



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUKAS OLIVEIRA SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS E HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR (HDL) PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS  
CONTAMINANTES EMERGENTES IBUPROFENO E PARACETAMOL.

**Belém/PA**

**2023**



LUKAS OLIVEIRA SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES IBUPROFENO E PARACETAMOL.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como critério de parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dra. Samira Maria Leão de Carvalho

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup> Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

**Belém/PA**

**2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O48s Oliveira Souza, Lukas.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES IBUPROFENO E PARACETAMOL. / Lukas

Oliveira Souza. — 2023.  
140 f. : il. color.

Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho  
Coorientação: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Adsorção de fármacos. 2. Compósitos. 3. Hidróxidos Duplos Lamelares. I. Título.

CDD 670.42

---

**LUKAS OLIVEIRA SOUZA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES IBUPROFENO E PARACETAMOL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como critério de parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho  
Coorientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho  
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Orientadora)

---

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira  
(FEQ/UNICAMP – Coorientadora)

---

Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva  
(FEQ/UNICAMP – Membro Externo)

---

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior  
(FEQ/PPGEQ/UFPA – Membro)

**BELÉM-PA**  
**2023**

*“Tudo o que vocês pedirem em oração, creiam que o receberam, e assim sucederá.”*

(Marcos 11-24, A Bíblia Sagrada)

À minha mãe, minha maior inspiração e referencial de resiliência e altruísmo na vida.

## AGRADECIMENTOS

Dirijo meus sinceros agradecimentos...

Primeiramente a Deus por ter me conduzido até aqui, em todos os momentos, de alegria e de aflições, Ele me acalentou e me disse: Filho, você é capaz!

À minha mãe Rosângela Oliveira, minha maior incentivadora. A mulher que sempre disse para eu seguir os meus sonhos, que supriu todas as minhas necessidades com os afazeres domésticos nos momentos em que não tinha tempo nem de respirar, com todo o seu amor e carinho incondicional.

Ao meu pai Luiz Souza, por todo apoio, sempre acreditou que eu poderia alcançar lugares que eu nem mesmo acreditaria. Em meio às dificuldades materiais ele me ajudou de prontidão e sou muito grato.

À minha irmã Luana Souza, que sempre fez de tudo pela nossa família e contribuiu para que eu estivesse aqui hoje. Tenho orgulho de ti.

À minha namorada Denise Silva, que me fez refletir diversas vezes que eu era capaz de alcançar os meus sonhos e que me trouxe paz em meio as minhas crises. Você é luz no meu caminho.

À minha orientadora Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho, que lutou incansavelmente para que o projeto prosseguisse. Sou grato pelos seus conselhos, puxões de orelha e pelo intenso conhecimento seu compartilhado comigo que vou levar para toda a vida.

À minha coorientadora Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira, por todo apoio para viabilização das caracterizações fundamentais para este trabalho e por toda sua contribuição e cuidado.

Aos professores, membros da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva, Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria e Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior por todas as suas valiosas contribuições para este trabalho.

Aos meus amigos do laboratório, Elice Cristina e João Paulo que me auxiliaram no suporte durante a realização dos ensaios experimentais. Gratidão pelo apoio.

À CAPES pelo investimento em ciência e tecnologia na Pós-Graduação do Brasil.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de mestrado.

A todos os meus amigos, de dentro e fora dos muros da UFPA. Aos demais membros da minha família e à cada professor que contribuiu para o profissional que eu me tornei, meu muito obrigado!

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL) PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES IBUPROFENO E PARACETAMOL.

LUKAS OLIVEIRA SOUZA

Orientadora: Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho  
Coorientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira  
Área de concentração: Engenharia de Processos Orgânicos.

## RESUMO

Os contaminantes emergentes (CEs) são compostos químicos que são inseridos em corpos hídricos pela sociedade, que causam sérias consequências ao ecossistema aquático, além da produção de compostos nocivos à saúde humana quando não implementados métodos eficazes de tratamento. Os carvões ativados (CAs) provenientes de biomassa têm sido fontes de estudos no âmbito da adsorção de fármacos. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são argilas sintéticas aniônicas capazes de adsorver esses poluentes do meio aquoso. A síntese de CA, compósitos de HDL e CA são estudados como forma remediadora ambiental. Neste trabalho, adsorventes carbonáceos e hidróxido duplo lamelar foram utilizados na remoção de IBU e PAR do meio aquoso em sistema batelada. O CA foi produzido de cascas de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa H.B.K.*) e ativado quimicamente usando  $H_3PO_4$  (55% m/v, em mL). O HDL e o compósito de HDL-CA foram sintetizados por método de coprecipitação; razão catiônica 3:1 (Mg/Al). Os resultados de caracterizações químicas e texturais mostraram que o CA possui caráter ácido, ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$  3,2), hidrofóbico (índice de hidrofobicidade, IH de 0,93), elevado valor de área superficial ( $S_{BET}$  1651,31  $m^2.g^{-1}$ ) e volume de poros ( $V_{TOTAL}$  1194  $cm^3.g^{-1}$ ). O compósito HDL-CA e o HDL possuem caráter básico e valores de  $pH_{PCZ}$  (9,2 e 8,2, respectivamente), valores de IH (0,35 e 0,44 respectivamente); os materiais HDL-CA e HDL apresentaram valores de  $S_{BET}$  e  $V_{TOTAL}$  inferiores aos valores de CA: HDL-CA ( $S_{BET}$  79,9781  $m^2.g^{-1}$ ;  $V_{TOTAL}$  0,067211  $cm^3.g^{-1}$ ) e HDL ( $S_{BET}$  2,1179  $m^2.g^{-1}$ ;  $V_{TOTAL}$  0,004648  $cm^3.g^{-1}$ ). As condições experimentais ótimas de adsorção definidas neste estudo foram: pH inicial da solução (pH de 3,0), massa de adsorvente ( $m$  de 0,015 g) e concentração inicial do adsorbato ( $C_0$  de 20  $mg.L^{-1}$ ). O modelo cinético de pseudosegunda ordem (PSO) apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais dos processos adsorptivos estudados. A isoterma de Freundlich foi bem ajustada aos dados experimentais dos processos adsorptivos (CA\_IBU) e a isoterma de Sips melhor descreveu os dados experimentais dos processos adsorptivos (HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU), nas temperaturas de 26, 45 e 55 °C. Os parâmetros termodinâmicos confirmaram que o processo de adsorção para ambos os sistemas (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU, HDL\_IBU) é favorável a baixas temperaturas, exotérmico (HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) e endotérmico (CA\_IBU) e com maior afinidade do adsorvente CA por IBU. Os adsorventes deste estudo foram classificados como potenciais materiais em desenvolvimento para adsorção dos contaminantes emergentes investigados.

**Palavras-chave:** Adsorção de fármacos; Compósitos; Hidróxidos Duplos Lamelares.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBONACEOUS MATERIALS AND DOUBLE LAMELLAR HYDROXIDE (LDH) FOR APPLICATION IN THE ADSORPTION OF EMERGING CONTAMINANTS IBUPROFEN AND PARACETAMOL.

LUKAS OLIVEIRA SOUZA

Advisor: Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho

Co-Advisor: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Research Area: Engineering of Organic Processes.

## ABSTRACT

Emerging contaminants (ECs) are chemical compounds that are inserted into water bodies by society, which cause serious consequences to the aquatic ecosystem, in addition to the production of compounds harmful to human health when effective treatment methods are not implemented. Ibuprofen (IBU) and paracetamol (PAR) are drugs that are included in the group of ECs, classified as non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) and analgesic, respectively. Activated carbons (ACs) from biomass have been sources of studies in the field of drug adsorption. Lamellar double hydroxides (LDHs) are anionic synthetic clays capable of adsorbing these pollutants from the aqueous medium. The synthesis of AC, composites of LDH and AC are studied as an environmental remedy. In this work, carbonaceous adsorbents and lamellar double hydroxide were used to remove IBU and PAR from the aqueous medium in a batch system. AC was produced from Brazil nut shells (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) and chemically activated using  $H_3PO_4$  (55% m/v, in mL). LDH and LDH-AC composite were synthesized by coprecipitation method; cationic ratio 3:1 (Mg/Al). The results of chemical and textural characterizations showed that AC has an acid character, point of zero charge ( $pH_{PCZ}$  3.2), hydrophobic (hydrophobicity index, HI of 0.93), high surface area value ( $S_{BET}$  1651.31  $m^2.g^{-1}$ ) and pore volume ( $V_{TOTAL}$  1194  $cm^3.g^{-1}$ ). The composite LDH-AC and LDH have a basic character and  $pH_{PCZ}$  values (9.2 and 8.2, respectively), HI values (0.35 and 0.44 respectively); the LDH-AC and LDH materials showed  $S_{BET}$  and  $V_{TOTAL}$  values lower than the AC values: LDH-AC ( $S_{BET}$  79.9781  $m^2.g^{-1}$ ;  $V_{TOTAL}$  0.067211  $cm^3.g^{-1}$ ) and LDH ( $S_{BET}$  2.1179  $m^2.g^{-1}$ ;  $V_{TOTAL}$  0.004648  $cm^3.g^{-1}$ ). The optimal experimental conditions for adsorption defined in this study were: initial pH of the solution (pH of 3.0), mass of adsorbent ( $m$  of 0.015 g) and initial concentration of adsorbate ( $C_0$  of 20  $mg.L^{-1}$ ). The pseudo-second order kinetic model (PSO) showed the best fit to the experimental data of the studied adsorptive processes. The Freundlich isotherm was well suited to the experimental data of the adsorptive processes (AC\_IBU) and the Sips isotherm best described the experimental data of the adsorptive processes (LDH-AC\_IBU and LDH\_IBU), at temperatures of 26, 45 and 55 °C. The thermodynamic configurations confirmed that the adsorption process for both systems (AC\_IBU, LDH-AC\_IBU, LDH\_IBU) is favorable at low temperatures, exothermic (LDH-AC\_IBU and LDH\_IBU) and endothermic (AC\_IBU) and with greater accuracy of the CA adsorbent by IBU. The adsorbents in this study were classified as potential materials under development for adsorption of the emerging contaminants investigated.

**Keywords:** Adsorption of drugs; composites; Lamellar Double Hydroxides.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1 – Ilustração das etapas de adsorção dentro de poros de materiais adsorventes .....  | 19 |
| Figura 3.2 – Isotermas de adsorção .....   | 23 |
| Figura 3.3 – Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido .....  | 25 |
| Figura 3.4 – Classificação das isotermas de adsorção líquido-sólido .....  | 26 |
| Figura 3.5 – Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar .....   | 35 |
| Figura 3.6 – Efeito memória de um HDL-Mg-Al-An <sup>-</sup> .....  | 39 |
| Figura 3.7 – Rota de obtenção do carvão ativado. (I) Matéria-prima <i>in natura</i> ; (II) Material carbonizado e impregnado quimicamente; e (III) Carvão ativado microporoso .....                          | 42 |
| Figura 3.8 – a) Ouriço, b) amêndoa ou castanha e c) cascas de castanhas.....   | 43 |
| Figura 3.9 – Carvão ativado grafitizante e não grafitizante, respectivamente .....   | 44 |
| Figura 3.10 – Grupos funcionais presentes no carvão ativado .....  | 45 |
| Figura 3.11 – Representação do ciclo de contaminantes emergentes .....   | 47 |
| Figura 3.12 – Estrutura molecular do Ibuprofeno .....  | 50 |
| Figura 3.13 – Estrutura molecular do Paracetamol .....   | 50 |
| Figura 4.1 – Desenho esquemático do arranjo experimental usado na síntese do HDL e HDL-CA (Frasco contendo a solução A; agitador magnético; bomba peristáltica; frascocontendo solução B) .....              | 54 |
| Figura 4.2 – Fluxograma do processo de síntese de HDL e de HDL-CA .....  | 55 |
| Figura 4.3 – Adsorventes sintetizados (HDL-CA, CA e HDL, respectivamente) .....  | 56 |
| Figura 4.4 – Fluxograma dos ensaios de adsorção, estudo do efeito (pH da solução, $m$ , $C_o$ ) na capacidade adsortiva ( $q_e$ ) e percentual de remoção ( $R\%$ ).....                                     | 59 |
| Figura 4.5 – Fluxograma dos ensaios de adsorção (cinética, equilíbrio e parâmetros termodinâmicos) .....   | 61 |
| Figura 5.1 – Termogravimetria do a) HDL e do b) HDL-CA, respectivamente .....  | 64 |
| Figura 5.2 – Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> em a) HDL e em b) HDL-CA, respectivamente .....   | 66 |
| Figura 5.3 - Micrografias dos materiais HDL (I.a e I.b com ampliações de 1000x; I.c e I.d com ampliações de 3000x) e HDL-CA (II.a e II.b com ampliações de 1000x; II.c e II.d com ampliações de 3000x) ..... | 68 |
| Figura 5.4 – Espectro do DRX das amostras de HDL e HDL-CA .....  | 70 |
| Figura 5.5 – Espectro do FT-IR do CA .....   | 72 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.6 – Espectro do FT-IR para a) HDL e b) HDL-CA, respectivamente .....  | 74 |
| Figura 5.7 – Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) do HDL-CA, CA e HDL .....  | 75 |
| Figura 5.8 – Resultados da adsorção a partir da variação da pH para IBU ( $m = 0,02$ g, $C_0 = 20$ mg.g <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h) .....                | 79 |
| Figura 5.9 - Curva de especiação para o ibuprofeno (IBU) .....   | 80 |
| Figura 5.10 - Resultados da adsorção a partir da variação de pH para PAR ( $m = 0,02$ g, $C_0 = 20$ mg.g <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h) .....               | 81 |
| Figura 5.11 – Curva de especiação para o paracetamol (PAR) .....   | 82 |
| Figura 5.12 – Resultados da adsorção a partir da variação da massa de adsorvente para IBU, $pH = 3,0$ , $C_0 = 20$ mg.g <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h ..... | 84 |
| Figura 5.13 – Resultados da adsorção a partir da variação da massa de adsorvente para PAR, $pH = 3,0$ , $C_0 = 20$ mg.g <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h ..... | 84 |
| Figura 5.14 – Efeito da concentração inicial de IBU ( $pH = 3,0$ ; $m = 0,015$ g, $T = 26$ °C, $t = 3$ h) .....  | 86 |
| Figura 5.15 – Efeito da concentração na adsorção de PAR ( $pH = 5,0$ , $m = 0,015$ g, $T = 26$ °C, $t = 3$ h) .....  | 87 |
| Figura 5.16 – Ajuste do modelo cinético de PPO e PSO para os dados experimentais em relação ao IBU .....   | 89 |
| Figura 5.17 – Ajuste do modelo cinético de PPO e PSO para os dados experimentais em relação ao PAR .....   | 90 |
| Figura 5.18 – Ajuste do modelo cinético de DIP para os dados experimentais em relação ao IBU .....   | 92 |
| Figura 5.19 – Ajuste do modelo cinético de DIP para os dados experimentais em relação ao PAR .....   | 92 |
| Figura 5.20 – Ajuste do modelo cinético de Boyd para os dados experimentais (a) CA_IBU; b) CA_PAR; c) HDL-CA_IBU; d) HDL-CA_PAR; e) HDL_IBU; f) HDL_PAR) .....       | 94 |
| Figura 5.21 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de CA_IBU para as temperaturas de estudo ((a) 26 °C, (b) 45 °C, e (c) 55 °C).....           | 97 |
| Figura 5.22 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de HDL-CA_IBU para as temperaturas de estudo ((a) 26 °C, (b) 45 °C, e (c) 55 °C). .....     | 98 |
| Figura 5.23 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de HDL_IBU para as temperaturas de estudo ((a) 26 °C, (b) 45 °C, e (c) 55 °C).....          | 99 |

Figura 5.24 – Ajuste linear de  $q_e$  versus  $C_e$  das isotermas de 26, 45 e 55 °C para obtenção de KC para os sistemas (a) CA\_IBU, b) HDL-CA\_IBU e c) HDL\_IBU..... 102

Figura 5.25 – Ajuste linear de  $\ln(C_e)$  versus  $1/K$  ( $K^{-1}$ ) das isotermas de 26, 45 e 55 °C para obtenção de  $\Delta H_{ST}$  para os sistemas (a) CA\_IBU, b) HDL-CA\_IBU e c) HDL\_IBU ..... 104

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Principais características entre os processos de adsorção física e química .....   | 17 |
| Tabela 3.2 – Combinação de cátions possíveis na síntese de HDL .....  | 34 |
| Tabela 3.3 – Sínteses de hidróxidos duplos lamelares: método, constituinte do HDL e objetivos dos trabalhos .....   | 40 |
| Tabela 3.4 – Classificação de porosidade das partículas .....   | 46 |
| Tabela 3.5 – Alguns exemplos de contaminantes emergentes, seus impactos e alguns métodos de tratamento .....  | 48 |
| Tabela 3.6 – Parâmetros de processos de adsorção de estudos de alguns CEs .....   | 49 |
| Tabela 4.1 – Propriedades dos adsorbatos .....  | 52 |
| Tabela 4.2 – Algumas condições e características do CA, conforme Souza (2019) .....   | 53 |
| Tabela 5.1 – Análise da área superficial (S), volume total ( $V_{TOTAL}$ ) e tamanho de poros para a adsorção de $N_2$ nos materiais HDL e HDL, respectivamente ..... | 66 |
| Tabela 5.2 – EDS da amostra de HDL .....  | 67 |
| Tabela 5.3 – EDS da amostra de HDL-CA .....   | 67 |
| Tabela 5.4 – Análise elementar do HDL por FRX .....   | 69 |
| Tabela 5.5 – Análise elementar do HDL-CA por FRX .....  | 69 |
| Tabela 5.6 – Ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) e distâncias basais ( $d_b$ ) dos materiais (HDL e HDL-CA) .....  | 71 |
| Tabela 5.7 – Comparação entre os ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) .....   | 71 |
| Tabela 5.8 – Grupos funcionais do espectro de FT-IR para o CA .....   | 73 |
| Tabela 5.9 – Grupos funcionais do espectro de FT-IR para o HDL e HDL-CA, respectivamente .....  | 75 |
| Tabela 5.10 – Influência do pH inicial de solução ( $m = 0,020$ g, $C_0 = 20$ mg.L <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h).....                                       | 78 |
| Tabela 5.11 – Influência da massa (dosagem) de adsorvente na solução ( $pH = 3,0$ , $C_0 = 20$ mg.L <sup>-1</sup> , $T = 26$ °C, $t = 3$ h).....                      | 83 |
| Tabela 5.12 – Influência da concentração inicial de IBU e PAR ( $pH = 3,0$ ; $m = 0,015$ g, $T = 26$ °C, $t = 3$ h.) .....  | 85 |
| Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos do ajuste de modelos PPO e PSO aos dados de IBU e PAR) .....   | 88 |
| Tabela 5.14 – Resultados dos parâmetros estatísticos e cinéticos para o modelo DIP de adsorção .....  | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 5.15 – Resultados dos parâmetros estatísticos e cinéticos para o modelo de Boyd de adsorção .....  | 94  |
| Tabela 5.16 – Resultados dos parâmetros de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R) e Redlich-Peterson (R-P) e estatística de adsorção (continua).....               | 95  |
| Tabela 5.17 – Comparação entre as capacidades de adsorção máximas ( $q_{max}$ ) dos adsorventes na adsorção de IBU.....   | 101 |
| Tabela 5.18 – Valores de $\ln(K_{Eq}^0)$ e $R^2$ para os sistemas (CA_IBU, HDL-CA_IBU e HDL_IBU) para as temperaturas do estudo (26, 45 e 55 °C) .....  | 102 |
| Tabela 5.19 – Valores de $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ para os sistemas (CA_IBU, HDL-CA_IBU e HDL_IBU) para as temperaturas do estudo (26, 45 e 55 °C).....            | 103 |
| Tabela 5.20 – Valores de $qe$ ( $10^{-4} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), $\Delta H_{st}$ e $R^2$ para os sistemas (CA_IBU, HDL-CA_IBU e HDL_IBU) e temperaturas (26, 45 e 55 °C)..... | 104 |

## LISTA DE SIGLAS

|            |  |
|------------|--|
| AINEs      | Anti-inflamatórios Não Esteroidais   |
| ANVISA     | Agência Nacional de Vigilância Sanitária                                       |
| ASTM       | American Society for Testing and Materials                                     |
| BET        | Brunauer-Emmett- Teller  |
| BJH        | Barrett-Joyner-Halenda   |
| CA         | Carvão Ativado   |
| CA_IBU     | Carvão Ativado e Ibuprofeno  |
| CA_PAR     | Carvão Ativado e Paracetamol   |
| CEs        | Contaminantes Emergentes   |
| Dp         | Diâmetro dos poros   |
| DRX        | Difração de Raios X  |
| DTG        | Análise Termodiferencial   |
| FTIR       | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier                    |
| GAT        | Grupos Ácidos Totais   |
| GBT        | Grupos Básicos Totais  |
| HDL        | Hidróxido Duplo Lamelar  |
| HDL_ IBU   | Hidróxido Duplo Lamelar e Ibuprofeno   |
| HDL_ PAR   | Hidróxido Duplo Lamelar e Paracetamol  |
| HDL-CA     | Compósito de Hidróxido Duplo Lamelar e Carvão Ativado                          |
| HDL-CA_IBU | Compósito de Hidróxido Duplo Lamelar e Carvão Ativado e Ibuprofeno             |
| HDL-CA_PAR | Compósito de Hidróxido Duplo Lamelar e Carvão Ativado e Paracetamol            |
| IBU        | Ibuprofeno sódico  |
| IUPAC      | União Internacional de Química Pura e Aplicada                                 |
| LEQ        | Laboratório de Engenharia Química  |
| LPA        | Laboratório de Processos Ambientais (UFPA)                                     |
| LRAC       | Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração |
| MEV        | Microscopia Eletrônica de Varredura  |
| PAR        | Paracetamol  |

|             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| $pH_{PCZ}$  | Ponto de carga zero               |
| $S_{BET}$   | Área Superficial Específica       |
| TGA         | Análise Termogravimétrica         |
| UFPA        | Universidade Federal do Pará      |
| UNICAMP     | Universidade Estadual de Campinas |
| $V_{TOTAL}$ | Volume total de poros             |

## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                   | <b>12</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....                                    | <b>16</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Objetivo geral</b> .....                               | <b>16</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Objetivos específicos</b> .....                        | <b>16</b> |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                        | <b>17</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Adsorção</b> .....                                     | <b>17</b> |
| <b>3.1.1</b> | <b><i>Cinética de Adsorção</i></b> .....                  | <b>18</b> |
| 3.1.1.1      | <i>Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)</i> .....         | 19        |
| 3.1.1.2      | <i>Modelo de pseudossegrunda ordem (PSO)</i> .....        | 20        |
| 3.1.1.3      | <i>Modelo de difusão intrapartícula (DIP)</i> .....       | 21        |
| 3.1.1.4      | <i>Modelo de Boyd</i> .....                               | 21        |
| <b>3.1.2</b> | <b><i>Equilíbrio de adsorção</i></b> .....                | <b>22</b> |
| 3.1.2.1      | <i>Isoterma de Langmuir</i> .....                         | 27        |
| 3.1.2.2      | <i>Isoterma de Freundlich</i> .....                       | 28        |
| 3.1.2.3      | <i>Isoterma de Sips</i> .....                             | 29        |
| 3.1.2.4      | <i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i> .....       | 29        |
| <b>3.1.3</b> | <b><i>Parâmetros termodinâmicos de adsorção</i></b> ..... | <b>30</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)</b> .....           | <b>32</b> |
| <b>3.2.1</b> | <b><i>Compostos do tipo hidrotalcita</i></b> .....        | <b>33</b> |
| <b>3.2.2</b> | <b><i>Síntese de HDL</i></b> .....                        | <b>36</b> |
| <b>3.2.3</b> | <b><i>Propriedades gerais dos HDLs</i></b> .....          | <b>37</b> |
| 3.2.3.1      | <i>Área superficial e porosidade</i> .....                | 37        |
| 3.2.3.2      | <i>Biodegradabilidade e baixa toxicidade</i> .....        | 38        |
| 3.2.3.3      | <i>Capacidade de troca iônica</i> .....                   | 38        |
| 3.2.3.4      | <i>Estabilidade térmica</i> .....                         | 38        |
| 3.2.3.5      | <i>Efeito memória</i> .....                               | 39        |
| <b>3.3</b>   | <b>Carvão ativado</b> .....                               | <b>40</b> |
| <b>3.3.1</b> | <b><i>Produção do carvão ativado (CA)</i></b> .....       | <b>41</b> |
| 3.3.1.1      | <i>Carbonização e Ativação Física e/ou Química</i> .....  | 41        |
| 3.3.1.2      | <i>Cascas da castanha-do-Brasil</i> .....                 | 42        |
| <b>3.3.2</b> | <b><i>Propriedades do carvão ativado</i></b> .....        | <b>43</b> |
| 3.3.2.1      | <i>Grupos funcionais</i> .....                            | 43        |
| 3.3.2.2      | <i>pH de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)</i> ..... | 45        |
| 3.3.2.3      | <i>Área superficial e porosidade</i> .....                | 46        |
| <b>3.4</b>   | <b>Contaminantes emergentes (CEs)</b> .....               | <b>47</b> |
| <b>3.4.1</b> | <b><i>Ibuprofeno de Sódio</i></b> .....                   | <b>49</b> |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.4.2   | <i>Paracetamol</i> .....  | 50 |
| 3.5     | Considerações acerca da revisão bibliográfica.....                        | 51 |
| 4       | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 52 |
| 4.1     | Adsorbatos.....   | 52 |
| 4.2     | Síntese de carvão ativado .....   | 52 |
| 4.3     | Síntese de HDL e compósito HDL-CA .....                                   | 53 |
| 4.4     | Caracterizações dos adsorventes (CA, HDL e HDL-CA).....                   | 56 |
| 4.4.1   | <i>Análise de estabilidade térmica</i> .....                              | 56 |
| 4.4.2   | <i>Análise de área superficial e de volume de poros</i> .....             | 56 |
| 4.4.3   | <i>Análise de varredura de superfície</i> .....                           | 57 |
| 4.4.4   | <i>Análise de composição química</i> .....                                | 57 |
| 4.4.5   | <i>Análise de cristalinidade</i> .....                                    | 57 |
| 4.4.6   | <i>Análise de grupos funcionais</i> .....                                 | 57 |
| 4.4.7   | <i>Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)</i> .....                       | 58 |
| 4.4.8   | <i>Índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade (IH)</i> .....               | 58 |
| 4.5     | <b>Ensaio de adsorção</b> .....   | 58 |
| 4.5.1.1 | <i>Efeito do pH da solução de IBU e PAR</i> .....                         | 60 |
| 4.5.1.2 | <i>Efeito da massa (dosagem) de adsorvente</i> .....                      | 60 |
| 4.5.1.3 | <i>Efeito da concentração inicial de adsorbato</i> .....                  | 60 |
| 4.5.2   | <b>Cinética, Equilíbrio e Parâmetros Termodinâmicos de adsorção</b> ..... | 60 |
| 4.5.2.1 | <i>Cinética de adsorção</i> .....   | 61 |
| 4.5.2.2 | <i>Equilíbrio de adsorção</i> .....                                       | 62 |
| 4.5.2.3 | <i>Parâmetros termodinâmicos</i> .....                                    | 62 |
| 4.6     | <b>Avaliação estatística</b> .....  | 62 |
| 5       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                       | 64 |
| 5.1     | <b>Caracterização dos adsorventes</b> .....                               | 64 |
| 5.1.1   | <i>Análise de estabilidade térmica</i> .....                              | 64 |
| 5.1.2   | <i>Análise de área superficial e de volume de poros</i> .....             | 65 |
| 5.1.3   | <i>Análise de varredura de superfície</i> .....                           | 67 |
| 5.1.4   | <i>Análise de composição química</i> .....                                | 69 |
| 5.1.5   | <i>Análise de cristalinidade</i> .....                                    | 69 |
| 5.1.6   | <i>Análise de grupos funcionais</i> .....                                 | 71 |
| 5.1.7   | <i>Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)</i> .....                       | 75 |
| 5.1.8   | <i>Índice de Hidrofobicidade e Hidrofilicidade</i> .....                  | 76 |
| 5.2     | <b>Ensaio de adsorção</b> .....   | 76 |
| 5.2.1   | <i>Efeito do pH de solução</i> .....                                      | 76 |
| 5.2.2   | <i>Efeito da massa de adsorvente</i> .....                                | 82 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.2.3 | <i>Efeito da Concentração Inicial (<math>C_0</math>) de adsorbato</i> ..... | 85  |
| 5.3   | Cinética de adsorção.....   | 88  |
| 5.4   | Equilíbrio de adsorção.....   | 95  |
| 5.5   | Parâmetros termodinâmicos.....  | 102 |
| 6     | CONCLUSÃO.....  | 106 |
| 7     | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....   | 108 |
|       | REFERÊNCIAS.....  | 109 |

## 1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes (CEs) são substâncias químicas que são lançados nos corpos hídricos após o consumo pela população. O descarte de CEs pode ocorrer a partir das regiões urbanas ou setores industriais, sendo estas substâncias provenientes de diferentes segmentos como fármacos, cosméticos, hormônios sintéticos, pesticidas, herbicidas, detergentes, compostos aromáticos e fenólicos (EICKHOFF *et al.*, 2009). As concentrações de CEs no recurso hídrico (águas subterrâneas e superficiais) aumentou ao longo dos anos, porque essas substâncias são difundidas durante o ciclo natural da água para todas as regiões do mundo, sendo necessárias formas de tratamento eficazes para reduzir a contaminação do recurso hídrico por esses poluentes (LUO *et al.*, 2023).

Os fármacos são essenciais para o tratamento de doenças da população. Em geral, a maioria dessas substâncias bioacumulam no organismo dos seres vivos, são resistentes à degradação natural (luz e calor) e interferem na biota aquática em que estão presentes de forma tóxica (COSTA *et al.*, 2021). O ibuprofeno e o paracetamol são fármacos de fácil acesso por não necessitarem de receita médica para suas obtenções, sendo classificados como anti-inflamatório não esteróide (AINE) e analgésico, respectivamente. A exposição a longo prazo aos AINEs, mesmo em baixas concentrações, pode causar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos, além da produção de subprodutos nocivos à saúde humana (STREIT *et al.*, 2020; MORENO-PÉREZ *et al.*, 2021).

Métodos de tratamento de efluentes (físicos, químicos e biológicos) são utilizados na remediação ambiental ou até mesmo na solução de problemas causados pela presença de compostos contaminantes em águas residuárias. As tecnologias envolvendo processos físicos consistem na aplicação dos métodos de adsorção física, filtração, precipitação, centrifugação, separação magnética e outras. As tecnologias que envolvem processos químicos utilizam os tratamentos de adsorção química, fotocatalise, eletrocatalise, fotoeletrocatalise, eletrólise, precipitação química e neutralização. Na área de tratamentos biológicos são utilizados, sistemas aeróbicos e anaeróbicos, como lodos ativados e reatores UASB, filtro biológico percolador e outros (FERRAZZO *et al.*, 2018; SHENGSONG *et al.*, 2019; AZEVEDO *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

A adsorção é um processo de separação alternativo usado para remover contaminantes emergentes de águas residuárias, devido a sua flexibilidade, simplicidade e capacidade, bem como a diversidade de materiais que podem ser usados como adsorventes nos processos adsorptivos (DEVESA-REY *et al.*, 2021). Os adsorventes são sólidos porosos que retém em suas

superfícies os adsorbatos (os solutos presentes nos fluidos de interesse) e estes podem ser carvão ativado (GIL *et al.*, 2018; TULI *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2021), hidróxidos duplos lamelares (MAHJOUBI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; STARUKH; LEVYTSKA, 2019), compósitos/biochar (JIANG *et al.*, 2019; SIRAJUDHEEN *et al.*, 2020; KUNDU; NASKAR, 2021) e outros. Estes materiais apresentam características, como fortes interações físicas ou químicas e elevados valores de volume de poros e área superficial específica, propriedades de superfície e texturais requeridas para tornar eficientes os processos de adsorção (CARVALHO *et al.*, 2021).

O carvão ativado (CA) é o material adsorvente mais utilizado, no âmbito dos estudos de adsorção, por apresentar alta eficiência na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos no tratamento de água (ARAÚJO *et al.*, 2018). A utilização de inúmeras biomassas como precursoras de CAs têm sido objeto de pesquisa científica no Brasil cada vez mais frequente devido à grande produção agrícola e elevada geração de resíduos agroindustriais. Biomassas como bagaço de cana-de-açúcar (EL-SAYED *et al.*, 2011), resíduos de cactos (BARKA *et al.*, 2013), cascas de banana (MAHMOUD, 2014), resíduos de chá (TULI *et al.*, 2020) foram investigados como materiais precursores de CAs. Desta forma, as cascas de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa H.B.K.*) ou castanha-do-Pará apresentam potencial como biomassa para produção de CA. A castanheira é uma espécie vegetal nativa da região Amazônica, muito abundante na região norte do Brasil. A castanheira produz um fruto denominado “ouriço” constituído de uma casca dura, que contém em média 12 a 16 sementes. Estas sementes são constituídas por uma amêndoa (castanha-do-Brasil) e casca (rugosa, lenhosa e dura). O volume de resíduos do beneficiamento da castanha-do-Brasil representa cerca de 90% do total da semente (CASARIN, 2014; SOUZA, 2017).

A utilização do CA na remoção de fármacos também é difundida nas pesquisas científicas, com relação à adsorção de ibuprofeno observa-se estudos, como CA produzido do endocarpo do murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) tratado quimicamente com  $ZnCl_2$  (COSTA *et al.*, 2021), CA oxidado por solução de NaOCl e com tratamento térmico sob atmosfera de  $N_2$  (GUEDIDI *et al.*, 2017), além da utilização de compósitos de carvão ativado e óxido de grafeno embutidos em poliquitosana para remoção de AINE de águas residuais (SAHIN *et al.*, 2020). Estudos sobre a adsorção de paracetamol por CA também são citados na literatura, como a utilização de CA granular de casca de coco (BERNAL *et al.*, 2017), CA de Kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) (MARCÍAS-GARCÍA *et al.*, 2019) e CAs comerciais com diferentes propriedades físico-químicas (SPALTRO *et al.*, 2020).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) pertencem à classe de argilas aniônicas e apresentam a estrutura cristalina semelhante à brucita (fase cristalina do hidróxido de magnésio -  $\text{MgOH}_2$ ) (PAVLOVIC *et al.*, 2016; LAUERMANNNOVÁ *et al.*, 2020). A configuração de hidrotalcita (HDL de alumínio-magnésio) é alcançada quando íons divalentes são substituídos por íons trivalentes de raios semelhantes, o que resulta na formação de cargas positivas. Essas cargas são balanceadas por ânions localizados no espaço interlamelar, o qual também é preenchido com moléculas de água, que estabilizam as camadas da estrutura do HDL (TAOUALIT *et al.*, 2019). Os ânions relacionados ao balanceamento de carga da estrutura são geralmente íons carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), haletos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) e ânions orgânicos e inorgânicos (ABDERRAZEK; SRASRA, 2017). Algumas características de destaque dos HDLs são a estabilidade térmica, capacidade de troca aniônica, acidez e basicidade, além do efeito memória (CREPALDI; VALIM, 1998; KANG; PARK, 2022). Algumas aplicações de HDLs citadas na literatura pesquisada são: suporte de nanopartículas (MEILI *et al.*, 2019), remoção de metais e corantes do meio aquoso (TAOUALIT *et al.*, 2019; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2022), processos de síntese (SILVA; PEREIRA, 2020; KHALIL *et al.*, 2022) e adsorção de fármacos (PACHECO *et al.*, 2019; SANTAMARÍA *et al.*, SANTOS, 2020; DEVESA-REY *et al.*, MORENO-PEREZ *et al.*, 2021).

Segundo a Norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM D3878 – 95), o material compósito é uma substância produzida a partir de dois ou mais materiais que são insolúveis entre si e apresentam propriedades diferenciadas, quando comparadas com os materiais isolados. O desenvolvimento de materiais compósitos representa alternativa na produção de adsorventes de baixo custo, sendo a forma em pó promissora para remoção de compostos orgânicos do meio aquoso (LIMA *et al.*, 2021). Compósitos de HDL e CA, para aplicações em adsorção, foram estudados por Meilli *et al.* (2019); Lins *et al.* (2020) e Arroyo *et al.* (2021).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção de contaminantes emergentes (CEs), ibuprofeno (IBU) e paracetamol (PAR) a partir do meio aquoso, usando três adsorventes: CA, HDL (Al-Mg) e HDL-CA. O CA foi sintetizado de cascas de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.); O HDL (Al-Mg) e compósito de HDL-CA foram sintetizados pelo método de coprecipitação, sendo o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) o ânion de intercalação. Análises físicas, químicas e texturais foram usadas na caracterização dos adsorventes. Ensaio de adsorção foram realizados para investigar a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e percentual de remoção (R%) de IBU e PAR em diferentes condições experimentais. Para atingir os objetivos

do trabalho foram estudados: a cinética de adsorção (pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DIP) e Equação de Boyd), o equilíbrio de adsorção por meio da aplicação de isothermas (Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich) e o estudo dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , cálculo de  $K_{Eq}^0$  e de  $\Delta H_{ST}$ ).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e investigar o desempenho de adsorventes baseados em carvão ativado e hidróxido duplo lamelar (CA, HDL e HDL-CA) na remoção de fármacos (AINEs), ibuprofeno (IBU) e paracetamol (PAR) do meio aquoso.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar hidróxido duplo lamelar (HDL-Mg-Al-Cl);
- Sintetizar e caracterizar o compósito (HDL-CA);
- Estudar o efeito do pH inicial da solução, massa de adsorvente ( $m$ ) e concentração inicial do adsorbato ( $C_0$ ) na capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e percentagem de remoção ( $R\%$ ) dos processos adsortivos de IBU e PAR em CA, HDL-CA e HDL;
- Estudar a cinética de adsorção dos processos adsortivos de IBU e PAR em CA, HDL-CA e HDL;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos processos adsortivos de IBU em CA, HDL-CA e HDL.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Adsorção

Adsorção é um fenômeno de transferência de massa em que o soluto é transferido da fase fluida (líquidos ou gases) para a superfície de um sólido. Do ponto de vista da Engenharia, a adsorção é uma operação unitária baseada em transferência de massa, onde íons ou moléculas (adsorbato) presentes na fase fluida são transferidos para uma fase sólida (adsorvente) (RUTHVEN, 1984). Adsorção é uma operação unitária indispensável em aplicações industriais, como separação e purificação, catálise industrial e controle de poluição (ROUQUEROL *et al.*, 2013).

A adsorção pode ser classificada como quimissorção ou adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais. Na adsorção física as forças são relativamente fracas, envolvendo principalmente interações de van der Waals. Na quimissorção há transferência significativa de elétrons, equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças de adsorção física. Fatores como pressão, temperatura, natureza do adsorvente e do tipo de adsorbato influenciam diretamente na intensidade das forças de atração entre as moléculas ou íons do adsorbato presentes no fluido que irão aderir à superfície do sólido adsorvente (RUTHVEN, 2021). A Tabela 3.1 mostra as principais diferenças entre os processos de adsorção física e química.

Tabela 3.1 – Principais características entre os processos de adsorção física e química.

| <b>Fisissorção</b>   | <b>Quimissorção</b>   |
|--|---|
| Interação por forças de Van der Waals ou eletrostáticas entre as espécies;     | Compartilhamento de elétrons que resulta em ligações químicas entre as espécies;        |
| Pode ocorrer em até multicamadas;  | Ocorre somente em monocamadas;  |
| Aplicada em temperaturas baixas ou abaixo da temperatura crítica do adsorbato; | Aplicada até em temperaturas altas ou acima da temperatura crítica do adsorbato;        |
| Possui rápida velocidade de adsorção, sem ativação e processo reversível;      | Pode apresentar uma velocidade de adsorção lenta, com ativação e processo irreversível; |
| Energia de ativação baixa;   | Energia de ativação alta;   |
| Não possui especificidade entre o adsorvente e o adsorbato.                    | Possui alta especificidade entre o adsorvente e o adsorbato.                            |

Fonte: Ruthven (1984), adaptado.

A adsorção física é um processo reversível, rápido, exotérmico (com a redução da energia livre e entropia do sistema) e que ocorre em temperatura baixa ou próxima da

temperatura crítica do adsorbato, sendo muito eficaz nesta condição em gases. Diferente da fisissorção, a quimissorção ocorre somente em monocamada, em temperatura acima da crítica e em algumas superfícies sólidas para um determinado gás. Os dois tipos de adsorção podem acontecer simultaneamente, ou ainda, um de cada vez (DABROWSKI, 2001).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: cinético, no qual a taxa de velocidade das espécies é diretamente proporcional ao grau de remoção, sendo o tempo o fator limitante; equilíbrio, no qual as características físico-químicas relacionadas ao material adsorvente tendem a remover a espécie que é preferencialmente adsorvida e estérico, no qual os poros do sólido adsorvente possuem dimensões características, os quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais (DO, 1998).

De acordo com Foust *et al.* (2006), os processos de adsorção podem ser efetivados de forma contínua ou em batelada (descontínua). O processo em leito fixo (contínuo) é realizado em regime transiente, sem interrupções durante a adsorção, aplicabilidade em alta escala (escala industrial) e fácil operação. O processo em batelada (descontínuo), geralmente a aplicabilidade é em pequena escala (escala de laboratório), com facilidade de dimensionamento do processo adsorativo (FOGLER, 2009).

O equipamento do processo de adsorção em leito fixo (contínuo), consiste de uma coluna de leito fixo com recheio do sólido adsorvente, com passagem para a corrente do fluido que se deseja purificar, utilizando-se bombeamento ascendente ou descendente até o momento de saturação do leito ou o atingimento de uma concentração pré-estabelecida no processo (GEANKOPOLIS, 1993; RODRIGUES, 2002). A adsorção de fluidos pode ser realizada de forma contínua através de duas ou mais colunas de adsorção paralelas, sendo pelo menos uma coluna para regeneração (MC CABE, 1993).

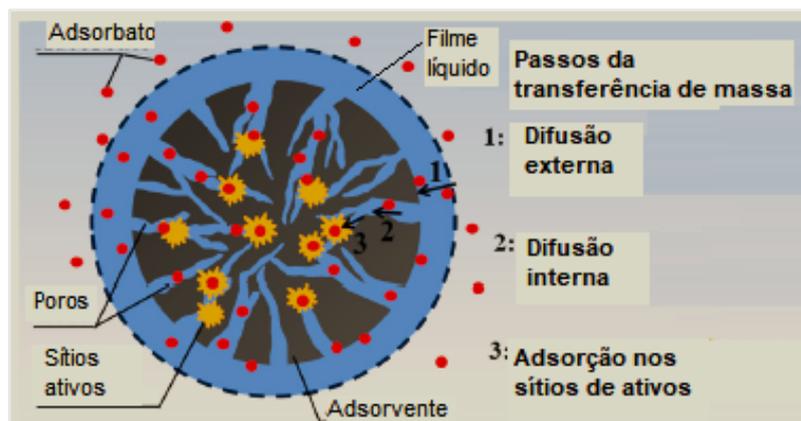
No processo descontínuo, ou em batelada, o contato adsorvente-adsorbato ocorre por um determinado tempo (OLIVEIRA, 2007). A temperatura de operação, massa de adsorvente, pH do meio, concentração de soluto do fluido e velocidade de agitação são parâmetros que influenciam diretamente na eficiência do processo de adsorção em batelada (McKAY *et al.*, 1980).

### **3.1.1 Cinética de Adsorção**

O estudo da cinética de adsorção é importante na descrição do processo de adsorção, pois explica a rapidez com que o processo ocorre e também fornece informações sobre os fatores que afetam ou controlam a taxa de adsorção (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2007).

