



UFPB

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

PRICILA DE SOUZA ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO
ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM EFLUENTES**

JOÃO PESSOA – PB

2019

PRICILA DE SOUZA ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO
ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM EFLUENTES**

Trabalho de final de curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba, como parte
das exigências do programa de graduação em
Engenharia Química para a obtenção do título
de graduada em Engenharia Química.

Orientador: Dr.º Genaro Zenaide Clericuzi

João Pessoa

2019

A663u Araujo, Pricila de Souza.

UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM EFLUENTES /
Pricila de Souza Araujo. - João Pessoa, 2019.

55 f. : il.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.
TCC (Especialização) - UFPB/CT.

1. Amoxicilina. 2. Bentonita. 3. Adsorção. 4.
Efluentes. I. Clericuzi, Genaro Zenaide. II. Título.

UFPB/BC



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

PRICILA DE SOUZA ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO
ANTIBIÓTICO AMOXICILINA EM EFLUENTES**

Trabalho de final de curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do programa de graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de graduada em Engenharia Química.

Data da defesa: 03/05/2019

ASSINATURA DOS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clerucizi
Orientador

Prof. Dr^a. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

Prof. Dr^a. Veruscka Araujo Silva

“Mas, buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão acrescentadas”

Mateus 6:33

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Agradeço a minha família, e dedico este trabalho à memória do meu pai, Luís Petrócio, que estaria orgulhoso de sua filha.

Aos queridos amigos Andressa Medeiros e Ryan Dantas, pela amizade e companheirismo nos finais de semana de estudos para o vestibular.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuirão para o meu engrandecimento intelectual.

A Felipe Murga por toda ajuda para realização deste trabalho.

Ao SETEC/SR/DPF/PB por permitir que minhas análises fossem realizadas no laboratório de química Forense.

Aos laboratórios LAQA e LSR e aos técnicos dos LFT e LOU, que estiveram sempre dispostos a me auxiliar quando preciso.

A professora Kátia Bichinho, um grande exemplo de mulher forte e profissional.

Aos queridos amigos e colegas de curso, que foram de grande importância e dividiram comigo essa jornada. Em especial, Daniel Arnóbio, Rinaldo Mendes, Davi Matheus, Daniele da Cunha, Manoel Teodoro e Laênia Candido, pela amizade desde o primeiro ano de curso. A Eduarda Rodrigues, Felipe Machado, Williane Pinheiro, José Neto, Maria Clara e Maria Eduarda, pessoas que conheci durante a graduação e a quem tenho profundo carinho. A Thiago Marinho colega proporcionou tantos sorrisos e momentos felizes.

Ao “*Meu Bem*” por todo apoio e companheirismo.

RESUMO

Várias técnicas vêm sendo utilizadas atualmente para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos. Dentre essas técnicas a adsorção apresenta grandes vantagens quando comparado com outras, pois pode ser utilizada tanto para processos em batelada como contínuos na remoção de compostos químicos persistentes, pode ser aplicada em concentrações mais baixas, é de fácil operação e o material adsorvente pode ser regenerado tornando menos o investimento, quando comparada as outras técnicas. Tendo em vista que a amoxicilina é um dos antibióticos mais prescritos no Brasil e no mundo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a bentonita como adsorvente na remoção através da técnica de adsorção da amoxicilina de águas contaminadas, pelo estudo da bentonita PMT-3 *in natura*, submetida a tratamento químico e térmico. Foram aplicados modelos de isoterma e cinética de adsorção. De modo geral, a bentonita tratada termicamente apresentou os piores resultados nos ensaios realizados, com capacidade máxima de adsorção de 24,42% e capacidade de remoção no tempo de equilíbrio de 0,49 mg.g⁻¹. Já a bentonita *in natura* e tratada quimicamente apresentaram resultados próximos, com capacidade máxima de adsorção de 70,26% e 80,20% respectivamente e capacidade de remoção no tempo de equilíbrio de 0,74 e 0,78 mg.g⁻¹ respectivamente. Concluindo então que a PMT-3, nas condições estudadas, não necessita passar por qualquer tipo de tratamento ou purificações para o alcance de bons resultados. Assim obtêm-se melhores resultados utilizando o processo mais fácil e somando-se a isso o fato do argilomineral apresentar um baixo custo e grande abundância como vantagens.

Palavras chave: Adsorção; Amoxicilina; Bentonita; Adsorção; Efluentes.

ABSTRACT

Several techniques are currently being used for the treatment of water contaminated with pharmaceuticals. Among these techniques the adsorption presents great advantages when compared to others, since it can be used for both batch and continuous processes in the removal of persistent chemical compounds, it can be applied in lower concentrations, it is easy to operate and the adsorbent material can be regenerated making the investment less, when compared to other techniques. Considering that amoxicillin is one of the most prescribed antibiotics in Brazil and in the world, the main objective of this work was to evaluate bentonite as an adsorbent in the adsorption of amoxicillin from contaminated waters by the study of bentonite PMT-3 in natura, subjected to chemical and thermal treatment. Isotherm models and adsorption kinetics were applied. In general, the thermally treated bentonite presented the worst results in the tests performed, with a maximum adsorption capacity of 24.42% and a removal capacity at equilibrium time of 0.49. The bentonite in natura and chemically treated presented close results, with a maximum adsorption capacity of 70.26% and 80.20% respectively, and removal capacity at equilibrium time of 0.74 and 0.78 respectively. In conclusion, PMT-3, under the conditions studied, does not need to undergo any kind of treatment or purification to achieve good results. Thus, better results are obtained by using the easier process and adding to this the fact that argilomineral presents a low cost and great abundance as advantages.

Keywords: Adsorption; Amoxicillin; Bentonite; Adsorption; Effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da amoxicilina	18
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.....	23
Figura 3 – Peneira de 200 mesh da BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda.....	29
Figura 4 – Sistema montado para tratamento térmico	30
Figura 5 – Mufla, do Laboratório de Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFPB.....	31
Figura 6 – FT-IR Nicolet 380, marca Thermo.....	33
Figura 7 – Mesa agitadora Orbital SL – 180/D, marca SOLAB, do Laboratório de Fenômenos de Transporte do Departamento de Engenharia Química da UFPB.....	35
Figura 8 – Centrífuga Excelsa II, marca FANEM, do Laboratório de Bioengenharia do Departamento de Engenharia Química da UFPB.....	35
Figura 9 – Espectroscópio UV-vis 8453 com célula de fluxo, marca Agilent.....	36
Figura 10 – Bentonita <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada termicamente respectivamente	39
Figura 11 – Espectro na região do infravermelho para as amostras de bentonita estudadas....	40
Figura 12 – Curvas de calibração para as bentonitas PMT-3 <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada termicamente.....	42
Figura 13 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 <i>in natura</i> , empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich	45
Figura 14 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada quimicamente, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich.....	45
Figura 15 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada termicamente, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich.....	46
Figura 16 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 <i>in natura</i> , empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	48
Figura 17 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada quimicamente, empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	48
Figura 18 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada termicamente, empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Principais diferenças entre quimissorção e fisissorção	21
Tabela 2 – Fator de Separação e tipo de Isoterma	25
Tabela 3 – Composição química qualitativa (em porcentagem) das bentonitas natural e tratadas	40
Tabela 4 – Dados das curvas de calibração para as bentonitas PMT-3 <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada termicamente	41
Tabela 5 – Dados das variáveis a e b da equação linear $ABS_j = a + b \cdot C_j$ das curvas de calibração para cada argila estudada e seus respectivos R^2	42
Tabela 6 – Percentual de remoção no equilíbrio da bentonita <i>in natura</i> , submetida a tratamento químico e submetida a térmico	43
Tabela 7 – Dados da isoterma de adsorção da amoxicilina sobre bentonita PMT-3 <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada termicamente	44
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de amoxicilina nos adsorventes estudados	46
Tabela 9 – Dados dos modelos cinéticos da concentração inicial de 100 mg.L^{-1}	47
Tabela 10 – Comparação dos parâmetros não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de q_e calculados e experimentais	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DPF – Departamento de Polícia Federal

DRX – Difractometria de Raios-X

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

ETEs – Estações de Tratamento de Efluentes

FRX – Espectrofotometria de Fluorescência de Raios-X

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Antibióticos.....	17
3.2 Argilas.....	18
3.3 Adsorção	20
3.3.1 Isotermas de Adsorção.....	22
3.3.1.1 Isoterma de Langmuir	24
3.3.1.2 Isoterma de Freundlich.....	25
3.3.2 Cinética de Adsorção.....	26
3.3.2.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem	27
3.3.2.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem	27
3.3.3 Análise de regressão não linear (χ^2)	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Preparação da Argila PMT-3	29
4.1.1 Tratamento Químico.....	30
4.1.2 Tratamento Térmico	31
4.2 Caracterização da Argila PMT-3	32
4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)	32
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformata de Fourier (FT-IR)	33
4.3 Curva de Calibração.....	34
4.4 Preparação do Efluente Sintético	37
4.5 Ensaio de Adsorção	37
4.6 Ensaio de Cinética de Adsorção	38
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização.....	39

5.1.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)	39
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	40
5.2	Curva de Calibração.....	41
5.3	Percentual de Remoção no Equilíbrio	43
5.4	Isotermas de Adsorção	43
5.5	Cinética de Adsorção	47
CONCLUSÃO.....		51
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		53

INTRODUÇÃO

Desde a década de 50 existem relatos da presença de fármacos no meio ambiente. Com a evolução tecnológica a partir dos anos 90 o número de estudos e publicações sobre o assunto apresentou um aumento significativo. O aumento da utilização de produtos farmacêuticos e a sua liberação contínua no meio ambiente, associados à falta de tecnologias eficientes de tratamento de esgoto, é um grande desafio para pesquisadores (THURROW, 2015).

