



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

GABRIEL COSTA DE SÁ LEITÃO CUNHA

**UTILIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO
DE ANTIBIÓTICOS: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

JOÃO PESSOA – PB

2021

GABRIEL COSTA DE SÁ LEITÃO CUNHA

**UTILIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO
DE ANTIBIÓTICOS: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

Trabalho final de curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba como
requisito para a obtenção de título de
graduação em Engenharia Química.

Orientador: Dr.^o Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA –PB

2021

UTILIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO
DE ANTIBIÓTICOS: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Trabalho final de curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba como
requisito para a obtenção de título de
graduação em Engenharia Química.

Aprovado em __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi DEQ/CT/UFPB
(Orientador)

Dr: Franklin Pessoa Aguiar – DEQ/CT/UFPB.
(Avaliador)

Engenharia Química. Pricila de Souza Araújo-DEQ/CT/UFPB
(Avaliadora)

C972u Cunha, Gabriel Costa de Sá Leitao.

Utilização de argilominerais como adsorventes para remoção de antibióticos: uma revisão da literatura / Gabriel Costa de Sá Leitao Cunha. - João Pessoa, 2021.
39 f.

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

1. adsorção, argilas, antibióticos, efluentes. I.Clericuzi, Genaro Zenaide.
II. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01 (043.2)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Agradeço a Ele por ter me dado saúde todos os dias, e pela saúde dos meus familiares, nesse momento tão difícil de pandemia em que estamos vivendo.

Agradeço a minha família por todo o apoio e incentivo, e em especial a minha sobrinha Laura, que nasceu este ano, me proporcionando vários momentos de extrema felicidade nessa caminhada.

Aos meus amigos pela companhia e incentivo.

Ao meu orientador Genaro, que se dispôs a me orientar neste trabalho.

Ao professor Alfredo, por ter me proporcionado não só conhecimentos acadêmicos, e sim lições de vida de um excelente profissional que sempre será lembrado pelos discentes por seus ensinamentos e sua dedicação.

RESUMO

Várias técnicas vêm sendo estudadas e avaliadas para o de tratamento de efluentes, contaminadas muitas vezes por fármacos antibióticos. Devido a grande utilização desses fármacos, principalmente nos últimos anos, a presença desses produtos em efluentes estão cada vez mais presentes. Uma das técnicas que permitem esse tipo de processo de remoção de contaminantes no tratamento desses efluentes é o processo de adsorção, que se destaca pela facilidade em sua operação, e grande capacidade de regeneração do material adsorvente. Dentre os materiais adsorventes estão as argilas, que possuem uma alta capacidade de adsorção devido as suas características como porosidade, área superficial e grande capacidade de troca iônica. Além disso, as argilas se destacam pelo seu baixo custo, sua grande abundância na natureza e aplicabilidade em baixas concentrações quando comparadas com outras técnicas. Assim como os demais adsorventes, as argilas podem ser modificadas para aprimorar sua capacidade de adsorção, através de tratamentos físicos e químicos, e o controle do pH. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação da capacidade de adsorção dos argilominerais na remoção de antibióticos, e a influência dos tratamentos no seu processo de adsorção.

Palavras-chave: adsorção, argilas, antibióticos, efluentes.

ABSTRACT

Several techniques have been studied and evaluated for the treatment of effluents, often contaminated by antibiotic drugs. Due to the widespread use of these drugs, mainly in recent years, the presence of these products in effluents is increasingly present. One of the techniques that allow this type of contaminant removal process in the treatment of these effluents is the adsorption process which stands out for its easy operation, and great capacity for regeneration of the adsorbent material. Among the adsorbent materials, there are the clays, which have a high adsorption capacity due to their characteristics like porosity, surface area and high ion exchange capacity. Beyond that, clays stand out for their low cost, their great abundance in nature and applicability in low concentrations when compared to other techniques. Like other adsorbents, clays can be modified to improve their adsorption capacity, through physical and chemical treatments, and pH control. Therefore, the objective of this work is to evaluate the adsorption capacity of clay minerals in the removal of antibiotics, and the influence of treatments on their adsorption process.

Keywords: adsorption, clays, antibiotics, effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da amoxicilina.....	16
Figura 2 – Exemplo de estrutura dos argilominerais	17
Figura 3 – FT-IR para amostras de bentonitas PMT-3	19
Figura 4 – Difratoograma de raios-X para a amostra da argila esmectita <i>in natura</i> evidenciando os materiais existentes.....	20
Figura 5 – Tipos de isoterma de adsorção.....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

DIESSE – Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos

DRX – Difração de raios-X

EDX- Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X

FT-IR - Infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC – International Union of pure and Applied Chemistry

OMS- Organização Mundial da Saúde

PCZ – Ponto de carga zero

pH – Potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 Antibióticos e seus impactos ambientais.....	15
3.2 Argilas	16
3.2.1 Tipos de tratamento em argilas.....	17
3.2.1.1 Tratamento Térmico.....	17
3.2.1.2 Tratamento Químico	18
3.2.1.3 Influência do pH.....	18
3.2.2 Tipos de caracterização das argilas.....	18
3.2.2.1 Infravermelho por transformada de Fourier (FT- IR).....	18
3.2.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX).....	19
3.2.2.3 Difração de raios-X (DRX)	20
3.2.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)	20
3.3 Adsorção	21
3.3.1 Isotermas de adsorção	22
3.3.1.1 Isoterma de Langmuir	23
3.3.1.2 Isoterma de Freundlich	24
3.3.2 Cinética de adsorção	24
3.3.2.1 Modelo de Pseudo- Primeira ordem	25
3.3.2.2 Modelo de Pseudo- Segunda ordem	25
3.3.3 Termodinâmica do processo de adsorção	26
4. ESTADO DA ARTE E CONSIDERAÇÕES GERAIS	27
4.1 Utilização de argilominerais para a remoção de antibióticos.....	27
4.1.1 Argila Pirangi.....	27
4.1.2 Adsorção por outros tipos de argila	28

4.2 Adsorventes alternativos para a remoção de antibióticos	31
4.2.1 Sílica Gel	31
4.2.2 PET(tereftalato de etileno)	32
4.2.3 Carvão ativado.....	32
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1.INTRODUÇÃO