O transporte de massa em adsorção é geralmente limitado pela resistência à transferência de massa que determina o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. A cinética de transferência de massa de adsorção inclui três etapas principais, conforme mostrado na Figura 3.1 (WORCH, 2012): a primeira etapa é a difusão externa (1) – nesta etapa, o adsorbato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente (camada limite hidrodinâmica); a diferença de concentração do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa. A segunda etapa é a difusão interna ou difusão no poro (2) – a difusão interna ou intrapartícula descreve a difusão do adsorbato nos poros do adsorvente. A terceira etapa é a adsorção do adsorbato nos sítios ativos do adsorvente (3). As etapas de transferência de massa citadas regem o processo adsorptivo de acordo com os tipos de poros presentes no material, sendo eles macro, meso e microporos (INGLEZAKIS *et al.*, 2019).

Figura 3.1 – Ilustração das etapas de adsorção dentro de poros de materiais adsorventes.



Fonte: Wang; Guo, 2020, adaptado.

Os modelos cinéticos são utilizados para calcular a taxa de adsorção e investigar sua etapa controladora. Alguns dos modelos cinéticos mais utilizados são: pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DIP) e modelo de Boyd.

### 3.1.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)

O modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) proposto por Lagergren (1898), foi aplicado em processo de adsorção sólido-líquido de ácido malônico e ácido oxálico por carvão vegetal. É um dos modelos cinéticos mais utilizados em estudos de processos de adsorção com adsorventes com significativa capacidade de remoção. O modelo é proposto geralmente quando a difusão superficial é uma etapa determinante em relação a taxa de adsorção. A forma diferencial do modelo PPO é descrito pela Equação 3.1 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3.1)$$

A integração da Equação 3.1, usando as condições de contorno: em  $t = 0$ ,  $q_t = 0$ ; em  $t = t$ ,  $q_t = q_t$  (Equação 3.2).

$$\int_0^{q_t} dq = k_1 \int_0^t (q_e - q_t) \cdot dt \quad (3.2)$$

O modelo PPO integrado é descrito pela Equação 3.3 e a forma linearizada pela Equação 3.4, respectivamente:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3.3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (3.4)$$

Sendo  $k_1$  a constante de velocidade de sorção ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); e  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em qualquer tempo  $t$  (min).

### 3.1.1.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)

Para um modelo de pseudosegunda ordem, a cinética de adsorção foi proposta por Ho e McKay (1999) para remoção de íons metálicos do meio aquoso por turfa. O modelo propõe que o processo adsorptivo predominante no processo é a quimissorção, ou seja, controlado pela difusão externa por meio de forças impulsoras não lineares.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

A integração da Equação 3.5, usando as condições de contorno: em  $t = 0$ ,  $q_t = 0$ ; em  $t = t$ ,  $q_t = q_t$  (Equação 3.6):

$$\int_0^{q_t} dq = k_2 \int_0^t (q_e - q_t)^2 \cdot dt \quad (3.6)$$

O modelo PSO integrado é descrito pela Equação 3.7 e a forma linearizada pela Equação 3.8:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (3.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

Sendo,  $k_2$  a constante da taxa de adsorção do modelo de PSO ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade adsorvida em equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); e  $q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min).

### 3.1.1.3 Modelo de difusão intrapartícula (DIP)

Weber e Morris (1963) propuseram um modelo matemático para descrever a difusão intrapartícula. Este modelo é amplamente utilizado para encontrar o passo que controla a taxa de adsorção. O modelo DIP é descrito pela Equação 3.9.

$$q_t = k_{Diff} \cdot t^{0,5} + C \quad (3.9)$$

Em que,  $q_t$  é a quantidade de adsorvida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min);  $k_{Diff}$  a constante da velocidade de adsorção do modelo DIP ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$ ); e  $C$  é o coeficiente linear do modelo DIP ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). O valor da constante  $C$  é interpretado como sendo proporcional à espessura da camada limite na interface sólido-líquido (MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980; HAMEED; EL-KHAIARY, 2008).

Os valores dos parâmetros  $k_{Diff}$  e  $C$  são estimados do gráfico  $t^{0,5}$  versus  $q_t$  a partir da inclinação da reta e do ponto de intersecção da reta com o eixo  $q_t$ , respectivamente. O gráfico  $t^{0,5}$  versus  $q_t$  é uma linha reta quando a difusão intrapartícula é o passo que controla a taxa de adsorção. Caso contrário, a adsorção é controlada por vários mecanismos.

O gráfico  $t^{0,5}$  versus  $q_t$  pode apresentar multilinearidade representando as várias etapas do processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção na superfície externa ou difusão instantânea; a segunda etapa condiz com a adsorção gradual representada pela difusão intrapartícula; e a terceira e última etapa descreve o equilíbrio da adsorção (CHEN *et al.*, 2003; OFOMAJA, 2010).

### 3.1.1.4 Modelo de Boyd

O modelo proposto por Boyd, Adamson e Myers (1947) reportaram um modelo de difusão intrapartícula, descrito pela Equação 3.10.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (3.10)$$

Sendo,  $F$  a fração de adsorbato adsorvida (adimensional);  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min);  $q_e$  é a quantidade de

adsorvida em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). A constante do modelo de Boyd ( $B$ ) é observada na Equação 3.11.

$$B = \frac{D_i \cdot \pi^2}{r^2} \quad (3.11)$$

Em que,  $B$  a constante do modelo de Boyd ( $\text{min}^{-1}$ );  $D_i$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ); e  $r$  é o diâmetro médio das partículas (cm).

Segundo Reichenberg (1953), a partir de resultados experimentais da variação de  $F$  de 0,00 a 1,00 e da manipulação matemática de integrações numéricas e de transformadas de Fourier, os resultados do produto ( $B \times t$ ) são descritos pelas Equações 3.12 e 3.13. Ressalta-se que, nas aplicações do modelo de difusão de Boyd, o termo  $Bt$  é o produto entre a constante  $B$  e os valores de tempo  $t$ .

$$Bt = -\ln \left[ \frac{\pi^2}{6} \cdot (1 - F) \right], \quad \text{se } F > 0,85 \quad (3.12)$$

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 \cdot F}{6} - 2\pi \cdot \left( 1 - \frac{\pi \cdot F}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{se } F \leq 0,85 \quad (3.13)$$

Os valores  $B$  são calculados a partir da inclinação da reta do gráfico  $Bt$  versus  $t$ . Se o gráfico  $Bt$  versus  $t$  for uma linha reta que passa pela origem dos eixos, a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa de adsorção. Caso o contrário, ou seja, a reta não passa pela origem dos eixos do gráfico, ou ainda, forme uma curva não-linear, a etapa limitante é a difusão externa (BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947).

### 3.1.2 Equilíbrio de adsorção

O conceito de equilíbrio aplicado ao sistema de adsorção, entre o adsorvente e a camada interfacial do fluido pode ser compreendido em duas regiões distintas: a primeira em que o fluido está presente no campo de força da superfície do sólido e a outra é a camada superficial do sólido propriamente dita (DABROWSKI, 2001).

O Equilíbrio de adsorção é descrito por isotermas de adsorção. Estas descrevem a relação entre a concentração do adsorbato na fase fluida e superfície do adsorvente em uma determinada temperatura (MC CABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

No domínio da teoria da adsorção, o equilíbrio de adsorção e a sua descrição matemática são de grande importância. O conhecimento dos dados de equilíbrio de adsorção fornece a base para avaliar os processos de adsorção e, em particular, para o projeto do adsorvedor. Informações sobre o equilíbrio em um sistema adsorbato/adsorvente investigado são necessárias, por exemplo, para caracterizar a afinidade adsorbato/adsorvente, para selecionar e

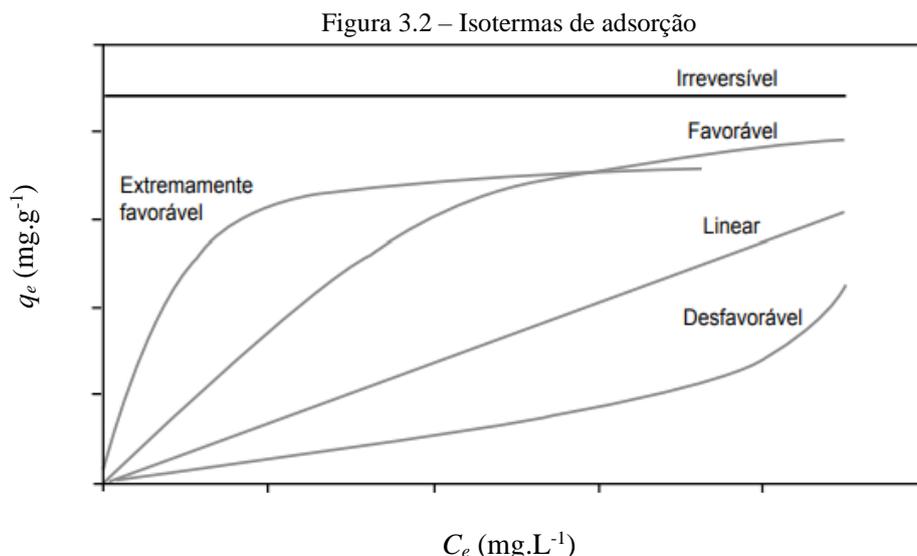
projetar um adsorvente apropriado para um determinado processo adsorptivo. A posição de equilíbrio ou estado de equilíbrio de um sistema adsorptivo depende da força das interações adsorbato/adsorvente e é significativamente afetado pelas propriedades do adsorbato e do adsorvente, e, ainda pelas propriedades da solução aquosa como temperatura, valor de pH e ocorrência de adsorbatos concorrentes e outros (WORCH, 2012).

A Equação 3.14 descreve a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente em equilíbrio.

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (3.14)$$

Em que,  $q_e$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa de adsorvente (g);  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações do adsorbato, inicial e após atingir o equilíbrio em ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

O estudo das formas que as isotermas se apresentam são muito relevantes para o entendimento do processo de adsorção (Figura 3.2).



Fonte: McCabe *et al*, 2004, adaptado.

A isoterma linear é a relação proporcional entre quantidade adsorvida por unidade de massa do sólido adsorvente e a concentração de adsorbato em equilíbrio na fase líquida. A isoterma favorável apresenta valores elevados de  $q_e$ , ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e valores baixos de  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). A isoterma desfavorável descreve o inverso da favorável, ou seja, valores baixos de  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e valores altos de  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). A isoterma irreversível mostra que a quantidade adsorvida ( $q_e$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ) independe da concentração do adsorbato em equilíbrio na fase fluida  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

A adsorção gás-sólido é difundida para a determinação de área superficial e as respectivas distribuições dos poros de uma variedade de adsorventes (catalisadores, pigmentos,

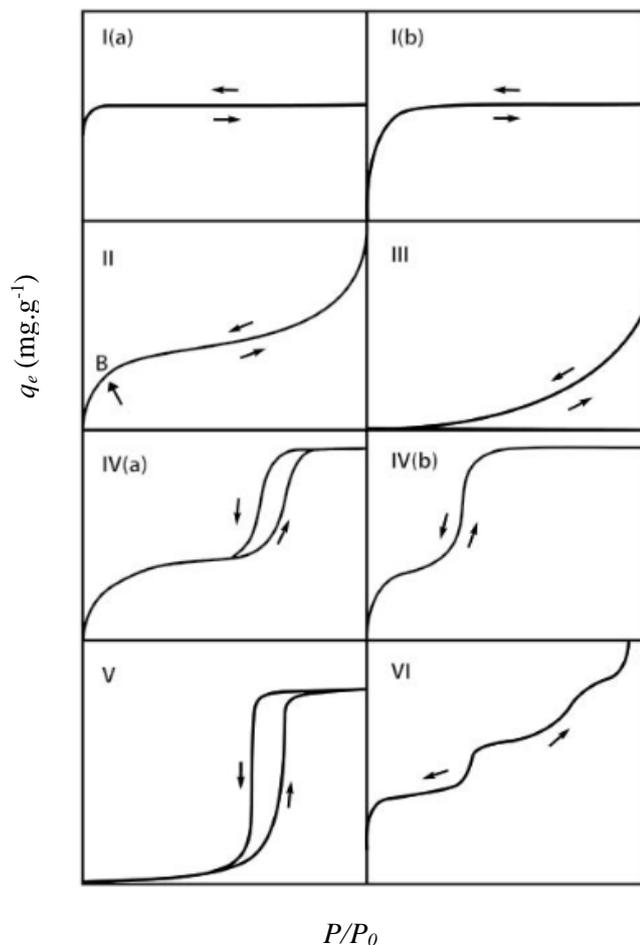
cerâmicas e materiais de construção). A quantificação da adsorção entre um fluido gasoso e um material sólido é essencial para o avanço de estudos fundamentais acerca da natureza e comportamento da superfície sólida (SING *et al.*, 1985). Conforme os estudos de Brunauer, Emmett e Teller (1940), as isotermas de adsorção gás-sólido foram classificadas em 5 tipos. Posteriormente, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), em 1985, definiu uma nova classificação, em seis tipos (I, II, III, IV, V e VI). Porém, Thommes *et al.* (2015) propuseram uma classificação, considerando as características dos poros dos adsorventes e suas particularidades, como *loops* de histereses presentes nas isotermas. Estes tipos de isotermas de adsorção são mostradas na Figura 3.2.

O termo adsorção é usado para denotar o processo contínuo de adsorção, por outro lado a dessorção denota o processo inverso, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Os termos adsorção e dessorção são usados como adjetivos para indicar a direção a partir da qual determinadas quantidades adsorvidas foram investigadas por referência à curva de adsorção ou à curva de dessorção. A histerese ou *loop* de histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas reversíveis do tipo I possui concavidade em relação ao eixo  $P/P^0$  e os valores de  $q_e$  se aproximam de um valor limite. Estas isotermas são observadas em sólidos adsorventes microporosos, ou seja, com diâmetro médio do poro ( $d_p$ )  $< 2$  nm e superfícies externas extremamente pequenas. A adsorção limitante deste tipo de isoterma é controlada pelo volume de microporos acessível, e não pela área superficial interna. As isotermas do tipo I(a) são características de materiais microporosos, com dimensões estreitas ( $d_p \leq 1$  nm), enquanto as isotermas do tipo I(b) são características de materiais com dimensões microporosas um pouco maiores, até a faixa de mesoporos ( $\leq 2,5$  nm). As isotermas reversíveis do tipo II são obtidas a partir da fisissorção de gases na superfície de materiais não porosos ou macroporosos ( $d_p > 50$  nm). O ponto *B* presente no gráfico do tipo II, da Figura 3.3, representa quando há curva suave a conclusão de região de monocamada e dependendo da inclinação que este ponto causa graficamente, ou seja, uma inclinação acentuada, o gráfico apresenta indícios de uma adsorção em multicamadas. As isotermas do tipo III não possuem o ponto *B*, concluindo que não há região de adsorção em monocamada identificável. Desta forma, as forças de interação entre adsorvente-adsorvato são fracas, com as moléculas do soluto adsorvido em sítios do material sólido não poroso ou macroporoso. As isotermas do tipo IV são aplicadas aos materiais mesoporosos ( $2 \text{ nm} \geq d_p \geq 50 \text{ nm}$ ). Elas apresentam as características similares às do tipo II, com exceção dos tamanhos dos poros e da presença do fenômeno de condensação capilar ou

dos poros (que ocorre após a adsorção). Observa-se que as curvas atingem um platô, que corresponde a um estado de saturação final, com comprimentos variados (desde um simples ponto de inflexão à comprimentos longos). A histerese ocorre quando há a extrapolação das dimensões de um poro ao seu tamanho crítico, relacionado ao sistema de adsorção utilizado e temperatura de operação aplicada. Nas isotermas de tipo IV(a), a histerese está associada ao fenômeno de condensação capilar. O tipo IV(b) reversível, ocorre em materiais com poros de dimensões menores e com formatos cilíndricos e cônicos fechados nas extremidades. A isoterma do tipo V é semelhante à do tipo III, com forças fracas de atração similares àquelas da adsorção de água em sólidos hidrofóbicos microporosos e mesoporosos. E, a isoterma do tipo VI reversível apresenta uma adsorção camada por camada em uma superfície altamente uniforme e não porosa (GREG e SING, 1982; SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 3.3 – Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido.

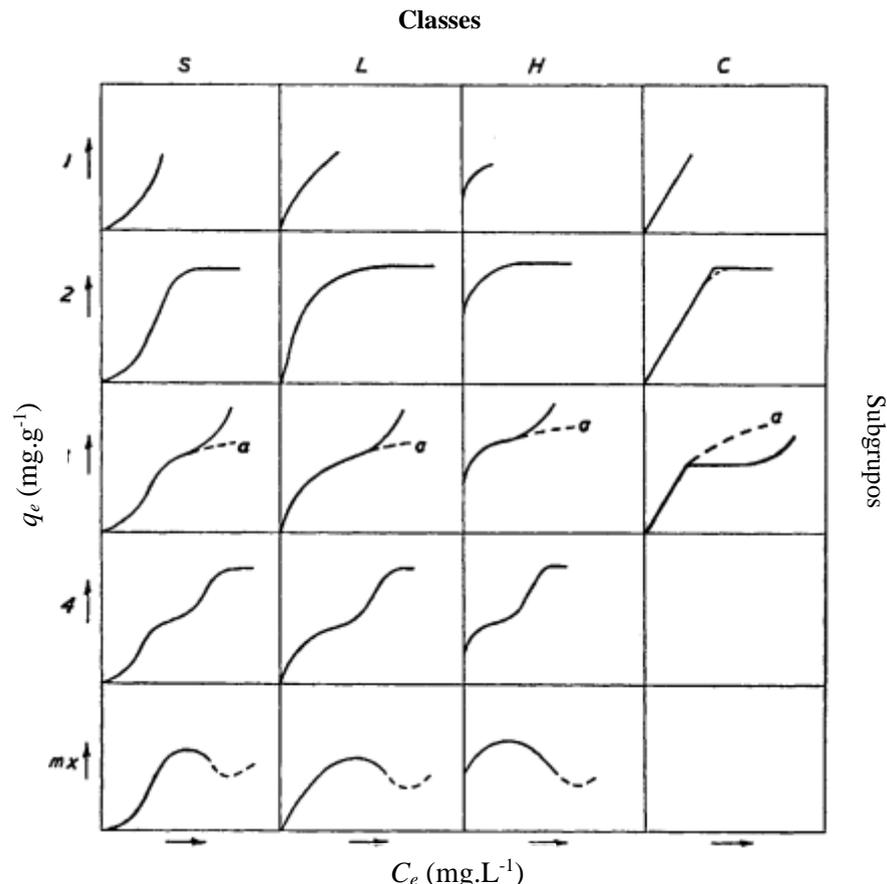


Fonte: Thommes *et al.*, 2015, adaptado.

Para sistema de adsorção líquido-sólido, foi descrito por Giles *et al.* (1960) uma relação entre o mecanismo de adsorção e a natureza física entre seus componentes, ou seja, entre

adsorvente e o adsorbato. As isothermas de adsorção são classificadas em quatro tipos principais, com seus respectivos subgrupos: S, L (ou Langmuir), H (ou alta afinidade), e C (ou partição constante). Ainda de acordo com Giles *et al.* (1960), as classes principais possuem particularidades referentes às inclinações iniciais das isothermas de adsorção, enquanto os subgrupos descrevem pelo formato superior das curvas, como mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Classificação de isothermas de adsorção líquido-sólido.



Fonte: Giles *et al.*, 1960, adaptado.

A curva S é descrita pelo aumento diretamente proporcional entre a capacidade de adsorção e a concentração de soluto no fluido. Esta curva se estabelece geralmente quando a molécula do adsorbato se comporta de três formas: 1) de modo monofuncional; 2) apresenta moderada atração intermolecular, com facilidade para efetivar verticalmente um rearranjo regular na camada adsorvida; e 3) Quando ela encontra forte competição por sítios ativos do adsorvente ou por outra molécula adsorvida.

A curva L se aplica após o período de grande competição por sítios ativos pelas moléculas de adsorbato, ou seja, seus rearranjos não sendo mais orientados verticalmente. As características associadas a esta curva são de adsorbatos mais suscetíveis de serem adsorvidos

ao plano do sólido, baixa competitividade intermolecular e alta polaridade entre os solutos. A curva H é um caso particular da curva L, em que a afinidade adsorvente-adsorbato é tão alta com soluções diluídas que faz com que o soluto seja completamente adsorvido, ou ainda que se apresente em concentração final indetectável em solução. Inicialmente, a isoterma tem forma vertical e os solutos adsorvidos podem ser micelas iônicas, moléculas poliméricas e íons que realizam troca iônica para a superfície.

A curva C é descrita pela partição constante do soluto entre a solução-sólido, até que a adsorção entre em equilíbrio. Graficamente, a isoterma tem uma mudança abrupta para a direção horizontal. Algumas características que favorecem a curva C, como: 1) um adsorvente poroso, com flexibilidade molecular e regiões com variados níveis de cristalinidade; 2) um soluto com maior afinidade pelo adsorvente do que pela solução; 3) e um soluto com maior poder de penetração, por causa da geometria molecular e condições nas regiões cristalinas do adsorvente. Os subgrupos são as regiões das curvas após a região de origem, com formação de um platô caso a adsorção seja em monocamada e haja repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido com as do fluido. Caso o oposto ocorra, ou seja, a atração eletrostática entre o soluto adsorvido com os presentes em solução, a curva cresce de modo constante. O subgrupo *mx* tem como característica o valor máximo alcançado por uma isoterma após o decréscimo de sua inclinação e posterior ponto de inflexão da curva. Isto ocorre pois há maior afinidade entre o adsorbato-fluido ou por outro adsorbato estar presente em solução (GILES *et al.*, 1960).

Na literatura, grandes esforços têm sido feitos para modelar as isotermas de adsorção. Alguns dos modelos de isoterma de adsorção mais utilizados serão descritos a seguir, os modelos de dois parâmetros: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich e o modelo de três parâmetros como o de Sips.

### 3.1.2.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir (1918) propôs que a adsorção ocorre em monocamada, em superfície homogênea, tendo as moléculas do adsorbato depositadas em sítios ativos definidos na superfície dos adsorventes. Em cada sítio ativo permite somente uma molécula de adsorbato, sendo todos os sítios ativos de mesma energia, não há interação lateral ou estequiométrica entre as moléculas adsorvidas e os sítios ativos vizinhos a elas (RUTHVEN, 1984).

As Equações 3.15 e 3.16 descrevem as formas linear e não-linear da isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{K_L} \quad (3.15)$$

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.16)$$

Onde,  $C_e$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ), que é um critério da tendência do adsorbato para adsorver nos sítios ativos da superfície adsorvente.

O fator adimensional ( $R_L$ ), chamado de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, é uma importante característica da isoterma de Langmuir, cuja interpretação de seus valores fornecer o quão favorável é o processo analisado. Conforme Hall *et al.* (1966), é possível estudar a natureza da isoterma de Langmuir a partir dos valores do parâmetro  $R_L$ , compreendidos no intervalo de (0 a 1): se  $R_L = 0$  a isoterma é irreversível; se  $R_L$  no intervalo  $0 < R_L < 1$  a isoterma é considerada favorável; se  $R = 1$  a isoterma é linear; e quando  $R_L > 1$  a isoterma é assumida como desfavorável. O parâmetro  $R_L$  pode ser calculado pela Equação 3.17.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3.17)$$

### 3.1.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich (1906) é uma equação empírica, aplicado a sistemas não ideais, adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas em que são distribuídas de forma exponencial as caracterizações dos sítios de adsorção presentes no adsorvente. Desta forma, neste modelo infere-se que a quantidade total de soluto adsorvido na superfície do sólido é igual à soma da adsorção em cada sítio ativo do adsorvente. Assim, cada sítio ativo tem sua afinidade particular com cada molécula do adsorbato disponível durante a adsorção. As expressões linear e não-linear para o modelo de Freundlich são representados pelas Equações 3.18 e 3.19, respectivamente (FREUNDLICH, 1906).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3.18)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.19)$$

Em que,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich [ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ];  $n$  é o fator de heterogeneidade responsável pela capacidade e intensidade da adsorção.

A constante de Freundlich,  $K_F$ , apresenta-se diretamente proporcional à capacidade de adsorção do adsorvente. O parâmetro  $1/n$  indica a intensidade de adsorção do adsorbato sobre o adsorvente ou heterogeneidade de superfície no intervalo (0 a 1). Quando os valores de  $1/n$  estão no intervalo  $0 < 1/n < 1$ , a adsorção é favorável; se  $1/n > 1$  o processo de adsorção é desfavorável e este é irreversível se  $1/n = 1$ . A irreversibilidade da isoterma pode ser atribuída ao fato de que a pressão relativa deve diminuir extremamente para um valor baixo antes da dessorção das moléculas de adsorbato da superfície do adsorvente. A equação de Freundlich, em baixas pressões relativas não se aproxima a Lei de Henry e em pressões relativas altas não tem um limite finito (DO, 1998).

### 3.1.2.3 Isoterma de Sips

Sips (1948) apresentou uma série de considerações com base nos modelos anteriores de Langmuir e de Freundlich para o aperfeiçoamento dos resultados para adsorventes de superfícies heterogêneas. Desta forma, este modelo cinético também é conhecido como modelo Langmuir-Freundlich. Após identificar que com o aumento da concentração de adsorbato na equação de Freundlich (Eq. 3.19) ocorria um problema com o aumento contínuo na quantidade adsorvida ( $q_e$ ), Sips (1948) apresentou uma expressão para quando a concentração de adsorbato é alta (DO, 1998).

As Equações 3.20 e 3.21 expressam o modelo de Sips na forma linear e não-linear, respectivamente.

$$\frac{1}{n_s} \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S \cdot q_m}{q_e}\right) + \ln(K_S) \quad (3.20)$$

$$q_e = \frac{K_S \cdot q_m \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (3.21)$$

Sendo,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_m$  é a capacidade de adsorção máxima ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_S$  é a constante de Sips ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $n_s$  é o fator de heterogeneidade.

Em relação ao fator de heterogeneidade de Sips ( $n_s$ ), quando  $n_s = 1$ , o modelo de Sips é igual ao modelo de Langmuir; se  $n_s > 1$ , haverá uma relação diretamente proporcional entre o valor de  $n_s$  e o valor de heterogeneidade do sistema (DO, 1998).

### 3.1.2.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Dubinin (1960) e colaboradores propuseram um modelo para adsorção de gases e vapores em superfícies de sólidos microporosos, como carvão ativado e zeólitas. O modelo de Dubinin-Radushkevich é uma equação semiempírica em que a adsorção deste modelo segue o

mecanismo de preenchimento dos poros. A suposição deste modelo é um processo de adsorção multicamada, que envolve as forças de Van der Waal, sendo aplicado aos processos físicos de adsorção. A Equação da isoterma DR é favorável para a remoção de compostos orgânicos em fase gasosa em sólidos microporosos (DUBININ, 1960).

As formas linear e não-linear são representadas pelas Equações 3.22 e 3.23, respectivamente.

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (3.22)$$

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (3.23)$$

Em que,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ );  $q_m$  é a capacidade de adsorção máxima da Equação DR ( $mg.g^{-1}$ );  $\beta$  é a constante relacionada à energia de ativação ( $mol.kJ^2$ );  $\varepsilon$  é o potencial de Polianyi.

O potencial de Polianyi pode ser calculado usando a Equação 3.24.

$$\varepsilon = R.T. \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.24)$$

Em que,  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ );  $T$  é a temperatura absoluta (K);  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $mol.L^{-1}$ ).

A constante associada à energia de ativação ( $\beta$ ), da equação 3.24, tem uma relação inversamente proporcional à energia média de adsorção ( $E$ ), observada na Equação 3.25.

$$E = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (3.25)$$

O valor de  $E$ , que o modelo DR informa é importante para conhecer a natureza da adsorção, em processos adsorptivos de íons metálicos, para distinguir entre adsorção física ou química. O modelo de isoterma DR, tem fornecido resultados satisfatórios para processos de adsorção que utilizaram, concentração média a alta de adsorbato, porém é inadequado para a adsorção em baixas pressões relativas, em condições previstas pela Lei de Henry (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

### 3.1.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Para uma compreensão mais aprofundada sobre o tema termodinâmico, é necessário recordar alguns conceitos básicos acerca de processos químicos. Uma reação homogênea trata-se de uma reação química em fase única. Já uma reação heterogênea possui duas ou mais fases. A reação reversível é realizada em apenas uma direção até o fim da obtenção do produto, ou seja, até o término de um dos reagentes. A reação irreversível pode ocorrer em ambas as

direções, sendo determinante as concentrações presentes dos reagentes e produtos em relação às concentrações de equilíbrio (FOGLER, 2009).

O equilíbrio de um sistema retrata a condição de troca de grandezas presentes, ou seja, transferência de massa e energia com a taxa vinculada igual a zero. Desta forma, em uma situação de não-equilíbrio, se estabelece uma força motriz (diferença de potencial) que compara a concentração de uma grandeza de interesse em certa condição com a concentração em equilíbrio. Esta força motriz gerada propicia o deslocamento do sistema para que se alcance o equilíbrio. Assim como, os fluxos paralelos e contrapostos são utilizados em processos para que haja transferência de massa e energia, obtendo-se o equilíbrio material e/ou de energia (FOUST *et al.*, 2006).

A transferência de energia entre sistema e vizinhança pode ser utilizado como critério de espontaneidade. Quando a energia é retirada do sistema ( $\Delta G^0 < 0$ ) o processo é chamado de exotérmico e é dito como um sistema espontâneo. Quando ocorre o oposto, ou seja, a energia é adicionada ao sistema ( $\Delta G^0 > 0$ ) é chamado de processo endotérmico, considerado não espontâneo (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A análise de um processo de adsorção, do ponto de vista da termodinâmica com ênfase na temperatura, pode ser expressa pela equação de van't Hoff (Eq. 3.27). Os parâmetros termodinâmicos, como mudança de energia padrão de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ.mol<sup>-1</sup>) (Eq. 3.31), mudança na entalpia padrão ( $\Delta H^0$ , kJ.mol<sup>-1</sup>) e mudança na entropia ( $\Delta S^0$ , kJ.mol<sup>-1</sup>.K) são relevantes para analisar os processos adsorptivos (RAJORIYA *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2009; TRAN *et al.*, 2022).

$$\ln(K_{Eq}^0) = \left( -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (3.27)$$

Utilizando o modelo de Sips, em mol (Equação 3.28), calcula-se o valor de  $K_{Sips(eq)}$  pela Equação 3.29 para encontrar a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_{Eq}^0$ ) (adimensional) na Equação 3.30. A energia de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) é encontrada utilizando a Equação 3.31.

$$Q_e = \frac{K_{Sips} \cdot Q_m \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_{Sips} \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (3.28)$$

$$K_{Sips(eq)} = \frac{1}{n_s} \sqrt[n_s]{K_{Sips}} \quad (3.29)$$

$$K_{Eq}^0 = \frac{K_{Sips(eq)}}{\gamma_{Adsorbato}} C^0 \quad (3.30)$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_{Eq}^0) \quad (3.31)$$

O calor isostérico ( $\Delta H_{ST}$ ) de adsorção pode ser calculado a partir da aplicação da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.32) em pressões de equilíbrio em diferentes temperaturas (isotermas de adsorção), com a inclinação das isósteres de adsorção [ $\ln(C_e)$  versus  $T^{-1}$ ] (WANG; BRENNAN, 1991).

$$\ln(C_e) = -\left(\frac{\Delta H_{st}}{R}\right)\frac{1}{T} + C_1 \quad (3.32)$$

Sendo,  $K_{Eq}^0$  a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional);  $K_{Sips(eq)}$  a constante calculada da isoterma de Sips ( $L \cdot mol^{-1(1/ns)}$ );  $n$  é o fator de heterogeneidade do modelo de Sips (adimensional);  $\gamma$  é o coeficiente de atividade do adsorbato (adimensional);  $C^0$  é o estado padrão do adsorbato ( $mol \cdot L^{-1}$ );  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $mol \cdot Kg^{-1}$ );  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mol \cdot L^{-1}$ );  $R$  a constante dos gases ideais ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );  $T$  a temperatura absoluta (K);  $C_1$  a constante após integração.

### 3.2 Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares sintéticos (HDLs) foram citados na literatura, de forma pioneira por Feitknecht por volta das décadas de 1930 e 1940. Alguns HDLs fazem parte de um grupo mais geral de compostos chamados de estruturas lamelares pilarizadas (PLS, do inglês: “*pillared layered structures*”), que possuem nanoestruturas com propriedades físico-químicas de destaque, podendo serem utilizadas das mais variadas formas: em pó, granulada e em dispersão em matrizes sólidas e líquidas (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os HDLs pertencem à classe de argilas aniônicas, realizam troca iônica e apresentam estrutura cristalina semelhante à brucita (fase cristalina do hidróxido de magnésio),  $Mg(OH)_2$ , com cada íon de  $Mg^{2+}$  de estrutura octaédrica cercado por seis íons  $OH^-$ . A configuração de hidrotalcita é alcançada quando íons divalentes são substituídos por íons trivalentes de raios semelhantes, o que resulta na formação de cargas positivas. Essas cargas são balanceadas por ânions localizados no espaço interlamelar, o qual também é preenchido com moléculas de água, que estabilizam as camadas da estrutura do HDL (ABDERRAZEK; SRASRA, 2017). Os ânions relacionados ao balanceamento de carga da estrutura são geralmente íons carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ), haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) e ânions orgânicos e inorgânicos (KHAN; O'HARE, 2002). Em relação às propriedades estruturais dos HDLs, são observadas camadas longitudinais que formam uma cadeia cristalina tridimensional, sendo possível a determinação da proporção dos elementos metálicos presentes no material e a quantidade de ânions pertencentes às lamelas. Algumas características mais analisadas destas argilas aniônicas são a

estabilidade térmica, a permutabilidade aniônica, a acidez e basicidade, e o efeito de memória (SHENGSONG *et al.*, 2019).

A investigação da utilização do HDL para fins de adsorção na literatura é notória, Devesa-Rey *et al.* (2021) estudou a remoção de fosfatos e do fármaco ibuprofeno com HDL(Mg/Al) seco e calcinado, Lins *et al.* (2020) obtiveram um percentual de remoção de 80% de diclofenaco de sódio da fase líquida por HDL(Mg/Al)/biochar; Khalil *et al.* (2022) utilizou diferentes proporções de carvão ativado à estrutura do HDL(Mg/Al) para adsorção de íons fosfatos. Desta forma, a justificativa para a utilização do hidróxido duplo lamelar como adsorvente se pauta em seu potencial de adsorção, além de se apresentar como um adsorvente de baixo custo e ser biodegradável.

### 3.2.1 Compostos do tipo hidrotalcita

A hidrotalcita é um composto pertencente ao grupo dos HDLs e é o nome dado ao composto natural de fórmula molecular  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , observado pela primeira vez na Suécia em 1842 (RIVES, 2001).

Os HDLs têm fórmula molecular geral, conforme a Equação 3.33 (PAN *et al.*, 2019).



Onde,  $M^{2+}$  é o cátion metálico divalente;  $M^{3+}$  é o cátion metálico trivalente;  $A^{m-}$  é o ânion intercalado  $n$ -valente;  $n$  é o número de moles de  $H_2O$ ; e  $x$  é a razão entre  $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ , geralmente entre  $0,20 \leq x \leq 0,33$ .

Segundo Rives (2001), os cátions metálicos encontrados em HDLs pertencem principalmente ao terceiro e quarto período da tabela periódica, sendo os mais comuns:  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  entre os divalentes, e,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  entre os trivalentes.

A Tabela 3.2 mostra a relação entre alguns cátions di e trivalentes usados na síntese de HDLs.

Tabela 3.2 – Combinação de cátions possíveis na síntese de HDL.

|                   |            | Cátions     |    |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|-------------------|------------|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|---|----|------|
|                   |            | Trivalentes |    |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   |            | Al          | Fe | Cr | Co | Mn | Ni | Sc | Ga | La | V | Sb | Y | In | Zr** |
| <b>Divalentes</b> | <b>Mg</b>  | X           | X  | X  | X  | X  |    | X  | X  | X  | X | X  | X | X  |      |
|                   | <b>Ni</b>  | X           | X  | X  | X  | X  | X  |    |    | X  |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Zn</b>  | X           |    | X  |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Cu</b>  | X           |    | X  |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Co</b>  | X           | X  | X  | X  |    |    |    |    | X  |   |    |   |    | X    |
|                   | <b>Mn</b>  | X           |    | X  |    | X  |    |    | X  |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Fe</b>  | X           | X  |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Ca</b>  | X           |    |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Li*</b> | X           |    |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |
|                   | <b>Cd</b>  | X           |    |    |    |    |    |    |    |    |   |    |   |    |      |

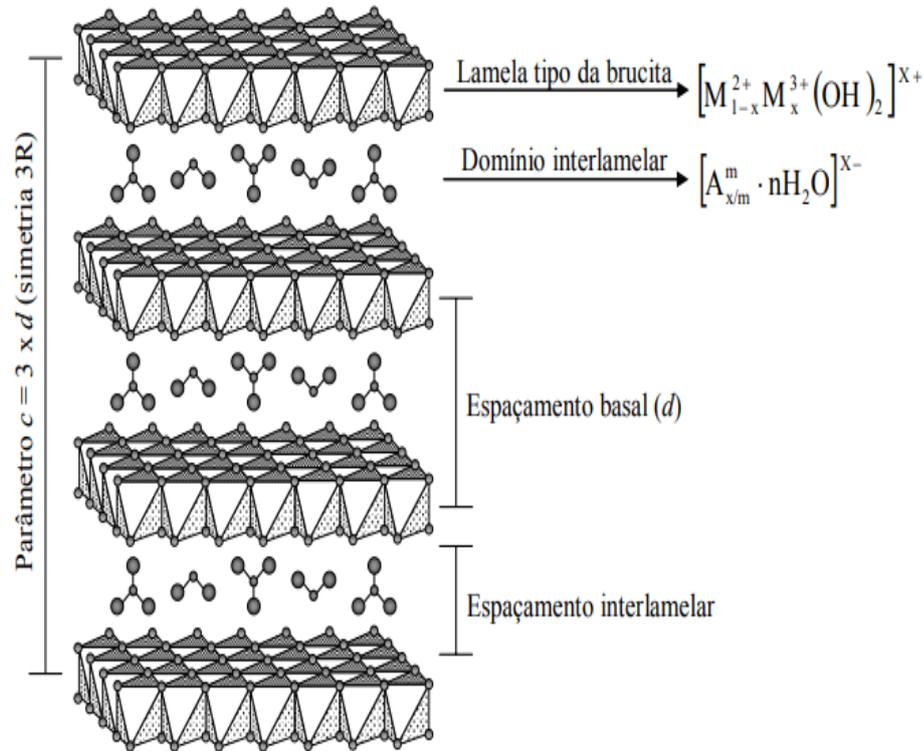
\*íon monovalente, íons tetravalentes.

Fonte: Crepaldi e Valim, 1997; Rosset, 2021, adaptado.

A fração de cátion trivalente,  $x$ , pode variar na faixa de 0,14 – 0,5, razão que determina a densidade de carga na estrutura e tem grande influência na cristalinidade do material. A razão de  $x$ ,  $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ , para a sínteses de HDL puro, deve ser no intervalo 0,20 – 0,33. Quantidades elevadas de um dos cátions podem levar a formação de hidróxidos simples dessa espécie química, quando  $x > 0,33$ ; enquanto para valores de  $x < 0,2$  ocorre o colapso do empilhamento da estrutura lamelar do HDL (CREPALDI; VALIM, 1997; RIVES, 2001).

A Figura 3.5 mostra a estrutura do hidróxido duplo lamelar, com suas camadas de cátions di e trivalentes e seus respectivos domínios de ânions interlamelares, com o espaçamento basal e interlamelar e parâmetro de simetria da argila.

Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar.



Fonte: Tronto, 2006.

Ainda, segundo Tronto (2006), a configuração das células unitárias pode ser romboédrica ou hexagonal. A razão catiônica nos HDLs sintéticos ortorrômbicos é de  $M^{2+}/M^{3+} = 1$ , porém, é mais comum que os hidróxidos duplos lamelares se apresentem na forma hexagonal. Desta forma, na Figura 3.5, há uma relação de proporcionalidade de 3 vezes maior para o parâmetro de cela  $c$  em comparação com o espaçamento basal, em uma célula unitária romboédrica (3R).

Os ânions localizados na região interlamelar podem sofrer troca iônica com outros ânions, característica de destaque nos HDLs (BARNABAS *et al.*, 2016). As reações de intercalação mobilizam a estrutura das argilas aniônicas de forma química, eletrônica, óptica e magnética. Desta forma, os ânions são incorporados às regiões interlamelares por diversos métodos. Geralmente estas reações são conduzidas por reações de oxirredução, troca iônica e ácido-base, sendo a seletividade uma característica que não é muito presente. Em alguns casos, é possível moldar essas reações de seletividade com a mudança da temperatura e de solvente usados nas reações de intercalação (KHAN; O'HARE, 2002).

### 3.2.2 Síntese de HDL

O método de síntese dos hidróxidos duplos lamelares teve seu início por volta de 1930, com a utilização de sais metálicos diluídos em soluções alcalinas em reações de precipitação. Ao longo da evolução das pesquisas neste segmento, suas aplicações têm sido diversificadas como adsorventes de óleo, de fármacos, em efluentes industriais contendo corantes, herbicidas e surfactantes aniônicos (CARDOSO *et al.*, 2014). A síntese de HDL em superfície carbonácea melhora o desempenho de adsorção por meio do crescimento de cargas superficiais dos materiais, sendo comum também a interação entre o HDL e o carvão por meio da complexação e a troca iônica (KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020).

As ligações entre os ânions de intercalação, haletos e oxiânions, e os HDLs são muito abordados na literatura. Para os haletos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) as ligações são realizadas eletrostaticamente, por meio da troca iônica e reações de reconstrução. Já para os oxiânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) as interações podem ser eletrostáticas e por ligações químicas. Para que ocorra a adsorção de compostos orgânicos é necessária que a última carga seja ordem hidrofóbica. Seja um composto aniônico, os principais mecanismos de adsorção são a troca iônica e a reação de reconstrução. Para catiônico, o poluente deve ser hidrofóbico e com superfície carregada negativamente. Por fim, para um composto neutro, ligações hidrofóbicas se sobressaem às eletrostáticas (LIANG *et al.*, 2013).

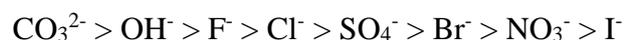
A síntese de hidróxidos duplos lamelares é bastante utilizada por conta de sua escassez em forma natural no meio ambiente e seu baixo custo de produção em laboratório. Há dois métodos comuns: método de síntese direta (coprecipitação, método eletroquímico, síntese hidrotérmica, etc.) e método de síntese indireta (troca aniônica) e, ainda, por reconstrução ou reidratação.

O método de síntese direta se subdivide em três tipos principais de métodos de coprecipitação: 1) método com variação crescente de pH; 2) método com variação decrescente de pH; e 3) método com pH constante. O método 1) que também é conhecido como método de titulação, se refere a adição de uma solução alcalina com os ânions de intercalação à outra contendo os cátions metálicos, ocorrendo assim a coprecipitação. O método 2) é exatamente o oposto ao 1), ou seja, ocorre a inversão da ordem de adição das soluções, com a de cátions direcionada à que contém a base com o ânion que será intercalado. E o método 3) é o mais difundido experimentalmente para obtenção de HDLs sintéticos. A solução com os cátions metálicos bi e trivalentes é gotejada à solução com o ânion de intercalação, com o diferencial da adição de uma terceira solução com NaOH ou KOH durante a síntese para manter o parâmetro ótimo de pH para coprecipitação (TRONTO, 2006).

Crepaldi e Valim (1998) discorrem em seu estudo da literatura sobre as vantagens e desvantagens acerca da execução dos experimentos utilizando os diferentes tipos de métodos de coprecipitação mencionados anteriormente. Por exemplo, o método com variação de pH tem como desvantagem o custo de implementação do aparato experimental, porém, apresenta vantagens de maior versatilidade e obtenção de um material mais bem homogeneizado, por conta de elevados parâmetros de controle.

Os parâmetros de síntese de maior influência no método de coprecipitação e que devem ser controlados são as razões estequiométricas, concentrações das soluções, velocidade de gotejamento, nível de agitação do sistema, pH final da suspensão e temperatura de operação. A realização da síntese em temperatura ambiente ocorre para evitar a formação de fases indesejadas, como a precipitação de hidróxidos. O tratamento hidrotérmico reproduz a etapa de cristalização e quando pH é mantido constante é obtido um material mais homogêneo, puro e cristalino (CREPALDI; VALIM, 1998; MAHJOUBI *et al.*, 2017).

