

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

JESSICA CRISTIAN TELES DE REZENDE

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL
EM ARGILA PIRANGI DO ESTADO DE SERGIPE**

São Cristóvão (SE)

(2019)

JESSICA CRISTIAN TELES DE REZENDE

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL
EM ARGILA PIRANGI DO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

São Cristóvão (SE)

(2019)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R467a	Rezende, Jessica Cristian Teles de Avaliação da capacidade de adsorção de sulfametoxazol em argila Pirangi do estado de Sergipe / Jessica Cristian Teles de Rezende ; orientador Edilson de Jesus Santos. – São Cristóvão, SE, 2019. 60 f. : il. Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019. 1. Engenharia química. 2. Água – purificação 3. Argila. 4. Adsorção. 5. Sulfametoxazol. 6. Sergipe. I. Santos, Edilson de Jesus, orient. II. Título. CDU 66.0:628.161.3(813.7)
-------	--

JESSICA CRISTIAN TELES DE REZENDE

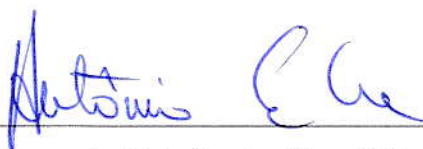
**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE
SULFAMETOXAZOL EM ARGILA PIRANGI DO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 22 de fevereiro de 2019.

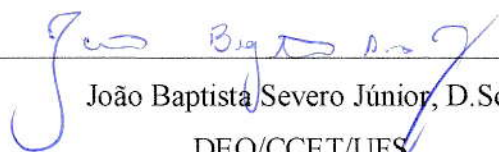
BANCA EXAMINADORA



Edilson de Jesus Santos, D.Sc. – Orientador
DEQ/CCET/UFS



Antônio Santos Silva, D.Sc.
DMA/CCET/UFS



João Baptista Severo Júnior, D.Sc.
DEQ/CCET/UFS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, proteção e por mais uma vitória alcançada. Que nunca me falte fé e sabedoria durante minha caminhada. Aos meus pais, Leila e José Augusto, por todo amor, carinho, incentivo e apoio diante das minhas escolhas. Às minhas “outras mães” Olga, Maria e Klégia, que não mediram esforços para minha educação e formação. A toda minha família pelo carinho.

Aos integrantes do Laboratório de Química Industrial (LQI/UFS), o melhor do DEQ: Danilo, Diego, Fernanda, Ícaro, Nayara, Tiago e, em especial, a Victor Ramos, pela amizade, companheirismo, desabafos e ajuda na realização das análises e interpretação de resultados (principalmente).

A todos os docentes que contribuíram na minha formação ao longo do mestrado, em especial ao Prof. Dr. Edilson de Jesus pelas oportunidades e orientações em Iniciação Científica, Trabalho de Conclusão de Curso e neste trabalho. Obrigada pelo conhecimento transmitido, trabalhos publicados e “puxões de orelha” (#EuQueroResultado).

Aos professores Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia (DQI/UFS) por disponibilizar água do sistema Milli-Q (primordial para os ensaios de adsorção), Dr^a. Eliana Midori Sussuchi (DQI/UFS) pela análise de FTIR, Dr. Lúcio Cardozo Filho da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM) por disponibilizar a análise de BET, técnicos e alunos do DCEM/UFS pelas análises de FRX, MEV e TG/DTG e Cochiran Pereira dos Santos (DFI/UFS) pela análise de DRX. Vocês foram essenciais para a elaboração deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro, concedendo a bolsa.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

O sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico amplamente utilizado em medicina humana e veterinária para o tratamento de doenças e infecções e é frequentemente detectado em ecossistema de águas superficiais. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção deste antibiótico de sistemas aquosos utilizando argila Pirangi (PIR) proveniente de jazida localizada no município de Itabaianinha no estado de Sergipe (Brasil). Amostras de argila Pirangi foram tratadas termicamente a 100, 400 e 600°C e, posteriormente, modificadas com o sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). A caracterização das argilas foi realizada por fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), adsorção/dessorção de N₂ (BET) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), confirmando que as moléculas do surfactante foram incorporadas na superfície da argila e que as mesmas são constituídas por caulinita, illita e quartzo. A argila Pirangi tratada termicamente a 100°C organofílica (org-PIR-100) apresentou maior capacidade máxima de adsorção de 27,3 mg g⁻¹ com remoção de 90% do SMX em 100 minutos e em pH 6, seguindo o modelo de pseudosegunda ordem e isoterma de Langmuir. Os resultados mostraram que a argila Pirangi organofílica apresentou eficiência para a descontaminação de SMX em soluções aquosas e potencial para o uso como material alternativo em filtros de estações de tratamento de água.

PALAVRAS-CHAVE: argila Pirangi; argila organofílica; adsorção; sulfametoxazol; tratamento de água.

ABSTRACT

Sulfamethoxazole (SMX) is an antibiotic widely used in human and veterinary medicine to treat diseases and infections and it is often detected in the surface water ecosystem. Thus, the objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of this antibiotic from aqueous systems using Pirangi clay (PIR) from the reservoir located in the city of Itabaianinha, State of Sergipe, Brazil. Pirangi clay samples were heat treated at 100, 400 and 600°C and subsequently modified with the hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) quaternary ammonium salt. The characterization of clays was performed by X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG), N₂ adsorption/desorption (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM), confirming that the surfactant molecules were incorporated in the surface of the clay and that they are constituted by kaolinite, illite and quartz. Pirangi clay treated at 100°C (org-PIR-100) had a higher adsorption capacity of 27.3 mg g⁻¹ with 90% removal of SMX in 100 minutes and at pH 6, following the pseudo-second order model and Langmuir isotherm. The results showed that Pirangi organoclay showed efficiency for the decontamination of SMX in aqueous solutions and potential for use as alternative material in water treatment plant filters.

KEYWORDS: Pirangi clay; organoclay; adsorption; sulfamethoxazole; water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Especiação de SMX de acordo com os respectivos valores de pKa.....	15
Figura 2 - Camadas do argilominerais. (a) tetraedro de SiO_4 ; (b) folha de tetraedros SiO_4 em arranjos hexagonais; (c) octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; (d) folha de octaedros.	24
Figura 3 - Exemplo de filtro de areia descendente de ETA. 1-Argila natural ou modificada; 2-Carvão ativado; 3-Areia; 4-Cascalho fino; 5-Cascalho grosso.	25
Figura 4 - Estrutura molecular do HDTMA.	27
Figura 5 - Espectros FTIR para as argilas (a) PIR, (b) PIR-100 e (c) org-PIR-100.	39
Figura 6 - Difractogramas de raios X das argilas (a) PIR, (b) PIR-100, (c) org-PIR-100 e (d) org-PIR-100 após adsorção do SMX. (I: ilita; K: caulinita; Q: quartzo).	40
Figura 7 - Curvas TG e DTG.....	41
Figura 8 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	43
Figura 9 - Imagens MEV das argilas (a) PIR, (b) PIR-100, (c) org-PIR-100 e (d) org-PIR-100 após adsorção do SMX.	44
Figura 10 - pH_{PCZ} da argila org-PIR-100.	45
Figura 11 - Influência do pH na adsorção do SMX em org-PIR-100.	46
Figura 12 - Cinética de adsorção do SMX em org-PIR-100.	48
Figura 13 - Isotermas do SMX em org-PIR-100 ajustadas pelo modelo de Langmuir.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de remoção (%R) do SMX nas argilas em estudo.....	36
Tabela 2 - Composição química das argilas em porcentagem de óxidos por FRX.	38
Tabela 3 - Caracterização textural das argilas.	42
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do SMX em org-PIR-100.....	47
Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do SMX em org-PIR-100.....	49
Tabela 6 - Variáveis termodinâmicas para a adsorção do SMX em org-PIR-100 (V=50 mL, C ₀ =50 mg L ⁻¹ , m=0,1g).	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1 Microcontaminantes emergentes	13
3.1.1 Sulfametoxazol (SMX)	14
3.2 Adsorção	16
3.3 Equilíbrio de adsorção	17
3.4 Cinética de adsorção	18
3.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	18
3.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem	19
3.5 Isotermas de adsorção	19
3.5.1 Isoterma de Langmuir	20
3.5.2 Isoterma de Freundlich	21
3.6 Termodinâmica de adsorção	21
3.7 Argilas	23
3.7.1 Argilas organofílicas	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Coleta da argila	30
4.2 Tratamento térmico da argila	30
4.3 Preparação da organo-Pirangi	30
4.4 Caracterização das argilas	31
4.4.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	31

4.4.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	31
4.4.3 Fluorescência de raios X (FRX).....	32
4.4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	32
4.4.5 Difração de raios X (DRX)	32
4.4.6 Análises térmicas	32
4.4.7 Análise BET	33
4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.5 Experimentos de adsorção	33
4.5.1 Preparação da solução padrão de SMX.....	33
4.5.2 Testes de adsorção em batelada de SMX.....	34
4.5.3 Influência do pH.....	34
4.5.4 Cinética de adsorção	35
4.5.5 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção.....	35
4.5.6 Estimação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção	35
5 RESULTADOS	36
5.1 Experimentos preliminares	36
5.2 Caracterização das argilas.....	37
5.2.1 CTC	37
5.2.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	37
5.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38
5.2.4 Difractometria de raios X (DRX)	40
5.2.5 Análises térmicas	41
5.2.6 Análise BET	42
5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
5.3 Experimentos de adsorção	45
5.3.1 Influência do pH e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	45

5.3.2 Cinética de adsorção	47
5.3.3 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção	49
6 CONCLUSÃO.....	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a ocorrência e destino de substâncias químicas bioativas em diferentes corpos hídricos tem sido reconhecida como uma das questões mais preocupantes na química ambiental (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; BOGER *et al.*, 2015).

Nesse grupo de substâncias, destacam-se os fármacos os quais são denominados como microcontaminantes encontrados em concentrações a nível traço nos meios aquáticos e que têm recebido maior atenção, pois as tecnologias que permitem a sua identificação e quantificação também são recentes. Além disso, são introduzidos no meio ambiente por diferentes vias e são pouco biodegradáveis nesse meio, sendo designados como contaminantes emergentes persistentes, podendo apresentar efeitos adversos em organismos aquático e terrestres (GAFFNEY *et al.*, 2014; BOGER *et al.*, 2015; VETTORELLO *et al.*, 2017). Além disso, esses contaminantes ainda não são regulamentados ou estão passando por processo de regulamentação (LOZANO-MORALES *et al.*, 2018; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

Entre os processos empregados para a remoção de micropoluentes da água contaminada, a adsorção tem sido considerada como um método eficaz para complementar os sistemas existentes de tratamento de água e esgoto com o objetivo de melhorar a remoção de poluentes orgânicos (DORDIO *et al.*, 2017; STYSZKO *et al.*, 2015) e é amplamente utilizado devido à sua eficiência, simplicidade, facilidade de projeção e execução, remoção mais rápida de poluentes e baixo custo (ARYA e PHILIP, 2016; BENTAHAR *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2015).

No processo convencional de tratamento de água (processo físico-químico), a remoção de micropoluentes orgânicos ocorre, geralmente, na etapa de filtração e para tanto são usados materiais granulares. Entre alguns desses materiais que podem compor o meio filtrante, as argilas têm recebido destaque por serem adsorventes naturais como também devido às suas propriedades de troca iônica, rentabilidade, apresentarem baixo custo e ampla disponibilidade (DORDIO *et al.*, 2017; PARK *et al.*, 2013). Assim, as argilas têm sido estudadas a fim de fornecer uma alternativa ou combinação com o carbono ativado no tratamento de água (ARYA e PHILIP, 2016; STYSZKO *et al.*, 2015).

No processo de adsorção, a aplicabilidade maior das argilas naturais está limitada à remoção de poluentes catiônicos, pois a superfície das mesmas é hidrofílica e carregada negativamente (ARYA e PHILIP, 2016; MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017). As

argilas organofílicas são formas modificadas de minerais argilosos em que ocorre a troca de cátions inorgânicos por íons de sais quaternários de amônio na superfície externa ou, em alguns casos, no espaçamento interlamelar da argila, modificando a natureza química de hidrofílica para hidrofóbica e favorecendo a adsorção de compostos orgânicos (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017).

Diante do exposto, este trabalho justifica-se pela necessidade de encontrar adsorventes alternativos para a adsorção de fármacos de soluções aquosas. Entre esses adsorventes, as argilas do estado de Sergipe apresentam-se como soluções para esta problemática, uma vez que possuem ampla disponibilidade, baixo custo e capacidade adsortiva aumentada com a modificação superficial utilizando surfactante catiônico HDTMA. A escolha do fármaco em estudo, sulfametoxazol (SMX), está relacionada com a frequente detecção do mesmo em diversos estudos com amostras ambientais devido à alta produção, comercialização e consumo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorção da argila Pirangi do estado de Sergipe (Brasil) na sua forma *in natura*, tratada termicamente e organofílica para remoção de sulfametoxazol em soluções aquosas.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar as argilas organofílicas através da modificação com sal quaternário de amônio HDTMA;
- Caracterizar as argilas *in natura*, tratada termicamente e organofílica quanto às suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar o comportamento de adsorção de SMX em argila organofílica através da influência do pH, cinética, isothermas de equilíbrio e variáveis termodinâmicas via processo de adsorção em batelada;
- Estimar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão apresenta uma visão geral sobre microcontaminantes emergentes bem como características particulares do fármaco escolhido para estudo. Além disso, enfatiza-se o uso do processo de adsorção empregando um adsorvente alternativo, neste caso argilas *in natura* e modificada, para a remoção desse poluente. Por meio da revisão da literatura é possível reportar e avaliar o conhecimento adquirido em pesquisas recentes, destacando conceitos e procedimentos relevantes para o trabalho.