A indústria de fármacos engloba a procura por novos medicamentos, melhorias no desenvolvimento de processos e inovações. Nos últimos anos, em especial com a crise da pandemia da COVID-19, esse tipo de indústria vem crescendo, registrando um crescimento de 12,13% em 2020 , comparados ao crescimento de 9,25% registrado em 2019, de acordo com o Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE). Diante desse crescimento, a busca por novos fármacos é um desafio para a indústria farmacêutica. Dentre os produtos farmacêuticos, estão os antibióticos, que são fármacos de grande consumo pela população mundial, variando de 4 para 64 doses diárias por cada 1000 habitantes (OMS 2018). Geralmente, antibióticos são utilizados para eliminar bactérias, porém, seu uso excessivo ou inadequado pode tornar as bactérias mais resistentes, dificultando o tratamento, e exigindo modificações para futuros fármacos. Contudo, a crescente utilização desses fármacos, em especial, os antibióticos, tem sido motivo de grande preocupação devido aos seus efeitos prejudiciais ao meio ambiente (DEHIMAN; SHARMA 2017).

Apesar de seus benefícios, os antibióticos estão presentes em grande parte em efluentes, contaminando-os. Sua presença em rios é uma grande preocupação no dias atuais. Estudos realizados apontaram a presença de mais de 14 tipos de antibióticos em rios em 72 países, sendo o trimetropim, o mais encontrado. O ciproflaxacino, antibiótico utilizado no tratamento de infecção urinária, foi o que mais excedeu os níveis de segurança, de acordo com dados da Universidade de Nova York. Diante desse cenário, busca-se um processo que visa minimizar a concentração desses fármacos, reduzindo seus impactos ambientais.

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa, onde o soluto é transportado para o material adsorvente, a fase sólida (CARDOSO 2010). Logo, é um processo muito utilizado em tratamento de efluentes, com o objetivo de separar os agentes contaminantes. Diante disso, várias técnicas vêm sendo empregadas para o tratamento de efluentes contaminadas com fármacos, como a adsorção por argilominerais, a cloração, a adsorção em carvão ativado, entre outros.

Os argilominerais são materiais adsorventes que apresentam alta viabilidade econômica(baixo custo), não tóxicos, e de alta abundância na natureza,

principalmente no Brasil, com grande capacidade de adsorção e seletividade para remover partículas contaminantes (VIDAL *et al.*, 2015). As argilas são matérias de granulação fina, compostos por diferentes minerais, como silicatos de magnésio quartzo e óxidos metálicos (SOUSA 1989). A capacidade de adsorção dos argilominerais depende de como ela é tratada, seja por tratamentos químicos ou físicos. Além disso, o processo de adsorção realizadas com argilominerais apresenta grandes vantagens quando comparadas com outras técnicas de adsorção, sendo de fácil operação, aplicabilidade em baixas concentrações, além de proporcionar a regeneração do material adsorvente (SILVA 2015).

Diante do exposto supracitado, este trabalho tem como objetivo o estudo da adsorção de antibióticos, utilizando os argilominerais como adsorventes, por serem mais viáveis economicamente que os outros processos citados acima, além da baixa toxicidade e de sua grande abundância na natureza, além de sua grande capacidade de adsorção quando tratados sob condições químicas e termicamente favoráveis.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a realização de uma revisão bibliográfica para analisar a adsorção de argilominerais em geral, para a remoção de fármacos antibióticos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção dos argilominerais e sua importância na remoção de fármacos em efluentes.
- Estudar os tratamentos realizados em argilas para seu aprimoramento nos processos de adsorção, bem como seus estudos cinéticos e termodinâmicos e suas isotermas.
- Analisar as vantagens das argilas como adsorvente quando comparados a outros materiais adsorventes.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Antibióticos e seus impactos ambientais

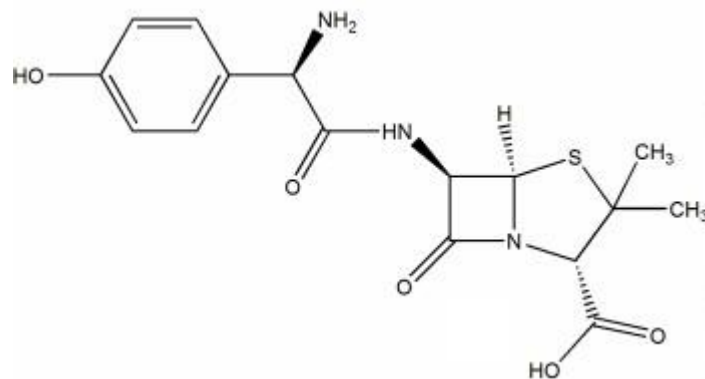
Devido ao grande consumo de antibióticos nos últimos anos, a contaminação desses tipos de fármacos em efluentes como os rios é uma preocupação para os pesquisadores. Inúmeras empresas farmacêuticas liberam esses fármacos diretamente no meio ambiente ou após as reações químicas(DEHIMAN 2017). A presença desses contaminantes estão cada vez mais presentes nos recursos hídricos, sendo encontradas até mesmo em águas destinadas ao consumo humano (HIRSCH 1999).

Os fármacos em sua maioria, são compostos resistentes à degradação, prejudicando a vida dos seres vivos aquáticos, e até prejudicial a saúde humana, com a contaminação dos recursos hídricos destinadas ao consumo. Segundo Andreozzi (2003), a contaminação dos antibióticos estão mais presentes em efluentes hospitalares e em resíduos domésticos, estando também presente em água potável (FAVIER *et al.*, 2007).

De acordo com Silva (2015), não existem leis que regulamentem parâmetros de limites para a concentração de fármacos presentes em água para o consumo, porém existem resoluções de órgãos como a ANVISA que auxiliam no descarte correto desses fármacos contaminantes (ARAÚJO,2019).

Um dos antibióticos mais utilizados no mundo é a amoxicilina, muito utilizado para o tratamento de infecções bacterianas. Dentre eles, estão os tratamentos contra faringites, infecções urinárias, e até infecções na pele. Possui em sua estrutura, várias funções orgânicas, como o fenol, amidas e ácidos carboxílicos. Apesar de ser um composto não tão persistente, sua grande utilização auxilia na presença desse compostos em recursos hídricos, incluindo até ambientes marinhos (KOT –WASIK *et al.* , 2006).

Figura 1. Estrutura molecular da amoxicilina.



