



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**NANOCOMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO  
PESO MOLECULAR COM NANOHIIDROXIAPATITA E  
BENTONITA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE  
TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

**ANA PAULA FAGUNDES**

**FLORIANÓPOLIS  
2019**



Ana Paula Fagundes

**NANOCOMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO  
PESO MOLECULAR COM NANOHI-DROXIAPATITA E  
BENTONITA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE  
TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador:  
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvele

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fagundes, Ana Paula

Nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular com nanohidroxiapatita e bentonita organofílica como adsorvente de tetraciclina em meio aquoso / Ana Paula Fagundes ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientador, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele. Florianópolis, SC, 2019.

136 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Contaminantes emergentes. 3. Isotermas. 4. Termodinâmica. 5. Caracterização. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cintia. III. Macuvele, Domingos Lusitâneo Pier IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Ana Paula Fagundes

**NANOCOMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO  
PESO MOLECULAR COM NANOHIIDROXIAPATITA E  
BENTONITA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE  
TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
“Mestre em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 7 de março de 2019.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coorientadora

---

Dr. Domingos Lusitâneo Pier  
Macuvele  
Coorientador

---

Prof. Dr. Germán Ayala Valencia  
UFSC/PPGEAL

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alice Prado  
Cechinel  
UNESC



Dedico este trabalho para meus pais  
Zenaide e Oldair.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu amor e proteção que estiveram comigo em todo o tempo e pelos presentes que Ele me deu: família; amigos e a vida.

Aos meus queridos pais Oldair José Fagundes e Zenaide Terezinha Dias Fagundes pelo amor, pela criação e educação e por acreditarem e apoiarem os meus sonhos. Aos demais familiares, pelo incentivo constante.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Laboratório de Materiais e Corrosão, pela oportunidade, suporte técnico e infraestrutura.

Ao meu orientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella que sempre esteve pronto para me ajudar com toda sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e também pela confiança e credibilidade empregada em mim.

Aos meus coorientadores Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares e Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvele por terem contribuído com importantes discussões científicas e por todas as oportunidades.

Ao Prof. Dr. Natan Padoin pela contribuição e auxílio em diversas etapas deste trabalho.

Aos membros da banca de defesa, pela disponibilidade em avaliar e contribuir com esta dissertação.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Dr. Márcio Henrique Andrade e à empresa Braskem polo petroquímico de Camaçari – BA pela doação do polímero PEUAPM.

À mina de Boane – Moçambique pela doação da argila bentonita.

Ao laboratório LTBR pela doação do fármaco tetraciclina e a toda equipe pela ajuda, em especial: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Camila Michels; Rayane e Maikon.

Ao laboratório INTELAB, especialmente a querida amiga Karina.

Ao laboratório CERMAT, especialmente a discente Tamires.

Ao Leandro Guarezi Nandi, da Central de Análises do EQA, pelo auxílio nas análises de FTIR e BET.

Ao Américo Cruz do laboratório LCME, pelo auxílio nas análises de MEV e MET.

Ao laboratório LCM pelo auxílio nas análises de DRX, especialmente a amiga Patrícia.

Aos queridos amigos Anderson Viana, Gabriela Oliveira e Jéssica Lira, que sempre estiveram prontos e dispostos a trocar ideias com seus conhecimentos e valiosas sugestões. E a todos os amigos e colegas do

LabMAC por todo apoio e amizade: Ana Paula, Laura, Bruno, Rozineide, Leonardo, Janaína, Erick, Ingrid, Brenda, Carol, Larissa, Sayonara, Marcelo, Cássio, Giorgio, Carol, Tatiane, Jarina e João.

Aos meus queridos professores Guilherme Martinez Mibielli e João Paulo Bender pelo incentivo e amizade.

Às minhas amadas amigas Jeni, Jéssica e Dore que sempre vibraram pelas minhas conquistas.

Aos amigos e colegas que conheci durante esse período e que juntos caminhamos rumo ao nosso objetivo.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC pelos seus ensinamentos e experiências repassadas.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Você ganha força, coragem e confiança por meio de cada experiência em que você realmente encara o medo de frente.  
(Eleanor Roosevelt)



## RESUMO

O principal meio de introdução de produtos farmacêuticos no meio aquático é através das estações de tratamento de esgoto que recebem águas residuais de residências e hospitais. Esses contaminantes afetam substancialmente o meio ambiente, e devido a isso, seu tratamento tem sido objeto de estudo. Nas últimas décadas, os adsorventes de compósitos poliméricos surgiram como alternativas potenciais aos adsorventes tradicionais em termos de sua vasta área superficial, química superficial ajustável, perfeita rigidez mecânica e distribuição do tamanho dos poros. Portanto, neste estudo foi avaliada a aplicação de um novo nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com nanohidroxiapatita (HA) e bentonita organofílica (BO) para a adsorção do fármaco tetraciclina (TC). O nanocompósito foi preparado combinando a moagem de alta energia e o tratamento térmico em mufla. Seu processamento foi investigado através de planejamento experimental completo ( $2^3$ ), variando quantidade de BO, temperatura e tempo de tratamento térmico. A morfologia e estrutura do PEUAPM/HA/BO foram caracterizadas utilizando-se da Espectroscopia na Região do Infravermelho tratada com Transformadas de Fourier (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A adsorção de TC no nanocompósito foi investigada em experimentos em batelada e em coluna de leito fixo. Para os experimentos em batelada, o nanocompósito PEUAPM/HA/BO (15 mg) adsorveu  $8,72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  da TC de solução ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , em pH neutro e em 24 h de reação. Os dados experimentais de adsorção para a cinética foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,989$ ) e as isotermas seguiram o modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,996$ ). O estudo termodinâmico indicou que a adsorção foi uma reação endotérmica e que existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Os experimentos de coluna de leito fixo foram executados em coluna com diâmetro interno de 4 cm e profundidade de leito de 12 cm, a uma vazão constante de  $3,53 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A curva de *breakthrough* foi plotada, os parâmetros característicos da coluna foram avaliados e o modelo de Yan se ajustou melhor aos dados experimentais ( $R^2 = 0,980$ ). Com base nos resultados deste estudo, o nanocompósito é bastante promissor para a remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso.

**Palavras-chave:** Contaminantes emergentes. Isotermas. Termodinâmica. Caracterização. Azul de metileno.



## ABSTRACT

The principal way of introducing pharmaceuticals into the aquatic environment is through sewage treatment plants that receive wastewater from homes and hospitals. These contaminants substantially affect the environment; thus, their treatment has been the object of study. In recent decades, polymeric composites adsorbents have emerged as potential alternatives to traditional adsorbents due to their wide surface area, adjustable surface chemistry, perfect mechanical stiffness and pore size distribution. Therefore, in this study, the application of a new nanocomposite of ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) with nanohydroxyapatite (HA) and organophilic bentonite (OB) for the adsorption of the drug tetracycline (TC) was evaluated. The nanocomposite was prepared by combining the high energy grinding and the muffle heat treatment. The processing was investigated through complete experimental design ( $2^3$ ), varying the OB amount, temperature of thermal treatment time. The morphology and structure of the UHMWPE/HA/OB were characterized using Fourier Transform-Infrared Spectrometer (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The TC adsorption in the nanocomposite was investigated in batch and fixed bed experiments. For the batch experiments, the UHMWPE/HA/OB nanocomposite (15 mg) adsorbed  $8.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  of the TC solution ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) at  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  and neutral pH for 24 h with occasional shaking. The adsorption kinetics experimental data were best described by the pseudo-second-order model ( $R^2 = 0.989$ ), and the Freundlich model ( $R^2 = 0.996$ ) fitted better to the experimental data for the isotherms. The thermodynamic study indicated that the adsorption was an endothermic reaction and also showed that there is an affinity between the adsorbent and the adsorbate. The fixed-bed column experiments were performed on a column with internal diameter equals to 4 cm, 12 cm of bed depth, and a constant flow rate of  $3.53 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The breakthrough curve was plotted, the column characteristic parameters were evaluated, and the experimental data were best described by the Yan model ( $R^2 = 0.980$ ). Based on the results of this study, the nanocomposite is very promising for the emerging contaminants removal in the aqueous medium.

**Keywords:** Emerging contaminants. Isotherms. Thermodynamics. Characterization. Methylene blue.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da tetraciclina. ....	35
Figura 2. Estrutura molecular do PEUAPM.....	48
Figura 3. Estrutura do cristal de HA.....	49
Figura 4. Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita, principal componente da bentonita.....	52
Figura 5. Fluxograma com as principais etapas de pesquisa.....	55
Figura 6. Esquema ilustrativo das etapas de síntese da nanohidroxiapatita. .....	56
Figura 7. Esquema ilustrativo do procedimento de síntese da nanohidroxiapatita.....	57
Figura 8. Esquema ilustrativo das etapas de processamento do nanocompósito. ....	58
Figura 9. Operação em moinho planetário de alta energia.....	59
Figura 10. Nanocompósitos obtidos de acordo com o planejamento experimental.....	60
Figura 11. Filtro de seringa utilizado para retenção do adsorvente.....	65
Figura 12. Nanoadsorvente em pequenos fragmentos usado na coluna de adsorção.....	67
Figura 13. Desenho esquemático do sistema de leito fixo. ....	68
Figura 14. Desenho esquemático do sistema de leito fixo. ....	70
Figura 15. Instalação experimental real da coluna de adsorção. ....	71
Figura 16. Etapas do processo de adsorção: (a) nanocompósito de PEUAPM/HA/BO; (b) após 2 h de contato com o adsorvato; (c) após 8 h de contato com o adsorvato e (d) após 20 h de contato com o adsorvato. .....	73
Figura 17. Comparação entre amostras após o processo de adsorção... ..	74
Figura 18. Adsorção de AM por HA, PEUAPM, BO, PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO com concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	75
Figura 19. Espectro de infravermelho do corante AM, dos compostos individuais antes da adsorção (HA, PEUAPM e BO) e após adsorção (HA/AM, PEUAPM/AM e BO/AM). ....	77
Figura 20. Espectro de infravermelho do corante AM, dos nanocompósitos antes da adsorção (PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO) e após adsorção (PEUAPM/HA/AM e PEUAPM/HA/BO/AM). ....	78
Figura 21. Micrografias de MEV do (a) PEUAPM, (b) da BO e (c) da HA. .....	79
Figura 22. Micrografias de MEV dos nanocompósitos (a) PEUAPM/HA e (b) PEUAPM/HA/BO.....	79