3.1 Microcontaminantes emergentes

A contaminação dos recursos hídricos pode decorrer de diversas fontes poluidoras e sempre foi alvo de grande preocupação na preservação ambiental. Na década de 1970, nos Estados Unidos, iniciaram-se os primeiros estudos visando a identificação de fármacos no meio ambiente. Desde então, muitos trabalhos com essa temática foram publicados e, então, criou-se uma classe denominada microcontaminantes ou micropoluentes emergentes (LIMA *et al.*, 2014; VETTORELLO *et al.*, 2017).

Segundo Gaffney *et al.* (2014) e Vettorello *et al.* (2017), os microcontaminantes emergentes são aqueles que somente foram possíveis de ser detectados e quantificados recentemente por meio do desenvolvimento de novas técnicas analíticas sensíveis e mais complexas, especialmente a partir da década de 90 com o avanço da cromatografia, pois estes micropoluentes disponibilizam-se em concentrações muito baixas em amostras ambientais, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Além disso, Aquino *et al.* (2013) e Lima *et al.* (2014) destacam que, quando descartados em corpos d'água, alguns desses compostos provocam efeitos de genotoxicidade, perturbação endócrina e aumento da resistência de bactérias patogênicas.

De acordo com essas características, Rivera-Utrilla *et al.* (2013) e Vettorello *et al.* (2017) afirmam que estão inclusos nesse grupo de contaminantes produtos farmacêuticos, veterinários, industriais, de limpeza e higiene pessoal, resíduos hospitalares, pesticidas, repelentes, agrotóxicos, hormônios naturais e sintéticos, entre outros.

Dentre esse grupo de microcontaminantes, os fármacos têm recebido atenção especial, pois são constantemente liberados no meio ambiente por diferentes rotas, principalmente através das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs), efluentes hospitalares e esgotos domésticos (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; GAFFNEY *et al.*, 2014; VETTORELLO *et al.*, 2017). Esses estudos apontam diferentes matrizes como águas superficiais, águas do mar, afluentes e efluentes de ETARs e, em menor número, águas para consumo humano e subterrâneas (YAO *et al.*, 2012; GAFFNEY *et al.*, 2014; BOGER *et al.*, 2015).

Silva (2013) e Sousa (2015) ressaltam que, em ambas legislações brasileiras e internacionais, não existe regulamentação para a maioria dos contaminantes emergentes, incluindo os fármacos. Ou seja, estes não têm seus limites de concentrações quantificados devido ao fato de estarem dispostos ambientalmente em nível traço, e também porque os graus de toxicidade aguda e crônica à saúde humana ainda são desconhecidos.

Em virtude do aumento significativo na comercialização e consumo, os fármacos pertencentes às classes dos antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos, analgésicos, reguladores lipídicos e antidepressivos têm-se destacado em matrizes ambientais (AQUINO *et al.*, 2013; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; GAFFNEY *et al.*, 2014).

3.1.1 Sulfametoxazol (SMX)

O sulfametoxazol é um antibiótico pertencente ao grupo das sulfonamidas sintéticas, denominado pela IUPAC como 4-amino-N-(5-metilisoxazol-3-il) benzenossulfonamida (CHEN *et al.*, 2017) e reportado na literatura como SMX. Esse antibiótico foi considerado como um dos representantes do grupo com maiores concentrações no ambiente devido a sua ampla prescrição e consumo para tratamentos humanos e veterinários de doenças e infecções, principalmente urinárias, dos quais 15 a 25% são excretados inalterados, levando a sua presença onipresente em ecossistemas aquáticos (CHEN *et al.*, 2017; KOBAYASHI *et al.*, 2017; PATROLECCO *et al.*, 2018). Em combinação com a trimetoprima, constituem o princípio ativo do cotrimoxazol, comercialmente conhecido como Bactrim® (AQUINO *et al.*, 2013).

A investigação de antibióticos no meio ambiente tem recebido atenção especial devido ao seu uso extensivo e desenfreado, contaminação dos recursos hídricos e ao seu potencial de desenvolver microrganismos multirresistentes a partir de mudanças sucessivas no seu material

genético. Logo, uma bactéria presente em um corpo hídrico que contenha traços de antibióticos pode adquirir resistência aos mesmos (AQUINO *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2014).

O SMX apresenta dois valores de pKa (constante de ionização). O $pK_{a1}=1,6$ corresponde à protonação da anilina N, enquanto o $pK_{a2}=5,7$ à desprotonação da sulfonamidas (KOBAYASHI *et al.*, 2017). Quando $pH=pK_a$, há coexistência de 50% para espécies neutras e 50% para desprotonadas (MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017). Com isso, o SMX se apresentará predominantemente carregado positivamente se $pH < pK_{a1}$ (SMX^+), como uma espécie neutra se $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ (SMX^0) e carregado negativamente se $pH > pK_{a2}$ (SMX^-) (WILLACH *et al.*, 2017). A Figura 1 mostra o comportamento anfótero do SMX em equilíbrios de dissociação em que SMX^+ , SMX^0 e SMX^- indicam as espécies catiônicas, neutras e aniônicas, respectivamente.

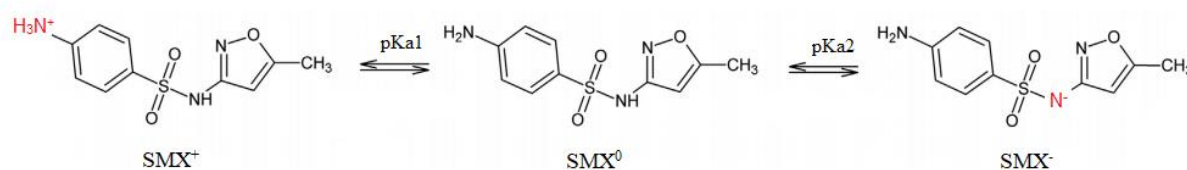


Figura 1 - Especiação de SMX de acordo com os respectivos valores de pKa.

Fonte: Adaptada Willach *et al.*, 2017

De acordo com Willach *et al.* (2017), apenas as espécies neutras e aniônicas de SMX são relevantes em condições ambientais e há necessidade de análise separada de ambas, pois a especiação de SMX influencia fortemente a cinética de degradação.

Hernández *et al.* (2018) avaliaram a adsorção de sulfametoxazol e trimetoprima (TMP) em uma argila mineral sintética Li-fluorohectorita (LiFht) através do pH, concentração inicial dos fármacos, temperatura e tempo de interação. Os resultados mostraram que, para ambos os fármacos, os melhores nanocompósitos de argila mineral foram obtidos em pH ácido, temperatura ambiente durante 1 hora e concentração inicial de fármaco de 3 mg mL^{-1} . Através da análise de DRX, os autores confirmaram a intercalação de TMP no espaço interlamelar da argila, enquanto o SMX foi adsorvido na superfície.

Nielsen *et al.* (2014) estudaram a adsorção de carbamazepina (CBZ) e sulfametoxazol utilizando dois carvões ativados comerciais, um produzido a partir da casca do coco e outro a partir da madeira. Os autores relataram que não apenas a porosidade, mas também a química

de superfície, desempenham um papel importante no processo de adsorção em que os grupos funcionais de CBZ e SMX, principalmente aminas, reagem com grupos de oxigênio da superfície do carbono, resultando na oxidação parcial das espécies adsorvidas.

Lu *et al.* (2014) avaliaram a adsorção de SMX em montmorilonita modificada com três surfactantes: HDTMA, HDAPS e BHDAP. Os autores obtiveram melhores resultados em pH 3 e mostraram que os processos de adsorção são dependentes dos adsorventes, sais quaternários e condições experimentais.

Entre as abordagens atuais existentes na literatura para a remoção de micropoluentes da água contaminada, os processos de floculação e coagulação, tratamentos biológicos, eletrodiálise, fotocatalise, permuta iônica, osmose inversa, oxidação, ozonização e adsorção são os mais populares (KYZAS *et al.*, 2015; STYSZKO *et al.*, 2015). No entanto, a maioria desses métodos, exceto as tecnologias de filtração como nanofiltração e osmose inversa, não podem remover completamente produtos farmacêuticos no efluente (YAO *et al.*, 2012).

Apesar das eficiências de remoção às vezes elevadas alcançadas, o alto custo da maioria dessas tecnologias é a principal desvantagem que limita seu uso como uma solução viável em larga escala (STYSZKO *et al.*, 2015; DORDIO *et al.*, 2017). Além disso, se não operados adequadamente, alguns desses tratamentos, a citar os processos avançados de oxidação, podem originar produtos de transformação que podem ter toxicidade equivalente ou superior ao fármaco original se a mineralização completa não for atingida (GAFFNEY *et al.*, 2014; DORDIO *et al.*, 2017).

Dentre as técnicas físicas mais apropriadas para tratamento, a adsorção é amplamente utilizada devido à sua eficiência, simplicidade, facilidade de projeção e execução, remoção mais rápida de poluentes e baixo custo (KYZAS *et al.*, 2015; BENTAHAR *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2015). Além disso, Uddin (2017) afirma que esta técnica é eficaz na remoção de poluentes tóxicos, mesmo em baixas concentrações.

3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa e pode ser definida como um processo no qual as substâncias presentes em um fluido, líquido ou gasoso, podem acumular-

se sobre uma superfície sólida, possibilitando a separação dos componentes desse fluido. A interface que irá adsorver é denominada adsorvente e a substância que será adsorvida é denominada adsorvato ou adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Coelho e colaboradores (2014) acrescentam que este fenômeno é decorrente de um resultado de forças que não se encontram balanceadas na superfície do sólido e que, assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

A depender da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada como dois tipos: adsorção física e adsorção química. A primeira, também chamada de fisissorção, é causada por forças de Van der Waals com interações relativamente fracas, ocorre em toda a superfície do adsorvente, apresenta cinética rápida e reversível, a natureza química do adsorvato não é alterada e a saturação da cobertura ocorre em camadas moleculares sobrepostas. Já a segunda, também chamada de quimissorção, ocorre a partir de troca ou partilha de elétrons, ocorre somente nos sítios ativos do adsorvente, apresenta cinética variável e irreversível, a natureza química do adsorvato sofre transformação dando origem a uma espécie diferente e a saturação da cobertura ocorre em monocamada. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal mol^{-1} , enquanto na quimissorção esse valor é acima de 20 kcal mol^{-1} (WORCH, 2012; SCHMAL, 2013; NASCIMENTO *et al.* 2014).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a efetividade do processo de adsorção depende de fatores como: natureza do adsorvente, incluindo área superficial, tamanho do poro, densidade, hidrofobicidade do material e grupos funcionais presentes na superfície; natureza do adsorvato, relacionada a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH; e condições operacionais, destacando temperatura, tempo de contato, agitação e natureza do solvente.

3.3 Equilíbrio de adsorção

Geralmente, equilíbrio de adsorção é um requisito indispensável para a obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de um líquido contendo o adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A eficiência de adsorção de um certo material é calculada através de um balanço de massa do sistema de adsorção no qual a quantidade de adsorvato no sólido deve ser igual à quantidade de adsorvato removida da solução (WORCH, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014), representada pela Equação 1:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

sendo Q_e a quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_0 e C_e as concentrações (mg L^{-1}) do adsorvato na solução inicial e em equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa dos componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. O mecanismo da cinética de adsorção pode ser conduzido por três etapas: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Conforme Rocha *et al.* (2012), vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Entretanto, os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem são os empregados com maior frequência.

3.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de Lagergren (1898), de pseudoprimeira ordem, foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido baseada na capacidade dos sólidos. Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional

ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (COELHO *et al.*, 2014) e pode ser representado pela Equação 2:

$$Q_t = Q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (2)$$

em que k_1 é a taxa constante de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), e Q_e e Q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

3.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem assume que o processo envolve a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente (COELHO *et al.*, 2014) e pode ser expresso pela Equação 3:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (3)$$

em que k_2 é a taxa constante de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.5 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade da substância que é sorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (COELHO *et al.*, 2014).

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção. Dentre estes, os dois abordados neste trabalho são os de Langmuir e Freundlich que são os mais utilizados devido a sua simplicidade e o seu bom ajuste aos dados experimentais (ROCHA *et al.*, 2012).

3.5.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir propôs o primeiro modelo teórico quantitativo da adsorção de gases em sólidos (SCHMAL, 2013). A fim de desenvolver este modelo, ele admitiu algumas hipóteses como: (a) a superfície de um sólido contém um número de sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada e em superfície homogênea; (b) cada sítio ativo pode adsorver somente uma molécula; (c) a adsorção independe da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas em sítios vizinhos; (d) todos os sítios são energeticamente idênticos; (e) no equilíbrio, a taxa de adsorção e dessorção são iguais (SCHMAL, 2013; COELHO *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Esse modelo de adsorção pode ser representado pela Equação 4:

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

em que $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mg g^{-1}), b é o parâmetro de afinidade de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do SMX no equilíbrio (mg L^{-1}).

