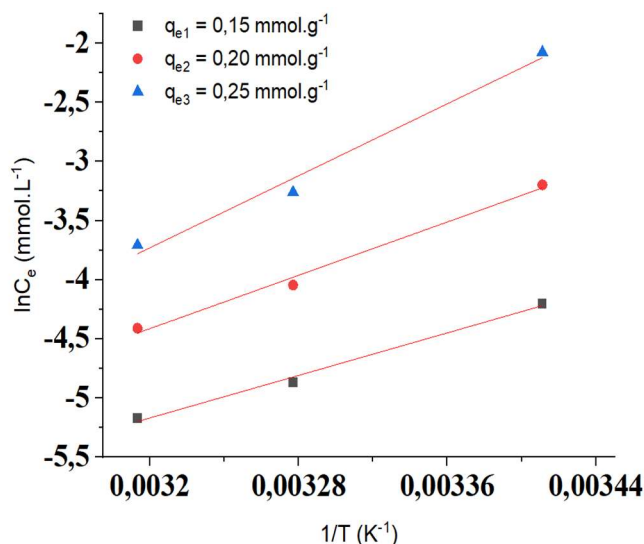
O R^2 de ajuste aos dados experimentais apresentou uma excelente linearidade, com valor de 0,993, o que permitiu o uso da equação da reta para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos. Os valores negativos de ΔG indicam que os processos foram espontâneos (e viáveis) para as três temperaturas analisadas e mais favoráveis quanto maior a temperatura do sistema. A diminuição absoluta do ΔG com a diminuição da temperatura indica que o processo é favorecido a mais altas temperaturas.

A partir da Figura 4.15, é possível observar que a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura, o que é corroborado pelo valor positivo de ΔH (+19,99 kJ.mol⁻¹) e aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura do sistema, indicando que o processo de adsorção é endotérmico. Além disso, o calor de adsorção é da ordem de 2 a 20 kJ.mol⁻¹, o que indica a natureza de adsorção predominantemente física do processo (uma vez que calores de adsorção química são da ordem de 80 a 200 kJ.mol⁻¹) (LIU, 2009). O valor positivo de ΔS [+0,09 kJ/(mol.K)] indica um aumento na aleatoriedade e no grau de desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção de cloridrato de propranolol por argila Verde-lodo calcinada. Além disso, o valor positivo de $+\Delta S$ indica que a adsorção é um processo governado por entropia e não por entalpia (TRAN *et al.*, 2016). A adsorção desse mesmo fármaco pelo resíduo da alga *Sargassum filipendula* apresenta, por outro lado, uma variação de entalpia negativa ($\Delta H = -11,11$ kJ.mol⁻¹), sendo um processo de exotérmico (COELHO *et al.*, 2020).

O calor isostérico de sorção (q_s) foi obtido diretamente através da equação 2.25 (item 4.4.3) de Clausius-Clapeyron, a partir do ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) para cálculo das concentrações de cloridrato de propranolol no equilíbrio, C_e , para as isotermas de 20, 30 e 40 °C (modelo esse que, de maneira geral, apresentou um bom ajuste aos dados experimentais). Para as quantidades de capacidade adsorptiva no equilíbrio, q_e , foram utilizados valores constantes de 0,15 mmol.g⁻¹, 0,20 mmol.g⁻¹ e 0,25 mmol.g⁻¹. A Figura 4.16 apresenta o gráfico de $\ln C_e$ versus $1/T$ (isosteres obtidos a partir da equação) e a Tabela 4.11

apresenta os resultados da regressão, bem como o coeficiente de determinação (R^2) da linearização da reta.

Figura 4.16 – Gráfico de $\ln C_e$ versus $1/T$ calculado para as isotermas a 20, 30 e 40 °C, com q_e em valores constantes de 0,15 mmol.g⁻¹, 0,20 mmol.g⁻¹ e 0,25 mmol.g⁻¹



Fonte: Autora, 2020

Tabela 4.11 – Calor isostérico de sorção (q_s) e coeficiente de determinação (R^2) da reta

q_e (mmol.g ⁻¹)	q_s (kJ.mol ⁻¹)	R^2
0,15	37,36	0,994
0,20	46,83	0,991
0,25	63,24	0,985

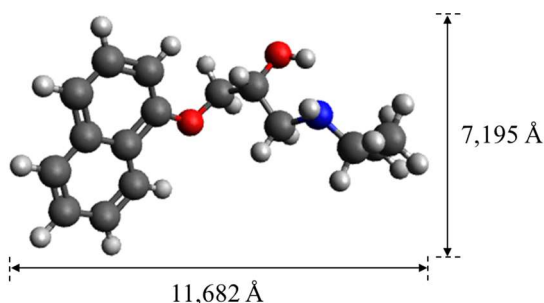
Fonte: Autora, 2020

O R^2 de ajuste aos dados experimentais apresentou uma excelente linearidade, com valores superiores a 0,98 ($R^2 \geq 0,98$), o que permitiu o uso das equações dessas retas para cálculo do calor isostérico. A partir da Tabela 4.11, é possível observar que o calor isostérico aumentou conforme a capacidade de adsorção aumentou, ou seja, conforme a superfície da argila foi recoberta pelo fármaco, indicando que sua superfície é energeticamente heterogênea. Além disso, também indica que as interações adsorbato-adsorvente desempenham um papel maior à medida que q_s aumenta. Isso também foi observado por Coelho *et al.* (2020) e Chowdhury *et al.* (2011).

4.5. Simulação molecular e modelagem matemática

A partir do *software* Avogadro, obteve-se a estrutura molecular tridimensional (3-D) do propranolol, bem como as dimensões da molécula em sua geometria otimizada (de menor energia). A Figura 4.17 apresenta a estrutura química e o tamanho molecular do fármaco em questão, o qual apresenta dimensões da ordem de 11,682 Å e 7,195 Å. A geometria otimizada é estável em um menor volume que aquele obtido por Coelho *et al.* (2020).

Figura 4.17 – Estrutura química e tamanho molecular do propranolol em sua geometria otimizada, obtidos pelo *software* Avogadro



Fonte: Autora, 2020

A Tabela 4.12 apresenta as energias dos orbitais HOMO (sítios ricos em elétrons) e LUMO (sítios deficientes em elétrons) obtidas, bem como a diferença de energia entre eles e os descritores químicos quânticos calculados a partir das Equações 2.27, 2.28 e 2.30 para o propranolol. A Figura 4.18 apresenta os contornos 3-D desses orbitais.

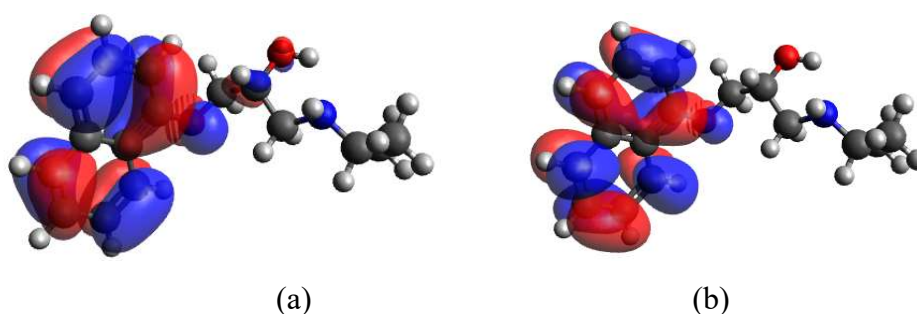
Tabela 4.12 – Energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidas, diferença de energia entre eles (ΔE), potencial químico (μ), dureza química global (η) e índice geral de eletrofilicidade (ω)

Parâmetros Químicos Quânticos	Propranolol
Energia Orbital HOMO (E_{HOMO} , eV)	-5,36
Energia Orbital LUMO (E_{LUMO} , eV)	-0,73
Diferença de Energia (ΔE , eV)	4,63
Potencial químico (μ , eV)	3,05
Dureza química global (η , eV)	2,31
Índice geral de eletrofilicidade (ω , eV)	2,00

Fonte: Autora, 2020

Figura 4.18 – Contornos 3-D dos orbitais (a) HOMO e (b) LUMO obtidos pelo *software*

Avogadro



Fonte: Autora, 2020

Segundo dados da Tabela 4.12, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (que contribui no entendimento da reatividade de moléculas) é de 4,63 eV. Essa diferença é maior do que as diferenças de energias obtidas para o diclofenaco de sódio e losartana potássica, de 3,91 eV e 3,92 eV, respectivamente (ANDRADE *et. al*, 2020). Moléculas com menores diferenças de energias entre os orbitais são, em geral, mais reativas, enquanto moléculas com maiores diferenças de energia entre os orbitais possuem maior estabilidade (SOUZA *et. al*, 2018; ANDRADE *et. al*, 2020). Isso indica que propranolol é mais estável e menos reativo que diclofenaco sódico e losartana potássica. Além disso, as energias dos orbitais HOMO e LUMO são capazes de medir e prever a capacidade de uma molécula em doar ou em receber elétrons. As maiores energias dos orbitais HOMO e LUMO para propranolol (respectivamente -5,36 eV e -0,73 eV) comparado a diclofenaco sódico (respectivamente -5,52 eV e -1,61 eV) e losartana potássica (respectivamente -5,81 eV e -1,89 eV), indicam uma maior facilidade do propranolol em doar elétrons e uma maior resistência em recebê-los (ANDRADE *et. al*, 2020).