Figura 23. Gráfico de Pareto do planejamento experimental. ....	81
Figura 24. Superfície de resposta para as variáveis tempo (min) e temperatura (°C). ....	82
Figura 25. Espectro de FTIR da HA sintetizada. ....	83
Figura 26. Difratoograma da HA sintetizada com diferentes ampliações. ....	84
Figura 27. Micrografia de MET da HA sintetizada. ....	85
Figura 28. Curva de distribuição normal do tamanho das partículas nano de HA. ....	86
Figura 29. Micrografia de MET do nanocompósito PEUAPM/HA/BO de acordo com o planejamento experimental. Ensaios: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8 e (i) ponto central. ....	87
Figura 30. Morfologia da amostra de PEUAPM/HA. ....	89
Figura 31. Morfologia da amostra de PEUAPM/HA/BO. ....	89
Figura 32. Espectro de FTIR da tetraciclina, do PEUAPM/HA/BO e do nanocompósito após a adsorção. ....	91
Figura 33. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os ensaios E4 (pior condição), E5 (melhor condição) e E10 (ponto central). ....	92
Figura 34. Curva de calibração para os estudos de adsorção de tetraciclina. ....	93
Figura 35. Cinética de adsorção da TC para o nanocompósito PEUAPM/HA/BO e ajustes para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO). ....	94
Figura 36. Isoterma de adsorção de TC em PEUAPM/HA/BO a 35 °C (a), 45 °C (b) e 55 °C (c), com os ajustes pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ....	95
Figura 37. Gráfico linear da termodinâmica de adsorção. ....	98
Figura 38. Concentração de TC adsorvida pelo tempo. ....	99
Figura 39. Curva de <i>breakthrough</i> com os dados experimentais e para os modelos de Thomas, Yan e Clark para a adsorção de TC a 25 °C. ....	100
Figura 40. Diagrama de especiação de tetraciclina. ....	102
Figura 41. Isoterma de adsorção de AM a 25 °C (a) e 35 °C (b), com os ajustes pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. ....	103
Figura 42. Comparação entre amostras: solução padrão de AM (20 mg·L <sup>-1</sup> ), solução após a adsorção em batelada e solução após a centrifugação e filtragem. ....	105
Figura 43. Concentração de AM adsorvida pelo tempo. ....	106
Figura 44. Curva de <i>breakthrough</i> com os pontos experimentais e para os modelos de Thomas, Yan e Clark para adsorção a 25 °C. ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudos sobre a ocorrência de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais em águas superficiais residuais no Brasil. ....	33
Tabela 2. Classificação de compósitos com base na estrutura formada pelos materiais componentes.....	42
Tabela 3. Compósitos baseados em polímeros naturais para aplicação como adsorventes.....	45
Tabela 4. Compósitos baseados em polímeros sintéticos para aplicação como adsorventes.....	46
Tabela 5. Compósitos à base de PEUAPM aplicados para a adsorção de contaminantes.....	49
Tabela 6. Materiais baseados em hidroxiapatita para aplicação como adsorventes.....	50
Tabela 7. Formulações dos materiais tratados em moinho planetário de alta energia.....	59
Tabela 8. Variáveis e níveis do planejamento experimental.....	60
Tabela 9. Condições e resultados do planejamento experimental para a preparação do nanocompósito.....	80
Tabela 10. Caracterização dos poros do nanocompósito PEUAPM/HA/BO pelo método BET.....	92
Tabela 11. Coeficientes dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	94
Tabela 12. Parâmetros das isotermas de adsorção para TC em PEUAPM/HA/BO.....	96
Tabela 13. Capacidade de adsorção e valores dos parâmetros para a adsorção da TC em coluna de leito fixo.....	99
Tabela 14. Valores dos parâmetros da curva de <i>breakthrough</i> para os modelos cinéticos de Thomas, Yan e Clark.....	101
Tabela 15. Parâmetros das isotermas de adsorção para AM em PEUAPM/HA/BO.....	104
Tabela 16. Capacidade de adsorção e valores dos parâmetros da coluna de leito fixo para o corante AM.....	106
Tabela 17. Valores dos parâmetros da curva de <i>breakthrough</i> para os modelos cinéticos de Thomas, Yan e Clark.....	107



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BO	Bentonita organofílica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CERMAT	Divisão de Processamento de Materiais Cerâmicos
CE's	Contaminantes emergentes
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de Raios X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
ETA's	Estações de Tratamento de Água
ETAR's	Estações de Tratamento de Águas Residuais
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
HA	Hidroxiapatita
ISO	Organização Internacional de Normalização
INTELAB	Laboratório de Tecnologias Integradas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC
LTBR	Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OB	Organophilic bentonite
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
pH	Potencial hidrogeniônico
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
RMS	Erro quadrático médio
SEM	Scanning Electron Microscopy
TC	Tetraciclina
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
TP	Tamanho de partícula

UHMWPE      Ultrahigh-molecular-weight polyethylene

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	30
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>30</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>30</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES .....	31
<b>2.1.1</b>	<b>Situação dos contaminantes emergentes no Brasil.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Tetraciclina .....</b>	<b>34</b>
2.2	ADSORÇÃO.....	36
<b>2.2.1</b>	<b>Cinética .....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Isotermas.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Termodinâmica .....</b>	<b>39</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Coluna de leito fixo .....</b>	<b>39</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Nanoadsorventes .....</b>	<b>41</b>
2.3	COMPÓSITOS .....	41
<b>2.3.1</b>	<b>Compósitos poliméricos.....</b>	<b>42</b>
2.3.1.1	Compósitos poliméricos como adsorventes .....	43
2.4	POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM).....	47
<b>2.4.1</b>	<b>Compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular como adsorventes.....</b>	<b>48</b>
2.5	HIDROXIAPATITA.....	49
2.6	BENTONITA ORGANOFÍLICA .....	51
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
3.1	MATERIAL .....	56
<b>3.1.1</b>	<b>Síntese da nanohidroxiapatita.....</b>	<b>56</b>
3.2	PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PEUAPM/HA/BO	58
<b>3.2.1</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>60</b>

3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	60
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	61
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	61
3.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho em Transformadas de Fourier (FTIR) .....	61
3.3.4	Método BET (Brunauer, Emmett e Teller) .....	62
3.3.5	Difração de Raios X (DRX) .....	62
3.4	ADSORÇÃO .....	62
3.4.1	Estudos iniciais de adsorção .....	62
3.4.2	Adsorção de tetraciclina .....	64
3.4.2.1	Cinética de adsorção .....	65
3.4.2.2	Isotermas de adsorção .....	65
3.4.2.3	Termodinâmica de adsorção .....	66
3.4.2.4	Coluna de adsorção .....	66
3.4.2.5	Mecanismos envolvidos na interação entre o contaminante orgânico e o adsorvente .....	68
3.4.3	Adsorção do corante azul de metileno .....	69
3.4.3.1	Isotermas de adsorção .....	69
3.4.3.2	Ensaio em coluna de adsorção de leito fixo .....	69
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	73
4.1	TESTES PRELIMINARES .....	73
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	80
4.3	CARACTERIZAÇÃO .....	82
4.3.1	Nanohidroxiapatita .....	82
4.3.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX) .....	82
4.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	84
4.3.2	Nanocompósito .....	86
4.3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	86
4.3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	88

4.3.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier (FTIR).....	90
4.3.2.4	Método de BET (Braunauer, Emmet e Teller).....	91
4.4	TETRACICLINA.....	92
<b>4.4.1</b>	<b>Cinética de adsorção .....</b>	<b>92</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>94</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Termodinâmica de adsorção .....</b>	<b>97</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Estudos da adsorção em leito fixo.....</b>	<b>98</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Mecanismo de adsorção do nanocompósito .....</b>	<b>101</b>
4.5	AZUL DE METILENO .....	102
<b>4.5.1</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>102</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Coluna de adsorção.....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>109</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Recentemente, a disponibilidade de água potável está ameaçada devido ao aumento de contaminantes que são liberados diretamente em rios e lagos sem tratamento prévio. Um dos grandes problemas dos sistemas de abastecimento de água é a contaminação contínua dos recursos de água doce por uma extensa variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos. Além disso, os métodos tradicionais de tratamento de águas não são eficientes o suficiente para remover completamente os poluentes e atender aos rigorosos padrões de qualidade da água para consumo humano (ANJUM et al., 2016). Dentre esses compostos, os que estão recebendo maior destaque ultimamente são os contaminantes emergentes. Essa classe envolve compostos naturais e produtos químicos recém-introduzidos e/ou seus subprodutos, como produtos para cuidados pessoais, produtos farmacêuticos humanos e veterinários, pesticidas e seus produtos de degradação/transformação, adoçantes artificiais, toxinas de algas, biocidas, drogas, retardantes de chama, hormônios e outros disruptores endócrinos, nanomateriais (orgânicos e inorgânicos) e surfactantes (GOGOI et al., 2018; PAL et al., 2010; ROSSNER; SNYDER; KNAPPE, 2009).

Os efeitos nocivos dessa classe de compostos sobre os ecossistemas eram pouco conhecidos. Apenas nos últimos anos é que a comunidade científica começou a focar em estudos sobre a ocorrência desses compostos nos ecossistemas aquáticos, seu destino e seus impactos no meio ambiente e na saúde dos seres humanos (ČELIĆ et al., 2017).

Dentre os contaminantes emergentes, os produtos farmacêuticos são os que mais contribuem para a contaminação das águas. A presença de fármacos em águas residuais, rios e oceanos é atribuída a produtos de higiene pessoal, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares, atividades veterinárias, agricultura, aquicultura e drogas terapêuticas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Os medicamentos mais consumidos e presentes nas águas superficiais e residuais são os antibióticos, analgésicos e anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, drogas psiquiátricas e  $\beta$ -bloqueadores. Eles estão presentes na água há muito tempo, mas apenas recentemente os seus níveis no meio ambiente começaram a ser quantificados e reconhecidos como potencialmente perigosos para os ecossistemas e à saúde humana. Além disso, ainda pouco se sabe sobre os efeitos associados à ingestão destes compostos a longo prazo através da água de consumo (UNESCO, 2017).

Apesar da vasta gama de fármacos presentes nos corpos hídricos, acredita-se que os antibióticos são os de maior preocupação, uma vez que

sua emissão no ambiente pode aumentar a ocorrência de bactérias resistentes (HERNÁNDEZ et al., 2019; LI et al., 2018; POURETEDAL; SADEGH, 2014). Dentre os antibióticos que têm estado continuamente em uso clínico para tratamento de infecções destaca-se a tetraciclina, sendo considerado um fármaco seguro e eficaz ao tratamento de patologias.

Ademais, as Estações de Tratamento de Águas (ETA's) convencionais não são especificamente projetadas para remover concentrações residuais de contaminantes emergentes (MARTÍN et al., 2018). Nesse contexto, é necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de águas residuais municipais e industriais a fim de remover esses contaminantes. Atualmente, tecnologias alternativas para o tratamento de água estão sendo investigadas, como processos avançados de oxidação (ozonização, eletrooxidação, fotooxidação, radiólise), nanofiltração, osmose reversa e adsorção. Frequentemente usada para remoção de poluentes orgânicos na água. A adsorção é um dos principais processos de remoção de contaminantes emergentes no ambiente. O processo destaca-se por suas vantagens: geralmente simples, adaptável, economicamente viável e altamente eficaz em uma ampla gama de concentrações (ANGGRAINI et al., 2014; WANG; WANG, 2016; WANG et al., 2018).

Estudos de adsorção da tetraciclina (TC) usando argilas como adsorventes têm sido reportados na literatura (CHANG et al., 2009; PAROLO et al., 2012, 2013; ZHAO et al., 2012). De acordo com esses trabalhos, a afinidade de adsorção da TC em argilas geralmente diminui com o aumento do pH e da força iônica, uma vez que o mecanismo predominante de adsorção é a troca de cátions (LIU et al., 2012; WU et al., 2016). Além disso, outro mecanismo que aumenta a capacidade de adsorção é a intercalação de TC no espaço interlamelar da argila (PAROLO et al., 2008). No entanto, os efluentes reais contendo este fármaco geralmente estão na faixa de pH neutro (LARSSON; DE PEDRO; PAXEUS, 2007). Dessa forma, é importante desenvolver e aplicar materiais adsorventes que apresentem bom desempenho em pH que se aproxima do pH real dos efluentes.

Durante as últimas décadas, a nanotecnologia tem sido amplamente empregada em todas as áreas da ciência e tecnologia, incluindo o tratamento de água. No contexto acima, compósitos/nanocompósitos poliméricos têm sido extensivamente estudados e aplicados para a adsorção de contaminantes em águas residuais (HABIBA et al., 2017a; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH,

2011). Esses materiais apresentam melhores capacidades de adsorção, propriedades granulométricas, estabilidade química e térmica, reprodutibilidade e também seletividade para a remoção de contaminantes emergentes em comparação com materiais orgânicos e inorgânicos puros (ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018). Algumas características essenciais para a adsorção diferem dependendo do polímero utilizado e dos materiais adicionados ao compósito, como, por exemplo, porosidade, capacidade de adsorção e área específica. Nesse contexto, a fibra de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) vem sendo utilizada como material base para o desenvolvimento de novos adsorventes para extração de metais pesados, tais como urânio (GAO et al., 2016; HU et al., 2015; LI et al., 2017a; LING et al., 2017; XING et al., 2013), cromo hexavalente (GAO et al., 2017), ouro (PANG et al., 2016) e corantes (FAGUNDES et al., 2019).