O grau de desenvolvimento do processo de adsorção, válido para a isoterma de Langmuir, pode ser obtido a partir da avaliação do parâmetro adimensional de equilíbrio ou fator de separação R_L (NASCIMENTO *et al.*, 2014), definido pela Equação 5:

$$R_L = \frac{1}{(1 + C_0 b)} \quad (5)$$

Nessa equação, C_0 é a maior concentração de SMX em solução (mg L^{-1}). A adsorção é considerada desfavorável se $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$, favorável se $0 < R_L < 1$ e irreversível se $R_L = 0$ (RATHNAYAKE *et al.*, 2016).

3.5.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos e assumindo a existência de uma estrutura em multicamadas. O modelo considera a superfície do sólido heterogênea com uma distribuição não uniforme do calor de adsorção (ROCHA *et al.*, 2012; BENTAHAR *et al.*, 2018).

Esse modelo de adsorção pode ser representado pela Equação 6:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

sendo K_f uma constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ uma constante empírica do modelo de Freundlich que descreve a intensidade da adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

Quando $1/n = 1$, temos uma adsorção linear e é considerada como um processo químico. Se $0 < 1/n < 1$, a adsorção é considerada como física, favorável e não-linear sendo que, quanto mais próximos os valores de $1/n$ de 0, mais heterogênea a superfície (LU *et al.*, 2014).

3.6 Termodinâmica de adsorção

Observando a mudança da energia livre de adsorção e sua relação com as mudanças da entalpia e entropia de adsorção, podemos obter algumas conclusões sobre o calor de adsorção. Para que uma reação seja espontânea, considera-se que a variação da energia livre de Gibbs tenha valor negativo ($\Delta G^\circ < 0$) (WORCH, 2012). Relacionando-se energia livre de Gibbs,

entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) de adsorção, a condição respectiva para adsorção espontânea procede segundo a Equação 7:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

De acordo com Worch (2012), a variação de entropia de adsorção descreve a variação do grau de desordem do sistema considerado. Tipicamente, a mobilização do adsorvato leva a uma diminuição da desordem no sistema adsorvente/adsorvato, o que significa que a variação da entropia é negativa ($\Delta S^\circ < 0$). Com isso, segue a partir da Equação 7 que o processo de adsorção deve ser exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$). As variáveis termodinâmicas podem ser calculadas utilizando as Equações 7, 8 e 9 e os valores de ΔH° e ΔS° podem obtidos a partir do gráfico de $\ln K_C$ em função de $1/T$.

$$K_C = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

em que K_C é a constante equilíbrio termodinâmica aparente ($L \cdot g^{-1}$), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

O desempenho de um processo de adsorção é afetado pelas características do adsorvente. A seleção desse material é fundamental para uma perspectiva da eficiência de remoção de poluentes e uma relação ao custo do processo (KYZAS *et al.*, 2015; DORDIO *et al.*, 2017). Numerosos estudos se concentraram na adsorção de produtos farmacêuticos em carvão ativado, argila, zeólita, sílica mesoporosa e nanotubos de carbono (ARYA e PHILIP, 2016). Entre esses materiais, o uso de argilas como adsorvente tem vantagens sobre muitos outros comercialmente disponíveis em termos de baixo custo, ampla disponibilidade, alta área superficial específica, excelentes propriedades de adsorção, natureza não tóxica e potencialidade para troca iônica, sendo vastamente utilizadas para remover poluentes

inorgânicos e orgânicos de soluções aquosas (STYSZKO *et al.*, 2015; DORDIO *et al.*, 2017; UDDIN, 2017).

A literatura dispõe de alguns dos tipos mais comuns de argilas que já foram testados para a remoção de diversos micropoluentes orgânicos, entre elas, montmorilonita (OLIVEIRA *et al.*, 2017), bentonita (ARYA e PHILIP, 2016), vermiculita (DORDIO *et al.*, 2017), caulinita (STYSZKO *et al.*, 2015) e ilita (SUN *et al.*, 2017a).

3.7 Argilas

A denominação de argila apresenta significados diversos nos diferentes ramos científicos e tecnológicos, porém o conceito clássico que reúne aceitação geral é o que define a argila como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter outros minerais denominados não argilosos como quartzo, feldspato, calcita, hematite, gipsita, pirita e outros, além de matéria orgânica e outras impurezas. Entre as suas características físicas, destacam-se o elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μm e a capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g de argila (GOMES, 1988; SANTOS, 1975).

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas que conferem às mesmas suas principais características e propriedades e recebem esse nome por serem predominantes nas argilas. Quimicamente, são silicatos hidratados de estrutura cristalina contendo cátions, tais como Al, Mg, Fe, Ca, Na, K e outros, constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas (GOMES, 1988; SANTOS, 1975). A Figura 2 exhibe as camadas dos argilominerais que são constituídas por folhas estruturalmente dos tipos tetraedros e octaedros.

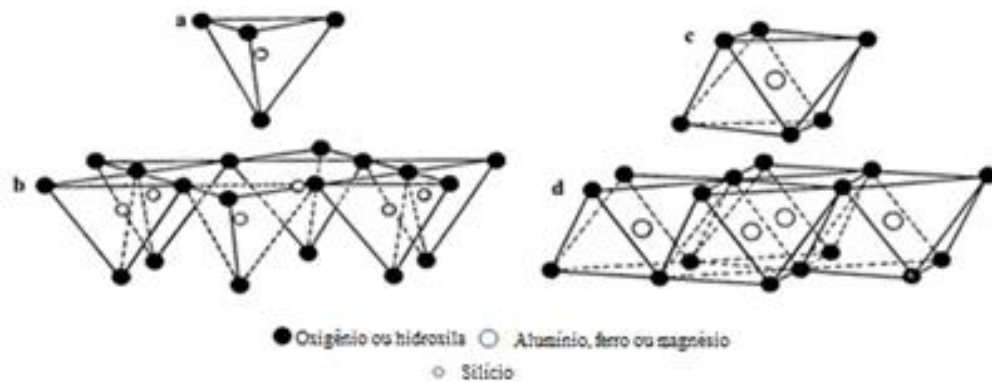


Figura 2 - Camadas do argilominerais. (a) tetraedro de SiO_4 ; (b) folha de tetraedros SiO_4 em arranjos hexagonais; (c) octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; (d) folha de octaedros.

Fonte: Gomes, 1988

De acordo com Gomes (1988), os minerais argilosos possuem capacidade de sofrer troca de íons, isto é, têm íons fixados na superfície, nos espaços entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Os íons permutáveis influem sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais e, portanto, pode-se modificar as propriedades, inclusive plásticas, de uma argila. Por essa razão, Uddin (2017) destaca que o uso de materiais de argila naturais ou modificados como adsorvente para tratamento de água tem recebido atenção por vários cientistas ao redor do mundo.

Devido à essa vantagem, a utilização das argilas abrange campos tão diversos quanto cerâmica, materiais de construção, saúde, agricultura, engenharia civil, meio ambiente, indústria química, entre outros (MORENO-MAROTO e ALONSO-AZCÁRATE, 2018).

No processo convencional de tratamento de água (processo físico-químico), a remoção de micropoluentes orgânicos ocorre, geralmente, na etapa de filtração e para tanto são usados materiais granulares. Entre alguns desses materiais que podem compor o meio filtrante, as argilas têm sido estudadas a fim de fornecer uma alternativa ou combinação com o carbono ativado no tratamento de água (ARYA e PHILIP, 2016; STYSZKO *et al.*, 2015).

A Figura 3 mostra um exemplo de filtro de areia descendente empregado em Estações de Tratamento de Água (ETAs). A distribuição do meio filtrante ocorre de acordo com a granulometria dos materiais, em que as partículas maiores ficam na parte inferior do filtro e as partículas menores na parte superior.

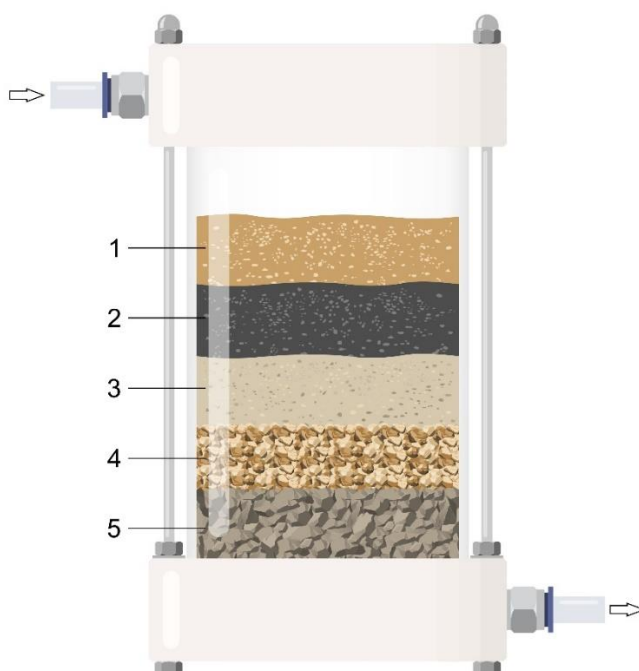


Figura 3 - Exemplo de filtro de areia descendente de ETA. 1-Argila natural ou modificada; 2-Carvão ativado; 3-Areia; 4-Cascalho fino; 5-Cascalho grosso.

Sadri *et al.* (2018) estudaram a adsorção de nortriptilina (NT) em montmorilonita, caulinita e gibsit. Os autores concluíram que a adsorção em montmorilonita e caulinita foi muito maior do que em gibsit, indicando que as interações eletrostáticas e hidrofóbicas com as sílicas dos silicatos de alumina tiveram um papel importante. Além disso, as análises de DRX e FTIR indicaram que a NT se formou como multicamadas na montmorilonita sem evidência de intercalação.

Styszko *et al.* (2015) avaliaram a remoção de ibuprofeno, diclofenaco, cetoprofeno, carbamazepina, bisfenol A e triclosan por sorção em oito adsorventes utilizando argilas naturais e modificadas. Este estudo mostrou que, entre as argilas naturais testadas, a vermiculita foi o sorvente mais promissor para a remoção de produtos farmacêuticos nos processos de purificação, obtendo resultados entre 35 e 70% de remoção. Entre os minerais de argila modificados, a montmorilonita K30 modificada com ácido demonstrou um dos melhores resultados de remoção, sendo este entre 25 e 80%. No caso desses dois materiais, a absorção dos compostos selecionados não foi significativamente afetada pelo pH, o que os autores consideram fundamentais no tratamento de águas residuais.

Thiebault *et al.* (2015) avaliaram que, para os fármacos tramadol e doxepina, a adsorção em um mineral esmectítico permutado com sódio (Na-Mt) é conduzida principalmente por interação eletrostática através de uma troca de cátions. Assim, os produtos farmacêuticos foram confinados dentro do espaço interlamelar de Na-Mt em uma organização de monocamada, confirmando o uso de minerais de argila como material promissor para o tratamento de águas residuais, além da possibilidade de aplicações biofarmacêuticas para uma liberação controlada desses fármacos.

Li *et al.* (2011) investigaram as interações entre ciprofloxacina (Cip) e caulinita em solução aquosa por experimentos em batelada, análises de DRX e FTIR. A correlação quantitativa entre os cátions trocáveis dessorvidos e Cip adsorvidos confirmou experimentalmente que a troca catiônica foi o mecanismo dominante de adsorção de Cip na caulinita. O espaçamento basal d001 invariável após a absorção de diferentes quantidades de Cip sugeriu que a adsorção de Cip ocorreu nas superfícies externas da caulinita.

As argilas do estado de Sergipe são as principais matérias-primas na produção de cerâmica vermelha cuja extração ocorre, principalmente, nos municípios de Itabaianinha, Itabaiana, Nossa Senhora do Socorro, Siriri, Cedro de São João, Laranjeiras, Santana do São Francisco e Simão Dias (PRADO, 2011). Devido à essa produção, os estudos das argilas se concentram para cerâmica estrutural e de revestimento, sendo que estudos na área de adsorção de compostos inorgânicos ou orgânicos ainda são pouco investigados ou divulgados (ALCÂNTARA *et al.*, 2008; GOES *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2016).

Arya e Philip (2016) abordam que, por serem de natureza hidrofílica e apresentarem superfície carregada negativamente, a aplicabilidade das argilas puras no processo de adsorção foi limitada, até o momento, a poluentes catiônicos. Oliveira *et al.*, (2017) complementam que, apesar de serem usadas no tratamento de água potável, as argilas em camadas tornam-se ineficazes para a remoção de contaminantes hidrófobos não polares persistentes. Portanto, é necessário modificar o caráter superficial das argilas para melhorar suas propriedades de sorção em compostos orgânicos.

De acordo com Ferreira *et al.* (2013), diversas rotas podem ser empregadas nessa modificação, incluindo técnicas como: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar

ou intrapartícula, desidroxilação, calcinação e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma, sendo que, geralmente, a primeira técnica é a mais empregada.