Desde a década de 50 existem relatos da presença de fármacos no meio ambiente. Embora presentes em níveis de traço, estes compostos podem ser bioacumuláveis e pseudo-persistentes. No caso específico dos antibióticos, estes podem ainda causar resistências nas populações de bactérias, tornando-os ineficazes no tratamento de algumas doenças.

A introdução destes compostos no meio ambiente através de fontes antropogênicas constitui um risco latente para os organismos aquáticos e terrestres. Embora presentes em níveis de traço, estes compostos são bioacumuláveis e pseudo-persistentes. No caso específico dos antibióticos, estes podem ainda causar resistências nas populações de bactérias, tornando-os ineficazes no tratamento de algumas doenças. Deste modo, o problema ultrapassa a questão ambiental, tornando-se num problema de saúde pública. É então necessário desenvolver metodologias de tratamento que sejam eficazes para a remoção deste tipo de contaminantes de matrizes aquosas (BEHERA *et al.*, 2011; HOMEM, 2011).

Várias técnicas são utilizadas atualmente para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos, por exemplo, a ozonização, irradiação ultravioleta, cloração, nanofiltração e osmose reversa, porém estes processos apresentam alto custo e as técnicas oxidativas avançadas podem formar outros compostos tão tóxicos quanto os compostos originais (DING *et al.*, 2012).

Devido às desvantagens das técnicas citadas anteriormente a remoção ou minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos, através do processo de adsorção com argilominerais vem sendo amplamente estudada. A adsorção apresenta grandes vantagens quando comparado com outras técnicas, pois pode ser utilizada tanto para processos em batelada como contínuos na remoção de compostos químicos persistentes, pode ser aplicada em concentrações mais baixas, é de fácil operação e o material adsorvente pode ser regenerado tornando menos o investimento quanto comparada as outras técnicas já mencionadas (SILVA, 2015; THURROW, 2015).

O Brasil possui depósitos de bentonitas policatiônicas na região nordeste nos estados da Paraíba, Piauí, Pernambuco e Bahia. A produção interna bruta de bentonita ainda é modesta, contudo, o estado da Paraíba é líder em extração.

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a bentonita como adsorvente na remoção através da técnica de adsorção da amoxicilina de águas contaminadas. A escolha deste composto foi efetuada tendo em conta que este é um dos antibióticos mais prescritos no Brasil e no mundo.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho teve como objetivo geral analisar o desempenho da bentonita PMT-3 *in natura*, tratada termicamente e tratada quimicamente, como adsorvente na remoção do antibiótico amoxicilina, através do processo de adsorção.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Realizar mudanças estruturais na bentonita PMT-3 em função de tratamento químico e de tratamento térmico.
- Caracterização da bentonita PMT-3 *in natura*, tratada termicamente e tratada quimicamente, pelas análises de Espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar a bentonita PMT-3 *in natura*, tratada termicamente e tratada quimicamente, quanto ao seu percentual de remoção total (%Rem) e a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_{eq}) para saber qual o melhor desempenho;
- Avaliar as isotermas de adsorção e definir qual melhor se ajusta a curva de remoção amoxicilina utilizando como adsorvente a bentonita PMT-3 *in natura*, tratada termicamente e tratada quimicamente;
- Promover o estudo cinético da adsorção da amoxicilina tendo como adsorvente a bentonita PMT-3 *in natura*, tratada termicamente e tratada quimicamente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 *Antibióticos*

Mundialmente, muitas drogas estão sendo investigadas devido a sua recorrência em esgotos domésticos, águas superficiais e solos, tais como os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, meios de contraste de raios-X, entre outros (LONGIN, 2018). Os tratamentos de efluentes convencionais não são capazes de remover com eficiência as substâncias farmacológicas (THURROW, 2015). De acordo com Xu *et al.* (2007) a maioria dessas estações de tratamento não foram projetadas para remover micropoluêntes altamente polares como é o caso dos antibióticos, sendo assim, esses contaminantes podem alcançar as águas superficiais e subterrâneas e até mesmo o solo. Segundo Stumpf *et al.* (1999) a presença de produtos farmacêuticos residuais em águas superficiais pode ser um indicativo de contaminação e esgoto das estações de tratamento de efluentes (ETEs), visto que, sua presença é frequente em análises de efluentes das ETEs e em águas naturais em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} .

Desde 2010 no Brasil, os antibióticos só podem ser vendidos com receita médica (Projeto de Lei 6492/06 em vigor desde novembro de 2010)¹, mas, na prática, isso não é respeitado. Segundo pesquisa do Conselho Regional de Farmácia de São Paulo 68% das farmácias do estado admitem já ter vendido antibióticos sem receita médica. A quantidade exata de antibióticos vendidos geralmente não é publicada. Na medicina veterinária, os antibióticos são usados como promotores de crescimento, na prevenção e controle de doenças na criação de gado, aves, ovelhas e cavalos, também, são intensivamente usados como aditivos de alimento de peixe na aquicultura e criação de porcos (ROQUE, 2009).

No Brasil, ainda não existe regulamentação para limites máximos de disposição para produtos farmacêuticos presentes em água para consumo e em efluentes tanto industriais como domésticos (SILVA, 2015). Porém, existem resoluções de órgãos como o CONAMA e a ANVISA que auxiliam o descarte correto desses contaminantes.

AMOXICILINA

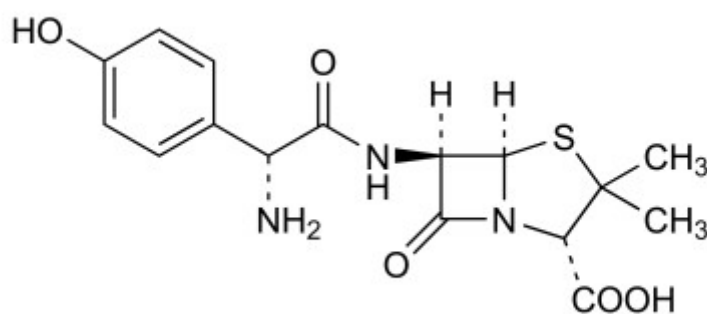
¹ Disponível em:

<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=97D3C81D6E07AF4389487518B4208950.proposicoesWebExterno1?codteor=367837&filename=PL+6492/2006> acesso em: 12 abr 2019.

Embora a amoxicilina seja um dos antibióticos mais prescritos em todo o Mundo, não tem sido dos compostos mais estudados, nomeadamente no que se refere a métodos de remoção de matrizes ambientais (CHA *et al.*, 2006; FERRECH *et al.*, 2006). Tal como referido anteriormente, a amoxicilina possui na sua estrutura um anel β -lactâmico que lhe confere baixa estabilidade, tornando-o susceptível a diversos processos de degradação, nomeadamente a abertura do anel através de beta-lactamases (enzimas existentes em determinadas bactérias) ou de hidrólise química. Na sua estrutura, Figura 1, também possui um grupo carbonilo, estando sujeita a um ataque nucleofílico. Devido à instabilidade do anel, seria esperado que este antibiótico fosse menos persistente no meio ambiente. Porém, o seu uso extensivo e contínuo torna-o um composto pseudo-persistente, não sendo por isso possível excluir a sua presença no meio ambiente. De fato, a amoxicilina tem sido detectada entre 0,6 e 6940 ng.L⁻¹ em diferentes matrizes aquosas, incluindo águas marinhas (KOTWASIK *et al.*, 2006).

Com a inegável presença deste antibiótico no meio ambiente, surge a necessidade de se adaptar medidas de modo a evitar a proliferação deste problema. Vários métodos de degradação/remoção têm sido estudados para o tratamento de águas contaminadas com amoxicilina (HOMEM, 2011).

Figura 1 – Estrutura molecular da amoxicilina



Fonte: MOFFAT, 2004

3.2 Argilas

Materiais de origem mineral, como as argilas, têm sido amplamente testados como adsorventes de contaminantes de águas, devido a algumas propriedades, tais como a alta capacidade de troca de cátions (CTC), atingir a capacidade de saturação na presença de água

e/ou a áreas de superfície elevadas. Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como "argilominerais". Uma vantagem em usar este material como adsorvente é a abundância de argila natural. Essas argilas podem ter um grande número de aplicações em diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente usadas na adsorção e retenção de resíduos de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos (SILVA, 2015).

ARGILA DO TIPO BENTONITA

A bentonita é uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, não importando qual seja a origem geológica. Este grupo possui alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%, a qual advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, feldspato, cristobalita, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (ABREU, 1973; LUZ, 2008).

A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e possui uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos podendo ser classificadas como expansivas ou não expansivas. Ambas são idênticas em composição mineralógica, no entanto, difere em relação aos cátions trocáveis. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária. O sódio provoca a expansão mais notável (LUZ, 2008).