Neste âmbito, nas etapas preliminares deste trabalho, constatou-se que o nanocompósito PEUAPM/HA/BO obteve resultados satisfatórios na adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas (FAGUNDES et al., 2019). Porém, algumas questões permaneceram sem respostas:

- i. como as condições de processamento do nanocompósito influenciam nas propriedades microestruturais e na adsorção?
- ii. de que forma este nanocompósito se comporta quando testado em contaminantes emergentes como a tetraciclina?
- iii. qual a performance deste nanocompósito em batelada e em coluna de leito fixo?

Para responder estas perguntas, uma nova pesquisa foi realizada com o objetivo de desenvolver e investigar a capacidade do nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com nanohidroxiapatita (HA) e bentonita organofílica (BO) para remover tetraciclina (TC) de soluções aquosas. O nanocompósito foi preparado pela combinação de moagem em moinho de bolas e tratamento térmico em mufla. Um planejamento experimental  $2^3$  com triplicata no ponto central foi aplicado para avaliar como as variáveis temperatura, tempo e percentual de BO influenciam nas propriedades adsorptivas do nanocompósito. As características adsorptivas do nanocompósito PEUAPM/HA/BO foram avaliadas através de experimentos em batelada, sendo estudadas a cinética de adsorção, as isotermas e a termodinâmica. Além disso, foram determinados os parâmetros operacionais da curva de

*breakthrough* e a capacidade máxima de adsorção em leito fixo, a fim de projetar, otimizar e gerenciar uma coluna de adsorção.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um nanocompósito polimérico constituído por polietileno de ultra alto peso molecular, nanohidroxiapatita e bentonita organofílica para a adsorção do antibiótico tetraciclina em meio aquoso.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar preliminarmente as propriedades adsortivas do nanocompósito com azul de metileno;
- avaliar a influência dos fatores temperatura, tempo e concentração de bentonita organofílica nas características microestruturais do nanocompósito e nas propriedades adsortivas;
- determinar as características morfológicas e microestruturais do nanocompósito PEUAPM/HA/BO;
- analisar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos no processo de adsorção da tetraciclina em batelada;
- determinar a capacidade de adsorção do nanocompósito em uma coluna de adsorção em leito fixo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre contaminantes emergentes, sua problemática e seus métodos de remoção em efluentes, com ênfase ao processo de adsorção.

Além disto, será apresentada uma revisão sobre a aplicação de compósitos poliméricos para adsorção e seus métodos de preparação.

### 2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um dos bens naturais mais importantes do planeta e componente essencial para a vida. A demanda de água está aumentando dia a dia devido ao aumento da população e do padrão de vida das pessoas. Seu uso, destino e estado de degradação tem preocupado e mobilizado pessoas em todo o mundo quanto a sua preservação. Dessa forma, a poluição de fontes de água por toxinas químicas orgânicas e inorgânicas é uma preocupação prioritária devido à contínua adição dessas substâncias indesejáveis aos ambientes aquáticos (MARTÍN et al., 2018; WILKINSON et al., 2017).

Estudos realizados nas últimas décadas sobre as características das águas residuais chamaram a atenção para a ocorrência de uma variedade de novos compostos, chamados contaminantes emergentes (CE's) (PATIÑO; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015). Diante disso, a ocorrência de tais compostos e seu impacto nocivo sobre as formas de vida, tanto aquáticas como terrestres, bem como sobre a saúde humana, se tornou uma questão preocupante (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). Entre as principais causas da poluição de águas superficiais por essas substâncias estão o tratamento inadequado de águas residuais, o uso excessivo de pesticidas e a descarga de águas residuais hospitalares nos recursos hídricos (TEODOSIU et al., 2018).

Os CE's têm diferentes características físico-químicas e biológicas e grupos funcionais. Além disso, os CE's geralmente não são monitorados em nosso ambiente e não são regulamentados em nossa água potável. Embora esses compostos estejam presentes no meio ambiente há muitos anos, as investigações sobre seus efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres começaram apenas recentemente. Estes compostos são usados em produtos de uso diário, como produtos de higiene pessoal, plastificantes, produtos farmacêuticos, pesticidas, surfactantes, entre outros, e são lançados no ambiente em concentrações muito baixas (KATSIKIANNIS et al., 2015; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; WANG; WANG, 2016).

Entre os CE's, os produtos farmacêuticos são considerados um problema de ordem mundial, uma vez que resíduos de fármacos causam sérios danos ambientais. Essa categoria de contaminantes de interesse ambiental inclui antibióticos, analgésicos, reguladores lipídicos, drogas psicoativas,  $\beta$ -bloqueadores e hormônios. Entre os seus efeitos destacam-se: bioacumulação e biomagnificação, persistência, toxicidade, potencial de ruptura endócrina, efeitos carcinogênicos, efeitos mutagênicos e teratogênicos (TEODOSIU et al., 2018; TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

De acordo com Ebele, Abou-elwafa Abdallah e Harrad (2017) e Gogol et al. (2018), quase todas as classes de drogas e produtos farmacêuticos já foram detectadas em diferentes fontes de água. Esses medicamentos detectados na água são antibióticos,  $\beta$ -bloqueadores, esteróides, analgésicos, profenos, antidiabéticos, antidepressivos, antiepiléticos, anti-histamínicos, antipsicóticos, citostáticos, gastrintestinais, lipídicos reguladores e diversos outros.

A ocorrência de tantos fármacos no meio aquoso se deve ao seu modo específico de ação nos seres vivos. Após a ingestão do medicamento, as substâncias ativas são metabolizadas, mas não totalmente. Um percentual dessas substâncias não metabolizado pelo organismo é excretado, em grande parte pela urina, geralmente 75% do total consumido (LI et al., 2018), e parcialmente nas fezes, como substâncias inalteradas, entrando, assim, no ciclo da água.

Essas substâncias não ativas excretadas encontram seus caminhos para os ecossistemas aquáticos através de diferentes rotas e as fontes centrais da poluição por fármacos são os hospitais, resultante de atividades de diagnóstico, laboratório e pesquisa, e também pela excreção de medicamentos por pacientes. Porém, os hospitais não são a única fonte de contaminação. Pode ocorrer também o descarte inadequado destas substâncias por indústrias e atividades domésticas. Além disso, resíduos de produtos farmacêuticos também podem ser encontrados em estações de tratamento de águas residuais devido à sua remoção ineficiente por sistemas convencionais (RAKIĆ et al., 2015; VERLICCHI et al., 2010; YANG et al., 2017).

Entre todos os CE's baseados em fármacos, os antibióticos são os de maior preocupação devido ao seu papel na formação de bactérias resistentes, mesmo em concentrações muito baixas. As bactérias podem entrar em reação mutagênica, desenvolvendo genes para protegê-las contra os antibióticos e também pela possibilidade de propagação desses genes mutáveis através de outras bactérias (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; TAHERAN et al., 2018). Diante desse cenário, os CE's são

considerados um problema, uma vez que seus efeitos crônicos ainda não foram totalmente estudados e sua remoção do meio ambiente é necessária, tornando-se, assim, uma área inovadora de pesquisa.

### 2.1.1 Situação dos contaminantes emergentes no Brasil

A quantidade de estudos que analisaram a ocorrência de contaminantes emergentes no Brasil ainda é limitada. Além disso, a maioria destes estudos foi realizada na região sudeste do país (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018), investigando a ocorrência de uma lista restrita de compostos. Portanto, os dados existentes não são representativos para o território nacional em sua totalidade. Uma lista de estudos sobre a ocorrência de contaminantes emergentes em matrizes ambientais no Brasil é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Estudos sobre a ocorrência de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais em águas superficiais residuais no Brasil.

Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal	Localização	Referência
tetraciclina, amoxicilina, ampicilina, cefalexina, ciprofloxacina, norfloxacina, sulfametoxazol e trimetoprim	SP	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)
analgésicos, reguladores lipídicos e antiinflamatórios: ácido acetilsalicílico; ácido clofibrico; ácido fenofibrico; bezafibrato; genfibrozil; ibuprofeno; diclofenaco; cetoprofeno; fenoprofeno; indometacina; naproxeno; ácido meclofenâmico e ácido tolfenâmico	RJ	(STUMPF et al., 1999)
atenolol, avobenzona, benzofenona, carbamazepina, clorpropamida, diclofenaco sódico, metilbenzilideno, gemfibrozil, furosemida, glibenclamida, mebendazol, metilparabeno, nimesulida, miconazolnitrato, propilparabeno, triclocarban e triclosan	RS	(CALDAS et al., 2013)
bromazepam, lorazepam, carbamazepina, clonazepam e diazepam	RS	(ALMEIDA et al., 2013)
acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, ibuprofeno, etilftalato e dibutilftalato	SP	(MONTAGNER; JARDIM, 2011)
ácido acetilsalicílico, acetaminofeno, azitromicina, bezafibrato, cimetidina, ciprofloxacina, claritromicina, diclofenaco, diltiázem, giberfibrozila, ibuprofeno, miconazol, naproxeno, ranitidina, sulfametoxazol e trimetoprima	MG	(LETÍCIA et al., 2014)
ritromicina, diclofenaco e ibuprofeno, diazepam e carbamazepina, atenolol, tonalide e galaxolide	BA	(BERETTA et al., 2014)
amitriptilina, carbamazepina, epóxido de carbamazepina, citalopram, benzoylecognine, diclofenaco, metoprolol, propranolol, sertralina, cocaína e benzoilecognina	AM	(THOMAS et al., 2014)

Fonte: elaborado pela autora (2019).

Dessa forma, a investigação da ocorrência de CE's em matrizes brasileiras deve ser realizada para se ter um panorama geral da contaminação ambiental atual, para, então, obter-se avaliações adequadas

sobre a bioacumulação desses compostos e, conseqüentemente, proporcionar soluções para manter a proteção dos ecossistemas, das espécies aquáticas e da saúde humana.

Em relação ao controle/tratamento de CE's em estações de tratamento de águas residuais no Brasil, estudos mostram que o tratamento convencional, quando existente, não é eficaz para a remoção destes compostos. Estudos recentes indicam contaminação persistente de águas superficiais e reservatórios após o descarte de águas residuais tratadas e também devido ao lançamento ilegal de águas residuais não tratadas (LÓPEZ-DOVAL et al., 2017; MACHADO et al., 2016; SPOSITO et al., 2018). Portanto, como uma prioridade, a infraestrutura de saneamento deve ser melhorada no Brasil, a fim de evitar o descarte desses compostos diretamente nas águas superficiais sem tratamento.

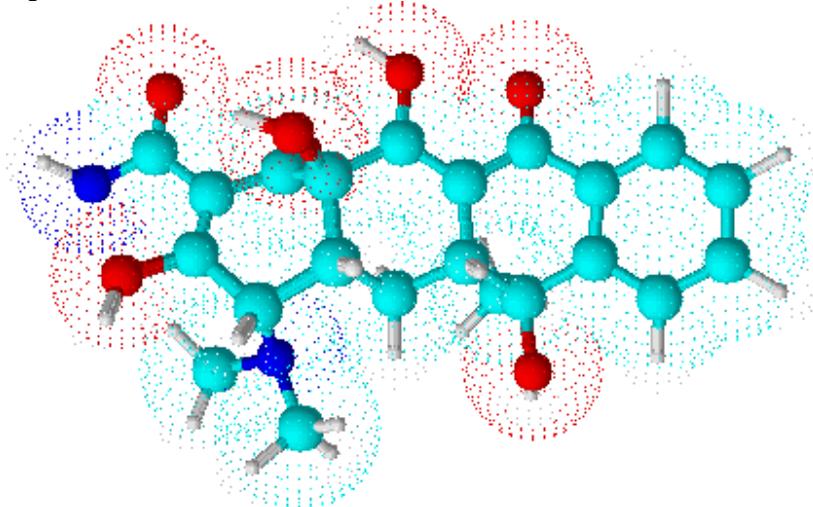
Outro fator importante são as atividades agrícolas, um forte pilar da economia do país, e que também requer atenção sobre os CE's, principalmente em relação aos agrotóxicos aplicados nas culturas, uma vez que resultam em lixiviação para as águas superficiais e subterrâneas (ANTONIO et al., 2012; NOLDIN et al., 2016).