Os descritores químicos quânticos do propranolol estão apresentados na Tabela 4.12. Seu potencial químico, μ , é de 3,05 eV. Comparativamente ao diclofenaco sódico ($\mu = 3,56$ eV) e à losartana potássica ($\mu = 3,85$ eV) (ANDRADE *et. al*, 2020), o propranolol possui maior capacidade de reter elétrons devido ao seu menor potencial químico. Além disso, a dureza química global, η , do propranolol é de 2,31 eV e o seu índice geral de eletrofilicidade, ω , é de 2,00 eV. Sua maior dureza química e menor índice geral de eletrofilicidade, comparativamente ao diclofenaco sódico (de, respectivamente, 1,95 eV e 3,25 eV) e à losartana potássica (de, respectivamente, 1,96 eV e 3,79 eV) (ANDRADE *et. al*, 2020) indicam que o propranolol é uma molécula mais ‘dura’, a qual possui energias de excitação mais altas e é menos reativa (o que está de acordo com a análise de diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO) e

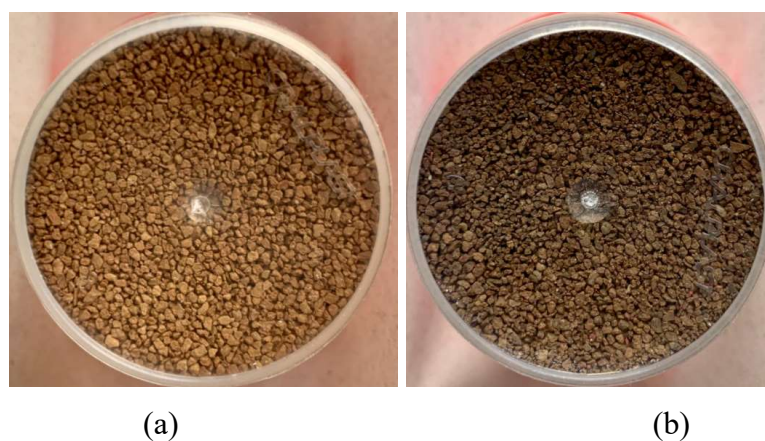
com menor facilidade de receber elétrons (o que também está de acordo com a análise de energia dos orbitais LUMO).

A Figura 4.18a apresenta a localização de densidade eletrônica para o orbital HOMO do propranolol predominantemente entre os anéis aromáticos, o oxigênio do grupo éster (-C-O-C-) e o grupo C-OH. Já a Figura 4.18b, demonstra a predominância do orbital LUMO desse fármaco entre os anéis aromáticos e o oxigênio do grupo éster (-C-O-C-).

4.6. Ensaios de caracterização do material argiloso

As análises de caracterização foram importantes para a avaliação das estruturas química e física da argila Verde-lodo calcinada pré-processo adsorativo, e das mudanças que ocorreram em sua superfície após a adsorção de cloridrato de propranolol. A argila foi caracterizada antes e após processo adsorativo por análises térmicas (TGA e DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), picnometria a gás hélio, porosimetria de mercúrio e fisissorção de nitrogênio (BET). A Figura 4.19a apresenta a argila Verde-lodo calcinada antes e a Figura 4.19b apresenta a argila Verde-lodo calcinada após processo adsorativo.

Figura 4.19 – Argila Verde-lodo calcinada (a) antes e (b) após processo adsorativo

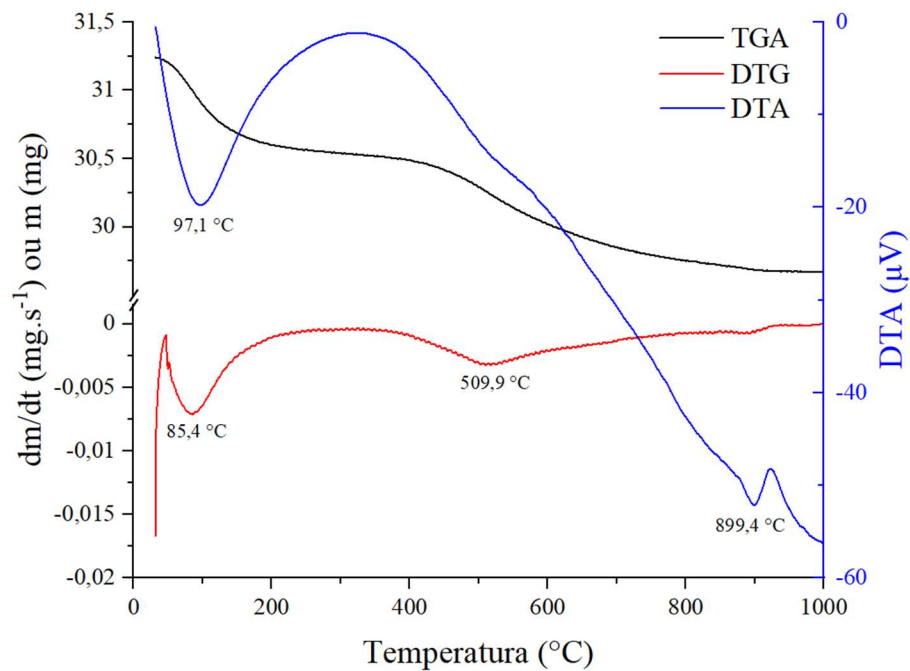


Fonte: Autora, 2020

4.6.1. Análises térmicas (TGA e DTA)

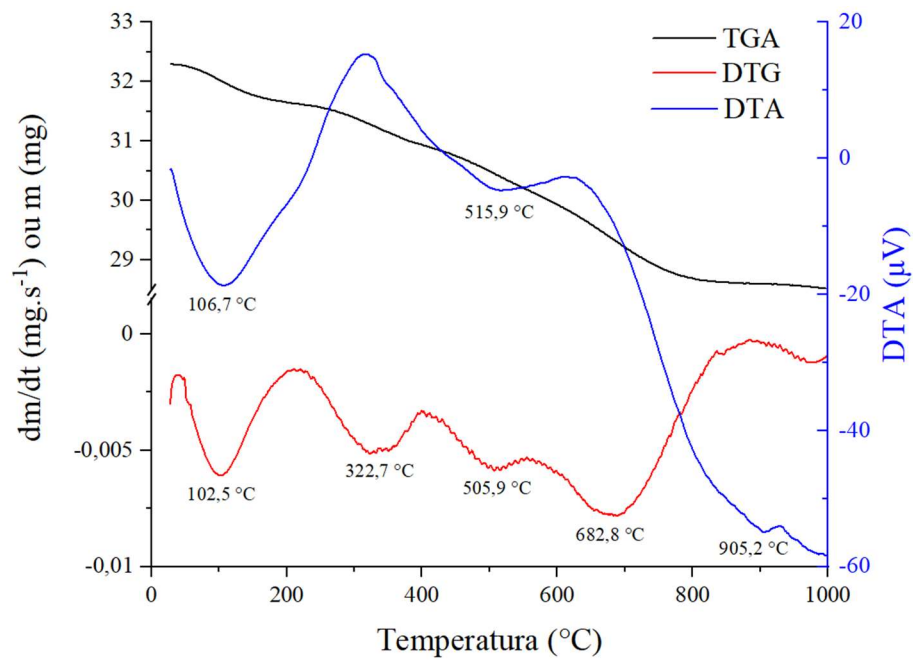
A Figura 4.20 apresenta as curvas de análises térmicas (TGA, DTA e DTG) para a argila Verde-lodo calcinada pré adsorção e as Figuras 4.21 e 4.22 apresentam, respectivamente, as curvas para a argila pós processo e para cloridrato de propranolol puro.