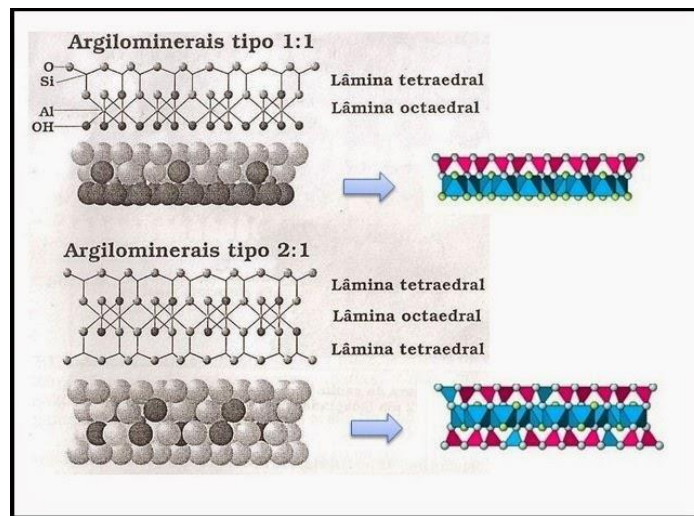
Fonte: De Sá (2018); Vasconcelos (2011), adaptado.

3.2 Argilas

Silva (2015) define argila como material de origem mineral formados por silicatos, magnésio e ferro, que possuem em sua composição partículas cristalinas contendo pequenos minerais – os argilominerais. Além disso, as argilas possuem inúmeras aplicações como na adsorção de resíduos de vários contaminantes. Schulze (1989) classifica as argilas de acordo com sua estrutura, como esmectitas, vermiculita, talco e caulinita. Além disso, outros materiais podem ser encontradas nas argilas, como o quartzo e óxidos metálicos (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Alguns argilominerais utilizados em adsorção de fármacos antibióticos são a bentonita, a perlita a caulita entre outras. A bentonita é constituída por argilominerais do grupo da esmectita, possuindo alta capacidade de adsorção, contendo minerais como o quartzo, clorita, feldspato, e mica (ABREU, 1973 ; LUZ , 2008). As esmectitas apresentam como principal argilomineral as montmorilonitas, apresentando partículas com formato de placas, e grande variabilidade de sítios ativos presentes em sua camada.

Figura 2 – Exemplo de estrutura dos argilominerais



Fonte: SCHULZE (1989).

O uso dos argilominerais vem se destacando pela alta viabilidade, baixo custo, além de sua grande disponibilidade; terem pouca toxicidade e fácil operação. Além disso, os argilominerais possuem elevada área específica, facilitando o processo na troca de íons, possuindo assim, uma eficiência na capacidade de remoção.

3.2.1 Tipos de tratamento em argilas

Zhang (2010) afirma que as argilas não possuem alta capacidade de adsorção frente a fármacos de caráter apolares, no entanto, se receberem as formas de tratamento adequadas, podem aumentar sua capacidade de adsorção.

3.2.1.1 Tratamento Térmico

A temperatura é um fator de extrema importância na capacidade de adsorção dos argilominerais. Testes térmicos são realizados com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção das argilas (SANTOS 1992). Algumas argilas, como a montmorilonita possuem maior capacidade de adsorção a baixas temperaturas.

3.2.1.2 Tratamento Químico

As argilas são bons adsorventes devido a sua grande área superficial e alta capacidade de trocas iônicas (ACKAY 2006). A utilização de água ultrapura em determinadas condições para o tratamento das argilas é de extrema importância, pois modificam a estrutura da argila, tornando-as consistentes e rígidas (GOMES 1988).

Outro tratamento químico utilizado nas argilas é o tratamento em meio ácido. De acordo com Odom (1984), os ácidos dissolvem as impurezas e os íons de hidrogênios presentes nesses compostos substituem os cátions presentes nas argilas, abrindo mais os sítios ativos, e conseqüentemente, o aumento dos diâmetros dos poros, facilitando a remoção de ânions pelas argilas.

3.2.1.3 Influência do pH

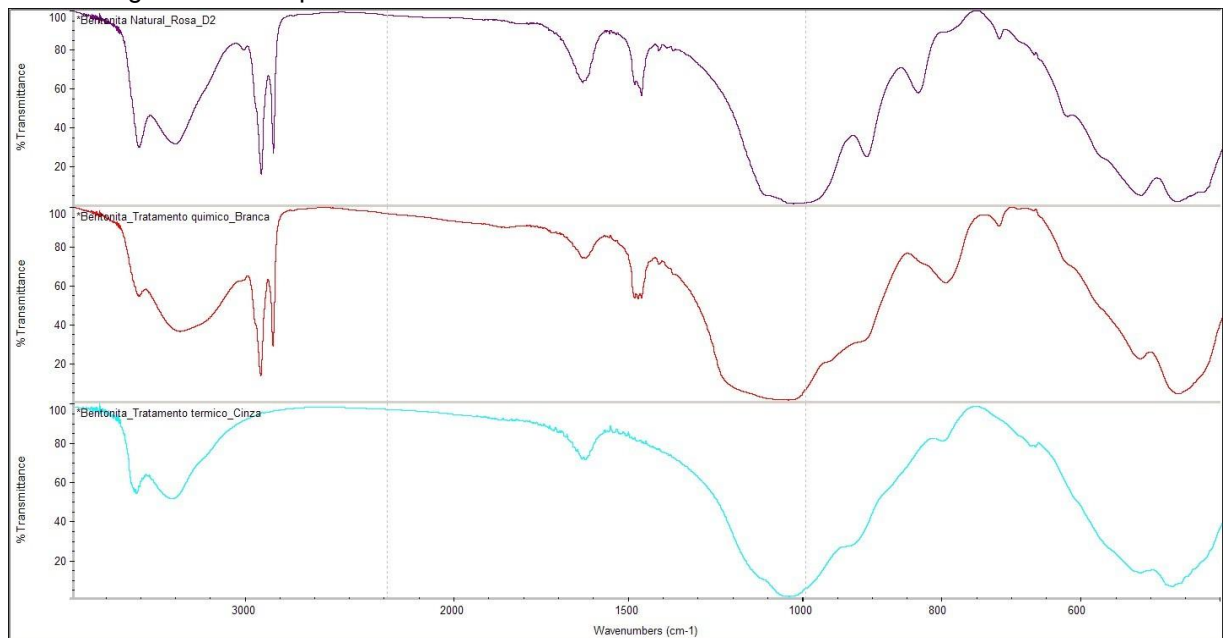
O pH é outro fator que pode aumentar a capacidade de adsorção das argilas (NASCIMENTO , *et al* 2014). O pH da solução pode influenciar no processo de adsorção, pois controla a carga superficial do adsorvente além de alterar a ionização do material que está sendo adsorvido, modificando assim, as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato, aprimorando o processo de adsorção (HARO, 2017).