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. Através do Sumário Mineral 2015² do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita, perfazendo 87% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%) e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista.

As reservas nacionais de bentonita representam cerca de 3% das reservas mundiais. A produção brasileira gira ao redor de 300 mil t.ano⁻¹, que representa 3% do

² Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>> acesso em: 12 abr de 2019.

consumo mundial. O mercado de bentonita está muito concentrado nos Estados Unidos, maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vêm proporcionando diversificação no seu uso e aplicação. Os depósitos de argilas na cidade Boa Vista-PB estão localizados em minas denominadas de Lages, Bravo, Juá e Canudos, e as argilas naturais são identificadas de acordo com suas cores características; verde azeitona como verde lodo, vermelha arroxeadada como chocolate e creme como bofe (DANTAS *et al.*, 1984).

3.3 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno de transferência de massa sólido-fluido, no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Quando as fases se encontram, o componente líquido ou gasoso se difunde na fase sólida e a força motriz desta difusão existe devido à diferença de concentração entre a solução e o sólido. De modo geral no processo de adsorção existem quatro etapas: difusão da molécula de adsorvato para a proximidade do material adsorvente; difusão da molécula pela camada limite nas proximidades do material adsorvente; difusão nos poros do adsorvente pela molécula de adsorvato; e interação da molécula de adsorvato com a superfície do adsorvente. O adsorvato é a substância no estado adsorvido e o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (CHEREMISINOFF, 2002).

O processo de adsorção pode ser classificado segundo as forças de interação entre o adsorvato e adsorvente em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A adsorção física ocorre devido às interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido, são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Já na adsorção química ocorre rearranjo dos elétrons do adsorvato e do adsorvente, com força de atração equivalente à formação de ligações químicas, covalentes ou iônicas (CIOLO, 1981; FERNANDES, 2008).

A Tabela 1 ilustra algumas distinções entre os processos de fisissorção e quimissorção.

Tabela 1– Principais diferenças entre quimissorção e fisissorção

Propriedades	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças entre adsorvato-adsorvente	Fracas - tipo Van der Waals	Fortes - de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre, em geral, em temperaturas elevadas
Natureza do adsorvente e do adsorvato	Não seletiva - não depende da natureza dos agentes envolvidos	Seletiva - altamente específica
Calor de adsorção	Valor pequeno, em torno de 20 kJ.mol ⁻¹	Apresenta valores elevados - da grandeza dos valores envolvidos nas reações químicas (> 80 kJ.mol ⁻¹)
Velocidade do processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantânea
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível, e geral, a partícula desorvida é diferente da adsorvida
Energia de ativação	Valor pequeno, em torno de 4 kJ.mol ⁻¹	Na ordem das ligações químicas
Números de camada	Várias camadas	Uma camada - monocamada

Fonte: Adaptado de GARCIA, 2014

Dentre os fatores que influenciam na adsorção estão: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. Dentre os parâmetros que afetam o mecanismo de adsorção, SILVA, 2005 cita:

- A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer;
- O tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção é outro fato que afeta a adsorvabilidade;
- O diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção, o tamanho da molécula a ser adsorvida, define seu acesso aos poros do adsorvente. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior;
- A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas;

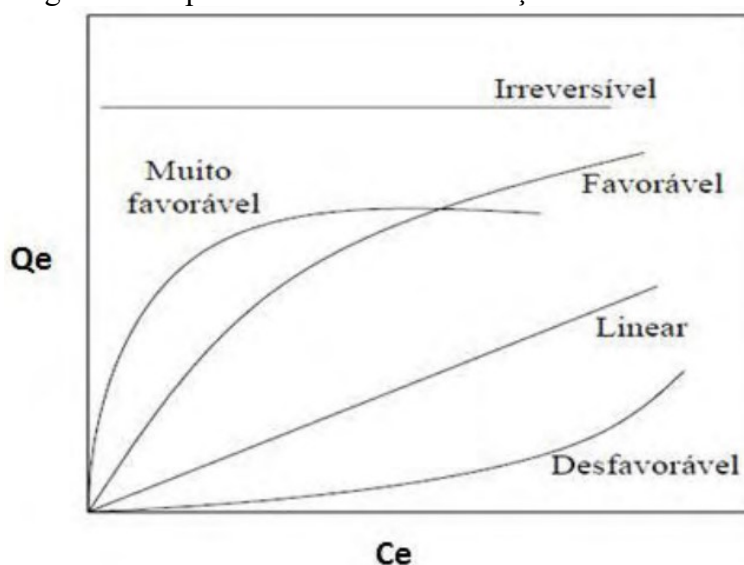
- A presença de moléculas de impureza pode competir com o adsorvato pelo sitio ativo do adsorvente, diminuindo conseqüentemente a taxa de adsorção do material de interesse;
- O pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do adsorvente pode haver grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos. O valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso;
- A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. Dependendo da natureza das interações entre adsorvato e adsorvente, a temperatura pode influenciar positivamente ou negativamente na capacidade de adsorção.

3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As curvas obtidas da relação entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e), à temperatura ou à pressão constante, são chamadas de Isotermas. A isoterma é uma curva contínua, sem saltos, refletindo assim o comportamento da adsorção que é um processo dinâmico que não apresenta intermitências. Os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. (GARCIA, 2014)

A Figura 2 ilustra as formas mais comuns de isotermas.

Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: SILVA, 2005

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE et al., 2001).

A isoterma é obtida através de um procedimento experimental que consiste em colocar em contato a solução contendo o adsorvato, que será adsorvido, em diferentes massas de adsorvente até que o equilíbrio seja atingido. Em seguida pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material adsorvido.

O percentual de Remoção (%Rem), o quanto o material adsorvente é capaz de adsorver/remover o adsorvato é calculado através da Equação (1).

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) 100 \quad (1)$$

Onde:

C_i : concentração inicial (ppm)

C_f : concentração final (ppm)

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de um material adsorvente (q_e) obtida por experimentos em bateladas é calculada de acordo com a da Equação (2).

$$q_e = \frac{V}{m}(C_i - C_e) \quad (2)$$

Onde:

C_i : concentração inicial (ppm)

V : volume do efluente sintético (L)

m : massa do adsorvente (g)

C_e : concentração de equilíbrio (mg.L^{-1})

Muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Modelos de isotermas de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os dados experimentais de sorção, permitindo a melhor compreensão a respeito do mecanismo de adsorção sobre as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente. Dentre os modelos mais utilizados, destacam os modelos de Langmuir e de Freundlich. (SILVA, 2012)

3.3.1.1 *Isoterma de Langmuir*

Este é considerado o modelo mais simples das isotermas de adsorção. É derivada a partir das seguintes considerações teóricas: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfícies homogêneas; cada sítio ativo pode acomodar somente uma entidade adsorvida, a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. (SILVA, 2005)

Esse modelo consegue descrever de forma satisfatória a adsorção física ou química. A isoterma de Langmuir pode ser definida a partir da Equação (3):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida (mg.g^{-1})

C_e : concentração do adsorvato após ser atingido o equilíbrio (mg.L^{-1})

q_m : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_L : constante de Langmuir

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , definido pela Equação (4), que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a Tabela 2 (FERNANDES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_m} \quad (4)$$

Tabela 2 – Fator de Separação e tipo de Isoterma

Fator de separação, R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	linear
$0 < R_L < 1$	favorável
$R_L = 0$	irreversível

Fonte: SILVA, 2015

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

A equação referente à isoterma de equilíbrio de Freundlich é uma equação empírica usada para a descrição da adsorção. O modelo sugere que a adsorção ocorre com formação de multicamadas (energias de adsorção diferentes) com interação entre moléculas adsorvidas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. (SILVA, 2005)

O modelo de Freundlich é expresso pela Equação (5).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde;

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1})

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1})

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, o que permite a existência de uma cobertura superficial infinita. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

3.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2012).

3.3.2.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

Uma análise compreensível de cinética de adsorção é a expressão matemática de pseudo-primeira ordem, apresentada na Equação (6), sendo uma das primeiras equações matemáticas elaborada para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido. É bastante difundida e fundamentada na capacidade de adsorção do sólido (HO e MACKAY, 1998).

$$\frac{dx}{dt} = K_1(X - x)dt \quad (6)$$

Onde:

K_1 : Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

X e x : São as capacidades de adsorção em equilíbrio e em um determinado tempo t (mg.g^{-1}).

Este modelo avalia se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato. É definido devidamente pela forma não linear expressa na Equação (7).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

Onde:

K_1 : Constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t dado em (mg.g^{-1}),

t : tempo da adsorção (min).

3.3.2.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação (8).

$$q_t = \frac{K_2 q_e t}{1 + K_2 q_e^2 t} \quad (8)$$

Onde:

K_2 : constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

3.3.3 ANÁLISE DE REGRESSÃO NÃO LINEAR (χ^2)

A função estatística Qui-quadrado (χ^2), é basicamente, a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados previstos teoricamente dos modelos. Assim, se os dados de modelo foram semelhantes aos dados experimentais, χ^2 Equação (9), será um número pequeno e vice-versa.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (9)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFQ), Laboratório de Operações Unitárias (LOP), ambos pertencente ao Departamento de Engenharia Química, localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (DEQ/CT/UFPB) e o Laboratório de Química Forense do Setor Técnico Científico da Superintendência Regional do Departamento de Polícia Federal no Estado da Paraíba (SETEC/SR/DPF/PB)

4.1 Preparação da Argila PMT-3

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT) e no Laboratório de Operações Unitárias (LOP), ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Química, localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (DEQ/CT/UFPB).