3.7.1 Argilas organofílicas

As argilas organofílicas correspondem à uma forma modificada de minerais argilosos em que ocorre a troca de cátions inorgânicos por íons de sais quaternários de amônio, também conhecidos como surfactantes, na superfície externa ou, em alguns casos, no espaçamento interlamelar da argila. Com isso, a natureza química das argilas é alterada de hidrofílica para hidrofóbica ocorrendo, então, melhora nas suas propriedades de adsorção de compostos orgânicos (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017).

Segundo Silva *et al.*, (2011), na literatura, a modificação de argilas comumente é realizada utilizando sais quaternários de amônio os quais são formados por um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa que estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais.

O brometo de hexadeciltrimetilamônio, HDTMA ($C_{19}H_{42}BrN$), é um surfactante catiônico que consiste em um grupo amônio quaternário hidrofílico e positivamente carregado e uma cadeia alquílica hidrofóbica (MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017), conforme representado pela Figura 4. É um dos modificadores orgânicos mais comumente utilizados na preparação de argilas organofílicas (RATHNAYAKE *et al.*, 2015), pois é não-tóxico e biodegradável, tornando-se adequado para a remediação ambiental (LIU *et al.*, 2017).

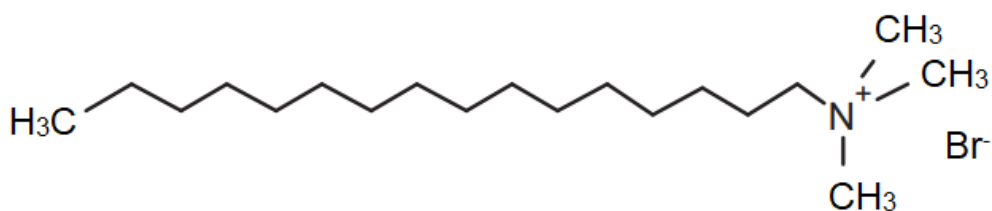


Figura 4 - Estrutura molecular do HDTMA.

Fonte: Adaptada Parolo *et al.*, 2014

As argilas modificadas possuem uma extensa gama de aplicações, tendo como exemplo em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, indústrias de fundição de metais, agentes de controle reológico em pinturas e lubrificantes, processos catalíticos, reforço de matriz de polímero e plástico, adesivos, cosméticos, amaciantes, germicidas, adsorventes para tratamentos efluentes, entre outros (SILVA *et al.*, 2012; NARANJO *et al.*, 2015).

A aplicação desses materiais modificados depende da estrutura obtida a qual condiciona suas propriedades. Algumas variáveis afetam o processo de síntese, entre elas, as propriedades da argila utilizada como composição química, capacidade de troca catiônica (CTC), área específica e densidade de carga; além daquelas relacionadas ao próprio processo de modificação como tipo e concentração de surfactante, tempo de contato e temperatura (NARANJO *et al.*, 2015).

Estudos recentes destacaram uma melhoria da capacidade de adsorção usando argilas organofílicas como adsorventes que potencialmente podem ser uma alternativa para a remediação de uma grande variedade de poluentes como pesticidas, herbicidas, compostos fenólicos e produtos farmacêuticos. Além disso, a natureza química e a organização estrutural dos tensoativos intercalados influenciam na eficiência de adsorção dessas argilas (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Naranjo *et al.*, (2015) estudaram argilas organofílicas desenvolvidas a partir de uma montmorilonita argentina (Bent) utilizando HDTMA como agente de intercalação. A modificação da argila foi comprovada através das técnicas de DRX, a qual mostra o aumento do espaçamento basal $d(001)$ e FTIR através de novas bandas atribuídas à presença de metileno (CH_2) e picos (N-H) correspondentes ao surfactante intercalado.

Martinez-Costa e Levy-Ramos (2017) avaliaram a adsorção de pirogalol (fenol derivado do benzeno utilizado para produção de produtos farmacêuticos e pesticidas, entre outros) em bentonita modificada com HDTMA, DDTMA e BTMA. Como resultado, a capacidade de adsorção das argilas organofílicas foi altamente dependente do tipo de surfactante, a qual decresce na ordem OBHDTMA>OBDDTMA>OBBTMA devido ao grupo funcional ligado ao amônio quaternário do surfactante.

Oliveira *et al.*, (2017) estudaram a adsorção de diclofenaco em montmorilonita sódica (Na-Mt) modificada com dois tensoativos catiônicos (BDTA e HDTMA). Como resultado, os

autores encontraram 15% a mais de adsorção para a argila BDTA-Mt devido à natureza desse surfactante apresentar maior afinidade com compostos aromáticos, o que ocorre com o diclofenaco o qual apresenta dois anéis aromáticos. Além disso, as argilas organofílicas preparadas mostraram uma superfície adequada para a adsorção de diclofenaco para várias condições experimentais as quais são possíveis de obter em ambientes naturais análogos e, assim, são revelados como materiais interessantes em complemento ao carvão ativado para o tratamento de águas residuais.

Diante do exposto, essa seção aborda estudos que destacam as argilas, naturais ou modificadas, como adsorventes promissores para a remoção de compostos orgânicos, entre eles o sulfametoxazol. Além disso, essa seção auxilia no embasamento para a metodologia do trabalho já que a troca de íons catiônicos por íons de sais quaternários de amônio, destacando-se o HDTMA, é uma das técnicas mais empregadas na organofilização das argilas, aumentando, assim, a eficiência e aplicabilidade desse material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção apresenta os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos, bem como a descrição dos equipamentos, condições operacionais empregadas e metodologias analíticas utilizadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Industrial (DEQ), Laboratório Multiusuário (DEQ), Laboratório de Microscopia Eletrônica (DCEM), Laboratório de Análises Térmicas (DCEM) e Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (NUPEG) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), e Laboratório de Troca Iônica e Adsorção (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.1 Coleta da argila

A amostra de 300 g de argila Pirangi foi proveniente de jazida localizada no município de Itabaianinha no estado de Sergipe, região Nordeste do Brasil, cujas coordenadas geográficas são Latitude: 11°16' 27" Sul, Longitude: 37°47'20" Oeste.

4.2 Tratamento térmico da argila

A amostra de 300 g de argila Pirangi (PIR) foi quarteada e seca em estufa (Sterilifer) a $40 \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 48 horas e, em seguida, foi realizada redução granulométrica por meio de moinho de martelo (CT 12061 da Servitech). Amostras de 90 g de argila (35-100 mesh) foram tratadas termicamente a 100°C (PIR-100), em estufa, e a 400°C (PIR-400) e 600°C (PIR-600) em mufla (GP Científica) por 24 horas.

4.3 Preparação da organo-Pirangi

Nessa etapa, foram empregadas amostras de 15 g de argila PIR e 15 g de cada argila tratada termicamente (PIR-100, PIR-400 e PIR-600), com granulometria 35-100 mesh. Cada

amostra de argila foi sendo adicionada aos poucos em 250 mL de água destilada contida em béqueres sob agitação mecânica constante. Em seguida, foi acrescentado a cada dispersão 0,795 g de carbonato de sódio (P.A. da Reagen), mantendo agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Decorrido o tempo, as dispersões foram aquecidas a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após o procedimento de troca catiônica, foi sendo acrescentado, aos poucos, 4,50 g de sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetilamônio HDTMA (pureza $\geq 99\%$ da Sigma-Aldrich). Ao término da adição do sal, continuou-se a agitação por 20 minutos. Posteriormente, as dispersões foram separadas utilizando centrífuga (MLW Janetzki T23) e, em seguida, lavadas sucessivamente com água destilada. Após essas etapas, as amostras obtidas foram secas em estufa a $60 \pm 10^\circ\text{C}$ por 48 horas, desagregadas usando gral e pistilo e peneiradas em malha de 100 mesh (0,15 mm). Esse procedimento foi realizado com base na metodologia de Rezende *et al.*, (2018). Com a modificação, as argilas organofílicas foram chamadas de org-PIR, org-PIR-100, org-PIR-400 e org-PIR-600.

4.4 Caracterização das argilas

4.4.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC é definida como o grau em que a argila pode adsorver e trocar cátions (CHEN *et al.*, 2011) e foi determinada utilizando o método do azul de metileno de acordo com a norma ASTM C837-09 (ASTM International, 2014).

4.4.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} de um adsorvente é definido como o pH no qual a carga de superfície se torna zero (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015) e foi determinado seguindo a metodologia descrita por Ltifi *et al.*, (2018).

4.4.3 Fluorescência de raios X (FRX)

Os percentuais dos óxidos constituintes das amostras de argilas foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (Bruker S8-Tiger) através de análise de pó em atmosfera de He.

4.4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é um método frequentemente usado para investigar a estrutura e propriedades químicas, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes nos minerais argilosos (WANG *et al.*, 2018). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras na forma de pastilha prensada com KBr foram medidos em um espectrômetro Varian 640-IR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4.5 Difração de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas e espaçamentos basais dos materiais foram identificados empregando-se difratometria de raios X (DRX) (Bruker D8 Advance) com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, ângulo 2θ percorrido de 2° a 60° , com velocidade de varredura de 1° min^{-1} , tamanho de passo de $0,02\theta$ e tempo por passo de 0,2 s. Os espaçamentos d_{001} dos materiais foram determinados pela primeira reflexão de 001 e calculados pela lei de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ em que n é um número inteiro de comprimento de onda ($n=1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência da radiação.

4.4.6 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas a fim de avaliar a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura em um equipamento simultâneo de termogravimetria

(TG/DTG) (Netzsch STA 449 F1 Jupiter) desde 25 a 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e empregando atmosfera de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹.

4.4.7 Análise BET

A área de superfície específica, o volume total de poros e o tamanho de poros da Brunauer Emmett Teller (BET) foram obtidos por isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77K usando um analisador Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram, inicialmente, submetidas ao processo de desgaseificação à vácuo, sob temperatura de 100°C, por aproximadamente 2 horas.

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras em forma de pó foram fixadas em um porta-amostra metálico por fita de carbono e recobertas com uma fina camada de prata por um metalizador da Kurt J. Lesker Company 108. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das argilas foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JCM-5700.

4.5 Experimentos de adsorção

4.5.1 Preparação da solução padrão de SMX

Os ensaios foram realizados utilizando sulfametoxazol (SMX) padrão analítico da Sigma-Aldrich. As soluções padrões de trabalho utilizadas foram preparadas com água ultrapura de sistema Milli-Q (Gehaka Master System MS2000) a partir de diluições da solução estoque de 100 mg L⁻¹ do antibiótico, solubilizado inicialmente em 1 mL de metanol (grau HPLC da Honeywell).

4.5.2 Testes de adsorção em batelada de SMX

Foram adicionados 0,1 g de adsorvente em erlenmeyers contendo 50 mL de adsorvato SMX com concentrações especificadas. O pH da solução foi ajustado para a faixa de trabalho utilizando HCl (P.A. da Impex) e NaOH (P.A. da Alphatec), ambos 0,1 mol L⁻¹. Os frascos foram agitados em shaker orbital (M. S. Mistura MSM 130/PGA/F) a 150 rpm. Após a adsorção, as amostras foram filtradas em filtros de membrana de nylon 0,22 µm (Unichro) e, então, a concentração de SMX foi analisada utilizando Cromatógrafo Líquido Ultra Rápido (Ultra Fast Liquid Chromatography) modelo 20A da Shimadzu, equipado com uma pré-coluna, coluna C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm) da Sigma-Aldrich e detecção por arranjo de diodos UV-Vis (UFLC-DAD). As análises foram realizadas com base no método e condições estabelecidos por Silva *et al.* (2015) empregando eluição isocrática, fase móvel acetonitrila (grau UHPLC da AppliChem) e água Milli-Q (50:50 v/v), vazão da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, comprimento de onda para detecção de 268 nm e tempo de retenção em torno de 4 minutos.

A quantidade de SMX adsorvido (Q_e) por cada adsorvente foi calculada utilizando a Equação 1 e a porcentagem de remoção de SMX (%R) foi determinada pela Equação 10:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

sendo C₀ e C_f as concentrações (mg L⁻¹) de SMX na solução inicial e final, respectivamente.

4.5.3 Influência do pH

A influência do pH na adsorção de SMX foi avaliada em pH 2, 4, 6, 8 e 10, concentração inicial de adsorvato igual a 10 mg L⁻¹, à temperatura ambiente, por 120 minutos de acordo com a seção 4.5.2.

4.5.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de SMX foi estudada com concentração inicial de adsorvato igual a 10 mg L^{-1} , à temperatura ambiente, em pH ótimo determinado na seção 4.5.3, na faixa de tempo entre 2 e 180 minutos, utilizando o método de batelada da seção 4.5.2.

4.5.5 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção

Os dados para a construção das isotermas foram obtidos variando a concentração inicial do SMX entre 5 e 60 mg L^{-1} , em pH ótimo determinado na seção 4.5.3, tempo de agitação de 3 horas, em diferentes temperaturas (15, 25, 35 e 45°C), utilizando o método de batelada da seção 4.5.2.