Figura 4.20 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para a argila Verde-lodo calcinada pré processo de adsorção



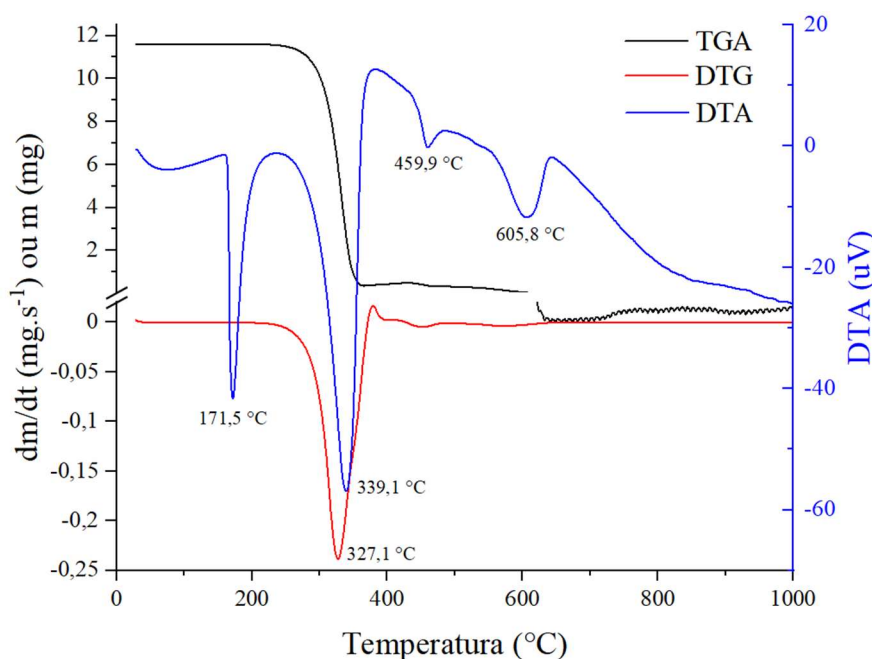
Fonte: Autora, 2020

Figura 4.21 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para argila Verde-lodo calcinada pós processo de adsorção de cloridrato de propranolol (contaminada)



Fonte: Autora, 2020

Figura 4.22 – Curva de análise térmica (TGA, DTA e DTG) para cloridrato de propranolol puro



Fonte: Autora, 2020

Segundo as curvas de TGA, apresentadas pelas linhas pretas nas Figuras 4.20 a 4.22, houve perda de massa para as três amostras analisadas. A massa de fármaco chegou a zero, o que indica a degradação completa do material entre a faixa de temperatura analisada. Já para as amostras de argila, houve perda de massa de 8,73% para a argila pré-processo e perda de 11,70% para a argila contaminada. A maior perda de massa no segundo caso foi devida a presença de fármaco na argila. De qualquer maneira, porém, a perda de massa foi baixa para ambas as amostras de argila, tanto pré quanto pós processo, o que indica a elevada estabilidade térmica desse adsorvente.

Segundo as curvas de DTG, apresentadas pelas linhas vermelhas nas Figuras 4.20 e 4.21, a argila possui picos de perda de massa característicos próximos a 100 °C e 500 °C. Esses picos foram observados a 85,4 °C e 509,9 °C e 102,5 °C e 505,9 °C, antes e após processo adsorativo, respectivamente. O fármaco possui um pico de perda de massa característico a 327,1 °C, pico esse bem evidenciado na curva da argila contaminada a 322,7 °C e inexistente na curva da argila antes do processo adsorativo (ALMEIDA NETO *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2018). O primeiro pico refere-se à perda de água entre camadas (típico de montmorilonita) e o segundo (na faixa de 400 a 700 °C), à perda de hidroxilas estruturais. Nas esmectitas ricas em ferro, o pico ocorre entre 500 °C e 550 °C (SOUZA SANTOS, 1992). O pico em 682,8 °C da argila pós processo adsorativo pode estar relacionado também à desidroxilação típica de argilas esmectitas.

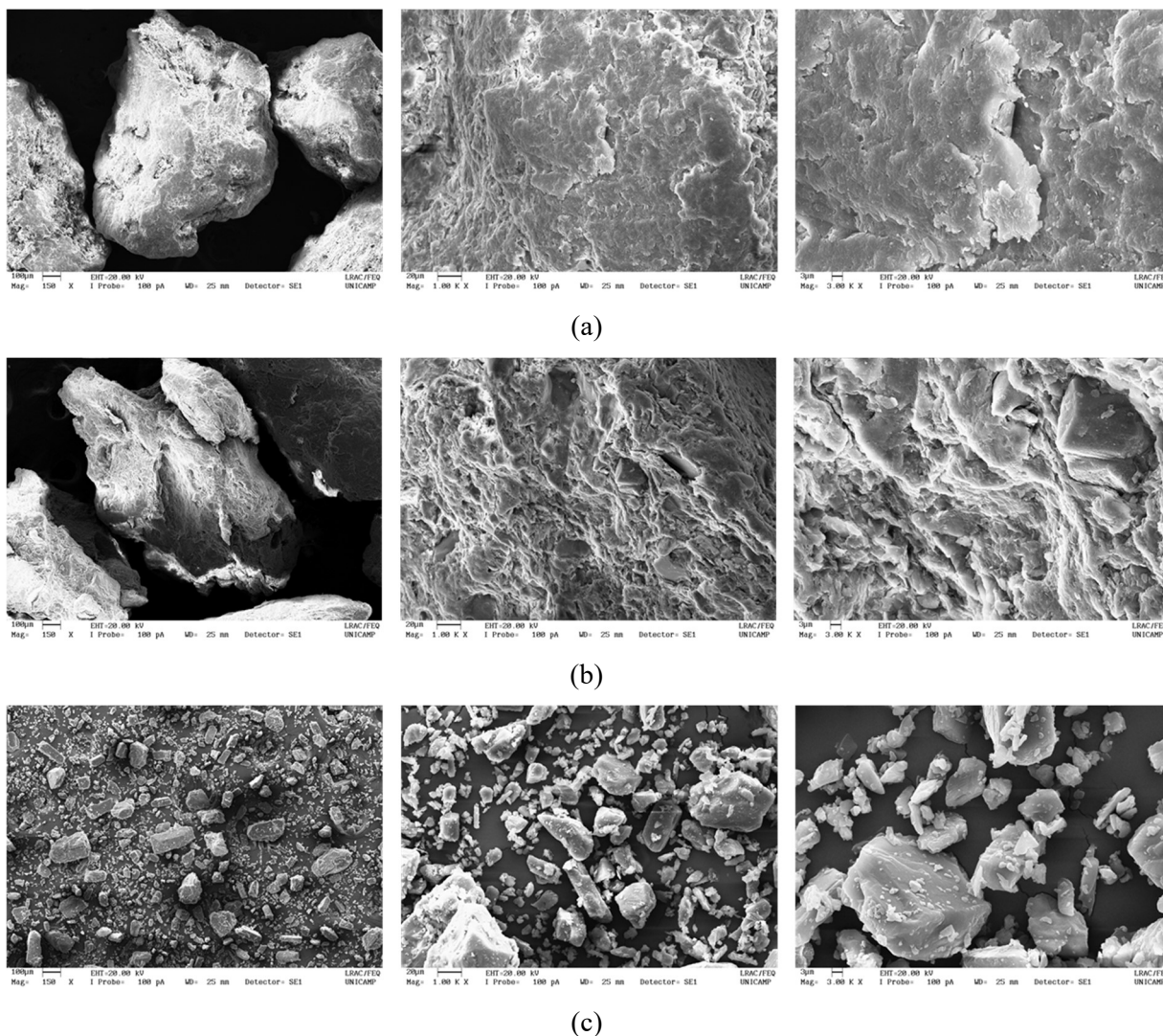
Por fim, segundo curvas de DTA, apresentadas pelas linhas azuis nas Figuras 4.20 a 4.22, a argila possui pico endotérmico próximo a 100 °C, observado a 97,1 °C e 106,7 °C, antes e após processo adsortivo, respectivamente. O fármaco possui quatro picos endotérmicos característicos a 171,5 °C, 339,1 °C, 459,9 °C e 605,8 °C. A argila contaminada também apresentou um pico endotérmico a 515,9 °C, devido à presença do contaminante na amostra.

As curvas de TGA, DTG e DTA apresentadas (sobretudo o pico na curva de DTG da argila contaminada a 322,7 °C, inexistente na argila pré processo adsortivo e presente no fármaco puro a 327,1 °C, indicam que a Verde-lodo calcinada removeu de maneira eficiente o cloridrato de propranolol em solução aquosa.

4.6.2. Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias coletadas através de Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pelo detector de superfície (ETD) para a argila Verde-lodo calcinada pré e pós processo adsortivo, bem como para o fármaco puro, estão apresentadas nas Figuras 4.23a, 4.23b e 4.23c, respectivamente.

Figura 4.23 – Micrografias (a) da argila Verde-lodo calcinada pré processo de adsorção em ampliações de 150x, 1000x e 3000x, (b) da argila Verde-lodo calcinada pós processo (contaminada) em ampliações de 150x, 1000x e 3000x e (c) do fármaco puro em ampliações de 150x, 1000x e 3000x



Fonte: Autora, 2020

A partir das Figuras 4.23a, 4.23b e 4.23c, observa-se que a superfície da argila Verde-lodo calcinada antes do processo possui aspecto mais lamelar, enquanto a superfície dessa mesma argila após adsorção é mais irregular e extremamente rugosa, sendo notáveis as alterações causadas (bem como a presença de cloridrato de propranolol) na sua superfície.

Os resultados da análise de composição química (obtidos através do detector de EDS, em triplicata) para as argilas pré e pós processo estão reportados na Tabela 4.13. Os elementos carbono e oxigênio foram desconsiderados no cálculo da composição química percentual, pois não são adequadamente quantificados através desse detector.