Inicialmente a bentonita PMT-3 foi seca em estufa à 105°C por 2 h, para eliminação da umidade, após, foi peneirada em uma peneira com granulometria de 200 mesh, mostrada da Figura 3. Parte da argila seguiu para tratamento químico e térmico, esses processos estão descritos nas sessões 4.1.2 e 4.1.1.

Figura 3 – Peneira de 200 mesh da BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda



Fonte: Autor, 2019

Os materiais utilizados nesta etapa seguem descritos abaixo:

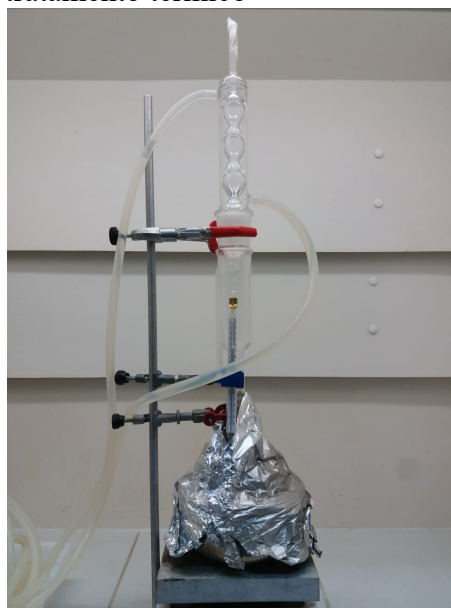
- Argila bentonita PMT-3, fornecida pela empresa Pegmatech – Especialidade Tecnológica LTDA, localizada no distrito industrial de Mangabeira em João Pessoa, Paraíba – Brasil;
- Ácido Clorídrico P.A.;
- Água destilada.

4.1.1 Tratamento Químico

O tratamento químico consistiu na ativação da PMT-3 com uma solução de ácido clorídrico 4 M por 2 h à 90 °C em um sistema sob refluxo. A ativação ácida funciona por meio da destruição parcial da estrutura da argila, aumentando sua área superficial e criando mesoporos. Uma argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando ativada por tratamento com ácidos fortes, aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas (GUERRA, 2006).

Na Figura 4 está mostrado o sistema montado para o tratamento térmico. O sistema foi composto por uma mesa magnética e de aquecimento; um balão de fundo redondo com volume de 1 L; um recipiente para o banho de óleo; um soxhlet, para manter o sistema sob refluxo; e um termômetro para verificação da temperatura.

Figura 4 – Sistema montado para tratamento térmico



Fonte: Autor, 2019

A proporção de bentonita para a solução de ácido clorídrico foi de 1:10. Foi transferido para o balão 60 g da PMT-3 e em seguida adicionado 600 mL da solução de ácido clorídrico 4 M. Para garantia do aquecimento uniforme da mistura foi utilizado um banho de óleo de motor, após a estabilidade da temperatura o recipiente com o banho de óleo assim como o balão foram envolvidos com um papel alumínio para evitar perda de temperatura.

Com 2 h de tratamento a bentonita foi separada da solução ácida e lavada com água destilada para remoção do excesso de ácido clorídrico. Após a lavagem, a argila foi levada a estufa a 105 C por 24h para garantir a secagem do material.

4.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO

As argilas contêm água adsorvida nos vazios entre as partículas e na superfície das partículas na forma de hidroxilas que determinam certas propriedades aos sistemas argila e água, tais como plasticidade, viscosidade, e a resistência mecânica no estado úmido. A água presente entre as lamelas pode ser eliminada pelo aquecimento da argila a altas temperaturas. (GONÇALVEZ, et al, 2014)

O tratamento térmico consistiu na calcinação da bentoita a 500 °C por 4 h. A mufla utilizada nesse processo está mostrada na Figura 5. A amostra de bentonita submetida a tratamento térmico apresentou cerca de 29 % de perda em massa após calcinação.

Figura 5 – Mufla, do Laboratório de Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFPB



Fonte: Autor, 2019.

4.2 Caracterização da Argila PMT-3

A bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente foram caracterizadas por análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os processos de análises estão descritos nas sessões 4.2.1 e 4.2.2.

Os materiais utilizados nesta etapa seguem descritos abaixo:

- Argila bentonita PMT-3, *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente;
- Brometo de Potássio, KBr;
- Ácido Bórico H_3BO_3 .

4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A EDX trata-se de uma técnica analítica nuclear, instrumental, multielementar e simultânea que permite a aferição dos elementos químicos presentes em vários tipos de amostra. No processo físico pertinente à análise, ocorrem fenômenos de interação da radiação com a matéria, dentre eles o efeito fotoelétrico, que é sinal de interesse da análise e o espalhamento da radiação incidente, o qual reduz a razão sinal/ruído e conseqüentemente, a sensibilidade. A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra. (ALEXANDRE e BUENO, 2006 e BEST et al., 2008)

Para análise foi necessário que as amostras de bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente fossem prensadas de modo a formar pastilhas de 1,6 cm de diâmetro. As pastilhas para as análises de EDX foram feitas em prensa manual hidráulica no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) localizado no Departamento de Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (DEM/CT/UFPB). A pastilha da argila tratada termicamente não apresentou compactação suficiente para formação da pastilha e precisou ser suportada em ácido bórico.

As análises de EDX foram realizadas no Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA) localizado no Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (DQ/CCEN/UFPB).

4.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMATA DE FOURIER (FT-IR)

A técnica de FT-IR foi empregada para se determinar os grupos funcionais presente na argila PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Forense do SETEC/SR/DPF/PB.

A espectroscopia na região do infravermelho é o estudo da dispersão, reflexão, absorção ou transmissão de radiação IR na faixa espectral 800 nm a 1 000 000 nm (0,8 a 1000 μm). A radiação no infravermelho pode estimular vibrações moleculares (movimentos de rotação ou movimentos de translação das moleculares associadas), logo, as bandas de absorção que surgem nos espectros na região do infravermelho de argilas, minerais argilosos ou outros minerais correspondem a excitação dessas vibrações moleculares. (MOFFAT, 2004)

Inicialmente uma mistura de 1% p/p de bentonita em KBr foi triturada e almofariz e pistilo de ágata, essa mistura sólida foi então prensada em uma prensa manual de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando o espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier mostrado na Figura 6, nos comprimentos de onda na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com incrementos de 200 cm^{-1} até 1000 cm^{-1} , 500 cm^{-1} até 2000 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 6 – FT-IR Nicolet 380, marca Thermo



Fonte: Autor, 2019

4.3 Curva de Calibração

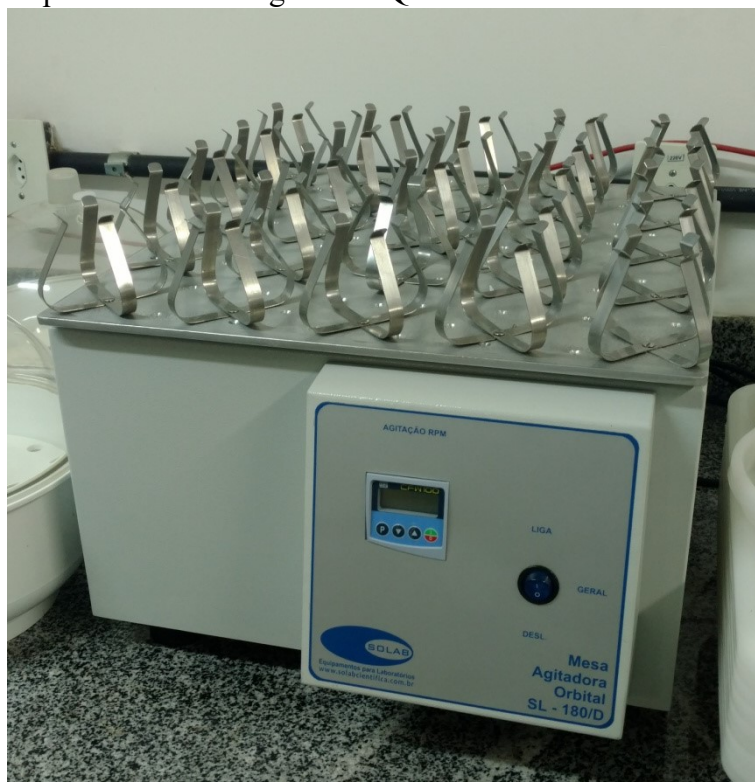
Consistiu em preparar soluções de concentração conhecida de amoxicilina tri-hidratada. Para solubilização da amoxicilina tri-hidratada foi necessário preparar uma solução tampão Fosfato-citrato³ de pH 7,00.

Para eliminação qualquer efeito da matriz na absorção na região de ultravioleta da amoxicilina, causada por possível contaminação da argila, foi preparada uma mistura de bentonita e solução tampão, fosfato-citrato de pH 7,00, na proporção de 10% p/v, para as três amostras de argila, *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente, assim, foram construídas uma curva de calibração para cada amostra de argila.