O método de síntese indireta considera a substituição do ânion interlamelar pelo método de troca iônica. O material precursor é preparado, com a síntese do HDL de interesse. Realiza-se a troca iônica em solução contendo ânions em meio reacional ácido, ou seja, com o processo de protonação do ânion interlamelar do precursor. Em seguida, calcina-se a amostra, e por fim, a regeneração do material calcinado é realizada. A escolha de ânions que estabilizem a estrutura lamelar é essencial para a produção de um HDL com boas propriedades físicas. A classificação referente a ordem de capacidade de estabilização de ânions é citada por Mitaya (1983) e representada abaixo (CREPALDI; VALIM, 1998):



### 3.2.3 Propriedades gerais dos HDLs

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam propriedades físico-químicas como: grande área superficial, porosidade e espaços interlamelares; biodegradabilidade; baixa toxicidade; estabilidade térmica; capacidade de troca iônica e satisfatória capacidade de adsorção de metais, corantes, fármacos, dentre outros (KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020).

#### 3.2.3.1 Área superficial e porosidade

As propriedades texturais e dimensionais de área superficial e porosidade são essenciais na caracterização do HDL. Os parâmetros que influenciam nestas propriedades são as espécies de cátions e ânions e o processo de síntese. Os valores de área superficial normalmente variam entre 50 e 200 m<sup>2</sup>/g. A partir da aplicação da calcinação ao material com parâmetros específicos de temperatura e atmosfera, podem ser obtidos óxidos ou oxi-hidróxidos mistos com áreas

superficiais ainda maiores. A porosidade pode variar com o arranjo molecular da estrutura da argila, composição e cristalinidade do HDL (BENÍCIO, 2016). As técnicas comuns para caracterizar estes parâmetros são a área superficial (BET) e a porosimetria de mercúrio.

#### 3.2.3.2 *Biodegradabilidade e baixa toxicidade*

Os hidróxidos duplos lamelares são consideráveis materiais ambientalmente amigáveis, por serem biodegradáveis e possuírem sítios ativos ligáveis quimicamente por grupos funcionais capazes de remover íons metálicos em soluções aquosas, apesar de apresentarem configuração complexa passível de muitas manipulações experimentais (PSHINKO, 2013; BARNABAS *et al.*, 2016).

#### 3.2.3.3 *Capacidade de troca iônica*

A capacidade de troca iônica que se estabelece em HDLs advém dos ânions de intercalação em sua estrutura, com a troca destes ânions por outros adicionados ao processo de síntese. Desta forma, os HDLs oferecem uma alta capacidade de troca aniônica por conta da movimentação dos ânions hidratados nas regiões interlamelares (LIANG; HOU; XU, 2009). O íon  $\text{CO}_3^{2-}$  é facilmente capaz de estabilizar a estrutura lamelar de um HDL e dificulta a ação de substituição por outros ânions. Ânions como o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{NO}_3^-$  também são bastante utilizados na etapa de intercalação vistos na literatura (SANTOS; CORRÊA, 2011). A razão catiônica ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) relaciona-se proporcionalmente direta com a densidade de carga nas regiões interlamelares dos HDLs, ou seja, o material terá maior capacidade de troca iônica quando apresentar uma maior densidade de carga e obtiver estruturas mais cristalinas (TICHIT; COQ, 2003).

#### 3.2.3.4 *Estabilidade térmica*

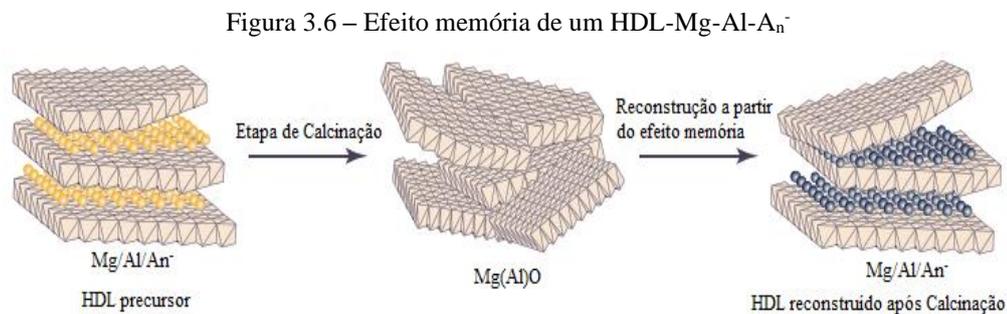
O controle da estabilidade térmica de um hidróxido duplo em camadas é importante no âmbito industrial, por conta da formação simultânea de óxidos mistos que podem ser aplicados no segmento da catálise.

Conforme descrito por Maia (2019), o processo de decomposição térmica dos HDLs pode ser realizado em três fases distintas: I) Perda gradativa de água, com variação de temperatura ambiente até 200 °C; II) Decomposição de parte do total de hidroxilas e carbonatos, com formação de oxi-hidróxido duplo, entre temperaturas de 200 a 450 °C; e III) Obtenção de óxido duplo de magnésio e alumínio através do colapso da estrutura da região lamelar e decomposição do restante das hidroxilas, utilizando-se a faixa de temperatura de 450 à 600 °C, aproximadamente.

### 3.2.3.5 Efeito memória

O efeito memória é uma propriedade do HDL de reconstrução estrutural após decomposição térmica (Figura 3.5). Este processo pode ser realizado com a imersão da argila aniônica em solução do ânion de intercalação. A reconstrução é dita completa quando a temperatura de calcinação é baixa, ou seja, de 400 a 600 °C. O íon que determina a capacidade do óxido de restituir a estrutura precursora é o cátion divalente do HDL, sendo a cristalinidade um fator importante para a obtenção da estabilidade da estrutura (ROSSET, 2021).

O óxido Mg(Al)O apresenta uma capacidade singular de reconstrução assumindo-se uma temperatura de calcinação abaixo da que produz o mineral espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (TICHIT; COQ, 2003). A Figura 3.6 demonstra as principais fases do processo do efeito memória de um HDL constituído de magnésio e alumínio com um ânion de intercalação.



Fonte: TICHIT e COQ, 2003, adaptado.

O contato do HDL calcinado com a água promove a sua regeneração, com a intercalação de grupos hidroxilas que advém da hidrólise. Outra forma é o contato entre a solução com a argila aniônica e o dióxido de carbono presente na atmosfera, ou seja, com a intercalação do ânion carbonato. Algumas técnicas são responsáveis por indicar com precisão este processo de reconstrução, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a de difração de raios X (DRX), em HDLs (MAIA, 2016).

Alguns exemplos encontrados na literatura referentes aos procedimentos de síntese de HDL, os metais correspondentes, assim como os objetivos dos autores com as produções dos materiais podem ser observados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Sínteses de hidróxidos duplos lamelares: método, constituinte do HDL e objetivos dos trabalhos.

| Método                       | Tipos de HDL                          | Objetivo  | Referências                     |
|------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------|
| Coprecipitação               | Co-Cr                                 | Adsorção do metal cobre em meio aquoso.                                     | Taoualit <i>et al.</i> (2019)   |
| Coprecipitação               | Zn-Al                                 | Remoção de Ibuprofeno em meio aquoso.                                       | Pacheco <i>et al.</i> (2019)    |
| Coprecipitação               | Me <sup>2+</sup> (Co, Mg, Ni e Zn)-Al | Remoção de contaminantes emergentes: Diclofenaco e Ácido salicílico.        | Santamaría <i>et al.</i> (2020) |
| Coprecipitação               | Zn-Al                                 | Remoção de detritos plásticos em nanoescala de meios aquosos.               | Tiware <i>et al.</i> (2020)     |
| Coprecipitação               | Mg-Al                                 | Síntese de HDLs em proporções de 2:1, 3:1 e 4:1.                            | Silva e Pereira (2020)          |
| Coprecipitação com ultrassom | Zn-Fe                                 | Remoção de íons nitrato da água.  | Karthikeyan e Meenakshi (2020)  |
| Coprecipitação               | Mg-Al                                 | Utilização de HDL e compósito de HDL-Biocarvão para remoção de Diclofenaco. | Santos <i>et al.</i> (2020)     |
| Coprecipitação em Formamida  | Ni-Cr                                 | Adsorção do corante Alaranjado de metila.                                   | Jiang <i>et al.</i> (2022)      |

### 3.3 Carvão ativado

Segundo Bubanale e Shivashankar (2017), a primeira aplicação de carvão em adsorção usando corrente líquida foi feita por Lowitz *et al.* (1785), com a realização de experimentos utilizando o carvão vegetal na descoloração de soluções aquosas.

O carvão ativado (CA) é constituído de partículas elementares microcristalinas de grafite que se orientam no espaço em forma de microporos, sendo o mais observado a distribuição dos tamanhos de maneira trimodal. Desta forma, é possível produzir carvões ativados com elevada porosidade, área superficial e capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O CA apresenta em sua cadeia carbônica alguns heteroátomos, em baixa quantidade, ligados ao carbono, sendo principalmente o oxigênio. É um material adsorvente de altas capacidades de remoção de moléculas de fluidos gasosos e líquidos, com várias possibilidades de aplicação na recuperação de compostos químicos, na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso, nos processos de purificação de gases, na desodorização do ar, como suporte de catalisadores, dentre outras (SCHETINO JR. *et al.*, 2007; GORGULHO *et al.*, 2008; NOBRE *et al.*, 2015).

O carvão ativado é muito difundido entre estudos no âmbito da adsorção, principalmente na remoção de compostos em meio aquoso como, fármacos (GIL *et al.*, 2018; CARVALHO *et al.*, COSTA *et al.*, 2021), corantes têxteis (EL-SAYED *et al.*, 2011; TULI *et al.*, 2020), metais pesados (JUSOH *et al.*, 2005; BADMUS *et al.*, 2007; MAHMOUD, 2014), e compostos fenólicos (DABROWSKI *et al.*, 2005). A utilização de carvão ativado é considerada muito eficaz no processo adsorptivo de compostos orgânicos de correntes aquosas (DABROWSKI, 2001).

### **3.3.1 Produção do carvão ativado (CA)**

#### *3.3.1.1 Carbonização e Ativação Física e/ou Química*

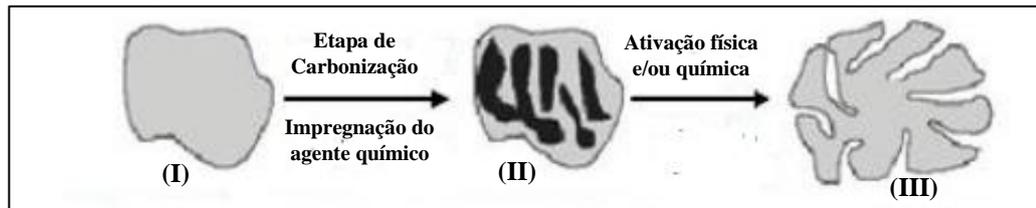
O carvão ativado pode ser obtido em forma de pó ou granular, sendo produzido por meio de duas etapas principais: carbonização (pirólise) e a ativação física ou química (ARAÚJO *et al.*, 2018). A carbonização, ou também conhecida como etapa de pirólise, é a submissão do material carbonáceo (cascas de frutas, serragens de madeira, resíduos orgânicos, etc.) ao aquecimento em faixa de temperatura de 400 a 600 °C para remoção de gases voláteis e de baixo peso molecular. Os mecanismos que convertem a matéria orgânica em material carbonáceo são: 1) A dessorção de água presente no material a 150 °C; 2) Divisão estrutural entre as ligações da água e o material orgânico em temperatura entre 150 a 260 °C; 3) Despolimerização e quebra de ligações C-O e C-C entre 260 a 400 °C; 4) Formação de camadas de grafite acima de 400 °C, e 5) Ocorre a reação de rearranjo com a obtenção da estrutura carbônica do material com o calor fornecido de temperatura a partir de 800 °C (MOPOUNG, 2008).

A etapa de ativação física ocorre após a carbonização do material precursor, sendo esta realizada em temperatura considerada alta, de 700 a 1000 °C. Os gases de agentes de oxidação presentes neste processo são geralmente vapor de água, dióxido de carbono e ar. Este método busca elevar a área superficial do material em princípio amorfo para torná-lo um melhor adsorvente, a partir da abertura de poros em sua superfície (BUBANALE; SHIVASHANKAR, 2017; TULI *et al.*, 2020).

O processo de ativação química do carvão ativado é realizado por agentes químicos desidratantes que influenciam a decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, contribuindo para um melhor rendimento para o material. Estes agentes químicos normalmente são compostos metálicos alcalinos e alcalinos terrosos ou alguns ácidos, como KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (AHMADPOUR; DO, 1996). O material precursor do carvão ativado apresenta relevantes vantagens após a impregnação química, como

elevado rendimento, aumento significativo da área de superfície específica do sólido e redução da demanda energética de processo com a manutenção da baixa temperatura do processo de carbonização do material (PEREIRA *et al.*, 2008).

Figura 3.7 – Rota de obtenção do carvão ativado. (I) Matéria-prima *in natura*; (II) Material carbonizado e impregnado quimicamente; e (III) Carvão ativado microporoso.



Fonte: Pereira *et al.*, 2008, adaptado.

O carvão ativado comercial como conhecemos hoje é um material de custo caro. Desta forma, busca-se o referido adsorvente a partir de precursores de baixo custo e de maior biodegradabilidade, como casca de castanha-do-Brasil (SOUZA; SILVA, 2021; ALVES *et al.*, SANTOS *et al.*, 2022) resíduo de murumuru (COSTA *et al.*, 2021), casca de banana (MAHMOUD, 2014), bagaço de cana-de-açúcar (EL-SAYED *et al.*, 2011), resíduos de chá (TULI *et al.*, 2020), palma seca de cactos (BARKA *et al.*, 2013), dentre outros.

### 3.3.1.2 Cascas da castanha-do-Brasil

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K), ou também conhecida como castanha-do-Pará, é um fruto proveniente da castanheira, árvore de grande porte (cerca de 50 m de altura e diâmetro superior a 2 m) nativa da região Amazônica. Essa espécie vegetal pode ser encontrada nos estados do Acre, Amapá, Amazonas, Maranhão, Mato Grosso, Pará, Rondônia, Roraima, sendo a maioria dos estados localizados na região Norte do Brasil (MULLER, 1981). O fruto da castanheira é o “ouriço” (Figura 3.8a), que tem a aparência arredonda e contém em média 18 a 22 amêndoas (chamadas de castanhas-do-Brasil) (Figura 3.8b); as castanhas possuem uma casca externa (Figura 3.8c). O peso de um “ouriço” varia entre 900 g a 2 kg. Estima-se que para cada 1 kg de amêndoas ou castanhas limpas (sem cascas), são gerados aproximadamente 1,4 kg de resíduos sólidos orgânicos (OLIVEIRA; LOBO, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2014). A Figura 3.8 mostra as amêndoas (a) amêndoas sem as cascas (b) cascas das amêndoas (resíduos).

Figura 3.8 – a) Ouriço, b) amêndoa ou castanha c) cascas de castanhas.



Estudos com base na utilização da biomassa amazônica estão presentes na literatura. Nogueira *et al.* (2014) aplicaram o processo de pirólise à biomassa de cascas de castanha-do-Brasil em um reator do tipo tambor e obtiveram carvões com parâmetros físicos, químicos e térmicos semelhantes aos de origem madeireira e não-madeireira. Souza e Silva (2021) produziram carvões com rendimento superior a 74% e satisfatório potencial energético para remoção do corante azul de metileno. Para a remoção do corante laranja 16 reativo (RO-16) em meio aquoso, Santos *et al.* (2022) utilizaram a biomassa em processo adsorptivo que resultou em valor superior a 99% de remoção para uma concentração de adsorbato de 5,0 g.L<sup>-1</sup>.

Deste modo, o aproveitamento dos resíduos da castanha-do-Brasil, ou seja, o adequado tratamento das cascas do ouriço para a utilização em processos de recuperação de correntes hídricas, em especial a adsorção, proporciona benefícios ambientais, sociais e econômicos, como aprimoramento de práticas sustentáveis e efetivação de implementações econômicas em relação a manipulação de resíduos orgânicos, além da geração de mão-de-obra para o meio operacional (ALVES *et al.*, 2022).

### 3.3.2 Propriedades do carvão ativado

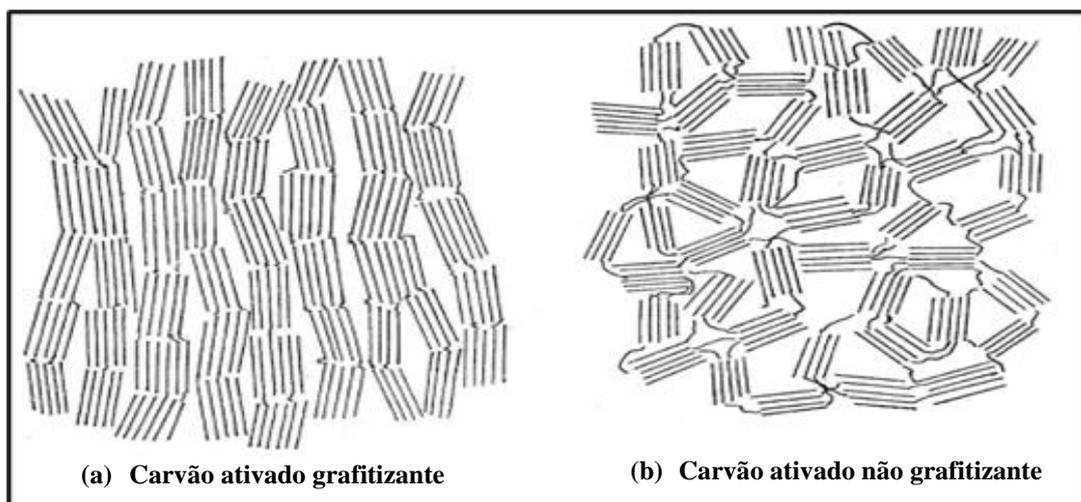
#### 3.3.2.1 Grupos funcionais

Os carvões ativados são classificados em dois tipos: carvões grafitizantes e não grafitizantes. O tipo grafitizante apresenta diversas camadas de grafeno ordenadas de forma paralelas entre si. Tem estrutura delicada, por conta da reticulação fraca entre os pontos microcristalinos vizinhos e baixo desenvolvimento de poros em superfície. Os carvões não grafitizantes são resistentes devido à forte organização microcristalina que a estrutura carbonácea apresenta, além da desenvolvida formação porosa superficial. A resistência notada na estrutura não grafitizante é obtida por fortes ligações cruzadas do carbono com o oxigênio ou pela ausência significativa de hidrogênio no material precursor (BUBANALE;

SHIVASHANKAR, 2017). A Figura 3.9 mostra os formatos grafitizantes (a) e não grafitizantes (b) encontrados no carvão ativado.

Os carvões ativados após o processo de combustão contêm entre 7–20% de oxigênio e de 2–6% de carbono, ambos em peso de matéria volátil (MV). Sabe-se que as cadeias complexas de superfície de carbono-oxigênio são influenciadas diretamente pelos parâmetros de área superficial, tamanho da partícula, teor de cinzas, temperatura e grau de carbonização. Os grupos funcionais carboxílicos se decompõem em  $\text{CO}_2$  em temperaturas na faixa de 100–400 °C, os anidridos carboxílicos e lactonas, em 427–657 °C, as pironas ou grupos carbono-oxigênio termicamente com maior estabilidade, em 900–1200 °C, e em temperaturas superiores a 1200 °C os éteres, grupos carbonílicos, quinônicos e hidroquinônicos e fenólicos (BOURKE *et al.*, 2007), como mostrado na Figura 3.10.

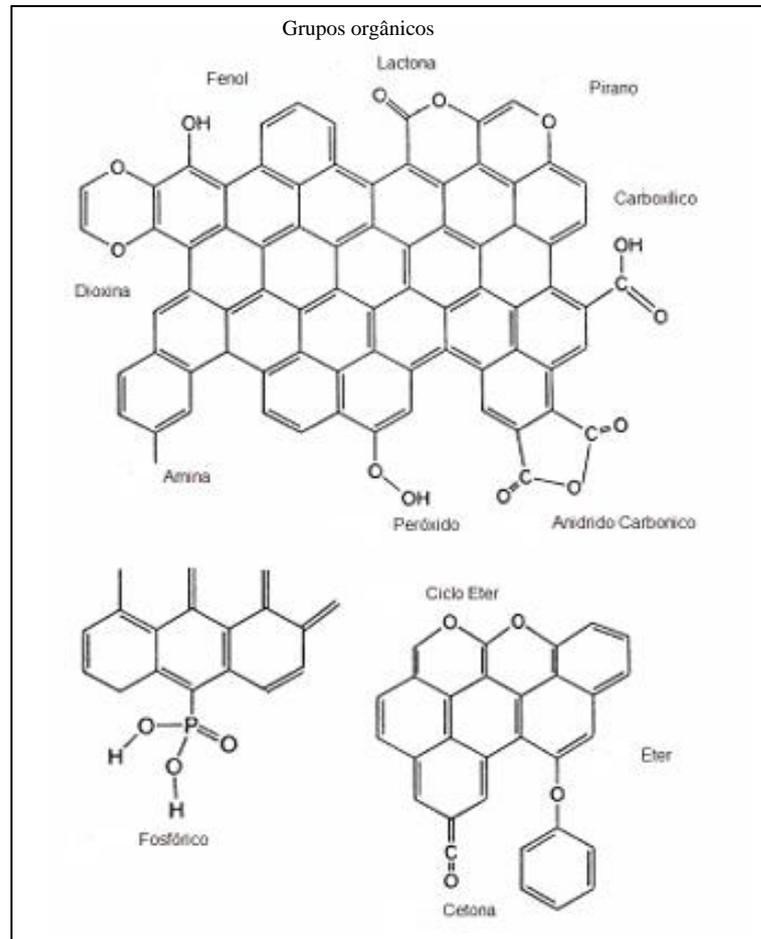
Figura 3.9 – Carvão ativado grafitizante e não grafitizante, respectivamente.



Fonte: Bubanale; Shivashankar, 2017, adaptado.

O oxigênio molecular quando em contato com a superfície de um carbono apresenta características físicas e químicas reversíveis, porém quando adsorvido na superfície, as características se tornam irreversíveis. A temperatura do sistema interfere diretamente nesta reversibilidade, pois com o aumento da temperatura a quimissorção do oxigênio é ocorrente e os compostos de superfície são formados a partir da dissociação das moléculas que interagem atômica e quimicamente com os átomos de carbono. A presença destes grupos de superfície infere aos carvões ativados um caráter ácido-base (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Figura 3.10 – Grupos funcionais presentes no carvão ativado.



Fonte: Brennan, 2001, adaptado.

### 3.3.2.2 *pH de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )*

O pH em que a solução se encontra é fortemente relevante no controle das propriedades de um bom adsorvente, como exemplo, as cargas de superfície e análise das espécies iônicas de adsorbato em solução aquosa (KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2020). A solução é afetada pela adsorção dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  e pela dissociação dos grupos funcionais localizados nas superfícies dos adsorventes, obtendo-se mudanças na cinética de reação e nas propriedades de equilíbrio (RATHI; KUMAR, 2021). O  $pH_{PCZ}$  é uma importante ferramenta para as análises de adsorção, interação entre partículas em suspensões coloidais, coagulação, dissolução de óxidos e hidróxidos minerais, atividades eletroquímicas, entre outras (BOURIKAS *et al.*, 2003).

O ponto de carga zero é quando a carga do material adsorvente é nula em sua superfície, com a igualdade entre cargas positivas e negativas. O comportamento de forças eletrostáticas entre adsorvente-adsorbato é influenciado pelas cargas de superfície do adsorvente, ou seja, caso o valor do pH da solução  $< pH_{PCZ}$ , cargas positivas estarão presentes na superfície do

material; caso contrário, se o valor de pH da solução  $> \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do material estará carregada negativamente. Desta forma, em relação à solução, se o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a remoção de espécies aniônicas é favorecida por interações eletrostáticas; caso o contrário, ou seja, se o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , as espécies catiônicas serão favorecidas (FIOL; VILLAESCUSA, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Existem diversos métodos para a obtenção do ponto de carga zero, como método de imersão (ou método DRIFT), titulação potenciométrica das massas (PMT) e a titulação das massas. O método DRIFT procede na imersão do sólido em soluções salinas (NaOH, KCl,  $\text{NaNO}_3$ , dentre outras soluções eletrolíticas), com 11 pontos de análise de variação de pH de 2,0 a 12,0, com o gráfico correspondente sendo a plotagem de  $\Delta\text{pH}$  versus pH inicial, e sendo o ponto de interceptação do eixo das abscissas o valor determinado de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . (BENHOURIA *et al.*, 2015).

### 3.3.2.3 Área superficial e porosidade

A área superficial total, tamanho, tipo e distribuição de poros que o adsorvente apresenta são parâmetros importantes para obter uma adsorção eficiente. Estas características descrevem as estruturas texturais e internas e as capacidades adsorptivas dos sólidos porosos. As áreas de superfície interna dos carvões ativados têm variação entre 500 e 3000  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (ILOMUANYA *et al.*, 2017).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) adota que a porosidade é classificada em microporos ( $d_p < 2$  nm), mesoporos ( $2 \leq d_p \leq 50$  nm) e macroporos ( $d_p > 50$  nm). O destaque do estudo da porosidade para adsorção está no tamanho dos poros, pois, por exemplo, os microporos possuem dimensão que é equivalente ao tamanho de moléculas de adsorvato. Com isso, todas as espécies de adsorvato e moléculas do adsorvente interagem entre si (DABROWSKI, 2001). É possível visualizar a classificação dos poros na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Classificação de porosidade das partículas.

| Parâmetros  | Microporos | Mesoporo ou poros transicionais | Macroporos |
|---|------------|---------------------------------|------------|
| Diâmetro (nm)   | < 2        | 2-50                            | > 50       |
| Volume de poros ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )   | 0,15-0,5   | 0,02-0,1                        | 0,2-0,5    |
| Área de superfície ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 100-1000   | 10-100                          | 0,5-2      |

(Densidade de partícula: 0,6-0,9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; Porosidade: 0,4-0,6 (adimensional))

Fonte: Ruthven, 1984, adaptado.

O carvão ativado apresenta até 15 % de cinzas no formato de matéria mineral. Os poros e a estrutura microcristalina do CA são formados durante a carbonização e são aprimorados

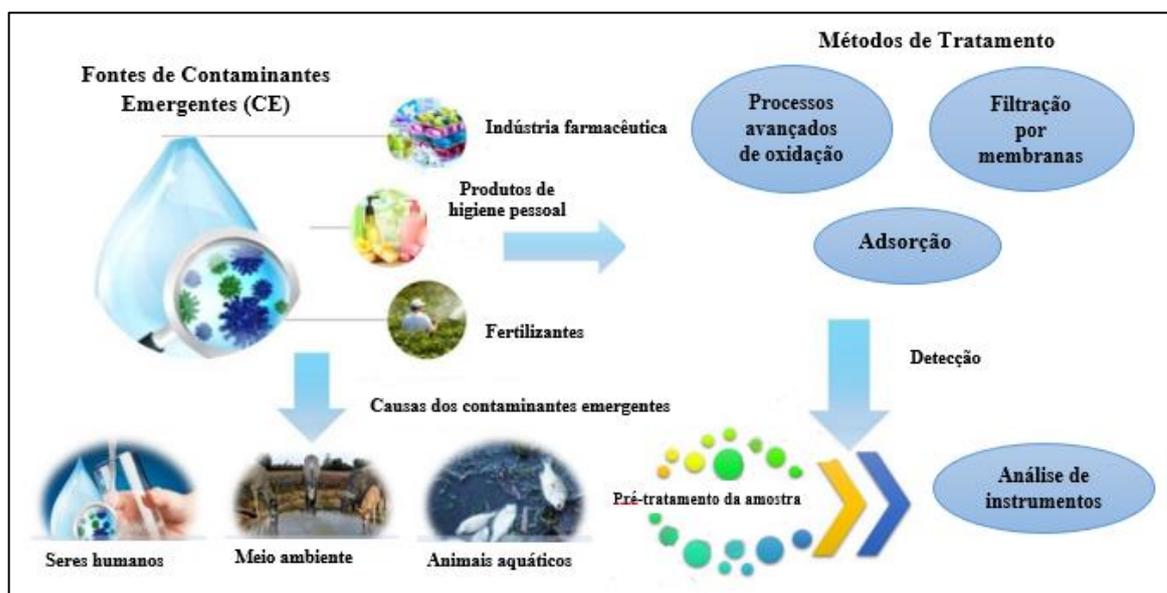
durante a etapa de ativação. Os poros podem ser observados nas diversas formas, nas quais as mais comuns são de fendas e cilíndricas, onde mede-se a largura e o diâmetro ( $d_p$ ) das partículas. Os carvões ativados têm variação de tamanho de poros de 1-1000 nm (BUBANALE; SHIVASHANKAR, 2017).

### 3.4 Contaminantes emergentes (CEs)

As pesquisas voltadas para a implementação e aprimoramento de métodos para tratamento de contaminantes emergentes (CEs) em meio aquoso têm tido crescimento notório pela comunidade científica pelo mundo. Os poluentes emergentes, mesmo em baixas concentrações, apresentam potenciais efeitos adversos sobre a vida humana, animais e organismos aquáticos (ROSSET *et al.*, 2019), como mostrado na Figura 3.11. Os CEs incluem classes de compostos de elevada polaridade e elevados valores de pH, ácidos ou básicos, como fármacos, hormônios, dioxinas, pesticidas, surfactantes, compostos aromáticos policíclicos e aquil fenólicos, nanomateriais e substâncias perfluoradas (AHMED *et al.*, 2021).

Segundo Gil *et al.* (2018), há várias ocorrências na literatura que indicam geralmente como inadequados os processos de coagulação-floculação aplicados aos tratamentos de efluentes contendo os CEs, por conta do longo tempo de processo e falta de eficiência, uma vez que nem todos os fármacos presentes no volume de controle são tratados. Assim, a adsorção tornou-se um método de tratamento alternativo bem-sucedido, de baixo custo de instalação, de resultado eficaz e configuração operacional simplificada para a remoção desses compostos orgânicos de meios aquosos (CARVALHO *et al.* 2021; RATHI, KUMAR e SHOW, 2021).

Figura 3.11 – Representação do ciclo de contaminantes emergentes.



Fonte: Rathi, Kumar e Show, 2021, adaptado.

Os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) são potenciais contaminantes emergentes e medicamentos de fácil acesso pela sociedade por não ser necessária a apresentação de prescrição médica para adquiri-los. Comumente eles têm ações analgésicas, anti-inflamatórias e anti-térmicas e são muito consumidos pela população mundial. O consumo desenfreado dos AINEs, seus descartes em meios hídricos e a saturação e defasagem das condições de tratamento dos efluentes para remoção desses poluentes os indicam como marcadores químicos ambientais (SANTAMARÍA *et al.*, 2020).

A Tabela 3.5 apresenta os tipos, causas, métodos de tratamento que são utilizados para os CEs em meios aquosos. A Tabela 3.6 mostra alguns resultados citados na literatura acerca de parâmetros usuais da adsorção de contaminantes emergentes.

Tabela 3.5 – Alguns exemplos de contaminantes emergentes, seus impactos e alguns métodos de tratamento.

| <b>Tipos</b>   | <b>Impactos à vida</b>  | <b>Métodos de Tratamento</b>   | <b>Referências</b>   |
|--|---|--|--|
| <b>AINEs (Ibuprofeno, Paracetamol, entre outros)</b> | O consumo dos AINEs causa no organismo humano danos ao aparelho gastrointestinal, que a curto prazo apresenta dor abdominal, azia e diarreia. A longo prazo, é possível causar erosões e úlceras gástricas e duodenais. | Adsorção por argilas, carvão ativado, compósitos e biochar             | Karanfil e Kilduff (1999); Terzyk e Rychlicki (2000); Rajoriya <i>et al.</i> (2007); Velho (2012); Maia <i>et al.</i> (2018); Oliveira <i>et al.</i> (2019); Ahmed <i>et al.</i> (2020); Costa <i>et al.</i> (2020). |
| <b>Antibióticos</b>                                  | O aparecimento de bactérias super resistentes, com a utilização indiscriminada de antibióticos.   | Adsorção por carvão ativado e biochar; Ozonização; Tratamento fúngico. | Dutta <i>et al.</i> (1997); Dutta <i>et al.</i> (1998); Méndez-Díaz <i>et al.</i> (2010); Sui <i>et al.</i> (2012); Greiner <i>et al.</i> (2018); Benjedim <i>et al.</i> (2020); Carvalho <i>et al.</i> (2021).      |
| <b>Cafeína</b>                                       | O uso excessivo da cafeína pode causar danos à saúde neurofisiológica de indivíduos, como ataques de pânico, alucinações e perdas de memória e prejuízos ao processo de aprendizagem.                                   | Adsorção por carvão ativado e biochar; Processo Oxidativo              | Gil <i>et al.</i> (2018); Lins <i>et al.</i> (2019); Maia <i>et al.</i> (2020).  |

Tabela 3.6 – Parâmetros de processos de adsorção de estudos de alguns CEs.

| Adsorbato                   | Adsorvente               | Concentração inicial de Adsorbato (C <sub>0</sub> ) | Concentração de adsorvente | Tempo de adsorção | Remoção                      | Referências                   |
|-----------------------------|--------------------------|---|----------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>Amoxicilina</b>          | Carvão ativado           | 100 (mg.L <sup>-1</sup> )                           | 100 (mg.L <sup>-1</sup> )  | 800 min           | 228,29 (mg.g <sup>-1</sup> ) | Benjedim <i>et al.</i> (2020) |
| <b>Cafeína</b>              | Carvão ativado           | 15,0 (mg.L <sup>-1</sup> )                          | 2,5 (g.L <sup>-1</sup> )   | 2 (h)             | 99,9%                        | Gil <i>et al.</i> (2018);     |
| <b>Diclofenaco de sódio</b> | Carvão ativado;          | 15,0 (mg.L <sup>-1</sup> );                         | 2,5 (g.L <sup>-1</sup> );  | 2 (h);            | 99,9%;                       | Gil <i>et al.</i> (2018);     |
|                             | C <sub>18</sub> -Mica 4; | 10,0 (µg.mL <sup>-1</sup> );                        | 2,0 (g.L <sup>-1</sup> );  | 24 (h);           | 78%;                         | Martín <i>et al.</i> (2018);  |
| <b>Ibuprofeno</b>           | Carvão ativado;          | 15,0 (mg.L <sup>-1</sup> );                         | 2,5 (g.L <sup>-1</sup> );  | 2 (h);            | 99,9%;                       | Gil <i>et al.</i> (2018);     |
|                             | C <sub>18</sub> -Mica 4  | 10,0 (µg.mL <sup>-1</sup> );                        | 2,0 (g.L <sup>-1</sup> );  | 24 (h);           | 78%;                         | Martín <i>et al.</i> (2018);  |
|                             | Carvão ativado           | 10,0 (mg.L <sup>-1</sup> )                          | 0,15 (g.L <sup>-1</sup> )  | 6 (h)             | 70,11%                       | Costa <i>et al.</i> (2021)    |
| <b>Paracetamol</b>          | Carvão ativado.          | 100,0 (mg.L <sup>-1</sup> )                         | 100 (mg.L <sup>-1</sup> )  | 500 min           | 453,39 (mg.g <sup>-1</sup> ) | Benjedim <i>et al.</i> (2020) |
| <b>Tetraciclina</b>         | Biocarvão ativado        | 55,10 (mg.L <sup>-1</sup> )                         | 0,5 (g.L <sup>-1</sup> )   | 30 min            | 45,85%                       | Carvalho <i>et al.</i> (2021) |

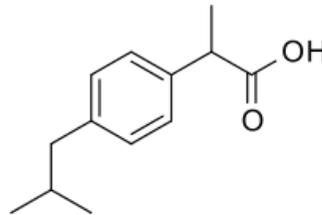
### 3.4.1 Ibuprofeno de Sódio

O ibuprofeno (IBU) é um anti-inflamatório não esteroide (AINE) utilizado no tratamento de dor muscular, febre e no combate a inflamações. Este fármaco é um sólido cristalino incolor, com odor característico. Foi produzido em 1961 por Stewart Adams, no Reino Unido, e segue até o momento como um dos medicamentos AINEs mais utilizados na atualidade (OBA *et al.*, 2021).

Algumas características do ibuprofeno são: insolúvel em água, pouco solúvel em acetato de etila e alta solubilidade em etanol, acetona, metanol, clorofórmio e hidróxidos (ANVISA, 2019). É um medicamento derivado do ácido fenilpropionico, monocarboxílico, de fórmula molecular C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, nomenclatura IUPAC “Ácido (RS)-2-(4-(2-etilpropil)fenil)propanoico”, “ácido 2-(4-isobutilfenil)propanoico”, ou “ácido 2-(4-isobutilfenil)propionico”, massa molecular de 228.26 g.mol<sup>-1</sup>, ponto de fusão de 75-77,5 °C, ponto de ebulição de 157 °C, solubilidade de 21 mg.L<sup>-1</sup>, constante de dissociação (pKa) de 4,9, inserido na classe de medicamentos de ação moderada (classe II) conforme o Sistema de Classificação Biofarmacêutica (BCS), por conta de sua elevada permeabilidade e baixa solubilidade. Sua ação analgésica tem relação com a produção dos compostos ciclooxigenase-1 (COX-1) e de

ciclooxigenase-2 (COX-2), possuindo em sua estrutura molecular um centro quiral. Ele pode ser observado nas formas RS-ibuprofeno (formas I e II) e S-ibuprofeno e adquire diferentes cristalizações conforme o solvente utilizado (RAINSFORD, 2009; ANDRIOLI *et al.*, 2014; ANVISA, 2019). A estrutura plana da molécula de ibuprofeno é observada na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Estrutura molecular do Ibuprofeno.



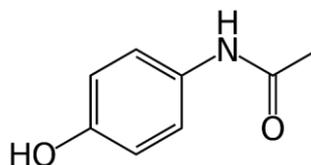
Fonte: ANVISA, 2019.

### 3.4.2 Paracetamol

O Acetaminofeno, ou usualmente conhecido como Paracetamol (PAR), também é um AINE que funciona como antipirético e analgésico, porém, sem nenhuma (ou quase) ação anti-inflamatória. É um medicamento muito requisitado nas farmácias para o tratamento de dores em geral, por conta não necessitar retenção de receita médica. Os efeitos colaterais são considerados leves, em relação ao aparelho gastrointestinal, sistemas renal e cardiovascular, todavia, caso seja ingerido em superdosagens tem potencial hepatotóxico direto, podendo causar overdose, lesão hepática aguda, levando a morte (ANVISA, 2019). Foi sintetizado pela primeira vez em 1878, por Morseand, e introduzido na medicina por Von Mering em 1893, sendo amplamente difundido pelo mundo desde então (PRZYBYŁA *et al.*, 2020).

O paracetamol tem como características: sua nomenclatura segundo a IUPAC é “N-(4-hidroxifenil)acetamida”, fórmula molecular  $C_8H_9NO_2$ , peso molecular de  $151,16 \text{ g.mol}^{-1}$ , ponto de fusão de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição a partir de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , ligeiramente solúvel em água fria e solúvel em água quente, com solubilidade de aproximadamente  $14 \text{ mg.mL}^{-1}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), densidade de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , constante de dissociação (pKa) de 9,4, e pH em solução saturada de 5,5-6,5. Em condições normais, é inodoro, sólido de incolor e gosto levemente amargo (ANVISA, 2019; FREO *et al.*, 2021).

Figura 3.13 – Estrutura molecular do Paracetamol.



Fonte: ANVISA, 2019.

### 3.5 Considerações acerca da revisão bibliográfica

Conforme observado ao longo deste estudo, a investigação da síntese de materiais carbonáceos (CA e HDL-CA) e de hidróxido duplo lamelar (HDL) para adsorção de contaminantes emergentes (CEs) de corpos hídricos se faz necessária no âmbito ambiental e de saúde pública. Segundo Streit *et al.* (2020), Moreno-Pérez *et al.* (2021) e Luo *et al.* (2023), diferentes tipos de CEs podem afetar (e comprometer) às biotas aquáticas (algas, peixes, moluscos e anfíbios), assim como toda a cadeia alimentar da natureza que interfere na vida humana, com a presença de altas concentrações destes poluentes no consumo pela sociedade, tendo como consequência prejuízos ao sistema endócrino de um indivíduo saudável e de seus descendentes. Os contaminantes emergentes frequentemente detectados, em diferentes ambientes naturais (rios e mares) e efluentes líquidos tratados, pertencem às classes dos anti-inflamatórios e antibióticos, nas quais ibuprofeno e paracetamol estão inseridos. Portanto, é muito importante pesquisar métodos de remoção, desses compostos do meio aquosos, antes que, estes, sejam lançados no recurso hídrico. Desta forma, a utilização de materiais alternativos (economicamente e ambientalmente viáveis) usados na adsorção de contaminantes emergentes tornam-se importantes ferramentas para obtenção de um meio ambiente mais limpo, assim, o CA, o HDL e o HDL-CA sintetizados são materiais em desenvolvimento para alcançar estes objetivos. A simplicidade e a eficiência do processo de adsorção foram consideradas como essenciais para a escolha desta operação unitária, neste estudo. De forma geral, a avaliação da remoção de ibuprofeno (IBU) e paracetamol (PAR) em meio aquoso por CA, HDL e HDL-CA foi realizada de acordo com as análises físicas, texturais e químicas e por modelagem matemática ao longo deste trabalho.

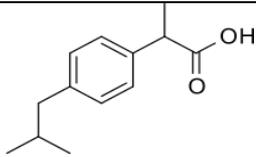
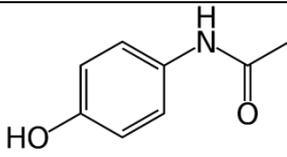
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) localizado no prédio do Laboratório de Engenharia Química (LEQ), da Universidade Federal do Pará (UFPA). As caracterizações dos materiais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

### 4.1 Adsorbatos

As soluções estoque ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) de ibuprofeno de sódio (IBU), pureza  $\geq 98\%$  (Sigma-Aldrich) e paracetamol (PAR), pureza 99,9% (Synth) foram preparadas usando água destilada em temperatura ambiente. Estas soluções foram utilizadas, imediatamente após as preparações. As soluções usadas nos ensaios de adsorção foram preparadas a partir das diluições das referidas soluções estoque. A Tabela 4.1 mostra algumas características dos adsorbatos estudados.

Tabela 4.1 – Características dos adsorbatos estudados

|   | Ibuprofeno sódico  | Paracetamol   |
|---|--|---|
| Estrutura Química   |  |  |
| Fórmula molecular   | $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Na}$                                      | $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$   |
| Peso molecular ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  | 228,26   | 151,16  |
| Constante de dissociação ácida (pKa)  | 4,9  | 9,4   |
| Solubilidade em $\text{H}_2\text{O}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) ( $\text{mg.mL}^{-1}$ ) | 100  | 14,0  |
| $^1\text{Log Kow}$  | 3,68   | 0,49  |
|   | (Hidrofóbico)  | (Hidrofílico)   |

<sup>1</sup>Hidrofóbico quando os valores de (Log Kow) > 2.

### 4.2 Síntese de carvão ativado

O CA foi sintetizado a partir do precursor cascas de castanhas-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) por ativação química usando uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55% m/v, em mL). Os procedimentos de síntese e caracterização foram descritos por Souza (2017). As principais características do CA podem ser observadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Algumas condições e características do CA, conforme Souza (2017)

| Parâmetros                                | Valores                                 |
|---|---|
| Agente de ativação                        | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>          |
| Temperatura de carbonização               | 450 °C/ 2 h                             |
| Área superficial (S <sub>BET</sub> )      | 1651,31 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> |
| Volume de poros (V <sub>T</sub> )         | 1194 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>   |
| Volume de microporos (V <sub>MIC</sub> %) | 91,31%                                  |
| Volume de mesoporos (V <sub>MES</sub> %)  | 8,57%                                   |
| pH <sub>PCZ</sub>                         | 3,9                                     |
| Grupos carboxílicos (-COOH)               | 1,31 mEq.g <sup>-1</sup>                |
| Grupos fenólicos (-OH)                    | 1,86 mEq.g <sup>-1</sup>                |
| Grupos lactonas (-COOR)                   | 0,70 mEq.g <sup>-1</sup>                |
| Grupos Ácidos Totais (GAT)                | 3,87 mEq.g <sup>-1</sup>                |
| Grupos Básicos Totais (GBT)               | 0,11 mEq.g <sup>-1</sup>                |

Fonte: Souza *et al.*, 2017, adaptado.