Diante deste contexto de limitações e negligências, a ausência de infraestrutura de saneamento básico e a situação econômica e social de muitas localidades do território nacional podem ser considerados como fatores determinantes dessa situação. Além disso, a legislação brasileira ainda não foi revisada para incluir o monitoramento de CE's em águas superficiais (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

### **2.1.2 Tetraciclina**

A tetraciclina (TC) é um antibiótico que tem sido amplamente aplicado na medicina humana e veterinária para prevenir infecções bacterianas (LI et al., 2017b), sendo o segundo antibiótico mais utilizado em todo o mundo (XU; LI, 2010). No entanto, a TC é muito estável e mal absorvida no trato digestivo, sendo liberada pelas excreções na sua grande maioria, de forma inalterada (CHEN et al., 2016). A Figura 1 ilustra a representação da estrutura molecular da TC.

Figura 1. Estrutura molecular da tetraciclina.



Fonte: elaborado pela autora através do software ACD/ChemSketch (2019).

A TC está entre os antibióticos mais frequentemente detectados em esgotos, águas residuais domésticas e hospitalares, recursos hídricos superficiais e subterrâneos, água potável e lodo sanitário (GAO et al., 2012; JAVID et al., 2016; JING et al., 2014).

Geralmente, considera-se que a taxa de remoção de TC é muito baixa nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) que operam com o método de lodo ativado, uma vez que a TC não é biodegradável e também é tóxica para muitos microrganismos. Portanto, ETAR's são limitadas em sua capacidade de remover contaminantes emergentes da água empregando as tecnologias convencionais. Vários métodos de tratamento físico-químico têm sido estudados e utilizados para aumentar a eficiência de remoção de TC, tais como tecnologias de membrana, tratamento de ozônio/peróxido de hidrogênio, Fenton, fotocatalise, oxidação eletroquímica, ultrassom, oxidação catalítica, tecnologias híbridas, filtração, precipitação química, troca iônica, osmose reversa, extração por solventes, entre outras. No entanto, esses processos de tratamento são significativamente restritos para aplicações práticas devido à complexidade de operação e ao alto custo do processo (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016; GAO et al., 2012; KHANDAY; HAMEED, 2018).

Em vista disso, a adsorção (química ou física) é indiscutivelmente um dos métodos mais comumente utilizados e bem estudados para a

remoção da TC e tem despertado grande interesse devido à sua simplicidade e alta taxa de remoção. Dessa forma, a atenção crescente tem sido na exploração de novos adsorventes com baixo custo e maior capacidade de adsorção (POURETEDAL; SADEGH, 2014; ZHANG et al., 2015).

Assim, a busca por novas alternativas para evitar ou remediar a contaminação da água é necessária, considerando os riscos que os produtos farmacêuticos residuais podem apresentar para a saúde humana e ao meio ambiente.

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é basicamente um fenômeno de superfície envolvendo poluentes (adsorvato) na superfície de um material sólido (adsorvente). Este fenômeno pode ocorrer através de forças físicas ou químicas. A adsorção pode ser otimizada por diferentes parâmetros experimentais, como concentração de adsorvente, dose de adsorvente, natureza do adsorvato e adsorvente, pH, tempo de contato, temperatura e presença de outros poluentes. Os ensaios de adsorção são realizados em batelada, seguidos com operações em processo contínuo (coluna). Os dados de adsorção são tratados por vários modelos e os mais utilizados são os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduschkevich, sendo a cinética estudada através da determinação da energia livre, da entalpia, da entropia e da energia de ativação (BERGAOUI et al., 2018; BUFFA; MANDLER, 2019; HONG et al., 2018; ZHUANG; RONG; WANG, 2019).

Esta técnica de tratamento vem sendo muito estudada e aplicada na remoção de TC do meio aquoso. Além disso, de acordo com a literatura, a TC é altamente adsorvida em materiais argilosos, sendo que a adsorção da TC diminuiu com o aumento do pH e com o aumento da força iônica. Esses estudos relatam que a protonação do grupo amina na TC permite sua troca catiônica com cátions trocáveis da argila. Em função disso, a troca de cátions é o principal mecanismo de adsorção da TC, embora possa haver outros mecanismos de adsorção (secundários) (LIU et al., 2012; PAROLO et al., 2008; WU et al., 2016; ZHAO et al., 2012).

Os cientistas investigaram a adsorção e a remoção de antibióticos de tetraciclina por vários materiais, incluindo montmorilonita (CHANG et al., 2009; PAROLO et al., 2008, 2013), cinzas de casca de arroz (CHEN et al., 2016), sedimentos marinhos (XU; LI, 2010), com hidroxiapatita incorporada com ferro (LI et al., 2017b), em compósito de cinza de dendê com zeólita-hidroxiapatita (KHANDAY; HAMEED, 2018), em

biocarvão (JING et al., 2014), em óxido de grafeno (GAO et al., 2012), em carvão ativado (POURETEDAL; SADEGH, 2014; SAYĞILI; GÜZEL, 2016; ZHANG et al., 2015), entre outros.

Embora um número crescente de estudos inclua a adsorção de produtos farmacêuticos em diversos adsorventes, ainda há vários pontos que precisam de atenção, podendo-se citar a melhoria da capacidade de adsorção, modificando o adsorvente, a utilização de adsorventes compostos, a adsorção de múltiplos componentes e o tratamento de efluentes reais. Além disso, os estudos também devem ser estendidos para escala piloto e para escala industrial.

### 2.2.1 Cinética

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma fase fluida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Os modelos comumente utilizados são o de pseudo-primeira ordem – PPO (Equação 1) e o de pseudo-segunda ordem – PSO (Equação 2).

$$q = q_{e1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q = \frac{k_2 q_{e2}^2 t}{(1 + k_2 q_{e2} t)} \quad (2)$$

onde  $q_{e1}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $q_{e2}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) são a capacidade de adsorção de equilíbrio e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) são as constantes cinéticas para os modelos PPO e PSO, respectivamente (HO; MCKAY, 1999; PURKAIT et al., 2004).

O modelo cinético PPO assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução. O modelo cinético de PSO acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção (MURANAKA, 2010).

### 2.2.2 Isotermas

As isotermas de adsorção representam a relação entre a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção (MURANAKA, 2010). De forma sucinta, é uma relação de equilíbrio entre a concentração do soluto em solução e a concentração do soluto no adsorvente.

Os dados das isotermas de adsorção podem ser ajustadas aplicando-se modelos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4), Temkin & Pyzhev (Equação 5) e Dubinin-Radushkevich (Equação 6):

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (6)$$

sendo  $q_0$  a capacidade de adsorção de Langmuir ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  a constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $K_F$  a constante de Freundlich ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $n$  o parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto,  $K_T$  ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $B$  as constantes de Temkin & Pyzhev,  $q_m$  a capacidade de adsorção do modelo de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\beta$  a constante de energia de sorção ( $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ ), e  $\varepsilon$  o potencial do modelo de Polanyi ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), determinado pela Equação 7:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura em que ocorreu o fenômeno (K) (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947; FREUNDLICH, 1907; LANGMUIR, 1918; TEMKIN; PYZHEV, 1940).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, que a superfície do adsorvente é homogênea e que os sítios ativos são energeticamente equivalentes. O modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e em multicamada, na qual, a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da

concentração. O modelo de Tenkim é baseado na suposição de que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento do recobrimento do adsorvente. E o modelo de Dubinin-Radushkevich considera que o tamanho da molécula do adsorvato é comparável ao tamanho dos microporos do adsorvente.

### 2.2.3 Termodinâmica

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é essencial para determinar diversos aspectos, tais como: se o processo é factível, isto é, espontâneo; se é regido por contribuições entálpica ou entrópica; a capacidade máxima de adsorção; informações sobre à heterogeneidade da superfície do adsorvente; a natureza do processo, isto é, fisissorção ou quimissorção; além de favorecer o entendimento do estudo do mecanismo (NASCIMENTO et al., 2014).

Dessa forma, as características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ). Calculadas usando as seguintes equações, as quais relacionam estes parâmetros entre si (Equações 8-11):

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_D \quad (8)$$

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $K_D$  é a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 2.2.4 Coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo consiste na alimentação de uma solução contendo contaminante que passa através do leito de adsorvente por meio de bombeamento. Dessa maneira, o contaminante é removido

da solução por adsorção e reduzindo, conseqüentemente, quantidade de contaminante na saída da coluna. A denominação de “leito fixo” é atribuída ao fato de que o processo possui baixa vazão, o que resulta em uma força de gravidade maior que a força de arraste do fluido sobre o sólido, não permitindo, assim, que as partículas do adsorvente se movimentem dentro da coluna. A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é demonstrada pela “curva de *breakthrough*”. As várias condições operacionais, como vazão de entrada, concentração inicial de adsorvato e altura do leito podem influenciar fortemente a forma e natureza da curva de *breakthrough* e, portanto, o desempenho da coluna de adsorção (MAGDALENA, 2015).

Os dados experimentais podem ser ajustados utilizando-se modelos como de Thomas, Yan e Clark (com o valor de  $n$  obtido do modelo de Freundlich), representados pelas Equações 12, 13 e 14, respectivamente (CLARK, 1987; THOMAS, 1944; YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_{Th}m}{Q} - K_{Th}C_o t\right)} \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 t}{K_Y q_Y m}\right)^{\frac{K_Y C_o}{Q}}} \quad (13)$$

$$\frac{C_e}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (14)$$

sendo  $K_{Th}$  a constante de velocidade ( $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e  $q_{Th}$  a concentração máxima na fase sólida do soluto ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) do modelo de Thomas,  $K_Y$  a constante cinética e  $q_Y$  a capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $A$  e  $r$  são os parâmetros da equação cinética para o modelo de Clark e  $n$  o expoente correspondente a isoterma de Freundlich.

O modelo de Thomas assume as seguintes considerações: despreza a existência de dispersão axial na coluna; considera que a adsorção segue a isoterma de Langmuir e admite que a cinética de adsorção seja de segunda ordem e reversível. O modelo de Yan minimiza os erros matemáticos do ajuste ao modelo de Thomas, além de fazer as mesmas considerações. E o modelo de Clark combina a equação de Freundlich

com o conceito de transferência de massa (CAMPOS, 2013; CANTELI, 2013).

### **2.2.5 Nanoadsorventes**

Entre as várias tecnologias emergentes, o avanço da nanotecnologia tem provado um potencial incrível para a remediação de águas residuais e vários outros problemas ambientais. Assim sendo, os adsorventes de tamanho nanométrico estão sendo estudados, preparados e utilizados para a remoção de poluentes em meio aquoso. Estes materiais normalmente possuem poros em nanoescala, alta seletividade, alta área superficial, alta permeabilidade, boa estabilidade mecânica e boa estabilidade térmica (KYZAS; MATIS, 2015; ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018).

Nesse cenário, os avanços na ciência de materiais levaram ao interesse em adsorventes especificamente desenhados para tratamentos de água. Estes possuem características de alta capacidade de adsorção em variadas condições ambientais, podendo remover quaisquer poluentes em nível de traço e são ideais para aplicação na remoção de contaminantes emergentes, pois normalmente estão presentes nos ecossistemas aquáticos em baixas concentrações (SANTHOSH et al., 2016).

Logo, a busca por nanomateriais alternativos para serem usados como adsorventes tem motivado pesquisadores e a utilização de nanocompósitos tem ganhado destaque devido as suas excelentes propriedades físico-químicas.