As misturas de argila e tampão foram então submetidas à agitação de 170 rpm, em temperatura ambiente $\cong 25^{\circ}\text{C}$, por 4 h, em mesa agitadora mostrada na Figura 7. Após agitação, as bentonitas foram separadas da solução aquosa por centrifugação, usando uma força de 2600g por 5 min, a centrífuga utilizada está mostrada na Figura 8. O sobrenadante obtido pela centrifugação das misturas de tampão e bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente foram chamadas respectivamente de “solução base – NAT”, “solução base – TQ” e “solução base – TT”.

³ Disponível em: <<http://microscopy.berkeley.edu/Resources/instruction/buffers.html>> acesso em: 02 mar 2019.

Figura 7 – Mesa agitadora Orbital SL – 180/D, marca SOLAB, do Laboratório de Fenômenos de Transporte do Departamento de Engenharia Química da UFPB



Fonte: Autor, 2019

Figura 8 – Centrífuga Excelsa II, marca FANEM, do Laboratório de Bioengenharia do Departamento de Engenharia Química da UFPB



Fonte: Autor, 2019

Para construção de cada curva de calibração foram preparadas amostras em triplicata de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg de amoxicilina tri-hidratada por litro de “solução base”. Inicialmente, foi preparada a solução de 100 mgL^{-1} (ppm), chamada de “solução mãe” e a partir desta, por diluição, foram preparadas demais soluções, de 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, e 10 ppm.

A curva foi obtida por análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível, realizadas no Laboratório de Química Forense do SETEC/SR/DPF/PB, o espectroscópio utilizado está mostrado na Figura 9. A espectroscopia na região do ultravioleta e visível é descrita pela Lei Lambert-Beer, que relacionam a intensidade da radiação incidente no sistema absorvente com a intensidade transmitida. Cada composto químico absorve luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda, e a concentração da solução analisada é diretamente proporcional a absorbância, o quanto o composto absorve a luz incidente na amostra. (MOFFAT, 2004)

Figura 9 – Espectroscópio UV-vis8453 com célula de fluxo, marca Agilent



Fonte: Autor, 2019

As análises foram realizadas em célula de fluxo com 1 cm de caminho óptico e o comprimento de onda estudado foi o de 230 nm, pois é o comprimento de onda que a amoxicilina apresenta a maior absorbância, $A_{230}^{1\text{cm}} = 225 \text{ ua}$.

Os materiais utilizados nesta etapa seguem descritos abaixo:

- Amoxicilina tri-hidratada fornecida pela farmácia de manipulação FarmaFórmula, localizada na Av. Presidente Epitácio Pessoa, 1019 – Bairro dos Estados em João Pessoa, Paraíba – Brasil;

- Argila bentonita PMT-3, *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente;
- Solução tampão fosfato-citrato de pH 7,00.

4.4 *Preparação do Efluente Sintético*

Inicialmente, foi preparada uma solução de 100 mg de amoxicilina tri-hidratada por litro de solução tampão citrato-fosfato de pH 7,00. A partir desta, por diluição, foram preparadas soluções de 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, e 10 ppm para a realização dos ensaios de isoterma de adsorção.

Os materiais utilizados nesta etapa seguem descritos abaixo:

- Amoxicilina tri-hidratada fornecida pela farmácia de manipulação FarmaFórmula, localizada na Av. Presidente Epitácio Pessoa, 1019 – Bairro dos Estados em João Pessoa, Paraíba – Brasil;
- Solução tampão Fosfato-citrato de pH 7,00.

4.5 *Ensaio de Adsorção*

Nos ensaios de adsorção uma massa conhecida do adsorvente é adicionada a certo volume de solução do adsorvato com uma concentração conhecida sob agitação durante certo tempo. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (CAVALCANTE, 1998).

Para a realização dos ensaios de adsorção foram utilizados a proporção de 10% p/V de adsorvente (bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente) em solução de adsorvato (efluentes sintéticos descritos na sessão 4.4).

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, na temperatura ambiente, $\cong 25^{\circ}\text{C}$, em uma mesa de agitadora (Figura 7) sob agitação de 170 rpm por 4h. Posteriormente, as amostras foram submetidas a centrifugação com uma força de 2600g por 5 min, para separação do adsorvente e da solução de adsorvato, a centrífuga utilizada está mostrada na Figura 8. O sobrenadante da separação por centrifugação foi submetido à leitura da absorbância no espectroscópio UV-Vis, mostrado na Figura 9.

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado através do tratamento dos dados obtidos experimentalmente, sendo aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. As

curvas dos modelos de isoterma de adsorção foram aplicadas nos dados experimentais, através do cálculo de regressão não linear das equações dos modelos, usando o software Origin Pro 8.

4.6 Ensaio de Cinética de Adsorção

Os ensaios foram realizados simultaneamente para cada adsorvente (argila *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente), utilizando a proporção de 10% p/V de adsorvente em solução de adsorvato (efluentes sintéticos descritos na sessão 4.4). A condição de concentração foi obtida a partir dos ensaios de isothermas. Visando-se estudar a cinética de remoção, foi coletada amostras em intervalos de tempos de 2; 4; 8; 15; 20, 30; 45, 60; 120; 180 e 240 min, para a obtenção da curva de concentração do corante em função do tempo de remoção, a fim de avaliar o tempo de equilíbrio. O procedimento experimental para a realização dos ensaios da cinética de adsorção é o mesmo descrito na seção 4.5.

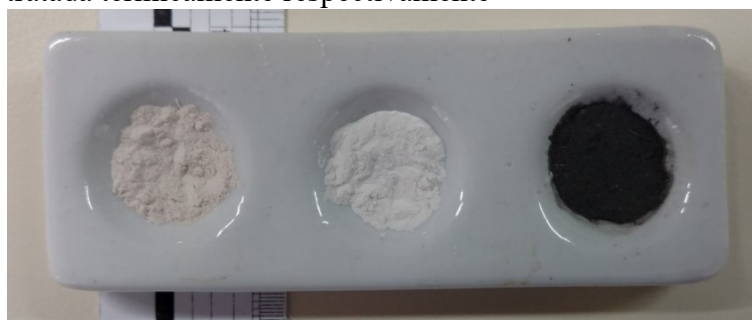
Para o estudo cinético de adsorção aplicou-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As curvas dos modelos cinéticos foram aplicadas nos dados experimentais, através do cálculo de regressão não linear das equações dos modelos, usando o software OriginPro8.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

Nesta sessão serão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho e seu respectivo comentário de acordo com os métodos utilizados. Na Figura 10 está mostrado as bentonitas *in natura*, submetida a tratamento químico e submetida a tratamento térmico respectivamente.

Figura 10 – Bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente respectivamente



Fonte: Autor, 2019

5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A Tabela 3 apresenta a composição química qualitativa das bentonitas *in natura*, submetida a tratamento químico e submetida a tratamento térmico. Verifica-se que a bentonita tratada quimicamente, quando comparada às outras duas amostras estudadas, apresenta um teor de dióxido de silício, significativamente, maior, assim, como também observa-se a redução no teor de Al_2O_3 , MgO , SO_3 e Fe_2O_3 . Este comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de que no tratamento com o ácido, esses componentes foram eliminados, promovendo proporcionalmente a diminuição no teor dos principais óxidos.

Tabela 3 – Composição química qualitativa (em porcentagem) das bentonitas natural e tratadas

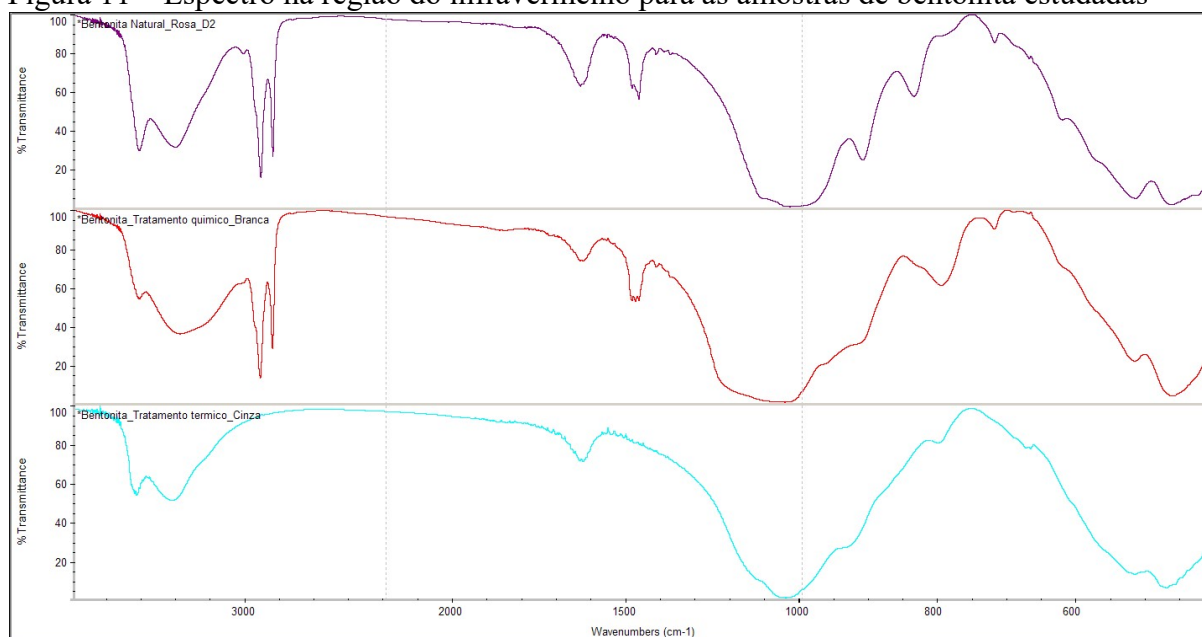
Analito	Composição (%)		
	NATURAL	TRATADA QUIMICAMENTE	TRATADA TERMICAMENTE
SiO ₂	67,640	83,324	64,570
Al ₂ O ₃	21,566	8,809	21,698
Cl	-	4,402	-
MgO	6,122	1,947	6,032
SO ₃	1,533	0,695	1,572
Fe ₂ O ₃	1,492	0,503	1,481
CaO	1,172	0,048	1,154
TiO ₂	0,148	0,134	0,145
K ₂ O	0,140	0,091	0,161
Outros	0,187	0,047	3,187

Fonte: Autor, 2019

5.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ÍNFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho visam identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Na Figura 11 está mostrada os espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier das bentonitas estudadas (bentonita *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente).