#### 4.3 Síntese de HDL e compósito HDL-CA

A argila pura HDL-Mg-Al-Cl (denominado, neste trabalho de HDL) e o compósito HDL-Mg-Cl-Al-CA (denominado, neste trabalho de HDL-CA) foram sintetizados usando o método de coprecipitação (HIBINO *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2018).

Na síntese de HDL (3:1) foi realizada a mistura das soluções A (mistura de compostos de íons metálicos Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>) e B (solução de NaOH 2 M).

Na síntese do compósito (denominado, neste trabalho de HDL-CA), as preparações das soluções A e B foram similares àquelas usada na preparação do HDL (3:1), exceto pela adição de 1 g de CA à solução A antes da mistura entre as soluções A e B. Após testes preliminares de razão de proporcionalidade de CA:HDL, foi utilizada a proporção 1:100 (g de CA: mL de solução total de HDL), baseado na metodologia de Khalil *et al.* (2022).

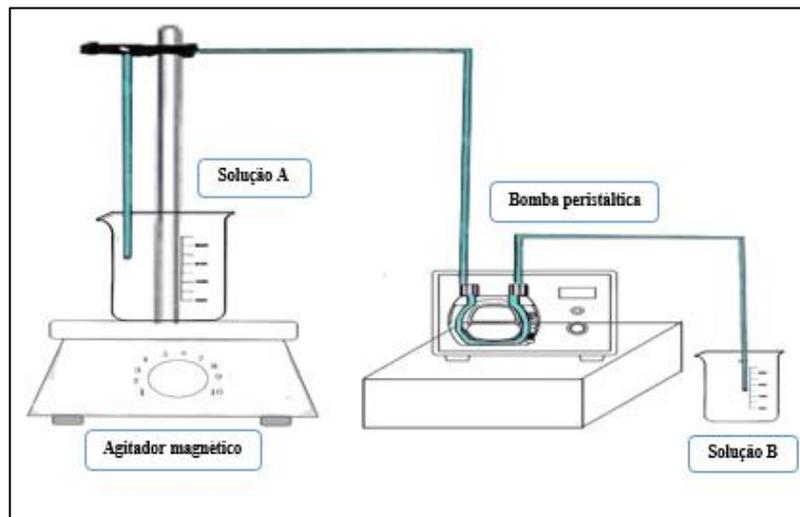
Preparação da solução A, razão molar ( $x = 0,33$ ) e volume total de solução de 60 mL: as quantidades em mol dos compostos contendo os íons metálicos (Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>) foram MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O a 0,067 M (em 30 mL de solução) e AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O a 0,033 M (em 30 mL de solução). A solução B constituiu-se de NaOH 2 M, (em 40 mL de solução). As soluções A e B foram preparadas usando água destilada fervida por 5 minutos e resfriada rapidamente em banho de gelo para eliminar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) do meio aquoso.

A Equação 4.1 foi usada para calcular as quantidades (mol) necessárias para a síntese de HDL e HDL-CA (ROSSET *et al.*, 2019)

$$[M_2 + (1-x) M_3 + x (OH)_2]x + (An^-)/\frac{x}{n} \cdot mH_2O \quad (4.1)$$

O arranjo experimental usado durante a síntese de HDL e HDL-CA, pelo método de coprecipitação foi como mostrado na Figura 4.1. Uma bomba peristáltica compacta (modelo 77120-70) foi usada para manter a vazão constante, de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , de gotejamento da solução B na solução A, sendo esta solução mantida sob agitação constante usando agitador magnético (QUIMIS, Q-241), durante 40 min. A solução resultante permaneceu sob agitação por 30 min, para uma completa homogeneização dos compostos no meio aquoso.

Figura 4.1 – Desenho esquemático do arranjo experimental usado na síntese do HDL e HDL-CA (Frasco contendo a solução A; agitador magnético; bomba peristáltica; frasco contendo a solução B).

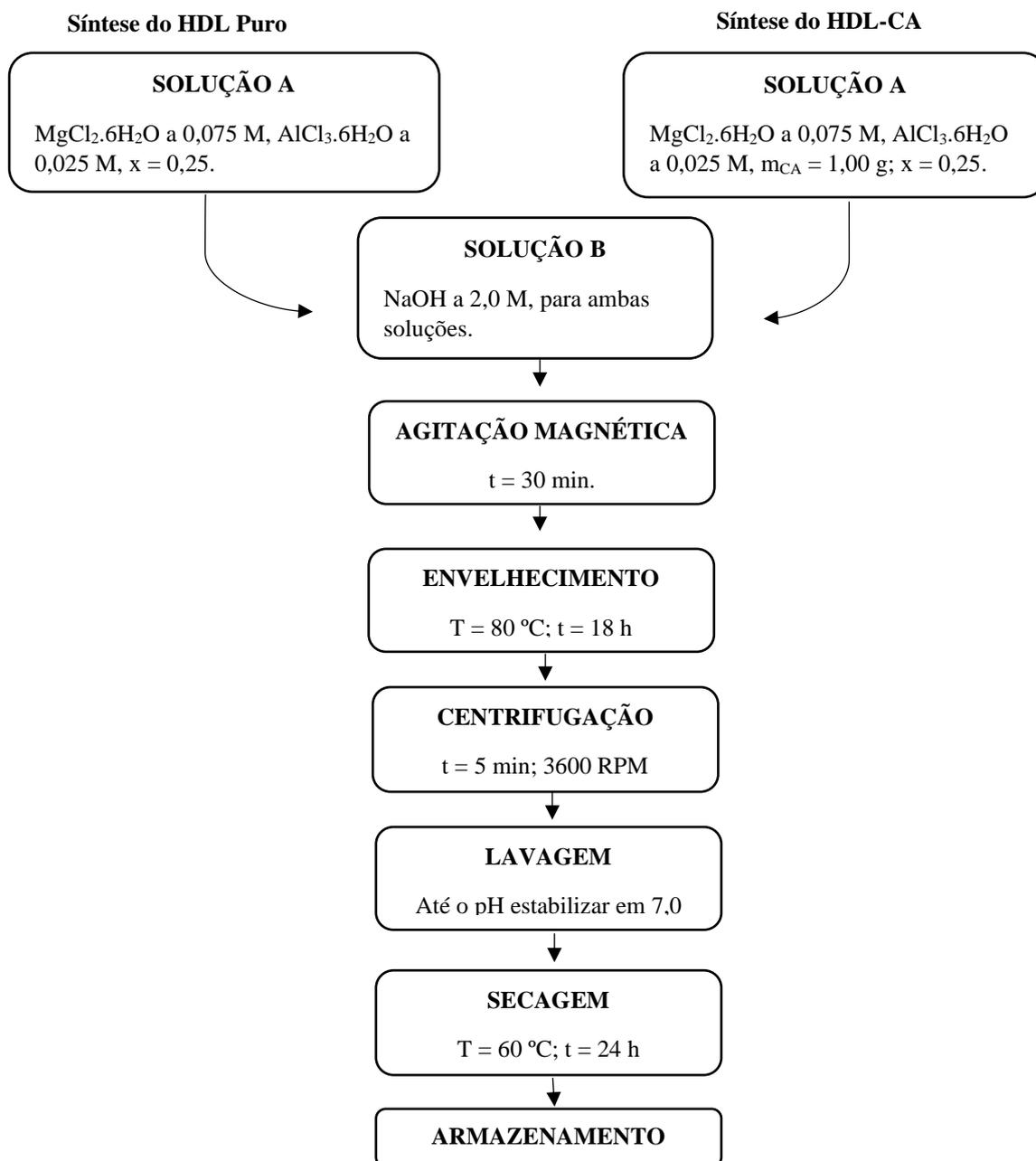


Fonte: Próprio Autor, 2022.

As suspensões resultantes de HDL ou HDL-CA foram colocadas dentro de uma autoclave de aço inoxidável com cápsula e tampa interna de teflon (250 mL), que foi colocada dentro de uma estufa (FANEM, 315 SE) de secagem a temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h. Posteriormente, o HDL ou HDL-CA foi centrifugado a 3600 RPM durante 5 min usando centrífuga (KASVI, K14-0815C). Em seguida, o material foi lavado sucessivas vezes usando água destilada até o pH da água de lavagem atingir o valor de pH 7,0. O material (HDL ou HDL-CA) pastoso foi colocado em placas de Petri para a secagem em estufa, a  $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. O HDL ou HDL-CA seco foi cominuído usando gral e pistilo, posteriormente foi peneirado (peneira de 60 MESH), apresentando diâmetro médio de partículas menor do que 250  $\mu\text{m}$ . Então, o material foi armazenado em recipiente de vidro.

A Figura 4.2 mostra o fluxograma do processo de síntese do HDL e do composto HDL-CA, e a Figura 4.3 mostra os materiais HDL-CA, CA e HDL, respectivamente, após a síntese.

Figura 4.2 – Fluxograma do processo de síntese de HDL e de HDL-CA.



Fonte: Próprio Autor, 2022.

Figura 4.3 – Adsorventes sintetizados (HDL-CA, CA e HDL, respectivamente).



Fonte: Próprio autor, 2022.

#### 4.4 Caracterizações dos adsorventes (CA, HDL e HDL-CA)

As análises de Termogravimetria e Diferencial Termogravimétrica (ATG/DTG), Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As determinações do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) e Índice de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade (IH) foram realizadas no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) e a análise de Difração de Raios X (DRX) foi feita no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

##### 4.4.1 Análise de estabilidade térmica

A investigação de decomposição térmica dos materiais sintetizados foi realizada usando um Analisador Termogravimétrico (METTLER TOLEDO, TGA/DSC1) acoplado com balança microanalítica (METTLER TOLEDO, MPR2). As amostras em pó foram transferidas com o auxílio de microespátulas metálicas para cadinhos de alumina (70  $\mu$ L) para posterior análise. Aplicou-se para cada material uma faixa de aquecimento de 25 a 900  $^{\circ}$ C, a uma razão de 10  $^{\circ}$ C/min, sob atmosfera inerte de  $N_2$ , a uma vazão de 50 mL/min.

##### 4.4.2 Análise de área superficial e de volume de poros

As amostras foram condicionadas em estufa à vácuo (FANEM 515), a  $T = 105$   $^{\circ}$ C, por 12 h, e após equilíbrio em temperatura ambiente (25  $^{\circ}$ C) foram pesados 0,5 g em balança analítica (BELL UMARK 210<sup>a</sup>) e levados ao analisador de área superficial por adsorção física – ASAP (MICROMERITRICS, ASAP 2020 PLUS), até o atingimento da pressão constante ( $\sim 3$   $\mu$ Hg), por aproximadamente 6 h, com variação de temperatura de até 150  $^{\circ}$ C. As isotermas de sorção/dessorção foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ), a 77 K. A área superficial

específica ( $S_{BET}$ ) e o volume total de poros (mesoporos e microporos) foram determinados baseados no método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### **4.4.3 Análise de varredura de superfície**

As análises de MEV e EDS foram necessárias para investigar a morfologia dos materiais e quantificar os elementos químicos presentes nas amostras da argila pura (HDL) e do compósito (HDL-CA). As micrografias foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (TERMOFISHER SCIENTIFIC, QUATTRO S) com Detector de Energia Dispersiva de Raios X (THERMO SCIENTIFIC ULTRADRY, ANAX-60P-B).

#### **4.4.4 Análise de composição química**

A análise de FRX responsável pela identificação das composições elementares pertencentes aos materiais foi realizada a partir da pesagem das amostras em balança analítica (GEHAKA, AG200). Foi adicionado aglomerante (Cera MAXXIWAX 1000) e homogeneizou-se a mistura em almofariz, por 5 minutos. Em seguida, foi prensado em uma prensa hidráulica (AMEF, AP-25T) a mistura homogeneizada com mais 3 g de aglomerante, para obtenção de uma pastilha. Depois de formada, a pastilha de amostra foi colocada em um equipamento de Fluorescência de Raios X (PANALYTICAL, AXIOS 1KW) para a análise.

#### **4.4.5 Análise de cristalinidade**

As análises por DRX para verificação do comportamento cristalino ou amorfo dos materiais foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X (PANALYTICAL, EMPYREAN) utilizando tubos de raios X cerâmico de anodo de Co ( $K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$ ), foco fino longo, filtro  $K_{\beta}$  de Fe, detector (PIXCEL3D-MEDPIX3 1x1), no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA. A Varredura utilizada foi entre  $2^{\circ}$  e  $75^{\circ}$  em  $2\theta$ , tamanho do passo  $0,026^{\circ}$  em  $2\theta$  e tempo/passo de 31 s. A fenda divergente igual a  $1/4^{\circ}$  e anti-espalhamento de  $1/2^{\circ}$ , com máscara de 10 mm.

#### **4.4.6 Análise de grupos funcionais**

Os espectros do CA, HDL e HDL-CA foram obtidos a partir da preparação de uma pastilha-amostra dos adsorventes e KBr, de proporção 0,5/100 (m/m), e colocada no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (THERMO SCIENTIFIC, NICOLET 6700). A análise foi realizada antes e após o processo de adsorção do fármaco ibuprofeno. O método utilizado de análise foi o KBr, na faixa de comprimento de onda  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , com SCAN de  $64\text{--}1024$  e com a medição dos resultados em Transmittância.

#### 4.4.7 Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

A determinação (pH<sub>PCZ</sub>) foi realizada com base na metodologia descrita por Smiciklas *et al.* (2000). Em frascos Erlenmeyers (125 mL) e 25 mL de solução de KCl (0,1 M) foram preparadas onze amostras (onze pontos). Os valores de pH das 11 amostras foram ajustados no intervalo (2,5 – 12,5) usando solução padrão de HCl (0,01 M) ou NaOH (0,01 M). Em cada solução, 15 mg de material sólido (HDL, HDL-CA ou CA) foram adicionados. Os frascos com as amostras foram colocados em uma mesa agitadora (CERTOMATO), agitação de 130 rpm, a 25 °C, por 24 h. Um pHmetro (AKSO AK90) foi utilizado para medir os valores de pH iniciais e finais das amostras. O valor do pH<sub>PCZ</sub> foi determinado a partir do gráfico ( $\Delta\text{pH}$  versus pH inicial das soluções).

#### 4.4.8 Índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade (IH)

O método (IH) foi executado conforme Reis *et al.* (2021). Em béqueres (5 mL) foram adicionados 0,5 g de cada material sólido (HDL, HDL-CA ou CA), que foram secados em estufa de secagem (FANEM) até massa constante. Os béqueres com as amostras dos sólidos foram inseridos em frascos de vidro (1,5 L), sob atmosfera de vapor saturado de solvente (água ou n-heptano), volume de solvente de 50 mL. Os frascos de vidro foram colocados em estufa de DBO a 25 °C por 24 horas. Posteriormente, os béqueres foram pesados e os valores de IH foram calculados.

#### 4.5 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados usando as seguintes condições experimentais: frascos Erlenmeyers de 125 mL e volume de solução IBU ou PAR de 50 mL. Os frascos Erlenmeyer foram fechados usando filme de PVC e colocados sob agitação em banho agitador recíproco (DUBNOFF, SL – 157), a velocidade de agitação de 120 rpm. Após o equilíbrio, alíquotas das soluções foram centrifugadas (KASVI, K14-0815C). As análises das concentrações dos adsorbatos (IBU e PAR) iniciais e de equilíbrio foram realizados em um Espectrômetro UV/VISÍVEL (BIOSPECTRO SP-220), em comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de 221 e 257 nm, para o IBU e o PAR, respectivamente. Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicatas.

A quantidade adsorvida por unidade de massa ( $q_e$ ) e a porcentagem de remoção ( $R\%$ ) de IBU e PAR foram calculados pelas Equações 4.2 e 4.3, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (4.2)$$

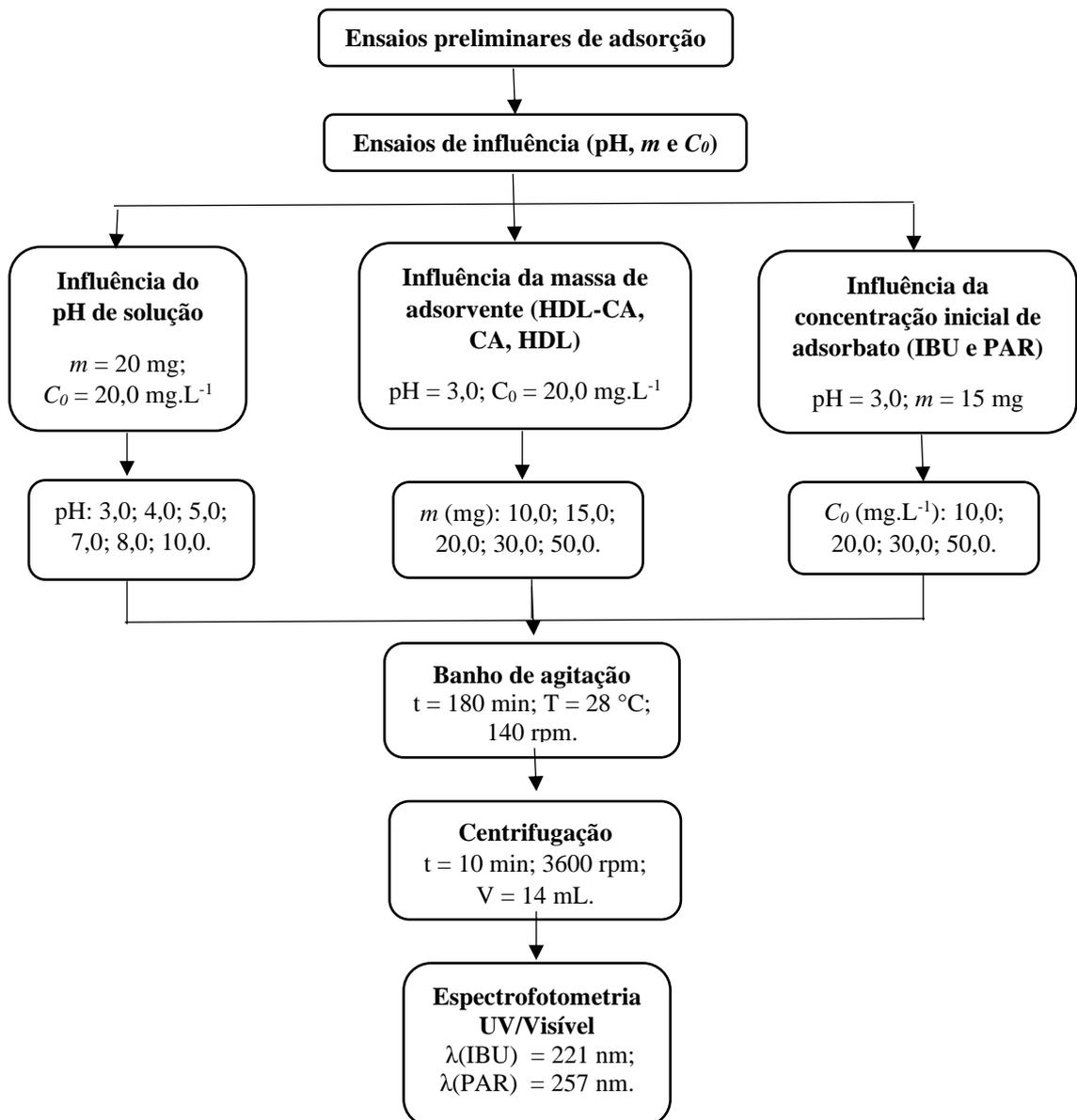
$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde,  $q_e$  é a capacidade de remoção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $R\%$  é o percentual de remoção;  $V$  é o volume da solução;  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração no equilíbrio de adsorbato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); e  $m$  é a massa de adsorvente.

#### 4.5.1 Efeito dos parâmetros ótimos: pH da solução, massa de adsorvente e concentração inicial do adsorbato

A Figura 4.4 mostra um Fluxograma referente ao estudo de adsorção em relação à capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e o percentual de remoção ( $R\%$ ) nos efeitos de pH de solução, massa de adsorvente ( $m$ ) e concentração inicial de adsorbato ( $C_0$ ). Previamente a estes ensaios, testes preliminares foram efetuados para definição das condições de operação do estudo adsorptivo e com informações da literatura (DE ANDRADE *et al.*, MAIA *et al.*, MEILI *et al.* 2018; ANTONELLI *et al.*, 2020).

Figura 4.4 – Fluxograma dos ensaios de adsorção, estudo do efeito (pH da solução,  $m$ ,  $C_0$ ) na capacidade adsorptiva ( $q_e$ ) e percentual de remoção ( $R\%$ ).



#### 4.5.1.1 Efeito do pH da solução de IBU e PAR

A investigação do pH inicial da solução de adsorbato foi realizada usando 0,20 g de cada adsorvente (HDL-CA, CA, HDL), soluções de concentração inicial ( $C_0$ ) de 20 mg.L<sup>-1</sup> de IBU ou PAR, para valores de pH de solução (3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 8,0; e 10,0), a 28 °C e tempo de contato de 180 min. Os valores de pH das soluções foram ajustados usando soluções padronizadas de HCl (0,01 M) e NaOH (0,01 M), os valores de pH foram medidos em pHmetro (AKSO AK90), devidamente calibrado. O valor ótimo no processo adsorativo para o efeito do pH foi encontrado em pH 3,0.

#### 4.5.1.2 Efeito da massa (dosagem) de adsorvente

O estudo da massa (dosagem) de adsorvente (HDL-CA, CA, HDL) foi realizado utilizando soluções de concentração inicial ( $C_0$ ) de 20 mg.L<sup>-1</sup> de IBU e PAR, em pH de solução igual a 3,0, para valores de massa de adsorvente (10; 15; 20; 30 e 50 mg), a 28 °C e tempo de contato de 180 min. O valor ótimo no processo adsorativo para o efeito da massa (dosagem) de adsorvente foi encontrado em 15 mg (0,3 mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.1.3 Efeito da concentração inicial de adsorbato

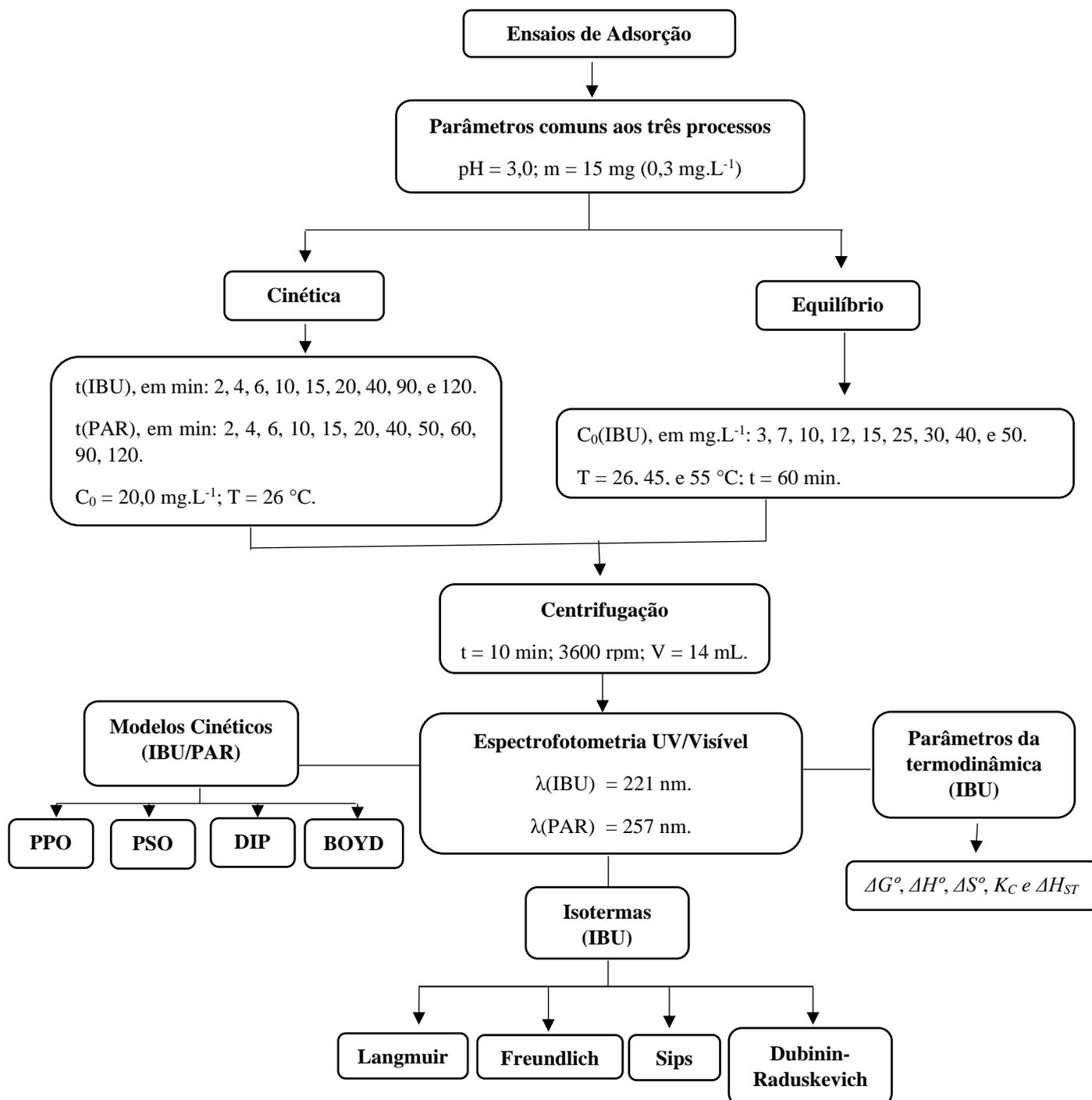
A análise da concentração inicial ( $C_0$ ) das soluções de IBU e de PAR foi realizada usando a massa de adsorvente ( $m$ ) de 15 mg (HDL-CA, CA, HDL), em pH de solução igual a 3,0 e valores de concentração inicial de adsorbato (10; 20; 30; e 50 mg.L<sup>-1</sup>), a 28 °C e tempo de contato de 180 min. O valor ótimo no processo adsorativo para o efeito da concentração de adsorbato foi encontrado em 20 mg.L<sup>-1</sup>.

### 4.5.2 Cinética, Equilíbrio e Parâmetros Termodinâmicos de adsorção

Os ensaios de adsorção para investigar a cinética, o equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram realizados no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) da Universidade Federal do Pará (UFPA). Testes preliminares foram realizados para determinação das condições do estudo cinético e de equilíbrio de adsorção. A investigação da cinética de adsorção foi realizada para todos os sistemas adsorvente-adsorbato (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU, HDL\_IBU, CA\_PAR, HDL-CA\_PAR, HDL\_PAR). O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado para os sistemas adsorvente-adsorbato (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU, HDL\_IBU). Para os sistemas (CA\_PAR, HDL-CA\_PAR, HDL\_PAR) após a verificação dos ensaios de equilíbrio de adsorção com concentração inicial de adsorbato igual a 20 mg.L<sup>-1</sup>, não houve resultados satisfatórios, por determinação analítica por espectrofotometria. Hoegberg *et al.* (2010) e Pirvu *et al.* (2022) recomendam em seus estudos referentes à adsorção de

paracetamol em carvão ativado a aplicação do método analítico por cromatografia líquida. A Figura 4.5 apresenta o Fluxograma dos ensaios.

Figura 4.5 – Fluxograma dos ensaios de adsorção (cinética, equilíbrio e parâmetros termodinâmicos).



Fonte: Próprio autor, 2023.

#### 4.5.2.1 Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção para IBU foram realizados em diferentes intervalos de tempo de contato: 2, 4, 6, 10, 15, 20, 40, 90, e 120 min. Para os ensaios do PAR os intervalos

de tempo de contato foram: 2, 4, 6, 10, 15, 20, 40, 50, 60, 90, e 120 min. A massa de adsorvente (HDL-CA, CA, HDL) utilizada foi de 15 mg, 50 mL de solução de IBU ou PAR, concentração inicial de adsorbato (IBU ou PAR) igual a 20 mg.L<sup>-1</sup>, pH da solução de 3,0 e temperatura de 28 °C. A cinética da adsorção de CA\_IBU, HDL\_IBU e HDL-CA\_IBU e CA\_PAR, HDL\_PAR e HDL-CA\_PAR foram investigados usando os modelos matemáticos conforme as Equações (3.4, 3.8, 3.10, 3.13 e 3.14). Os parâmetros dos modelos foram estimados por regressão não linear (PPO e PSO) e linear (DIP e BOYD) utilizando um *software* estatístico.

#### 4.5.2.2 Equilíbrio de adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados somente para o fármaco IBU, com valores diferentes de concentração inicial do adsorbato ( $C_0$ ): 3, 7, 10, 12, 15, 25, 30, 40, e 50 mg.L<sup>-1</sup>, temperaturas de 28, 45, 55 °C. A massa de adsorvente (HDL-CA, CA, HDL) utilizada foi de 15 mg, volume de solução de 50 mL, pH da solução (3,0). Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram usados para investigar o equilíbrio de adsorção dos sistemas: CA\_IBU, HDL\_IBU e HDL-CA\_IBU, utilizando as Equações (3.16, 3.19, 3.21 e 3.23 respectivamente). Os parâmetros das isotermas foram estimados por regressão não linear utilizando um *software* estatístico.

#### 4.5.2.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados a partir dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção nas temperaturas de (26, 45 e 55 °C). Os parâmetros, como mudança de energia padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , kJ.mol<sup>-1</sup>), mudança na entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ , kJ.mol<sup>-1</sup>) e mudança na entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ , kJ.mol<sup>-1</sup>. K) foram calculados usando a equação de van't Hoff (Eq. 3.27) e a Equação (3.28).

Os valores do coeficiente angular (inclinação) das isósteres de adsorção [ $\ln(C_e)$  (mmol.L<sup>-1</sup>) *versus* T<sup>-1</sup> (K<sup>-1</sup>)], em valores constantes de  $q_e$  (mmol.L<sup>-1</sup>) e temperaturas estudadas (26, 45 e 55 °C) foram utilizados para calcular os valores de calor isostérico ( $\Delta H_{ST}$ , kJ.mol<sup>-1</sup>). As isósteres de adsorção foram obtidas a partir da integração da equação de Clausius–Clapeyron (Eq.3.29), supondo que não há mudança de  $\Delta H_{ST}$  no intervalo de valores de temperatura e composição analisadas (LIU *et al.*, 2009).

## 4.6 Avaliação estatística

A análise estatística de ajuste matemático dos modelos cinéticos e equilíbrio de adsorção (análise não linear) foram realizadas usando um *software* estatístico das isotermas foi realizada por regressão não linear no *software Origin Pro 8.5*. As estatísticas usadas para inferir sobre o

ajuste dos modelos aos dados experimentais forma o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajus}$ ) e o qui-quadrado ( $\chi^2$ ), que foram calculados pelas Equações 4.4, 4.5, 4.6, respectivamente (RAJORIYA *et al.*, SUBRAMANIAN *et al.*, 2007).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - \overline{q_{e,calc}})^2} \quad (4.4)$$

$$R^2_{ajust} = 1 - \frac{(1-R^2)(n-1)}{n-p-1} \quad (4.5)$$

$$\chi^2 = \sum_i^n \left| \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \right| \quad (4.6)$$

Sendo,  $n$  a quantidade de pontos experimentais;  $p$  o número de parâmetros do modelo matemático ajustado;  $q_{e,exp}$  a capacidade de adsorção verificada experimentalmente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $q_{e,calc}$  o valor de capacidade de adsorção teórica predeterminada pelos modelos ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $\overline{q_{e,calc}}$  é a média dos valores de capacidade de adsorção teóricos predeterminados pelos modelos ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

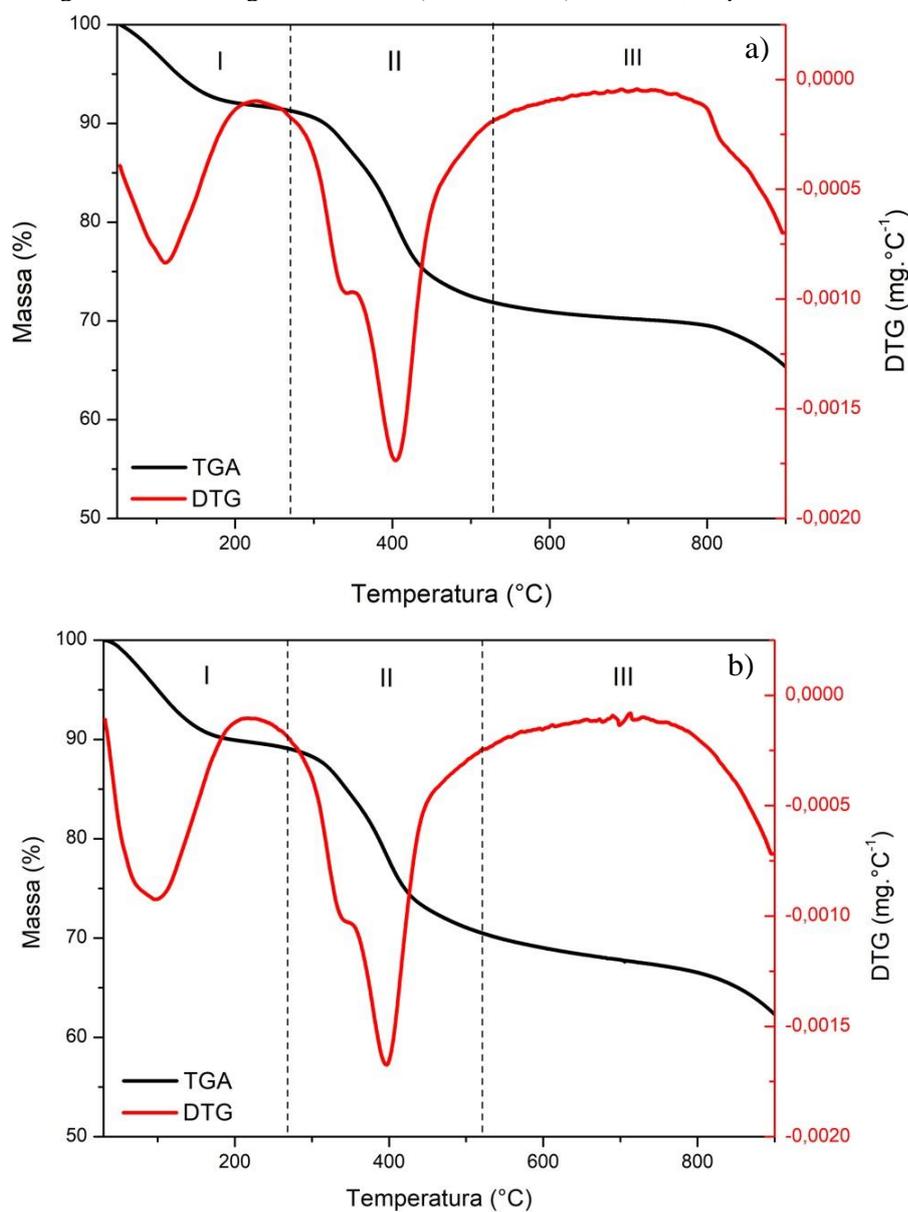
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos adsorventes

#### 5.1.1 Análise de estabilidade térmica

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise diferencial térmica (DTG) foram determinadas para avaliar o comportamento da decomposição de HDL e HDL-CA durante o processo de pirólise. Os resultados das decomposições termogravimétricas das amostras HDL e HDL-CA são mostrados na Figura 5.1 (a e b).

Figura 5.1 – Termogravimetria do a) HDL e do b) HDL-CA, respectivamente.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Nota-se um comportamento similar entre os perfis das curvas de TGA e DTG das amostras (HDL e HDL-CA). As curvas de TGA e a análise de estabilidade térmica das amostras

(HDL e HDL-CA) apresentam características similares às encontradas em trabalhos citados na literatura para HDL e compósito de HDL-CA, nas quais três regiões podem ser observadas (MEILI *et al.*; SILVA, 2019). As faixas de temperatura das três regiões do HDL são I – 30 a 270 °C, II – 270 a 530 °C e III – 530 a 900 °C. No HDL-CA, as faixas são I – 50 a 270 °C, II – 270 a 520 °C e III – 520 a 900 °C. A região I, nos gráficos de TGA dos sólidos (HDL e HDL-CA), se caracteriza até 100 °C pela evaporação de água de superfície e maior do que 100 °C até 270 °C pela perda de moléculas de água adsorvidas das camadas interlamelares das hidrotalcitas, com valores de perda de massa de 9% para HDL e 11% para HDL-CA. A região II, tem perda de massa de 20% referente à reação de desidroxilação, além disso, há a liberação de íons cloretos da região interlamelar do HDL e HDL-CA, ou seja, nesta etapa ocorre a perda da estrutura lamelar dos materiais (SANTOS *et al.*, 2020). Acima de 500 °C para a região III, de ambos os materiais (HDL e HDL-CA), após o colapso de suas estruturas (região II) ocorre a formação de óxidos metálicos (MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), apresentando uma perda percentual de massa total de 37% (MKADDEM *et al.*, 2022).

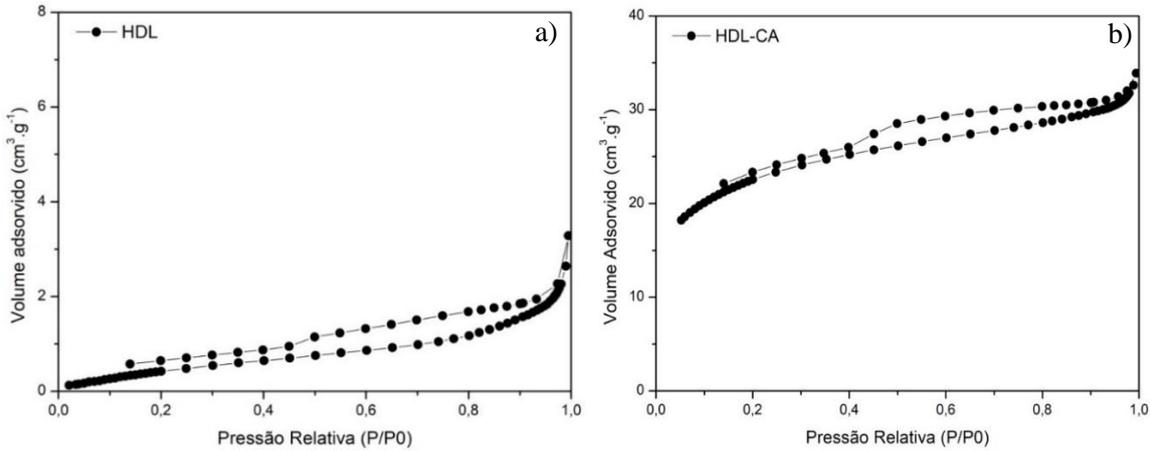
Nas curvas de DTG (HDL e HDL-CA), os picos endotérmicos, em torno de 100 °C (região I) representam a perda de água de superfície presente nos materiais. Nota-se que o pico endotérmico, dessa região é mais estrito no HDL do que no HDL-CA. Na amostra de HDL puro o pico endotérmico (região II) tem maior intensidade com relação à amostra de HDL-CA, perfil característico de argilas sintéticas puras (HDL puro), conforme citado na literatura consultada (MOSTAFA *et al.*, 2014; ESHAQ *et al.*, 2015; ABDERRAZEK *et al.*, 2017). Na temperatura de 400 °C são os picos endotérmicos, característicos da liberação dos grupos OH<sup>-</sup> das estruturas de HDL.

### 5.1.2 Análise de área superficial e de volume de poros

Os resultados das análises de adsorção-dessorção por gás N<sub>2</sub> para a determinação da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e do volume total de poros do HDL e do HDL-CA é mostrada na Figura 5.2 e na Tabela 5.1.

A  $S_{BET}$  do HDL-CA de 79,9781 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> foi cerca de 38 vezes maior que a do HDL de 2,1179 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. É possível inferir que ambos os materiais não possuem regiões significativas de microporos. O HDL-CA apresenta regiões de mesoporos enquanto no HDL observa-se a predominância de macroporos ou poros transicionais e ou/ mesoporos.

Figura 5.2 – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> em a) HDL e em b) HDL-CA, respectivamente.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Tabela 5.1: Análise da área superficial ( $S$ ), volume total ( $V_{TOTAL}$ ) e tamanho de poros para a adsorção de N<sub>2</sub> nos materiais HDL e HDL-CA, respectivamente.

| Amostras | $S_{BET}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | $V_{TOTAL}$<br>( $cm^3.g^{-1}$ ) | Tamanho de<br>poros (nm) |
|----------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| HDL      | 2,1179                        | 0,000193                         | 0,3644                   |
| HDL-CA   | 79,9781                       | 0,028187                         | 1,4097                   |

Fonte: Próprio autor, 2023.

O comportamento da adsorção de N<sub>2</sub> no HDL e HDL-CA mostra que esses materiais têm curvas do tipo IV, segundo a classificação IUPAC, típicas de materiais mesoporosos, com um circuito fechado de histerese do tipo H3 em altos valores de pressão relativa. O *loop* de histerese pode ser atribuído às diferentes vias de condensação e evaporação entre os processos de adsorção e dessorção dos materiais sólidos durante a realização da determinação. As curvas das amostras de HDL e HDL-CA (Figura 5.2) mostram um patamar em baixos valores de  $P/P_0$  (até 0,1) e um ramo de histerese (a partir de 0,1) até a região de alta pressão relativa com declividade não acentuada e de baixo volume total de poros para o HDL ( $0,000193 \text{ cm}^3.g^{-1}$ ) quando comparado ao HDL-CA ( $0,028187 \text{ cm}^3.g^{-1}$ ). Desta forma, infere-se que o HDL apresentou baixa porosidade e que em ambos (HDL e HDL-CA) há poros estreitos, porém, com divergências na profundidade destes poros, tendo o HDL poros estreitos e rasos e o HDL-CA poros estreitos e profundos (HILDEBRANDO *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015). Li *et al.* (2018), em seu estudo da síntese de HDL(Mg-Al-Cl) por coprecipitação para remoção de contaminantes aniônicos obteve  $S_{BET} = 34,5 \text{ m}^2.g^{-1}$ , enquanto o compósito de HDL-CA(Mg-Al-Cl-CA), sintetizado via coprecipitação, de Santos *et al.* (2020), apresentou um valor de  $S_{BET} = 168,02 \text{ m}^2.g^{-1}$ .

### 5.1.3 Análise de varredura de superfície

Nas micrografias das amostras HDL e de HDL-CA (Figura 5.3) partículas lamelares aglomeradas, hexagonais e heterogêneas características das hidrotalcitas, com empilhamentos ao longo de suas superfícies e com a presença de mesoporos variados são observadas (BAKR *et al.*, 2015; MAHJOUBI *et al.*, 2017; KARTHIKEYAN e MEENAKSHI, 2020). Observa-se que há uma maior abertura de poros na amostra do compósito (HDL-CA) do que na amostra da argila bruta (HDL), que pode ser explicada pela presença do CA na composição do compósito (HDL-CA). Os resultados de determinação de área superficial específica mostraram que o valor de  $S_{BET}$  de HDL-CA foi maior do que o valor da  $S_{BET}$  do HDL, indicando que a presença de CA no compósito contribuiu com o aumento da  $S_{BET}$  e volume de poros do HDL-CA.

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram os percentuais de composição elementar obtidos pela análise de EDS para o HDL e o HDL-CA, respectivamente.