## **2.3 COMPÓSITOS**

Os compósitos surgiram devido a necessidade de se obter materiais que atendessem a uma quantidade maior de características em termos de estrutura e propriedades. Então, a partir dos anos 50 ocorreu o grande desenvolvimento de materiais compósitos, o que se traduziu numa redução relativa da importância dos metais e suas ligas. Compósitos são materiais formados pela mistura física de dois ou mais materiais, que combinados mantêm as propriedades físico-químicas originais, além de apresentarem propriedades intermediárias, decorrentes da formação de uma região interfacial. Um compósito é composto por uma fase de reforço que é incorporada em uma matriz. A matriz, também conhecida como fase contínua, pode ser cerâmica, polimérica ou metálica. E a fase de reforço, também chamada de dispersa, pode ser formada por fibras ou partículas.

Dessa forma, a matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa (SILVA, 2014).

Para que ocorra a união dos materiais constituintes do compósito é necessário que haja afinidade entre eles. Diante disso, é essencial conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que foram unidos para que o compósito gerado atenda aos objetivos desejados. Ademais, as propriedades de um compósito são decorrentes de fatores como a geometria da fase dispersa, a distribuição, a orientação e a compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura (BESSA, 2017).

Os materiais compósitos são usualmente classificados pela natureza dos materiais que os compõe, sendo divididos em duas grandes categorias: natural e sintética. Os compósitos naturais podem ocorrer de forma espontânea na natureza, por exemplo, madeira (fibras de celulose em uma matriz de lignina) e osso (fibras curtas e flexíveis de colágeno fixadas em uma matriz mineral de apatita), e os sintéticos que são produzidos industrialmente, por exemplo, prancha de surf (fibras de vidro em um polímero) (NETO, 2016; OLIVEIRA, 2013). Outra classificação dos compósitos é quanto a estrutura formada (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação de compósitos com base na estrutura formada pelos materiais componentes.

<b>Tipo de material</b>	<b>Características</b>
compósitos fibrosos	- as fibras são recobertas e/ou unidas pela matriz; - disposição orientada ou aleatória.
compósitos laminados	- combinação de camadas de reforços.
compósitos particulados	- partículas dispersas numa matriz; - podem ser esféricas, planas, elipsoidais, maciças, ocas, entre outras.
compósitos híbridos	- apresentam em sua constituição combinação de vários reforços.

Fonte: adaptado de Gomes (2015).

### 2.3.1 Compósitos poliméricos

Os materiais mais comuns utilizados para matrizes de compósitos são os polímeros. As principais vantagens da utilização de compósitos poliméricos devem-se ao seu processamento que não envolve, necessariamente, altas pressões e não requer altas temperaturas. Com a aplicação de matriz polimérica os problemas com degradação do reforço são minimizados quando comparados com outras matrizes. Dessa forma, os compósitos poliméricos permitem aliar a combinação de alta resistência e grande flexibilidade em um único material. Além disso, os polímeros são mais leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão (JUNIOR, 2015).

Diante da vasta gama de aplicações das matrizes poliméricas, o desenvolvimento de compósitos poliméricos cresceu rapidamente nas últimas décadas, com aplicações em diversas áreas, como, aeroespacial, aeronáutica, automobilística, civil, em artigos esportivos e de consumo em geral (KURDI; KAN; CHANG, 2019; LI et al., 2019; TAN et al., 2019).

Nesse caso, a matriz é o polímero, sendo responsável pela transferência de esforços, dissipação de energia, proteção da superfície da fase dispersa contra corrosão, ligação com a fase dispersa e está em maior quantidade. Assim sendo, a escolha da matriz depende da aplicabilidade do compósito e das propriedades desejadas.

Logo, a fase dispersa é a partícula/fibra que será inserida no polímero, sendo responsável pela resistência ao esforço (componente funcional, material de reforço ou enchimento). Pode ser argila (BISHOP et al., 2014; MOTLATLE; RAY; SCRIBA, 2018), fibra de vidro (FERREIRA et al., 2018; MIOTTO; DIAS, 2015), fibra de carbono (KANTI SEN; KHOO, 2018; PEI et al., 2018), fibras metálicas (JIANZHONG et al., 2017; MAJERSKI; SUROWSKA; BIENIAS, 2018), entre outras.

Os compósitos poliméricos podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos, sendo a principal diferença entre as duas classificações o seu comportamento quando aquecidos. Os termoplásticos podem ser moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura elevada e depois se solidificarem com a redução da temperatura. Já os termorrígidos não apresentam esse comportamento de fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias moleculares (NASCIMENTO, 2009).

### 2.3.1.1 Compósitos poliméricos como adsorventes

Nas últimas décadas, os adsorventes poliméricos surgiram como alternativas potenciais aos adsorventes tradicionais em termos de sua vasta área superficial, química superficial ajustável, perfeita rigidez mecânica e distribuição do tamanho dos poros.

Atualmente, a aplicação de compósitos poliméricos para a remoção de contaminantes em águas residuais tem sido tema de estudo de muitas pesquisas, principalmente do ponto de vista ambiental e da utilização dos recursos, sendo importante desenvolver novos materiais e explorar suas propriedades de adsorção. Dessa forma, estão sendo usados na adsorção de corantes (AHMAD; MIRZA, 2017; JIANG et al., 2018), metais pesados (HABIBA et al., 2017b; ŞİMŞEK; ŞENOL; ULUSOY,

2017), produtos farmacêuticos (DUTRA et al., 2018; ZHANG et al., 2016) e agrotóxicos (EL-SAID et al., 2018).

A adsorção usando adsorventes baseados em polímeros naturais está se tornando uma alternativa promissora para substituir os adsorventes convencionais devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e da sua natureza biodegradável (AHMAD; MIRZA, 2017; CHATTERJEE et al., 2011; GHORAI et al., 2013; MENG et al., 2012; WANG; WANG, 2008; ZHU et al., 2012).

Entre tantos polímeros naturais, a quitosana frequentemente é relatada na literatura para a remoção de poluentes devido as suas excelentes vantagens como adsorvente, sendo investigada por vários pesquisadores para a remoção de corantes e metais pesados dissolvidos em soluções aquosas. O seu uso justifica-se por três vantagens importantes: em primeiro lugar seu baixo custo em relação a outros materiais (segundo biopolímero mais abundante no mundo após a celulose); em segundo lugar, o seu excelente comportamento de quelação (uma das principais aplicações deste polímero baseia-se na sua capacidade de se ligar fortemente aos poluentes, em especial aos íons de metais pesados) e, por fim, pela sua versatilidade: pode ser fabricada na forma de filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, nanopartículas e até mesmo suportada em materiais inertes. Dessa forma, a utilização desse polímero como matriz de compósitos para adsorventes apresenta muitas vantagens em termos de aplicabilidade em uma ampla variedade de configurações de processos (BABEL; KURNIAWAN, 2003; BAYLEY et al., 1999; CHANG; JUANG, 2004; CHIOU; LI, 2003; CRINI; BADOT, 2008; KUMAR; TRIPATHI; SHAHI, 2009; LI et al., 2012; WU; TSENG; JUANG, 2000).

Além da quitosana, outros polímeros naturais também são utilizados para essa finalidade. Ahmad e Mirza (2017) removeram o corante vermelho do Congo, uma tinta aniônica tóxica presente em águas residuais, conhecida por ser um agente cancerígeno, causar efeitos alérgicos e irritações na pele. A técnica que os autores empregaram foi a adsorção utilizando um bionanocompósito de goma xantana (biopolímero) e bentonita. Como resultado, essa composição removeu o corante em meio aquoso devido as propriedades de seus constituintes. A goma xantana é um polímero natural, aniônico, atóxico e biodegradável, constituído por cadeias repetidas de monossacarídeos e oligossacarídeos de celulose, tendo como característica sua estabilidade em uma ampla gama de pH e temperatura. Por fim, os autores obtiveram um excelente resultado, adsorvendo 85% do corante em solução aquosa.

A Tabela 3 aborda alguns exemplos de trabalhos que utilizaram compósitos poliméricos naturais para adsorção de poluentes.

Tabela 3. Compósitos baseados em polímeros naturais para aplicação como adsorventes.

Polímero	Agregados	Poluente	Isoterma	Cinética	Referência
quitosana	argila ativada	ácidos orgânicos: ácido tânico e ácido húmico; corantes: azul de metileno e corante reativo RR222	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(CHANG; JUANG, 2004)
quitosana	caulim	alaranjado de metila	-	-	(ZHU; JIANG; XIAO, 2010)
quitosana	bentonita	tartrazina	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(NGAH; ARIFF; HANAFIAH, 2010)
quitosana	bentonita	verde malaquita	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(SAIME et al., 2010)
quitosana	tungstosfato de zircônio	flúor	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(VISWANATHAN; MEENAKSHI, 2010*)
quitosana	óxido hidratado misto de ferro e alumínio	bromato	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(HAJIZADEH et al., 2010)
quitosana	hidrotalcita	flúor	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(VISWANATHAN; MEENAKSHI, 2010b)
quitosana	alumina	flúor	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(VISWANATHAN; MEENAKSHI, 2010c)
goma xantana	nanossilica	íons Pb <sup>2+</sup>	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(GHORAI et al., 2012)
quitosana	bentonita	Ni (II) e Cd (II)	Langmuir e Freundlich	-	(TIRTOM et al., 2012)
goma xantana	nanossilica	corante vermelho do Congo	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(GHORAI et al., 2013)
quitosana	ferro-hidroxiapatita	azul de metileno e íons Pb (II)	Langmuir	-	(SABER-SAMANDARI et al., 2014)
quitosana	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / magnetita	alaranjado de metila	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(TANHAEI et al., 2015)

Continua.

Continuação: Tabela 3. Compósitos baseados em polímeros naturais para aplicação como adsorventes.

Polímero	Agregados	Poluente	Isoterma	Cinética	Referência
quitosana	PVA, Na-titanato e TiO <sub>2</sub>	corantes: vermelho do Congo e alaranjado de metila	Langmuir-Hinshelwood	pseudo-segunda ordem	(HABIBA et al., 2016)
quitosana	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tetraciclina	Langmuir e Freundlich	-	(ZHANG et al., 2016)
quitosana	hidroxiapatita	corante azo DB15	Freundlich	-	(SHI et al., 2017)
goma xantana	metionina-bentonita	corante vermelho do Congo	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(AHMAD; MIRZA, 2017)
quitosana	PVA e zeólita	alaranjado de metila, vermelho do Congo e cromo (VI)	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(HABIBA et al., 2017a)
quitosana	PVA e zeólita	Cr <sup>6+</sup> , Fe <sup>3+</sup> e Ni <sup>2+</sup>	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(HABIBA et al., 2017b)
quitosana	β-ciclodextrina	alaranjado de metila	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(JIANG et al., 2018)

Fonte: elaborado pela autora (2019).

No entanto, além dos polímeros naturais, os polímeros sintéticos também têm sido reportados na literatura como materiais versáteis e de alto potencial para aplicação como adsorventes. Como exemplo pode-se citar o adsorvente produzido com resíduo lignocelulósico (casca de coco) e poliácridamida para adsorção de íons Pb (II), Hg (II) e Cd (II) a partir de soluções aquosas (ANIRUDHAN et al., 2007). Na Tabela 4 estão descritos alguns trabalhos que utilizaram polímeros sintéticos como matrizes de compósitos para adsorção de contaminantes.

Tabela 4. Compósitos baseados em polímeros sintéticos para aplicação como adsorventes.

Polímero	Agregados	Poluente	Isoterma	Cinética	Referência
poliacrilamida	argila mineral	azul básico 12 (AB-12), azul básico 9 (AB-9) e básico violeta 1 (VB-1)	-	-	(EKICI; IŞIKVER; SARAYDM, 2006)
poliacrilamida	casca de coco	íons Pb (II), Hg (II) e Cd (II)	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(ANIRUDHAN et al., 2007)
poli	sílica	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	-	-	(GAO; GAO; LI, 2010)

Continua.

Continuação: Tabela 4. Compósitos baseados em polímeros naturais para aplicação como adsorventes.