Figura 11 – Espectro na região do infravermelho para as amostras de bentonita estudadas



Fonte: Autor, 2019

Os espectros apresentam bandas na região de 4000-3000 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de hidroxila presente na estrutura da montmorilonita, argilomineral predominante nas argilas bentoníticas e às vibrações da ligação O-H de moléculas de água presente na região interlamelar.

Para o espectro das bentonitas tratada quimicamente e tratada termicamente, as bandas em, aproximadamente, 2900 e 2800 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , respectivamente, pertencentes à cadeia carbônica dos surfactantes, além de bandas dos modos vibracionais de flexão do grupo CH_3 na faixa de 1470 cm^{-1} .

As bandas correspondentes à estrutura cristalina da montmorilonita são verificadas pelas vibrações em torno de 1040 cm^{-1} devido ao grupo Si-O e de 520 e 460 cm^{-1} , devido às vibrações das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente.

5.2 Curva de Calibração

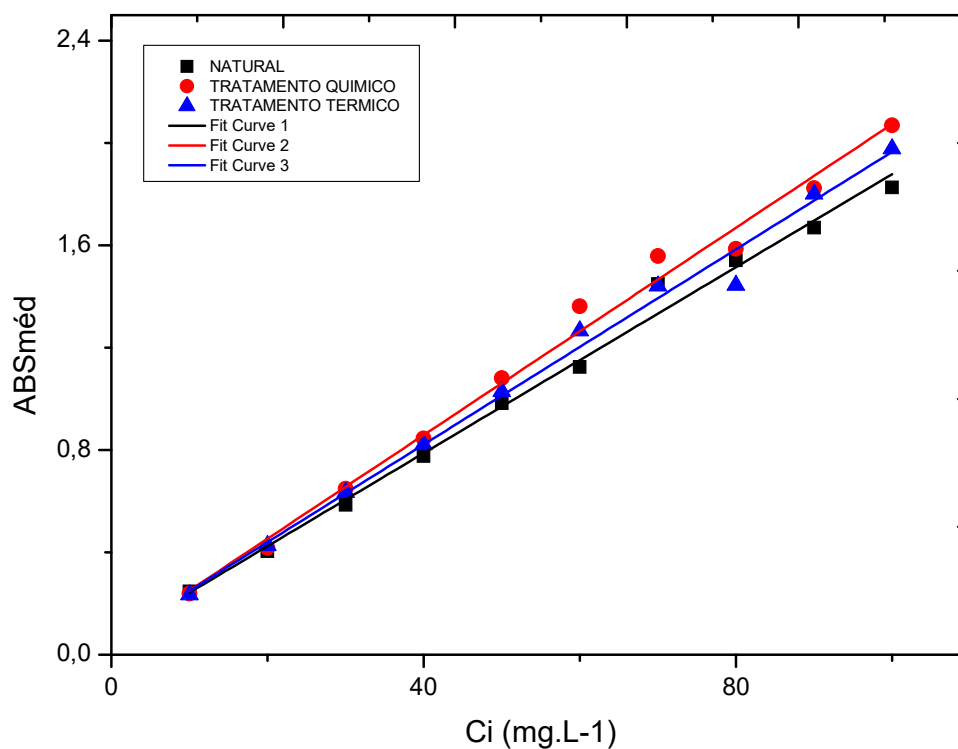
Foram obtidas as curvas de calibração para cada bentonita estudada. Os dados das curvas estão mostrados na Tabela 4 e as curvas estão mostradas na Figura 12. Os valores de absorbâncias usados para cada curva foram calculados pela média dos valores de absorbância das análises em triplicata.

Tabela 4 – Dados das curvas de calibração para as bentonitas PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente

Concentração (ppm)	Natural	Tratada quimicamente	Tratada termicamente
	ABS _{méd}		
10	0,25	0,24	0,23
20	0,40	0,42	0,43
30	0,59	0,65	0,63
40	0,78	0,84	0,82
50	0,98	1,08	1,03
60	1,12	1,36	1,27
70	1,45	1,56	1,44
80	1,54	1,59	1,44
90	1,67	1,82	1,80
100	1,83	2,07	1,98

Fonte: Autor, 2019

Figura 12 – Curvas de calibração para as bentonitas PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente



Fonte: Autor, 2019

Com as equações da reta mostrada na Tabela 5, foram calculadas as concentrações finais das soluções submetidas a ensaios de adsorção.

Tabela 5 – Dados das variáveis a e b da equação linear $ABS_j = a + b \cdot C_j$ das curvas de calibração para cada argila estudada e seus respectivos R^2

Equação	Variável		R^2
	a	b	
Natural	0,061	0,018	0,992
Tratamento químico	0,048	0,020	0,990
Tratamento térmico	0,059	0,019	0,990

Fonte: Autor, 2019

Os valores de R^2 próximos de 1 indicam as retas obtidas (curvas de calibração) estão bem descritas pela regressão linear dos pontos.

5.3 Percentual de Remoção no Equilíbrio

O percentual de remoção no equilíbrio, calculado através da Equação (1), foi aplicado aos dados experimentais dos ensaios de adsorção da amoxicilina nas bentonitas estudadas. Na Tabela 6 está apresentada a média da porcentagem de remoção para toda a faixa de concentração estudada.

Tabela 6 – Percentual de remoção no equilíbrio da bentonita *in natura*, submetida a tratamento químico e submetida a térmico

	Bentonita		
	Natural	Tratada quimicamente	Tratada termicamente
%Rem	70,26	80,20	24,42

Fonte: Autor, 2019

Nota-se que a argila tratada quimicamente apresenta a maior porcentagem de remoção no equilíbrio, 80,20%, e a que apresenta a menor porcentagem de remoção, 24,42%, é a bentonita tratada termicamente.

5.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas são construídas como objetivo de melhor compreender o que acontece no processo de adsorção. É por meio da isoterma de equilíbrio que se descreve como o adsorvente interage com o adsorvato, pois a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o seu mecanismo.

Os resultados dos estudos de adsorção de amoxicilina a $\cong 25^{\circ}\text{C}$ estão representados na Tabela 7. Os valores para q_e em cada concentração inicial C_i , foram calculados de acordo com a Equação (2). Analisando-se os dados percebe-se uma diminuição no valor de q_e com a redução em C_i para todas as bentonitas estudadas. Assim a concentração inicial que apresentou maior quantidade de amoxicilina removida por grama de adsorvente para todas as bentonitas estudadas foi a de 100 mg.L^{-1} .

Tabela 7 – Dados da isoterma de adsorção da amoxicilina sobre bentonita PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente

C_i (mg.L ⁻¹)	Natural		Tratada quimicamente		Tratada termicamente	
	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)
10	4,21	0,06	1,98	0,08	7,77	0,02
20	7,98	0,12	5,49	0,15	16,41	0,04
30	8,92	0,21	9,12	0,21	25,24	0,05
40	11,99	0,28	13,40	0,27	32,17	0,08
50	15,35	0,35	17,40	0,33	40,31	0,10
60	19,12	0,41	21,20	0,39	47,25	0,13
70	22,66	0,47	28,87	0,41	52,91	0,17
80	25,15	0,55	26,80	0,53	60,83	0,19
90	29,22	0,61	31,32	0,59	69,84	0,20
100	31,94	0,68	38,00	0,62	78,12	0,22

Fonte: Autor, 2019

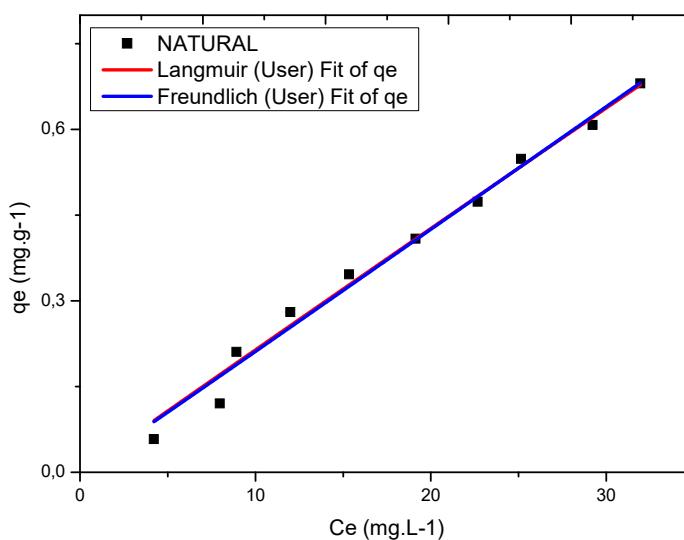
Desta forma, o estudo cinético foi realizado com efluentes sintéticos com 100 mg.L⁻¹ de concentração.