Tabela 5.2 – EDS da amostra de HDL.

| Elemento Químico       | O     | Mg    | Cl    | Al   | Na   | C    |
|------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Composição (% Atômico) | 53,47 | 20,90 | 11,16 | 6,92 | 4,98 | 2,57 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

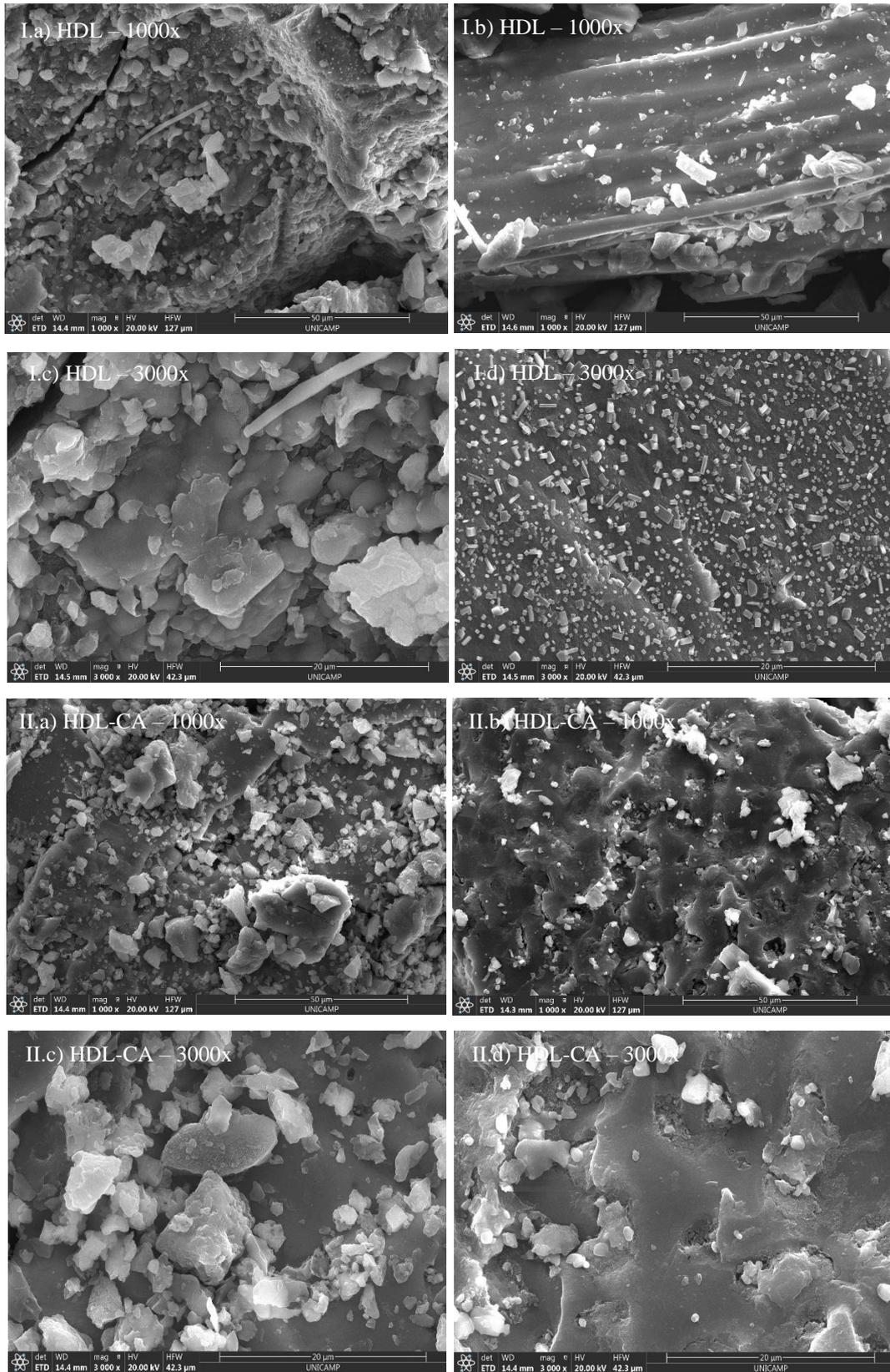
Tabela 5.3 – EDS da amostra de HDL-CA.

| Elemento Químico       | O     | C     | Cl    | Na    | Mg   | Al   | P    | K    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Composição (% Atômico) | 31,05 | 24,45 | 18,53 | 17,09 | 6,68 | 2,15 | 0,04 | 0,01 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirma que a razão catiônica entre os íons metálicos Mg:Al é igual a 3,0, após a verificação dos resultados dos valores percentuais atômicos encontrados na argila sintética e no compósito. O valor de  $x$  (razão entre  $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ ) da fórmula geral molecular de hidrotalcitas (Equação 3.27), a partir dos resultados de EDS foram: HDL de 0,25 e HDL-CA de 0,24. Os valores teóricos de ( $x$ ) foram de HDL (0,25) e HDL-CA (0,25). Portanto, os valores experimentais e teóricos estão em concordância, considerando os materiais sintetizados.

Figura 5.3 – Micrografias dos materiais HDL (I.a e I.b com ampliações de 1000x; I.c e I.d com ampliações de 3000x) e HDL-CA (II.a e II.b com ampliações de 1000x; II.c e II.d com ampliações de 3000x).



Fonte: Próprio autor, 2023.

### 5.1.4 Análise de composição química

Os materiais sintetizados HDL e HDL-CA apresentaram os percentuais de composição elementar aproximados esperados podendo serem observados nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente, com os íons magnésio e alumínio localizados na região catiônica e o cloreto intercalado nas lamelas aniônicas. O resultado da análise de FRX mostra que o percentual mássico do magnésio é aproximadamente três vezes maior que o do alumínio, para o HDL e HDL-CA, respectivamente, com 15,35% e 14,31% para Mg e 5,59% e 5,57% para Al, o que confirma a relação proporcional utilizada na síntese (3:1). Os percentuais mássicos de alguns elementos químicos presentes no HDL e no HDL-CA são mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente.

Tabela 5.4 – Análise elementar do HDL por FRX.

| Elemento Químico | Na    | Mg    | Al   | Si   | S    | Cl    | Ca   | Cu   |
|------------------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| %Mássico         | 14,06 | 15,35 | 5,59 | 0,02 | 0,01 | 36,78 | 0,04 | 0,01 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Tabela 5.5 – Análise elementar do HDL-CA por FRX.

| Elemento Químico | Na    | Mg    | Al   | Si   | P    | S    | Cl    | K    | Ca   | Fe   |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| %Mássico         | 10,09 | 14,31 | 5,57 | 0,02 | 0,28 | 0,03 | 31,61 | 0,02 | 0,09 | 0,02 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

### 5.1.5 Análise de cristalinidade

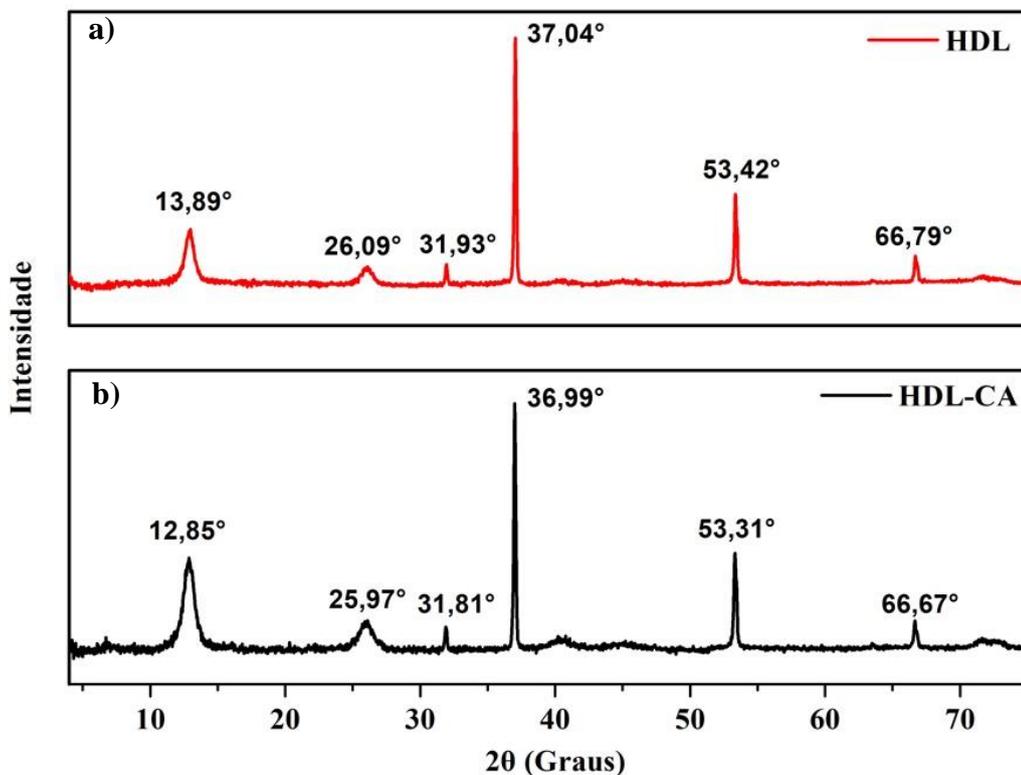
A Figura 5.4 mostra os difratogramas do HDL e do HDL-CA com suas respectivas fases cristalinas. O método de síntese por coprecipitação resultou em materiais com indicadores de cristalinidade, picos estreitos e alongados, para ambos, porém de maior intensidade para o  $d_{b(003)} = 4,02 \text{ \AA}$  (HDL-CA) do que  $d_{b(003)} = 3,72 \text{ \AA}$  (HDL) (Tabela 5.6). O espectro cristalográfico encontrado neste estudo é similar ao indexado de padrão do HDL(Mg/Al) ICDD n° 00-019-0748 para minerais argilosos com estrutura heterogênea em camadas. Os picos correspondentes para os materiais HDL e HDL-CA, respectivamente, em  $13,09^\circ$  e  $12,85^\circ$  ( $2\theta$ ) são relativos aos espaços basais destes adsorventes e característicos dos hidróxidos duplos lamelares. A intercalação de íons  $\text{Cl}^-$  na região interlamelar de ambos os materiais é notada pelos deslocamentos destes picos para valores baixos do espectro ( $2\theta$ ), confirmando-se que houve aumento do espaço basal das estruturas dos materiais (DOMINGUINI et al., 2015; LI et al., 2018).

As reflexões largas e assimétricas ( $26,09^\circ$  e  $25,07^\circ$ ) nos materiais (HDL e HDL-CA, respectivamente) podem indicar as falhas durante a precipitação, a partir das inserções

randômicas de íons cloreto e moléculas de água na região interlamelar dos materiais (VIEIRA, 2009). Nestas reflexões também podem ser encontradas impurezas como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  (MEILI *et al.*, 2019), que segundo Chagas *et al.* (2012) podem comprometer o padrão de difração de raios X, a partir do alargamento dos picos correlacionados à estrutura lamelar. Os demais picos de baixa intensidade ( $31,93^\circ$  e  $66,79^\circ$ , para o HDL;  $31,81^\circ$  e  $66,67^\circ$ , para o HDL-CA) podem ser atribuídos às impurezas de NaCl produzidas durante a sintetização do HDL e do HDL-CA (SILVA NETO, 2020).

As condições de temperatura de envelhecimento, método de síntese, tempo de residência e pH da suspensão do HDL e HDL-CA influenciam diretamente na composição dos materiais. O método de coprecipitação utilizado neste trabalho é considerado simples e de baixo custo, porém, pode resultar em materiais com superfícies heterogêneas, com diferentes dimensões entre as partículas, fases distintas e precipitação incompleta (ZHAO *et al.*, 2018; GAMA, 2021). Nota-se que a presença do carvão ativado no HDL altera minimamente a sua estrutura, de acordo com os difratogramas da Figura 5.4 (a) e b)), ocorrendo mudanças mais significativas nas intensidades dos picos.

Figura 5.4 – Espectro do DRX das amostras de HDL e HDL-CA.



Fonte: Próprio autor, 2023.

A Tabela 5.6 mostra os valores dos ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) e as distâncias basais ( $d_b$ ) dos picos em destaque nos difratogramas apresentados (Figura 5.4) para os materiais HDL e HDL-CA.

Tabela 5.6 – Ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) e distâncias basais ( $d_b$ ) dos materiais (HDL e HDL-CA).

| HDL           |           | HDL-CA        |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| $2\theta$ (°) | $d_b$ (Å) | $2\theta$ (°) | $d_b$ (Å) |
| 13,89         | 3,73      | 12,85         | 4,02      |
| 37,04         | 1,48      | 36,99         | 1,49      |
| 53,42         | 1,11      | 53,31         | 1,11      |

Fonte: Próprio autor, 2023.

A Tabela 5.7 mostra comparações dos valores dos ângulos de Bragg ( $2\theta$ ), para o HDL e o HDL-CA, com os íons metálicos (Mg/Al), sendo obtidos valores próximos aos relatados na literatura.

Tabela 5.7 – Comparação entre os ângulos de Bragg ( $2\theta$ ).

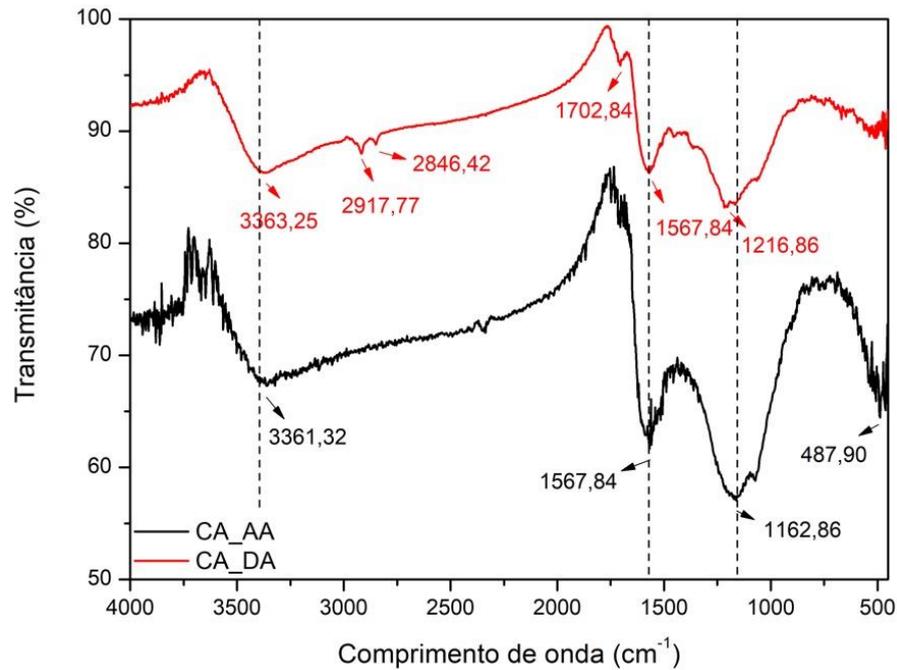
|                | 2 $\theta$   |              |              | Referências           |
|----------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
|                | (003)        | (015)        | (110)        |                       |
| HDL(Mg/Al)     | 10-15        | 25-30        | 55-60        | Hibino et al (1995)   |
|                | 10,5         | -            | 58,6         | Sui et al (2012)      |
|                | 10-12        | 36-40        | 58-61        | Li et al (2018)       |
|                | 10-13        | 30-35        | 60-63        | Meili et al (2019)    |
|                | 11,2         | 34,66        | 60,81        | Santos et al (2020)   |
|                | <b>13,89</b> | <b>37,04</b> | <b>53,42</b> | <b>Neste trabalho</b> |
| HDL-CA (Mg/Al) | 10,98        | 35-40        | 41-56        | Mahjoubi et al (2017) |
|                | 11,3         | 30-35        | 58-62        | Meili et al (2019)    |
|                | 11,04        | 34,62        | 60,64        | Santos et al (2020)   |
|                | 11           | 35-37,5      | -            | Dweiri et al (2022)   |
|                | <b>12,85</b> | <b>36,99</b> | <b>53,31</b> | <b>Neste trabalho</b> |

Fonte: Próprio autor, 2023.

### 5.1.6 Análise de grupos funcionais

As análises de FT-IR foram realizadas para auxiliar na identificação dos grupos funcionais de superfície dos materiais CA, HDL e HDL-CA, respectivamente. Na Figura 5.5 são mostrados os espectros de CA, antes (AA) e após (DA) a adsorção de IBU e na Figura 5.6 (a e b) os espectros (antes e após adsorção) das amostras HDL e HDL-CA, respectivamente. Nas Tabelas 5.8 e 5.9 são mostrados resumos das bandas características observadas a partir dos espectros de CA e para o HDL e HDL-CA, respectivamente.

Figura 5.5 – Espectro do FT-IR do CA.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Na Figura 5.5, nos espectros de CA antes da adsorção (CA\_AA) são observadas as presenças de três bandas com picos máximos em 3361,32, 1567,84 e 1162,86  $\text{cm}^{-1}$  e após a adsorção (CA\_DA) os valores são 3363,25, 1567,84 e 1216,86  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda 3361,32  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_AA) e 3363,25  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_DA), respectivamente, estão relacionadas às vibrações de alongamento O-H das moléculas de água adsorvidas na superfície do CA e aos grupos fenólicos ou lactônicos (SOUZA, 2017). A banda 1567,84  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_AA e CA\_DA), indica a presença de ácido carboxílico na superfície do CA, sendo a faixa entre as bandas 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  referente aos anéis aromáticos com a presença de grupos C=C (MACÍAS-GARCÍA *et al.*, 2019). A banda, 1162,86  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_AA) e 1216,86  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_DA), caracteriza a presença do estiramento de C-O de grupos álcoois e fenóis (GUEDIDI *et al.* 2017). Abaixo do valor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  (CA\_AA e CA\_DA) são observadas a flexão C-H de compostos aromáticos (REIS *et al.* 2016).

Os espectros das amostras HDL e HDL-CA, antes da adsorção (HDL\_AA e HDL-CA\_AA) e depois da adsorção (HDL\_AA e HDL-CA\_DA) (Figura 5.6, a e b), mostram a faixa entre 3250-3750  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações de alongamento O-H e vibrações de alongamento e flexão H-O-H dos grupos hidroxila resultantes da água adsorvida e/ou presentes nas regiões interlamelares destes adsorventes por meio de ligações de hidrogênio (SANTOS; CORRÊA, 2011; MEILI *et al.*, 2019).

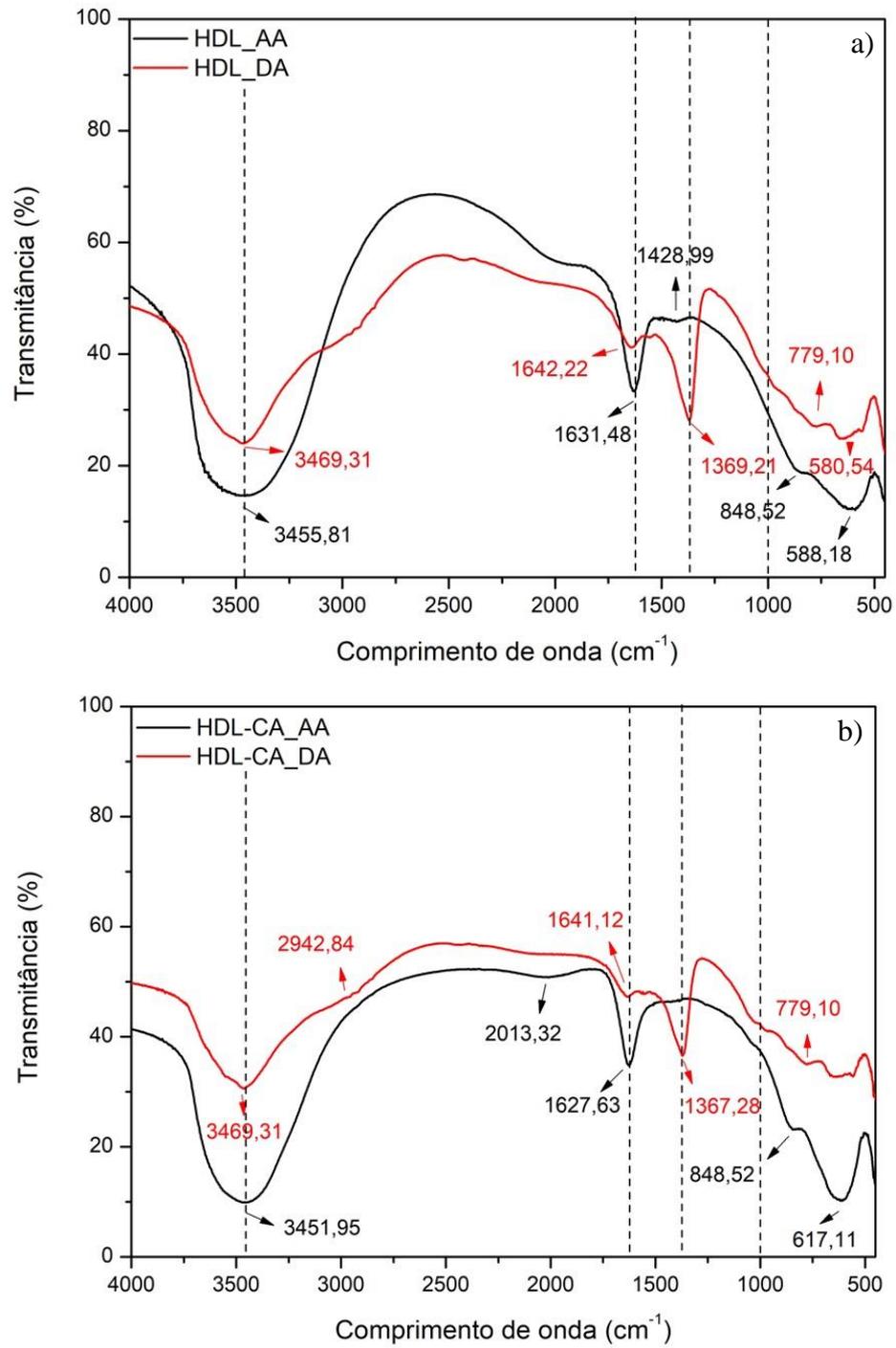
Tabela 5.8 – Grupos funcionais do espectro de FT-IR para o CA.

| Intervalo de bandas do espectro (cm <sup>-1</sup> ) | Bandas específicas identificadas (cm <sup>-1</sup> ) |         | Grupos funcionais                                |
|---|--|---------|--|
|   | AA   | DA      |  |
| 3300-3500   | 3361,32  | 3363,25 | Alongamento O-H (grupos fenólicos ou lactônicos) |
| 1500-1600   | 1567,84  | 1567,84 | Alongamento C=C (anéis aromáticos)               |
| 1100-1250   | 1162,86  | 1216,86 | Estiramento de C-O (grupos álcoois e fenóis)     |
| 450-600   | 487,90   | 485,22  | Flexão C-H (compostos aromáticos)                |

Fonte: Reis *et al.* (2016); Guedidi *et al.*, Souza (2017); Macías-García *et al.* (2019), adaptado.

Os pontos localizados nas bandas mais estreitas em 1631,48 e 1627,63 cm<sup>-1</sup> para o HDL (AA) e o HDL-CA (AA), respectivamente, e em 1369,21 e 1367,28 cm<sup>-1</sup> para os referidos, após a adsorção (DA), correspondem ao modo de vibração de estiramento assimétrico dos íons cloretos de intercalação, enquanto os picos abaixo da banda de 1000 cm<sup>-1</sup>, em 848,52 e 588,18 cm<sup>-1</sup> (HDL\_AA), 848,52 e 617,11 cm<sup>-1</sup> (HDL-CA\_AA), 779,10 e 580,74 cm<sup>-1</sup> (HDL\_DA) e em 779, 10 cm<sup>-1</sup> (HDL-CA\_DA), podem ser atribuídos às vibrações de rede Mg-O e Al-O (MKADDEM *et al.*, 2022).

Figura 5.6 – Espectro do FT-IR para a) HDL e b) HDL-CA, respectivamente.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Tabela 5.9 – Grupos funcionais do espectro de FT-IR para o HDL e HDL-CA, respectivamente.

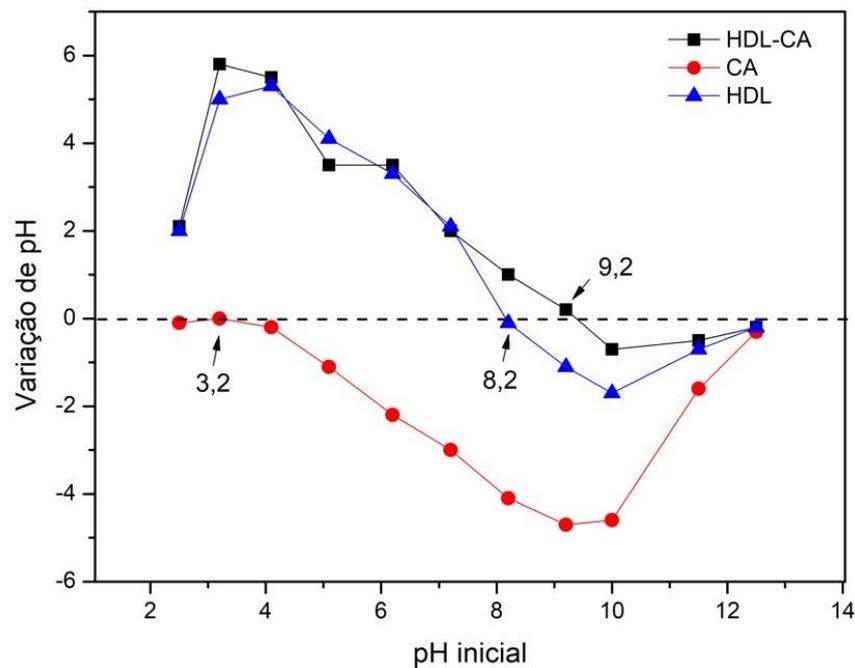
| Intervalo de bandas do espectro (cm <sup>-1</sup> ) | Bandas específicas identificadas (cm <sup>-1</sup> ) |                   | Grupos funcionais                            |
|---|--|-------------------|--|
|   | AA   | DA                |  |
| 1950-3650   | 3455,81 e 3451,95                                    | 3469,31           | Alongamento O-H e alongamento e flexão H-O-H |
| 1300-1600   | 1631,48 e 1627,63                                    | 1642,42 e 1641,12 | Estiramento assimétrico de Cl <sup>-</sup>   |
| Abaixo de 1000                                      | 848,52; 617,11 e 588,18                              | 779,10 e 580,54   | Vibrações de rede Mg-O e Al-O                |

Fonte: Santos; Corrêa (2011); Meili *et al.* (2019); Mkaddem *et al.* (2022), adaptado.

### 5.1.7 Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

A Figura 5.7 mostra o gráfico com os resultados de pH<sub>PCZ</sub> obtidos para o HDL-CA, CA e HDL.

Figura 5.7 – Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>) do HDL-CA, CA e HDL.



Fonte: Próprio autor, 2023.

O CA (pH<sub>PCZ</sub> = 3,2) tem caráter ácido. Conforme os resultados obtidos por Souza (2019) (Tabela 4.2), atribuído à concentração de grupos ácidos totais (GAT) na superfície do CA (3,87 mEq.g<sup>-1</sup>), como grupos carboxílicos (1,31 mEq.g<sup>-1</sup>), fenólicos (1,86 mEq.g<sup>-1</sup>) e lactonas (0,70 mEq.g<sup>-1</sup>), quando comparado com a concentração de grupos básicos totais (GBT) de 0,11

mEq.g<sup>-1</sup>. Desta forma, quando ocorre o contato entre um adsorvente e uma solução líquida com  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  do sólido, a superfície se mantém com cargas positivas e adsorbatos, assim, a adsorção de adsorbato aniônico é favorecida pelo balanceamento de cargas. Entretanto, se o  $\text{pH}$  da solução  $> \text{pH}_{\text{PCZ}}$  do sólido, a superfície será carregada com cargas negativas, favorecendo a adsorção de adsorbatos com cargas positivas. Esta interação entre adsorvente-adsorbato ocorre devido à atração e repulsão eletrostática (TEIXEIRA *et al.*, GÜNDÜZ; BAYRAK, 2017).

O HDL ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,2$ ) e o HDL-CA ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 9,2$ ) apresentaram caráter básico. Observa-se na Figura 5.7 a presença de cargas positivas na superfície do HDL na faixa de  $\text{pH}$  (3,0 – 8,1) e cargas negativas no intervalo de  $\text{pH}$  de solução (8,3 – 12,5). O compósito (HDL-CA) apresenta predominância de cargas positivas de superfície em  $\text{pH}$  de solução (3,0 – 9,1) e de cargas negativas, em  $\text{pH}$  de solução (9,3 – 12,5). De forma geral, a adsorção de espécies aniônicas é favorecida em meios ácidos e as espécies catiônicas em meios alcalinos. Silva e Pereira (2020) encontraram valor de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 9,3$ ) para HDL(Mg-Al), próximo ao encontrado neste estudo.

### 5.1.8 Índice de Hidrofobicidade e Hidrofilicidade

Os resultados encontrados dos índices de hidrofobicidade/hidrofilicidade (IH) foram iguais a 0,93, 0,44, e 0,35 para CA, HDL e HDL-CA, respectivamente. Weitkamp (1993), propôs um modelo que quantifica a hidrofobicidade de um material a partir da razão de adsorção entre hidrocarboneto/água, ou seja, quanto mais próximo o valor de IH for de 1,0, o material é considerado hidrofóbico, ou mais próximo o valor de IH for de 0, será hidrofílico. Portanto, o CA apresenta teoricamente um caráter hidrofóbico, enquanto HDL e HDL-CA caráter hidrofílico. As argilas sintéticas (HDLs) apresentam flexibilidade em relação ao caráter hidrofílico por meio de possíveis ajustes da capacidade de troca iônica em processos de adsorção (NG; MINTOVA, 2008).

## 5.2 Ensaios de adsorção

### 5.2.1 Efeito do $\text{pH}$ de solução

O  $\text{pH}$  inicial da solução, no processo de adsorção pode influenciar a distribuição de cargas elétricas na superfície do adsorvente e a ionização das moléculas do adsorbato presentes na solução (GEORGIN *et al.*, 2022; DUARTE *et al.*, 2023). A Tabela 5.10 e Figura 5.8 mostram os resultados do estudo de efeito de  $\text{pH}$  da solução de adsorbato a partir da adsorção de IBU e PAR por CA, HDL e HDL-CA.

As espécies químicas dos adsorbatos IBU e PAR em solução podem permanecer em suas formas moleculares (neutras) ou serem convertidas em formas ionizadas (aniônicas) dependendo do pH da solução e dos valores das constantes de dissociação ácida, desses fármacos, que são IBU (pKa 4,9) e PAR (pKa 9,38), mostradas no item 4.0 (Tabela 4.1) e Figura 5.9. Adicionalmente, o fenômeno da hidrofobicidade/hidrofilicidade de substâncias químicas também pode afetar a adsorção dos adsorbatos, pois substâncias hidrofóbicas são menos afetadas, porquê têm maior afinidade pelo adsorvente do que pelas moléculas de água. Por outro lado, as substâncias hidrofílicas têm maior afinidade pelas moléculas de água e podem apresentar menor afinidade pela superfície do adsorvente. Substâncias químicas podem ser classificadas por sua hidrofobicidade como: baixo ( $\text{Log } K_{ow} < 2$ ), moderado ( $2 < \text{Log } K_{ow} < 3,5$ ) e alto ( $\text{Log } K_{ow} > 3,5$ ) (NAM *et al.*, 2014). Neste estudo, IBU ( $\text{Log } K_{ow}$  de 3,97) é classificado como hidrofóbico e PAR ( $\text{Log } K_{ow}$  de 0,46), como sendo hidrofílico.

As superfícies dos adsorventes também são afetadas pelo pH da solução, com relação aos valores de pH de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Em valores de pH solução  $> pH_{PCZ}$  (adsorvente), as cargas de superfície são positivas e em valores do pH solução  $< pH_{PCZ}$  (adsorvente), as superfícies são negativas. O fenômeno da hidrofobicidade/hidrofilicidade, em sistemas aquosos (a molécula da água é polar e tem afinidade por adsorventes hidrofílicos) também afeta o desempenho dos adsorventes, cujos adsorventes hidrofóbicos (menor afinidade por água) ou hidrofílicos (maior afinidade por moléculas de água) podem ter menor ou maior afinidade pelos adsorbatos. Segundo Nam *et al.* (2014), que investigaram a adsorção de nove adsorbatos (hidrofóbicos e hidrofílicos) sobre CA, fatores como dosagem do adsorvente, adsorção competitiva e temperatura podem afetar a adsorção sobre a superfície hidrofóbica.

Nas condições experimentais dos ensaios, neste estudo, a partir dos resultados e considerando os valores de capacidade de adsorção ( $q_e$ ) dos processos adsorptivos de IBU, em valores de pH da solução constantes, a ordem de grandeza da adsorção foi: (CA\_IBU  $>$  HDL-CA\_IBU  $>$  HDL\_CA). Nos processos adsorptivos de PAR, a ordem de grandeza da adsorção foi: (CA\_PAR  $>$  HDL-CA\_PAR  $>$  HDL\_PAR). Comparando os processos adsorptivos de IBU e PAR, tem-se: [(CA\_PAR  $>$  CA\_IBU), (HDL-CA\_IBU  $>$  HDL-CA\_PAR) e (HDL\_PAR  $>$  HDL\_PAR)].

Com a diminuição dos valores de pH, observa-se uma tendência de aumento de remoção de IBU e PAR do meio aquoso por CA e HDL-CA (Figura 5.8 e 5.10), que pode estar relacionado ao fato do CA (com características hidrofóbicas), preferencialmente adsorver as espécies moleculares (neutras) de IBU (pKa 4,9) e PAR (pKa 9,38), que em valores de pH da

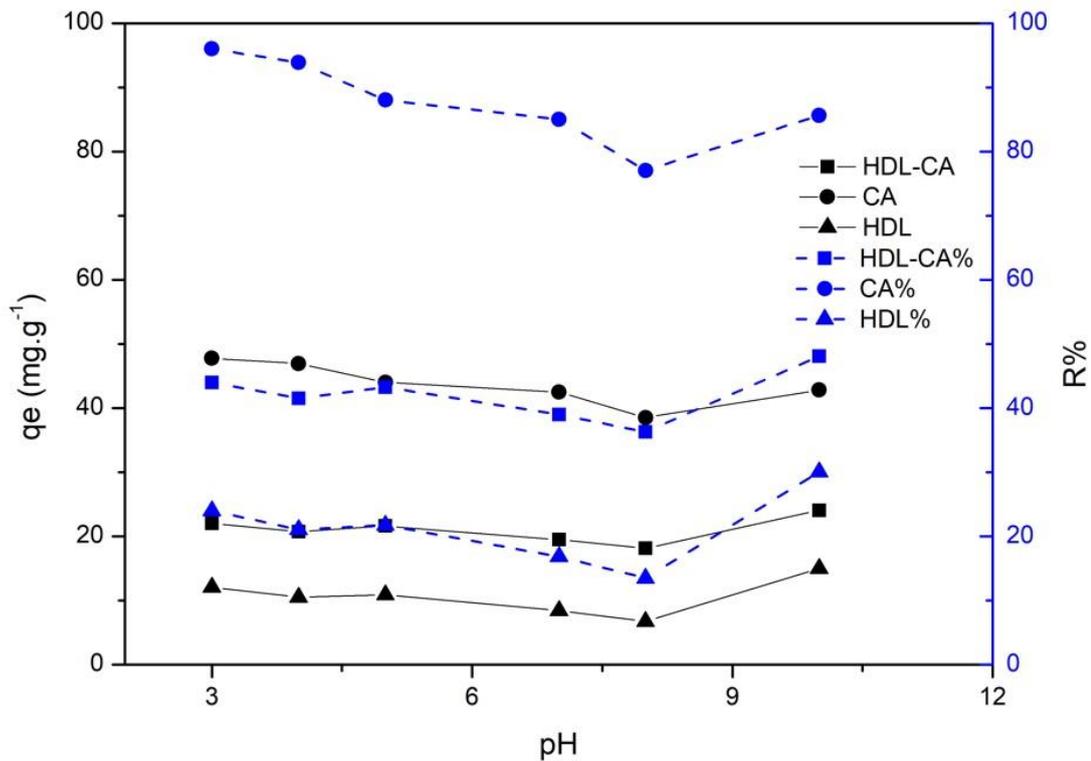
solução (4,0) ou menores, estas são as espécies em maior concentração na solução (Figura 5.8 e 10). A partir destes ensaios, não é possível observar a influência significativa de hidrofobicidade/hidrofilicidade de IBU (hidrofóbico) e PAR (hidrofílico). Provavelmente, os valores de adsorção mais elevados de IBU e PAR por CA foi devido às propriedades texturais do CA, que tem elevada área superficial e alto volume de microporos. Tais características do adsorvente cria um campo de força elevado e eficiente para adsorção. Neste caso, capaz de adsorver tanto as moléculas hidrofóbicas de IBU como moléculas hidrofílicas de PAR.

Tabela 5.10 – Influência do pH inicial de solução ( $m = 0,020$  g,  $C_0 = 20$  mg.L<sup>-1</sup>,  $T = 26$  °C,  $t = 3$  h).

| <b>IBU</b>    |              |         |              |         |              |         |
|---------------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| Valores de pH | CA           |         | HDL-CA       |         | HDL          |         |
|               | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) |
| 3,0           | 47,76        | 96      | 22,04        | 44      | 12,07        | 24      |
| 4,0           | 46,94        | 94      | 20,76        | 42      | 10,89        | 22      |
| 5,0           | 44,02        | 88      | 21,63        | 43      | 10,54        | 21      |
| 7,0           | 42,51        | 85      | 19,49        | 39      | 8,42         | 17      |
| 8,0           | 38,53        | 77      | 18,15        | 36      | 6,76         | 14      |
| 10,0          | 42,82        | 86      | 24,05        | 48      | 15,03        | 30      |
| <b>PAR</b>    |              |         |              |         |              |         |
| Valores de pH | CA           |         | HDL-CA       |         | HDL          |         |
|               | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) | $q_e$ (mg/g) | $R$ (%) |
| 3,0           | 53,57        | 85      | 16,27        | 25      | 12,19        | 20      |
| 4,0           | 52,58        | 84      | 14,92        | 24      | 11,44        | 18      |
| 5,0           | 52,17        | 83      | 13,93        | 22      | 10,18        | 16      |
| 7,0           | 51,39        | 82      | 11,88        | 19      | 8,71         | 14      |
| 8,0           | 51,17        | 82      | 12,01        | 29      | 8,58         | 14      |
| 10,0          | 49,17        | 79      | 12,51        | 20      | 7,55         | 12      |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.8 – Resultados da adsorção a partir da variação da pH para IBU ( $m = 0,020$  g,  $C_0 = 20$  mg.L<sup>-1</sup>,  $T = 26$  °C,  $t = 3$  h).



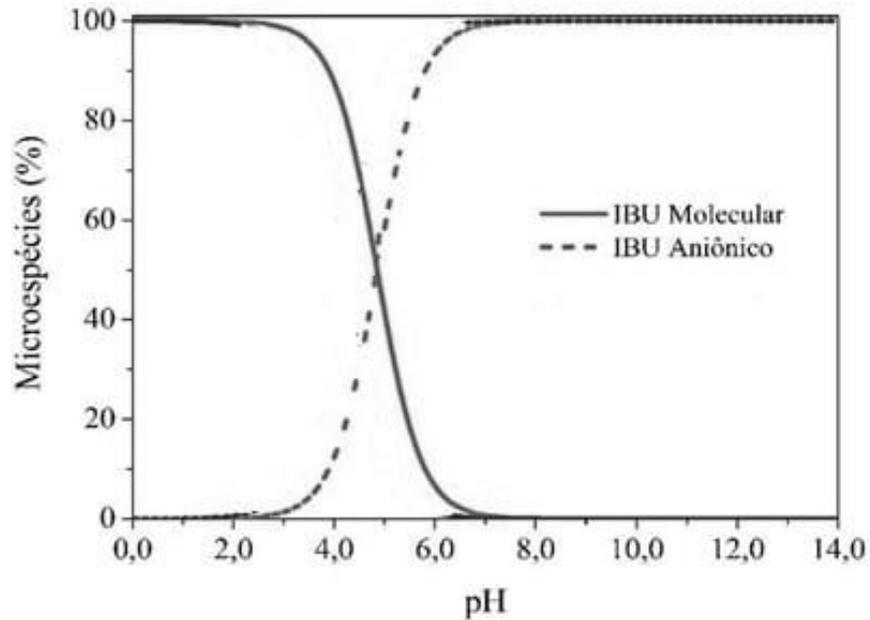
Fonte: Próprio autor, 2023.

Valores máximos de  $q_e$  e R% foram obtidos para o sistema CA\_IBU, em pH 3,0, e para os sistemas HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU, em pH 10,0, conforme os resultados mostrados na Tabela 5.10. Os valores de  $q_e$  e R% para CA\_IBU decrescem com o aumento de pH (3,0 – 8,0), com 47,76 – 38,53 mg.g<sup>-1</sup> e 96 – 77%, respectivamente, e têm um aumento significativo em pH alcalino (pH 10,0), com 42,82 mg.g<sup>-1</sup> e 86%. Para as faixas de  $q_e$  e R% de HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU (pH 3,0 – 8,0), respectivamente, foram de 22,04 – 18,15 mg.g<sup>-1</sup> e 44 – 36% (HDL-CA\_IBU) e 12,07 – 6,76 mg.g<sup>-1</sup> e 24 – 14% (HDL\_IBU). Para o pH (10,0) foram obtidos valores máximos para  $q_e$  (24,05 e 15,03 mg.g<sup>-1</sup>) e R% (20 e 12%) para os sistemas HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU, respectivamente.

A adsorção de IBU por CA é mais efetiva comparada à adsorção de IBU pelo composto HDL-CA e HDL, como mostrado na Figura 5.9, referente ao diagrama de especiação do IBU (COSTA, 2021), a dissociação das moléculas de IBU na forma aniônica inicia em torno do pH da solução igual a 3,0. Em valores de pH de solução > pHPcz (3,2) do CA, as cargas de superfície do CA se tornam negativas; se houver espécies de IBU ionizadas (cargas negativas) haverá repulsão eletrostática. Na Tabela 5.10 é mostrado que a adsorção de IBU é maior em valores de pH de solução (3,0), nos quais as espécies de IBU estão distribuídas como neutras (50%) e

aniônicas (50%). Assim, infere-se que CA adsorve as espécies neutras de IBU por hidrofobicidade.

Figura 5.9 – Curva de especiação para o ibuprofeno (IBU).

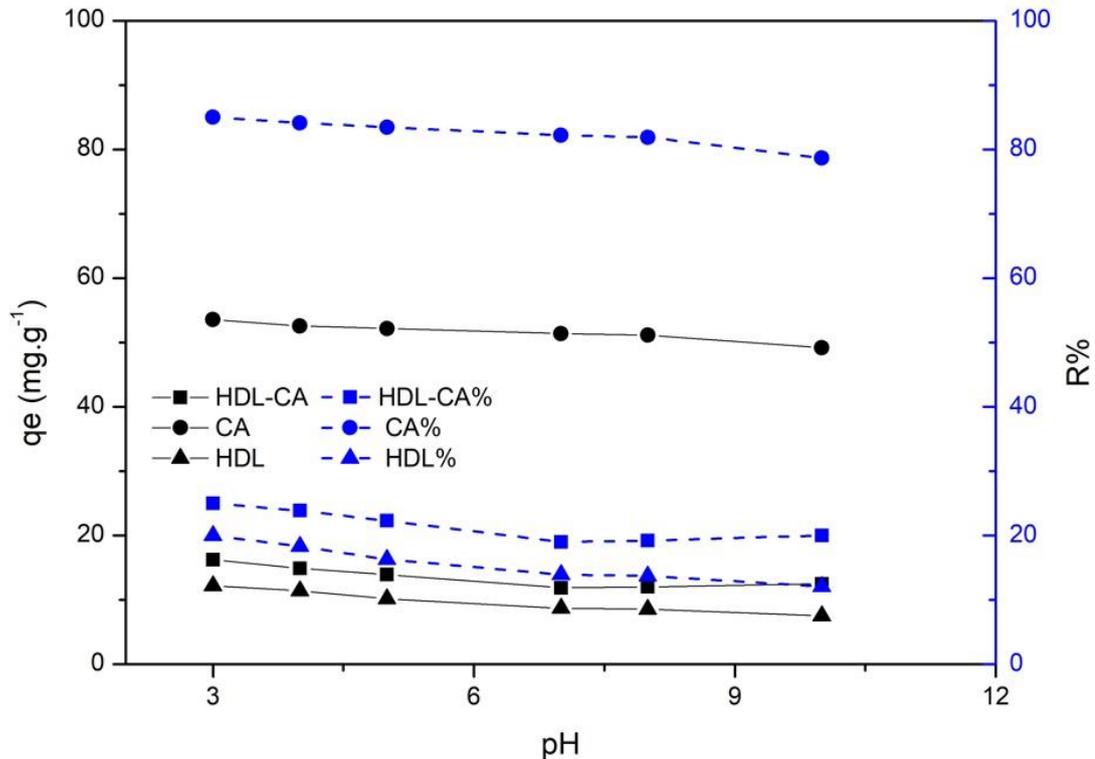


Fonte: Costa, 2021, adaptado.