4.5.6 Estimação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção

A estimação não-linear dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção foi realizada no software STATISTICA 10.0[®], empregando o método de Levenberg-Marquardt e nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$), utilizando a função dos mínimos quadrados (SSE) representada pela Equação 11. A validade do ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio utilizados foi avaliada a partir do erro médio relativo (E_m), calculados pela Equação 12:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (Q_{e,calc} - Q_{e,exp})_i^2 \quad (11)$$

$$E_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e,calc} - Q_{e,exp}}{Q_{e,exp}} \right| \quad (12)$$

em que $Q_{e,exp}$ é a quantidade de SMX adsorvida no equilíbrio experimental, $Q_{e,calc}$ é a quantidade de SMX adsorvida no equilíbrio calculada usando o modelo da isoterma e n é o número de dados experimentais.

5 RESULTADOS

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização das argilas *in natura*, tratadas termicamente e organofílicas bem como os estudos de adsorção de SMX em argila organofílica (org-PIR-100) através da influência do pH, cinética, isotermas de equilíbrio e variáveis termodinâmicas.

5.1 Experimentos preliminares

Inicialmente, foram realizados experimentos preliminares de adsorção do SMX utilizando 50 mL do adsorvato a 10 mg L⁻¹ em pH 6, 0,1 g das argilas *in natura*, tratadas termicamente e organofílicas, agitados a 150 rpm por 120 minutos. Os resultados estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Porcentagem de remoção (%R) do SMX nas argilas em estudo.

Argila	Nomenclatura	%R
Argila <i>in natura</i>	PIR	0%
Argilas tratadas termicamente	PIR-100	0%
	PIR-400	0%
	PIR-600	0%
Argilas organofílicas	org-PIR	34,5%
	org-PIR-100	89,2%
	org-PIR-400	11,2%
	org-PIR-600	0%

Diante dos resultados, a argila org-PIR-100 foi a que apresentou maior porcentagem de remoção do SMX, sendo esta escolhida para as demais etapas dos estudos de adsorção e caracterizações. Entretanto, as argilas PIR e PIR-100 também foram estudadas nas caracterizações a fim de avaliar possíveis modificações entre os materiais.

A não remoção do SMX nas argilas *in natura* e tratadas termicamente deve-se ao fato da natureza das argilas naturais ser geralmente hidrofílica, resultando em pequena capacidade

de adsorção de contaminantes orgânicos. O caráter superficial destas argilas pode ser modificado por troca iônica cujos locais catiônicos podem ser ocupados por surfactantes, alterando a natureza da superfície hidrofílica para a organofílica (MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017).

5.2 Caracterização das argilas

Nesta seção, estão apresentados os resultados para as análises de CTC, FRX, FTIR, DRX, TG/DTG, BET e MEV os quais comprovam que a modificação da argila com surfactante catiônico HDTMA ocorreu com sucesso, favorecendo a adsorção de SMX na argila organofílica (org-PIR-100).

5.2.1 CTC

Os valores de CTC para PIR, PIR-100 e org-PIR-100 foram, respectivamente, 26,9, 14,3 e 3,2 cmol kg⁻¹. Os valores obtidos de CTC são característicos de ilita (9-40 cmol kg⁻¹) (SAIDIAN *et al.*, 2016). Nota-se que a CTC para org-PIR-100 foi menor em relação às demais argilas pois, com a modificação, o surfactante ocupou vários dos locais catiônicos disponíveis para adsorção e troca de cátions (MARTINEZ-COSTA e LEVYA-RAMOS, 2017), comprovando que, apesar da argila apresentar valores de CTC relativamente baixos, a troca de cátions por íons do surfactante ocorreu com sucesso.

5.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das argilas expressa na forma de porcentagem de óxidos está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das argilas em porcentagem de óxidos por FRX.

	PIR	PIR-100	org-PIR-100
SiO ₂	63,42	63,31	67,03
Al ₂ O ₃	19,03	19,25	14,43
Fe ₂ O ₃	6,12	5,96	4,24
Na ₂ O	3,79	4,13	5,27
CaO	2,82	2,73	2,83
MgO	1,82	1,87	0,94
K ₂ O	1,76	1,72	1,80
TiO ₂	0,79	0,72	0,46
BaO	0,12	0,13	0,11
MnO	0,07	0,07	0,06
SrO	0,06	0,06	0,06
ZrO ₂	0,06	0,05	-
Cr ₂ O ₃	0,03	-	-
Cl	0,10	-	-
Br	-	-	2,77
Total	99,99	100	100

A análise química mostrou que todas as amostras apresentam SiO₂ e Al₂O₃ como óxidos predominantes. Estes óxidos estão associados à folha de sílica tetraédrica e à folha octaédrica de alumina, unidades básicas que formam a estrutura das argilas, e podem estar associados, principalmente, à caulinita, illita e sílica proveniente do quartzo. Os óxidos Na₂O, CaO, MgO e K₂O estão associados aos cátions trocáveis do espaço interlamelar das argilas (normalmente Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺), sendo que K₂O foi proveniente da illita identificada (OLIVEIRA *et al.*, 2018; SILVA-VALENZUELA *et al.*, 2018). Além disso, nota-se que somente a org-PIR-100 apresenta Br oriundo da composição do HDTMA (C₁₉H₄₂BrN) empregado na modificação da argila.

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas a fim de analisar os grupos funcionais na estrutura das argilas. A Figura 5 mostra os espectros FTIR obtidos.

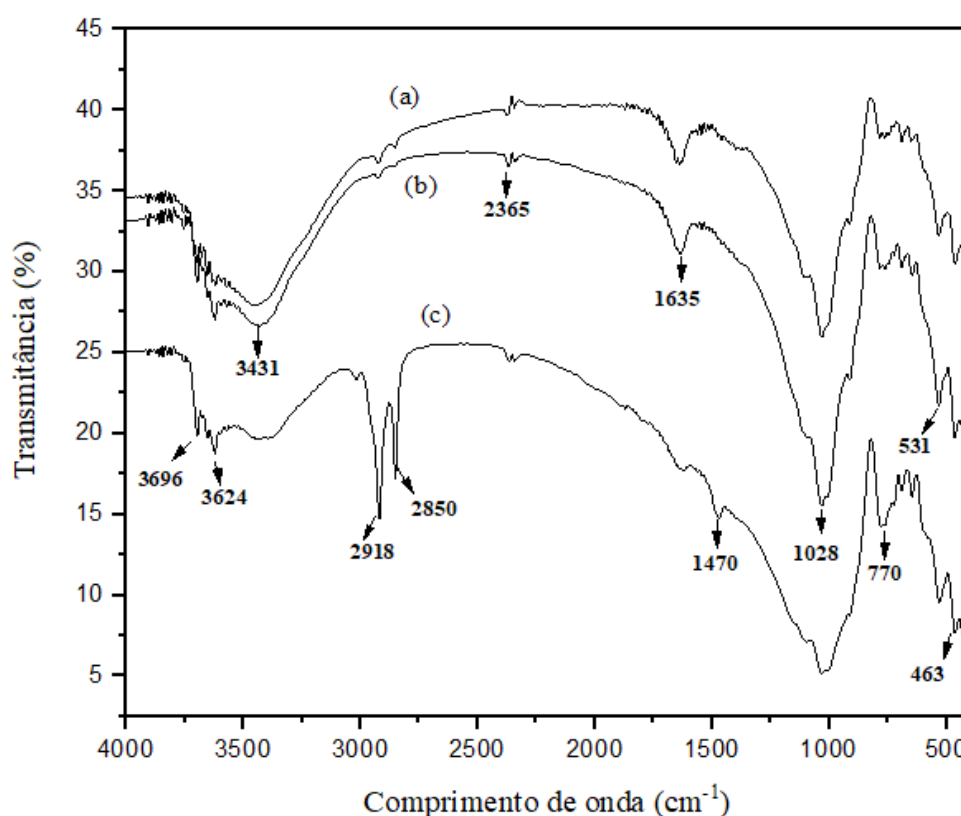


Figura 5 - Espectros FTIR para as argilas (a) PIR, (b) PIR-100 e (c) org-PIR-100.

A banda a cerca de 3700 e 3400 cm^{-1} são características de alongamentos de vibração do grupo OH. A banda em 2365 cm^{-1} corresponde ao CO_2 atmosférico (REZENDE *et al.*, 2018). A banda a 1635 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação -OH da água adsorvida na argila (HERNÁNDEZ *et al.*, 2018; PAROLO *et al.*, 2014; REZENDE *et al.*, 2018). A banda atribuída à vibração de alongamento Si-O ocorre na região 1028 e 770 cm^{-1} (KOOLI *et al.*, 2014; PAROLO *et al.*, 2014; TALEB *et al.*, 2018), enquanto que as bandas 531 e 463 cm^{-1} sugerem as vibrações de flexão Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente (TALEB *et al.*, 2018), os quais são predominantes nas argilas conforme analisado pela técnica de FRX.

Nos espectros da argila organofílica (org-PIR-100) foram observadas bandas aproximadas nas regiões de 2920 e 2850 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos CH_2 provenientes da cadeia orgânica do sal quaternário incorporado à argila. Nota-se que houve diminuição de intensidade na banda de 1635 cm^{-1} , a qual relaciona-se com o estabelecimento de interações eletrostáticas entre o surfactante catiônico e grupos hidroxila da argila, conforme abordado por Taleb *et al.* (2018). A banda que surge em 1470 cm^{-1} indica a presença do grupo funcional C-N correspondente à

amina terciária do HDTMA (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; LTIFI *et al.*, 2018). Com isso, os espectros de FTIR confirmaram que o surfactante foi intercalado na camada intermediária ou adsorvido na superfície da argila (WANG *et al.*, 2018).

5.2.4 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das argilas estudadas são mostrados na Figura 6 em que foram identificados os constituintes mineralógicos predominantes caulinita, illita e quartzo. Esse resultado foi coerente com a análise química das argilas que apresentou uma maior concentração dos óxidos de Al e Si, uma vez que esses argilominerais em sua composição apresentam basicamente os silicatos de alumínio.

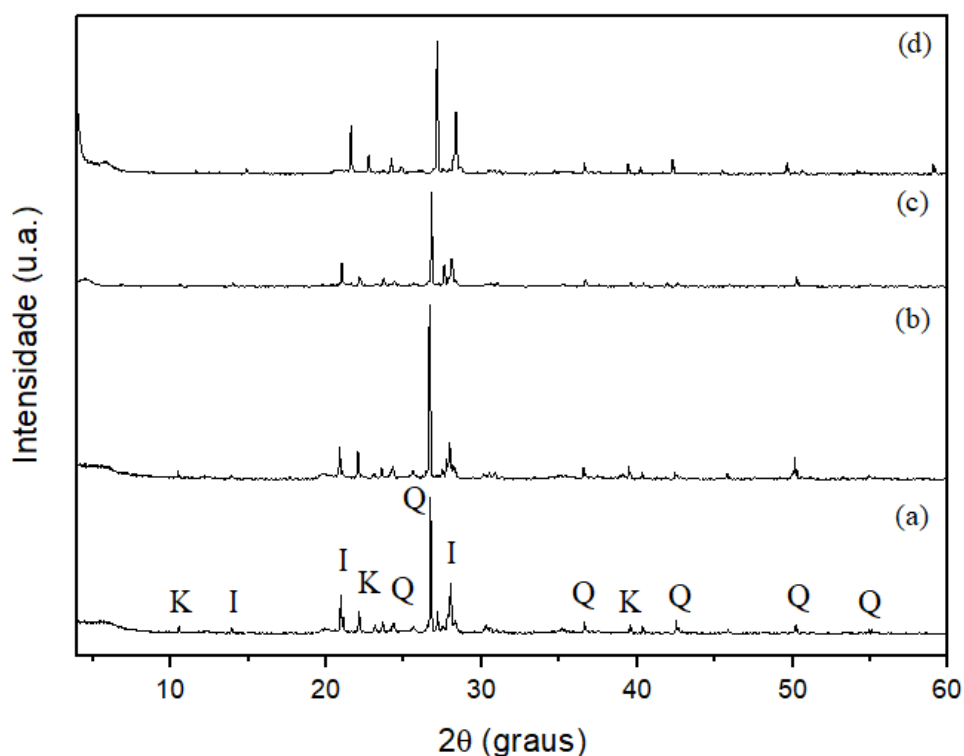


Figura 6 - Difratomogramas de raios X das argilas (a) PIR, (b) PIR-100, (c) org-PIR-100 e (d) org-PIR-100 após adsorção do SMX. (I: illita; K: caulinita; Q: quartzo).

As análises de DRX mostraram que a localização do espaçamento basal $d(001)$, estimada usando a lei de Bragg, não apresentou mudança significativa ($2\theta \approx 10,5^\circ$ e $d \approx 8,4\text{\AA}$) e

nenhum novo pico se formou, sugerindo que a modificação com HDTMA na argila PIR-100 e adsorção do SMX em org-PIR-100 não resultaram em expansão adicional no espaço interlamelar e ocorreram todas nas superfícies externas das argilas (LIU *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017a). Resultados similares foram encontrados por Sun *et al.* (2017a) e Sun *et al.* (2017b) utilizando caulinita e illita, respectivamente, ambas modificadas com HDTMA na adsorção de diclofenaco.