As curvas dos modelos de isoterma foram aplicadas nos dados experimentais, através do cálculo de regressão não linear das equações dos modelos, usando o software Origin Pro 8. Na Figura 13, Figura 14 e Figura 15 estão mostradas as aplicações dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados das isotermas das bentonitas *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente, respectivamente. Os parâmetros para cada modelo, obtidos por análise de regressão não linear dos dados experimentais são mostrados na Tabela 8 junto com os erros χ^2 .

Analisando os gráficos de acordo com a Figura 2, observamos que as isotermas de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 *in natura*, apresentam comportamento linear, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas da PMT-3 tratada quimicamente apresentam comportamento levemente côncavo, o que indica que a capacidade de remoção do adsorvato é relativamente alta, mesmo em baixos níveis de concentração. Já as isotermas da PMT-3 tratada termicamente apresentam comportamento de linear a convexas, indicando uma baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Interpretação que é confirmada pelo estudo do percentual de remoção.

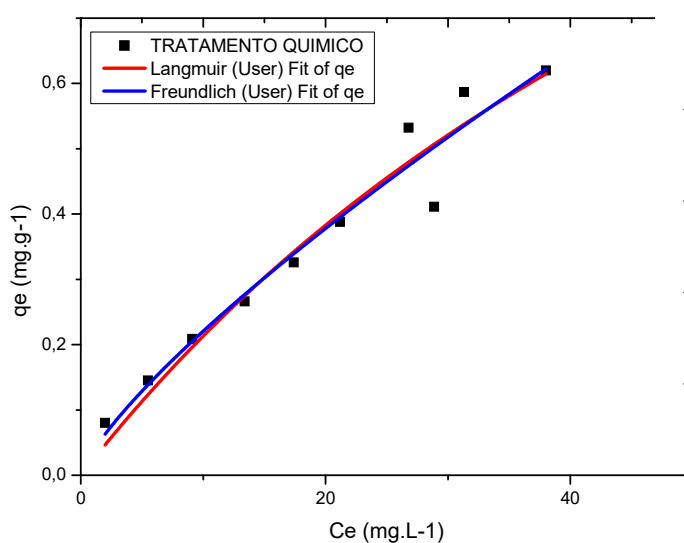
O fator de separação para o modelo de Langmuir, calculado pela equação (4) e apresentado na Tabela 8, indica que as isotermas para as três bentonitas estudadas, apresentam comportamento favorável.

Figura 13 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 *in natura*, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich



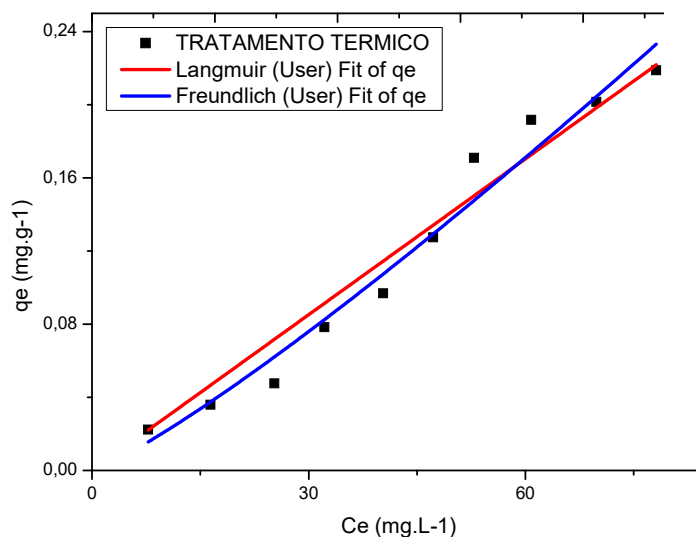
Fonte: Autor, 2019

Figura 14 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada quimicamente, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich



Fonte: Autor, 2019

Figura 15 – Isoterma de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada termicamente, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, e Freundlich



Fonte: Autor, 2019

Com base na Equação (9) foram calculados os valores da função erro χ^2 . Os valores de χ^2 para Langmuir e de Freundlich foram da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} , indicando que ambos os modelos descrevem bem o fenômeno de adsorção.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de amoxicilina nos adsorventes estudados

Modelos	Bentonita		
	Natural	Tratada quimicamente	Tratada termicamente
Langmuir			
q_m (mg.g ⁻¹)	51,42	1,87	257,02
K_L (mg.L ⁻¹)	$4,18 \times 10^{-4}$	0,01	$1,12 \times 10^{-5}$
χ^2	$6,71 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-4}$
R_L	0,98	0,98	1,00
Freundlich			
n	0,99	1,29	0,85
K_F ((mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	0,02	0,04	$1,00 \times 10^{-3}$
χ^2	$6,71 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-4}$

Fonte: Autor, 2019

De acordo com a literatura, em média, a adsorção favorável para o modelo de Freundlich tende a ter o valor de n entre 1 e 10, a PMT-3 tratada termicamente dentre as bentonitas estudadas apresentou o maior valor, $n=1,29$.

5.5 Cinética de Adsorção

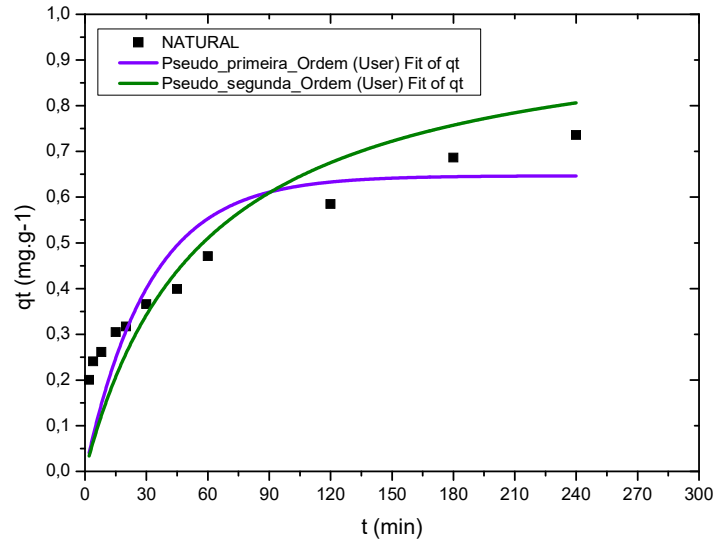
A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados da curva cinética de adsorção na concentração inicial de 100 mg.L^{-1} são apresentados na Tabela 9. Os respectivos gráficos são mostrados na Figura 16, Figura 17 e na Figura 18.

Tabela 9 – Dados dos modelos cinéticos da concentração inicial de 100 mg.L^{-1}

t (min)	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$		
	Natural	Tratada quimicamente	Tratada termicamente
2	0,20	0,74	0,19
4	0,24	0,74	0,21
8	0,26	0,75	0,30
15	0,30	0,75	0,33
20	0,32	0,75	0,34
30	0,37	0,75	0,37
45	0,40	0,76	0,39
60	0,47	0,76	0,43
120	0,58	0,77	0,44
180	0,69	0,77	0,47
240	0,74	0,78	0,49

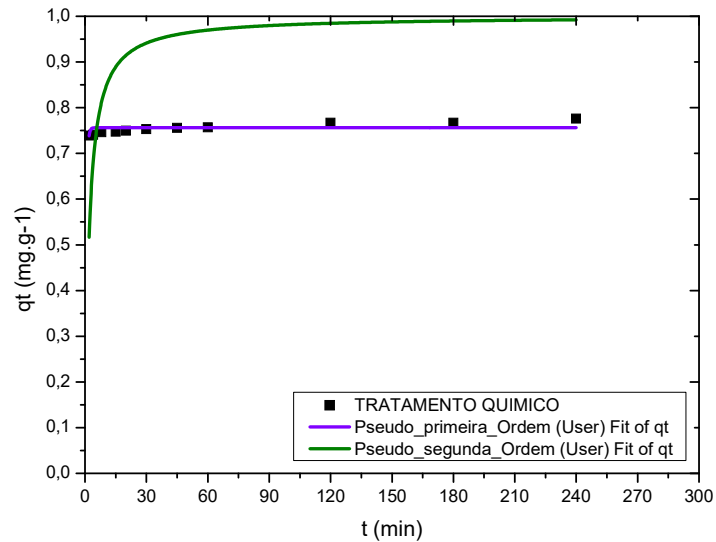
Fonte: Autor, 2019

Figura 16 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 *in natura*, empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



