

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

USO DE ARGILAS SINTÉTICAS DO TIPO HIDROTALCITAS MODIFICADAS (FeMgAl, CuMgAl, CuFe) PARA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO

BRUNA MARIA PATERLINE NOVAIS ABREU

OURO BRANCO - MG

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

USO DE ARGILAS SINTÉTICAS DO TIPO HIDROTALCITAS MODIFICADAS (FEMGAL, CUMGAL, CUFE) PARA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano

Coorientador(a): Prof. Dra. Patrícia da Luz Mesquita

OURO BRANCO – MG 2021 26/08/2021

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=563933



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 13 / 2021 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.025599/2021-46

Ouro Branco-MG, 27 de julho de 2021.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **BRUNA MARIA PATERLINE NOVAIS ABREU**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 27 DE JULHO DE 2021.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa realizada por videoconferência" (E-mail da examinadora externa enviado para o PPGEQ) Profa. Dra. Letícia Ledo Marciniuk UTFPR

(Assinado digitalmente em 28/07/2021 00:21) ALEXANDRE BOSCARO FRANCA COORDENADOR DE CURSO - TITULAR PPGEQ (13.13) Matrícula: 1893854 (Assinado digitalmente em 28/07/2021 14:30) DEMIAN PATRICK FABIANO PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1810291

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 13, ano: 2021, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 27/07/2021 e o código de verificação: 2db22c6052

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=563933

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A894u	Abreu, Bruna Maria Paterline Novais. USO DE ARGILAS SINTÉTICAS DO TIPO HIDROTALCITAS MODIFICADAS (FeMgAl, CuMgAl, CuFe) PARA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO / Bruna Maria Paterline Novais Abreu ; orientador Demian Patrick Fabiano; coorientadora Patricia Luz Mesquita Ouro Branco, 2021. 63 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2021.
	 Adsorção. 2. Hidróxido Duplo Lamelar. 3. Diclofenaco de sódio. I. Patrick Fabiano, Demian , orient. II. Luz Mesquita, Patrícia , co-orient. III. Título.

"O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo." (Winston Churchill)

Agradecimentos

A Deus, por me fornecer força e paciência para sempre seguir em frente e iluminando meu caminho.

À minha família: minha mãe Rosiane e minha irmã Carolina por estarem presentes ao meu lado, pacientemente, nos momentos bons e difíceis, compartilhando comigo todos os dias dessa caminhada; ao meu pai Heleno pelos conselhos e incentivos; aos meus avós Maria e Adão, que infelizmente não estão presentes comigo neste momento, mas fizeram os moldes nos quais cresci e aprendi com a vida. Ao meu padrinho Renan, por sempre se fazer presente, mesmo de longe e à minha afilhada Maria Cecília por ter chegado e já iluminado minha vida.

Ao Leandro, pela paciência e companheirismo no decorrer da realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano, pelos ensinamentos passados ao longo desses mais de dois anos.

À UFSJ pela grande contribuição em meu crescimento profissional e pessoal, tornando-me uma pessoa melhor durante os oito anos de vivência, desde a graduação até a pósgraduação.

Aos amigos, pela força, apoio e agradável convivência. Em especial à Marielle, Isabela e Ana Paula pela amizade durante todo o mestrado. À Jéssica pela grande ajuda no tratamento de dados estatísticos.

Aos membros da banca examinadora.

À CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade adsorvente das argilas sintéticas do tipo hidrotalcita modificadas com Cu e Fe (CuFe, CuMgAl, FeMgAl), calcinadas em diferentes temperaturas (300, 400 e 500°C), na remoção do fármaco diclofenaco de sódio (DC) em meio aquoso. Os materiais adsorventes foram sintetizados pelo método de coprecipitação e pelo método de coprecipitação a baixa supersaturação e caracterizados pelas seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), técnica que confirmou a formação da estrutura do tipo hidrotalcita, apresentando picos característicos do material e, sugerindo que os metais de transição Cu e Fe foram incorporados na estrutura da amostra; fisissorção de nitrogênio (método BET e BJH) que forneceu a área específica, tamanho médio dos poros e volume de poros das amostras sintetizadas. Dentre os hidróxidos duplo lamelares (HDL) sintetizados, CuFe apresentou maior área específica (97,3 m².g⁻¹) e a sua calcinação resultou em uma perda gradual e expressiva da área específica; e pH no ponto de carga zero (PCZ), realizado para prever a carga superficial efetiva das amostras, sendo o resultado para CuFe, CuMgAl e FeMgAl iguais a pH 7,0; 8,6 e 8,6, respectivamente. O tempo de contato e o efeito da temperatura de calcinação na adsorção para remoção do DC foram avaliados. Verificou-se que o processo de adsorção utilizando o CuFe atinge o equilíbrio em aproximadamente 30 min, com remoção do DC entre 85-90%, para a amostra sem calcinação; observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever o processo de adsorção, com um coeficiente R² próximo da unidade, sendo a capacidade de adsorção (q_e) foi de 40,72 mg.g⁻¹, $qe_{(real)}$ foi de 40,90 mg.g⁻¹ e a constante da taxa de adsorção (K₂) foi igual a 0,033 g.mg⁻¹.min⁻¹. O estudo da isoterma de adsorção foi realizado para a amostra CuFe, devido à alta taxa de adsorção apresentada, concluiu-se que o modelo de Freudlinch foi o mais adequado para descrever o processo, o qual sugere que a adsorção ocorre em multicamadas. As amostras CuMgAl e FeMgAl não se mostraram eficientes, gerando uma remoção menor que 10%, e que a temperatura de calcinação e a variação do pH inicial não influenciaram no percentual de remoção do DC desses materiais.

Palavras-chaves: adsorção; hidrotalcita; diclofenaco de sódio.

Abstract

This study has as its main goal to evaluate the adsorbing capacity of the hydrotalcite like synthetic clays modified with Cu and Fe (CuFe, CuMgAl, FeMgAl), calcinated at different temperatures (300, 400 and 500 °C), removing the drug Sodium Diclofenate (SD) diluted on aqueous mean. The adsorbing materials were synthetized by the coprecipitation and the coprecipitation at low supersaturation methods and they were characterized by the following techniques: X-ray diffractometry (XRD), which confirmed the formation of the hydrotalcite structure, presenting peaks characteristic of the material and suggested the incorporation of the metals of transition Cu and Fe within the structure of the sample; Nitrogen physisorption (BET and BJH method) which provided the specific area, the average pore size and the total volume of pores of the synthetized samples. Among the layered double hydroxides (LDH) synthetized, CuFe presented the larger specific area $(97,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$ and its calcination resulted in a gradual and expressive loss of the specific area; and ph at the point of zero charge (PZC), used to foresee the effective superficial charge of the samples, resulting in pH of 7.0, 8.6 and 8.6 for CuFe, CuMgAl and FeMgAl, respectively. The time of contact and the effect of the temperature of calcination on the adsorption for the removal of SD were evaluated. It was observed that the adsorption process with the CuFe clay reaches balance at approximately 30 min, removing 85-90% of the SD compared to the non-calcined sample; the pseudo-second order model was the most adequate describing the adsorption process, generating a R^2 coefficient close to the unity, having capacity of adsorption $q_e = 40.72 \text{ mg.g}^{-1}$, $q_e(\text{real})=40.94 \text{ mg.g}^{-1}$ and adsorption rate constant $K_2 = 0.033$ g.mg⁻¹.min⁻¹. The study of the adsorption isotherm was performed for the CuFe sample, due to its high adsorption rate, it was concluded that the Freudlinch model was the most adequate describing the process, what suggests a multilayered adsorption. The CuMgAl and FeMgAl hydrotalcites appeared to be inefficient, having percentages of removal of less than 10%. It was also observed that the temperature of calcination and the variation of the initial pH did not influence the percentual of removal of the SD.

Keywords: adsorption, hydrotalcite, sodium diclofenac.

SUMÁRIO

LIS	STA DE F	IGURAS	III
LIS	STA DE 1	TABELAS	V
LIS	STA DE A	ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VI
1.	INTRO	DUCÃO	7
2.	REVIS	ĂO BIBLIOGRÁFICA	9
	21 Poi	LIENTES	Q
2	211	Compostos Farmacêuticos	رر و
	2.1.1.	Diclofenaço de sódio	ر و
~	2.1.2	GILAS	
2	2.3. Ни	de la companya de la	12
2	2.4. Adsor	SCÃO	
_	2.4.1. Ci	inética de adsorcão	
	2.4.1.1.	Modelo de pseudo-primeira ordem	
	2.4.1.2.	Modelo de pseudo-segunda ordem	
	2.4.2. Is	oterma de adsorcão	
	2.4.2.1.	م Modelo de Lagmuir	19
	2.4.2.2.	Modelo de Freundlich	19
	2.4.2.3.	Modelo de Temkin	20
	2.4.3.	Argila sintética do tipo hidrotalcita aplicada na adsorção	20
	2.4.3.1.	Compostos farmacêuticos	21
3.	MATEI	RIAIS E MÉTODOS	22
	3.1. Síntes	SE DOS HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELARES	22
	3.1.1.	Procedimento para síntese do HDL modificado com Cu e Fe (CuFe)	22
	3.1.2.	Procedimento para síntese do HDL modificado com Cu (CuMgAl)	23
	3.1.3.	Procedimento para síntese do HDL modificado com Fe (FeMgAl)	23
	3.1.4.	Calcinação	24
	3.2. CA	RACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	24
	3.2.1.	Difratometria de raios X (DRX)	24
	3.2.2.	Fisissorção de Nitrogênio (Método BET)	24

3.2.3.	Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)	
3.3. Ens	SAIOS DE ADSORÇÃO	25
3.3.1.	Influência do pH	26
3.3.2.	Isoterma de Adsorção	
4. RES	ULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
4.1.1.	Difratometria de Raios X	27
4.1.2.	Área Específica (BET)	
4.2.	Ensaios de adsorção	34
4.2.1.	Estudo da Cinética de Adsorção do diclofenaco de sódio	
4.2.1.	1. CuFe	
4.2.1.	2. CuMgAl	
4.2.1.	3. FeMgAl	
4.2.2.	Estudo do Efeito da Variação do pH inicial	
4.2.3.	pH no ponto de carga zero (PCZ)	41
4.2.4.	Estudo da Isoterma de Adsorção	
5. CON	CLUSÕES	46
6. SUG	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
REFERÊ	NCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
APÊNDIO	CE	55
ESPECTI	ROS DE VARREDURA E CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O DICLOFENACO DE S	ódio55