3.2.2 Tipos de caracterização das argilas

3.2.2.1 Infravermelho por transformada de Fourier (FT- IR)

A técnica FT-IR tem como finalidade mostrar as regiões de vibração, as modificações e o deslocamento dos espectros, comparando as amostras antes e depois do processo de adsorção. Moffat (2004) afirma que a radiação no infravermelho estimula vibrações moleculares, correspondendo as bandas de adsorção que aparecem nos espectros da região do infravermelho das argilas.

Figura 03. FT-IR para amostras de bentonitas PMT -3



Fonte: Araujo, 2019

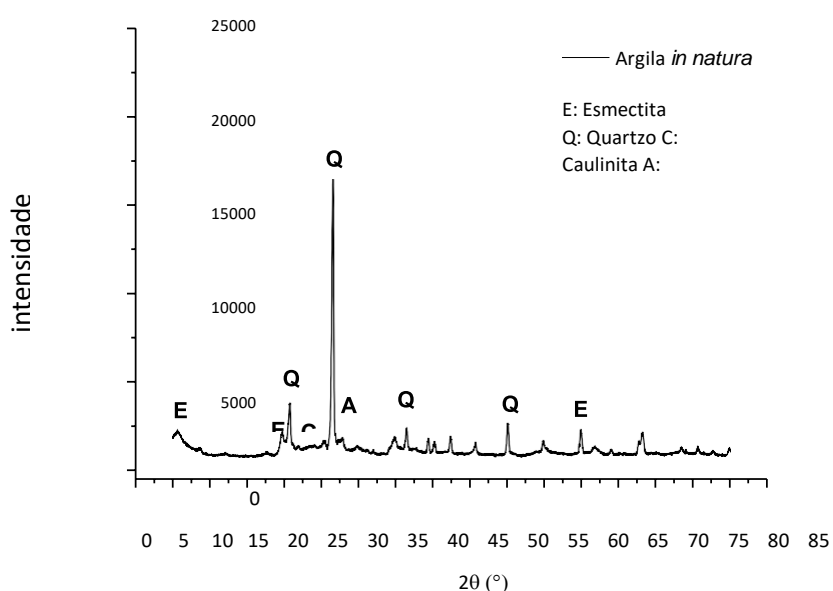
3.2.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX)

Este tipo de técnica permite aferir os elementos químicos presentes na amostra. Ocorrem fenômenos de interação da radiação com a matéria, reduzindo a sensibilidade. As amostras são submetidas a uma análise química por fluorescência de raios-X, no qual o espectrômetro determina os elementos presentes nas amostras, através da aplicação desses raios em sua superfície. Alguns elementos que podem ser encontrados em argilas são o dióxido de silício (SiO_2), o óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), entre outros.

3.2.2.3 Difração de raios-X (DRX)

Esse método de caracterização tem como objetivo a identificação das fases cristalinas presentes nos argilominerais, identificando a caracterização dos materiais. Neste tipo de análise, o difratômetro determina os ângulos em que ocorre as difrações em amostras pulverizadas, considerando planos da estrutura cristalina e a diferença de caminho percorrida pelos raios-X (Callister 2002). Logo, essa análise baseia-se numa análise química presentes nas argilas.

Figura 04 - Difratoograma de raios-X para a amostra da argila esmectita *in natura* evidenciando os materiais existentes



Fonte: Massariol, 2019

3.2.2.4 Ponto de carga zero (PCZ)

Este tipo de análise indica o valor no qual o pH na qual a carga esteja totalmente nula, portanto nessa faixa de valor do pH, não existe carga adsorvidos na camada difusa. Quando o valor do pH medido da solução é menor que o valor do pH medido nesse método, a superfície do adsorvente ficará carregada positivamente, favorecendo a adsorção dos ânions. Já se o valor do pH medido for maior, a superfície ficará com excesso de cargas negativas, favorecendo assim, a adsorção

das cargas positivas, permitindo assim, prever a interação do adsorvente e do material que está sendo adsorvido levando em conta o pH da solução, facilitando o processo de adsorção (SOTILES 2017).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa entre um sólido (adsorvente) e um fluido(adsorbato), na qual as moléculas desse fluido ficam retidas na superfície do sólido. Sotiles (2017) afirma que várias forças intermoleculares podem estar presentes nessa interação, como interações do tipo dipolo-instantâneo(ou força de Van der Waals), e interações eletrostáticas.

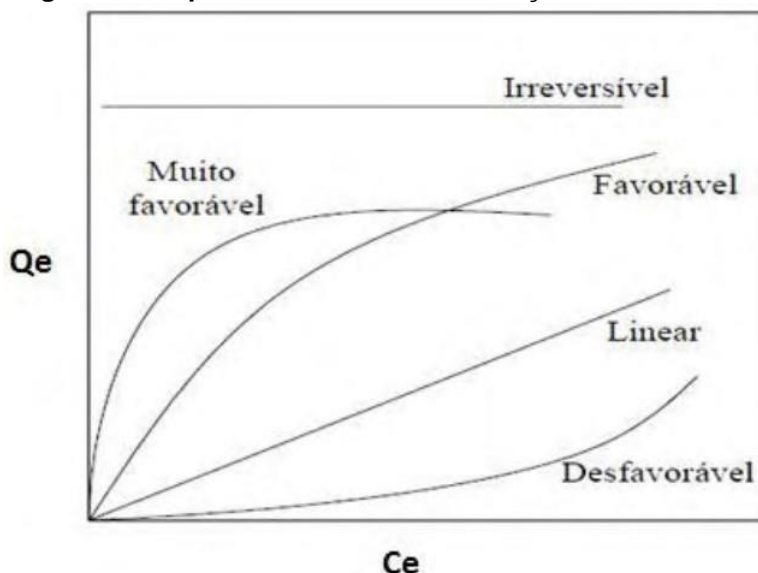
A taxa de adsorção pode ser determinada pela porosidade, volume, e áreas superficiais do material adsorvente e o tamanho das partículas, influenciando o processo de adsorção. No entanto, outros fatores podem influenciar nesse processo, como a natureza do adsorvente, sua solubilidade, e sua alcalinidade ou seu caráter ácido (RUTHVEN, 1984 ; SOTILES 2017) .