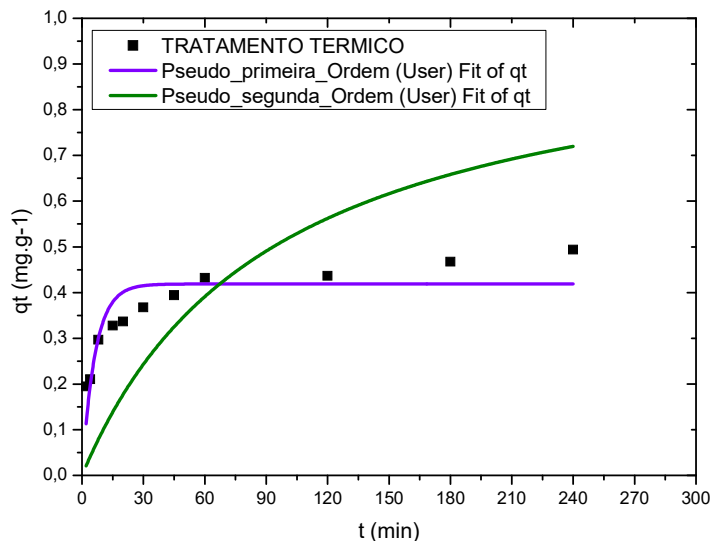
Fonte: Autor, 2019

Figura 17 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada quimicamente, empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



Fonte: Autor, 2019

Figura 18 – Cinética de adsorção da amoxicilina sobre a PMT-3 tratada termicamente, empregando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



Fonte: Autor, 2019

Observa-se a partir da Figura 17 que a argila PMT-3 tratada quimicamente atinge o equilíbrio logo nos primeiros minutos de ensaio cinético, apresentando variações muito pequenas no q_e , de $0,01 \text{ mg.g}^{-1}$.

Na Tabela 10 são mostrados os parâmetros não lineares dos modelos cinéticos utilizados. Com base na Equação (9) foram calculados os valores da função erro χ^2 , que estão representados na Tabela 10. Os valores de χ^2 para o modelo pseudo-primeira ordem variou de 0,02 a 0,09 para as bentonitas estudadas, enquanto que para o modelo pseudo-segunda ordem os valores de χ^2 variaram de 0,22 a 0,64. Esses resultados sugerem que os modelo pseudo-primeira ordem apresenta erros mais baixos na descrição do fenômeno, o que explica a boa concordância entre dados experimentais e teóricos como podemos observar nos gráficos apresentados anteriormente.

Os valores de q_e calculados com o modelo cinético de primeira ordem são muito próximos do valor experimental para todas as bentonitas estudadas. Sendo a PMT-3 tratada termicamente a que obteve o valor de q_e calculado pelo modelo mais próximo do experimental. A partir das análises de q_e e do erro χ^2 , conclui-se que a adsorção de amoxicilina sobre a bentonita obedece a cinética de pseudo-primeira ordem e a bentonita que apresentou o melhor desempenho no estudo cinético foi a submetida a tratamento químico.

Tabela 10 – Comparação dos parâmetros não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de q_e calculados e experimentais

Modelos	Bentonita		
	Natural	Tratada quimicamente	Tratada termicamente
Pseudo-primeira ordem			
q_e (exp)	0,74	0,77	0,39
q_e (mg.g ⁻¹)	0,65	0,75	0,42
K_1 (min ⁻¹)	0,32	1,86	0,16
χ^2	0,09	0,02	0,03
Pseudo-segunda ordem			
q_e (exp)	0,77	1,29	0,49
q_e (mg.g ⁻¹)	0,35	1,93	0,27
K_2 (min ⁻¹)	0,05	0,28	0,03
χ^2	0,42	0,64	0,22

Fonte: Autor, 2019

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos experimentalmente mostraram que a concentração de 100 mg.L⁻¹ foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção, para bentonitas *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente.

Dentre as amostras de PMT-3 estudadas, a que obteve o melhor desempenho na remoção de amoxicilina foi a tratada quimicamente, obtendo cerca de 80% de remoção e atingindo o equilíbrio de adsorção logo nos primeiros minutos de ensaio com capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 0,75mg.g⁻¹.

A modelagem para as isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas. Observa-se uma proximidade entre os valores encontrados nos modelos indicando que ambos descrevem bem o fenômeno de adsorção, porém a PMT-3 tratada quimicamente obteve os melhores valores das constantes dos modelos, indicando uma maior taxa de adsorção.

O modelo cinético que melhor descreveu o processo para as bentonitas foi o de pseudo-primeira ordem. Sendo a PMT-3 tratada quimicamente a que obteve menores erros de χ^2 na aplicação do modelo.

De modo geral, a bentonita tratada termicamente apresentou os piores resultados dos ensaios realizados, com capacidade máxima de adsorção de 24,42% e capacidade de remoção no tempo de equilíbrio de 0,49. Já a bentonita *in natura* e tratada quimicamente apresentaram resultados próximos quanto à adsorção da amoxicilina, com capacidade máxima de adsorção de 70,26% e 80,20% respectivamente e com capacidade de remoção no tempo de equilíbrio de 0,74 e 0,78 respectivamente.

Conclui-se então, que a PMT-3, nas condições estudadas, não necessita passar por qualquer tipo de tratamento ou purificações para o alcance de bons resultados. Assim obtém-se melhores resultados utilizando o processo mais fácil e somando-se a isso o fato do argilomineral apresentar um baixo custo e grande abundância como vantagens.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização da bentonita PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente por análises de FDX, DRX, MEV e BET;
- Estudos de pH do ponto de carga zero da bentonita PMT-3 *in natura*, tratada quimicamente e tratada termicamente;
- Estudo de diferentes concentrações de ácido clorídricos para tratamento químico da bentonita PMT-3 em aplicação a adsorção de amoxicilina;
- Estudos de outros ácidos para tratamento químico da bentonita PMT-3;
- Observar a influência de outros parâmetros como agitação, temperatura, pH, volume e massa de adsorvente no estudo de remoção de amoxicilina;
- Estudar outros modelos de isoterma e cinética de adsorção e realizar uma análise comparativa com os modelos realizados neste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray spectrometry**, v. 35, n.4, p. 257- 260, 2006.

BEST, S.M.; PORTER, A.E.; THIAN, E.S.; HUANG, J. Bioceramics: Past, present and for the future. **Journal of European Ceramic Society**. V.28, p.1319-1327, 2008.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna: Editora da USP, 1981. 377 p.

CHA, J.M., YANG, S., CARLSON, K.H. Trace determination of β -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** 1115, 46-57, 2006

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. 636p.

DANTAS, J. R. A. *et al.* Depósitos de Bentonita da Região de Boa Vista, Estado da Paraíba, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, 1984.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds *in natural* sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 2001, v. 30, p. 187-439.

DING, R.; ZHANG, P.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents. **Water Research**, London, v. 46, n. 13, p. 4081- 4090, 2012.

FERECH, M., COENEN, S., DVOZAKOVA, K., HENDRICKX, E., SUETENS, C., GOOSSENS, H., EUROPEAN SURVEILLANCE OF ANTIMICROBIAL CONSUMPTION (ESAC): outpatient penicillin use in Europe. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy** r 58, 408-412, 2006.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 98 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 162, p. 616-645.

GARCIA, E. F. **Estudo sobre desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes**

sólidos. 2014. 305 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014

GONÇALVEZ, W. P. et al. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas (Evaluation of the effect of different heat treatments on the. **Cerâmica**, v. 60, p. 316–322, 2014.

GUERRA, S. R. **Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas**. 2006, 150 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pos-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro – RJ.

HEBERA, S. K.; KIM, H. W. OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4351-4360, 2011

HOMEM, V. M. F. C. **Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos De Águas Contaminadas**. 2011. Tese de Doutorado Em Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto, 2011.

Ho, Y. S.; Makay, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, 1998, 9, 70.

KRISTIA, E. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater : Mechanisms , isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009.

KOT-WASIK, A., DEBSKA, J., NAMIEŚNIK, J., 2007. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**. 26, 557-568

Langmuir, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society** 1918, 42, 40.

LONGHIM, S. P. **Estudo da degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade de seus produtos**. 2008. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2008.

LUZ, B. A.; OLIVEIRA, H. C. CAPÍTULO 11 Argila – Bentonita. **Rochas e Minerais Industriais - Cetem**, v. 2, n. 239–253, 2008.

McCABE, W. L., SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of chemical Engineering**. S1: Higher Education. Seventh Edition, 2005.

MADEJOVÁ, J. *et al.* FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary sal tsolution systems. **Applied Clay science**, v. 20, n. 6, p. 255-271, 2002.

MOFFAT, A. C.; *et al.* **Clarke’s analysis of drugs and poisons**, 2004.

MORITA, R. Y., et al. Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito de Tratamento com Sufactante Orgânico Livre de Sal de Amônio. **Revista Virtual de Química**. v. 7, p. 1286–1298, 2015.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos)- Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes** Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Ilha Solteira, 2015.

_____. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012, 100 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Polar Drug Residues In Sewage And Natural Waters In The State Of Rio De Janeiro, Brazil **Science of The Total Environment**, v. 225, p.135-141, 1999.

ZHOU, Y.; JIN, X.; CHEN, Z. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 569–576, 2013.

XU, W. H., ZANG, G., ZOU, S. C., LI, X. D. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, **Journal of environmental Science**, V. 145, p. 672-679, 2007.