Tabela 4.13 – Composição química mássica média (%) da argila Verde-lodo calcinada pré e pós-processo adsorativo (os elementos carbono e oxigênio foram desconsiderados)

Elemento Químico	Composição Química Mássica Média (%)	
	Argila Verde-lodo Calcinada Pré Adsorção	Argila Verde-lodo Calcinada Pós Adsorção
Na (sódio)	1,0 ± 0,2	-
Mg (magnésio)	3,7 ± 0,5	3,9 ± 0,3
Al (alumínio)	23 ± 2	23 ± 1
Si (silício)	51 ± 2	53 ± 1
K (potássio)	3,6 ± 0,9	2,6 ± 0,2
Ca (cálcio)	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1
Ti (titânio)	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,3
Fe (ferro)	16 ± 5	15 ± 2

Fonte: Autora, 2020

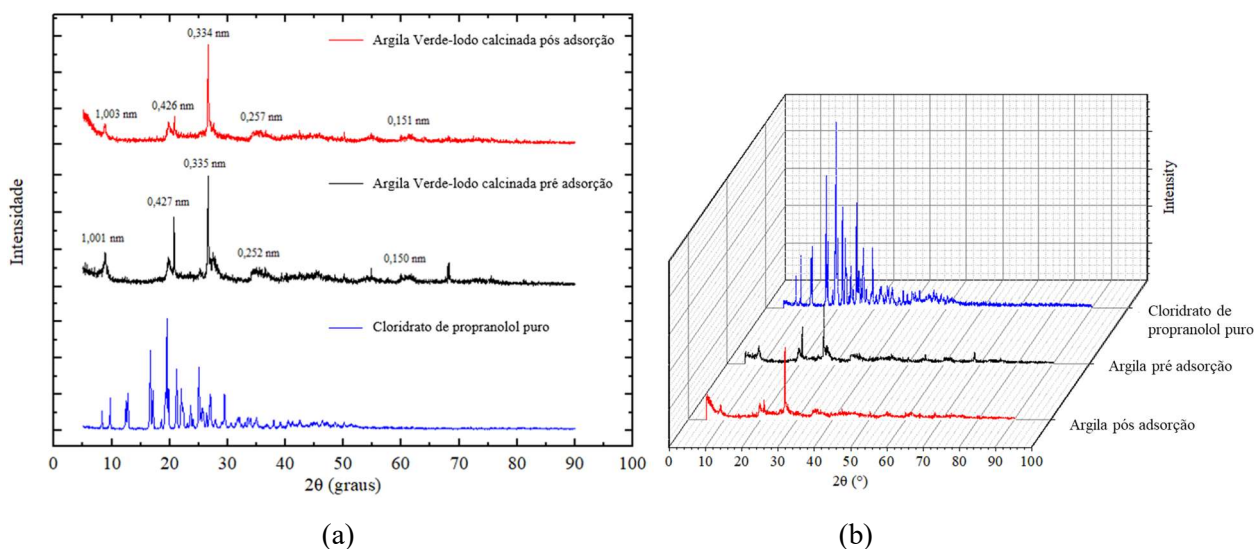
Segundo Figura 2.2, as argilas bentoníticas são compostas majoritariamente por alumínio, ferro, magnésio, silício e cátions intercambiáveis de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ou Mg²⁺ (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). Segundo Tabela 4.17, observa-se que as argilas Verde-lodo calcinada pré e após processo adsorativo possuem Al, Fe, Mg, Si, K e Ca em sua composição elementar (bem como Na, no caso da argila pré-processo), o que está de acordo com o observado para argilas desse tipo. Além disso, observa-se a ausência de sódio na argila contaminada, o que é um indicativo de que esse componente sofreu lixiviação ou troca iônica durante o processo adsorativo. Além disso, as quantidades médias mássicas dos demais componentes não variou consideravelmente (dentro dos desvios padrões), o que indica elevada estabilidade química do material adsorvente.

As análises de MEV indicam que a argila Verde-lodo calcinada adsorveu em sua superfície (e nos poros) o cloridrato de propranolol presente em solução aquosa.

4.6.3. Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.24a apresenta os espectros de difração de raios X obtidos para as argilas Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo adsorativo de cloridrato de propranolol, bem como para cloridrato de propranolol puro. A Figura 4.24b apresenta os difratogramas 3-D das amostras, destacando-se as intensidades de pico de cada uma delas.

Figura 4.24 – (a) Espectros de difração de raios X e (b) Difratomogramas 3-D obtidos para as argilas Verde-lodo calcinada pré e pós processo adsorativo de cloridrato de propranolol, bem como para cloridrato de propranolol puro



Fonte: Autora, 2020

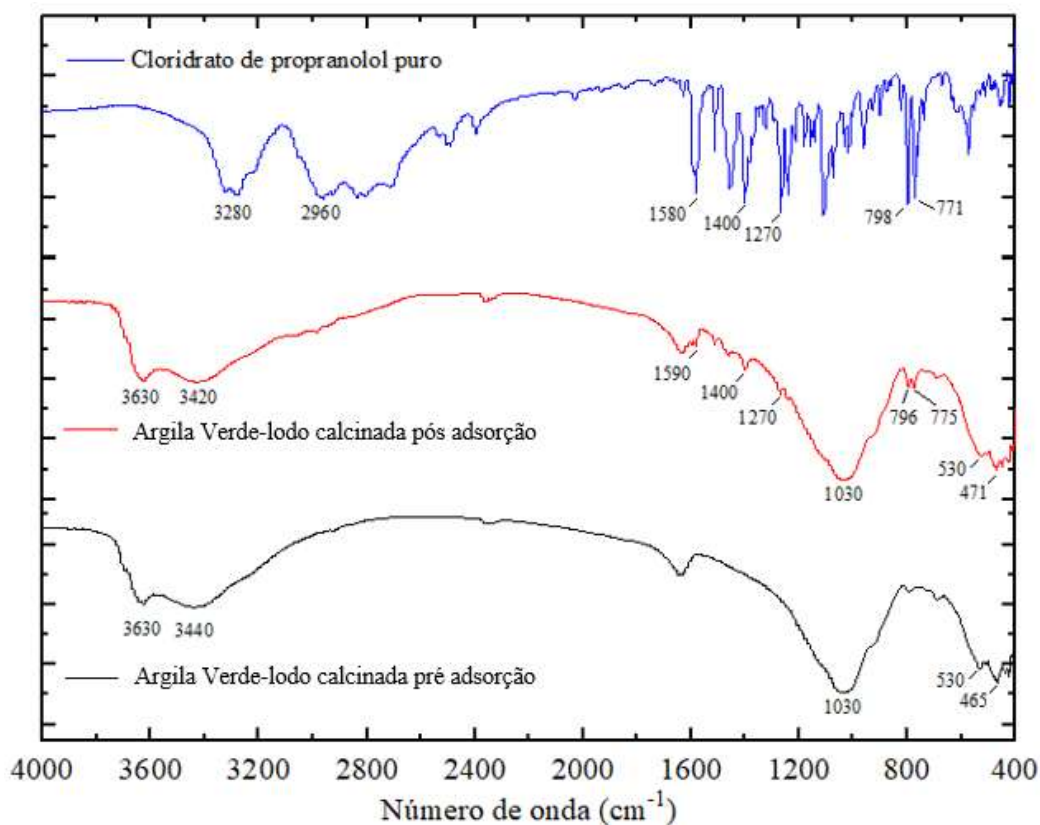
A argila Verde-lodo apresenta padrões clássicos das esmectitas e, normalmente, dois picos de reflexão característicos a $2\theta < 10^\circ$, o primeiro deles próximo a 5° (referente ao plano d(001) ou distância basal d_{001}) (SOUZA SANTOS, 1975) e o segundo, próximo a 9° , raro em argilas naturais e brutas, mas relativamente comum em argilas funcionalizadas (COGO, 2011; ALMEIDA NETO, 2011; CANTUARIA *et al.*, 2016; FREITAS, 2016; OLIVEIRA, 2018). Conforme Figura 4.24a, o segundo pico foi encontrado nas argilas pré e após adsorção de cloridrato de propranolol (devido à funcionalização da argila por calcinação), em distâncias interplanares (d_i) de 1,001 e 1,003 nm, respectivamente, bem como picos próximos a $2\theta = 21^\circ$ (d_i de 0,426 e 0,427 nm, respectivamente) e $2\theta = 27^\circ$ (d_i de 0,335 e 0,334 nm, respectivamente), característicos de quartzo (VILLEMURE, 1991), e $2\theta = 62^\circ$ (d_i de 0,151 e 0,150 nm, respectivamente), o qual pode ser atribuído ao plano d(060), ou distância basal d_{060} , de esmectitas do tipo dioctaédricas, as quais podem conter camadas mistas com ferro em sua composição (SOUZA SANTOS, 1992; BRINDLEY & BROWN, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1997), o que corrobora a elevada quantidade desse elemento encontrada anteriormente na análise de MEV-EDS (Tabela 4.13). Resultados experimentais similares foram obtidos em outros estudos de adsorção contendo argila Verde-lodo calcinada (ALMEIDA NETO, 2011; CANTUARIA *et al.*, 2016; FREITAS, 2016; OLIVEIRA, 2018).