A adsorção de IBU por HDL-CA e HDL, no intervalo de pH da solução (3,0 – 8,0), foi preferencialmente por interações eletrostáticas, uma vez que neste intervalo de pH há a predominância de cargas positivas nas superfícies desses sólidos, cujos valores de  $pH_{PCZ}$  são (9,2) e (8,2) para HDL-CA e HDL, respectivamente. Nesse intervalo de pH, as espécies neutras e aniônicas de IBU ( $pK_a$  4,9) estão dissociadas no meio aquoso (Figura 5.9). Em pH da solução maior do que 10,0 as forças dispersivas foram predominantes, pois os sólidos adsorventes e o adsorbato possuem a mesma carga elétrica. As superfícies de HDL e HDL-CA estão carregadas com cargas negativas e a espécie de IBU presente no meio aquoso é a forma aniônica (MEILI *et al.*, 2019; MKADDEM, 2022).

A Figura 5.10 mostra a influência do pH da solução na capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e percentagem de adsorção ( $R\%$ ) de PAR.

Figura 5.10 – Resultados da adsorção a partir da variação de pH para PAR ( $m = 0,020$  mg,  $C_0 = 20$  mg.L<sup>-1</sup>,  $T = 26$  °C,  $t = 3$  h).



Fonte: Próprio autor, 2023.

Os valores máximos de  $q_e$  e R% foram obtidos para CA\_PAR, HDL-CA\_PAR e HDL\_PAR em pH 3,0 (Tabela 5.10). Os valores de  $q_e$  e R% nos processos adsorptivos para PAR são praticamente constantes com a variação do pH inicial da solução (3,0 – 10,0). Estes atingem valores de  $q_e$  (53,17–49,17 mg.g<sup>-1</sup>) e remoção (85–79%) para o sistema CA\_PAR;  $q_e$  (16,27–12,51 mg.g<sup>-1</sup>) e remoção (25–20%) para o HDL-CA\_PAR; e  $q_e$  (12,19–7,55 mg.g<sup>-1</sup>) e remoção (20–12%) para HDL\_PAR.

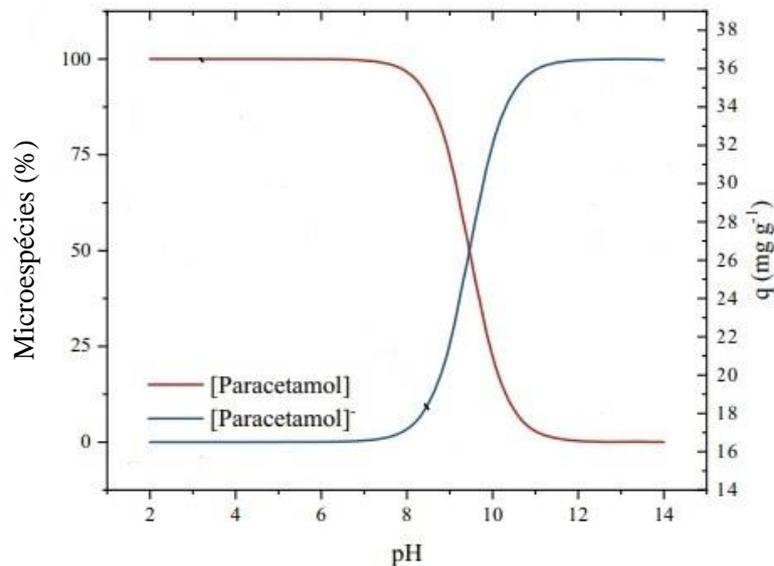
Observa-se que a adsorção de PAR por CA também é mais efetiva comparada com a adsorção de PAR por HDL-CA e HDL. O PAR possui ( $pK_a$  9,38). De acordo com o diagrama de especiação do PAR (GEORGIN *et al.*, 2022), no intervalo de pH (2,0 – 7,0), espécies neutras de PAR são formadas (forma ácida), por outro lado espécies ionizadas de PAR começam a se formar no meio aquoso em pH da solução > 7,0 (forma básica). No intervalo de pH da solução estudado (3,0 – 10,0), a superfície do CA ( $pH_{PCZ}$  3,2) está carregada com cargas negativas. A superfície do HDL-CA, em valores de pH da solução >  $pH_{PCZ}$  (9,2) e a superfície do HDL, em valores de pH de solução >  $pH_{PCZ}$  (8,2) estão carregadas com cargas positivas.

O PAR, nos três sistemas adsorptivos estudados (CA\_PAR, HDL-CA\_PAR e HDL\_PAR) existe como moléculas neutras (forma ácida) ou ionizadas (forma básica). No intervalo de pH da solução (3,0 – 10,0), PAR é adsorvido efetivamente pelo CA. Nesse intervalo

de pH, a espécie neutra existe em maior extensão, portanto é a espécie adsorvida por CA, preferencialmente por interações hidrofóbicas. Na Tabela (5.10) e na Figura (5.10), observa-se que os valores de  $q_e$  e R% são praticamente constantes na adsorção por CA. No intervalo de pH de solução (3,0–8,0), as espécies neutras do PAR (pKa 9,38) (Figura 5.11) estão em maior concentração na solução e as superfícies do HDL-CA (pKa 9,2) e HDL (pKa 8,2) estão carregadas com cargas positivas. Neste caso, os valores de  $q_e$  e R% são praticamente constantes e menores do que os valores da adsorção de PAR por CA. Em pH da solução (pH 10,0), HDL-CA e HDL estão carregadas com cargas de superfícies negativas, a espécie de PAR que prevalece no meio aquoso é a forma ionizada (forma básica), porém não há um aumento significativo dos valores de  $q_e$  e R% nos processos de adsorção. Assim, infere-se que espécies de PAR são adsorvidas por interações hidrofóbicas pelas superfícies dos referidos adsorventes.

Considerando os resultados destes estudos, e considerando que a remoção de IBU e PAR aumentaram em valores de pH ácidos, os ensaios de adsorção seguintes foram realizados em valor de pH da solução igual a 3,0.

Figura 5.11 – Curva de especiação para o paracetamol (PAR).



Fonte: Georgin *et al.* (2022), adaptado.

### 5.2.2 Efeito da massa de adsorvente

O efeito da massa dos adsorventes HDL-CA, CA e HDL para remoção de IBU e PAR foi investigado e os resultados de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de remoção (R%) são mostrados na Tabela 5.11 e nas Figuras (5.12 e 5.13) para IBU e PAR, respectivamente.

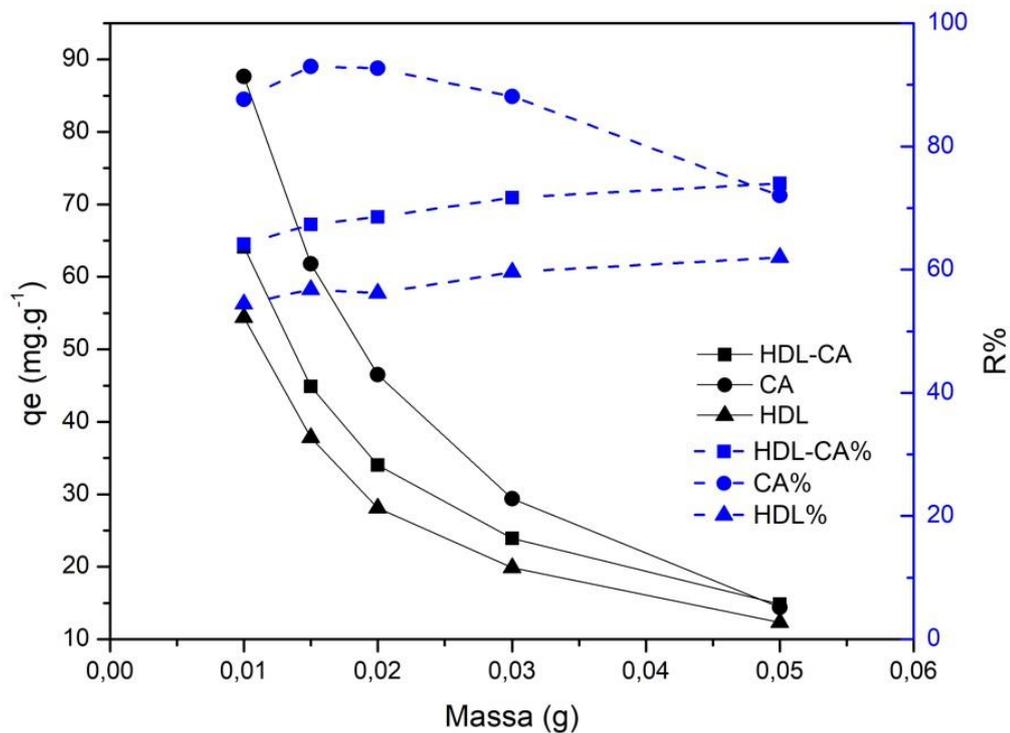
O maior valor de  $q_e$  de IBU foi atingido no ensaio de adsorção, em que a massa de adsorvente (CA, HDL-CA, HDL) foi de 10 mg ( $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ ), com valores de  $q_e$  máximos para os sistemas CA\_IBU ( $q_e = 87,64 \text{ mg.g}^{-1}$ ), HDL-CA\_IBU ( $q_e = 64,11 \text{ mg.g}^{-1}$ ), e HDL\_IBU ( $q_e = 54,42 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Em contrapartida, os menores valores de  $q_e$  foram obtidos no ensaio de adsorção em que a massa de adsorvente foi 50 mg ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ), sendo os valores de 14,82 (CA\_IBU), 14,38 (HDL-CA\_IBU) e 12,30  $\text{mg.g}^{-1}$  (HDL\_IBU). Os percentuais de adsorção (R%) máximos para o IBU foram de 93% para CA ( $0,3$  e  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ ), 74% para HDL-CA ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) e 62% para HDL ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Tabela 5.11 – Influência da massa (dosagem) do adsorvente (pH = 3,0,  $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , T = 26 °C, t = 3 h).

| IBU                      |                 |       |              |       |              |       |
|--------------------------|-----------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|
| m (mg)<br>(Dosagem; g/L) | CA              |       | HDL-CA       |       | HDL          |       |
|                          | $q_e$<br>(mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) |
| 10 (0,2)                 | 87,64           | 88    | 64,11        | 64    | 54,42        | 54    |
| 15 (0,3)                 | 61,79           | 93    | 44,88        | 67    | 37,85        | 57    |
| 20 (0,4)                 | 46,49           | 93    | 34,01        | 68    | 28,10        | 56    |
| 30 (0,6)                 | 29,37           | 88    | 23,89        | 72    | 19,87        | 60    |
| 50 (1,0)                 | 14,82           | 72    | 14,38        | 74    | 12,30        | 62    |
| PAR                      |                 |       |              |       |              |       |
| m (mg)<br>(Dosagem; g/L) | CA              |       | HDL-CA       |       | HDL          |       |
|                          | $q_e$<br>(mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) |
| 10 (0,2)                 | 76,77           | 61    | 20,47        | 16    | 17,98        | 16    |
| 15 (0,3)                 | 69,99           | 75    | 17,54        | 18    | 15,98        | 16    |
| 20 (0,4)                 | 62,85           | 78    | 15,29        | 18    | 11,99        | 14    |
| 30 (0,6)                 | 50,86           | 81    | 12,05        | 19    | 7,98         | 13    |
| 50 (1,0)                 | 26,98           | 86    | 7,86         | 25    | 4,04         | 13    |

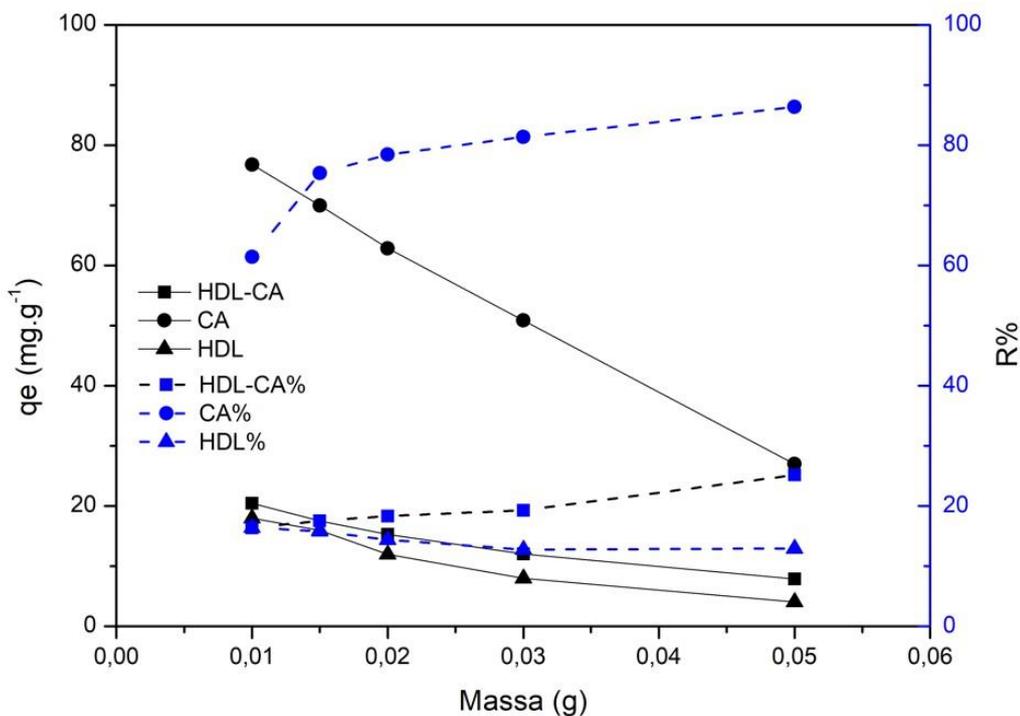
Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.12 – Resultados da adsorção a partir da variação da massa de adsorvente para IBU, pH = 3,0,  $C_0 = 20$  mg.L<sup>-1</sup>, T = 26 °C, t = 3 h.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.13 – Resultados da adsorção a partir da variação da massa de adsorvente para PAR, pH = 3,0,  $C_0 = 20$  mg.L<sup>-1</sup>, T = 26 °C, t = 3 h.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Considerando o efeito da dosagem ( $\text{g.L}^{-1}$ ) na adsorção de PAR, com relação aos valores de  $q_e$  e R% de PAR foram observados que a dosagem do adsorvente aumentou de 0,2 para 1,0  $\text{g.L}^{-1}$ , ocorrendo uma redução da capacidade de adsorção ( $\text{CA}_{\text{PAR}} = 76,77 - 26,98 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $\text{HDL-CA}_{\text{PAR}} = 20,47 - 7,86 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $\text{HDL}_{\text{PAR}} = 17,98 - 4,04 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e aumento da porcentagem de remoção ( $\text{CA}_{\text{PAR}} = 61-86\%$ ;  $\text{HDL-CA}_{\text{PAR}} = 16 - 25\%$ ), com exceção do HDL que houve redução de R% ( $\text{HDL}_{\text{PAR}} = 16 - 13\%$ ). O mesmo efeito de capacidade de adsorção foi observado nos três sistemas adsortivos ( $\text{CA}_{\text{PAR}}$ ,  $\text{HDL-CA}_{\text{PAR}}$  e  $\text{HDL}_{\text{PAR}}$ ), sendo os valores do sistema  $\text{HDL-CA}_{\text{PAR}}$  e  $\text{HDL}_{\text{PAR}}$  menores do que àqueles obtidos a partir do sistema  $\text{CA}_{\text{PAR}}$ , provavelmente devido aos valores de  $S_{\text{BET}}$  e volume de poros do CA maiores do que os referidos valores de HDL-CA e HDL. Esse efeito é explicado pela disponibilidade dos sítios ativos, que tende a aumentar com o aumento da dosagem de adsorvente. Porém, como o valor de  $q_e$  é maior em dosagens menores optou-se por empregar a massa de adsorvente em 0,015 g (dosagem de 0,3  $\text{g.L}^{-1}$ ), nos ensaios de efeito da concentração inicial do adsorbato, cinética e equilíbrio de adsorção.

### 5.2.3 Efeito da Concentração Inicial ( $C_0$ ) de adsorbato

A influência da variação de concentração inicial ( $C_0$ ) dos adsorbatos IBU e PAR na capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e percentual de remoção (R%) foram investigados e os resultados na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.14 e 5.15, para IBU e PAR, respectivamente.

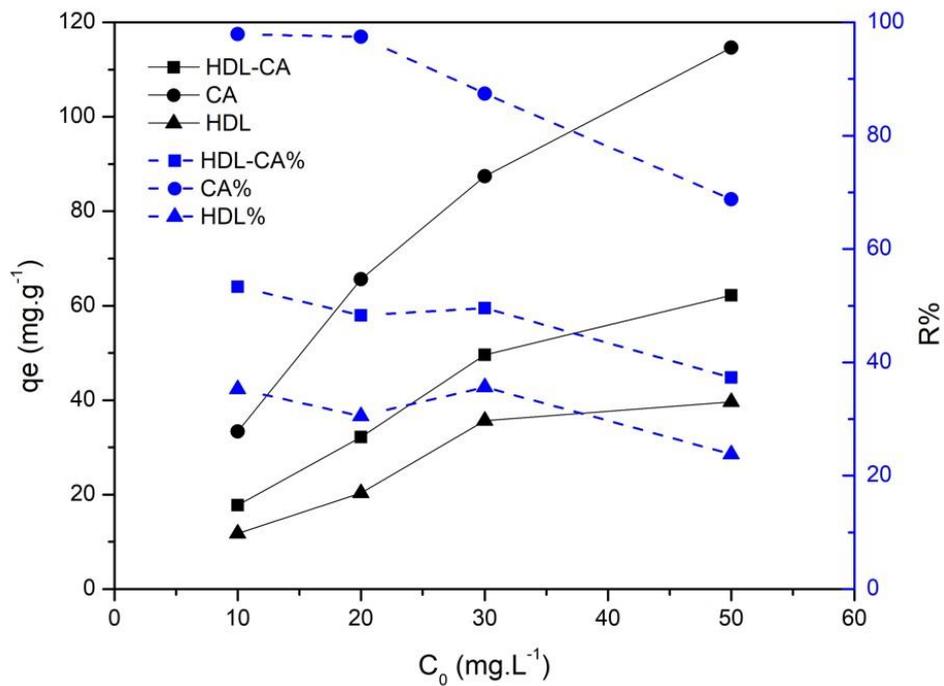
Tabela 5.12 – Influência da concentração inicial de IBU e PAR (pH = 3,0; m = 0,015 g, T = 26 °C, t = 3 h.) (continua).

| IBU   |              |       |              |       |              |       |
|---|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|
| $C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )<br>Concentração<br>inicial de<br>adsorbato | CA           |       | HDL-CA       |       | HDL          |       |
|   | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) |
| 10  | 33,33        | 99    | 17,77        | 53    | 11,75        | 36    |
| 20  | 65,60        | 98    | 32,19        | 48    | 20,37        | 31    |
| 30  | 87,40        | 87    | 49,56        | 50    | 35,66        | 35    |
| 50  | 114,65       | 69    | 62,22        | 37    | 39,64        | 24    |
| PAR   |              |       |              |       |              |       |
| $C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )<br>Concentração<br>inicial de<br>adsorbato | CA           |       | HDL-CA       |       | HDL          |       |
|   | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) | $q_e$ (mg/g) | R (%) |

|    |       |    |       |    |       |    |
|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| 10 | 42,32 | 85 | 15,32 | 31 | 12,34 | 25 |
| 20 | 61,74 | 74 | 14,86 | 18 | 11,38 | 14 |
| 30 | 75,46 | 65 | 15,01 | 13 | 8,93  | 8  |
| 50 | 97,09 | 53 | 20,90 | 11 | 11,18 | 6  |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.14 – Efeito da concentração inicial de IBU, pH = 3,0; m = 0,015 g, T = 26 °C, t = 3 h.



Fonte: Próprio autor, 2023.

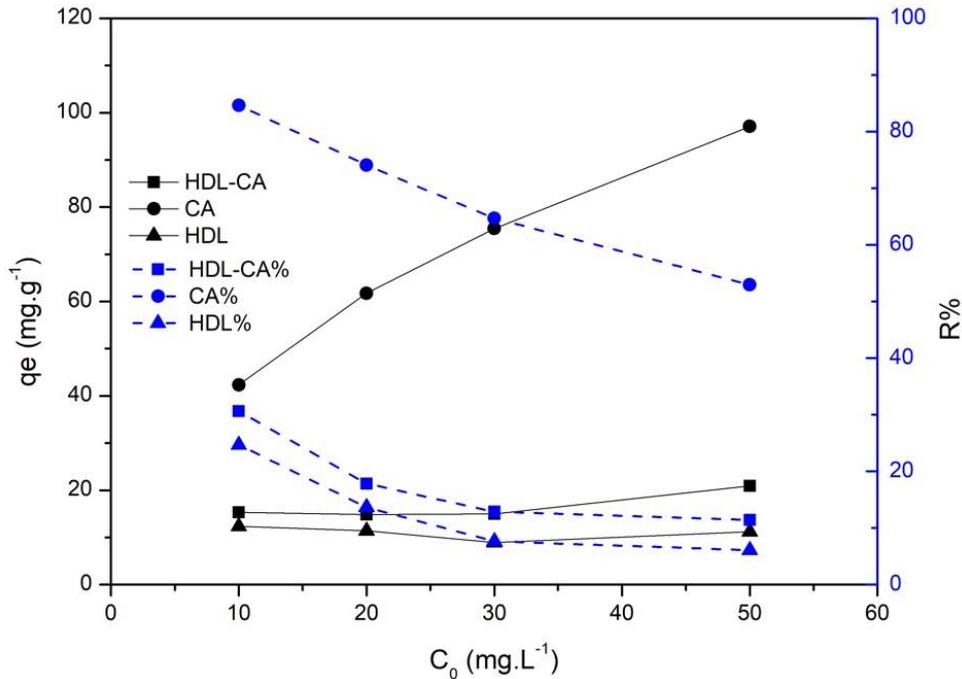
De acordo com a Figura 5.14, as curvas que representam os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e percentual de adsorção ( $R\%$ ) dos sistemas CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU mostram uma tendência inversa. Enquanto há um crescimento dos valores de  $q_e$  com o aumento de  $C_0$  de IBU, há simultaneamente a redução dos valores de  $R\%$ , resultados que são similares para os três adsorventes.

Para CA\_IBU, há aumento de  $q_e$  (33,33-114,65 mg.g<sup>-1</sup>) com o aumento da concentração de IBU em solução (10-50 mg.L<sup>-1</sup>), enquanto os valores de  $R\%$  diminuem cerca de 30% (99–69%). Como no item (5.2.2), a capacidade de adsorção do CA é atribuído às suas propriedades texturais. Os resultados dos sistemas HDL-CA\_IBU e o HDL\_IBU seguem a mesma tendência, respectivamente, para  $q_e$  (17,77–62,22 mg.g<sup>-1</sup> e 11,75–39,64 mg.g<sup>-1</sup>) e  $R\%$  (53–37% e 36–24%) com a variação de  $C_0$  de IBU (10-50 mg.L<sup>-1</sup>).

Considerando os três sistemas de adsorção (CA\_IBU, HDL\_IBU, HDL-CA\_IBU), os valores máximos de  $q_e$  foram atingidos em  $C_0$  de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Porém, quando os valores máximos

de remoção (R%) são observados (Figura 5.14), de forma inversa, estes são atingidos em  $C_0$  de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , como CA\_IBU (99%), HDL\_IBU (53%) e HDL-CA\_IBU (36%). Este fato pode ser explicado pela necessária superação da força motriz para que haja a transferência do soluto (IBU ou PAR) em meio aquoso para as superfícies dos sólidos (CA, HDL, HDL-CA) a partir das concentrações iniciais do adsorbato (RAJORIYA *et al.*, 2007).

Figura 5.15 – Efeito da concentração na adsorção de PAR, pH = 5,0, m = 0,015 g, T = 26 °C, t = 3 h.



Fonte: Próprio autor, 2023.

A adsorção por CA foi superior aos valores de adsorção para os sistemas HDL-CA\_PAR e HDL\_PAR. No CA\_PAR houve o aumento dos valores de  $q_e$  ( $97,09 - 42,32 \text{ mg.g}^{-1}$ ), enquanto os valores de R% diminuem ( $85 - 53\%$ ) com o aumento de  $C_0$  do PAR em solução ( $10 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Os processos adsorptivos HDL-CA\_PAR e o HDL\_PAR são praticamente constantes, em relação aos valores de  $q_e$  ( $20,90 - 15,01 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $12,34 - 11,18 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente) no intervalo de variação de  $C_0$  ( $10 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Os valores de R% são máximos para baixas concentrações de PAR, em HDL-CA\_PAR (31%) e HDL\_PAR (25%).

Os valores máximos de adsorção foram atingidos nos sistemas adsorptivos, nos quais CA foi usado como adsorvente, como CA\_IBU ( $q_e = 114,65 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $R = 99\%$ ) e CA\_PAR ( $q_e = 97,09 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $R = 85\%$ ). Estes resultados podem ser atribuídos à maior disponibilidade de sítios ativos presentes no CA, devidos às suas características texturais, em comparação com os materiais HDL e HDL-CA.

Segundo Ferchichi e Dhaouadi (2016), compostos químicos com valores de  $\text{Log } K_{ow} < 2,5$  (hidrofílicos), apresentam baixa afinidade por adsorventes sólidos, especialmente por argilas. Sendo PAR (hidrofílico) e IBU (hidrofóbico), comparativamente o IBU possui maior afinidade pelos adsorventes estudados do que o PAR, nas mesmas condições experimentais. Este fato pode justificar a satisfatória adsorção do IBU, nestes processos adsorptivos.

Com base nos valores de  $q_e$  e de R% definiu-se a concentração inicial de adsorbato de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  para os ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção. Se os valores de  $C_0$  aumentam, observa-se que os valores de  $q_e$  aumentam e os valores de R% diminuem. Portanto, o referido valor maximiza os valores de capacidade de adsorção e percentagem de adsorção para IBU e PAR.

### 5.3 Cinética de adsorção

Os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO) foram ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção dos sistemas adsorptivos (CA\_IBU, HDL\_IBU, HDL-CA\_IBU, CA\_PAR, HDL-CA\_PAR e HDL-CA\_PAR), que relacionam a capacidade de adsorção ( $q_t$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ) em relação ao tempo ( $t$ , min.), visando investigar o mecanismo de reação desses processos de adsorção. Na Tabela 5.13 e Figuras 5.16 e 5.17, são mostrados os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos e as estatísticas usadas para explicar os melhores ajustes e os perfis das curvas dos modelos ajustados, respectivamente.

Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos do ajuste de modelos PPO e PSO aos dados de IBU e PAR (continua).

| Modelos           | Parâmetros  | $R^2$         | $R^2_{ajus}$  | $\chi^2$       |
|-------------------|---|---------------|---------------|----------------|
| <b>CA_IBU</b>     |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e = 57,6458$<br>$k_1 = 0,3653$                                     | 0,9619        | 0,9571        | 15,0284        |
| <b>PSO</b>        | <b><math>q_e = 61,2255</math></b><br><b><math>k_2 = 0,0098</math></b> | <b>0,9944</b> | <b>0,9937</b> | <b>2,2165</b>  |
| <b>HDL_IBU</b>    |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e = 53,3851$<br>$k_1 = 0,0644$                                     | 0,9118        | 0,9008        | 36,1916        |
| <b>PSO</b>        | <b><math>q_e = 61,2383</math></b><br><b><math>k_2 = 0,0013</math></b> | <b>0,9440</b> | <b>0,9370</b> | <b>22,9975</b> |
| <b>HDL-CA_IBU</b> |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e = 53,5499$<br>$k_1 = 0,1305$                                     | 0,8952        | 0,8821        | 40,1561        |

|                   |   |               |               |                |
|-------------------|---|---------------|---------------|----------------|
| <b>PSO</b>        | <b><math>q_e= 58,4026</math></b><br><b><math>k_2= 0,0031</math></b> | <b>0,9541</b> | <b>0,9483</b> | <b>17,5966</b> |
| <b>CA_PAR</b>     |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e= 40,3107$<br>$k_1= 0,2085$                                     | 0,9388        | 0,9311        | 13,3434        |
| <b>PSO</b>        | <b><math>q_e= 43,2973</math></b><br><b><math>k_2= 0,0071</math></b> | <b>0,9828</b> | <b>0,9807</b> | <b>3,7373</b>  |
| <b>HDL_PAR</b>    |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e= 5,9071$<br>$k_1= 0,4961$                                      | 0,9781        | 0,9754        | 0,0901         |
| PSO               | $q_e= 6,0587$<br>$k_2= 0,1738$                                      | 0,9601        | 0,9550        | 0,1648         |
| <b>HDL-CA_PAR</b> |   |               |               |                |
| PPO               | $q_e= 9,4201$<br>$k_1= 0,6784$                                      | 0,9922        | 0,9912        | 0,0774         |
| PSO               | $q_e= 9,6178$<br>$k_2= 0,1715$                                      | 0,9911        | 0,9899        | 0,0886         |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.16 – Ajuste dos modelos cinéticos de PPO e PSO aos dados experimentais em relação ao IBU.

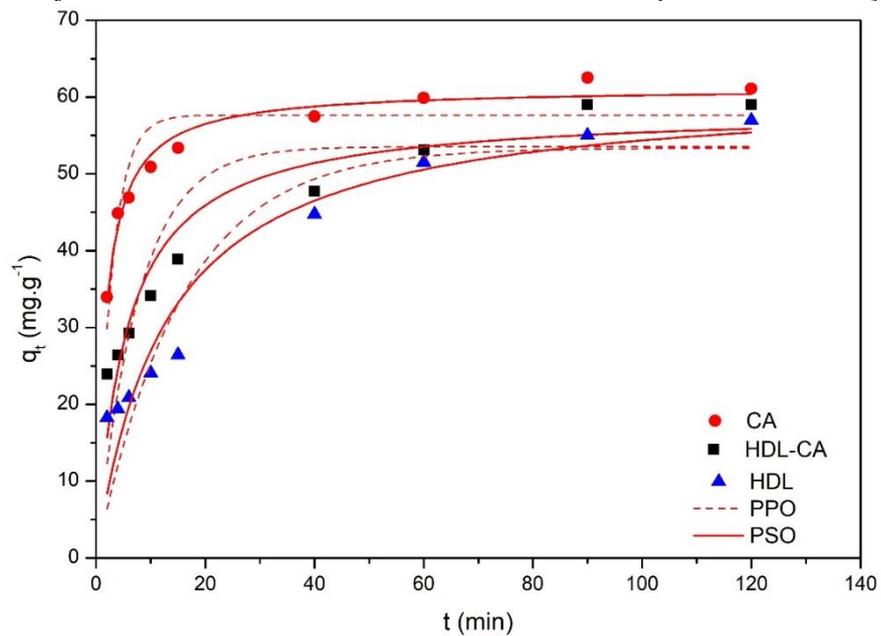
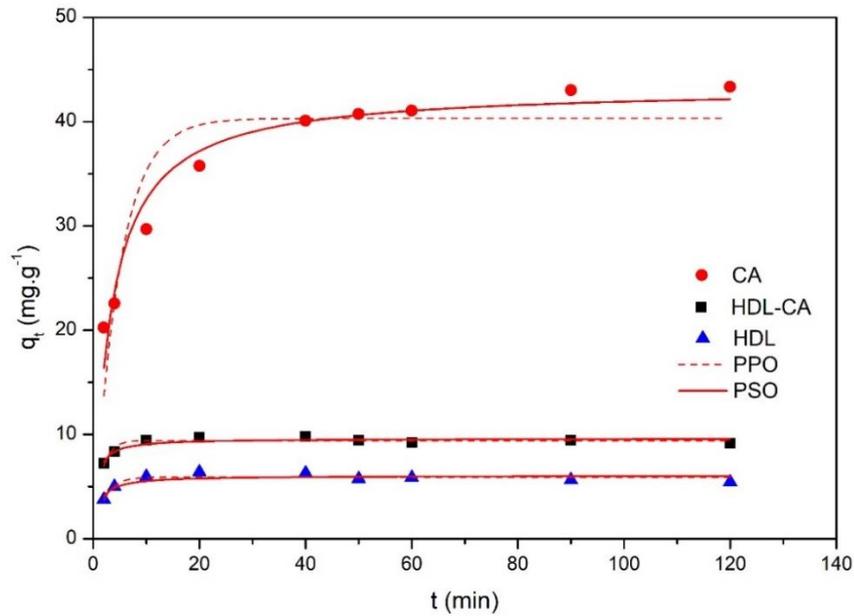


Figura 5.17 – Ajuste dos modelos cinético de PPO e PSO aos dados experimentais em relação ao PAR.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Os comportamentos cinéticos dos sistemas adsorptivos (CA\_IBU, HDL\_IBU, HDL-CA\_IBU, CA\_PAR) foram representados de forma satisfatória pelo modelo de reação pseudosegunda ordem (PSO), conforme os resultados do estudo mostrados na Tabela 5.13, uma vez que os resultados do ajuste não linear do modelo PSO apresentou os maiores valores dos coeficientes de determinação  $R^2$  e  $R^2_{ajus}$  e menores valores da estatística  $\chi^2$ . Para os demais sistemas (HDL\_PAR, HDL-CA\_PAR) foram obtidos resultados mais satisfatórios pelo modelo de PPO, porém bem próximos aos do modelo PSO. Nestes sistemas adsorptivos (HDL\_PAR, HDL-CA\_PAR), observa-se valores de capacidade de adsorção ( $q_e$ ) baixos (em comparação com os outros processos), praticamente na horizontal. O adsorbato PAR (Log Kow 0,43) possui alta solubilidade em água (hidrofílico), adicionalmente, HDL (HI 0,43) e HDL-CA (HI 0,35) são hidrofílicos. Portanto, adsorbato e adsorvente possuem maior afinidade pelas moléculas de água e este fato pode ter sido a causa dos baixos valores de remoção de PAR do meio aquoso e baixa capacidade de adsorção de PAR por HDL e HDL-CA. De uma forma geral, o modelo PSO tem sido utilizado na descrição do mecanismo de adsorção caracterizado por interações químicas (compartilhamento ou trocas de elétrons), com baixa concentração inicial de adsorbato e cinética de adsorção dominada pela adsorção nos sítios ativos do adsorvente, ou seja, sem interações adsorbato-adsorbato e adsorção monocamada (BHAINSA; D'SOUZA, 2008; WANG; GUO, 2020).

O modelo de PSO foi bem ajustado aos dados experimentais de cinética de adsorção usando HDL(Mg-Al-Cl) como adsorvente na remoção de corantes têxteis ( $R^2$  0,985) citado por

Mahjoubi *et al.* (2017); adsorção do antibiótico norfloxacino ( $R^2$  0,999) citado por Sui *et al.* (2012) e adsorção de diclofenaco de sódio ( $R^2$  0,999) (LINS *et al.*, 2020). Outros estudos de adsorção de fármacos, cujos adsorventes utilizados foram similares aos utilizados, neste estudo, mostraram que os dados experimentais foram bem ajustados pelo modelo PSO, como Carvalho *et al.* (2021), que usaram carvão ativado de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina, Ferreira *et al.* (2018) na adsorção de paracetamol por carvão ativado de dendê *in natura*, Essandoh *et al.* (2014) que utilizaram carvão ativado de pinheiro na remoção de ibuprofeno e ácido salicílico do meio aquoso.

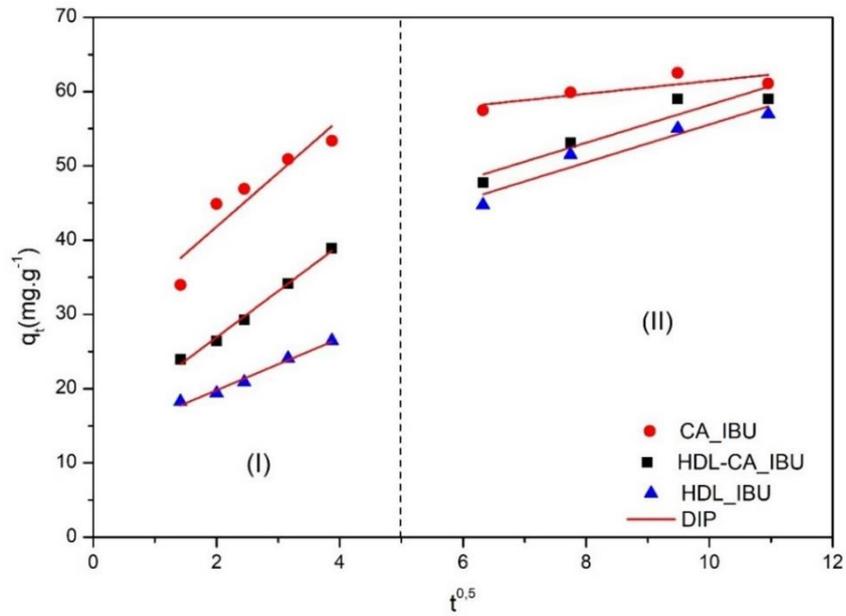
Os dados experimentais foram analisados usando o modelo de difusão intrapartícula (DIP) e a Equação de Boyd para inferir sobre os mecanismos de transferência de massa. Os parâmetros e estatísticas do modelo de difusão intrapartícula (DIP) são mostrados na Tabela 5.14 e os perfis das curvas do modelo ajustado são mostrados nas Figuras 5.18 e 5.19 para o IBU e PAR, respectivamente.

Tabela 5.14 – Resultados dos parâmetros estatísticos e cinéticos para o modelo DIP de adsorção.

|            | Região I   |                              |              |          | Região II  |                              |              |          |
|------------|--|------------------------------|--------------|----------|--|------------------------------|--------------|----------|
|            | $k_{Diff}$<br>( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-0,5}$ ) | $C$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $R_{ijus}^2$ | $\chi^2$ | $k_{Diff}$<br>( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-0,5}$ ) | $C$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $R_{ijus}^2$ | $\chi^2$ |
| CA_IBU     | 7,237  | 27,33                        | 0,821        | 10,058   | 1,192  | 52,77                        | 0,504        | 2,264    |
| HDL-CA_IBU | 6,22   | 14,48                        | 0,991        | 0,343    | 2,547  | 32,735                       | 0,851        | 4,374    |
| HDL_IBU    | 3,491  | 12,81                        | 0,980        | 0,227    | 2,557  | 30,001                       | 0,885        | 3,308    |
| CA_PAR     | 5,201  | 12,71                        | 0,976        | 0,319    | 0,754  | 35,38                        | 0,943        | 0,119    |
| HDL-CA_PAR | 0,782  | 6,517                        | 0,803        | 0,252    | 0,164  | 10,247                       | 0,533        | 0,042    |
| HDL_PAR    | 0,806  | 3,058                        | 0,879        | 0,245    | -0,147   | 7,028                        | 0,698        | 0,031    |

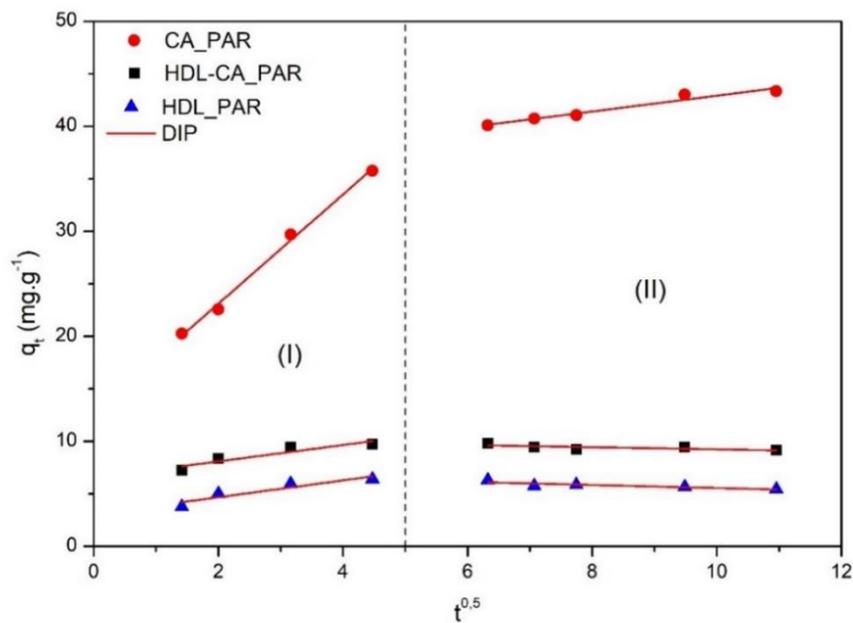
Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.18 – Ajuste do modelo cinético de DIP para os dados experimentais em relação ao IBU.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.19 – Ajuste do modelo cinético de DIP para os dados experimentais em relação ao PAR.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Os gráficos do modelo cinético DIP dos processos de adsorção de IBU (Figura 5.18) e PAR (Figura 5.19) mostram duas regiões I e II, que se referem aos estágios de difusão intrapartícula e equilíbrio, respectivamente. O Estágio I, representa a adsorção gradual no interior dos poros (difusão intrapartícula) e o estágio II, representa o equilíbrio do processo,

onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de adsorbato em solução e a menor disponibilidade de sítios de adsorção. O estágio de adsorção de superfície externa ou estágio de adsorção instantânea, no intervalo de tempo estudado, não foi detectada. Nos sistemas adsortivos estudados (Tabela 5.14), os valores da constante  $C$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), associada à resistência na camada limite, são diferentes de zero, sugerindo que outros mecanismos adicionais à difusão intrapartícula ocorreram durante a adsorção de IBU e PAR pelos adsorventes investigados (HO; MCKAY, 1999).

Em relação ao estágio I, os maiores valores do coeficiente de determinação ajustado calculados foram:  $R^2_{\text{ajus}}$  0,976 (CA\_PAR) >  $R^2_{\text{ajus}}$  0,821 (CA\_IBU), mostrados na (Tabela 5.12). Nos sistemas HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU o modelo DIP foi bem ajustado aos dados experimentais, sendo os valores de  $R^2_{\text{ajus}}$  (0,991 e 0,980) e  $\chi^2$  (0,343 e 0,227), respectivamente. Os sistemas HDL-CA\_PAR e HDL\_PAR não foram ajustados satisfatoriamente por este modelo, conforme observados os valores de  $R^2_{\text{ajus}}$  (0,803 e 0,879, respectivamente), atribuído à competição entre as moléculas de água, PAR e os adsorventes (HDL e HDL-CA). Os maiores valores de constante  $C$  (associados à resistência na camada-limite) foram em ordem: CA\_IBU ( $C$  27,33  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $\chi^2$  10,058) > CA\_PAR ( $C$  12,71  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $\chi^2$  0,319). Os valores da constante  $k_{\text{diff}}$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ ) indicam a seguinte ordem de adsorção: CA\_IBU > CA\_PAR > HDL-CA\_IBU > HDL\_IBU > HDL\_PAR > HDL-CA\_PAR. As espécies de IBU se difundem mais rápido do que PAR no interior do adsorvente e, não atingem completo equilíbrio, enquanto as espécies de PAR atingem o equilíbrio, nas mesmas condições experimentais.