Mesmo assim, a análise de FTIR comprova a incorporação do sal na org-PIR-100 e esta argila demonstrou alta capacidade de remoção provavelmente devido às interações eletrostáticas decorrentes do nitrogênio da composição do sal com os aluminossilicatos e ferro, comprovados pelo alto percentual no FRX.

5.2.5 Análises térmicas

A Figura 7 apresenta as curvas de TG e DTG das argilas.

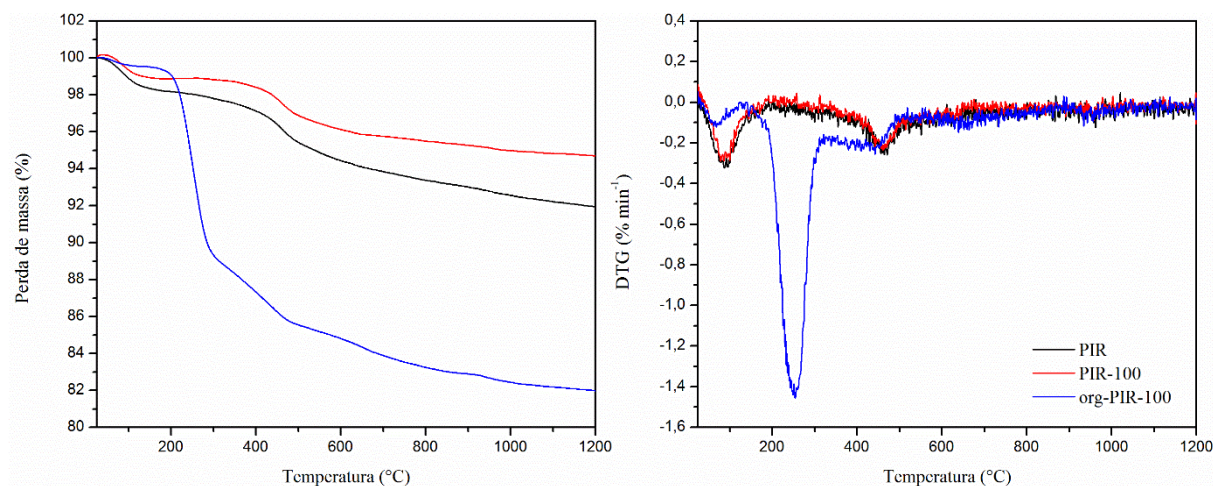


Figura 7 - Curvas TG e DTG.

Os termogramas para as argilas PIR e PIR-100 mostram a decomposição em duas etapas que ocorre entre 25 e 170°C, com pico máximo identificado pela DTG em 90°C, atribuído a remoção de água fisicamente adsorvida, equivalente a 1,7 e 1,4%, respectivamente, de perda de massa (NARANJO *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2018; Z. M. WANG *et al.*, 2015). Entre 170 e 700°C, com pico máximo em 470°C e perda de massa de 4,4 e 3,1%, paralelamente,

atribuem-se à desidroxilação nas camadas da argila. Portanto, a perda de massa total, na devida ordem, foi de 6,1 e 4,3%, correspondendo a 1,85 e 1,29 mg (NARANJO *et al.*, 2015; TALEB *et al.*, 2018; Z. M. WANG *et al.*, 2015). Com isso, nota-se que a perda de massa para PIR foi maior que PIR-100 pois, como a perda está relacionada à perda de água e desidroxilação das argilas, provavelmente estas tenham sido previamente eliminadas com o tratamento térmico a 100°C.

O termograma para org-PIR-100 mostra a decomposição em três etapas que ocorre entre 25 e 130°C, com pico máximo identificado pela DTG em 70°C, atribuído a remoção de água fisicamente adsorvida, equivalente a 0,4% de perda de massa (NARANJO, *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2018; TALEB *et al.*, 2018). Entre 170 e 320°C, com pico máximo em 250°C e perda de massa de 10,8% caracterizam-se à perda de surfactante fisicamente adsorvido. Entre 320 e 500°C, com pico máximo em 440°C e perda de massa de 3,3%, atribuem-se à evaporação e decomposição de surfactante intercalado (PAROLO *et al.*, 2014). Portanto, a perda de massa total foi de 14,5%, correspondendo a 4,39 mg. Além disso, nota-se que, abaixo de 200°C, ocorre as diminuições da temperatura de desidroxilação e das perdas de massa para org-PIR-100 em relação às demais argilas devido à substituição de água adsorvida pelas moléculas do surfactante (LIU *et al.*, 2017; PAROLO *et al.*, 2014; Z. M. WANG *et al.*, 2015).

5.2.6 Análise BET

A Tabela 3 mostra a caracterização textural das argilas em estudo.

Tabela 3 - Caracterização textural das argilas.

Argila	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	VTP (cm ³ g ⁻¹)	DMP (nm)
PIR	30,3747	0,0393	5,1692
PIR-100	30,3043	0,0398	5,2519
org-PIR-100	2,0894	0,0071	13,5135

S_{BET} - área superficial específica; VTP - volume total de poros; DMP - diâmetro médio de poros.

A modificação da argila com o surfactante HDTMA reduziu a área superficial específica e o volume de poros total, pois alguns dos poros da argila foram bloqueados pelas

moléculas de surfactante que foram incorporadas na superfície externa da argila, o que levou a menor acesso à quantidade de adsorção de N_2 (LIU *et al.*, 2017). Resultados semelhantes foram encontrados por Ltifi *et al.* (2018) e Martinez-Costa e Levya-Ramos (2017), empregando, respectivamente, esmectita e bentonita ambos modificados com HDTMA.

De acordo com Parolo *et al.* (2014), o aumento no diâmetro médio de poros está relacionado ao carregamento de surfactante, pois as camadas de argila são quase completamente fechadas, e os poros são aumentados pelas moléculas surfactantes carregada.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das argilas estão representadas na Figura 8 e ambas as isotermas são, segundo a IUPAC (SING *et al.*, 1985), do tipo II e apresentam histerese ampla do tipo H3, característica de materiais mesoporosos ($2 < DMP < 50$ nm). Nota-se também que a quantidade de N_2 adsorvido é menor em org-PIR-100 e o loop de histerese tornou-se muito estreito após a modificação com HDTMA, indicando que os mesoporos foram bloqueados durante a modificação da argila, conforme igualmente obtido por Martinez-Costa e Levya-Ramos (2017).

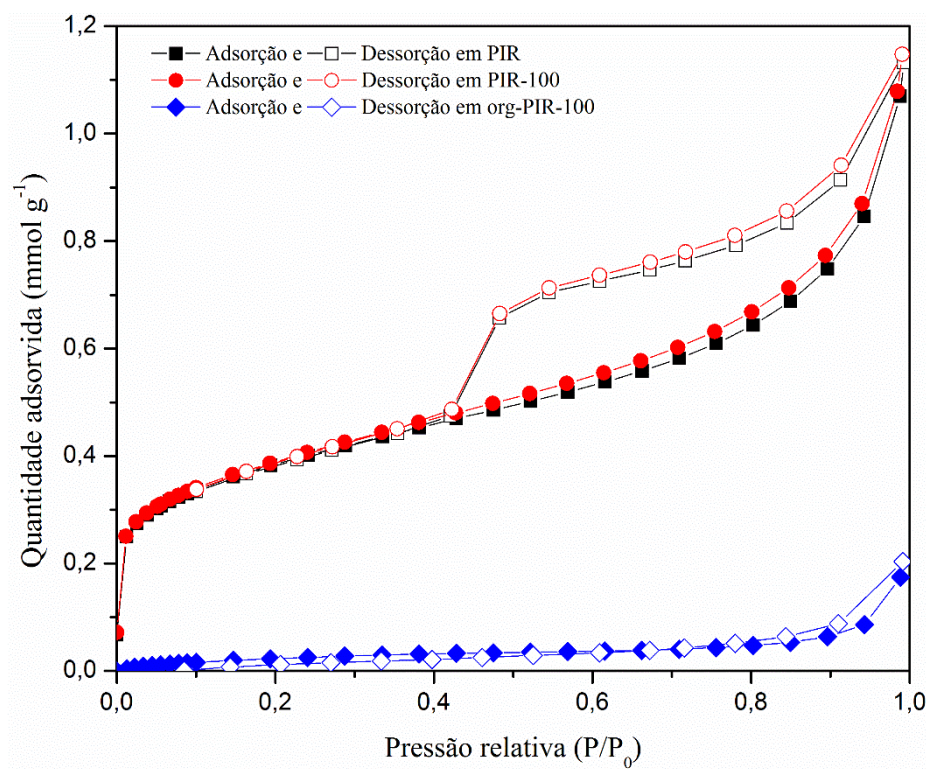


Figura 8 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

5.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV com ampliação x3000, apresentadas na Figura 9, mostram a morfologia da superfície das argilas em estudo.

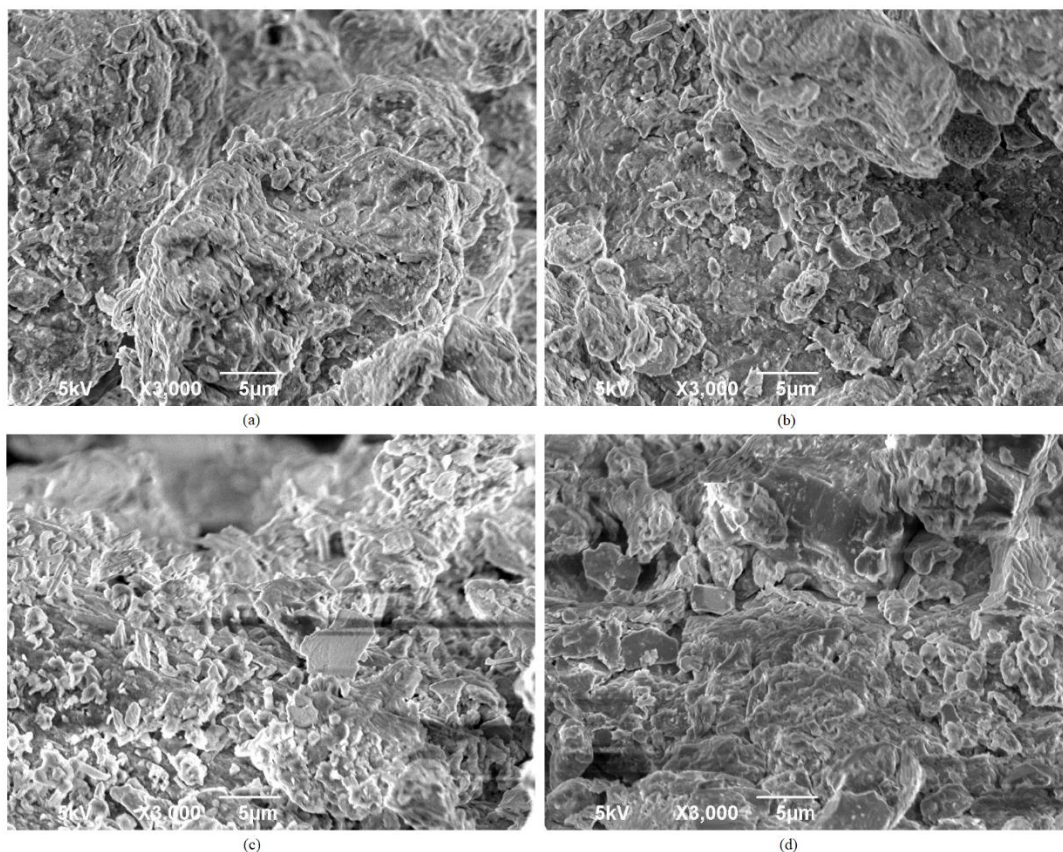


Figura 9 - Imagens MEV das argilas (a) PIR, (b) PIR-100, (c) org-PIR-100 e (d) org-PIR-100 após adsorção do SMX.

Nota-se que, para as argilas PIR e PIR-100 (Figura 8a-b), não houve mudança superficial significativa, provavelmente, devido ao tratamento térmico a 100°C ter eliminado água fisicamente adsorvida, conforme mostrado na análise de TG/DTG. Para a argila org-PIR-100 (Figura 8c), percebe-se que ocorre a adesão de pequenas partículas devido à incorporação do HDTMA na superfície da argila, confirmada através da análise de DRX. Essa adesão ocorreu, principalmente, via interações hidrofóbicas das moléculas surfactantes adsorvidas como também observado por Sun *et al.* (2017b). Após a adsorção de SMX (Figura 8d) não houve mudança significativa na morfologia da argila org-PIR-100.

5.3 Experimentos de adsorção

Nesta seção, estão apresentados os resultados de adsorção de SMX em argila organofílica (org-PIR-100) investigados através dos principais fatores que influenciam o processo como pH e concentração inicial da solução, tempo e temperatura.

5.3.1 Influência do pH e ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH inicial é um fator importante que pode alterar a carga superficial dos adsorventes bem como a forma existente do SMX (LIU *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2014). O ponto de carga zero, pH_{PCZ} , é um parâmetro importante nos fenômenos de adsorção, especialmente quando forças eletrostáticas estão envolvidas nos mecanismos (LTIFI *et al.*, 2018). De acordo com a Figura 10 o pH_{PCZ} para org-PIR-100 é 6,93, o que significa que neste ponto de pH específico as moléculas não carregam carga elétrica líquida. Abaixo do pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente apresenta carga positiva e, acima, carga negativa (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; AVISAR *et al.*, 2010; PASHAI GATABI *et al.*, 2016).