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura de dupla camada (CAVANI, 1991)13
Figura 2. Estrutura da argila sintética do tipo hidrotalcita (CUNHA et al., 2010)14
Figura 3. Comparação entre as estruturas da brucita e HDL (CAVANI, 1991)14
Figura 4. Estrutura tridimensional da argila do tipo hidrotalcita (CAVANI, 1991)15
Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras não calcinada e calcinadas em diferentes
temperaturas, onde (*) marca os picos CuO e (•) marca os picos de γ -Fe ₂ O ₃ 27
Figura 6. Difratogramas de raios X das amostras modificadas com Cu, calcinadas em
diferentes temperaturas, sendo (*) marcam os picos do CuO; (o) marcam os picos do MgO;
(■) marcam os picos do NaAl ₁₁ O ₁₇ 28
Figura 7. Difratogramas de raios X das amostras modificadas com Fe, calcinadas em
diferentes temperaturas, sendo que (•) marcam os picos do γ -Fe ₂ O ₃ ; () marcam os picos do
α-Fe ₂ O ₃ ; e (■) marcam os picos do NaAl ₁₁ O ₁₇ (aluminato de sódio)29
Figura 8. Isoterma de adsorção/dessorção de N2 sobre CuFe não calcinado e com diferentes
temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C)32
Figura 9. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 sobre CuMgAl não calcinado e com
diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C)33
Figura 10. Isoterma de adsorção/dessorção de N $_2$ sobre FeMgAl não calcinado e com
diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C)33
Figura 11. Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuFe
não calcinada e calcinadas para diferentes temperaturas, em pH de 6,8 e com o modelo de
regressão de pseudo-segunda ordem
Figura 12. Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita
CuMgAl não calcinada e calcinadas para diferentes temperaturas, em pH de 6,8 e com o
modelo de regressão de pseudo-segunda ordem
Figura 13. Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita
FeMgAl não calcinada e calcinadas para diferentes temperaturas, em pH de 6,8 e com o
modelo de regressão de pseudo-segunda ordem
Figura 14. Estudo da variação do pH inicial para as argilas CuFe, CuMgAl e FeMgAl40
Figura 15. Estudo da variação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) para CuFe41
Figura 16. Estudo da variação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) para CuMgA142
Figura 17. Estudo da variação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) para FeMgA142

Figura 18. Aplicação de modelos de isotermas de adsorção para a adsorção do DC utiliz	zando
Cinética CuFe	44
Figura 19. Estudo da isotermas de adsorção para a adsorção do DC utilizando CuFe,	
comparação dos pontos experimentais com o modelo de Freundlich	44
Figura 20. Varredura do DC para diferentes pH's.	55
Figura 21. Curva analítica obtida por padronização externa	55

Lista de Tabelas

Tabela 1. Ranking por quantidade de apresentações comercializadas, por princípio ativo, das
20 substâncias e associações mais comercializadas (Adaptado ANVISA, 2020). *Dados
processados em Julho/202010
Tabela 2. Propriedades físicas do diclofenaco de sódio (LLINÀS et al., 2007)11
Tabela 3. Proporções da composição das amostras sintetizadas
Tabela 4. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra CuFe.22
Tabela 5. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra CuMgAl
Tabela 6. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra FeMgAl. 24
Tabela 7. Diâmetro médio dos cristalitos das amostras sintetizadas. 30
Tabela 8. Análise da área específica (0,3), tamanho médio dos poros e volume total utilizando
BET e BJH
Tabela 9. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da
cinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuFe não
calcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,835
Tabela 10. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da
cinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuMgAl não
calcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,8
Tabela 11. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da
cinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita FeMgAl não
calcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,8
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir do ajuste de modelos de isotermas aos dados
experimentais

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

AS – ácido salicílico;

BET - método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinar a área específica;

BJH – método de Barret-Joyner-Halenda - para determinara a distribuição de tamanhos dos poros;

BTEX – grupo de compostos formado pelos hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno;

CTC – capacidade de troca catiônica;

C – concentração de equilíbrio na fase líquida (mg.L⁻¹);

 C_0 - concentração inicial do soluto (mg.L⁻¹);

 C_t - concentração da solução no tempo t (mg.L⁻¹);

DC – diclofenaco de sódio;

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HDL – hidróxido duplo lamelar;

HDL's – hidróxidos duplos lamelares;

HPAs – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

PCP - produtos de cuidado pessoal;

PCZ – pH no ponto de carga zero;

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial para o desenvolvimento de praticamente todas as atividades realizadas pelo homem, sejam elas urbanas, industriais ou agropecuárias; é o mais eficiente solvente do planeta, chamado de solvente universal. Esta sua característica permite que ela se associe a substâncias diversas, inclusive que podem contaminá-la (ANGELIS *et al.*, 2014). Poluição pode ser definida como uma alteração capaz de promover a degradação de um ecossistema, por meio da remoção ou introdução, direta ou indireta, de substâncias resultantes de atividades humanas, que causam efeitos deletérios aos recursos biológicos e riscos à saúde humana (CHAPMAN, 1996).

Atualmente, a preocupação com questões ambientais está se tornando cada vez mais evidente em vários aspectos da sociedade, principalmente na indústria. Um dos motivos é a evolução das leis ambientais brasileiras, onde, segundo Oliveira (2014), a partir da década de 60 o Brasil vivenciou a edição de normas legais com maiores referências às questões ambientais propriamente ditas, se preocupando, portanto, com o meio ambiente natural e social, e não mais somente com o valor econômico que o recurso natural representa. Houve uma evolução no número de substâncias objeto de legislação ao longo do tempo no Brasil e no mundo, como parâmetros de potabilidade de água, entretanto, apesar da evolução, é impraticável contemplar em legislações todas as substâncias que possam trazer algum risco à saúde, uma vez que a síntese, produção e lançamento de novos produtos têm uma dinâmica muito maior do que a elucidação de efeitos deletérios por meio de avaliações toxicológicas (CANELA *et al.*, 2014). O diclofenaco de sódio (DC) é um dos compostos mais comumente detectados nos corpos hídricos (FERLING *et al.*, 2004), é indicado para o tratamento de dor branda a moderada e de inflamação (CUNHA *et al.*, 2010) e apresenta toxicidade aguda e persistente sobre os efluentes hídricos (ANDREOZZI; MAROTTA; PRAÉXUS, 2003).

O hidróxido duplo lamelar é uma classe de hidróxidos de metais lamelares carregados positivamente e balanceada pela presença de ânions na camada intermediária e possui forma geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_{2}]x(A^{m-})_{x/n}$ •nH₂O. Devido às suas propriedades versáteis, baixo custo e ampla disponibilidade, a HT tem sido amplamente utilizada em diversas aplicações (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991;PINTUYOTHIN; PONGSTABODEE; THOUCHPRASITCHAIA, 2018), inclusive como adsorvente de poluentes como o boro (CAO *et al.*, 2017), arsênico e cromo (KAWASAKI; OGATA; UETA, 2017), agrotóxicos (ESQUINAS *et al.*, 2017; FERNANDEZ *et al.*, 2013), sulfeto de carbonila (GAO *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2017), chumbo (JIANG; WEI; ZHOU, 2018), dentre outros.

Portanto, o objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e avaliar a capacidade adsorvente de argilas sintéticas do tipo hidrotalcita modificadas com cobre e ferro na remoção do fármaco diclofenaco de sódio em meio aquoso.

Os objetivos específicos foram: caracterizar as amostras sintetizadas através da difratometria de raio X (DRX), técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais cristalinos, fornece informações importantes sobre a estrutura e cristalinidade do material (MIOTTO, 2013); fisissorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e BJH para obter as isotermas de adsorção/dessorção, estimar a área específica, volume e diâmetro dos poros das amostras; determinar o pH do ponto de carga zero (PCZ) das argilas para obter informações acerca da carga superficial das amostras; avaliar a cinética do processo de adsorção utilizando modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem; analisar a influência das diferentes variáveis de processo: pH do meio e tempo de contato no processo de adsorção; avaliar a influência de diferentes temperaturas de calcinação no processo de adsorção; analisar a capacidade de adsorção das argilas sintetizadas através das isotermas de adsorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluentes

2.1.1. Compostos Farmacêuticos

A preocupação com a detecção de fármacos e produtos de cuidado pessoal (PCP) no solo, em sedimentos, nas águas superficiais e subterrâneas tem aumentado (BANKS *et al.*, 2009) e, o conhecimento contemporâneo dos riscos que essas substâncias representam ao meio ambiente ainda é limitado (CLEUVERS, 2004). Esses produtos químicos incluem uma ampla variedade de substâncias como analgésicos, tranquilizantes, antibióticos, agentes para o cabelo, dentre outros (DAUGHTON, 2001). Entre os fármacos mais encontrados em corpos hídricos, estão os anti-inflamatórios, devido ao fato de que muitos deles não necessitam de receita médica para serem adquiridos (RAWAT *et al.*, 2009). Após a administração do fármaco, uma parte significativa do princípio ativo é excretada pelo corpo humano para o esgoto doméstico. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETE's. Sendo assim, muitas substâncias residuais persistem a vários processos de tratamento convencional de água (BAUMANN, 2012).

De acordo com o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico da Anvisa (2020), o mercado farmacêutico brasileiro, em 2019, movimentou aproximadamente 85,9 bilhões de reais, o que representou um crescimento (em valores nominais) de 7,9 % ao compararmos com o ano anterior. No total, 224 empresas comercializaram 5.897 diferentes produtos, os quais contemplam 1.935 princípios ativos ou associações de princípios ativos distintos. A Tabela 1 apresenta ranking de princípios ativos com maiores representações comercializadas no ano de 2019. Observa-se que o diclofenaco de sódio está na posição 20^a do ranking, onde foram comercializadas entre 25 e 50 milhões unidades.

2.1.2. Diclofenaco de sódio

O diclofenaco de sódio (DC) é um dos compostos mais comumente detectados no ciclo de água (FERLING *et al.*, 2004), o que sugere um contínuo lançamento do composto para o meio ambiente associado (SOUZA, 2014), é indicado para o tratamento de dor branda a moderada e de inflamação, ambas no âmbito clínico e pós-operatório (CUNHA *et al.*, 2010), apresenta toxicidade aguda e persistente sobre os efluentes hídricos (ANDREOZZI; MAROTTA; PRAÉXUS, 2003), visto que o fármaco não é completamente absorvido pelo

organismo, sendo cerca de 65% excretado através da urina e levado pelo esgoto sanitário ao meio ambiente (ROQUE, 2009).

Ranking	Princípio Ativo	Apresentações
		Comercializadas
1	Cloreto de Sódio	Entre 150 e 250 milhões
2	Losartana Potássica	Entre 150 e 250 milhões
3	Cloridato de Metformina	Entre 100 e 150 milhões
4	Dipirona	Entre 100 e 150 milhões
5	Nimesulida	Entre 50 e 100 milhões
6	Hipromelose; dextrana	Entre 50 e 100 milhões
7	Hidroclorotiazida	Entre 50 e 100 milhões
8	Ibuprofeno	Entre 50 e 100 milhões
9	Levotiroxina Sódica	Entre 50 e 100 milhões
10	Cloridato de Nafazolina	Entre 50 e 100 milhões
11	Paracetamol	Entre 50 e 100 milhões
12	Levonorgestrel; Etinilestradiol	Entre 50 e 100 milhões
13	Atenolol	Entre 50 e 100 milhões
14	Citrato de Sildenafila	Entre 50 e 100 milhões
15	Colagenase; Clorafenicol	Entre 50 e 100 milhões
16	Sinvastatina	Entre 50 e 100 milhões
17	Carmelose Sódica	Entre 25 e 50 milhões
18	Maleato de enalapril	Entre 25 e 50 milhões
19	Paracetamol; Maleato de clorfeniramina;	Entre 25 e 50 milhões
	cloridrato de fenilefrina	
20	Paracetamol; Diclofenaco sódico;	Entre 25 e 50 milhões
	Carisoprodol; Cafeína	

Tabela 1. Ranking por quantidade de apresentações comercializadas, por princípio ativo, das20 substâncias e associações mais comercializadas (Adaptado ANVISA, 2020).*Dados processados em Julho/2020

O DC é bastante resistente aos processos de tratamento de esgoto convencionais (SOUZA, 2014) e sua taxa de remoção em uma ETE varia de 0 a 80%, dependendo das

condições de operação da planta de tratamento (ZHANG; GEIBEN; GAL, 2008). A Tabela 2 traz algumas propriedades físicas, como estrutura molecular, pKa e solubilidade, do DC.