A análise da Figura 4.24a também permite verificar que, embora não tenha ocorrido uma mudança significativa entre os espectros de difração de raios X para as duas argilas, a intensidade dos picos equivalentes a distâncias interplanares similares diminuiu para a argila contaminada, o que é um indicativo de que houve redução da cristalinidade da argila após processo adsorvivo. Esse fato pode ser explicado pela adsorção física do cloridrato de propranolol, indicando a incorporação satisfatória do fármaco. A Figura 4.24b corrobora esse fato, destacando a redução da cristalinidade pela redução de intensidade de parte dos picos de reflexão da argila. Na Figura 4.24b, também é possível observar a estrutura cristalina do cloridrato de propranolol, com picos agudos e distintos.

4.6.4. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A Figura 4.25 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para a argila Verde-lodo calcinada pré e após processo de adsorção de cloridrato de propranolol (contaminada) e para o fármaco puro.

Figura 4.25 – Espectros de FT-IR para a argila Verde-lodo calcinada pré adsorção, para essa mesma argila pós processo (contaminada) e para cloridrato de propranolol puro



Fonte: Autora, 2020

Segundo a Figura 4.25, os espectros da argila Verde-lodo calcinada antes e após processo adsorptivo são semelhantes, diferenciando-se apenas na presença de picos referentes ao fármaco cloridrato de propranolol para a argila contaminada. A Tabela 4.14 apresenta as principais bandas obtidas na análise, bem como os grupos funcionais correspondentes a cada uma delas.

Tabela 4.14 – Principais bandas obtidas nos espectros de FT-IR para a argila Verde-lodo calcinada pré adsorção, para a mesma argila pós processo (contaminada) e para cloridrato de propranolol puro, bem como os grupos funcionais correspondentes a cada uma delas

Principais Bandas Obtidas (cm ⁻¹)		Grupo funcional (ligações)	Referência
Argila Verde-lodo Pré Adsorção	Argila Verde-lodo Contaminada		
3630	3630	Estiramento O-H (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011)
3420	3440	Estiramento O-H (água)	(SKOOG <i>et al.</i> , 2013)
-	1590	Estiramento C-C do anel aromático	(SKOOG <i>et al.</i> , 2013)
-	1270	Estiramento C-O (aril-alquil-éter)	(CHATURVEDI; UMAVEDI; VAGHANI, 2010)
1030	1030	Estiramento Si-O (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011)
-	796	α -naftaleno substituído	(CHATURVEDI; UMAVEDI; VAGHANI, 2010)
530	530	Vibrações Si-O-Al (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011)
471	465	Vibrações Si-O-Si (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011; KARAKASSIDES, 1999)

Segundo Tabela 4.14, a argila Verde-lodo calcinada possui bandas características em 3630 cm⁻¹ (referentes ao estiramento O-H, típico de argilas do tipo montmorilonita), 3420 cm⁻¹ e 3440 cm⁻¹, respectivamente para as argilas pré e pós processo adsorptivo (referentes ao estiramento O-H da água), 1030 cm⁻¹ (referentes ao estiramento Si-O), 530 cm⁻¹ (referentes às vibrações Si-O-Al), e 471 cm⁻¹ e 465 cm⁻¹, respectivamente, para as argilas pré e pós processo (referentes às vibrações Si-O-Si) (HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011; KARAKASSIDES, 1999).

O fármaco cloridrato de propranolol possui bandas características em 3280 cm⁻¹, devido ao grupo OH (secundário), em 2960 cm⁻¹, devido à presença do grupo amina (secundário), em 1270 cm⁻¹, devido ao estiramento C-O do grupo aril-alquil-éter, e em 798 cm⁻¹, devido ao α -naftaleno substituído (CHATURVEDI; UMAVEDI; VAGHANI, 2010). Para a

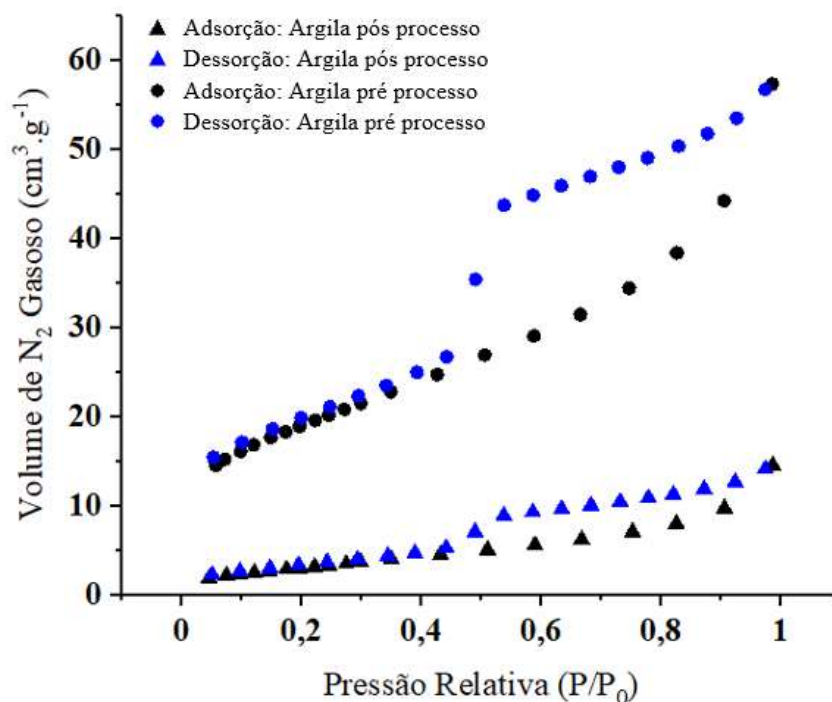
argila Verde-lodo calcinada contaminada, foi possível observarem-se as bandas características a 1270 cm^{-1} e 796 cm^{-1} , as quais estavam ausentes e inexistentes na argila pré processo.

Os espectros de FT-IR apresentados indicam que a argila Verde-lodo calcinada removeu de maneira eficiente o cloridrato de propranolol em solução aquosa.

4.6.5. Fisissorção de nitrogênio (BET)

A Figura 4.26 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, N_2 , para a argila Verde-lodo calcinada antes e após processo de adsorção de cloridrato de propranolol.

Figura 4.26 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo de adsorção



Fonte: Autora, 2020

De acordo com a Figura 2.4 (seção 2.7.2), as isotermas são do Tipo IV (a), características de adsorventes sólidos mesoporosos. Para isotermas do tipo IV (a), a condensação capilar é seguida de histerese, o que significa que a largura dos poros excedeu um tamanho crítico (THOMMES *et al.*, 2015). A pressão relativa, P/P_0 , variou entre 0,05 e 1,00. Isotermas tipo II (ALMEIDA NETO, 2011) e tipo IV (OLIVEIRA, 2018) foram obtidas para outros estudos de adsorção utilizando argila Verde-lodo calcinada como material alternativo.

A Tabela 4.15 apresenta as áreas superficiais específicas da argila pré e pós (contaminada) processo adsorptivo, bem como o volume de micro e mesoporos, calculados através das Equações 4.14 e 4.15 (GAÑÁN-GÓMEZ *et al.*, 2006), a partir da leitura do volume de N₂ gasoso a $P/P_0 = 0,1$ e $P/P_0 = 0,99$.

$$V_{microporos} = V_{ads(P/P_0=0,1)} \quad (4.14)$$

$$V_{mesoporos} = V_{ads(P/P_0=0,99)} - V_{ads(P/P_0=0,1)} \quad (4.15)$$

Sendo:

$V_{microporos}$ o volume específico de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

$V_{mesoporos}$ o volume específico de mesoporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

$V_{ads(P/P_0=0,99)}$ o volume de N₂ gasoso adsorvido a $P/P_0 = 0,99$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

$V_{ads(P/P_0=0,1)}$ o volume de N₂ gasoso adsorvido a $P/P_0 = 0,1$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Tabela 4.15 – Áreas superficiais específicas da argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo adsorptivo, bem como o volume de micro e mesoporos

Parâmetro	Argila Verde-lodo Calcinada Pré Adsorção	Argila Verde-lodo Calcinada Contaminada
Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	67,263	11,912
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	16,1049	2,3165
Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	41,2546	12,222

Fonte: Autora, 2020

O valor de área superficial específica obtido para a Verde-lodo calcinada antes do processo adsorptivo foi de $67,263 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, similar à área superficial de $62,080 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ obtida para essa mesma argila por Almeida Neto (2011) e $74,877 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ por Oliveira (2018). Já a área superficial específica da argila pós processo adsorptivo foi de $11,912 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, consideravelmente inferior à sua área antes do processo. Os volumes de microporos e mesoporos antes e pós processo foram, respectivamente, de $16,1049 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $41,2546 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $2,3165 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $12,222 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Um volume de microporos similar, de $20,042 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, porém consideravelmente menor de mesoporos, de $24,752 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, foi encontrado para essa mesma argila, Verde-lodo calcinada, por Oliveira (2018).

A diminuição da área superficial específica e dos volumes de poros evidencia a adsorção efetiva de cloridrato de propranolol e ocupação dos sítios da argila pelo fármaco. A ocupação de microporos também evidencia que a difusão intrapartícula contribuiu com o processo adsorptivo.