Os resultados da análise da Equação de Boyd são mostrados na Tabela 5.15 e na Figura 5.20 (a, b, c, d, e, f), nas quais observam-se perfis lineares seguidos de leve dispersão para: CA\_IBU (Figura 5.20a), CA\_PAR (Figura 5.20b), HDL-CA\_IBU (Figura 5.20c) e HDL\_IBU (Figura 5.20e), ao longo do tempo de adsorção (60 min). O modelo de Boyd não ajustou satisfatoriamente os dados experimentais dos sistemas HDL-CA\_PAR (Figura 5.20d) e HDL\_PAR (Figura 5.20f), como mostrado na Tabela 5.15.

Os gráficos  $Bt$  versus  $t$  (min) não passaram pela origem (Figura 5.20). Considerando a teoria do modelo de Boyd, se o gráfico de  $Bt$  versus  $t$  é uma linha reta e passa pela origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula (BOYD *et al.* 1947). Para os sistemas adsotivos estudados, conforme mostrado na Figura 5.20 (a, b, c, e), os dados experimentais não são totalmente representados pela relação linear do modelo de Boyd. Portanto, os processos adsortivos foram influenciados pela difusão no filme (resistência externa), que pode ser considerada a etapa limitante dos processos de adsorção. Estudos com

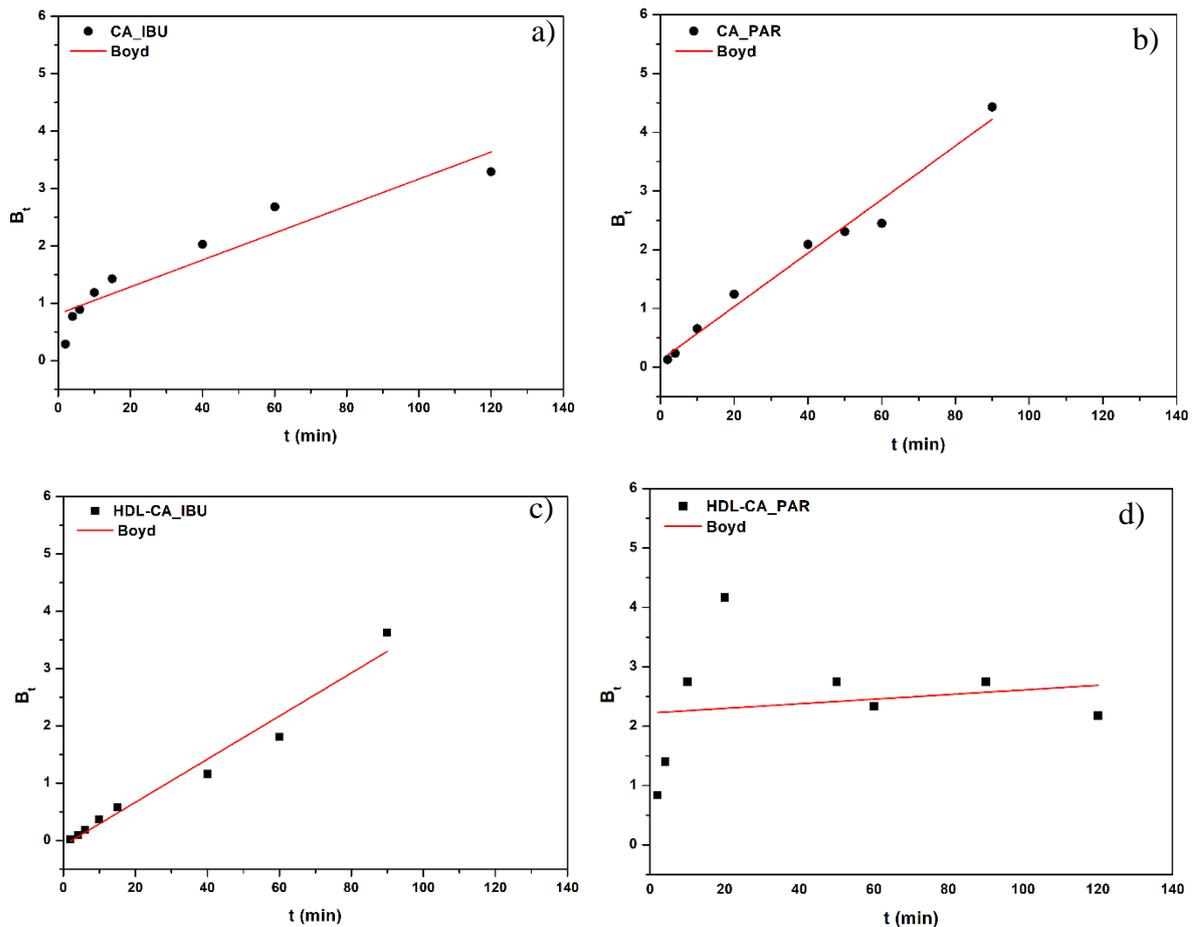
fármacos com este comportamento foram observados na remoção de ibuprofeno e naxopreno (COSTA *et al.*, 2021) e na remoção de paracetamol (COSTA *et al.*, 2018).

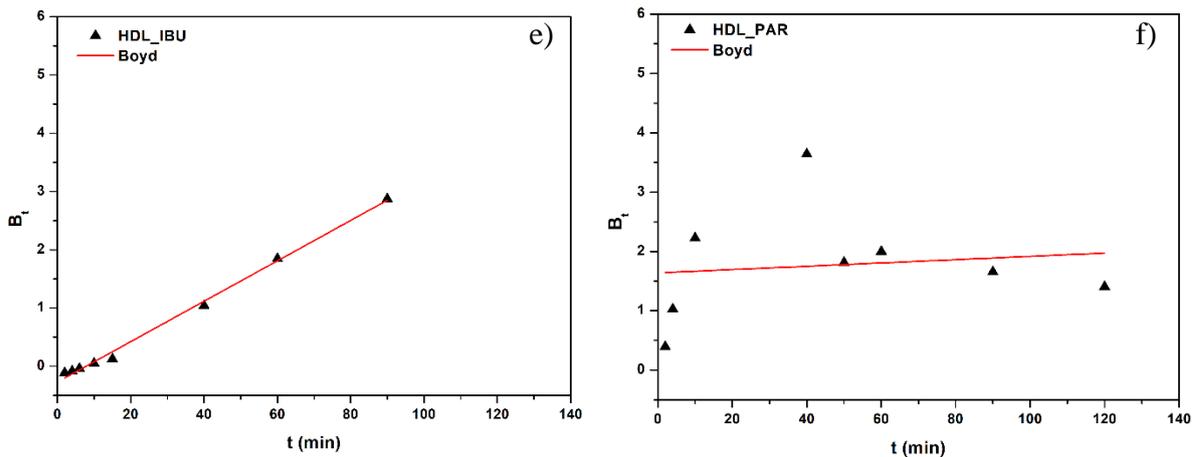
Tabela 5.15 – Resultados dos parâmetros estatísticos e cinéticos da Equação de Boyd.

|            | Coefficiente Angular | Coefficiente Linear | $R^2$ | $R^2_{ajus}$ | $\chi^2$ |
|------------|----------------------|---------------------|-------|--------------|----------|
| CA_IBU     | 0,023                | 0,814               | 0,885 | 0,866        | 0,140    |
| HDL-CA_IBU | 0,038                | -0,086              | 0,969 | 0,964        | 0,053    |
| HDL_IBU    | 0,035                | -0,859              | 0,996 | 0,995        | 0,006    |
| CA_PAR     | 0,045                | 0,121               | 0,979 | 0,975        | 0,050    |
| HDL-CA_PAR | -                    | -                   | -     | -            | -        |
| HDL_PAR    | -                    | -                   | -     | -            | -        |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.20 – Ajuste do modelo cinético de BOYD para os dados experimentais (a) CA\_IBU; b) CA\_PAR; c) HDL-CA\_IBU; d) HDL-CA\_PAR; e) HDL\_IBU; f) HDL\_PAR).





Fonte: Próprio autor, 2023.

#### 5.4 Equilíbrio de adsorção

Os parâmetros e as estatísticas dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (D-R) e que foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção dos sistemas CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU nas temperaturas estudadas (26, 45 e 55 °C) são mostrados Tabela 5.16 e nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23, respectivamente.

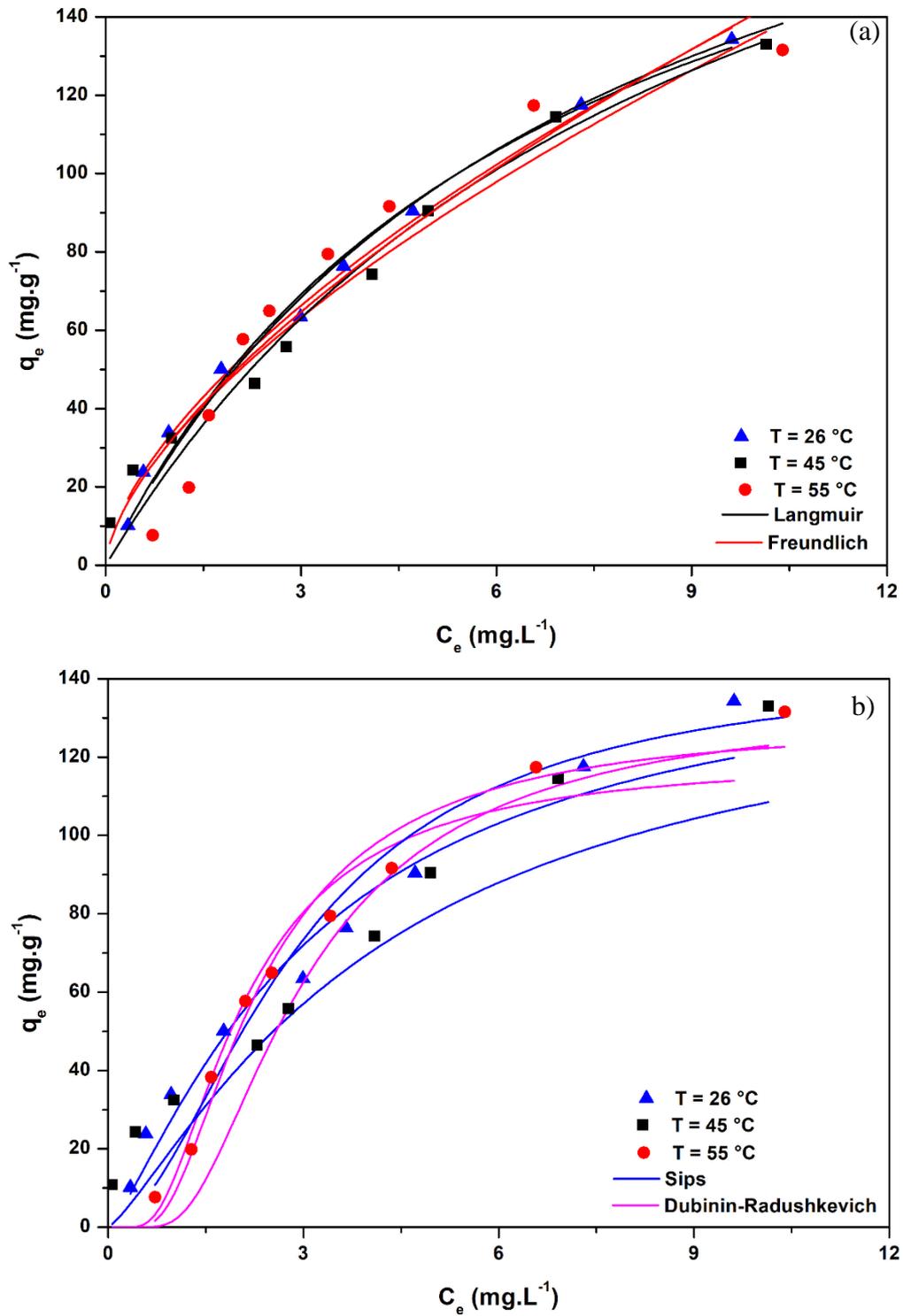
Tabela 5.16 – Resultados dos parâmetros de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R) e estatística de adsorção (continua).

| Modelos               | Parâmetros   | $R^2$         | $R^2_{ajus}$  | $\chi^2$       |
|-----------------------|--|---------------|---------------|----------------|
| <b>CA_IBU (26 °C)</b> |  |               |               |                |
| Langmuir              | $q_m= 225,0145$ ; $K_L= 0,148$   | 0,9909        | 0,9897        | 18,3532        |
| <b>Freundlich</b>     | <b><math>K_F= 33,3954</math>; <math>n= 1,6014</math>;<br/><math>1/n = 0,6244</math></b>                              | <b>0,9942</b> | <b>0,9934</b> | <b>11,7254</b> |
| Sips                  | $q_m= 151,4354$ ; $K_S= 0,3127$ ;<br>$n_S= 1,1524$ ; $1/n_S= 0,7985$   | 0,9669        | 0,9559        | 78,2918        |
| D-R                   | $q_{md}= 119,41$ ; $B=8,06E-7$   | 0,8443        | 0,8221        | 316,0412       |
| <b>CA_IBU (45 °C)</b> |  |               |               |                |
| Langmuir              | $q_m= 253,5841$ ; $K_L= 0,1103$  | 0,9724        | 0,9685        | 54,641         |
| <b>Freundlich</b>     | <b><math>K_F= 31,6795</math>; <math>n= 1,5885</math>;<br/><math>1/n = 0,6295</math></b>                              | <b>0,9843</b> | <b>0,9821</b> | <b>31,1092</b> |
| Sips                  | $q_m= 145,2467$ ; $K_S= 0,2357$ ;<br>$n_S= 1,2492$ ; $1/n_S= 0,8005$   | 0,8793        | 0,8391        | 279,1515       |
| D-R                   | $q_{md}= 133,2492$ ; $B=1,31E-6$   | 0,8569        | 0,8364        | 283,7517       |
| <b>CA_IBU (55 °C)</b> |  |               |               |                |
| Langmuir              | $q_m= 236,3053$ ; $K_L= 0,1357$ ;  | 0,9586        | 0,9527        | 86,3635        |
| Freundlich            | $K_F= 31,7683$ ; $n =1,5449$ ;<br>$1/n = 0,6473$   | 0,9168        | 0,9050        | 31,1019        |
| <b>Sips</b>           | <b><math>q_m=143,4831</math>; <math>K_S=0,3424</math>;<br/><math>n_S= 1,7975</math> ; <math>1/n_S= 0,5563</math></b> | <b>0,9902</b> | <b>0,9869</b> | <b>23,0753</b> |
| D-R                   | $q_{md}= 128,7505$ ; $B=7,76E-7$   | 0,9763        | 0,9729        | 47,8062        |

| Modelos                   | Parâmetros  | $R^2$         | $R^2_{ajus}$  | $\chi^2$       |
|---------------------------|---|---------------|---------------|----------------|
| <b>HDL-CA_IBU (26 °C)</b> |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 271,0623$ ; $K_L= 0,0418$   | 0,9578        | 0,9518        | 60,303         |
| Freundlich                | $K_F= 13,0638$ ; $n = 1,2956$ ;<br>$1/n = 0,7718$   | 0,9347        | 0,9254        | 93,3016        |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m= 120,1725</math>; <math>K_S= 0,163</math>;</b><br><b><math>n_S = 1,9967</math>; <math>1/n_S = 0,5008</math></b>  | <b>0,9942</b> | <b>0,9923</b> | <b>9,6562</b>  |
| D-R                       | $q_{md}= 107,8548$ ; $B=1,51E-6$  | 0,9786        | 0,9756        | 30,5553        |
| <b>HDL-CA_IBU (45 °C)</b> |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 260,5543$ ; $K_L= 0,0284$   | 0,7912        | 0,7614        | 327,7938       |
| Freundlich                | $K_F= 2,843$ ; $n = 0,7882$ ;<br>$1/n = 1,2687$   | 0,9081        | 0,8949        | 144,3377       |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m= 109,4461</math>; <math>K_S= 0,1088</math>;</b><br><b><math>n_S= 4,2044</math>; <math>1/n_S = 0,2378</math></b>  | <b>0,9975</b> | <b>0,9967</b> | <b>4,5517</b>  |
| D-R                       | $q_{md}= 136,9881$ ; $B=1,24E-5$  | 0,9925        | 0,9914        | 11,2426        |
| <b>HDL-CA_IBU (55 °C)</b> |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 253,58$ ; $K_L= 0,006$  | 0,8857        | 0,8693        | 24,7552        |
| Freundlich                | $K_F= 0,282$ ; $n= 0,6583$ ;<br>$1/n = 1,519$   | 0,9953        | 0,9946        | 1,0183         |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m= 107,8754</math>; <math>K_S= 0,0282</math>;</b><br><b><math>n_S = 1,9263</math>; <math>1/n_S = 0,5191</math></b> | <b>0,9856</b> | <b>0,9808</b> | <b>3,6299</b>  |
| D-R                       | $q_{md}= 52,0193$ ; $B=3,16E-5$   | 0,9043        | 0,8906        | 20,7282        |
| Modelos                   | Parâmetros  | $R^2$         | $R^2_{ajus}$  | $\chi^2$       |
| <b>HDL_IBU (26 °C)</b>    |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 117,0866$ ; $K_L= 0,123$  | 0,9474        | 0,9399        | 47,177         |
| Freundlich                | $K_F= 17,6763$ ; $n = 1,898$ ;<br>$1/n = 0,5269$  | 0,9369        | 0,9279        | 56,635         |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m=132,3386</math>; <math>K_S= 0,0917</math>;</b><br><b><math>n_S = 1,4171</math>; <math>1/n_S = 0,7057</math></b>  | <b>0,9481</b> | <b>0,9309</b> | <b>54,2885</b> |
| D-R                       | $q_{md}= 74,9558$ ; $B=1,15E-6$   | 0,8891        | 0,8732        | 99,5427        |
| <b>HDL_IBU (45 °C)</b>    |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 115,5674$ ; $K_L= 0,0554$   | 0,8297        | 0,8054        | 139,7089       |
| Freundlich                | $K_F= 4,0302$ ; $n = 1,0582$ ;<br>$1/n = 0,945$   | 0,9339        | 0,9245        | 54,2218        |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m= 90,0697</math>; <math>K_S= 0,088</math>;</b><br><b><math>n_S = 2,5651</math>; <math>1/n_S = 0,3898</math></b>   | <b>0,9971</b> | <b>0,9961</b> | <b>2,8117</b>  |
| D-R                       | $q_{md}= 89,1155$ ; $B=1,27E-5$   | 0,9917        | 0,9906        | 6,7772         |
| <b>HDL_IBU (55 °C)</b>    |   |               |               |                |
| Langmuir                  | $q_m= 113,2311$ ; $K_L= 0,0313$   | 0,5567        | 0,4932        | 394,0765       |
| Freundlich                | $K_F= 0,303$ ; $n= 0,5706$ ;<br>$1/n = 1,7525$  | 0,9321        | 0,9224        | 60,2877        |
| <b>Sips</b>               | <b><math>q_m= 92,6607</math>; <math>K_S= 0,0647</math>;</b><br><b><math>n_S = 4,2637</math>; <math>1/n_S = 0,2345</math></b>  | <b>0,9968</b> | <b>0,9958</b> | <b>3,2608</b>  |
| D-R                       | $q_{md}= 121,7769$ ; $B=3,55E-5$  | 0,9936        | 0,9927        | 5,6684         |

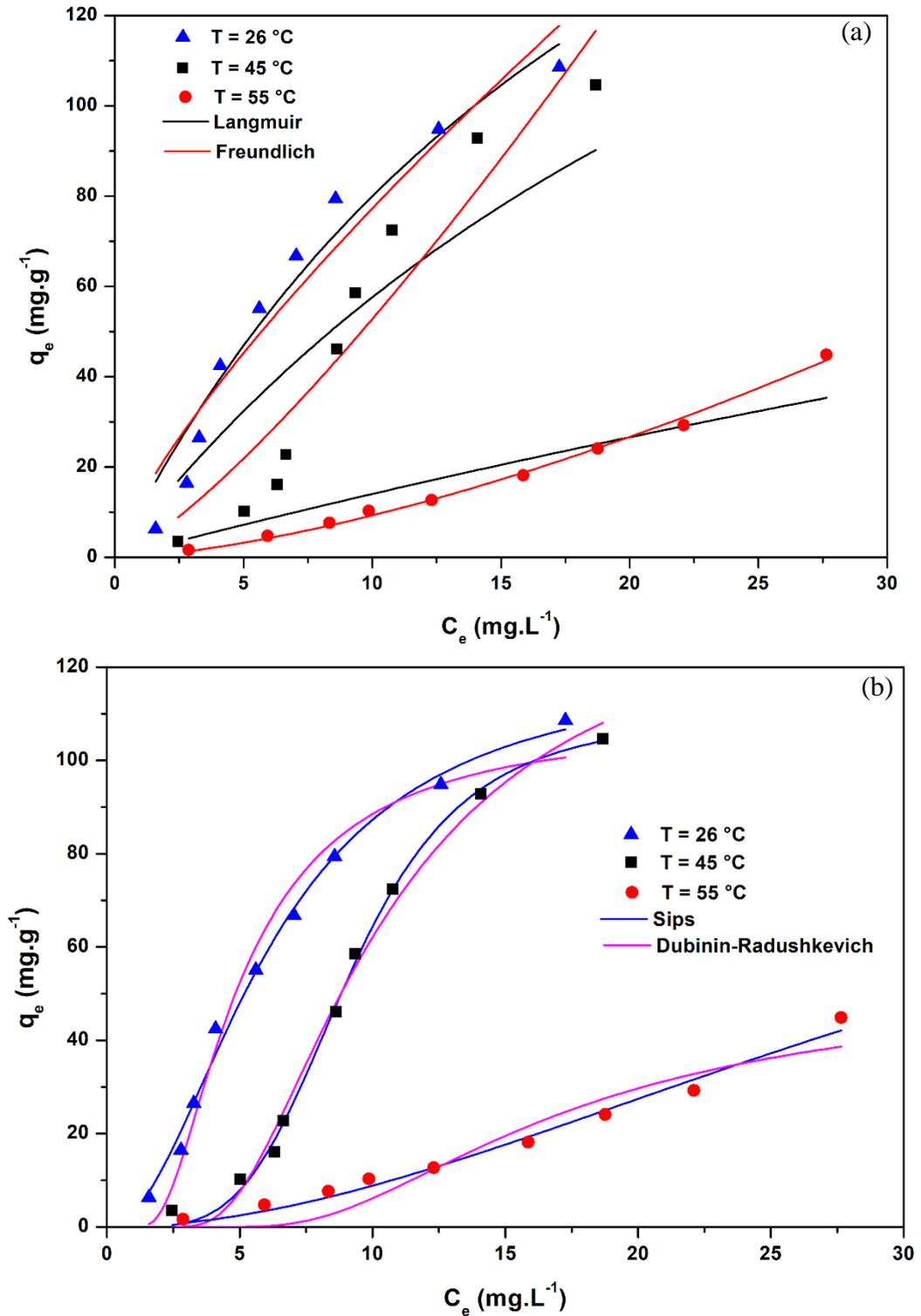
Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.21 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de CA\_IBU para as temperaturas de estudo (a) Langmuir e Freundlich; b) Sips e Dubinin-Radushkevich).



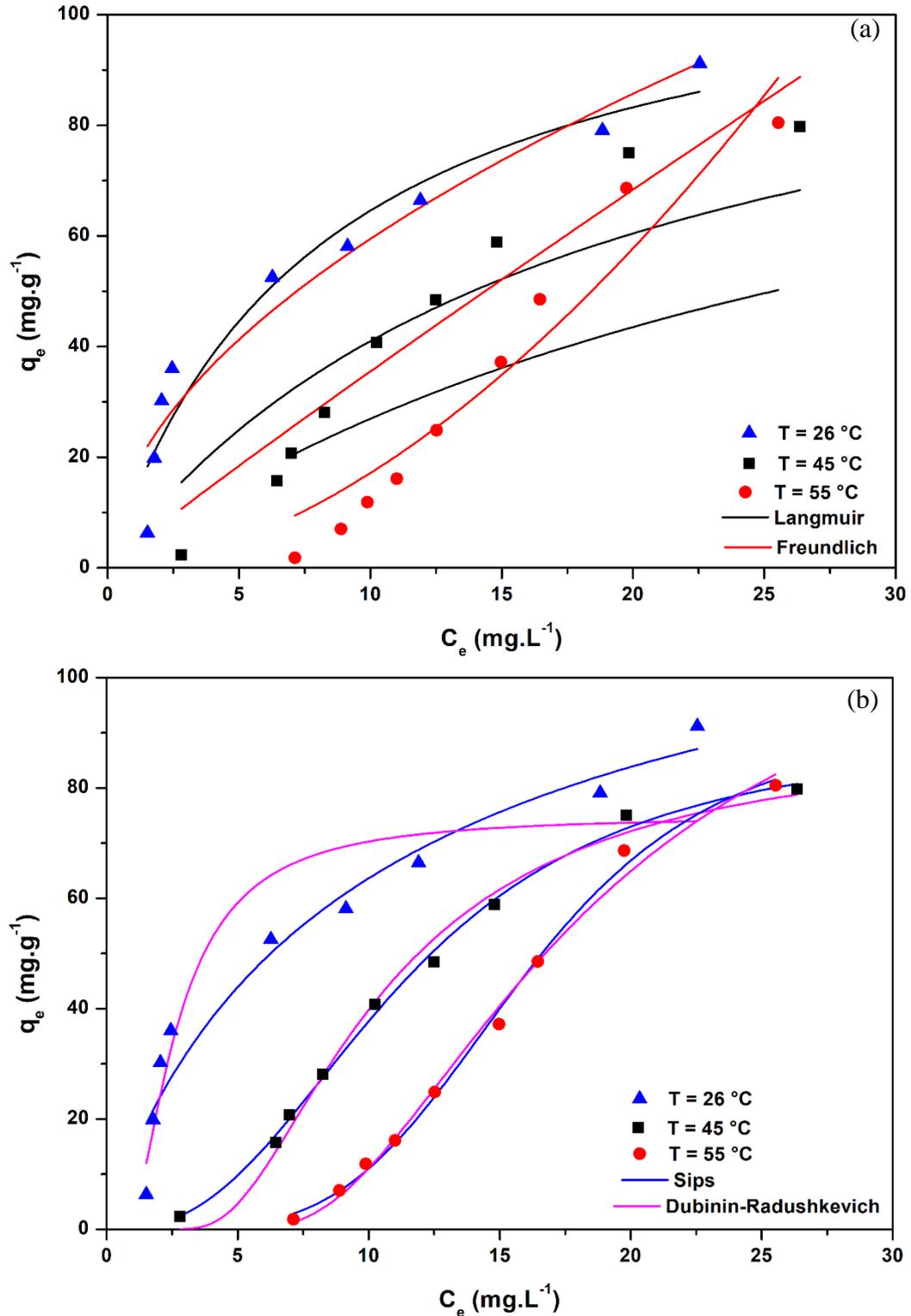
Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.22 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de HDL-CA\_IBU para as temperaturas de estudo ((a) 26 °C, (b) 45 °C, e (c) 55 °C).



Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.23 – Ajuste das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de HDL\_IBU para as temperaturas de estudo ((a) 26 °C, (b) 45 °C, e (c) 55 °C).



Fonte: Próprio autor, 2023.

A Tabela 5.16 mostra que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para o processo adsorptivo (CA\_IBU) e o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste para os processos adsorptivos (HDL\_IBU e HDL-CA\_IBU), nas temperaturas estudadas (26 °C, 45 °C e 55 °C).

A seleção dos modelos foi realizada com base nos valores dos coeficientes de determinação,  $R^2$  e  $R^2_{ajus}$  e valor da estatística ( $\chi^2$ ). O modelo isotérmico de Freundlich define a heterogeneidade da superfície, bem como a distribuição exponencial de sítios ativos e suas energias e este modelo isotérmico descreve o processo de adsorção físico multicamada, reversível e não ideal (FREUNDLICH, 1906). A isoterma de Sips (1948) apresenta diversas considerações com base nos modelos de Langmuir (1918) e de Freundlich (1906) direcionada para analisar sólidos com superfícies homogêneas ou heterogêneas (DO, 1998).

Para o sistema CA\_IBU, modelo de Freundlich, os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2_{ajus}$ ) e ( $\chi^2$ ) foram: a 26 °C ( $R^2_{ajus}$  0,9942 e  $\chi^2$  11,7254), 45 °C ( $R^2_{ajus}$  0,9821 e  $\chi^2$  31,1092) e 55 °C ( $R^2_{ajus}$  0,9821 e  $\chi^2$  31,1019). O parâmetro  $1/n$  representa a intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície (distribuição relativa de energia) e a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Os valores de  $1/n$  variaram entre (0,6244-0,6295), quando  $0 < 1/n < 1$ , a adsorção é favorável;  $1/n > 1$ , o processo de adsorção é desfavorável;  $1/n = 1$ , a adsorção é linear; e finalmente, quando  $1/n$  tende a zero o processo é irreversível. Estes foram menores do que 1, indicando adsorção favorável. Para os sistemas HDL-CA\_IBU (45 °C) e HDL\_IBU (55 °C) observa-se valores  $1/n > 1$ , inferindo-se na falta de ajuste do modelo de Freundlich nestas temperaturas para esses sistemas.

O ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais dos processos adsorptivos (CA\_IBU) suporta o fato do processo de adsorção ter ocorrido por interações hidrofóbicas. Neste tipo de adsorção o modelo de Freundlich ajusta melhor os dados experimentais do que a isoterma linear. Estes resultados confirmam que a interações hidrofóbica entre o IBU e CA foi o principal mecanismo de adsorção do processo adsorptivo.

Os sistemas HDL\_IBU e HDL-CA\_IBU foram ajustados satisfatoriamente pelo modelo de Sips, nas temperaturas estudadas (Tabela 5.16). O modelo de Sips, prevê a heterogeneidade dos sistemas de adsorção e contorna as limitações associadas com o aumento das concentrações de adsorbato do modelo de Freundlich. Isso, por sua vez, leva à modelo matemático que possui um limite finito em alta concentração de adsorbato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

O parâmetro  $n_S$  do modelo de Sips (1948), caracteriza a heterogeneidade do sistema. Esse parâmetro, geralmente é maior do que a unidade e, portanto, quanto maior a sua magnitude, o sistema será mais heterogêneo. Quando  $n_S = 1$ , os modelos de Langmuir e Sips são equivalentes; o modelo de Sips torna-se o modelo de Freundlich em baixos valores de concentração do adsorbato ( $C_0$ ). No entanto, o modelo Sips não satisfaz a lei de Henry em baixos valores de  $C_0$  (WANG; GUO, 2020). Os sistemas HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU apresentaram valores de  $n_S$  maiores do que a unidade (Tabela 5.16), sugerindo a presença de

algum grau de heterogeneidade. A heterogeneidade nestes sistemas pode surgir do adsorvente, do adsorbato, ou da combinação de ambos (DO, 1998).

A constante de Sips ( $K_S$ ) relaciona-se de maneira inversamente proporcional com o calor de adsorção e a temperatura do sistema. Os valores de  $K_S$  diminuíram com o aumento da temperatura (Tabela 5.16) sugerindo que os processos de adsorção estudados são exotérmicos (SIPS, 1918).

O modelo de Dubinin-Radushkevich pode ser interpretado para processos físicos de adsorção, e é comumente utilizada para fazer a diferenciação entre fisissorção e quimissorção com base no valor do parâmetro  $E$  (kJ/mol). Para os sistemas CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU os valores obtidos foram, respectivamente, 0,56, 0,51, 0,35 kJ/mol (26 °C); 1,59, 2,73, 3,71 kJ/mol (45 °C); e 0,60, 0,50 e 0,31 kJ/mol (55 °C). Desta forma, todos os valores estão abaixo de 8 kJ/mol que caracteriza que o processo de adsorção predominante é a adsorção física (CHABANI *et al.*, 2006).

A Tabela 5.17 apresenta os valores das capacidades de adsorção máximas ( $q_{max}$ ), neste trabalho em comparação aos observados na literatura consultada.

Tabela 5.17 – Comparação entre as capacidades de adsorção máximas ( $q_{max}$ ) dos adsorventes na adsorção de IBU (continua).

| Adsorbato | Adsorvente | Especificação   | pH  | T (°C) | $q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | Referências                     |
|-----------|------------|---|-----|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| IBU       | CA         | CA de lodo tratado com ácido;   | 4,0 | 25     | 105,91                          | Streit <i>et al.</i> (2020)     |
|           |            | CA (ASAC) ativado com ácido H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                | -   | 25     | 121,95                          | Capistrano <i>et al.</i> (2023) |
|           |            | CA (ceramic-derived carbon - CeDC)  | -   | 25     | 120,00                          | Fuentes <i>et al.</i> (2023)    |
|           |            | CA de casca de castanha-do-Brasil ativado quimicamente com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 3,0 | 26     | 261,43                          | <b>Neste estudo</b>             |
|           | HDL        | HDL sintetizado por coprecipitação  | 8,0 | 25     | 21,46                           | Pacheco (2019)                  |
|           |            | HDL sintetizado por coprecipitação  | 3,0 | 35     | 100,71                          | <b>Neste estudo</b>             |
|           |            | HDL-CA sintetizado por coprecipitação   | 6,5 | 22     | 337,2                           | Khalil <i>et al.</i> (2022)     |
|           |            | HDL-CA sintetizado por coprecipitação   | 4,0 | 40     | 406,47                          | Meili <i>et al.</i> (2019)      |

|  |  |     |    |        |                     |
|--|--|-----|----|--------|---------------------|
|  | HDL-CA de casca de castanha-do-Brasil sintetizado por coprecipitação | 3,0 | 35 | 115,23 | <b>Neste estudo</b> |
|--|--|-----|----|--------|---------------------|

Fonte: Próprio autor, 2023.

## 5.5 Parâmetros termodinâmicos

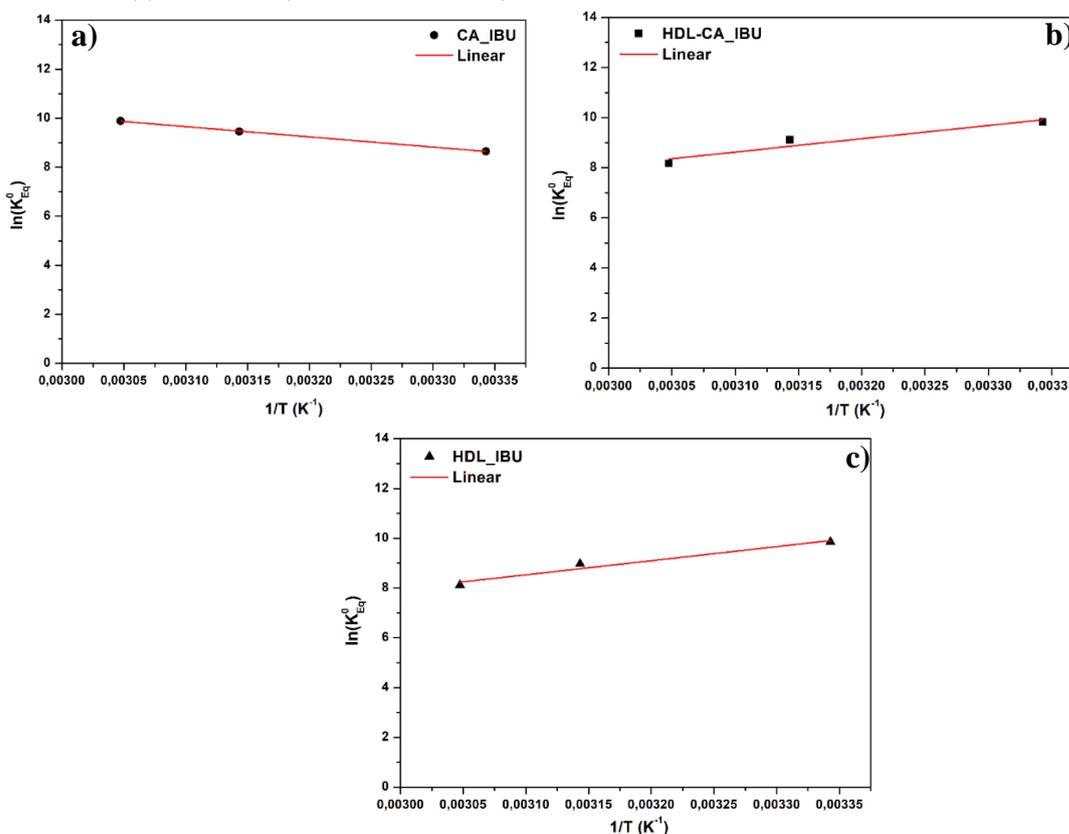
Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos utilizou-se os valores calculados de  $K_{Eq}^0$  para todos os sistemas adsorvente-adsorbato (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU), conforme metodologia proposta por TRAN (2022) para parâmetros de Sips. Os valores das constantes de equilíbrio termodinâmico ( $K_{Eq}^0$ , adimensional) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) podem ser observados na Tabela 5.18 e na Figura 5.24 (a) CA\_IBU, b) HDL-CA\_IBU e c) HDL\_IBU).

Tabela 5.18 – Valores de  $\ln(K_{Eq}^0)$  e  $R^2$  para os sistemas (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) para as temperaturas do estudo (26, 45 e 55 °C).

|            | 26 °C | 45 °C | 55 °C | $R^2$ |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| CA_IBU     | 8,65  | 9,46  | 9,89  | 0,999 |
| HDL-CA_IBU | 9,83  | 9,12  | 8,17  | 0,961 |
| HDL_IBU    | 9,85  | 8,97  | 8,11  | 0,963 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 5.24 – Ajuste linear para obtenção de  $K_{Eq}^0$  nas temperaturas de 26, 45 e 55 °C para obtenção de  $K_{Eq}^0$  para os sistemas (a) CA\_IBU, b) HDL-CA\_IBU e c) HDL\_IBU.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Na Tabela 5.19 são mostrados os valores obtidos de energia padrão de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ) e entropia padrão ( $\Delta S^0$ ), para os sistemas estudados.

Tabela 5.19 – Valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  para os sistemas (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) nas temperaturas (26, 45 e 55 °C).

|            | $\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) |        |        | $\Delta H^0$<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^0$<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------------------|--------|--------|---|---|
|            | 26 °C                                | 45 °C  | 55 °C  |   |   |
| CA_IBU     | -21,52                               | -25,02 | -26,99 | 34,72                                   | 187,93  |
| HDL-CA_IBU | -24,45                               | -24,12 | -22,29 | -44,11                                  | -65,01  |
| HDL_IBU    | -24,49                               | -23,72 | -22,12 | -47,09                                  | -75,03  |

Fonte: Próprio autor, 2023.

O estudo termodinâmico é fundamental para o entendimento da natureza de adsorção, ou seja, adsorção física ou química (TRAN *et al.*, 2016). Observa-se na Figura 5.24 (a,b,c) a aplicação da Equação de van't Hoff [ $\ln(K_C)$  versus  $1/T$ ]. Os valores negativos de  $\Delta G^0$  nas temperaturas do estudo (26, 45 e 55 °C, respectivamente) para (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) indicam que a adsorção é espontânea e o processo é favorável (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Os sistemas (HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) apresentaram valores negativos de  $\Delta H^0$  (-44,11 e -47,09 kJ/mol, respectivamente) que indicam processos exotérmicos enquanto o sistema (HDL\_IBU) apresentou valor positivo (34,72 kJ/mol) que indica processo endotérmico (GHOSAL e GUPTA, 2015). O valor e o sinal de  $\Delta S^0$  caracterizam a aleatoriedade quanto a organização do adsorvato na interface do fluido com o sólido durante o processo de adsorção, sendo menos aleatório ( $\Delta S^0 < 0$ ) e mais aleatório ( $\Delta S^0 > 0$ ). Para o sistema CA\_IBU (187,93 J/mol.K) o valor foi positivo inferindo-se maior aleatoriedade entre adsorvente-adsorbato e conseqüentemente maior afinidade, enquanto os valores negativos para os sistemas HDL-CA\_IBU (-65,01 J/mol.K) e HDL\_IBU (-75,03 J/mol.K) indica baixa afinidade entre o HDL e IBU (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Desta forma, foi possível concluir que o processo de adsorção foi favorável a baixas temperaturas e predominantemente caracterizado por adsorção física.

Os valores de calor isostérico ( $\Delta H_{ST}$ ) foram determinados a partir da inclinação das isósteres de adsorção [ $\ln(C_e)$  versus  $T^{-1}$ ] (Figura 5.25), para os sistemas adsorvativos: (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU, HDL\_IBU). Na Tabela 5.20, observa-se que a magnitude dos valores de  $\Delta H_{ST}$  são menores do que 80 kJ.mol<sup>-1</sup>, que caracteriza processos de fisissorção. Os valores de  $\Delta H_{ST}$  para quimissorção, variam entre 80 e 400 kJ.mol<sup>-1</sup> (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Observa-se ainda que os valores de  $\Delta H_{ST}$  não são constantes.

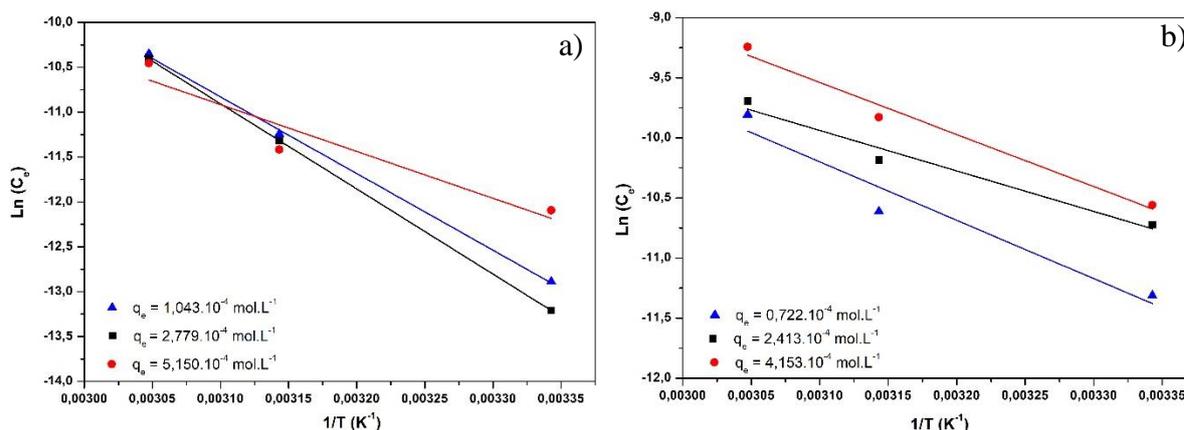
Tabela 5.20 – Valores de  $q_e$  (10<sup>-4</sup>.mmol.g<sup>-1</sup>),  $\Delta H_{ST}$  e  $R^2$  para os sistemas (CA\_IBU, HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU) e temperaturas (26, 45 e 55 °C).

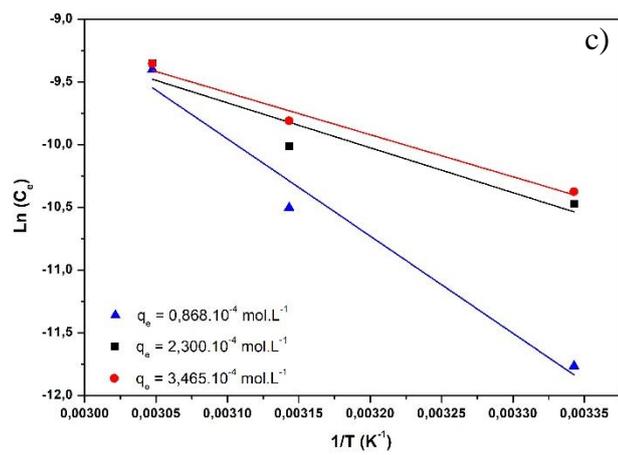
|            | $q_e$ ( $10^{-4}$ . mol.g $^{-1}$ ) | $\Delta H_{ST}$ (kJ.mol $^{-1}$ ) | $R^2$ |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------|
| CA_IBU     | 1,043                               | -8,54                             | 0,999 |
|            | 2,779                               | -9,49                             | 0,999 |
|            | 5,150                               | -5,22                             | 0,913 |
| HDL-CA_IBU | 0,722                               | -4,86                             | 0,943 |
|            | 2,413                               | -3,37                             | 0,971 |
|            | 4,153                               | -4,33                             | 0,981 |
| HDL_IBU    | 0,868                               | -7,75                             | 0,974 |
|            | 2,300                               | -3,58                             | 0,911 |
|            | 3,465                               | -3,35                             | 0,961 |

Fonte: Próprio autor, 2023.