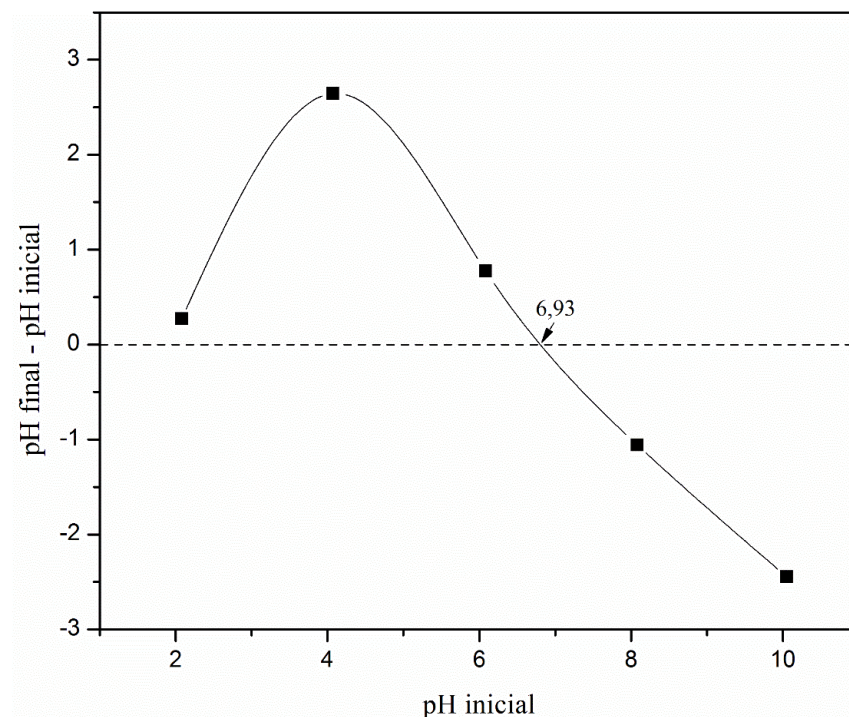


Figura 10 - pH_{PCZ} da argila org-PIR-100.

Conforme explanado na seção 3.1.1, o SMX apresenta dois valores de pKa e, a depender do pH da solução, pode-se apresentar na forma catiônica (SMX^+), neutra (SMX^0) ou aniônica (SMX^-) (WILLACH *et al.*, 2017).

A Figura 11 mostra a influência do pH na adsorção do SMX em org-PIR-100. Em pH=2, a superfície do adsorvente está carregada positivamente e o SMX está na forma catiônica, SMX^+ , ocasionando uma forte repulsão eletrostática com a argila (LU *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Quando pH=4, a superfície do adsorvente está carregada positivamente e o adsorvato está na sua forma neutra, SMX^0 , levando ao aumento da quantidade do SMX adsorvida, pois a atração eletrostática desempenha um papel mais representativo (LU *et al.*, 2014). Em pH=6, o adsorvente está carregado positivamente e o SMX está na sua forma aniônica, SMX^- , ocorrendo adsorção por atração eletrostática e, principalmente, hidrofóbica (LU *et al.*, 2014). À medida que o pH aumenta de 6 para 8 e 10, há aumento da ionização e, como SMX e org-PIR-100 ficam mais carregados negativamente, a adsorção diminui devido à repulsão eletrostática crescente podendo levar à redução das interações hidrofóbicas com o adsorvente (F. WANG *et al.*, 2015).

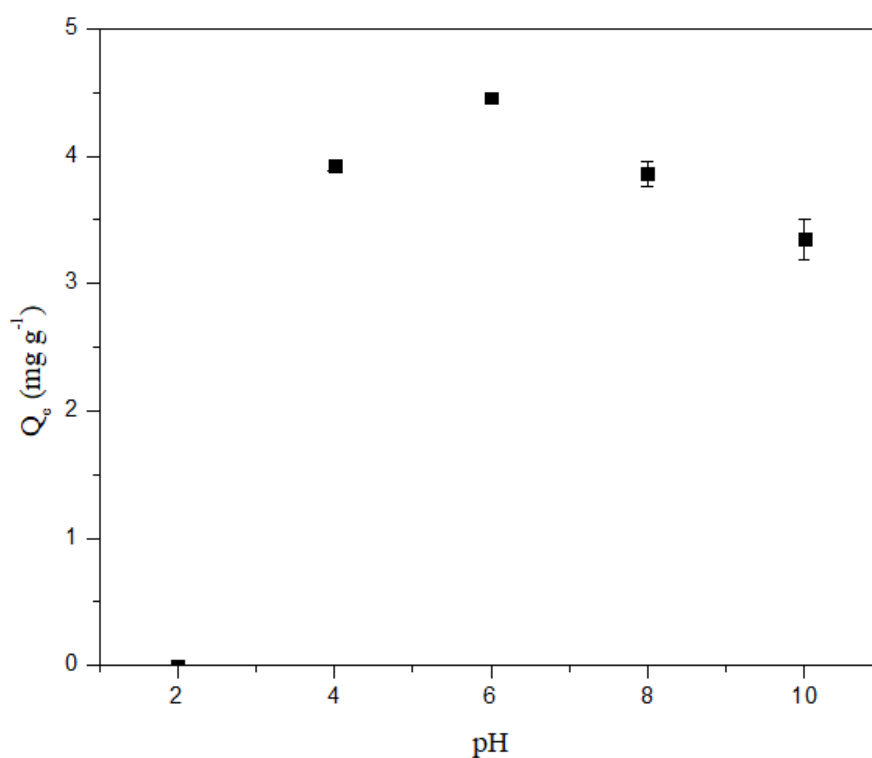


Figura 11 - Influência do pH na adsorção do SMX em org-PIR-100.

Wang *et al.* (2018) avaliaram a influência do pH na adsorção de SMX em 6 argilas organofílicas modificadas com gimini-piridina. Os autores notaram que houve mudança significativa na capacidade de adsorção do SMX com a variação do pH da solução, sendo o ambiente alcalino o mais propício para o processo e que a interação eletrostática pode ser o mecanismo de adsorção primário entre SMX e as organo-vermiculitas.

Em contrapartida, Lu *et al.* (2014) obtiveram melhores resultados de adsorção de SMX em pH 3 empregando montmorilonita modificada com HDAPS, HDTMA e BHDAP, mostrando que os processos de adsorção são dependentes dos adsorventes, sais quaternários e condições experimentais.

5.3.2 Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens (Equações 2 e 3) e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do SMX em org-PIR-100.

Pseudoprimeira Ordem				
$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	E_m
4,48 ± 0,0145	4,32 ± 0,0660	0,463 ± 0,0518	0,884	0,0411
Pseudosegunda Ordem				
$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	k_2 g (mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	E_m
4,48 ± 0,0145	4,50 ± 0,0170	0,181 ± 0,0070	0,994	0,0078

Os dados experimentais são, em geral, melhor descritos pelo modelo de pseudosegunda ordem, o qual pressupõe adsorção envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, adsorção química (F. WANG *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2016). Nos estudos de Lu *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2018) empregando montmorilonita e vermiculita organofílicas, respectivamente, o modelo de pseudosegunda ordem também foi o melhor ajustado.

Pode-se observar pela Figura 12 que a adsorção do SMX foi rápida (observada a partir de 2 minutos) atingindo linearidade em cerca de 100 minutos de contato, apresentando eficiência de remoção de 90%. Com isso, a argila org-PIR-100 mostra-se cineticamente adequada e aplicamente econômica para o tratamento de efluentes, uma vez que o equilíbrio é rapidamente alcançado.

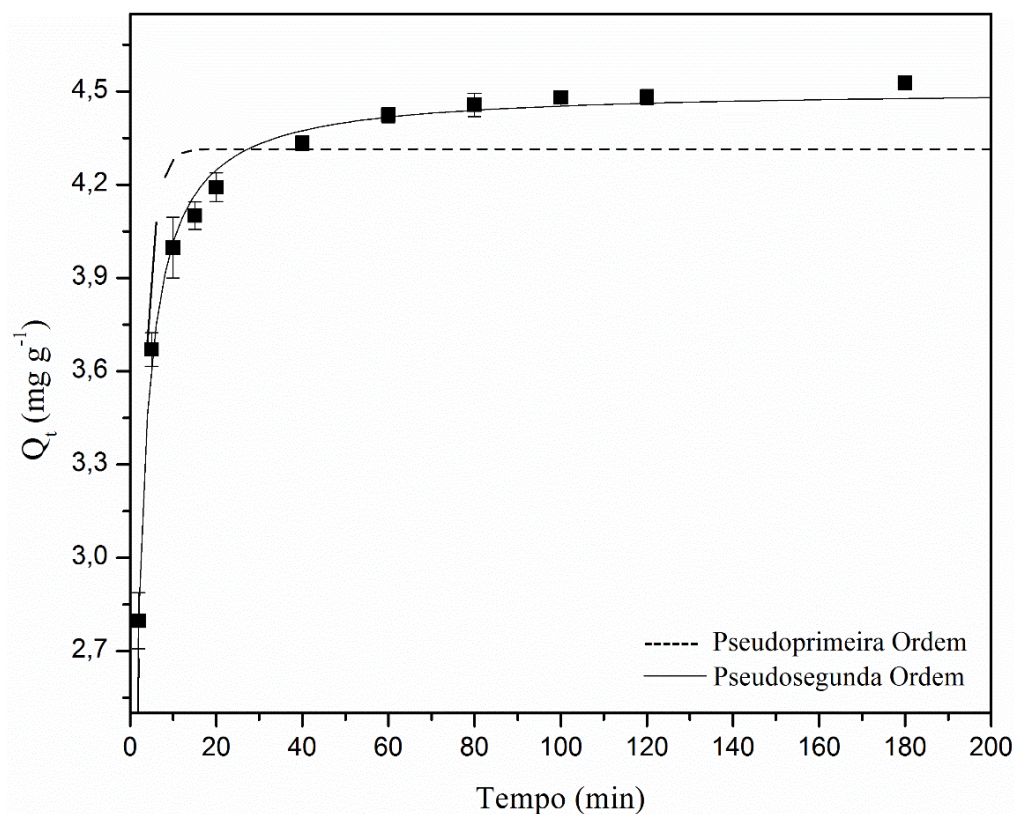


Figura 12 - Cinética de adsorção do SMX em org-PIR-100.

Os resultados de cinética de adsorção nos estudos de Lu *et al.* (2014), utilizando 0,05 g de adsorventes em 20 mL de solução de SMX com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e pH inicial 3 à 25°C, encontraram tempos de equilíbrio de 24, 48 e 120 minutos, respectivamente, para HDAPS-Mt, CTAB-Mt e BHDAP-Mt. Além disso, os autores afirmam que, comparando com estudos anteriores, a adsorção de SMX em argilas organofílicas é mais rápida do que o carvão ativado (além de 150 min para atingir o equilíbrio). Wang *et al.* (2018), empregando as mesmas condições experimentais do estudo anterior em pH inicial 2, 6 e 10, mostraram que cerca de 95% do SMX foram adsorvidos dentro de 10 minutos, alcançando o equilíbrio em cerca de 60 minutos.

5.3.3 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas Equações 4 e 6, foram utilizadas para descrever o equilíbrio a 15, 25, 35 e 45°C, cujos parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do SMX em org-PIR-100.

Temperatura (°C)	Langmuir				
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	r^2	E_m
15	27,4 ± 1,74	0,288 ± 0,049	0,055	0,9834	0,0964
25	27,3 ± 1,31	0,351 ± 0,049	0,045	0,9896	0,0713
35	23,2 ± 1,73	0,581 ± 0,169	0,028	0,9634	0,1854
45	23,4 ± 1,60	0,334 ± 0,074	0,048	0,9751	0,1303
Temperatura (°C)	Freundlich				
	K_f (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	$1/n$	r^2	E_m	
15	7,25 ± 1,263	0,430 ± 0,078	0,903	0,3079	
25	7,61 ± 0,832	0,446 ± 0,051	0,963	0,2064	
35	8,92 ± 0,726	0,339 ± 0,036	0,971	0,1351	
45	7,00 ± 1,042	0,384 ± 0,062	0,928	0,2329	

Os valores de r^2 apresentados sugerem que os dados experimentais foram melhor ajustados usando a isoterma Langmuir, cujo modelo é baseado no pressuposto de adsorção em monocamada (adsorção química), localizada, em que todos os sítios de adsorção são idênticos e equivalentes de energia e que o calor de adsorção é independente da quantidade de material adsorvido (ÇALIŞKAN SALIHI e MAHRAMANLIOĞLU *et al.*, 2014; THIEBAULT *et al.*, 2015). Além disso, pode-se afirmar que a adsorção foi favorável, pois o processo apresentou o fator de separação de Langmuir (R_L) entre 0 e 1 (OLIVEIRA *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2014).

Nota-se ainda, através da Tabela 5, que a diferença entre as capacidades máximas de adsorção em 15 e 25°C foi pouco significativa justificando, assim, a utilização do material à temperatura ambiente (25°C) a fim de evitar uma etapa adicional para o resfriamento da solução contendo o SMX.