Tabela 2. Propriedades físicas do diclofenaco de sódio (LLINÀS et al., 2007).

Américo e colaboradores (2016) analisaram a ocorrência de diclofenaco em água superficial no município de Três Lagoas, no Mato Grosso do Sul. A presença do antiinflamatório foi observada em 100% das amostras coletadas, sendo a concentração máxima medida de 8,25 μ g.L⁻¹ no período analisado entre novembro de 2008 a setembro de 2009. Em 2015, Kramer e colaboradores, estudaram a determinação de anti-inflamatórios na água e sedimentos na bacia do Alto Iguaçu em Curitiba, no Paraná, observando a presença de DC em concentração de 285 ng.L⁻¹ no rio Iguaçu.

A presença de DC no meio ambiente, mesmo em pequenas concentrações, pode afetar o ecossistema. Oaks e colaboradores (2014) atribuíram como causa do declínio da população de abutres no Paquistão, a presença de resíduos de diclofenaco encontrados durante a necropsia de algumas aves.

2.2. Argilas

As argilas são minerais comumente encontrados na natureza provenientes geralmente da decomposição de rochas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra (ROCHA *et al.*, 2015). São compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas (geralmente partículas com diâmetro inferior a 2µm) de um ou mais argilominerais, que são constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter elementos

alcalinos (sódio, potássio) e alcalinos terrosos (cálcio, magnésio) (SANTOS, 1989; BARBOSA *et al.*, 2006). Uma argila qualquer pode ser composta por apenas um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. A sua composição depende muito da sua gênese, ou seja, do tipo de rocha que sofreu intemperismo hidrotermal ou deutérico, propiciando sua formação, e variando, assim, significativamente de um local para o outro (SANTOS, 1989). Além destes materiais, as argilas podem ainda conter na sua constituição matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, minerais residuais (BARBOSA *et al.*, 2006).

Os minerais da argila têm propriedades tais como, plasticidade em meio úmido e endurecimento depois de seco (SANTOS,1989), possuem grande área específica e capacidade de troca catiônica (CTC) que conferem propriedades adsortivas, além de capacidades catalíticas. Estes resultados implicam em vários usos benéficos de minerais de argila, tais como estimulação da biodegradação e adsorção de substâncias tóxicas para a finalidade de controle ambiental. (KOSITA *et al.*, 2002; MURRAY, 2000; SHELOBOLINA *et al.*, 2004; WARR *et al.*, 2009).

2.3. Hidróxidos Duplo Lamelares

As argilas podem ser divididas em dois grandes grupos: argilas catiônicas, amplamente encontradas na natureza e argilas aniônicas, que são mais raras na natureza, porém de fácil síntese. Entre as argilas aniônicas estão incluídas os HDL. O primeiro relato da existência destes minerais ocorreu na Suécia por volta do ano de 1842 (CAVANI, 1991).

O hidroxicarbonato de magnésio e alumínio foi descoberto na Suécia por Carl Christian Hochstetter. Este mineral foi denominado de hidrotalcita (HT) pelo fato de algumas das suas propriedades, em especial a dureza, coloração e facilidade de pulverização, serem semelhantes às do talco (silicato de magnésio hidratado) (CREPALDI *et al.*, 1998; CAVANI *et al.*, 1991). A primeira síntese de compostos com estruturas do tipo hidrotalcita se deu em 1942 com Feitknecht (1942), que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base, criando o mineral que ele denominou de estrutura de dupla camada. Feitknecht atribuiu ao material sintetizado a estrutura apresentada pela Figura 1, ele acreditava que os compostos eram constituídos por uma camada de cátion intercalada na camada do segundo cátion. Esta hipótese foi refutada por Alhnann (1968) e Taylor (1969), eles concluíram que os dois cátions estão localizados na mesma camada e apenas os íons carbonato e a água estão localizados em uma camada intermediária (TAYLOR, 1969; ALHNANN, 1968 *apud* CAVANI, 1991).





Desde a descoberta da hidrotalcita, outras formulações com estruturas semelhantes também foram descobertas. Esses materiais são identificados como "argilas aniônicas", hidróxidos duplos lamelares (HDL's) ou "compostos tipo-hidrotalcita" apresentando nomenclaturas diferentes de acordo com sua composição (CAVANI *et al.*, 1991; NISHIMURA *et al.*, 2013; WAN *et al.*, 2015). A composição química da hidrotalcita possui a fórmula geral apresentada na Equação 1 (SUÁREZ *et al.*, 2007;).

$$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_{2}] (A^{m-})_{x/n} . n.H_{2}O$$
⁽¹⁾

Na qual:

M²⁺: Cátion metálico divalente de: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca;

M³⁺: Cátion metálico trivalente de: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga;

A^{m-}: Ânion interlamelar de número de oxidação m: CO_3^{2-} , NO^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^2 , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{-6}$, etc;

x: Razão molar de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e pode ter valores de 0,1 a 0,5;

n: Estado de hidratação do HDL.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) possuem estrutura de lamelas carregadas positivamente pela presença de cátions metálicos e o espaço interlamelar é ocupado por ânions e moléculas de água, conforme apresentado na Figura 2. Por isso o termo "argilas aniônicas" também é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas (CREPALDI; VALIM, 1998).



Figura 2. Estrutura da argila sintética do tipo hidrotalcita (CUNHA et al., 2010).

Para entender a estrutura dos HDL's, é necessário explicar primeiro a estrutura da brucita, que é um mineral constituído de hidróxido de magnésio, o qual tem como fórmula química Mg(OH)₂. Estruturalmente, a brucita apresenta cátions de magnésio localizados no centro de octaedros, os quais possuem em seus vértices ânions hidroxilas. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura de camadas planas e neutras, como pode ser visto na Figura 3, que se mantêm unidas graças a ligações intramoleculares de ligações de hidrogênio (BOTAN, 2010).



Figura 3. Comparação entre as estruturas da brucita e HDL (CAVANI, 1991).

Quando ocorre a substituição de cátions bivalentes por cátions trivalentes, a lamela fica com uma carga residual positiva, mas com a estrutura idêntica à da lamela da brucita. Para que o sistema, ou lamelas, fique eletricamente neutro faz-se necessária a presença de íons entre estas lamelas (interlamelares). Estes ânions, juntamente com as moléculas de água, vão promover o empilhamento das camadas do hidróxido duplo lamelar com um sistema interlamelar pouco organizado. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, podem ocupar este domínio (BOTAN, 2010). A Figura 4 apresenta um esquema da estrutura dos HDL's.

O número, o tamanho, a orientação e a força dos laços entre os ânions e os grupos hidroxila das camadas semelhantes à brucita determinam a espessura da camada interlamelar (CAVANI, 1991).

Para que um composto seja um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos (CREPALDI *et al.*, 1998). Como exemplos descritos por Cavani (1991), Indira e colaboradores (1993) sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio; Morpurgo e colaboradores (1994) sintetizaram vários HDL's formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente.



Figura 4. Estrutura tridimensional da argila do tipo hidrotalcita (CAVANI, 1991).

Segundo Cavani (1991), as argilas aniônicas do tipo hidrotalcita encontram diversas aplicações práticas:

- Catalisador na hidrogenação, polimerização e reforma a vapor;
- Suporte catalítico;
- Indústria: retardador de chama, peneira molecular, trocador de íons;
- Medicina: antiácidos, estabilizador e cápsulas;
- Adsorvente na adsorção de águas residuárias.

Algumas propriedades interessantes provenientes da calcinação das argilas são (CAVANI, 1991):

- Alta área específica;
- Propriedades básicas;
- Formação de misturas homogêneas de óxidos com tamanho de cristal pequeno e estável a tratamentos térmicos;
- "Efeito memória", que permite a reconstrução da estrutura original da hidrotalcita em contato com soluções contendo ânions.

2.4. Adsorção

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em recursos hídricos. Essas substâncias, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por alguns métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção é um dos métodos físico-químicos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas (LIMA *et al.*, 2014). É um dos processos mais eficientes no tratamento de águas residuárias, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir, dos seus efluentes, os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008 *apud* LIMA *et al.*, 2014). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

2.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico–químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003). A avaliação da cinética é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que a cinética desse processo fornece informações quanto ao seu mecanismo e, além disso, indica a velocidade da adsorção. Essa última informação é que irá determinar o tempo de residência do adsorvato na interface solução-material adsorvente (HO; MCKAY, 1999).

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA *et al.*, 2012). A aplicabilidade dos modelos é verificada por meio de gráficos que representam a suas equações linearizadas. O modelo que apresentar um coeficiente de determinação (r^2) mais próximo da unidade é o que melhor descreve a cinética da adsorção. Além disso, é muito importante que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) (obtido experimentalmente) seja semelhante ao teórico (obtido pelo modelo aplicado) (ANTUNES, 2011).

2.4.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

A cinética de adsorção pode ser analisada através da Equação de Lagergren de 1898, dada pela Equação 2 na sua forma diferencial (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

Na qual: k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); $q_e e q_t$: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg.g⁻¹).

Integrando a Equação 2, tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico ln (q_e-q_t) versus t.

2.4.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Esse modelo assume que a velocidade do processo de adsorção/dessorção controla a cinética total do processo de adsorção (PLAZINSKI *et al.*, 2009 *apud* NASCIMENTO, 2014), e pode ser expresso de acordo com a Equação (4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

Na qual: k₂: constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Integrando a Equação 4, similarmente à Equação 3, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{{q_e}^2} + k_2 t \tag{5}$$

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

Os valores de q_e e K₂ podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t. Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.2. Isoterma de adsorção

Isotermas são representações gráficas que disponibilizam informações sobre o fenômeno de adsorção realizado à temperatura constante. Além disto, elas indicam como as moléculas existentes no sistema se distribuem entre as fases líquida e sólida até que o processo

como um todo atinja o estado de equilíbrio. Fornecem, ainda, considerações a respeito do tipo de sólido em questão (AHMAD; HAMMED; LATIFF, 2007). A literatura reporta diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção, estes modelos são importantes para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais empregados (FEBRIANTO *et al.*, 2008).

2.4.2.1. Modelo de Lagmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos (NASCIMENTO, 2014):

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 7, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{max}K_LC_e}{1 + K_LC_e} \tag{7}$$

Na qual: q - quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g¹); q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); K_L - constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg⁻¹); C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹).