Polímero	Agregados	Poluente	Isotherma	Cinética	Referência
metacrilato	ferrita de cobre-manganês e nanopartículas de alumínio	arsênio	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(MALANA; QURESHI; ASHIQ, 2011)
poliacrilamida	nanopartículas de alumínio	arsênio	Langmuir	-	(ÖNNBY et al., 2012)
polietileno	amidoxima	urânio	-	-	(PARK et al., 2016)
poliacrilamida	ácido carboxílico Calcon	Íon/s U	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(ŞİMŞEK; ŞENOL; ULUSOY, 2017)
polivinilpirrolidona	nanopartículas de magnetita	contaminantes emergentes	Langmuir	pseudo-segunda ordem	(FARD et al., 2017)
polianilina	TiO <sub>2</sub>	Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>	Freundlich	pseudo-segunda ordem	(CHEN et al., 2018a)
poliacrilamida	goethita	arsênio	Langmuir	-	(RAMIREZ-MUÑIZ; PEREZ-RODRIGUEZ; RANGEL-MENDEZ, 2018)
politiofeno	TiO <sub>2</sub>	Zn (II), Pb (II) e Cu (II)	Langmuir	-	(CHEN et al., 2018b)
polianilina	sílica	agrotóxicos	Langmuir e Freundlich	-	(EL-SAID et al., 2018)
polianilina	nanotubos de carbono com paredes duplas	meloxicam	Langmuir-Freundlich	pseudo-segunda ordem	(DUTRA et al., 2018)

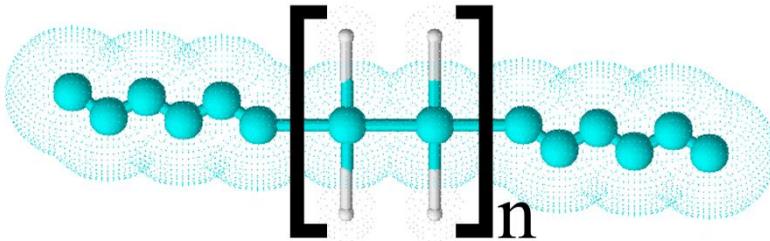
Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 2.4 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero com excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas (KURTZ, 2004). É constituído por uma unidade de repetição de  $[C_2H_4]_n$ , com  $n$  designando o grau de polimerização (Figura 2). Segundo a Organização Internacional de Normas (ISO 11542-1:2001), o PEUAPM é definido como tendo peso molecular de pelo menos 1 milhão de  $g \cdot mol^{-1}$ . Porém, de acordo com a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, 2017), o PEUAPM deve ter um peso molecular superior a 3,1 milhões de  $g \cdot mol^{-1}$ . O PEUAPM é um material semicristalino linear (não

ramificado) com aproximadamente metade de suas cadeias estruturalmente organizadas em lamelas cristalinas e o restante em estado amorfo aleatório (ANSARI; RIES; PRUITT, 2016). Este arranjo microestrutural favorece a aplicação deste polímero na área biomédica como material ortopédico (LU et al., 2018; MACUVELE et al., 2017a; PENG et al., 2019; REN et al., 2019; ZAI; WONG; MAN, 2019). Também é amplamente utilizado em armaduras balísticas e em várias aplicações industriais, como em cordas e linhas de navegação, em redes de pesca comercial, em tecidos para luvas resistentes a cortes, entre outros. Em resumo, as propriedades desse polímero apontam para diversas aplicações e, entre elas, a mais recente é como base de compósitos para adsorção de contaminantes emergentes.

Figura 2. Estrutura molecular do PEUAPM.



Fonte: elaborado pela autora através do software ACD/ChemSketch (2019).

#### 2.4.1 Compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular como adsorventes

Os compósitos de PEUAPM podem ser projetados em uma escala de comprimento micro ou nanométrico, combinando o polímero com micro ou nanopartículas de outros materiais. Atualmente, compósitos à base de PEUAPM para aplicação como adsorventes começaram a ser estudados por muitos pesquisadores devido a sua alta resistência específica e a sua excelente resistência à corrosão e ao impacto (GAO et al., 2016). Na Tabela 5 são apresentados alguns exemplos de compósitos à base de PEUAPM usados para adsorção.

Tabela 5. Compósitos à base de PEUAPM aplicados para a adsorção de contaminantes.

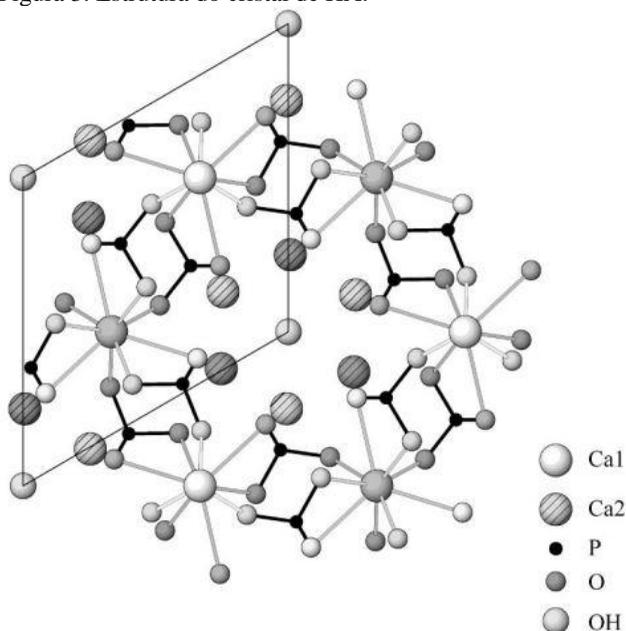
Agregados	Contaminante	Referência
acrilonitrila e ácido acrílico	urânio	(XING et al., 2013)
acrilonitrila e ácido acrílico	urânio	(HU et al., 2015)
metacrilato de glicidila e acrilato de metila	urânio	(GAO et al., 2016)
metacrilato de glicidilo	ouro	(PANG et al., 2016)
acrilonitrila e ácido acrílico	urânio	(LI et al., 2017a)
amidoxima	urânio	(LING et al., 2017)
glicidil metacrilato, trietilenotetramina e cloreto de glicidil trimetil amônio	chromo VI	(GAO et al., 2017)
nanohidroxiapatita e bentonita organofílica	azul de metileno	(FAGUNDES et al., 2019)

Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 2.5 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HA) é um ortofosfato de cálcio que contém água e possui uma fórmula química correspondente a  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , conforme ilustrado na Figura 3. Os elementos constituintes da HA são, principalmente, o cálcio e o fósforo.

Figura 3. Estrutura do cristal de HA.



Fonte: Ivanova et al. (2001).

Os métodos sintéticos para a preparação de HA envolvem hidrólise, precipitação, co-precipitação e o método sol-gel. Além disto, também podem ser extraídos de conchas do mar, ossos de animais, entre outros. Sua excelente biocompatibilidade e osteocondutividade tornaram este material amplamente utilizado na engenharia óssea e tecidual, na liberação de drogas e em aplicações de implantes dentários. Além disso, a HA vem sendo frequentemente aplicada na remoção de contaminantes de águas residuais devido às suas propriedades, como alta eficiência de adsorção para metais pesados, alta estabilidade, baixa solubilidade em água, disponibilidade e baixo custo (NÚÑEZ et al., 2018; SALAH et al., 2014).

Nos últimos anos, o crescimento da nanotecnologia abriu novas perspectivas para a preparação de HA por diferentes métodos. A principal vantagem da nanotecnologia é que a partícula nanoestruturada apresenta maior área superficial, o que pode aumentar a capacidade de adsorção. Além disso, os nanomateriais têm se mostrado excelentes para melhorar a eficácia e eficiência no tratamento da água, aumentando a sensibilidade da detecção de vários contaminantes tóxicos da água (CUI et al., 2014).

Diante disso, a HA vem sendo utilizada como adsorvente de metais pesados, corantes e outros contaminantes. A Tabela 6 mostra alguns trabalhos que utilizam a HA para aplicação como adsorvente. Os trabalhos usam HA pura e em composição com outros materiais, dependendo do contaminante a ser removido. Há estudos também que sintetizam a HA a partir de resíduos naturais (SHEBI; LISA, 2018) e industriais (BENSALAH et al., 2018), reduzindo ainda mais o custo do material e tornando-o mais ecologicamente correto.

Tabela 6. Materiais baseados em hidroxiapatita para aplicação como adsorventes.

Adsorvente	Contaminante	Isoterma	Referência
HA sintética	Cu e Zn	Langmuir	(CORAMI; MIGNARDI; FERRINI, 2007)
nano HA	Fenol	Freundlich	(LIN et al., 2009)
nano HA magnética	Cd <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup>	Langmuir	(FENG et al., 2010)
HA e magnetita	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir e Freundlich	(DONG et al., 2010)
nano HA	Cd <sup>2+</sup>	Langmuir	(MOBASHERPOUR; SALAHI; PAZOUKI, 2011)
nano HA	Cd <sup>2+</sup>		(ELKADY; MAHMOUD; ABDEL-RAHMAN, 2011)
nano HA	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup>	Langmuir	(MOBASHERPOUR; SALAHI; PAZOUKI, 2012)
HA sintética e quitosana	Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup>	Langmuir e Freundlich	(GUPTA; KUSHWAHA; CHATTOPADHYAYA, 2012)
nano HA	Pb e Cd	-	(HE et al., 2013)

Continua.

Continuação: Tabela 6. Compósitos baseados em polímeros naturais para aplicação como adsorventes.

Adsorvente	Contaminante	Isoterma	Referência
HA natural e quitosana	Cu (II)	Langmuir	(BAZARGAN-LARI et al., 2014)
HA e óxido férrico	Cd <sup>2+</sup>	Freundlich	(CUI et al., 2014)
nano HA e quitosana	Cd <sup>2+</sup>	Langmuir e Freundlich	(SALAH et al., 2014)
HA	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir	(YAN et al., 2014)
HA sintética	Corantes têxteis	Freundlich	(LEMLIKCHI et al., 2015)
nano HA	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir	(MOUSA; AMMAR; IBRAHIM, 2016)
nano HA	Sn <sup>2+</sup>	Langmuir	(GHAHREMANI et al., 2017)
HA sintética e quitosana	Pb <sup>2+</sup>	Langmuir	(MOHAMMAD et al., 2017)

Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 2.6 BENTONITA ORGANOFÍLICA

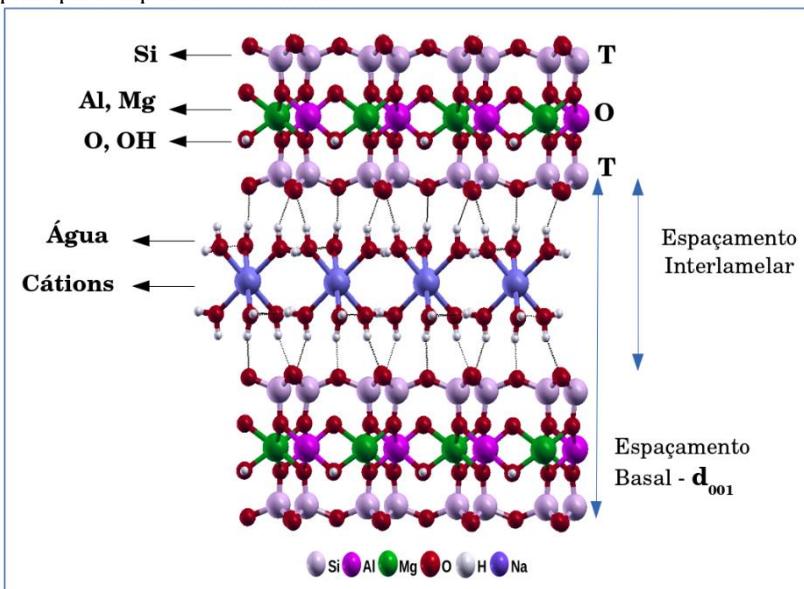
As argilas são um dos materiais inorgânicos naturais mais baratos e abundantes. Elas são definidas como materiais de textura terrosa, com baixa granulometria e constituídas essencialmente por partículas cristalinas micrométricas, conhecidas como argilominerais, sendo estes os responsáveis pelas principais propriedades das argilas, como plasticidade e comportamento hidrofílico. Os argilominerais são geralmente filossilicatos ou silicatos lamelares com morfologia plana por causa do arranjo dos átomos na estrutura (CALLEGARO, 2017).