Nascimento (*et al*, 2014) classifica a adsorção em química e física. Na adsorção física (fisissorção), há a ocorrência das forças de Van der Waals, sendo portanto uma força intermolecular fraca, não havendo, portanto, a existência de ligações químicas, fazendo com que o processo seja reversível. Logo, as forças intermoleculares entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente são maiores que as forças intramoleculares do fluido. Já na adsorção química (quimissorção), ocorre interação entre as moléculas pelos seus sítios ativos, havendo quebra ou formação de ligações químicas, apresentando elevados valores de calor de adsorção. Na adsorção química, os íons se unem ao adsorvente através de ligações covalentes, sendo um processo irreversível, já que ocorre reações químicas, modificando as propriedades das substâncias envolvidas no processo. Além disso outros fatores influenciam no processo de adsorção, como a natureza do adsorvente e do adsorbato, além das condições do processo de adsorção. Silva (2005) cita alguns parâmetros que influenciam nesse processo, tais como a estrutura molecular do adsorvente, o tamanho da molécula do adsorbato, pois moléculas com menores diâmetros possuem maior facilidade de serem adsorvidas, além das condições químicas, térmicas e a influência do pH da solução, como já citadas anteriormente.

3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir de modelos matemáticos que apresentam a quantidade de material adsorvido pelo adsorvente em função da concentração da fase fluida à temperatura constante. Possibilitam, ainda, examinar a interação do adsorvente com o adsorbato, através de parâmetros como o pH, a temperatura e a concentração do adsorbato (KYARIAKOPOULOS *et al.*, 2005). As curvas obtidas estabelecem a relação da quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) pela concentração de equilíbrio do adsorbato, (C_e) como mostrada na figura abaixo:

Figura 05 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: SILVA, 2005

Ao se fazer uma análise da curva acima, percebe-se que a isoterma linear indica que a quantidade de material adsorvido é diretamente proporcional à concentração do fluido na solução. A isoterma desfavorável se caracteriza pelo fato de baixa taxa de adsorção em baixas concentrações. Já nas isotermas favoráveis ocorre o contrário, uma alta taxa de adsorção em baixas concentrações. As isotermas do tipo irreversível se caracterizam pela máxima capacidade de adsorção, independentemente da concentração do adsorbato (DO 1998).

3.3.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo se caracteriza em processos de adsorção onde há sítios uniformes, bem definidos e localizados, considerando-se uma superfície homogênea do material adsorvente, podendo cada sítio adsorver apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014). É o modelo mais simples, pois não considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente, não havendo interações entre moléculas vizinhas. (BRANDÃO , 2006). A isoterma de Langmuir pode ser representada de acordo com a equação abaixo (1):

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

Onde:

q_e : quantidade adsorvida

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio

q_m : quantidade máxima da adsorção

K_L : constante de Langmuir

Além disso, existe um parâmetro que avalia o processo de adsorção, para explicar as características essenciais da isoterma de Langmuir, chamado fator de separação adimensional (RL). De acordo com Nascimento (2014), a isoterma é desfavorável se o $RL > 1$; favorável se $0 < RL < 1$; linear $RL = 1$; e irreversível se $RL = 0$. A equação que expressa esse fator de separação está mostrada na equação abaixo (2):

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial da solução

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo difere do de Langmuir, pois considera uma heterogeneidade dos sítios, com interação entre as moléculas adsorvidas. Portanto, aplica-se em sistemas não-ideais, e adsorção em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014). A equação que representa o modelo de Freundlich é representado pela equação abaixo (3):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvida

C_e : concentração de equilíbrio do adsorbato

K_f : constante de adsorção de Freundlich

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

A equação 3 pode ainda ser linearizada, para a determinação da constante de Freundlich e da constante $1/n$, fazendo-se um gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$, como mostrada na equação (4):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Em geral, para este tipo de modelo, têm-se que o processo de adsorção seja favorável quando o parâmetro n esteja no intervalo entre 1 a 10. Quanto maior for o valor de n , menor será o valor de $1/n$, e maior será a interação do adsorvente e o adsorbato. Se esse parâmetro for igual 1, a adsorção será linear, logo a quantidade de energia é idêntica em todos os sítios de adsorção.

3.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção consiste em analisar os mecanismos que controlam o processo da adsorção, descrevendo a velocidade da adsorção do adsorbato pelo material adsorvente. Ela é de extrema importância para projetos de sistemas de

tratamento de efluentes, pois auxiliam na interpretação dos dados experimentais, determinando a velocidade do processo de adsorção (SILVA ,2012).

3.3.2.1 Modelo de Pseudo- Primeira ordem

Este modelo trata da avaliação de adsorção dos solutos, apresentando uma relação direta em relação à velocidade de remoção do adsorbato, É expressa pela expressão matemática de Lagergren (1898), verificando a capacidade de adsorção de um sólido (HO e MACKAY 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Onde:

q_e e q_t : quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t

k_1 : constante de velocidade da taxa de adsorção de 1° ordem

A equação 5 pode ser linearizada para a obtenção da constante k_1 , plotando-se um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ por t , de acordo com a equação (6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

3.3.2.2 Modelo de Pseudo- Segunda ordem

O modelo de pseudo- segunda ordem tem como característica a capacidade de adsorção do adsorvente, sendo proporcional ao quadrado de sítios ativos disponíveis, relacionando a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no equilíbrio, como mostrada na equação abaixo (7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

A constante de velocidade k_2 pode ser determinada pela linearização da equação 7, plotando-se o gráfico (t/qt) por t mostrado na equação (8) abaixo:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kqe^2} + \frac{t}{qe} \quad (8)$$

3.3.3 Termodinâmica do processo de adsorção

A termodinâmica estuda as variações energéticas bem como suas transformações físicas e químicas. Através de parâmetros como a energia livre de Gibbs (ΔG), é possível analisar a espontaneidade do processo. Se $\Delta G < 0$, o processo é dito espontâneo, e se o $\Delta G > 0$, o processo se classifica como não espontâneo (NASCIMENTO 2014).