2.4.2.2. Modelo de Freundlich

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO *et al.*, 2009). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma apresentada na Equação 8.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{8}$$

A Equação 8 pode ser expressa na forma linearizada, tomando a forma apresentada na Equação 9:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n}logC_e \tag{9}$$

Na qual: q_e - quantidade de soluto adsorvido (mg.g⁻¹); C_e - concentração de equilíbrio em solução (mg.L⁻¹); 1/n - constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F - constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg^{1- (1/n)}.g⁻¹.L^{1/n}).

2.4.2.3. Modelo de Temkin

Esta equação de dois parâmetros leva em consideração interações adsorventeadsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010). A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem as interações entre o adsorbato e o adsorvente. Essa isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorbatoadsorbato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (HAMDAOU; NAFFRECHOUX, 2007). A isoterma de Temkin é representada pela Equação 10.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln \left(K_T C_e \right) \tag{10}$$

Na qual: q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio; R: constante universal dos gases; T: temperatura (K); B: constante de Temkin em relação ao calor de adsorção (J.g.mol⁻²); K_T: constante da isoterma de Temkin (L.mg⁻¹); C_e: concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg.L⁻¹).

2.4.3. Argila sintética do tipo hidrotalcita aplicada na adsorção

Atualmente existem inúmeros estudos sobre uma vasta gama de tipos de poluentes tratados por argilas sintéticas do tipo hidrotalcita, seja ela em sua forma simples ou modificada.

2.4.3.1. Compostos farmacêuticos

Elhalil e colaboradores (2018) mostram a aplicação da argila tipo hidrotalcita modificada com zinco (Zn-Al-CO₃) na adsorção do ácido salicílico (AS). Os experimentos foram realizados variando as proporções molares de Zn/Al (r = 1, 3 e 5) e a temperatura de calcinação das amostras (T= 300, 400, 500 e 600 °C). Em relação ao efeito da proporção de Zn/Al, o resultado revelou que a remoção ocorre em duas etapas diferentes: o primeiro passo envolve uma remoção rápida aos dez primeiros minutos, o segundo mostra uma remoção subsequente até que o equilíbrio seja atingido (ELHALIL *et al.*, 2018). Os resultados obtidos evidenciam que a temperatura de calcinação tem grande influência na adsorção do AS, a eficiência no processo de adsorção das argilas sintetizadas aumenta com a elevação da temperatura até 400°C; esse resultado pode ser atribuído à decomposição do ânion CO_3^{2-} no espaço interlamelar (entre 300 e 320°C) e à formação de óxidos mistos (MASCOLO, 2015).

Khatem, Miguel e Bakhti (2015) aplicaram hidrotalcita sintética simples calcinada (HT-C) na remoção do DC, a temperatura de calcinação utilizada foi de 550°C. Os experimentos analisaram o tempo de contato, pH e razão sólido/solução. A influência do pH foi estudada na faixa entre 5 a 9. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o pH nesta faixa não teve efeito significativo sobre as quantidades adsorvidas de DC (KADEMA et al., 2003). A adsorção do DC pela HT-C sofreu influência da variação na relação sólido/solução (R); com a diminuição de R, houve um aumento na eficiência da adsorção, quando a massa de adsorvente aumenta, as moléculas tendem a se aglomerar, o que causa uma diminuição na área total de partículas adsorventes disponíveis para retenção de DC (KHATEM; MIGUELK; BAKHTI, 2015). Os resultados para a análise do tempo de contato mostram que a HT sem calcinação possui capacidade de retenção de DC quase nula, isso pode ser explicado pelo deslocamento dos ânions carbonato que é conhecido por ser muito difícil, devido ao seu tamanho pequeno em relação à sua carga elétrica (MENDIBOURE; SCHOLLHOM, 1986), e pela presença na solução de espécies alcalinas, principalmente a partir da dissolução do CO₂ atmosférico, prejudicando a reação de troca de ânions DC (KHATEM; MIGUELK; BAKHTI, 2015). A adsorção na HT-C foi rápida e o equilíbrio foi atingido após 50 min de contato e se manifestou pela concentração residual de DC constante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos hidróxidos duplo lamelares

Foram sintetizadas HDL modificados com ferro e cobre, de acordo com os procedimentos listados abaixo. A Tabela 3 mostra as proporções molares adotadas para cada amostra.

	Cu	Fe	Mg	Al
CuFe	0,1	0,2	0	0
CuMgAl	0,05	0	0,75	0,2
FeMgAl	0	0,05	0,75	0,2

Tabela 3. Proporções da composição das amostras sintetizadas

3.1.1. Procedimento para síntese do HDL modificado com Cu e Fe (CuFe)

O procedimento de síntese adotado foi o método de coprecipitação descrito por An e colaboradores (2010). Para obter 3 g de amostra seca foram necessárias as massas de reagentes apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra CuFe.

Solução A	3,02 g de Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	
(100 mL de água destilada)	1,22 g de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	
Solução B (250 mL de água destilada)	2,31 g de NaOH	

A solução A foi adicionada na solução B, gota-a-gota, sob agitação constante. Posteriormente, adicionou-se Na₂CO₃ seguido pela secagem da amostra por 30 min a 110°C, com posterior filtragem e lavagem com água deionizada. Após a lavagem secou-se a amostra novamente, por 12 h a 80°C e por 3 h a 150°C.

3.1.2. Procedimento para síntese do HDL modificado com Cu (CuMgAl)

A amostra modificada foi sintetizada pelo método de coprecipitação a baixa supersaturação, conforme descrito por Dubey e colaboradores (2005) e Cavani (1991). Para obter 3 g de HDL seco foram necessárias as massas de reagentes apresentadas na Tabela 5.

Solução A	13,08 g de MgSO ₄ .7H ₂ O	
(77mL de água destilada)	5,31 g de Al(NO ₃).9H ₂ O	
	0,85 g de Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	
Solução B	5,40 g de NaOH	
(77mL de água destilada)	3,75 g de Na ₂ CO ₃	

Tabela 5. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra CuMgAl.

Adicionou-se as soluções A e B em um béquer contendo 192,5 mL de água destilada com pH 9-10; a adição foi feita gota a gota, sob agitação constante e temperatura ambiente (24,5°C). A etapa seguinte consistiu na secagem da amostra por 24h a 65°C, com posterior filtragem com o auxílio de uma bomba a vácuo e lavagem com água deionizada. Por último, secou-se a amostra por 12 h a 80°C.

3.1.3. Procedimento para síntese do HDL modificado com Fe (FeMgAl)

A amostra modificada foi sintetizada pelo método de coprecipitação a baixa super saturação, conforme descrito por Chu e colaboradores (2012) e Cavani (1991). Para obter 3 g de argila sintética seca são necessárias as massas de reagentes apresentadas na Tabela 6.

As soluções A e B foram adicionadas em um béquer contendo 185 mL de água destilada com pH = 8; a adição foi feita gota a gota, sob agitação constante e temperatura a 75 °C. A etapa seguinte consistiu na secagem da amostra por 24 h a 75 °C, com posterior filtragem e lavagem com água deionizada até pH constante. Por último, secou-se a amostra por 24 h a 85 °C.

Solução A	12,49 g de MgSO ₄ .7H ₂ O	
(74 mL de água destilada)	5,07 g de Al(NO ₃).9H ₂ O	
	0,91 g de FeCl ₃ .6H ₂ O	
Solução B	5,40 g de NaOH	
(74 mL de água destilada)	3,58 g de Na ₂ CO ₃	

Tabela 6. Massa de reagentes utilizadas na síntese da amostra FeMgAl.

3.1.4. Calcinação

Para analisar a influência da temperatura de calcinação e a formação de diferentes estruturas, as amostras foram calcinadas em 300, 400 e 500°C; a 1°C/min e, posteriormente, analisadas em difratograma de raios X.

3.2. Caracterização das amostras sintetizadas

As amostras foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas:

3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A DRX é uma técnica de caracterização bastante utilizada na avaliação da cristalinidade da amostra. A análise das posições, intensidade e largura dos picos dos difratogramas obtidos fornecem informações importantes sobre a estrutura e composição do material (MIOTTO, 2013). A análise foi realizada nos Laboratórios de Engenharia Química da UFSJ. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Miniflex 600, o qual está equipado com uma fonte CuK α (λ =1,5418 Å), operando a 20 mA e 40 kV. Os padrões foram registrados de 1° a 80° (2 Θ) e velocidade de 0,5°.min⁻¹.

3.2.2. Fisissorção de Nitrogênio (Método BET)

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Através do método BET obteve-se as isotermas de adsorção/dessorção e a área específica. O equipamento utilizado foi um Quantachrome, modelo Nova 2200e. A análise foi realizada nos Laboratórios de Engenharia Química da UFSJ.

3.2.3. Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)

Para analisar as cargas superficiais das amostras foi determinado o PCZ através da metodologia "experimentos dos 11 pontos", descrita por Regalbuto e Robles (2004). Foram misturados 50 mg da hidrotalcita em 50 mL de solução aquosa com diferentes valores de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), corrigidos com soluções de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e de HCl 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram deixadas sob agitação constante por 24 h e ao final desse período o pH foi novamente medido, com auxílio de um pHmetro. O experimento foi realizado em duplicata. O PCZ foi obtido a partir da média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor e corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (RESENDE, 2013 *apud* MESQUITA, 2016).

3.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSJ, campus Alto Paraopeba. Todos os ensaios foram realizados com o uso de branco (água destilada), as alíquotas do fármaco sob agitação mecânica de 190 rpm, juntamente com a argila sintética, foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV, em espectrofotômetro UV-VIS SHIMADZU modelo UV-1280.

A cinética de adsorção foi estudada para verificar o processo de adsorção em função do tempo de contato do adsorbato (DC) com o material adsorvente (amostras sintetizadas).

Foram adicionadas 70 mg das amostras de adsorvente em solução aquosa contendo 100 mg.L⁻¹ diclofenaco de sódio (DC), com o pH de 6,8, sob agitação constante durante 180 min (3h); alíquotas das soluções foram colhidas ao longo do tempo de contato e filtradas utilizando papel filtro, a concentração de DC foi medida através da análise de absorbância feita em espectrofotômetro. A temperatura das amostras foi mantida a 24°C e sob rotação de 190 rpm. Os modelos cinéticos de adsorção foram ajustados aos dados experimentais obtidos. O comprimento de onda utilizado foi determinado a partir de varredura realizada em soluções de DC 10 mg.L⁻¹ em diferentes pH's (5,0; 6,0; 7,0; 8,5; 9,0; e 10,0). O comprimento de onda que correspondente a uma máxima absorção foi no comprimento de onda de 276 nm (faixa do ultravioleta). O Apêndice apresenta os espectros de varredura e a curva de calibração do espectrofotômetro para o DC.