A bentonita, de modo geral, refere-se a um material de ocorrência natural que é composto predominantemente, pelos argilominerais do grupo das esmectitas, sendo a mais comum a montmorilonita (Figura 4), em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Uma propriedade importante da montmorilonita é a capacidade de intercalação de outros componentes entre suas camadas. Além disso, não é tóxica, possui elevada área superficial, alta porosidade, alta resistência à temperatura e aos solventes (PAIVA, 2009).

A bentonita tem excelente capacidade de adsorção, sendo esta controlada pela natureza composta e pela estrutura dos poros. Porém, no seu estado *in natura* possui aplicações limitadas devido a sua elevada hidrofiliabilidade, dificultando a interação com uma série de materiais altamente apolares. Dessa forma, modificações estruturais têm sido objeto de pesquisa (MACUVELE, 2018). Essas modificações consistem em intercalar moléculas orgânicas entre as camadas estruturais ou adsorvidas na superfície das partículas, fazendo com que ocorra a expansão da bentonita, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou

organofílica, possibilitando, assim, uma gama variada de aplicações (PAIVA, 2009).

Figura 4. Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita, principal componente da bentonita.



Fonte: Fonseca et al. (2017).

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos (MARKARIAN, 2005). A natureza hidrofóbica reduz a energia superficial e faz com que a argila aumente a sua compatibilidade com a matriz polimérica. Além disso, a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Estes funcionam como dispersante e estabilizadores da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica (CALLEGARO, 2017).

Diante disso, a bentonita e seus compósitos estão sendo amplamente aplicados na remoção de zinco (KANTI SEN; KHOO, 2018), cádmio (SCHÜTZ; DOLINSKÁ; MOCKOVČIAKOVÁ, 2013), chumbo (RIJITH et al., 2015), cobre (JIN et al., 2016), cobalto (HASHEMIAN; SAFFARI; RAGABION, 2015), níquel (SANDEEP; SURESHA, 2013), prata (HEFNE et al., 2010), cromo (SARAVANAN;

GOMATHI; SUDHA, 2013), mercúrio (SHAO et al., 2016), índio (CALAGUI et al., 2014), selênio (ORUCOGLU; HACIYAKUPOGLU, 2015), arsênio (SU et al., 2011), tório (CASTANO BETANCOURT et al., 2012), céσιο (YANG; OKADA; NAGATSU, 2016), urânio (XIAO et al., 2013) e aflatoxina B1-AFB1 (NONES et al., 2016).

A bentonita e seus derivados organo-modificados possuem aplicação relevante na remoção de poluentes de várias naturezas. A propriedade adsorptiva destes materiais é atribuída, em parte, pela sua estrutura lamelar e por possuir uma química de superfície facilmente modificável para atender a ligação com diversos compostos orgânicos. Adicionalmente, nos últimos anos tem emergido na literatura a aplicação destes materiais como adsorventes de contaminantes emergentes, o que torna promissor o desenvolvimento de materiais a base de bentonita e seus derivados organo-modificados.

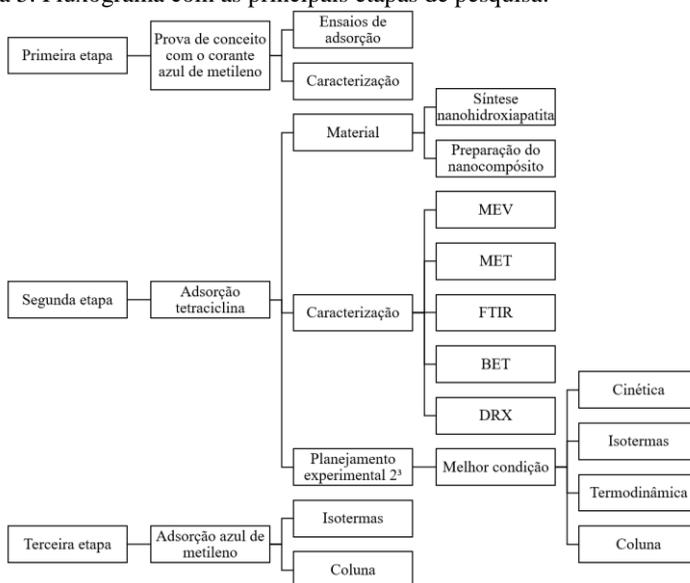
Em suma, a partir do embasamento teórico desta pesquisa, foi constatado que diferentes materiais, de micro a nanocompósitos, podem ser aplicados na remoção de vários contaminantes em meio aquoso por processo adsorptivo. Contudo, a eficiência dos mesmos depende de vários fatores, tais como pH, química de superfície, temperatura, entre outros. O que torna importante desenvolver novos materiais com propriedades melhoradas. De acordo com esta revisão não foram encontrados trabalhos que desenvolveram nanocompósito PEUAPM/HA/BO para aplicação na remoção de contaminantes emergentes. Por isso, o desenvolvimento e avaliação das propriedades adsorptivas deste nanocompósito é o principal diferencial desta pesquisa.



### 3 METODOLOGIA

Este trabalho está organizado em três etapas de pesquisas, de acordo com o fluxograma apresentado sucintamente na Figura 5.

Figura 5. Fluxograma com as principais etapas de pesquisa.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

As etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC e na Divisão de Processamento de Materiais Cerâmicos (CERMAT) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* Statística versão 10 e os gráficos foram elaborados no *software* OriginPro versão 8.5. Os dados usados para construir os diagramas de especiação foram obtidos a partir do *software* Marvin Suite versão 17.28.0 e plotados no OriginPro. As imagens das estruturas químicas foram feitas através do *software* ACD/ChemSketch versão 14.0.1.1040 e o *software* livre ImageJ foi utilizado na determinação dos valores médios do tamanho das partículas e sua distribuição.

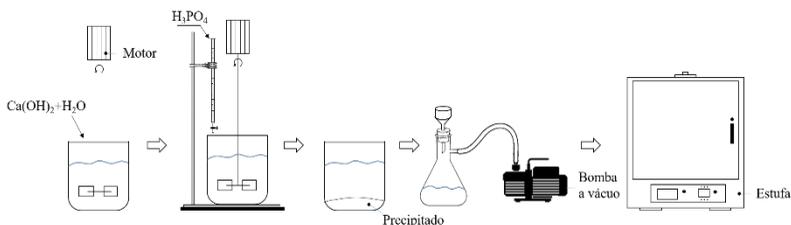
### 3.1 MATERIAL

A bentonita utilizada neste trabalho foi fornecida pela Mina de Boane-Moçambique. A argila foi submetida ao processo de organofilização antes de ser empregada na produção do nanocompósito de interesse através da metodologia aplicada no trabalho de Macuvele et al. (2017). O PEUAPM foi doado pela empresa BRASKEM (polo petroquímico de Camaçari-BA). A tetraciclina (fórmula molecular:  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  e peso molecular:  $444,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) foi obtida da Sigma-Aldrich (Brasil), com pureza  $\geq 98\%$ . As soluções de trabalho foram preparadas usando água ultrapura Milli-Q®.

#### 3.1.1 Síntese da nanohidroxiapatita

Para a obtenção da nanohidroxiapatita (HA), o método de precipitação em meio aquoso foi empregado. Como precursor de cálcio foi utilizado o hidróxido de cálcio –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  95% P.A. (Synth), como precursor de fósforo o ácido fosfórico –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% P.A. (Alphatec) e como regulador de pH o hidróxido de amônio -  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% P.A. (Alphatec). A metodologia de síntese de HA foi adaptada a partir do trabalho de Abidi e Murtaza (2014) e o esquema ilustrativo é apresentado na Figura 6.

Figura 6. Esquema ilustrativo das etapas de síntese da nanohidroxiapatita.

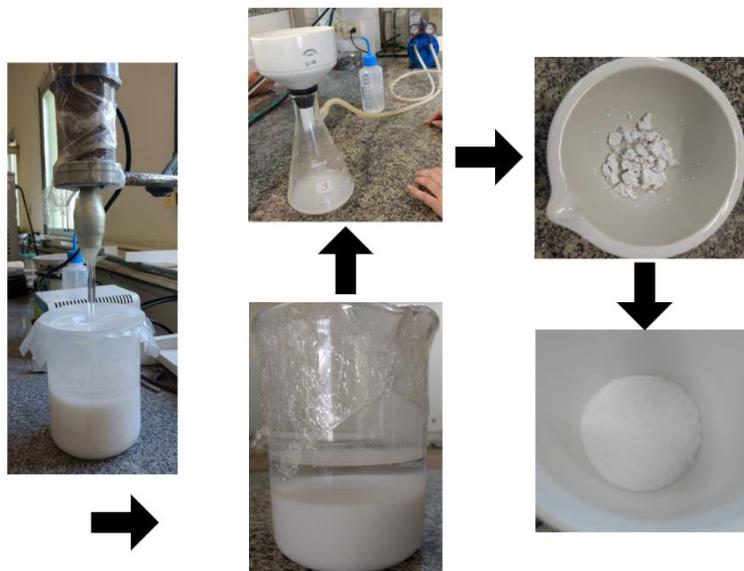


Fonte: elaborado pela autora (2019).

Numa primeira etapa do procedimento, 13,90 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foram adicionados em 500 mL de água deionizada num béquer de 1000 mL fechado. O sistema foi agitado com auxílio de um agitador mecânico (Nova Ética) com rotação de 300 rpm e temperatura de  $25^\circ\text{C}$  por 24 h para formar a suspensão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com excesso de água deionizada. Uma solução de ácido fosfórico (6,39 mL) a 85% p/p foi adicionada a suspensão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com uma taxa de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , estando a solução

em agitação constante. Depois de finalizada a adição do ácido, a solução foi agitada por mais 30 min a temperatura ambiente. Após o término, o pH foi corrigido com a adição de hidróxido de amônio, atingindo-se o valor de pH próximo de 9,4. Vale salientar que durante a introdução da base na solução, o pH foi monitorado por um pHmetro (PHTEK, PHS-3B) e a solução foi agitada por mais 1 h. As soluções resultantes foram deixadas em repouso por 24 h para a estabilização do valor de pH. O produto precipitado foi separado e filtrado com papel de filtro (Macherey-nagel, MN 615) e seco durante 24 h em forno estufa (Servitech) a temperatura de 80 °C. Após a secagem, as amostras foram resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, a massa foi moída usando um almofariz e pistilo de porcelana até tornar-se pó. O pó seco foi calcinado em um forno mufla (Quimis) com taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> até 600 °C, com tempo de residência de 2 h em 600 °C. A Figura 7 apresenta o procedimento descrito da síntese da nanohidroxiapatita.

Figura 7. Esquema ilustrativo do procedimento de síntese da nanohidroxiapatita.

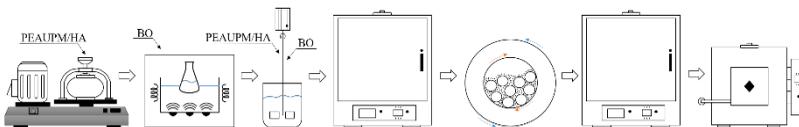


Fonte: elaborado pela autora (2019).

### 3.2 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO PEUAPM/HA/BO

O processamento do nanocompósito foi realizado em 7 etapas, apresentadas na Figura 8: (1) moagem da mistura PEUAPM e HA em moinho periquito; (2) ultrassonificação da BO em etanol; (3) mistura da suspensão de BO com a formulação PEUAPM/HA em agitador mecânico; (4) secagem em forno estufa; (5) moagem úmida em moinho de alta energia da mistura PEUAPM/HA/BO em etanol; (6) secagem em forno estufa para remoção do excesso de etanol e, finalmente, (7) tratamento térmico em forno mufla.