A variação dos valores de  $\Delta H_{st}$ , com a cobertura do adsorvente ou quantidade adsorvida está relacionada com a heterogeneidade das superfícies dos adsorventes (CA, HDL-CA, HDL) (CHOWDHURY *et al.*, 2011). Desta forma, é confirmada a heterogeneidade das superfícies dos materiais adsorventes investigados. A magnitude dos valores de  $\Delta H_{st}$  é maior para valores menores de  $q_e$ : CA\_IBU (-8,54 kJ.mol $^{-1}$ ;  $1,043 \times 10^{-4}$  mol.g $^{-1}$ ), HDL-CA\_IBU (-4,86 kJ.mol $^{-1}$ ;  $0,722 \times 10^{-4}$  mol.g $^{-1}$ ) e HDL\_IBU (-7,75 kJ.mol $^{-1}$ ;  $0,868 \text{ mol.g}^{-1} \times 10^{-4}$ ). Este resultado é admitido para os modelos de Freundlich e de Sips, que representam superfícies heterogêneas com a presença de sítios ativos não uniformes (ALMEIDA *et al.*, 2022).

Figura 5.25 – Ajuste linear de  $\ln(C_e)$  versus  $1/K$  ( $K^{-1}$ ) das isotermas de 26, 45 e 55 °C para obtenção de  $\Delta H_{ST}$  para os sistemas (a) CA\_IBU, b) HDL-CA\_IBU e c) HDL\_IBU.





Fonte: Próprio autor, 2023.

## 6 CONCLUSÃO

Os valores satisfatórios de  $q_e$  e R% do adsorvente CA para a adsorção de IBU e PAR, podem ser atribuídos aos valores elevados de  $S_{BET}$  e  $V_{TOTAL}$ , em comparação com os valores, dessas propriedades que foram determinados para os materiais HDL e HDL-CA, nas mesmas condições experimentais.

As micrografias obtidas a partir das análises de MEV mostraram que as superfícies do HDL e HDL-CA são heterogêneas e com empilhamentos ao longo de suas estruturas. Os resultados das análises de EDS confirmaram a razão catiônica (Mg/Al) experimental HDL = 0,25; HDL-CA = 0,24) equivalentes aos valores teóricos dos materiais (HDL = 0,25; HDL-CA = 0,25). Os resultados das análises de FRX confirmaram os valores da razão (3:1) de Mg e Al, em relação à composição mássica de HDL e HDL-CA.

A partir da comparação entre os resultados de FT-IR do CA antes (AA) e após (DA) à adsorção de IBU, verificou-se que os grupos fenólicos, lactônicos, álcoois, fenóis e compostos aromáticos mantiveram-se presentes na superfície deste sólido corroborando para a obtenção de um CA ácido. Observou-se também a presença de grupos hidroxilas, estiramento assimétrico dos ânions cloretos de intercalação e vibrações de rede dos óxidos de magnésio e de alumínio, nos materiais AA e AD, nas estruturas do HDL e HDL-CA, confirmando-os com caráter básico.

Os resultados de acidez e basicidade são ratificados pelos valores de  $pH_{PCZ}$  do CA (3,2), HDL (8,2) e HDL-CA (9,2).

A partir da análise do IH inferiu-se que o CA possui superfície hidrofóbica e HDL-CA e HDL superfícies hidrofílicas.

Os ensaios de adsorção sobre a influência dos parâmetros pH inicial da solução, massa (dosagem) de adsorvente ( $m$ ) e concentração inicial de adsorbato ( $C_0$ ) indicaram que os processos de adsorção foram mais eficientes nas condições experimentais: pH (3,0),  $m$  (15 mg) e  $C_0$  (20 mg.L<sup>-1</sup>).

O modelo cinético de PSO foi bem ajustado aos dados experimentais dos sistemas CA\_IBU, HDL-CA\_IBU, HDL\_IBU e CA\_PAR. A partir da análise dos modelos DIP e Boyd, a etapa limitante dos processos adsorptivos é a difusão no filme (resistência externa).

A isoterma de Freundlich foi satisfatoriamente ajustada aos dados experimentais de equilíbrio adsorção de CA\_IBU e a isoterma de Sips aos dados experimentais de HDL-CA\_IBU e HDL\_IBU, nas temperaturas estudadas (26, 45 e 55 °C), a partir da consideração dos maiores valores de  $R^2$  e  $R^2_{ajus}$  e menores valores de  $\chi^2$ .

A análise dos parâmetros termodinâmicos indicou que o processo é favorável a baixas temperaturas, de caráter exotérmico (HDL-CA e HDL) e endotérmico (CA) e que o adsorbato IBU tem maior afinidade pelo material CA do que pelos materiais HDL-CA e HDL.

Os resultados dos valores de calor isostérico confirmam a natureza física dos processos de adsorção investigados e que as superfícies têm um certo grau de heterogeneidade. Este fato corrobora o ajuste satisfatório dos modelos de Freundlich e Sips aos dados experimentais de equilíbrio dos referidos processos.

O CA produzido da casca de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) apresentou-se promissor como material adsorvente dos contaminantes emergentes, ibuprofeno (IBU) e paracetamol (PAR). A síntese do HDL resultou em valores satisfatórios de capacidade de adsorção de IBU, porém, baixos de PAR. A síntese do compósito HDL-CA apresentou a mesma tendência do HDL com relação à adsorção de IBU e PAR. Entretanto, constatou-se que a coprecipitação do HDL com CA (formação de um compósito) melhorou as propriedades texturais e a capacidade de adsorção do HDL-CA. Portanto, os materiais CA, HDL e HDL-CA (compósito) se apresentaram como materiais com potencial de desenvolvimento no âmbito da engenharia química voltada à recuperação de efluentes com contaminações de CEs.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar esses novos materiais no estudo de misturas de contaminantes emergentes e/ou condições experimentais mais próximas dos ambientes, nos quais os contaminantes emergentes são detectados (rios, água do mar e estação de tratamento de esgoto).
- Aplicar os materiais sintetizados na remoção dos mais diferentes tipos de adsorbatos como metais pesados e poluentes orgânicos.
- Realizar estudos de modelagem molecular dos fármacos ibuprofeno e paracetamol, para corroborar as características hidrofóbicas e hidrofílicas, dessas substâncias químicas, conforme dados experimentais determinados neste estudo e outros estudos citados na literatura consultada.
- Realizar os ciclos de adsorção/dessorção para avaliar a capacidade de regeneração dos materiais CA, do HDL e do HDL-CA.
- Realizar estudo de equilíbrio de adsorção e de parâmetros termodinâmicos utilizando os adsorventes CA, HDL-CA e o HDL para o fármaco paracetamol.

## REFERÊNCIAS

ABDERRAZEK, K.; SRASRA N. F.; SRASRA E. Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters. **Journal of the Chinese Chemical Society**, 2017.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Farmacopeia Brasileira**, v. 2, 6 ed., Brasília, 2019.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v.34, n.4, p.471-479, 1996.

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. B.; ZAKARIA, A. Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v.539, p.154–160, 2012.

AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; NUZHAT, S.; CHOWDHURY, A. T.; RAFA, N.; UDDIN, M. A.; INAYAT, A.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; CHIA, W. Y. C.; SHOW, P. L. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125912.

AL-GHOUTI M. A.; DA'ANA D. A.; Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **J. Hazard. Mater.**, v.393, 2020. DOI:10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383.

ALMEIDA, A. S. V.; MASTELARO, V. R.; DA SILVA, M. G. C.; et al. Adsorption of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol onto a novel nanocomposite based on graphene oxide, magnetic chitosan and organoclay (GO/ mCS/OC): Kinetics, equilibrium, thermodynamics and selectivity studies. **J Water Process. Eng.**, v.47, n.102729. DOI: 10.1016/J.JWPE.2022.102729.

ALVES, A. T.; MIRANDA, I. P. A.; LASMAR, D. J.; REIS, J. S.; MACHADO, F. S.; RABELO, D. D. M.; CHAAR, J. S. Produção de carvão ativado através de resíduos da Castanheira-do-Brasil (*Bertholletia excelsa Bonpl.*) voltados na solução para o tratamento de águas. **Research, Society and Development**, v. 11, n.12, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i12.34482.

ANDRIOLI, A.; PRADO, L. D.; COSTA, M. A.; ROCHA, H. V. A. Caracterização do insumo ibuprofeno e a correlação com propriedades de dissolução e de fluxo. **Rev Ciênc Farm Básica Apl.**, v.35, n.3, p.401-411, 2014.

ARAÚJO, L. S.; COUTINHO, A. R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O.; MORUZZI, R. B.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.23, n.6, p.1131-1142, 2018. DOI: 10.1590/S1413-41522018177756.

ARROYO, E. C.; POLO, C. S.; RODRÍGUEZ-RUIZ, J.; ESPINOSA-FUENTES, E.; MEZA-FUENTES, E. Structural study of the hydrotalcite-carbon composite and its use for the removal of aqueous sulfate. **Desalination and Water Treatment**, v. 213, p. 303–310, 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.26713.

ASTM D 3878-95: Standard terminology for composite materials, Philadelphia (PA): **American Society for Testing and Materials**; 1995.

AYAWEI, N.; EKUBO, A. T.; WANKASI, D.; DIKIO, E. D. Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide for the removal of Copper in Wastewater. **International Journal of Chemistry**, v.7, n.1, 2015.

AZEVEDO, P. G. F.; OLIVEIRA, D. C. S.; CAVALCANTI, L. A. P. Processos físicos e químicos para o tratamento de efluentes: uma revisão integrativa. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.**, v. 7, n. 17, p. 1667-1678, 2020. DOI: 10.21438/rbgas(2020)071740.

BADMUS, M. A. O.; AUDU, T. O. K.; ANYATA, B. U. Removal of Lead Ion from Industrial Wastewaters by Activated Carbon Prepared from Periwinkle Shells (*Typanotonus fuscatus*). **Turkish J. Eng. Env. Sci.** v.31, p.251 – 263, 2007.

BAKR, A. A.; ESHAQ, G. H.; RABIE A. M.; MADY A. H.; ELMETWALLY A. E. Cupper ions removal from aqueous solutions by novel Ca–Al–Zn layered double hydroxides. **Desalination and Water Treatment**, 2015. DOI: 10.1080/19443994.2015.1051126.

BAKR, A. A.; MOSTAFA M. S.; ESHAQ G. H.; KAMEL M. M. Kinetics of uptake of Fe(II) from aqueous solutions by Co/Mo layered double hydroxide. **Desalination and Water Treatment**, 2014. DOI: 10.1080/19443994.2014.934729.

- BAKR, A. A.; MOSTAFA, M. S.; SULTAN, E. A. Mn(II) removal from aqueous solutions by Co/Mo layered double hydroxide: Kinetics and thermodynamics. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2015. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.04.002.
- BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. E.; QOURZAL, S. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p.144–149, 2013.
- BARNABAS, M. J.; PARAMBADATH, S.; MATHEW, A.; PARK, S. S.; VINU, A.; HA, C. Highly efficient and selective adsorption of  $\text{In}^{3+}$  on pristine Zn/Al layered double hydroxide (Zn/Al-LDH) from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 133–142, 2016.
- BENHOURLIA, A.; ISLAM, M. A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; HAMEED, B. H. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, **Chemical Engineering Journal**, v.270, p.1-38, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.030.
- BENÍCIO, L. P. F. Hidróxidos Duplos Lamelares como Matrizes Hospedeiras de Fosfato e como Fonte de Fósforo para Plantas. 2016. 132 f. **Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de solos**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.
- BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M. D.; AQUINO, L. A. D.; VERGÜTZ, L.; NOVAIS, R. F.; COSTA, L. M. C.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v.39, p.1-13, 2015.
- BENJEDIM, S., ROMERO-CANO, L.A., PEREZ-CADENAS, A.F., BAUTISTA-TOLEDO, M.I., CARRA-SCO-MARÍN, F., 2020. Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: adsorption studies in batch and fixed bed. **Sci. Total Environ.**, v.720, 2020.
- BERNAL, V.; ERTO, A.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. **Molecules**, v.22, n.1032, 2017. DOI:10.3390/molecules22071032.
- BHAINSA, K. C.; D'SOUZA, S. F. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 9, p. 3829-3835, 2008.

BONETTO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Materiais)**, Caxias do Sul, 2016.

BOTTONI, P.; CAROLI, S. “Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016”. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 2-24, 2018.

BOURIKAS, K.; VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) for metal (Hydr)oxides. **J. Phys. Chem.**, v.107, p.9441–9451, 2003.

BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL JR, M. J., Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.46, p.5954-5967, 2007.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JUNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.

BRASIL. (2010). Lei nº 12305, de 02 de agosto de 2010, institui a **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: 10 set. 2022.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSOM, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.187-188, p.538-568, 2001.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723 – 1732, 1940.

BUBANALE, S.; SHIVASHANKAR, M. History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon. **Intern. Journ. of Eng. Res. & Tech.**, v.6, n.6, 2017.

CAPISTRANO, A. J. R.; LABADAN, R. J. D., VIERNES, J. E. B.; ARAGUA JR, E. M.; PALAC, R. N.; ARAZO, R. O. Ibuprofen removal using activated carbon from acid-modified Acacia sawdust. **Energy Ecology Environment**. v.8, p.101–112, 2023.

CARDOSO, P. H. L.; ARRUDA, C. C.; DI LORENZO, P. L.; SALOMÃO, R. Preparação e aplicações de hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ) em sistemas refratários. **Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves, p. 1569-1580, 2014.

CARVALHO, R.S.; ARGUELHO, M.L.P.M.; FACCIOLI, G.G.; OLIVEIRA, R. A.; PASSOS, E. S.; SILVA, A. V.; SANTOS, B. F. S. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Revista Matéria**, v.26, n.2, 2021.

CASARIN, J. Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) como bioissorvente. **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Agronomia)**, Marechal Cândido Rondon/PN, 2014.

CHAGAS, L. H. et al. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112 – 1117, 2012.

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

CHENG, N.; WANG, B.; WU, P.; LEE, X.; XING, Y.; CHEN, M.; GAO, B. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v.273, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116448.

CHOI S.; OH, J.; CHOY, J. Human-related application and nanotoxicology of inorganic particles: complementary aspects. **J. Mater. Chem.**, v. 18, p. 615–620, 2008. DOI: 10.1039/b711208d.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v.265, p.159–168, 2011. DOI: 10.1016/J.DESAL.2010.07.047.

COSTA, F. F.; SOUZA, F. M.; SANTOS, O. A. A. Desempenho cinético de argilas organofuncionalizadas na remoção de paracetamol presente em águas contaminadas. **In: 27º Encontro Anual de Iniciação Científica**, 2018.

COSTA, R. L. T. Adsorção de Ibuprofeno e Naproxeno sódicos em Carvões Ativados produzidos a partir do endocarpo de murumuru (*astrocaryum murumuru* mart.). **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)**, UFPA, Belém, 2021.

COSTA, R. L. T.; NASCIMENTO, R. A.; ARAÚJO, R. C. S.; CARVALHO, S. M. L.; FARIA, L. J. G. Adsorção de Ibuprofeno Sódico em Carvão Ativado Obtido a Partir do Endocarpo de Murumuru (*Astrocaryum Murumuru* Mart.). **Editora Científica Digital**, p. 270-278, 2021. DOI: 10.37885/211006476.

COSTA, R. L. T.; NASCIMENTO, R. A.; ARAÚJO, R. C. S.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; CARVALHO, S. M. L.; FARIA, L. J. G. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**. v.343, 2021.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

DABROWSKI, A. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 135-224, 2001.

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

DE ANDRADE, J. R.; OLIVEIRA, M. F.; CANEVESI, R. L. S. et al. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors, **Journal of Molecular Liquids**, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113427.

DEVESA-REY, R.; DEL VAL, J.; FEIJOO, J.; GONZÁLEZ-COMA, J.P.; CASTIÑEIRA, G.; GONZÁLEZ-GIL, L. Preparation of Synthetic Clays to Remove Phosphates and Ibuprofen in Water. **Water**, v.13, n. 2394, 2021. DOI: 10.3390/w13172394.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Londres: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUINI, L.; DA ROSA, R. G.; MARTINELLO, K.; PIZZOLO, J. P.; FIORI, M. A. Comportamento térmico de compósitos PS-HDL (Mg-Al) modificados com DBS e SDS. **Polímeros**, v.25, p.25-30, 2015.

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

DU, Y.; ZHANG, Y. X.; SHU, L.; FENG, Y. et al. Safety evaluation and ibuprofen removal via an *Alternanthera philoxeroides*-based biochar. **Env. Sci. and Pol.**, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-09714-z.

DUARTE, E. D. V. Adsorção mono e multicomposto de auramina-o, rodamina 6g e verde brilhante por hidroxiapatita sintetizada de escamas de pirarucu (*arapaima gigas*). **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)**, UFPA, Belém, 2021.

DUARTE, E. D. V.; VIEIRA, W. T.; GÓES, R. O.; AZEVEDO, L. E. C.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; CARVALHO, S. M. L. Amazon raw clay as a precursor of a clay-based adsorbent: experimental study and DFT analysis for the adsorption of Basic Yellow 2 dye. **Env. Sci. and Pol. Res.** v.30, p.62602–62624, 2023. DOI:10.1007/s11356-023-26454-y.

DUTTA, M.; BARUAH, N. N.; DUTTA, N. N.; GHOSH, A. C. Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v.12, p.99-108, 1998.

DUTTA, M.; BARUAH, N. N.; DUTTA, N. N.; GHOSH, A. C. The adsorption of certain semi-synthetic cephalosporins on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.127, p.25-37, 1997.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L. J. Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema. **Rev. Bras. Farmácia**, v. 90, n. 1, p. 64-68, 2009.

EL-SAYED, G. O.; MOHAMMED, T. Y.; EL-SAYED, O. E. Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Sugar Can Stalks. **Advances in Applied Science Research**, v. 2, n. 4, p. 283-290, 2011. ISSN: 0976-8610.

EMBRAPA, **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**. Estudos socioeconômicos e ambientais, 2018.

ESHAQ, G. H.; RABIE, A. M.; BAKR, A. A.; MADY, A. H.; ELMETWALLY, A. E. Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto Mg–Zn–Al LDH and its corresponding oxide. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-11, 2015. DOI:10.1080/19443994.2015.1110840.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN JR., C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, 2014. DOI:10.1016/j.cej.2014.12.006.

FERCHICHI, M.; DHAOUADI, H. Sorption of paracetamol onto biomaterials. **Water Science & Technology**, v.74.1, p.287-294, 2016.

FERRAZZO, S. T.; FERASSO, D.; MARANGONI, M.; SANTOS, M. V.; JUNIOR, O. P.; GASPARETO, T. C. VARGAS, G. D. L. P. Métodos físicos e químicos para o tratamento de efluentes. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.**, v. 5, n. 11, p. 833-847, 2018. DOI: 10.21438/rbgas.051103.

FERREIRA, R.C., LIMA, H.H.C.D., COUTO JUNIOR, O.M., *et al.* Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

FIOL, N.; VILAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v.7, p.79-84, 2009.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4º. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Principios de operaciones unitarias. México: **Compañía Editorial Continental**, 2006.

FREO, U.; RUOCCO, C.; VALERIO, A.; SCAGNOL, I.; NISOLI, E. Paracetamol: A Review of Guideline Recommendations. **J. Clin. Med.**, v.10, 2021. DOI: 10.3390/jcm10153420.

FUENTES, A. L. B.; BENITO, D. E.; MONTES, M. L.; SCIAN, A.N.; LOMBARDI, M. B. Paracetamol and Ibuprofen Removal from Aqueous Phase Using a Ceramic-Derived Activated Carbon. **Arab J Sci Eng.**, v. 48, p.525-537, 2023.

GAMA, T. L. Estudo hidrodinâmico do fotorreator CPC usando técnica de aproximação bayesiana computacional e fotocatalise de rodamina 6G em fotorreator anular com lâmpada ultravioleta. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**, 2021, 148 f.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Process and Unit Operations. 3 ed. New Jersey, **Prentice Hall International**, 1993.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; MANZAR, M. S.; ZUBAIR, M.; MEILI, L.; PICCILI, D. G. A.; SILVA, L. F. O. Adsorption of the First-Line Covid Treatment Analgesic onto Activated Carbon from Residual Pods of *Erythrina Speciosa*. **Environmental Management**, 2022. DOI: 10.1007/s00267-022-01716-6.

GHOSAL, P.S; GUPTA, A.K. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO<sub>3</sub>) layered double hydroxide. **RSC Adv.**, v.5, p.105889–105900, 2015. DOI: 10.1039/C5RA20538G.

GIL, A.; TAOUFIK, N.; GARCÍA, A. M.; KORILI, S. A. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. **Environmental Technology**, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2018.1464066

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, 1960.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon, Elmsford**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, out. 2008.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, n. 2, 1982.

GREINER, B. G., SHIMABUKU, K. K., SUMMERS, R. S. Influence of biochar thermal regeneration on sulfamethoxazole and dissolved organic matter adsorption. **Environ. Sci. Water Res. Technol.** v.4, 2018.

GUEDIDI, H.; REINERT, L.; SONEDA, Y.; BELLAKHAL, N.; DUCLAUX, L. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.3584–3594, 2017. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.03.007.

GÜNDÜZ, F.; BAYRAK, B. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies, **Journal of Molecular Liquids**, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.095.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212 – 223, 1966.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 574 – 579, 2008.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D.; **Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. John Wiley e Sons, p.21, 1981.

HERINQUE, D. C. Produção de CaAl/HDL a partir de resíduo calcinado de concha de *mytella falcata* para remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. **Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Materiais)**, UFAL, 2022.

HIBINO, T.; YAMASHITA, A.; KOSUGE, K.; TSUNASHIMA, A. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite-Like Compounds During Heat Treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p.427-432, 1995.

HILDEBRANDO, E. A.; SILVA-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**, v. 60, p.273-278, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HOEGBERG, L. C. G.; GROENLYKKE, T. B.; ABILDTRUP, U.; ANGELO, H. R. Combined paracetamol and amitriptyline adsorption to activated charcoal. **Clinical Toxicology**, v.48, p.898–903, 2010. DOI: 10.3109/15563650.2010.524649.

ILOMUANYA, M. O.; NASHIRU, B.; IFUDU, N. D.; IGWILO, C. I. Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of *Elaeis guineensis* on adsorption of poisons using metronidazole and *Escherichia coli* O157:H7 as a case study. **Journ. of Micros. and Ultrast.**, v.5, n.1, p.32-38, 2017. DOI: 10.1016/j.jmau.2016.05.001.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018.

JIANG, Y.H.; LI, A. H.; DENG, H.; YE, C. H.; LI, Y. Phosphate adsorption from wastewater using ZnAl-LDO-loaded modified banana straw biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, v.26, p.18343–18353, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05183-1.

JIANG, Z.; SUN, F.; FROST, R. L.; AYOKO, G.; QIAN, G.; RUAN, S. Adsorption characteristics of assembled and unassembled Ni/Cr layered double hydroxides towards methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.617, p.363-371, 2022. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.03.022.

JUSOH, A. B.; CHENG, W. H.; LOW, W. M.; NORA'AINI, A.; NOOR M. J. M. M. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, v. 182, p. 347–353, 2005. DOI: 10.1016/j.desal.2005.03.022.

KANG, G. H.; PARK I. K. Reconstruction and intercalating anion exchange of ZnAl-layered double hydroxide. *Ceramics International*, v.48, p.3030–3086, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.078.

KANNAN, N. SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons — A Comparative Study. *Dyes and Pigments*, v.51, p.25-40, 2001. DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0.

KARANFIL, T.; KILDUFF, J. E. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.3217-3224, 1999.

KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions by a novel Zn\Fe LDHs-activated carbon composite. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 25, 2020. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00154.

KHALIL, A. K. A.; DWEIRI, F.; ALMANASSRA, I. W.; CHATLA, A.; ATIEH, M. A. Mg-Al Layered Double Hydroxide Doped Activated Carbon Composites for Phosphate Removal from Synthetic Water: Adsorption and Thermodynamics Studies. *Sustainability*, v.14, 2022. DOI: 10.3390/su14126991.

KHALIL, A. M. E.; MEMON, F. A.; TABISH, T. A.; SALMON, D.; ZHANG, S. BUTLER, D. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water, *Chemical Engineering Journal*, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125440.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recente developments and applications. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 3191–3198, 2002. DOI: 10.1039/b204076j.

KRAMER *et al.* Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Rev. Brasil. de Rec. Híd**, v.20, n.3, p. 657-667, Porto Alegre, 2015.

KUNDU, S.; NASKAR, M. K. Carbon-layered double hydroxide nanocomposite for efficient removal of inorganic and organic based water contaminants – unravelling the adsorption mechanism. **Materials Advances**, v.2, p.3600–3612, 2021. DOI: 10.1039/d1ma00064k.

LAUERMANNOVÁ, A. M.; PATEROVÁ, I.; PATERA, J.; SKRBK, K.; JANKOVSKÝ, O.; BARTUNEK, V. Hydrotalcites in Construction Materials. **Appl. Sci.** v.10, n.7989, p.1-13, 2020. DOI:10.3390/app10227989.

LI, E.; LIAO, L.; LV, G.; LI, Z.; YANG, C.; LU, Y. The Interactions Between Three Typical PPCPs and LDH. **Front. Chem.** v.6, n.16, 2018. DOI: 10.3389/fchem.2018.00016.

LIANG, X.; HOU, W.; XU, J. Sorption of Pb(II) on Mg-Fe Layered Double Hydroxide. **Chin. J. Chem.**, v. 27, n. 10, p. 1981-1988, 2009.

LIANG, X.; ZANG, Y.; XU, Y.; TAN, X.; HOU, W.; WANG, L.; SUN, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 1-29, 2013. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.006.

LIMA-SCHILLO, H. C. F.; VASCONCELOS, H. L.; SIMÕES, M. R.; DRAGUNSKI, D. G. Adsorção do fármaco diclofenaco por biocarvão com uso de planejamento experimental. **Revista Thêma et Scientia**, v.11, n.2, 2021.

LINS, P. V. D.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; ZANTA, C. L. D. E. S.; MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.**, 2019.

LINS, P. V. S.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H. DUARTE, J. L. S.; DOTTO, G. L. YAZIDI, A.; SELLAOUI, A. H.; ERTO, A.; ZANTA, C. L. P. S.; MEILI, L. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDHactivated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A**, v.586, 2020.

LUO, A. Y.; HUANG, B. E. G.; LI, A. Y.; YAO, C. Y.; HUANG, C. J.; ZHANG, C. P. REN, D. S.; SHEN, C. J.; ZHANG, Z. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by MOF-derived carbons: A review. **Science of the Total Environment**, v.857, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159279.

MACÍAS-GARCÍA, A.; GARCÍA-SANZ-CALCEDO, J.; CARRASCO-AMADOR, J. P.; SEGURA-CRUZ, R. Adsorption of Paracetamol in Hospital Wastewater Through Activated Carbon Filters. **Sustainability**, v.11, n.2672; 2019. DOI:10.3390/su11092672.

MAHJOUBI, F. Z.; KHALIDI, A.; CHERKAOUI, O.; ELMOUBARKI, R.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Treatment of textile effluents by chloride-intercalated Zn-, Mg- and Ni-Al layered double hydroxides. **Journal of Water Reuse and Desalination**. v.7, 2017. DOI: 10.2166/wrd.2016.041.

MAHMOUD, M. S. Banana Peels as an Eco-Sorbent for Manganese Ions. **Journal of Biol., Biomol., Agric., Food and Biot. Eng.** v.8, n.11, 2014.

MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Affinity Studies between Drugs and Clays as Adsorbent Material. **Chemical Engineering Transactions**, V. 57, 2017. DOI: 10.3303/CET1757098.

MAIA, G. S.; DE ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Ptec**, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097.

MAIA, M.A. Adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al. 2019. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019, 89 f.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed. 5th ed., 1993.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**, v. 14, n.1, p. 15 – 20, 1980.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 161–170, 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.024.

MEILI, L.; GODOY, R. P. S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; RIBEIRO, L. M. O.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L. Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) stump biochar: Physical/chemical characteristics and dye affinity. *Chemical Engineering Communications*, p.1-13, 2018.

MEILI, L.; LINS, P. V.; ZANTA, C. L. P. S.; SOLETTI, J. I.; RIBEIRO, L. M. O.; DORNELAS, C. B.; SILVA, T. L.; VIERA, M. G. A. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, v.168, p.11-20, 2019.

MÉNDEZ-DÍAZ, J. D.; PRADOS-JOYA, G.; RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.345, p.481-490, 2010.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v.31, n. 305, p. 305-311, 1983.

MKADDEM, H.; ROSALES, A. E.; PAZOS A. M.; BEN AMOR, C. H.; SANROMÁN, A. M. A.; MEIJIDE, J. Anti-inflammatory drug diclofenac removal by a synthesized MgAl layered double hydroxide. **Journal of Molecular Liquids**, v.359, 2022.

MOATY, S. A. A.; MAHMOUD, R. K.; MOHAMED, N. A.; GABER, Y.; FARGHALI, A. A.; WAHED, M. S. M. A.; YOUNES, H. A. Synthesis and characterization of LDH -type anionic nanomaterials for effective removal of doxycycline from aqueous media. **Water and Environment Journal**, 2019. DOI: 10.1111/wej.12526.

MOPOUNG, S. Surface Image of Charcoal and Activated Charcoal from Banana Peel. **Journ. of Micr. Soc. of Thailand.**, v.22, p.15-19, 2008.

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

MORENA-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83-94, 2003. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, V. M.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v.38, 2001.

MORENO-PÉREZ, J.; PAULETTO, P. S.; CUNHA, A. M.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SALAU, P. G. S.; DOTTO, G. L. Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.614, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126170.

MOSTAFA, M. S.; BAKR, A. A.; ESHAQ, G.; KAMEL, M. M. Novel Co/Mo layered double hydroxide: synthesis and uptake of Fe(II) from aqueous solutions (Part 1). **Desalination and Water Treatment**, p.1-9, 2014. DOI: 10.1080/19443994.2014.934725.

MULLER, C. H. Castanha-do-Brasil, estudos agronômicos. **EMBRAPA**, 1981. 25 f.

NAM, S. W.; CHOI, D. J.; KIM, S. K.; HER, N.; ZOH, K. D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.270, p.144–152, 2014. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.01.0.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 309 p.

NG, E. P.; MINTOVA, S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.114, p.1-26, 2008.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. **Sci. For.**, v. 43, n. 107, p. 693-702, 2015.

NOGUEIRA, R. M., RUFFATO, S., CARNEIRO, J. S., PIRES, E. M., & ALVARES, V. S. Avaliação da carbonização do ouriço da castanha-do-brasil em forno tipo tambor. **Scientific Electronic Archives**, v.6, p.7-17, 2014.

OBA, S. N.; IGHALO, J.; ANIAGOR, C. O.; IGWEGBE, C. A. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v.780, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146608.

OFOMAJA, A. E. Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5868-5876, 2010.

OLIVEIRA, D. C. S.; AZEVEDO, P. G. F.; CAVALCANTI, L. A. P. Processos biológicos para o tratamento de efluentes: uma revisão integrativa. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.**, v. 8, n. 18, p. 397-415, 2021. DOI: 10.21438/rbgas(2021)081826.

OLIVEIRA, E. A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. **Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada)**, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007, 145 p.

OLIVEIRA, J. M. C.; LOBO, P. C. Avaliação do potencial energético de resíduos de biomassa amazônica. **In: 4º Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas, 2002.

OLIVEIRA, M. M. C.; SILVA, M. M.; MOREIRA, T. L. M.; COUTO, V. F.; COELHO, Y. N.; NUNES, C. P. O uso crônico de anti-inflamatórios não-esteroidais e seus efeitos adversos. **Revista Caderno de Medicina**, v.2, n.2, 2019.

PACHECO, I. S. Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada. **Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental)**, Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

PALAPA, N. R.; TAHER, T.; SIREGAR, P. M. S.; NORMAH, B. N.; JULEANTI, N.; WIJAYA, A.; BADRI, A. F.; LESBANI, A. High Structural Stability and Adsorption Capacity of Zn/Al-Biochar and Cu/Al-Biochar Toward Adsorption of Cr(VI). **Journal of Ecological Engineering**, v.22, n.4, p. 213–223, 2021. DOI: 10.12911/22998993/13415.

PAN, D.; GE, S.; TIAN, J.; SHAO, Q.; GUO, L.; LIU, H.; WU, S.; DING, T.; GUO, Z. Research Progress in the Field of Adsorption and Catalytic Degradation of Sewage by Hydrotalcite-Derived Materials. **Chem. Rec.**, v. 19, p. 1–16, 2019.

PAVLOVIC, M.; HUBER, R.; ADOK-SIPICZKI, M.; NARDIN, C.; SZILAGYI, I. Ion specific effects on the stability of layered double hydroxide colloids. **Soft Matter**, v.12, p.4024-4033, 2016. DOI: 10.1039/c5sm03023d.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização

de  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. **Quim. Nova.**, v.31, n.6, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000600004.

PIRVU, E.; COVALIU-MIERLĂ, C. I.; PAUN, I.; PARASCHIV, G.; IANCU, V. Treatment of Wastewater Containing Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs Using Activated Carbon Material. **Materials**, v. 15, n. 559, 2022. DOI: 10.3390/ma15020559.

PRZYBYŁA, G. W.; SZYCHOWSKI, K. A.; GMIŃSKI, J. : Paracetamol -an old drug with new mechanisms of action. **Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology**, p.1440-1681, 2020.

PSHINKO, G. N. Layered Double Hydroxides as Effective Adsorbents for U(VI) and Toxic Heavy Metals Removal from Aqueous Media. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-9, 2013. DOI: 10.1155/2013/347178.

PUTYERA, K.; BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A. Sorption properties of carbon composite materials formed from layered clay minerals, **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 1, p. 1-6, 1994.

QUEIROZ *et al.* Adsorption of naphthalene polycyclic aromatic hydrocarbon from wastewater by a green magnetic composite based on chitosan and graphene oxide. **Environmental Science and Pollution Research**. v.30, p.27603-27621, 2023.

RAINSFORD, K. D. Ibuprofen: pharmacology, efficacy and safety. **Inflammopharmacology**, v.17, n.6, p.275-342, 2009.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. **Chem. Biochem. Eng.**, v. 21, n. 3, p.219–226, 2007.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v.280, 2021.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**. v.409, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413.

REDLICH, O.; PETERSON, D. Useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

REIS, A. S.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v.2, p.89-103, 2015. DOI: 10.20873/uft.2359-3652.2015v2nespp89.

REIS, G. S.; LARSSON, S. H.; THYREL, M.; PHAM, T. N.; LIMA, E. C.; OLIVEIRA, H. P.; DOTTO, G. L. Preparation and Application of Efficient Biobased Carbon Adsorbents Prepared from Spruce Bark Residues for Efficient Removal of Reactive Dyes and Colors from Synthetic Effluents. **Coatings**, v.11, n.772, 2021. DOI: 10.3390/coatings11070772.

REIS, G. S.; MAHBUB, M. K. B.; WILHELM, M.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H.; SAUCIER, C.; DIAS, S. L. P. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean J. Chem. Eng.**, v.33, n.11, p.3149-3161, 2016. DOI: 10.1007/s11814-016-0194-3.

RODRIGUES, C. C. Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado. **Tese de Doutorado**, PPGEQ/DEQ/UFSCar, São Carlos (São Paulo), 134 p., 2002.

RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface science**, v.76-77, p.271-294, 1998.

ROSSET, M. Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares em adsorção e processos catalíticos. 2021. 72 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ROSSET, M.; SFREDDO, L. W.; HIDALGO, G. E. N.; PERES-LOPEZ, O. W.; FÉRIS, L. A.; Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. **Applied Clay Science**, v. 175, p.150-158, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**; 2 nd Edition, Academic Press: New York, 2013. 646 p.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical Description of the Kinetics of Solute Adsorption at Heterogeneous Solid/solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetics Models. **Appl. Surf. Sci** v.253, p.5827–5840, 2007.

RUTHVEN, D. M. Adsorption, fundamentals. In: Kirk-Othmer, (ed.) Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, Hoboken (2001). <https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub2>.

RUTHVEN, D. M. **Physical Adsorption and the Characterization of Porous Adsorbents**. John Wiley e sons, 1984.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: Tadashi M (ed) Thermodynamics. **IntechOpen**, p.349–364, 2011.

SAHIN, O. I.; SAYGI-YALCIN, B.; SALOGLU, D. Adsorption of ibuprofen from wastewater using activated carbon and graphene oxide embedded chitosan–PVA: equilibrium, kinetics, and thermodynamics and optimization with central composite design. **Desalination and Water Treatment**, v.179, p.396–417, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25027.

SANTOS, G. E. S.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; MCKAY, G.; SILVA, A. O. S.; MEILI, L. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**. v. 364, p. 229–240, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.01.083.

SANTOS, L. O.; OLIVEIRA, D. L.; NASCIMENTO, E. D.; DE ALENCAR, W. S.; SIQUEIRA, J. L. P.; VIEIRA, D. A.; DE SOUZA, A. D. V.; CARVALHO, F. A.O. Carvão ativado de baixo custo da casca da castanha do Pará para remoção de corante em solução aquosa: estudo cinético e do mecanismo termodinâmico. **Scientia Plena**. v.18, n.9, 2022. DOI: 10.14808/sci.plena.2022.094201.

SANTOS, M. J. B. Aplicação de casca de amendoim ativada com NaOH como biossorvente na remoção de Bisfenol A em matriz aquática. **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)**, UFRGS, Porto Alegre, 2019.

SANTOS, R. M. M. Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação. **Dissertação de mestrado (Instituto de Química)**, Araraquara/SP, 2016.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

SCHETINO JR., M. A.; FREITASK, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2007.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção De Diclofenaco De Sódio Em Carvão Ativado De Carvão De Tucumã: Sistema Batelada E Coluna De Leito Fixo. 2008. 93 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SILVA NETO, L. D. Síntese de hidróxido duplo lamelar: efeitos do processo de secagem. **Dissertação (Mestre em Engenharia Química)**, UFSCAR, 2020.

SILVA, F. M.; ALBUQUERQUE, J. S. V.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. Síntese e caracterização de nanomateriais do tipo hidróxidos duplos lamelares ( $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3 \cdot 2H_2O$  Hidrocalumita). **In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Bento Gonçalves/RS, 2014.

SILVA, P. H. P.; PEREIRA, N. C. Avaliação de características estruturais de hidróxidos duplos lamelares. **In: 29º Enc. Anu. De Ini. Cient.**, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2020.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 503 – 619, 1985.

SIRAJUDHEEN, P.; KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Mechanistic performance of organic pollutants removal from water using Zn/Al layered double hydroxides imprinted carbon composite. *Surfaces and Interfaces*, v.20, 2020. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100581.

SMICIKLAS, I. D.; MILONJIC, S. K.; PFENDT, P.; RAICEVIC, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite, **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 185-194, 2000.

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

SOUZA, C. D. R.; SILVA, K. C. Potencial energético dos resíduos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) para produção de carvão ativado. **Research, Society and Development**, v. 10, n.2, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i2.12698.

SOUZA, O. S.; OLIVEIRA, C. M. R. C. M. Determinação do teor de Ibuprofeno em Medicamento de Referência, Genérico e Similar, por Espectrofotometria Ultravioleta-Visível, em uma Farmácia Comunitária do Município de Jaguaquara, Bahia. **Rev. Mult. Psic.**, v.12, n. 42, p. 1161-1168, 2018.

SOUZA, T. N. V. Síntese e caracterização de carvões ativados produzidos de resíduos agroindustriais visando à adsorção de corantes básicos. **Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)**, Belém/PA, 2017.

SOUZA, T. N. V.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; BRASIL, D. S. B.; CARVALHO, S. M. L. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbons produced from açai stones and Brazil nut shells: removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.26, p.28533–28547, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04215-0.

SPALTRO, A.; PILA, M. N.; COLASURDO, D. D.; GRAU, E. N.; ROMÁN, G.; SIMONETTI, S.; RUIZ, D. L. Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study. **Journal of Contaminant Hydrology**, 2020. DOI:10.1016/j.jconhyd.2020.103739.

STARUKH, H.; LEVYTSKA, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with ZnAl layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v.180, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105183.

STREIT, A.F.M.; COLLAZZO, G.C.; DRUZIAN, S.P. et al. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128322.

SUBRAMANIAN, A.; COUTINHO, A. S.; DA SILVA, L. B. Aplicação de método e técnica multivariados para previsão de variáveis termoambientais e perceptivas. **Produção**, v. 17, n. 1, p. 52-70, 2007.

SUI, M.; ZHOU, Y.; SHENG, L.; DUAN, B. Adsorption of norfloxacin in aqueous solution by Mg–Al layered double hydroxides with variable metal composition and interlayer anions. **Chemical Engineering Journal**, v.210, p.451-460, 2012.

TAOUALIT, N.; BOUTEMAK, K.; CHEMAT-DJENNI, Z.; AOUDJ, S.; TOUATI, N. ABDELLI, W. Contribution to Copper Elimination Study by Adsorption on Double-Layered Hydroxides HDL. **Chemical Engineering Transactions**, v.73, 2019.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.; Manual de métodos de análise de solo. **EMBRAPA**, 3ª ed., Brasília/DF, 2017.

TERZYK, A. P.; RYCHLICKI, G. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.163, p.135–150, 2000.

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

TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **CATTECH**, v. 7, n. 6, 2003.

TIWARE, E.; SINGH, N.; KHANDELWAL, N.; MONIKH, F. A.; DARBHA, G. K. Application of Zn/Al layered double hydroxides for the removal of nanoscale plastic debris from aqueous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.397, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122769>.

TRAN, H. N. Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient  $K_D$  ( $q_e/C_e$ ) or Freundlich Constant (KF): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions. **Adsorption Science & Technology**, 2022. DOI://doi.org/10.1155/2022/5553212.

TRAN, H.N; YOU, S.J; CHAO, H.P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **J Environ Chem Eng**, v.4, p.2671–2682, 2016. DOI: 10.1016/J.JECE.2016.05.009.

TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. 2006. 242 f. **Tese (Doutorado em Ciências: Área de Química)** – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

TULI, F. J.; HOSSAIN, A.; FAZLE KIBRIA, A. K. M.; TAREQ, A. R. M.; MAMUN, S. M. M. A.; ATIQUE ULLAH A. K. M. Removal of methylene blue from water by low-cost activated carbon prepared from tea waste: A study of adsorption isotherm and kinetics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100354>.

VELHO, F. C. T. G. Remoção de contaminantes emergentes no tratamento de água para o consumo humano por adsorção em carvões ativados. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade de Évora, 2012.

VIDAL, C. B., FRANÇA, A. M. M., LIMA, A. C. A., RAULINO, G. C., MELO, D. Q., NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, ed.2, p.14, 2020.

VIEIRA, A. C. Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)**, Ouro Preto, 2009. 127 f.

WANG, J.; GUO, X.; Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **J Hazard Mater.**, v.390, 2020. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122156.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, n.1, 1991.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption of Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31 – 60, 1963.

WEITKAMP, J.; KLEINSCHMIT, P.; KISS, A.; BERKE, C. H. Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference, **in: R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds.)**, Stoneham, 1993.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling**. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG: Berlin, 2012. 345 p.

YOO, S. H.; LEE, S. C.; JANG, H. Y.; KIM, S. B. Characterization of ibuprofen removal by calcined spherical hydrochar through adsorption experiments, molecular modeling, and artificial neural network predictions. **Chemosphere**, v.311, 2023.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; ARAB, L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 142– 149, 2012. DOI:10.1016/j.cej.2012.01.112.

ZHAO, X., et al. From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product. **Chemistry of Materials**, v.13, p.3933–3942, 2010.

ZHAO, Y.; LI, F.; ZHANG, R.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps. **Chem. Mater.**, v.14, p.4286-4291, 2002.