3.3.1. Influência do pH

Para avaliar a influência da variação do pH inicial da solução na adsorção do DC, uma massa de 70 mg de argila sintética foi adicionado em 35 mL de solução de DC de 100 mg.L⁻¹. O pH inicial das soluções foi modificado para os seguintes valores: 3,0; 5,0; 9,0; e 10,0. As amostras foram deixadas sob agitação constante por 40 min, para CuFe; e 120 min para CuMgAl e FeMgAl, sob temperatura constante de 24,5°C e agitação de 190 rpm. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

3.3.2. Isoterma de Adsorção

Para avaliação da isoterma de adsorção foram realizados ensaios com diferentes concentrações de adsorvente (5, 4, 2, 1 e 0,1 g.L⁻¹) conduzidos em agitação constante a 190 rpm, pH 6,8 e temperatura de 25,5°C. As massas das amostras foram pesadas em balança analítica marca Sartorius e adicionadas em 35 mL de solução de DC de 100 mg.L⁻¹. A quantidade de fármaco adsorvida foi calculada e as isotermas foram ajustadas utilizando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras

4.1.1. Difratometria de Raios X

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) da amostra CuFe em diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C).

Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras não calcinada e calcinadas em diferentes temperaturas, onde (*) marca os picos CuO e (•) marca os picos de γ -Fe₂O₃.



É possível observar, pela Figura 5, que a amostra CuFe sintetizada apresenta os picos de difração (003), (006), (009) e (012) característicos da estrutura do tipo HT sem nenhuma reflexão de outras fases possíveis, sugerindo a incorporação completa dos metais de transição Cu e Fe na estrutura cristalina. A formação em camadas é evidenciada pelas linhas nítidas, simétricas e fortes com baixo valor de 2 θ e linhas mais fracas e menos simétricas com alto valor de 2 θ , conforme observado por Mrad e colaboradores (2015). De acordo com Xianmei e

colaboradores (2010), a alta cristalinidade do material é evidenciada pela presença dos picos (003), (006) e (009). Após a calcinação, a estrutura em camadas do material tipo hidrotalcita é destruída e sua fase é transformada em óxido. O padrão DRX das amostras calcinadas apresentou picos referentes ao CuO e γ -Fe₂O₃, as únicas alterações são quanto a cristalinidade. Observa-se que a amostra calcinada a 500°C é mais cristalina do que as amostras calcinadas a 300 e 400°C, visto que possui picos mais bem definidos. Esse resultado também foi observado por Andrade (2010).

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios X das amostras modificadas com cobre (Cu), nas temperaturas de calcinação de 300, 400 e 500°C.

Figura 6. Difratogramas de raios X das amostras modificadas com Cu, calcinadas em diferentes temperaturas, sendo (*) marcam os picos do CuO; (o) marcam os picos do MgO; (■) marcam os picos do NaAl₁₁O₁₇.



Na amostra sem calcinação, apresentada na Figura 6, foi possível observar a presença de picos (003, 006 e 009) com linhas nítidas e intensas em valores abaixo de 28° e picos (110) e (113) com linhas menos intensas e assimétricas em valores angulares mais altos (CAVANI, 1991; KANNAN; DUBEY; KNOZINGER, 2005). Após a calcinação, foi possível observar que os picos característicos do material tipo hidrotalcita desapareceram, evidenciando a quebra da

estrutura lamelar do composto. É possível identificar picos referentes ao CuO e MgO, conforme observado também por Zeng e colaboradores (2016). Observam-se, também, picos referentes ao composto Aluminato de sódio; possivelmente durante a lavagem da amostra até pH constante, ainda ficou resquícios de sódio que, na temperatura de 500°C se fundiu com Al, formando o NaAl₁₁O₁₇.

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das amostras modificadas com ferro (Fe), em diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500°C).

Figura 7. Difratogramas de raios X das amostras modificadas com Fe, calcinadas em diferentes temperaturas, sendo que (●) marcam os picos do γ-Fe₂O₃; (□) marcam os picos do α-Fe₂O₃; e (■) marcam os picos do NaAl₁₁O₁₇ (aluminato de sódio).



É possível observar, na Figura 7, os picos característicos da argila sintética tipo hidrotalcita na amostra não calcinada: (003) e (006), estes picos desaparecem após a calcinação das amostras, evidenciando a quebra da estrutura lamelar. Conforme exposto por Guo, Zhu e Zhao (2012), quando a argila foi calcinada a amostra perdeu progressivamente as moléculas de água absorvidas fisicamente, depois a água interlamelar e, finalmente, a água de desidroxilação das camadas de brucita. A desidratação da hidrotalcita também foi acompanhada pela perda de

ânions, levando ao colapso da estrutura em camada. Observam-se picos de difração que indicam a existência da fase cristalina γ -Fe₂O₃ nas amostras calcinadas a 300 e 400°C. Para a argila calcinada a 500°C também foram encontrados indícios da existência da fase cristalina α -Fe₂O₃ e NaAl₁₁O₁₇.

Utilizando a Equação de Scherrer (Equação 11) foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos das amostras em relação ao pico de difração de maior intensidade. O tamanho médio dos cristalitos está intimamente relacionado à dispersão: quanto maior a dispersão, menor o tamanho médio dos cristalitos (SCHMAL, 2011). Os resultados obtidos estão representados na Tabela 7.

Amostra	Ângulo de maior	Diâmetro Médio	Óxido de
	intensidade	(nm)	Referência
CuFe	33,31°	27,3	CuO
CuFe300	35,31°	20,6	CuO
CuFe400	35,19°	20,2	CuO
CuFe500	35,25°	12,2	CuO
CuMgAl	31,97°	26,1	CuO
CuMgAl300	31,69°	22,3	CuO
CuMgAl400	31,66°	21,5	CuO
CuMgAl500	31,57°	16,1	CuO
FeMgAl	28,36°	28,6	Fe ₂ O ₃
FeMgAl300	31,64°	18,7	Fe ₂ O ₃
FeMgAl400	31,88°	22,0	Fe ₂ O ₃
FeMgAl500	31,87°	15,0	Fe ₂ O ₃

Tabela 7. Diâmetro médio dos cristalitos das amostras sintetizadas.

Observa-se, nos resultados apresentados na Tabela 7, que a calcinação gerou uma diminuição no diâmetro médio dos cristalitos, sendo CuFe a amostra sintetizada com maior tamanho de cristalitos.

4.1.2. Área Específica (BET)

As amostras foram analisadas através da adsorção e dessorção de N_2 , o tempo de experimento variou entre 4 e 6 h. A Tabela 8 mostra o resultado obtido para área específica ($A_{0,3}$), volume de poros e tamanho médio de poros, utilizando o modelo BET e BHJ.

Tabela 8. Análise da área específica (0,3), tamanho médio dos poros e volume total utilizandoBET e BJH.

Amostra	Área específica (0,3) (m ² .g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume Total de poros (cm ³ ·g ⁻¹)
CuFe	97,30	1,82	14,00
CuFe300	20,45	1,79	2,89
CuFe400	38,46	3,03	20,74
CuFe500	5,87	7,99	7,44
CuMgAl	66,48	1,80	5,18
CuMgAl300	13,47	2,33	1,85
CuMgAl400	43,57	1,80	27,51
CuMgAl500	27,55	1,78	11,34
FeMgAl	47,49	1,80	19,1
FeMgAl300	66,72	1,82	48,08
FeMgAl400	45,33	1,80	42,06
FeMgAl500	45,55	1,78	5,61

A amostra CuFe, não calcinada, apresentou a maior área específica 97,30 m².g⁻¹. A calcinação dessa amostra levou a uma perda significativa da área específica, quando calcinada à 300°C, a área reduziu cerca de 79%, chegando à 20,45 m².g⁻¹. Já quando calcinada a 500°C, a perde de área de aproximadamente 95%, chegando à 5,87 m².g⁻¹. Essa perda de área específica e consequentemente a perda de sítios de adsorção, pode explicar os resultados que virão a seguir.

Para as amostras de CuMgAl e de FeMgAl observa-se que a variação da temperatura de calcinação não gerou tendência clara de aumento ou diminuição da área específica, este fenômeno foi observado também por Anuar e Abdullah (2016); analisando a amostra modificada apenas com Cu, CuMgAl apresentou maior área específica (66,48 m².g⁻¹), CuMgAl calcinada à 300°C resultou em maior diâmetro de poros (2,33 nm) e a amostra calcinada à 400°C

gerou maior volume de poros (27,51 cm³.g⁻¹). Para amostra modificada com Fe, a FeMgAl, observa-se aumento da área específica para amostra calcinada à 300°C e pequena diminuição para as outras amostras. Dentre as amostras calcinadas, CuFe400, CuMgAl400 e FeMgAl300 apresentaram maior área específica; esse resultado foi observado por Anuar e Abdullah (2016) para temperatura de calcinação de 650°C, sendo o fenômeno atribuído ao colapso parcial da estrutura dos poros que inibiu a difusão do gás nitrogênio para atingir os poros internos. Assim, uma menor área de superfície foi registrada.

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) recomenda uma classificação para as faixas de tamanho dos poros, considerando as propriedades de adsorção (GOMES, 2011). Levando em conta os valores dos diâmetros de poros obtidos, pode-se classificar as amostras CuFe, CuFe300, CuMgAl, CuMgAl400, CuMgAl500, FeMgAl, FeMgAl300, FeMgAl400 e FeMgAl500 como materiais microporosos (diâmetro de poros > 2nm). As amostras CuFe400, CuFe500 e CuMgAl300 foram classificadas como materiais mesoporosos (diâmetro de poros 2 a 50 nm).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras encontram-se apresentadas nas Figura 8, 9 e 10.





Pressão Relativa (P/Po)



Figura 9. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ sobre CuMgAl não calcinado e com diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C).

Figura 10. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ sobre FeMgAl não calcinado e com diferentes temperaturas de calcinação (300, 400 e 500 °C).



Através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foi possível classificar as isotermas das argilas CuFe, CuMgAl e FeMgAl, conforme padrão estabelecido pela IUPAC, como tipo I para a amostra CuFe (Figura 8) e tipo III para o restante das amostras. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade (NASCIMENTO, 2014), ocorre quando a adsorção é limitada a uma ou poucas camadas moleculares. Indica que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheio de adsorvato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional (SCHMAL, 2011).

A isoterma do tipo III apresenta uma forma convexa em toda faixa de concentração e, portanto, não apresentam formação de monocamada identificável (THOMMES *et al.* 2015), é característica de sistema em que as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (NASCIMENTO, 2014); são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato; conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvente é maior que a adsorção com a superfície do adsorvente. Também foi observado uma histerese do tipo H3, característica de materiais que apresentam placas paralelas, como as argilas sintéticas do tipo hidrotalcitas (GREGG; SING,1982). Independentemente da temperatura de calcinação, o ciclo de histerese é estreito e a espessura multicamada de N adsorvida aumenta em valores P/Po próximos de 1. Este fenômeno foi observado, também, por Stawinski e colaboradores (2017) e corresponde à adsorção na superfície externa.

4.2. Ensaios de adsorção

4.2.1. Estudo da Cinética de Adsorção do diclofenaco de sódio

4.2.1.1. CuFe

Para estudar a cinética de adsorção do DC sobre a argila do tipo hidrotalcita modificada com CuFe, não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas, foram realizados experimentos para analisar a taxa de adsorção no tempo e obter o modelo cinético mais adequado ao processo. A Figura 11 apresenta os gráficos com os pontos experimentais, que relaciona as quantidades adsorvidas de DC por grama dos adsorventes no tempo t (q_t) e também a porcentagem de remoção do DC em função do tempo, com seus respectivos desvios padrões.