4.6.6. Picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio

A Tabela 4.16 apresenta os resultados de densidade real e densidade aparente obtidas para a argila Verde-lodo calcinada antes e após processo adsorptivo de cloridrato de propranolol através das técnicas de picnometria a gás hélio (densidade real) e porosimetria de mercúrio (densidade aparente), a qual forneceu também a distribuição de tamanho de poros para as argilas. A porosidade das argilas, ε , foi calculada através da Equação 4.16 (CARDARELLI, 2008). Os resultados também são apresentados na Tabela 4.16.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right) \times 100 \quad (4.16)$$

Sendo:

ε a porosidade da partícula (%);

$\rho_{aparente}$ a densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

ρ_{real} a densidade real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

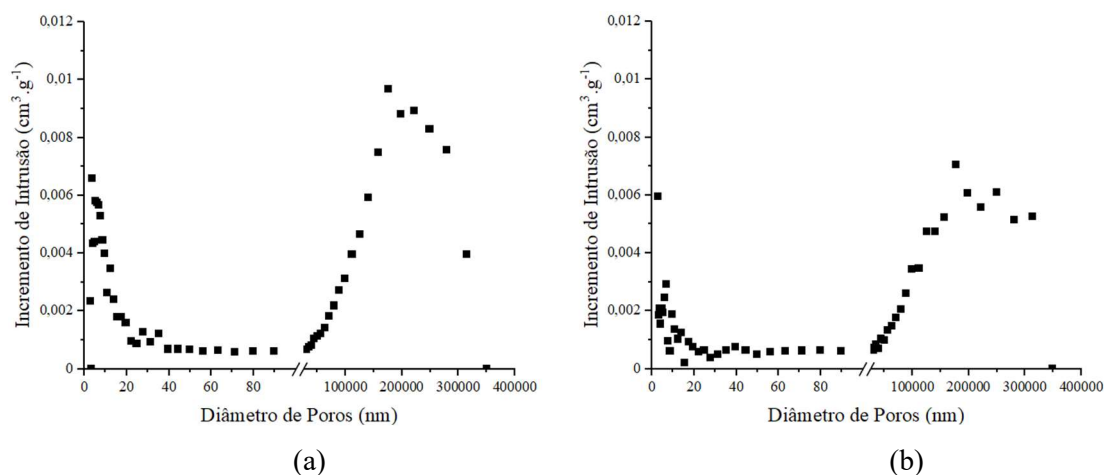
Tabela 4.16 – Densidade real, densidade aparente e porosidade obtidas para a argila Verde-lodo calcinada pré e pós (contaminada) processo adsorptivo de cloridrato de propranolol

Parâmetro	Argila Verde-lodo Calcinada Pré Adsorção	Argila Verde-lodo Calcinada Contaminada
Densidade real ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	2,68	2,39
Densidade aparente ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	1,68	1,74
Porosidade (%)	37 %	27 %

Fonte: Autora, 2020

Segunda Tabela 4.16, a densidade real da argila Verde-lodo calcinada obtida pré processo adsorptivo foi de $2,68 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, sua densidade aparente, de $1,68 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e sua porosidade, de 37%. A densidade real da argila após processo adsorptivo foi de $2,39 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, sua densidade aparente, de $1,74 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e sua porosidade, de 27%. Valores muito próximos de densidade real, $2,67 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2018) e $2,629 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (CANTUARIA, 2014), e relativamente próximos de densidade aparente e porosidade, $1,91 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e 28 %, respectivamente (OLIVEIRA, 2018), foram obtidos para essa mesma argila, Verde-lodo calcinada, em outros estudos de adsorção contendo essa argila como material alternativo. A distribuição de tamanho de poros é apresentada nas Figuras 4.27a e 4.27b, para as argilas pré e após processo adsorptivo, respectivamente.

Figura 4.27 – Distribuição de tamanho de poros para a argila Verde-lodo calcinada (a) pré e (b) após processo adsorativo de cloridrato de propranolol



Fonte: Autora, 2020

Segundo a Figura 4.27 (e classificação IUPAC de sólidos adsorventes), a argila apresenta microporos (diâmetros inferiores a 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetros acima de 50 nm). A diminuição do incremento de intrusão de mercúrio entre as argilas pré e pós processo adsorativo indica diminuição da quantidade de poros (sobretudo dos macroporos, na região de 25.000 nm a 350.000 nm) e, conseqüentemente, que a argila removeu eficientemente o cloridrato de propranolol em solução aquosa.

A diminuição da densidade real da argila após processo adsorativo pode ser justificada pelo aumento de massa da partícula, diminuição do seu volume de poros (corroborados pelos volumes de micro e mesoporos, obtidos através da técnica de fisssorção de N₂, Tabela 4.15), diminuição da porosidade total (Tabela 4.16) e do incremento de intrusão de mercúrio (Figura 4.27), indicando uma incorporação satisfatória de cloridrato de propranolol nos poros da sua superfície. Por fim, o aumento da densidade aparente da argila após adsorção pode ser justificado pelo fato da densidade aparente ser uma relação entre a massa da partícula e a sua densidade real, somada ao volume de poros (CARDARELLI, 2008). Embora tenha ocorrido uma diminuição do volume de poros, houve aumento de massa da partícula pela incorporação do fármaco, o qual teve efeito mais significativo e levou ao aumento da densidade aparente do material.

A diminuição do incremento de intrusão de mercúrio, da densidade real e da porosidade, bem como o pequeno aumento da densidade aparente, entre as argilas pré e após processo adsorativo, evidenciam a remoção efetiva de cloridrato de propranolol em solução aquosa e a ocupação dos sítios da argila pelo fármaco.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho, foi estudada a adsorção do fármaco cloridrato de propranolol (um β -bloqueador, farmacologicamente ativo e altamente persistente) pela argila Verde-lodo calcinada (uma argila bentonítica, composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas). Nesse item são apresentadas as principais conclusões do estudo, bem como sugestões para novos e futuros estudos de adsorção por adsorventes alternativos.

5.1. *Principais conclusões do estudo*

O estudo de pH demonstrou que o pH natural (de 4,58) podia ser utilizado no processo de adsorção, devido ao potencial zeta da argila (de 5,4, o que indica que próximo desse pH é favorável a adsorção de espécies positivamente carregadas) e do pK_a do fármaco (de 9,47, o que indica que na faixa de pH avaliada o mesmo se encontra predominantemente carregado positivamente). O uso de pH natural é altamente favorável em estações de tratamento de água e esgoto, já que o fármaco pode ser comumente encontrado em águas em sua forma natural e não há necessidade de custos adicionais para ajuste de pH. Nos estudos subsequentes, o pH das soluções não foi monitorado ou controlado, mas sim mantido natural.

Na etapa de planejamento experimental (por delineamento composto central de três fatores) foi demonstrado que as maiores capacidades adsorptivas foram obtidas para a maior concentração do fármaco e menor quantidade de argila adicionada, obtendo-se como otimização o ponto $+\alpha$ da concentração inicial de fármaco, de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$, e o ponto $-\alpha$ da quantidade de argila, de $0,032 \text{ [g/(50 mL)]}$. A velocidade de agitação não apresentou interferência significativa nos resultados, por isso foi considerada no ponto central (de 200 rpm) para os estudos subsequentes.

O estudo cinético de remoção em banho finito foi realizado no equipamento *shaker*, com temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sem controle de pH (pH natural), agitação de 200 rpm, quantidade de argila adicionada de $0,032 \text{ [g/(50 mL)]}$ e concentrações iniciais de cloridrato de propranolol de $0,184$, $0,368$ e $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$. A capacidade adsorptiva máxima ($0,3664 \text{ mmol.g}^{-1}$) foi observada para a maior concentração avaliada. A capacidade de adsorção seguiu a ordem (decrecente): $0,736 \text{ mmol.L}^{-1} > 0,368 \text{ mmol.L}^{-1} > 0,184 \text{ mmol.L}^{-1}$. O tempo de equilíbrio foi, de maneira geral, de 9 horas. Os modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem,

de difusão intrapartícula, de resistência à transferência de massa em filme externo e de Boyd foram utilizados para ajuste aos resultados, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste (ou seja, maiores valores de R^2 , menores valores de DMR e valores mais negativos de AICc, no caso das três concentrações avaliadas). A resistência à transferência de massa em filme externo foi uma das contribuintes à etapa controladora do processo de adsorção, juntamente com o inchamento da partícula, interação superficial, difusão intrapartícula e possível formação de multicamadas.

A partir do estudo das isotermas de equilíbrio, realizado a 20, 30 e 40 °C, observou-se que o modelo de Langmuir foi melhor ajustado à isoterma de 20 °C (maior valor de R^2 e menores de DMR e AICc), enquanto o modelo de Dubinin-Radushkevich foi melhor ajustado às isotermas de 30 °C e 40 °C (maiores valores de R^2 e menores de DMR e AICc). Elevados valores das constantes de Langmuir, para as três temperaturas, indicaram isotermas extremamente favoráveis. Maiores valores da constante de Freundlich, obtidos para maiores temperaturas, indicam a formação de multicamadas em temperaturas mais elevadas. As energias livres médias, para as três temperaturas analisadas, indicaram um processo de adsorção de natureza química e que segue modelo de troca iônica. A capacidade de adsorção máxima foi de 0,468 mmol.g⁻¹ (40 °C). A análise termodinâmica demonstrou que o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$), endotérmico ($\Delta H > 0$) e governado por entropia. O calor de adsorção, de +19,99 kJ.mol⁻¹, indica a natureza de adsorção (predominantemente) física do processo. A análise do calor isostérico demonstrou que a superfície da argila é energeticamente heterogênea. Sugere-se que a adsorção foi um resultado da combinação de processos de natureza química e física.