A segunda lei da termodinâmica permite relacionar a energia livre de Gibbs com a temperatura, variações de entalpia (ΔH) e variações de entropia (ΔS), de acordo com equação abaixo (9):

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (9)$$

Onde:

ΔG_{ads} : energia livre de Gibbs da adsorção

ΔH_{ads} : entalpia associada à adsorção

ΔS_{ads} : entropia da adsorção

Dessa forma, através desses parâmetros, é possível a análise do processo de espontaneidade da adsorção. Em processos de adsorção química, como há a formação ou rompimento de ligações químicas, a entalpia da adsorção (ΔH_{ads}) é superior a 25 kJ/mol. Já a variação de entropia está relacionada com o grau de desordem do sistema, como mudanças estruturais entre o adsorbato e o adsorvente quando esta é maior que zero (NASCIMENTO 2014). Ainda é possível relacionar a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio do sistema, como mostrado na equação abaixo (10):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10)$$

Onde:

R: constante universal dos gases

K: constante de equilíbrio

Através da linearização da combinação das equações (9) e (10) proposta por Van't Hoff, é possível obter os parâmetros da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) do sistema, plotando-se um gráfico de $\ln K$ por T , como mostrado na equação(11):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (11)$$

4. ESTADO DA ARTE E CONSIDERAÇÕES GERAIS

4.1 Utilização de argilominerais para a remoção de antibióticos

4.1.1 Argila Pirangi

Rezende et al. (2019) estudaram a capacidade de remoção do antibiótico sulfametoxazol (SMX), amplamente utilizado para o tratamento de doenças e infecções e bastante presente em efluentes, utilizando a argila pirangi (PIR) presente no estado de Sergipe. As argilas foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas, e modificadas pela adição de um surfactante catiônico, o HDTMA, para aprimorar a capacidade de adsorção da argila. Também mostraram nos seus experimentos as caracterizações da argila, utilizando o FT-IR e o DRX, analisando os grupos funcionais e as bandas de adsorção, e as estruturas cristalinas, identificando a caulinita, illita e o quartzo presentes na argila. Além disso, estudos termodinâmicos foram realizados durante o experimento para avaliar a espontaneidade do processo de adsorção. Esse estudo foi de extrema importância pois mostrou que a temperatura influenciou diretamente na capacidade de remoção do antibiótico, onde o processo de adsorção era maior em baixas temperaturas. Em seus resultados, os autores obtiveram uma alta remoção do antibiótico SMX, com uma taxa de remoção de 90% e numa faixa de pH em torno de 6, seguindo a cinética de adsorção de pseudo- segunda ordem e isoterma de Langmuir.

4.1.2 Adsorção por outros tipos de argilas

Martins et al. (2019) estudaram a influência do pH na remoção do antibiótico ofloxacino pela argila bentonítica verde-lodo calcinada. O ofloxacino é um antibiótico excretado em grande parte pela urina, apresentando baixa biodegradabilidade, contaminando efluentes. Utilizou-se soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio para obter diferentes valores de pH. Após a realização dos experimentos, os autores concluíram que as variações no pH das soluções não influenciaram no processo de adsorção, apresentando altos valores de remoção (99,5%) em todas as faixas de pH analisadas. Logo, concluíram que seria mais adequado trabalhar com as argilas numa faixa de pH neutra, a fim de evitar gastos desnecessários com reagentes. Ainda nesse estudo, comparou-se o processo de adsorção das argilas frente ao ofloxacino com o carbono ativado, que também apresentou uma boa taxa de adsorção, (porém menor) do antibiótico, com remoção de 91% numa faixa de pH entre 5 e 7.

Wu et al. (2019) utilizaram em seus estudos, a argila montmorilonita a fim de avaliar a remoção competitiva entre os fármacos tetraciclina e ciprofloxacino. Realizaram os experimentos da cinética dos dois antibióticos pela argila a uma concentração de 5 mmol L⁻¹, com variação da concentração da solução entre 1 e 12 mmol L⁻¹. Em seus resultados, obtiveram uma mesma variação nas isotermas de adsorção para ambos os antibióticos, tendo um aumento na quantidade de adsorção dentro de uma faixa de concentração inicial e permanecendo inalterado com o aumento da concentração inicial. O pH da solução também foi avaliado para ambos os antibióticos, variando de 3 a 10, ajustado com ácido clorídrico e hidróxido de sódio. O processo de adsorção foi confirmado pelas caracterizações FT-IR e DRX. Com base nos seus experimentos, concluíram que a cinética de adsorção para ambos os antibióticos estava equilibrada dentro de 30 minutos e o modelo de pseudo-segunda ordem se mostrou mais efetivo para os dois fármacos. A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu o experimento. Concluíram de acordo com os resultados que as moléculas de ambos os antibióticos tiveram energias de adsorção similares na camada do adsorvente (montmorilonita), indicando assim, uma adsorção competitiva, mas não preferencial.

Em outro estudo, Antonelli et al.(2020) propuseram a adsorção do antibiótico ciprofloxacino utilizando a argila verde-louro termicamente modificada, afim de analisar seu processo de adsorção. Esse antibiótico é um dos mais presentes em efluentes, e a argila utilizada está presente no Brasil. Em seus estudos, caracterizaram o adsorvente pelos métodos DRX, FT-IR e PCZ, além de uma análise termogravimétrica (TG) da argila. A análise de DRX revelou a formação de uma camada octaédrica na argila. A análise termogravimétrica mostrou que a adsorção do antibiótico na argila ocorreu na faixa de 300-650°C. O método de FT-IR foi responsável por identificar os grupos funcionais responsáveis pelo processo de adsorção do antibiótico, mostrando uma similaridade do espectro da argila contaminada com o antibiótico e a argila pura, indicando a presença do fármaco na superfície do adsorvente. No método do PCZ, a presença do antibiótico adsorvido foi mostrado pela variação de pH na superfície da argila após o processo de adsorção. Ainda nesse estudo, foram analisadas a cinética de adsorção, utilizando modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e as isotermas de Langmuir e Freundlich. Propuseram também um modelo cinético baseado na difusão intraparticular, baseando-se no coeficiente de difusão, obtido pelo método de Boyd, numa faixa de 10^{-6} - 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, indicando que esse tipo de difusão não interfere na velocidade do processo de adsorção. Além disso analisaram a regeneração do material adsorvente, apresentando uma elevada capacidade de regeneração devido a redução dos sítios ativos causados pelo tratamento térmico, numa taxa ótima de regeneração a 500°C. Os estudos termodinâmicos apontaram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico. O processo de adsorção pela argila na remoção do ciprofloxacino foi comparado com outros materiais adsorventes encontrados na literatura, apresentando valores satisfatórios do processo adsorptivo quando comparados com os outros adsorventes, concluindo assim, que a argila verde-louro seria um material eficiente para a remoção de antibióticos no tratamento de efluentes.