Nos estudo de Lu *et al.* (2014), o modelo de Langmuir também mostrou melhor ajuste além de indicar que a montmorilonita modificada por surfactantes catiônicos (HDTMA e

BHDAP) foi mais favorável para a adsorção de SMX do que por surfactante zwitteriônico (HDAPS).

A Figura 13 mostra os resultados de equilíbrio do SMX em org-PIR-100 ajustados pelo modelo de Langmuir. Ao avaliar as diferentes formas possíveis de isotermas de adsorção, as isotermas obtidas na Figura 13 foram favoráveis, pois uma quantidade de adsorvato relativamente alta nos sólidos pode ser obtida mesmo em baixos níveis de concentração de equilíbrio no fluido (McCABE *et al.*, 2004).

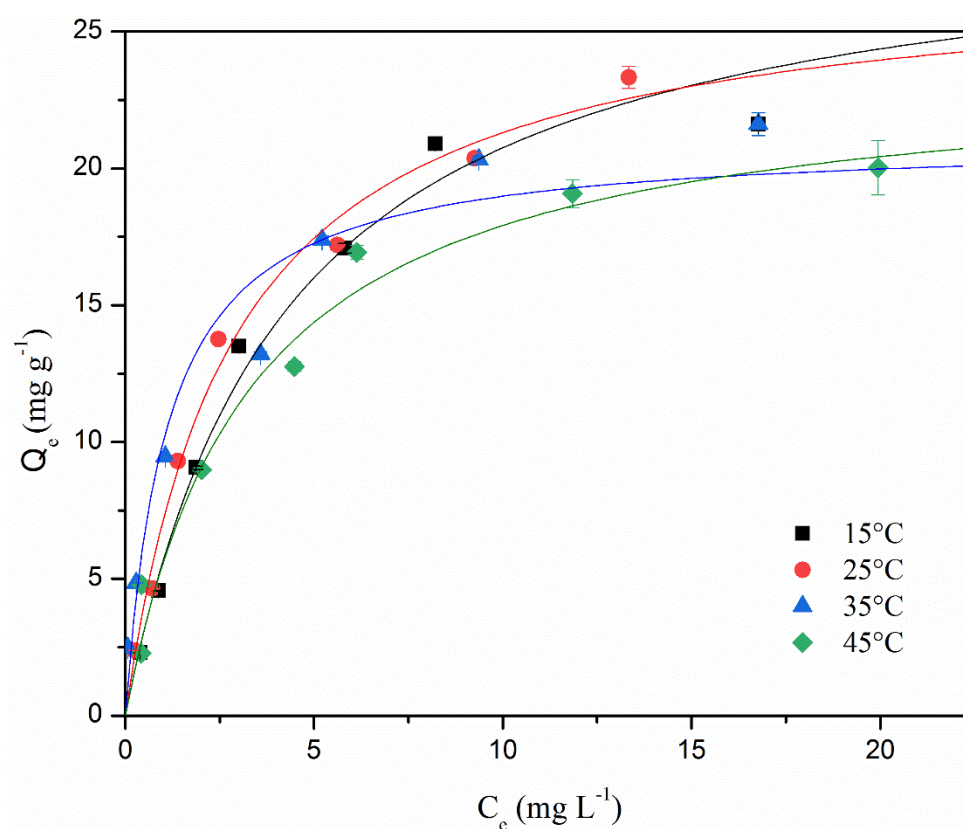


Figura 13 - Isotermas do SMX em org-PIR-100 ajustadas pelo modelo de Langmuir.

Os valores das variáveis termodinâmicas estudadas na faixa de temperatura de 15 a 45°C estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Variáveis termodinâmicas para a adsorção do SMX em org-PIR-100 (V=50 mL, C₀=50 mg L⁻¹, m=0,1g).

Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J (mol K) ⁻¹)	r ²
288,15	-2,287			
298,15	-2,002	-10,50	-28,52	0,856
308,15	-1,717			
318,15	-1,431			

Os resultados sugeriram que a adsorção era um processo exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) e diminuíram a aleatoriedade na interface sólido-líquido ($\Delta S^\circ < 0$). Os valores de $\Delta G^\circ < 0$ indicam a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção, tornando-se menores com o aumento da temperatura. Esta última variável juntamente com os valores de R_L confirmam que o processo foi favorável (LU *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018).

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram examinadas a capacidade de adsorção do SMX empregando argila organofílica (org-PIR-100) obtida através da modificação com surfactante catiônico HDTMA a partir de argila Pirangi do estado de Sergipe tratada termicamente, além de suas caracterizações quanto às propriedades físico-químicas. As análises de FRX, FTIR, DRX, TG/DTG, BET e MEV comprovaram que a incorporação do HDTMA ocorreu na superfície da argila. A adsorção do SMX em org-PIR-100 foi dependente do pH através de interações eletrostáticas, principalmente hidrofóbicas, e que, de acordo com os parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados, a adsorção foi rápida, atingindo linearidade em cerca de 100 minutos com eficiência de remoção de 90% e controlada pelo modelo de pseudosegunda ordem e isoterma de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de $27,3 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C . Os estudos termodinâmicos mostraram que a temperatura foi pouco influente na adsorção do SMX, além de indicarem processo exotérmico, espontâneo e favorável. Estes resultados mostram que a argila Pirangi se tornou mais eficiente para a descontaminação do SMX em soluções aquosas após modificação com HDTMA e que a argila org-PIR-100, devido à rápida cinética e elevada porcentagem de remoção desse antibiótico, pode ser aplicada como um material alternativo componente dos filtros de estações de tratamento de água.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, A. C. S.; BELTRÃO, M. S. S.; OLIVEIRA, H. A.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe - Brazil. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 160–165, 2008.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, 2015.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- ARYA, V.; PHILIP, L. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 273–280, 2016.
- ASTM International, 2014. Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay C837-09. ASTM Int. 09, 1–2.
- BENTAHAR, S.; DBIK, A.; KHOMRI, M. El, MESSAOUDI, N. El; LACHERAI, A. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 255–262, 2018.
- BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 4, p. 725–739, 2015.
- ÇALIŞKAN SALIHI, E.; MAHRAMANLIOĞLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.
- CHEN, K. L.; LIU, L. C.; CHEN, W. R. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 1163–1171, 2017.
- COELHO, G. F.; GOLÇALVES JR, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na

remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291–317, 2014.

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

GOES, J. R.; AZEVEDO, T. F.; DUTRA, T. X. C.; SANTOS, V. B.; JUNIOR, J. B. S.; BARRETO, L. S. Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v. 60, p. 211–217, 2014.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v. 59, p. 277–284, 2013.

GAFFNEY, V. J.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. M. M. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 138–149, 2014.

GOMES, C. F. **Argilas**: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

HERNÁNDEZ, D.; LAZO, L.; VALDÉS, L.; DE MÉNORVAL, L.C.; ROZYNEK, Z.; RIVERA, A. Synthetic clay mineral as nanocarrier of sulfamethoxazole and trimethoprim. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 395–403, 2018.

KOBAYASHI, M.; KUROSU, S.; YAMAGUCHI, R.; KAWASE, Y. Removal of antibiotic sulfamethoxazole by zero-valent iron under oxic and anoxic conditions: Removal mechanisms in acidic, neutral and alkaline solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 88–96, 2017.

KOOLI, F.; YAN, L.; TAN, S. X.; ZHENG, J. Organoclays from alkaline-treated acid-activated clays: Properties and thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1465–1475, 2014.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N.; MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 87–93, 2015.

LI, Z.; HONG, H.; LIAO, L.; ACKLEY, C. J.; SCHULZ, L. A.; MACDONALD, R. A.; MIHELICH, A. L.; EMARD, S. M. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, p. 339–344, 2011.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783–788, 2014.

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

LOZANO-MORALES, V.; GARDI, I.; NIR, S.; UNDABEYTIA, T. Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents. **Journal of Cleaner Production**, v. 190, p. 703–711, 2018.

LTIFI, I.; AYARI, F.; CHEHIMI, D. B. H.; AYADI, M. T. Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models. **Applied Water Science**, v. 8, p. 91, 2018.

LU, L.; GAO, M.; GU, Z.; YANG, S.; LIU, Y. A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2535–2545, 2014.

MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R. Effect of surfactant loading and type upon the sorption capacity of organobentonite towards pyrogallol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 676–685, 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 2004. 1140 p.

MORENO-MAROTO, J. M.; ALONSO-AZCÁRATE, J. What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 57–63, 2018.

NARANJO, P. M.; MOLINA, J.; SHAM, E. L.; TORRES, E. M. F. Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: insights into their structural properties. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 166–171, 2015.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NIELSEN, L.; BIGGS, M. J.; SKINNER, W.; BANDOSZ, T. J. The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole. **Carbon**, v. 80, p. 419–432, 2014.

OLIVEIRA, H. A.; SILVA, D. C.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; SANTOS, C. P.; de JESUS, E.; MACEDO, Z. S. Estimating isotherm parameters of drying clay for the ceramic industry of Sergipe, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 211–214, 2018.

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

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

PAROLO, M. E.; PETTINARI, G. R.; MUSSO, T. B.; SÁNCHEZ-IZQUIERDO, M. P.; FERNÁNDEZ, L. G. Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 356–363, 2014.

PASHAI GATABI, M.; MILANI MOGHADDAM, H.; GHORBANI, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 117–125, 2016.

PATROLECCO, L.; RAUSEO, J.; ADEMOLLO, N.; GRENNI, P.; CARDONI, M.; LEVANTESI, C.; LUPRANO, M. L.; CARACCILOLO, A. B. Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin. **Science of Total Environmental**, v. 640–641, p. 1438–1446, 2018.

PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 2011. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2011.

RATHNAYAKE, S. I.; XI, Y.; FROST, R. L.; AYOKO, G. A. Environmental applications of inorganic-organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 183–195, 2016.

RATHNAYAKE, S. I.; XI, Y.; FROST, R. L.; AYOKO, G. A. Structural and thermal properties of inorganic–organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 17–28, 2015.

REZENDE, J. C. T.; RAMOS, V. H. S.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; JESUS, E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using clay from calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 1–6, 2018.

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

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, p. 1369–374, 2012.

SADRI, S.; JOHNSON, B. B.; RUYTER-HOOLEY, M.; ANGOVE, M. J. The adsorption of nortriptyline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 64–70, 2018.

SAIDIAN, M.; GODINEZ, L. J.; PRASAD, M. Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks). **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 33, p. 1095–1106, 2016.

SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, H. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe – Brasil. **Cerâmica**, v. 62, p. 147–156, 2016.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileiras**. v. 1. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 340 p.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores**. Aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. 2 ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013. 678 p.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, p. 317–327, 2012.

SILVA, J. P. **Uso do poli(tereftalato de etileno) no pós-tratamento de água para a remoção de fármacos residuais**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira-SP, Brasil, 2013.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**, v. 7, n. 9, 2011.

SILVA-VALENZUELA, M. das G.; CHAMBI-PERALTA, M. M.; SAYEG, I. J.; de SOUZA CARVALHO, F. M.; WANG, S. H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 111–119, 2018.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Physical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L.** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão-GO, Brasil, 2015.

STYSZKO, K.; NOSEK, K.; MOTAK, M.; BESTER, K. Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 1134–1142, 2015.

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017a.

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; RASMUSSEN, J.; LI, Z.; ZHU, J. Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1128–1136, 2017b.

TALEB, K.; PILLIN, I.; GROHENS, Y.; SAIDI-BESBES, S. Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 48–56, 2018.

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

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, M. C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, W. M.; HOEHNE, L. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Caderno pedagógico**, v. 14, n. 1, p. 72–83, 2017.

WANG, F.; SUN, W.; PAN, W.; XU, N. Adsorption of sulfamethoxazole and 17 β -estradiol by carbon nanotubes/CoFe₂O₄composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 17–29, 2015.

WANG, Z. M.; OOGA, H.; HIROTSU, T.; WANG, W. L.; WU, Q. Y.; HU, H. Y. Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 81–87, 2015.

WANG, J.; GAO, M.; DING, F.; SHEN, T. Organo-vermiculites modified by heating and gemini pyridinium surfactants: Preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption. **Colloids and Surfaces A**, v. 546, p. 143–152, 2018.

WILLACH, S.; LUTZE, H. V.; ECKEY, K.; LOPPENBERG, K.; LULING, M.; TERHALLE, J.; WOLBERT, J. B.; JOCKMANN, M. A.; KARST, U.; SCHMIDT, T. C. Degradation of sulfamethoxazole using ozone and chlorine dioxide - Compound-specific stable isotope analysis, transformation product analysis and mechanistic aspects. **Water Research**, v. 122, p. 280–289, 2017.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlim: Walter de Gruyter, 2012. 332 p.

WU, Y.; SI, Y.; ZHOU, D.; GAO, J. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals. **Chemosphere**, v. 119, p. 690–696, 2015.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, H.; JIANG, L.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A. R.; CAO, X.; YANG, L.; XUE, Y.; LI, H. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 408-413, 2012.

ZHANG, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; WEN, H.; LI, N.; WU, W. Performance evaluation of powdered active carbon for removing 28 types of antibiotics from water. **Journal of Environmental Management**, v. 172, p. 193–200, 2016.