Figura 11. Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuFe não calcinada e calcinadas para diferentes temperaturas, em pH de 6,8 e com o modelo de regressão de pseudo-segunda ordem.



Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram feitos de acordo com as Equações 3 e 6, respectivamente. Os resultados dos modelos obtidos são apresentados na Tabela 9. Os gráficos da Figura 11 também apresentam a modelagem da adsorção do DC sobre os materiais sintetizados, utilizando o melhor modelo matemático, o modelo de pseudo-segunda ordem, de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dacinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuFe nãocalcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,8.

	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem				
Amostra	Q e (mg.g ⁻¹)	K1 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	q e (mg.g ⁻¹)	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	$\begin{array}{c} q_{e(real)} \\ (mg.g^{\text{-}1}) \end{array}$
CuFe	39,08	35,36	0,9773	40,72	0,033	0,9938	40,90
CuFe300	8,62	42,81	0,6218	9,71	0,043	0,7033	11,91
CuFe400	7,84	0,898	0,7792	7,94	0,598	0,7800	8,94
CuFe500	5,09	0,843	0,4255	5,31	0,233	0,4330	5,44

Para o material sem calcinação, foi obtido percentual de remoção entre 85-90%, a taxa de adsorção foi alta no início do experimento, devido à disponibilidade de locais de adsorção abundantes na superfície adsorvente. Após o tempo de contato de 40 min, houve baixa taxa de adsorção até a obtenção do equilíbrio. Zhou (2016) atribuiu este comportamento a dificuldade de ocupação dos sítios vagos de adsorção remanescentes, por causa das forças repulsivas de adsorvato na fase sólida. Observa-se que as amostras calcinadas não foram adsorventes eficientes na remoção do DC, obtendo percentual de remoção entre 15-30%. Portanto, durante a calcinação cerca de 72% dos sítios de adsorção foram perdidos na temperatura de 300 °C, chegando a uma perda de cerca de 90% dos sítios de adsorção quando o material foi calcinado à 500 °C. Essa perda de eficiência de adsorção pode ser explicada pela perda da área específica, com a consequente perda sítios de adsorção, conforme discutido anteriormente, na qual houve uma redução de cerca de 79 e 95%, quando o material foi calcinado a 300 e 500°C, respectivamente.

A modelagem cinética foi realizada para todas as amostras, apresentada na Figura 11, nas quais os melhores ajustes foram obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, como verificado nos maiores valores de R² apresentada na Tabela 9. Para a amostra não calcinada, o modelo previu valores próximos para q_e e q_{e(real)}, de 40,72 e de 40,90 mg.g⁻¹, respectivamente, mostrando-se ser adequado para o sistema estudado. Isso também é confirmado pelo valor de R^2 igual a 0.9938, sendo maior do que 0.982, conforme previsto por Santos *et al.* (2017). O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a diferença entre a concentração na fase sólida num tempo t qualquer e no equilíbrio é a força propulsora da adsorção e que a taxa global de adsorção é o quadrado da força motriz (CRINI; BADOT, 2008; HO; MCCAY, 2000). Os modelos de pseudo-segunda ordem das amostras calcinadas em 300 e 400°C obtiveram os R² maiores que 0,700, com valores próximos de qe e qe(real), sendo que a adsorção do DC sobre estes materiais foi em torno de 20%. O material calcinado em 500°C nenhum dos dois modelos se ajustou adequadamente ao processo de adsorção, sendo o valor de R² foi pouco maior que 0,400, porém o modelo de pseudo-segunda ordem previu valores próximos de q_e e q_{e(real)}, de 5,31 e de 5,44 mg.g⁻¹, respectivamente, o que corresponde à uma adsorção de apenas 10% de DC sobre o material sintetizado.

4.2.1.2. CuMgAl

A Figura 12 apresenta os resultados das cinéticas de adsorção do DC utilizando argila do tipo hidrotalcita modificada com Cu não calcinada e calcinada em diferentes temperaturas. Os gráficos da Figura 12 apresentam os pontos experimentais, que relaciona as quantidades adsorvidas de DC por grama dos adsorventes no tempo t (qt) e também a porcentagem de remoção do DC em função do tempo, com seus respectivos desvios padrões. Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são apresentados na Tabela 10.





Observa-se, na Figura 12, que a CuMgAl não foi um bom adsorvente para o DC, independentemente do material ser ou não calcinado. Estes materiais sintetizados obtiveram uma taxa de remoção de DC abaixo de 10%, o que corresponde à um valor de q_e menor que 4 mg.g⁻¹. O equilíbrio foi atingido após o tempo de contato de 120 min. Observa-se, também, que nos tempos de 25 e 120 min houve um aumento da concentração de adsorvato, indicando uma possível dessorção do composto. O mesmo resultado foi observado por Antunes (2011), o

autor atribuiu o resultado à velocidade de agitação: quanto maior a velocidade de agitação, maior foi o efeito de dessorção do DC.

	Pseudo-primeira ordem		Pseu	-			
Amostra	Q e (mg.g ⁻¹)	K1 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	q e (mg.g ⁻¹)	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	$\begin{array}{l} qe(real) \\ (mg.g^{-1}) \end{array}$
CuMgAl	1,65	29,958	0,276	1,77	0,445	0,294	3,25
CuMgAl300	1,79	13,854	0,096	2,49	0,040	0,195	3,63
CuMgAl400	2,92	8,732	0,451	2,92	1,96.10 ²⁴	0,451	3,90
CuMgAl500	1,24	41,407	-0,002	1,238	3,37.10 ¹⁵	-0,002	3,73

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dacinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita CuMgAl nãocalcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,8.

Os gráficos da Figura 12 também apresentam a modelagem da adsorção do DC sobre os materiais sintetizados, utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem, de acordo com a Tabela 10. Observa-se, na Tabela 10, que os modelos não se ajustaram bem ao processo de adsorção. Os valores de R^2 , para o modelo de pseudo-segunda ordem, foram iguais ou menores que 0,451, sendo de 0,294 para a amostra não calcinada. A modelagem gerou diferentes valores para q_e e q_{e(real)}, isso mostra que nenhum dos modelos descritos neste trabalho descreve adequadamente o processo de adsorção estudado.

4.2.1.3. FeMgAl

A Figura 13 apresenta os gráficos dos pontos experimentais obtidos na cinética de adsorção do DC utilizando argila modificada apenas com Fe, do material não calcinado e calcinadas em diferentes temperaturas, que relacionam as quantidades adsorvidas de DC por grama dos adsorventes no tempo t (q_t) e também a porcentagem de remoção do DC em função do tempo, com seus respectivos desvios padrões. Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são apresentados na Tabela 11.

Figura 13. Cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita FeMgAl não calcinada e calcinadas para diferentes temperaturas, em pH de 6,8 e com o modelo de regressão de pseudo-segunda ordem.



Tabela 11. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da cinética da adsorção do diclofenaco de sódio em argila do tipo hidrotalcita FeMgAl não calcinada e calcinadas com diferentes temperaturas, em pH de 6,8.

	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem				
Amostras	q e	K 1	R ²	q e	\mathbf{K}_2	R ²	Q e(real)
	(mg.g ⁻)	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		(mg.g ⁻)	(g.mg [*] .min [*])		(mg.g ⁻)
FeMgAl	3,68	0,093	0,781	4,09	0,029	0,748	3,16
FeMgAl300	3,16	0,087	0,714	3,39	0,039	0,648	3,73
FeMgAl400	3,64	0,075	0,858	3,94	0,028	0,816	3,24
FeMgAl500	3,21	0,080	0,767	3,60	0,027	0,745	3,63

Observa-se pela Figura 13 e pela Tabela 11 que a temperatura de calcinação não foi um fator influente no processo, visto que todas as amostras, calcinadas ou não, apresentaram uma remoção do DC entre 6-10%, o que corresponde à um valor de q_e menor que 4 mg.g⁻¹, mostrando que os materiais sintetizados foram ineficientes no processo de absorção. O tempo de equilíbrio foi atingido após 120 min.

Os gráficos da Figura 13 também apresentam a modelagem da adsorção do DC sobre os materiais sintetizados, utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem. De acordo com a Tabela 11, os valores de R^2 foram próximos tanto no modelo de pseudo-primeira ordem quanto no modelo pseudo-segunda ordem, assim, para comparar com os modelos das outras amostras de CuFe e de CuMgAl foi escolhido modelo pseudo-segunda ordem para ser apresentado nos gráficos. Observa-se que os valores de R^2 variaram entre 0,648 e 0,858, indicando que, independente do modelo escolhido, o modelo não chegou em um bom ajuste.

4.2.2. Estudo do Efeito da Variação do pH inicial

Os resultados obtidos na avaliação da variação do pH inicial da solução de DC são apresentados na Figura 14.



Figura 14. Estudo da variação do pH inicial para as argilas CuFe, CuMgAl e FeMgAl.

Observa-se para CuFe que o pH inicial não influenciou significativamente no processo de adsorção para nenhuma amostra utilizada. Para CuFe o percentual de remoção foi de aproximadamente 70% para pH 3 e 10; para pH 5, 7 e 9 a remoção foi de 85-90%, mostrandose um adsorvente eficiente, visto que a amostra não é dependente do pH e poderia ser usada, na prática, sem ajuste. Para as amostras CuMgAl e FeMgAl o percentual de remoção foi de cerca de 10%-15% para todos os valores de pH analisados. Conforme evidenciado por Antunes (2011) em seu trabalho, em pH menor do que 4,2 e, portanto, menor do que o pKa do fármaco, este encontra-se na sua forma neutra e sua solubilidade em água diminui, ficando compreendida na faixa entre 1,2 e 3,6 mg.L⁻¹ (BAJPAI; BHOWMIK, 2010). Assim, a remoção do fármaco, nessa condição, ocorre pela precipitação dessa substância e não por adsorção.

Para entender o efeito da variação do pH inicial da solução é necessário efetuar análise do Ponto de Carga Zero (PCZ), conforme apresentado no próximo item.

4.2.3. pH no ponto de carga zero (PCZ)

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os resultados dos experimentos do pH no PCZ para as argilas CuFe, CuMgAl e FeMgAl.





Para a amostra modificada com Cu e Fe observa-se que a curva se manteve constante em valores próximos de pH 6,3. Na amostra modificada apenas com Cu, observa-se que o pH se manteve constante em valores variando entre pH 8,2-8,94, sendo o pH no PCZ igual a 8,6; para a amostra FeMgAl, o pH se manteve constante entre valores de 8,1 e 8,96, sendo o pH_{PCZ} igual a 8,5.



Figura 16. Estudo da variação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) para CuMgAl.

Figura 17. Estudo da variação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ) para FeMgAl.