A simulação molecular resultou na estrutura molecular tridimensional do propranolol, bem como nas dimensões da molécula em sua geometria otimizada, da ordem de 11,682 Å e 7,195 Å. Além disso, a análise indicou uma maior facilidade do propranolol em doar elétrons e uma maior resistência em recebê-los. A localização de densidade eletrônica do orbital HOMO do propranolol está predominantemente entre os anéis aromáticos, o oxigênio do grupo éster (-C-O-C-) e o grupo C-OH e do orbital LUMO, entre os anéis aromáticos e o oxigênio do grupo éster (-C-O-C-).

Os ensaios de caracterização (análises térmicas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho – transformada de Fourier, fisissorção de nitrogênio, picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio) demonstraram mudança no aspecto superficial, diminuição do grau de cristalinidade, da área superficial específica, dos volumes de poros, do incremento de intrusão de mercúrio, da densidade real e da porosidade

total, bem como um pequeno aumento da densidade aparente, para a argila Verde-lodo calcinada após processo adsorptivo (contaminada). Todos esses pontos evidenciaram a remoção efetiva de cloridrato de propranolol em solução aquosa, bem como a ocupação dos sítios da argila pelo propranolol. As caracterizações também evidenciaram uma elevada estabilidade física e química do adsorvente.

A partir de todas as evidências descritas, conclui-se que a argila Verde-lodo calcinada, uma argila abundante e de baixo custo, possui elevado potencial como adsorvente, comprovando o uso desta argila como um bom adsorvente ao cloridrato de propranolol.

5.2. Sugestões para novos estudos

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, espera-se que o mesmo sirva de base futura para outros estudos que envolvam adsorção de compostos farmacêuticos por matrizes adsorventes alternativas, ou que envolvam o entendimento dos mecanismos de adsorção do fármaco cloridrato de propranolol em sistemas multicomponentes sintéticos ou reais. As principais sugestões são:

- Investigar faixas mais amplas para os fatores avaliados (bem como operar com outras potenciais variáveis de processo) no planejamento experimental (sobretudo concentrações mais baixas de fármaco, capazes de representar cada vez mais as condições reais em que são encontrados em matrizes hídricas e redes de esgoto);
- Realizar estudos de adsorção dinâmico (sistema de leito fixo) e de recuperação (ou regeneração) da argila, para potencial aplicação em escalas industriais e sistemas de leitos alternados;
- Avaliar a capacidade de adsorção da argila Verde-lodo em sistemas reais ou em sistemas multicomponentes, os quais possuam a presença de outros contaminantes emergentes;
- Avaliar outros tipos de tratamentos e/ou funcionalizações da argila Verde-lodo.

6. REFERÊNCIAS

ADAMIS, Z.; WILLIAMS, R. Bentonite, kaolin and selected clay minerals. **World Health Organization**, Environmental Health Criteria 231, p. 1-5, 2005.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34–37, 2002.

ALI, I.; ALOTHMAN, Z.A.; ALWARTHAN, A. Uptake of propranolol on ionic liquid iron nanocomposite adsorbent: Kinetic, thermodynamics and mechanism of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 236, p. 205-213, 2017.

ALI, I.; GUPTA, V.K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.

ALMEIDA NETO A.F., VIEIRA M.G.A., SILVA M.G.C., Cu (II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems. **Mat. Res.**, v. 15, p. 114-124, 2012.

ALMEIDA NETO, A.F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

AMORIM, L.V.; VIANA, J.D.; FARIAS, K.V.; BARBOSA, M.I.R.; FERREIRA, H.C. Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, pp. 30 – 40, 2006.

ANDRADE, J.; OLIVEIRA, M.F.; LANDERS, R.; SILVA, M.; VIEIRA, M. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

ANDRADE, J.; OLIVEIRA, M.F.; SILVA, M.; VIEIRA, M. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, p. 3103-3127, 2018.

AQUINO, S.; BRANDT, E.; CHERNICHARO, C. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n.3, 2013.

ARYA, V.; PHILIP, L. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 273-280, 2016.

ASHTON D.; HILTON M.; THOMAS K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, **Sci. Total Environ.**, v. 333, p. 167-184, 2004.

BARREIRO, E. J.; FERREIRA, V. F.; COSTA, P. R. R. Substâncias enantiomericamente puras (SEP): A questão dos fármacos quirais, **Quím. Nova**, v. 20, n. 6, p. 647-656, 1997.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2^a Ed., 2001.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S.J.; SILVA, M.G.C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 73-79, 2011.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S.J.; SILVA, M.G.C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **SCIENTIA PLENA**, v. 5, n. 7, 2009.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. E.; MYERS JR., L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II. Kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 2836–2848, 1947.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G.E. **Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification**. London: Mineralogical Society, 1980.

CAIRNS, D. **Essentials of Pharmaceutical Chemistry**. London: Ed. Pharmaceutical Press, 3^a ed, 2008.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2005.

CANTUARIA, M. L. **Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014.

CANTUARIA, M.L.; ALMEIDA NETO, A.F.; NASCIMENTO, E. 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.

CARDARELLI, F. **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference**. Tucson, AZ: Springer Science & Business Media, 2008.

CAVALCANTI, J.V.F.L.; MOTTA, M.; ABREU, C.A.M.; BARAÚNA, O.S.; PORTELA, L.A.P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**, v. 56, p. 168-178, 2010.

CHATURVEDI, K; UMADEVI, S; VAGHANI, S. Floating matrix dosage form for propranolol hydrochloride based on gas formation technique: development and In vitro evaluation. **Scientia Pharmaceutica**, v. 78, p. 927-939, 2010.

CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, v. 74(2), p. 178–185, 2006.

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.

CHOWDHURY, S.; MISHRA R; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v. 265, p. 159-168.

CLEM, A.; DOEHLER, R. **Clays and Clay Minerals – Industrial Applications of Bentonite**. The Clay Minerals Society, v. 10, issue 1, p. 272-283, 1961.

COELHO, C.M.; DE ANDRADE, J.R.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Removal of propranolol hydrochloride by batch biosorption using remaining biomass of alginate extraction from *Sargassum filipendula* algae. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 16599-16611, 2020.

COELHO, C.M.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Avaliação da afinidade adsorptiva entre fármacos e bio/adsorventes alternativos. **COBEQ**, 2018.

COGO, J.M. **CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGILA ESMECTITA DE ALTERAÇÃO BASÁLTICA E UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE COM PROCESSO DE ADSORÇÃO: ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DO PROCESSO**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.

COSTA, L.F.; DE OLIVEIRA, D.G.; MOREIRA, F.M.; DE URZEDO, A.P.; CESTAROLLI, D.T.; BERNARDES-SILVA, A.C. Utilização de Biocarvão e Processos Oxidativos Avançados para Remoção do Propranolol de Efluentes Aquosos Simulados. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, 2018.

DABROWSKI A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. Faculty of Chemistry, M. Curie-Sklodowska University, Lublin, Poland 20031, v. 93, issue 1-3, p. 135-224, 2001.

DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.

DAUGHTON C.G.; TERNES T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents and Subtle Change?. **Environ. Health Perspect.**, v. 107, p. 907-938, 1999.

DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGUER, J. An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 1, p. 76, 2003.

DENG, Y.; LI, Y.; NIE, W.; GAO, X.; ZHANG, L.; YANG, P.; TAN, X. Fast Removal of Propranolol from Water by Attapulgite/Graphene Oxide Magnetic Ternary Composites. **Materials (Open Access Journal)**, v. 924, n. 12(6), p. 1-14, 2019.

DENG, Y.; WU, F.; LIU, B.; HU, X.; SUN, C. Sorptive removal of β -blocker propranolol from aqueous solution by modified attapulgite: Effect factors and sorption mechanisms. **Chemical Eng. Journal**, v. 174, p. 571-578, 2011.

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

DOUVEN, S.; PAEZ, C.A.; GOMMES, C.J. The range of validity of sorption kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 437-450, 2015.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences**, v. 331-333, p. HILLS, 1947.

ERBIL, H. Y. **Surface chemistry of solid and liquid interfaces**. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

ERDOĞAN, S.; ÖNALA, Y.; AKMIL-BAŞARA, C.; BILMEZ-ERDEMOĞLU, S.; SARICIÖZDEMİR, Ç.; KÖSEOĞLU, E.; İÇDUYGU G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005.

FARMACOPEIA, BR. *Cloridrato de propranolol*, 6ª Ed., Brasília, 2019.

FRANCES, J. A Ameaça dos Microplásticos. **Revista Pesquisa FAPESP**, Edição 281, 2019.

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

FREUNDLICH, H.; HATFIELD, H. **Colloid [and] capillary chemistry**. London: Methuen, 1926.