Septian e Shin (2020) propuseram um estudo da remoção dos antibióticos sulfadiazina e ciprofloxacino através da junção das argilas montmorilonita e caulinita com o óxido de manganês (MnO) sintetizado e natural, numa faixa de pH de 5 e 8. Eles pretenderam analisar o processo de adsorção e oxidação, e se essa junção seria favorável ao processo de adsorção quando comparados com o processo de

adsorção realizados somente pelas argilas, estudado pelos modelos cinéticos. Para chegar a uma conclusão, eles estudaram o processo de adsorção feitos apenas pelas argilas (montmorinólitas e caulinitas) isoladas, e compararam com a combinação das argilas com o óxido de manganês sintético e natural. Com base em seus resultados, concluíram que a combinação da montmorilonita com o óxido de manganês sintetizado apresentou melhor capacidade de adsorção quando comparado com os demais, com ajuste de 34,6% de remoção para 62,5%. Em seguida, o que apresentou melhor capacidade de adsorção foi a combinação da caulinita com o óxido de manganês sintetizado (53,5%), seguido da montmorilonita-óxido de manganês natural (39,3%) e por último a caulinita-óxido de manganês natural (24,2%). A melhor remoção da combinação montmorilonita-óxido de manganês sintetizado se explica pela maior área superficial e tamanho dos poros quando comparados com as outras combinações. Concluíram então, que a junção óxido-argila aprimorou ainda mais o processo de adsorção, quando comparadas com o processo de adsorção realizados somente pelas argilas

Gulen e Demircivi (2020) estudaram a capacidade de adsorção da montmorilonita no antibiótico ciprofloxacino do tipo louroquinona. Em seus estudos, utilizaram a metodologia experimental de Box-BehnKen, que consiste em analisar a superfície do material adsorvente, levando em consideração a relação sólido/líquido, pH e temperatura. Caracterizaram a argila pelos métodos FT-IR e DRX, e o processo seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção foi endotérmico e espontâneo. Concluíram que o sistema atingiu o equilíbrio em 60 minutos, e capacidade máxima de adsorção de 98% alcançado no pH em torno de 7..

4.2 Adsorventes alternativos para a remoção de antibióticos

Materiais adsorventes para a remoção de fármacos tem sido amplamente estudados. Para uma boa capacidade de adsorção, esses tipos de materiais devem possuir uma elevada área superficial e uma boa capacidade de regeneração. Portanto, alguns materiais adsorventes estão sendo estudados e avaliados para a remoção de fármacos antibióticos, como o carvão ativado, a sílica, e polímeros como o tereftalato de etileno (PET).

Segundo a IUPAC (1985), os materiais adsorventes são classificados de acordo com o tamanho dos seus poros. Poros com diâmetro superior a 500 Å (angstroms) são chamados de macroporos; poros com diâmetros entre 20 e 500 Å são denominados mesoporos; e poros com diâmetros menores que 20 Å são denominados de microporos. Os microporos são responsáveis pela adsorção de pequenas moléculas, contribuindo para uma boa taxa de adsorção. Já os mesoporos são responsáveis pela adsorção de maiores moléculas, removendo produto químicos impregnados na área superficial dos adsorventes (SILVA 2012).

A principal vantagem do uso de argilominerais quando comparados com os outros materiais, reside no fato de seu baixo custo, não toxicidade e de sua alta abundância na natureza, além de sua grande capacidade de adsorção e regeneração.

4.2.1 Sílica Gel

A sílica em gel ou dióxido de silício (SiO_2) é um polímero de natureza inorgânica de alta porosidade, e sua reatividade presente nos seus sítios ativos favorece o processo de adsorção.. Assim como as argilas, a sílica é um material adsorvente que interage melhor com substâncias polares, portanto, devem ser modificadas para removerem também compostos apolares (DIAS FILHO 2006).

Wang et al.(2021) estudaram a adsorção da sílica mesoporosa para a remoção da tetraciclina, obtendo uma alta taxa de remoção (99,8%), explicado pela sua alta porosidade e a capacidade de trocas iônicas realizadas pelos grupos Si-O carregados negativamente, interagindo com as cargas positivas do antibiótico.

4.2.2 PET(tereftalato de etileno)

O PET é um polímero orgânico que pode ser formado pela reação entre o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol (EG), como mostrado na figura abaixo. Também possui uma boa capacidade de adsorção devido à sua porosidade, porém por se tratar de um termoplástico, seu uso pode gerar sérios problemas ambientais devido a grande quantidade de resíduos sólidos produzidos (PARRA et al. 2004).

Assim como outros tipos de adsorventes, a taxa de adsorção do PET pode ser aprimorada por influência do pH, além da influência da temperatura, pela modificação de seus microporos, aumentando ou diminuindo sua área superficial (SILVA, 2015).

4.2.3 Carvão ativado

O carvão ativado é considerado um material adsorvente devido a sua porosidade, e elevada área de superfície de contato (FONSECA, 2017). O carvão ativado assim como as argilas, podem ser tratadas com o objetivo de aumentar sua eficiência no processo de adsorção, e tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes, resultando em altas taxas de remoção e purificação (HARO, 2017). Apresenta em sua estrutura uma porosidade análoga a uma rede de túneis, dividindo-se em canais menores (FONSECA, 2017).

Fonseca (2017) em seu estudo, analisou o processo de adsorção do carvão ativado na remoção do antibiótico sulfametoxazol e o efeito da temperatura no processo adsorptivo, indicando que a capacidade de adsorção aumentou em temperaturas mais altas, atingindo valores entre 96 e 98%.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Argilas são consideradas bons adsorventes devido a inúmeras características, como sua porosidade, área superficial e grande capacidade de troca iônica com os adsorbatos. Além das características do material adsorvente, o adsorbato também tem influência no processo de adsorção, que dependem de características como sua solubilidade e peso molecular.