Verifica-se que a condição ideal de pH para CuFe é em pH < 6,3; CuMgAl pH < 8,6 e FeMgAl pH < 8,5; abaixo desses valores a superfície da argila estará carregada positivamente e poderá interagir com o DC, por forças eletrostáticas, visto que assume uma forma aniônica para valores de pH > 4,2; em valores de pHs acima do PCZ a superfície do material adquire carga negativa. Este resultado foi observado, também por Antunes (2011) na adsorção do DC utilizando bagaço de uva. Comparando o resultado do estudo do PCZ com os experimentos variando o valor do pH da solução inicial, observa-se que a melhor porcentagem de remoção se deu para pH 5 e 9 para CuFe. Em pH menores que 6,3 a amostra adquire carga superfície da amostra possui carga negativa gerando, mesmo assim, considerável percentual de remoção do DC. O mesmo ocorreu para os materiais CuMgAl e FeMgAl.

4.2.4. Estudo da Isoterma de Adsorção

De acordo com a avaliação da cinética de adsorção observou-se que o adsorvente eficiente no processo é a amostra CuFe sem calcinação. Com isso, para avaliar a capacidade de adsorção, o experimento de isoterma foi realizado apenas com esta amostra. Os resultados obtidos para esta etapa estão representados na Tabela 12 e na Figura 18.

Modelo	Langmuir	Freundlich	Tenkim
Parâmetros	$Q_{max} = 5,24 \times 10^5$	n = 0,1245	$B = 0,0016 \text{ J.g.mol}^{-2}$
	mg.g ⁻¹		
	$K_L = 2,67 \times 10^{-5}$	$K_{\rm f} = 3,79 \ {\rm x} \ 10^{-9}$	$K_t = 0.088 \text{ L.mg}^{-1}$
	L.mg ⁻¹	$mg^{1-(1/n)}.g^{-1}.L^{1/n}$	
R ²	0,1746	0,9928	0,486

 Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir do ajuste de modelos de isotermas aos dados experimentais

É possível observar, pela Tabela 12 e pela Figura 18, que os resultados não foram descritos adequadamente pelo modelo de Langmuir, nem pelo modelo de Temkim. Em contrapartida, o modelo de Freundlich foi adequado para o ajuste dos dados obtidos, visto que

o valor de R² foi próximo à unidade. Assim, a Figura 19 apresenta a comparação dos pontos experimentais da adsorção do DC utilizando CuFe com o modelo de Freundlich.



Figura 18. Aplicação de modelos de isotermas de adsorção para a adsorção do DC utilizando Cinética CuFe.

Figura 19. Estudo da isotermas de adsorção para a adsorção do DC utilizando CuFe, comparação dos pontos experimentais com o modelo de Freundlich.



Conforme descrito por Febrianto (2008), n < 1 sugere a presença de uma isoterma côncava, nesse tipo de adsorção ocorre uma forte atração intermolecular nas camadas do adsorvente. Esse resultado sugere que a adsorção ocorre em multicamadas, como é suposto pelo modelo de Freundlich, que considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, de diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO *et al.*, 2009).

5. CONCLUSÕES

A caracterização através da difratometria de raios X (DRX) dos materiais sintetizados evidenciou a formação da estrutura do tipo hidrotalcita, apresentando picos característicos do material e, sugerindo que os metais de transição Cu e Fe foram incorporados na estrutura da amostra. O DRX dos materiais calcinados confirma a formação de óxidos metálicos e destruição da estrutura lamelar do material.

A fisissorção de nitrogênio das amostras de CuFe evidenciou que a calcinação levou a uma significativa diminuição da área específica. A amostra CuFe, não calcinada, apresentou a maior área específica 97,30 m².g⁻¹, porém houve uma redução dessa área específica em cerca de 79 e 95%, quando o material foi calcinado a 300 e 500°C, respectivamente. Para as amostras de CuMgAl e de FeMgAl observa-se que a variação da temperatura de calcinação não gerou tendência clara de aumento ou diminuição da área específica. Através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foi possível classificar as isotermas das amostras CuFe, CuMgAl e FeMgAl, conforme padrão estabelecido pela IUPAC, como tipo I para a amostra CuFe e tipo III para o restante das amostras. Também foi observado uma histerese do tipo H3.

O estudo do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi realizado para prever a carga superficial efetiva das amostras, sendo o resultado para CuFe, CuMgAl e FeMgAl igual a pH 6,3; 8,6 e 8,6, respectivamente; para valores de pH abaixo do PCZ encontrado, as amostras adquirem carga superficial positiva; e para valores de pH maiores do que o PCZ a superfície do material se torna carregada negativamente.

O processo de adsorção do DC utilizando a amostra CuFe se mostrou eficiente, com uma adsorção entre 85 e 90% e apresentou alta taxa de adsorção no início do experimento, atingindo o equilíbrio no tempo de contato de 30 min. A amostra CuFe apresentou maior área específica, o que explica seu bom desempenho no processo de adsorção, visto que uma alta área específica gera maior disponibilidade de sítios para que ocorra a adsorção do DC. O modelo cinético mais adequado para o sistema foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando os melhores ajustes. Nas amostras de CuMgAl e FeMgAl a taxa de adsorção não atingiu valor satisfatório ficando abaixo de 10%. Observa-se que a temperatura de calcinação não influenciou na cinética de adsorção de nenhuma das amostras sintetizadas.

Em relação a variação do pH inicial, este não influenciou no processo de adsorção para nenhuma das amostras utilizadas; para a argila sintética CuFe o percentual de remoção foi de aproximadamente 70% para pH 3 e 10; para pH 5, 7 e 9 a remoção foi de 85-90%, mostrando-

se um adsorvente eficiente, visto que a amostra não é dependente do pH e poderia ser usada, na prática, sem ajuste. Nas amostras CuMgAl e FeMgAl o percentual de remoção foi abaixo de 15% para todos os valores de pH analisados.

O estudo da isoterma de adsorção foi realizado apenas com a amostra Cu Fe, devido aos resultados satisfatórios obtidos com a cinética de adsorção. O modelo que mais se adequou ao processo foi o modelo de Freudlinch, apresentando R² igual a 0,9928, o qual sugere que a adsorção ocorre em multicamadas.

De modo geral, a eficiência obtida no processo de adsorção do DC utilizando a amostra CuFe não calcinada sugere que o material sintetizado é um adsorvente eficaz na adsorção de DC em meio aquoso e que a calcinação desse material leva a perda de sítios de adsorção. As amostras CuMgAl e FeMgAl não foram eficientes como adsorvente no processo de adsorção do DC.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de verificar a influência da variação da agitação no processo de adsorção e otimizar a cinética para as amostras CuFe, sugere-se que, em trabalhos futuros, seja realizado processo de adsorção com diferentes valores de agitação do meio.

A análise da espontaneidade do processo, bem como informações sobre a heterogeneidade do adsorvente, pode ser obtida através do estudo da termodinâmica da adsorção, determinando as grandezas entalpia padrão, entropia padrão e energia livre de Gibbs.

Para uma melhor compreensão da estrutura das amostras sintetizadas sugere-se a realização de técnicas de caracterização adicionais como TG-DTA, FTIR e MEV.

O estudo da regeneração térmica das argilas pode ser analisado através da calcinação da amostra ao final do processo de adsorção. Dessa forma observa-se a eficiência de remoção do adsorvente ao longo de ciclos repetidos de adsorção.

O HDL é uma argila sintética versátil e pode ser utilizada em diversos processos químicos, possivelmente seja eficiente na remoção do DC de soluções aquosas.

Sugere-se a aplicação dos materiais sintetizados (CuMgAl, FeMgAl e CuFe) na reação de Fenton, visto que a reação precisa de sítios de óxidos de Fe ou Cu para ocorrer e formar o radical hidroxila, que é o segundo maior oxidante da atualidade. Dessa forma pode-se utilizar a reação na degradação de compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMÉRICO, J.; ISIQUE, W.; TORRES, N.; MACHADO, A.; CARVALHO, S.; VALÉRIO, W.; FERREIRA, L. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. Eng Sanit Ambient, v. 22, p. 429-435, 2017.
- AN, X. YAN, K. SONG, J.; WANG, Z.; XIE, X. A new way to synthesize benzoin isopropyl ether on Cu-Fe-hydrotalcite. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 19, p. 77-80, 2010.
- ANDRADE, J. Síntese de óxido de cobre II (CuO) pelo método hidrotermal assistido por microondas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- ANGELIS, D. A.; ANGELIS, D. F.; MARIN-MORALES, M. A.; ROBERTO, M. M. Importância da água para vida e garantia de manutenção da sua qualidade. Instituto de Biociência – UNESP, campus de Rio Claro, São Paulo, 2014.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PRAÉXUS, N.A. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, v. 50, p. 1319—1330, 2003.
- ANTUNES, M. Utilização do Bagaço da Uva Isabel para remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
- ANUAR, M.; ABDULLAH, A., Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oilusing hydrotalcite prepared by combustion method as catalys. Applied Catalysis, v. 514, p. 214-223, 2016.
- ANVISA. Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico 2017. Brasília, 2018.
- BANKS, E.; GROVER, D.; JIANG, J., Q.; ZHANG, Z. L.; ZHOU, J. L., Pharmaceutical residues in waste water treatment worksef fluent and their impact on receiving river water. University of Sussex, Falmer, Brighton, 2009.
- BARCELLOS, I. C.; VIEIRA, A. C., Água: bem ambiental de uso comum da humanidade. Direito Ambiental: conservação e degradação do meio ambiente. p.70, São Paulo, Editora Revista dos Tribunais, 2011.
- BAUMANN, W.; RODRIGUES S. V.; TERNES, M.; STUMPF, M.; WILKEN, R. Sci. Total Environ. v. 225, p. 178-185, 2012.
- BOTAN, R. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de poliestireno Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ. Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- BRIGHT, J. J., FLETCHER, M. Amino acid assimilation and electron transport system activity in attached and free living marine bacteria. Appl. Environ. Microbiol. v. 45, p. 818-825, 1983.
- BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potencial sorbent. I. Kinetic studies. Journal of Applied Polymer Science, v. 117, 2010, p. 3615-3622.
- CAO, Y.; CHEN, Y.; GUO, Q.; GUO, W.; SHU, Z.; ZHOU, J. Accelerated sorption of boron from aqueous solution by few-layer hydrotalcite nanosheets. Applied Clay Science, v. 149, p. 13-19, 2017.