GAÑÁN-GÓMEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; DÍAS-DÍEZ, M.A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C.; SABIO-REY, E. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5976– 5979, 2006.

GIESCHE, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. **Part. Part. Syst. Charact.**, v. 23, n. 1, p. 9–19, 2006.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, p. 3973-3993, 1960.

GONSALVES A.A., ARAUJO C.R.M., LEITE FILHO C.A., MEDEIROS F.S., Contextualizando reações ácido-base de acordo com a teoria protônica de Brønsted-Lowry usando comprimidos de propranolol e nimesulida. **Quím. Nova**, v. 36, p. 1236-1241, 2013.

GOVERNO FEDERAL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, BR. **POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS**, Lei nº 12.305/10, Brasília, 2010.

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.

HILLEL, D.; HATFIELD, J.H.; PWOLSON, D.S.; ROSENZWEIG, C.; SCOW, K.M.; SINGER, M.J.; SPARKS, D.L. **Encyclopedia of Soils in the Environment**, v. 3, p. 258-264, 2005.

HILLS JR., C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 1977.

HO, Y. S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, p. 332–340, 1998.

HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Sep. Purif. Methods**, v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000.

HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; GRABOWSKA, B. Montmorillonite: A Comparison of Methods for Its Determination in Foundry Bentonites. **Metalurgija**, v. 50, n. 2, p. 119–122, 2011.

KARAKASSIDES, M. A. An Infrared Reflectance Study of Si-O Vibrations in Thermally Treated Alkali-Saturated Montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 34, p. 429–438, 1999.

KELLER, J.; STAUDT, R. **Gas Adsorption Equilibria – Experimental Methods and Adsorption Isotherms**. [s.l.] Springer, 2005.

KYZAS, G.Z.; KOLTSAKIDOU, A.; NANAKI, S.G.; BIKIARIS, D.N.; LAMBROPOULOU, D.A. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. **Science of The Total Environment**, v. 537, p. 411-420, 2015.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

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

LEVAN, M.; VERMEULEN, T. Binary Langmuir and Freundlich Isotherms for Ideal Adsorbed **Solutions**. **J. Phys. Chem**, v. 85, p. 3247-3250, 1981.

LIU Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **J. Chem. Eng.**, v. 54, p. 1981 – 1985, 2009.

LUCAS, E., SOARES, B., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2001.

MAIA, G.; ANDRADE, J.; OLIVEIRA, M.F.; VIEIRA, M.; SILVA, M. Affinity Studies between Drugs and Clays as Adsorbent Material. **Italian Association of Chemical Engineering**, v. 57, p. 583-588, 2017.

MAIA, G.; ANDRADE, J.; SILVA, M.; VIEIRA, M. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140-150, 2019.

MARTÍN, J.; ORTA, M.M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J.L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas. **Environmental Research**, v. 164, p. 488-494, 2018.

MARTIN, M.J.S.; CAMAZANO, M.S.; HERNÁNDEZ, T.V.; DOMINGUEZ-GIL, A. Interaction of propranolol hydrochloride with montmorillonite. **J. Pharm. Pharmacol.**, v. 33, p. 408-410, 1981.

MARTINS, F.R.; ANTONELLI, R.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO OFLOXACINO POR ADSORÇÃO PELA ARGILA BENTONÍTICA VERDE-LODO CALCINADA. **COBEQ**, 2019.

MASSARO, M.; COLLETTI, C.; LAZZARA, G.; RIELA, S. The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9(4), p. 58, 2018.

MASZKOWSKA, J.; STOLTE, S.; KUMIRSKA, J.; LUKASZEWICZ, P.; MIODUSZEWSKA, K.; PUCKOWSKI, A.; CABAN, M.; WAGIL, M.; STEPNOWSKI, P.; BIALK-BIELINSKA, A. Beta-blockers in the environment: Part I. Mobility and hydrolysis study. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1112-1121, 2014.

MASZKOWSKA, J.; STOLTE, S.; KUMIRSKA, J.; LUKASZEWICZ, P.; MIODUSZEWSKA, K.; PUCKOWSKI, A.; CABAN, M.; WAGIL, M.; STEPNOWSKI, P.; BIALK-BIELINSKA, A. Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1122-1126, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6th Ed. USA: Mc Graw Hill, 2000.

MEDEIROS, K.A. Sumário Mineral – Bentonita, **Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)**, Brasília, v. 36, p. 38-39, 2016.

MENZ, J.; TOOLARAM, A. P.; RASTOGI, T.; LEDER, C.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K.; SCHNEIDER, M. Transformation products in the water cycle and the unsolved problem of their proactive assessment: A combined in vitro/in silico approach. **Environment International**, v. 98, p. 171-180, 2017.

MERCURIO, M.; SARKAR, B. LANGALLA, A. **Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceuticals Applications**, Elsevier, p. 167-196, 2019.

MONTAGNER, C.; SODRÉ, F.; ACAYABA, R.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M.; PESCARA, I.; ALBUQUERQUE, A.; UMBUZEIRO, G.; JARDIM W. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.

MONTAGNER, C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2.ed. New York: Oxford University Press, 1997.

OLIVEIRA, M.F. **AVALIAÇÃO DA ARGILA VERDE-LODO CALCINADA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CAFEÍNA**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2018.

OLIVEIRA, M.F.; SILVA, M.; VIEIRA, M. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 366-373, 2019.

OLIVEIRA, M.F.; SOUZA, V.; SILVA, M.; VIEIRA, M. Fixed-Bed Adsorption of Caffeine onto Thermally Modified Verdelodo Bentonite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, n. 51, p. 17480-17487, 2018.

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

ORTA, M.M.; MARTÍN, J.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J.L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. **Applied Clay Science**, v. 173, p. 107-114, 2019.

PADHY, G.S.; LEMAIRE, C.; AMIRTHARAJ, E.S.; IOANNIDIS, M.A. Pore size distribution in multiscale porous media as revealed by DDIF–NMR, mercury porosimetry and statistical image analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 300, p. 222-234, 2007.

PAVIA, D., LAMPMAN, G., KRIZ, G., VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Editora Cengage Learning, 4ª Ed., 2012.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BARRERA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408-423, 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current Knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research Journal**, v. 72, p. 3-27, 2014.

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

QUEIROZ, F.J.; JÚNIOR, G.E.L.; BARBOSA, T.L.A.; RODRIGUES, M.G.F. Remoção de corante amarelo BF-3R utilizando argila Verde-lodo como adsorvente. **Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciência**, 2016.

QUESADA, H.; BAPTISTA, A.; CUSIOLI, L.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

RASTOGI, T.; LEDER, C.; KÜMMERER, K. Re-Designing of Existing Pharmaceuticals for Environmental Biodegradability: A Tiered Approach with β -Blocker Propranolol as an Example. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 11756-11763, 2015.

REICHENBERG, D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589-597, 1953.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M., PERALTA-HERNANDEZ, J.M., GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E.R. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SATO, J.; FERREIRA, F. Caracterização em estado sólido de medicamentos genérico, similar e referência do cloridrato de propranolol. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 4, p. 62-69, 2015.

SBARDELLA, L.; COMAS, J.; FENU, A.; RODRIGUEZ-RODA, I.; WEEMAES, M. Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 636, p. 519-529, 2018.

SINGH K.K.; RASTOGI R.; HASAN S.H. Removal of Cr (VI) from wastewater using rice bran. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 61-68, 2005.

SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N.; MONCLÚS, H.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. **Desalination**, v. 250, p. 653-659, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Belmont, CA: Cengage Learning, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2ª Ed., v.1, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras: Fundamentos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, v.1, 1975.

SOUZA, T.; CARVALHO, S.; VIEIRA, M.; SILVA, M.; BRASIL, D. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662-670, 2018.

STARLING, M.; AMORIM, C.; LEÃO, M. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X. HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

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

THIEBAULT, T.; GUÉGAN, R.; BOUSSAFIR, M. Adsorption mechanics of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 453, p. 1-8, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 87 (9-10), p. 1051-1069, 2015.

TRAN, H.N.; YOU S.; CHAO, H. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2671-2682, 2016.

TRAN, N.; REINHARD, M.; GIN, K. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions – A review. **Water Research Journal**, v. 133, p. 182-207, 2017.

TREYBAL, R.E. **Mass transfer operations**. New York: McGraw – Hill Book Company, 3^a Ed., v. 466, 1980.

VILLEMURE, G. X-ray diffraction patterns of montmorillonite oriented films exchanged with enantiomeric and racemic tris(2, 2'-bipyridyl) ruthenium(II). **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 6, p. 580–585, 1991.

WEBB, P.A. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysis. **MIC Technical Publications**, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia 30093, 2003.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings**, v. 89, p. 31–60, 1963.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes, **Environ. Sci. Technol.**, v. 21, n.11, pp. 1040-1050, 1987.

YE, C.; HU, S.; YAN, W.; DUAN, J.; JING, C. Insights into Propranolol Adsorption on TiO₂: Spectroscopic and Molecular Modeling Study. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 5785-5791, 2013.

ZHANG, Y.; GEIßEN, S.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, p. 1151-1161, 2008.