Os argilominerais se destacam nesse processo pois além de possuírem características que lhes favoreçam, possui um baixo custo quando comparados a outros tipos de materiais. Apresentam vantagens por serem materiais de baixa toxicidade, alta abundância natural, e facilidade em sua preparação, além de uma boa capacidade de regeneração. Assim como outros tipos de adsorventes, podem ser modificadas para aprimorar sua capacidade de adsorção, como tratamentos físico-químicos.

Portanto, com base nos estudos analisados, conclui-se que as argilas são eficazes no processo de remoção de componentes orgânicos e inorgânicos, como os fármacos antibióticos, apresentando elevadas taxas de remoção desses compostos se tratadas adequadamente, sendo uma possível alternativa para o tratamento de efluentes contaminadas por antibióticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AKCAY, M. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations **Journal of Colloid and Interface Science**. v.296. p. 16–21. 2006.

ANDREOZZI R., MAROTTA R., PAXEUS N. Pharmaceutical in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v.50, p.1319-1330, 2003.

ANTONELLI. R; MALPASS. G.; SILVA.M; VIEIRA.M. **Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: experimental design, characterization, and adsorbent regeneration**. Journal of environmental Chemical Engineering, v.8, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>>

ARAÚJO, P. S. **Utilização de bentonita como adsorvente na remoção do antibiótico amoxicilina em efluentes**. 2019. Trabalho final de curso(Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba.

BRANDÃO, P.C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Química. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química daUFU. Uberlândia, MG. 160 f., 2006.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. LTC Ed.5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CARDOSO, Natali Farias. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010

C.B.Vidal, A.B. dos Santos R.F. do Nascimento, T.J. Bandosz, Reactive adsorption of pharmaceuticals on tin oxide pillared montmorillonite: effect of visible light exposure, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 865e875.

DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. **Adsorption at silica, alumina and related surfaces**. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2006.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

FAVIER, M. *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the screening of pharmaceuticals and metabolites in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. In: International Conference on Sustainable Sanitation, "**Food and Water Security for Latin America**" (A.B. dos Santos, ed.). Proceedings, Fortaleza, CE. v. 59. p. 1-9. 2007.

FONSECA, B.A.B. **Adsorção do antibiótico sulfametoxazol em carvão ativado**. 2017. Trabalho de conclusão de curso. (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GOMES. C. F. *Argilas: O que são e para que servem*. Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, p. 457, 1988.

GULEN. B.; DEMIRCIVI. P. **Adsorption properties of flouoroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design**. *Journal of molecular Structure*, v.1206, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127659>>

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 131 p. tese (Tese de doutorado). Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

HIRSCH R., TERNES T.A., HABERER K., KRATZ K.-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science oh the Total Environment**. v. 225. p. 109–118. 1999.

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

IUPAC. Recommendations. Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619, 1985.

KOT-WASIK, A., DĘBSKA, 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, 2006.

KYARIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science** v,60,p 1177-1186, 2005.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**,v.22, n.1, p.104- 109, 1999.

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

MARTINS.F.; ANTONELLI.R; SILVA.M; VIEIRA.M; **Influência do pH na remoção do antibiótico ofloxacino por adsorção pela argila bentonítica verde-lodo calcinada**. Cobeq, 2019.

MASSARIOL, P. S. **Estudo da adsorção do antibiótico sulfanilamida em esmectita modificada com Na**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, 2019.

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

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 207-221, 2000.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. **C.Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

N. Sharma, N. Dehiman, Kinetic and thermodynamic studies for ciprofloxacin hydrochloride adsorption from aqueous solution on CuO nanoparticles, *Int. J. Chemtech. Res.* 10 (2017) 098e106

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Journal of Philosophical transactions of the royal society of London**, series A: mathematical and physical sciences. v. 311, n. 1517, p. 391-409. 1984.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **High levels of antibiotic resistance found worldwide 2018**. Disponível em: < <https://www.who.int/news/item/29-01-2018-high-levels-of-antibiotic-resistance-found-worldwide-new-data-shows>> Acesso em: 18 Ago. 2021.

PARRA, J. B. et al. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 379, n. 1-2 p. 280–289, 2004.

REZENDE, J.; RAMOS. V.; SILVA. A; SANTOS.C.; OLIVEIRA.H; JESUS.E; **Assessment of sulfamethoxazole adsorption capacity on Pirangi clay from the state of Sergipe, Brazil, modified by heating and addition of organic cation**. *Cerâmica*. 2019. < <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653762774> >

RUTHVEN, D. M. ***Principles of adsorption and adsorption processes***. New York: Wiley, 1984. 433 p

SANTOS, P. de S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Edgar Blücher Ltda, v. 1, 2ª ed. São Paulo, SP. 1992.

SANTOS, P.S. Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais”, In: Edgard Blücher, **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. cap. 4. v. 1. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda. 1989.

SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2ª ed. Madison: Soil Science Society of America. p. 11–34. 1989.

SEPTIAN.A.; SHIN.W. **Removal of sulfadiazine and ciprofloxacin by clays and manganese oxides: couple sorption and oxidation kinetic model.** Chemosphere, v.250, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126251>>

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.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado.** 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil CI Reactive Blue 203.** 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SPINACÉ, M.A. **Poli (Tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização.** 2000. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica.** 2011. Tese de Doutorado. Dissertação. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VINCENTIN, B. M. **Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pitache *in natura* como adsorventes.** 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Pará..

WANG. W.; ZHAO.W.; ZHANG.H.; XU.J.; ZONG.L.; KANG.Y.; WANG.A.;
Mesoporous polymetallic silicate derived from naturally abundant mixed clay: A potential robust adsorbent for removal of cationic dye and antibiotic. Powder Technology., v.370 p. 303-314, 2021.
<<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.090>>

WU.M.; ZHAO. S; JING.R; SHAO.Y.; LIU.X; LV.F.; HU.X;ZHANG.Q.; MENG.Z;
LIU.A.; **Competitive adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite.** Applied Clay Science., v.180, 2019.
<<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105175>>

ZHANG, W. *et al.* Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. **Chemosphere.** v. 81 p. 954–960. 2010.