- CANELA, M. C.; GRASSI, M. T.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F. A cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. 2. ed. São Carlos, São Paulo: Editora Cubo, 2014.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. Catalysis Today, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CHAPMAN, D. Water Quality Assessments A Guideto Use of Biota, Sediments and Water in Environmental monitoring – Second Edition. 2. ed. London: E&FN Spon – Chapman & Hall, 1996.
- CHU, W.; GAO, N.; MA, Y.; YANG, Y.; ZHANG, Y. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al–Fe) hydrotalcite-like compounds. Chem Eng. v. 248, p. 216-222, 2012.
- CLAUDINO, A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxenan dacelyl salicylid acid. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 59 p. 309—315, 2004.
- CREPALDI, E.; VALIM, B. Hidróxifos Duplo Lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química Nova. v. 21, p. 300-311, 1998.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recente literature. Progress in Polymer Science, Elmsford, v. 33, n4, p399-447.
- CUNHA, K.; DAHER, J.; GELLER, M.; KRYMCHANTOWKSKY, L.; OLIVEIRA, L.; OZERI, D.; RIBEIRO, M.; STEINBRUCH, M. Utilização do diclofenaco na prática clínica: revisão das evidências terapêuticas e ações farmacológicas. Revista Brasileira de Clínica Médica, São Paulo, v. 10, p. 29-38, 2012.
- DAUGHTON, C. G. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: over archingissues and overview. In: ACS Symposium Series, ACS Publications, p. 2–38, 2001.
- DUBEY, A.; KANNAN, S.; KNOZINGER, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcitesas catalysts for the hydroxylation of phenol. Journal Catalysis, v. 231, p. 381-392, 2016.
- ESQUINAS, A. R.; FERNÁNDEZ, J.M.; JIMÉNEZ, J. R.; OTERO, R.; PÉREZ, A. Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor. Applied Clay Science, v. 141, p. 300-307, 2017.
- ELHALIL, A.; FARNANE, M.; MACHROUHI, A.; MAHJOUBI, F. Z.; ELMOUBARKI, R.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Effect of molar ratio and calcinations temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxiden naoparticles in the removal of pharmaceutical. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, Univ Hassan, Khouribga, Morocco, 2018.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v.162, p. 616-645, 2009.
- FERLING, H; MALLOW, U; NEGELE, R. D.; SCHWAIGER, J.; WINTERMAYR, H. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: part I: histopathological

alterations and bioaccumulation in rainbow trout. Aquatic Toxicology, v. 68, p. 141–150, 2004.

- FERNANDEZ, J. M.; GONZALEZ, M. A.; OTERO, R.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M. A. Pesticides adsorption-desorptionon Mg–Al mixed oxides. Kinetic modeling, competing factors and recyclability. Chemical Engineering. Journal, v. 221, p. 214-221, 2013.
- FLETCHER, M., MARSHALL, K.C. Are solid surfaces of ecological significance to aquatic bacteria? Adv. Microb. Ecol. v. 6, p.199–236, 1982.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 2-10, 1 jan. 2010.
- article/pii/S1385894709006147>. Acesso em: 16 nov. 2013.
- GAO, F.; HUANG, Y.; KANG, D.; TANG, X.; WANG, J.; YANG, Z; YIN, H.; ZHAO, S. Calcined Zn Ni Al Hydrotalcite-like Compounds as Bifunctional Catalysts for Carbonyl Sulfide Removal. Catalysis Today, 2018.
- GAO, F; HUANG, Y.; KANG, D.; TANG, X.; WANG, J.; YANG, Z.; YI, H.; YU, Q.; ZHAO, S. Mechanismo factivity enhancement of the Nibased hydrotalcite derived materials in carbonyl sulfide removal. Materials Chemistry and Physics, 2017.
- GOMES, K. Síntese e Caracterização de Aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface area and Porosity, Acad. Press Londres, 1982.
- GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Enhanced Adsorption of Acid Brown 14 Dye on Calcined Mg/Fe Layered Double Hydroxide with Memory Effect. Chemical Engineering Journal, v. S1385-8947, p. 13, 2012.
- HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMADA.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. Chemical Engineering Journal, v. 144, p. 235-244, 15 out. 2008.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 401-411, 17 ago. 2007.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochesmitry, v. 34, p. 451-465, 1999.
- JIANG, Z.; WEI, S.; ZHOU, H. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb2+ ions in water. Applied Clay Science, v. 153, p. 29-37, 2018.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; WATANABE, K.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. Dehydrochlorination behavior of a chloride ion-intercalated hydrotalcite-like compound during thermal decomposition. Applied Clay Science, v. 35, p.173-179, 2007.
- KANNAN, S.; DUBEY, A.; KNOZINGER, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. Journal of Catalysis, v. 231, p. 381- 392, 2005.
- KAWASAKI, N.; OGATA, F.; UETA, E. Characteristics of a novel adsorbent Fe–Mg type hydrotalcite and its adsorption capability of As (III) and Cr (VI) from aqueous solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017.

- KHATEM, R.; MIGUEL, R. O.; BAKHTI, A. Use of synthetic clay for Removal of Diclofenac Anti-inflammatory. Eurasian Journal of Soil Science, v. 4, p. 126-136, 2015.
- KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M.; AZEVEDO, J. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 20, p. 657-667, Porto Alegre, 2015.
- KOSITA, J.E., DALTON, D.D., SKELTON, H., DOLLHOPF, S., STUCKI, J.W. Growth of iron (III) - reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms. Appl. Environ. Microbiol. v. 68, p. 6256–6262, 2002.
- MASCOLO, G; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered Double hydroxides (LDH's) by reconstructionmethodbasedonthe "memoryeffect". Microporous Mesoporous Mater, 2015.
- MENDIBOURE, A.; SCHOLLHOM, R. Formation and anion Exchange reaction of layered transition metal hydroxides [Ni1-x Mx](OH)2(CO3)x/2(H2O)x (M=Fe,Co). Revue De ChimieMinerale, v.23, p. 819—827, 1986.
- MESQUITA, P. Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodiálise e sua contribuição ao reuso de água na indústria do petróleo. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerias, Belo Horizonte, 2016.
- MRAD, R.; COUSIN, R.; POUPIN, C.; ABOUKAIS, A.; SIFFERT, S. Propene oxidation and NO reduction over MgCu–Al(Fe) mixed oxidesderived from hydrotalcite-like compounds. Catalysis Today, p. 6, 2015.
- MURRAY, H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. Appl.Clay Sci. v. 17, p. 207–221, 2000.
- MIOTTO, N. Hidrotalcita hidrofóbica e magnética aplicada no tratamento de efluentes oleosos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013
- LIMA, A. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F.; RAULINO, G. S.; VIDAL, C. B. Adsorção: aspectos teóricos e ambientais. Fortaleza, Ceará: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.
- LLINÀS, A., BURLEY, J. C., BOX, K. J., GLEN, R. C., GOODMAN, J. M., Diclofenac Solubility: Independent Determination of the Intrinsic Solubility of Three Crystal Forms, Journal of Medicinal Chemistry, v. 50, n. 5, p. 979-983, 2007.
- NASCIMENTO, R.; LIMA, A.; VIDAL, C.; MELO, D.; RAULINO, G. Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2014.
- NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Chatacterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. Green Chem. v. 15, p. 2026-2042, 2013.
- OAKS, J. L; GILBERTH, M.; VIRANI, M.; WATSON, R.; METEYER, C.; RIDEOUT, B.; SHIVAPRASAD, H.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. Nature, v. 02, p. 317, 2004.

- OLIVEIRA, D. A., Evolução da Legislação Ambiental brasileiral. 2014. Disponível em: https://drdao.jusbrasil.com.br/artigos/114762320/evolucao-da-legislacao-ambientalbrasileira. Acesso em: 18 out 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.
- PINTUYOTHIN, N.; PONGSTABODEE, S.; THOUCHPRASITCHAIA, N. Optimization of CO2 adsorption capacity and cyclical 3 adsorption/desorption on tetra ethylene pentamine-supported 4 surface-modified hydrotalcite. Journal of Environmental Sciences, v. 65, p. 293-305, 2018.
- RAWAT, M. S. M; SEMALTY, A.; SEMALTY, M; SINGH, D. Development and M physicochemical evaluation of pharmacosomes of diclofenac. Acta Pharmaceutica Journal, v. 59, p. 335–344, 2009.
- ROCHA, L.; BARBOSA, A.; MONTEIRO, G; RIBEIRO, J.; RODRIGUES, F. Avaliação da capacidade de adsorção da argila vermelha. Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e biocombustíveis. Campina Grande, 2015.
- ROCHA, O.; NASCIMENTO, G.; CAMPOS, N.; SILVA, V.; DUARTE, M. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção de corante cinza reativo BF-2R Química Nova, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- ROQUE, A. L. R. R. Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas efeitos no ambiente e na saúde humana. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Asorption Process. AIChE Journal, v. 31, n. 3, p. 523, 1984.
- SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Edgard Blucher, São Paulo, 1989.
- SANTOS, F.; BRUNO, H.; MELGAR, Z. Modelagem cinética e termodinâmica da adsorção do corante vermelho congo em compósito argila/quitosana e aplicação em coluna de leito fixo. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, Minas Gerais, 2017.
- SCHMAL, M., CATÁLISE HETEROGÊNEA. Ed. Synergia. Rio de Janeiro, 2011.
- SHELOBOLINA, E.S., ANDERSON, R.T., VODYANITSKII, Y.N., SIVTSOV, A.V., YURETICH, R., LOVLY, D.R. Importance of clay size minerals for Fe (III) respiration in a petroleum contaminated aquifer. Geobiology, v. 2, p. 67–76, 2004.
- SOUZA, B. Degradação dos fármacos diclofenaco e 3-amino-5-metilisoxazol por um processo homogêneo de foto-fenton solar mediado por complexo de ferrioxalato. 2014. 138 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- STAWINSKI, W.; WEGRZYN, A.; FREITAS, O.; CHMIELARZ, L. Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles. Microporous and Mesoporous Materials, v. 250, p. 72-87, 2017.
- SUÁREZ, D. R.; REEFER, B. H.; GARDUÑO, M. H.; BLÁSQUEZ, J. S.; SERRANO, A. R. Journal of Alloys and Compounds, 2007.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.; GOMES, A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova, v. 24, nº6, p808-818, 2001.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; JAMES, N.; OLIVIER, J.; REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K., V. G.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., v. 87, p1051-1069, 2015.
- XIANMEI, X.; AN, X.; YAN, K.; WU, X.; SONG, J.; WANG, Z. A new way to synthesize benzoin isopropyl ether on Cu-Fe-hydrotalcite. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 19, p. 77-80, 2010.
- WARR, L.N., PERDRIAL, J.N., LETT, M., HEINRICH-SALMERON, A., KHODJA, M.Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. Appl. Clay Sci. v. 46, p. 337– 345, 2009.
- ZENG, Y.; ZHANG, T.; XU, Y.; YE, T.; WANG, R.; YANG, Z.; JIA, Z.; JU, S. Cu/Mg/Al hydrotalcite-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis. Applied Clay Science, v. 03, p. 8, 2016.
- ZHANG, Y.; GEIBEN, S.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Chemosphere, v. 73, p. 1151-1161, 2008.
- ZHOU, S.; DENG, L.; PENG, X.; SHI, Z. Magnetic calcinated cobalt ferrite/magnesium aluminum hydrotalcite composite for enhanced adsorption of methyl oranger. Journal of Alloys and Compounds, v. S0925-8388, p. 8, 2016.

APÊNDICE

Espectros de varredura e curva de calibração para o diclofenaco de sódio

A Figura 20 apresenta os espectros de varredura entre 200 e 400 nm do diclofenaco de sódio (DC) em diferentes pH's obtidos no espectrofotômetro. A absorbância máxima do DC foi a 276 nm. A Figura 21 apresenta a curva de calibração das soluções de DC em diferentes concentrações entre 1 e 100 mg.L⁻¹.



Figura 20. Varredura do DC para diferentes pH's.

Figura 21. Curva analítica obtida por padronização externa.