Figura 8. Esquema ilustrativo das etapas de processamento do nanocompósito.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Para a homogeneização do PEUAPM com a HA realizou-se a moagem da mistura em moinho periquito (Servitech) durante 4 h em uma proporção de 80:20 (PEUAPM:HA) baseado no trabalho de Macuvele (2018). A BO em suspensão com álcool etílico absoluto 99,8% P.A. (Neon) foi ultrassonificada em um banho (Unique, USC-1400) durante 5-10 min antes de ser misturada com a formulação PEUAPM/HA. Esta etapa teve como objetivo desagregar e melhorar a distribuição das partículas da BO no solvente. Logo após, adicionou-se a mistura de PEUAPM/HA na suspensão ultrassonificada de BO e, então, agitou-se em agitador mecânico (Nova Ética) por 30 min, seguida de secagem na estufa (Servitech) a 60 °C por 15 h para a remoção do etanol.

Posteriormente, foi usado o moinho de bolas planetário (Retsch, Modelo 100) no laboratório de Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT - UFSC). A moagem/homogeneização úmida (com etanol) foi realizada para três formulações diferentes do nanocompósito (Tabela 7).

Tabela 7. Formulações dos materiais tratados em moinho planetário de alta energia.

Formulação	PEUAPM (%)	HA (%)	BO (%)
1	76	19	5
2	72	18	10
3	68	17	15

Fonte: elaborado pela autora (2019).

Todas as composições da Tabela 8 foram processadas da mesma forma. Para cada procedimento, cerca de 3 g do nanocompósito foram adicionados no jarro ágata (contendo 10 bolas do mesmo material) de cerca de 10 ml e, em seguida, cerca de 5-8 mL de etanol foram adicionadas. O jarro foi colocado no moinho de bolas e este operou com rotação de 400 rpm durante 60 min (Figura 9).

Figura 9. Operação em moinho planetário de alta energia.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

No final da moagem as formulações foram filtradas a vácuo usando bomba de vácuo (Primatec, 131), posteriormente secas em estufa (Servitech) a 60 °C durante 24 h e, então, transformados em pó para a sinterização em mufla.

Nesta última etapa os nanocompósitos foram moldados em molde metálico para o tratamento térmico em forno mufla (Quimis). Neste contexto, várias condições de temperatura e de tempo foram testadas, conforme planejamento experimental realizado. As amostras estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10. Nanocompósitos obtidos de acordo com o planejamento experimental.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

### 3.2.1 Planejamento experimental

Para o processamento dos nanocompósitos, a variação de alguns parâmetros foi analisada a fim de se estabelecer a melhor condição do material para o processo de adsorção. As variáveis de processo estudadas foram: quantidade de BO, tempo e temperatura (na etapa de sinterização). Dessa forma, foi realizado um planejamento experimental completo  $2^3$  com triplicata no ponto central (Tabela 8). A análise estatística dos resultados foi realizada usando o *software* Statistica versão 10.

Tabela 8. Variáveis e níveis do planejamento experimental.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
temperatura (°C)	140	150	160
tempo (min)	90	120	150
BO (%)	5	10	15

Fonte: elaborado pela autora (2019).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais foram caracterizados por aplicação de algumas técnicas. A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Com o objetivo de identificar a presença de grupos funcionais característicos dos materiais análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho tratada com Transformadas de Fourier (FTIR) foi realizada. A área superficial específica e o volume dos poros foram analisados por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por fim, a técnica de Difração de Raios X (DRX) foi aplicada para identificar as fases cristalinas da HA.

### **3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu avaliar a morfologia do PEUAPM e seus nanocompósitos, da nano HA e da BO. Através do MEV também foi possível observar a influência da adição da BO nas características de interface entre HA e PEUAPM.

O pó dos materiais foi disperso sobre uma pastilha adesiva de carbono localizada sobre um suporte de amostra. Em seguida, uma fina camada de ouro foi depositada para evitar o acúmulo de carga elétrica do feixe primário e melhorar o nível de emissão de elétrons secundários. Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

As avaliações das superfícies foram realizadas utilizando micrografias obtidas com ampliações entre 50 e 1000 vezes, com feixe de elétrons com energia entre 5 e 15 keV.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

MET é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica, permitindo a observação direta das características estruturais e morfológicas.

Para realizar as análises, uma pequena quantidade de pó dos materiais foi adicionada em álcool etílico e então colocada em um banho ultrassônico por 20 min. Posteriormente, 1 mL do sobrenadante foi retirado e depositado sob os *grids* para ser analisado no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-1011 TEM do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME-UFSC).

### **3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho em Transformadas de Fourier (FTIR)**

Esta técnica foi utilizada para fornecer informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e grupos funcionais dos materiais do nanocompósito. Os espectros foram coletados no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o espectrofotômetro AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina na Central de Análises do

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA).

### **3.3.4 Método BET (Brunauer, Emmett e Teller)**

O método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o mais utilizado para determinação da área superficial de um material. De modo geral, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica. Assim sendo, a técnica de adsorção e dessorção do gás nitrogênio ( $N_2$ ) foi usada para determinar a área superficial por unidade de massa, o volume de poros e o tamanho médio de poros. Os espectros foram obtidos em um analisador da marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1 na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Antes da realização das medidas, a amostra foi aquecida a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h para remover a umidade e outros materiais existentes nas áreas superficiais e nos poros.

O conhecimento dessas propriedades possui grande importância prática, uma vez que influenciam diretamente na capacidade de adsorção do material.

### **3.3.5 Difração de Raios X (DRX)**

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada para o estudo das fases cristalinas existentes nos materiais. No geral, foi aplicada para identificar as fases da nanohidroxiapatita sintetizada.

A análise foi realizada com a amostra na forma de pó, no equipamento da marca PanAnalytical, modelo X'Pert PRO Multi Purpose, com diferença de potencial de 40 kV, corrente elétrica de 30 mA, faixa de ângulos de  $0 < 2\theta < 100$  e lâmpada de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154178\text{ nm}$ ).

## **3.4 ADSORÇÃO**

### **3.4.1 Estudos iniciais de adsorção**

A capacidade de adsorção do novo adsorvente PEAUPM/HA/BO foi primeiramente avaliada para a remoção do corante azul de metileno (AM) do meio aquoso. O AM é um corante orgânico-catiônico com diversas aplicações, possui fórmula  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  e massa molecular  $319,86\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Vetec).

Para o ensaio de adsorção uma solução padrão de AM ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foi preparada (NARVEKAR; FERNANDES; TILVE, 2018), na qual adicionou-se o adsorvente (em forma de barra) e manteve-se em contato durante 20 h. Neste ensaio preliminar o processo de adsorção foi realizado sem agitação devido ao formato retangular do adsorvente. Após esse período, as amostras líquidas foram analisadas no Espectrofotômetro (Molecular Devices, USA) na região UV/visível em um comprimento de onda padrão de 665 nm.

Depois desse estudo, a adsorção empregando cada material individual constituinte do nanocompósito foi investigada a fim de se avaliar e justificar a utilização de cada material do adsorvente proposto. A partir desses ensaios, o adsorvente foi moído e utilizado na forma granular, com agitação durante todo o processo, a fim de aumentar a área superficial e diminuir a resistência à transferência de massa.

Sendo assim, além da adsorção individual dos materiais (nanohidroxiapatita, bentonita organofílica e PEUAPM) também foi avaliada a adsorção de duas formulações de nanocompósitos PEUAPM/HA (80:20) e PEUAPM/HA/BO (72:18:10) com o objetivo de comparar os resultados e justificar a aplicação do nanocompósito.

Para os ensaios de adsorção uma curva de calibração foi construída e uma solução padrão de azul de metileno (AM) foi preparada. Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados usando 10 mL de solução de AM ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em frascos Erlenmeyer (100 mL) aos quais foram adicionados 10 mg do nanocompósito PEUAPM/HA/OB (em pó), mantendo-se a agitação a 300 rpm em agitador magnético (Dist) durante 20 h, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em pH neutro. Após esse período, as amostras foram centrifugadas (Centribio) a 1000 rpm por 30 min e o sobrenadante foi retirado para posterior análise no espectrofotômetro.

A concentração inicial e final de AM foi obtida por medidas de absorbância a 665 nm na região UV/visível usando o espectrofotômetro (Molecular Devices, USA) e a partir da lei de Lambert-Beer (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009). A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio,  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), foi calculada de acordo com a Equação (15).

$$q = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (15)$$

onde  $q$  é a quantidade de AM adsorvida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_o$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) representam, respectivamente, a concentração inicial e de equilíbrio do AM. A massa do adsorvente é representada por  $m$  (g) e o volume da solução de AM por  $V$  (L).

### 3.4.2 Adsorção de tetraciclina

De acordo com os resultados obtidos na etapa anterior, foi dado prosseguimento ao trabalho, usando como adsorvato a tetraciclina (TC). Inicialmente, os estudos de adsorção foram realizados conforme planejamento experimental detalhado no item 3.2 deste documento.

Nessa etapa, foram seguidos os procedimentos anteriores com ligeiras modificações, a saber: aumento da quantidade de adsorvente e do tempo de processo. Para os ensaios de adsorção foi construída uma curva de calibração e uma solução padrão de tetraciclina (TC) foi preparada. Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados usando 10 mL de solução de TC ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (CHEN et al., 2016; POURETEDAL; SADEGH, 2014) em frascos Erlenmeyer (250 mL), aos quais foram adicionados 15 mg do nanocompósito PEUAPM/HA/OB (em pó) e agitados continuamente em um banho dubnoff (VHTEX) com movimento recíproco no sentido horizontal em banho-maria por 24 h a 25 °C em pH neutro.

De acordo com Yu, Ma e Han (2014), o pH pode afetar o estado de protonação da molécula de TC. A máxima adsorção ocorreu na faixa entre pH 3,3 a 8,0. Dessa forma, a capacidade de adsorção da TC diminui quando o pH for menor que 3,3 ou maior que 8, no qual a TC possui cargas positivas ou negativas, respectivamente. Além disso, segundo Parolo et al. (2008), em pH ácido a TC tem cargas predominantemente positivas, sendo melhor adsorvida por materiais contendo argila montmorilonita devido a atração eletrostática e a facilidade que esta tem de trocar os cátions presentes no espaço interlamelar. No entanto, efluentes contendo esse fármaco geralmente estão na faixa de pH neutro (LARSSON; DE PEDRO; PAXEUS, 2007). Dessa forma, a fim de evitar um processo de acidificação do efluente e depois uma etapa de neutralização para posterior descarte, nos ensaios manteve-se o pH em 7.

Após esse período, as amostras foram centrifugadas (Centribio) a 1000 rpm por 30 min e o sobrenadante foi retirado usando filtro de seringa (Figura 11) para posterior análise no espectrofotômetro (Molecular Devices, USA) na região UV/visível em um comprimento de onda padrão de 357 nm.

Figura 11. Filtro de seringa utilizado para retenção do adsorvente.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Posteriormente, os estudos de adsorção foram realizados para todas as condições do planejamento experimental (11 ensaios). A fim de se investigar a melhor condição de formulação do nanocompósito para adsorção. Com base nos resultados estatísticos, foi avaliada a cinética, as isotermas, a termodinâmica e a coluna de adsorção usando o melhor resultado do delineamento experimental.

#### 3.4.2.1 Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, a concentração final de TC foi determinada de tempos em tempos até a obtenção do equilíbrio (0, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 1200 e 2440 min), com concentração inicial de contaminante de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 7. O objetivo foi estudar a relação entre a capacidade de adsorção e o tempo no processo.

Os modelos de ajuste aplicados foram o de pseudo-primeira ordem - PPO e o de pseudo-segunda ordem - PSO que foram obtidos através de uma análise de regressão não linear dos dados experimentais utilizando o *software* Origin 8.5<sup>®</sup>.

#### 3.4.2.2 Isotermas de adsorção

Para determinar-se o modelo de adsorção, soluções com concentrações iniciais variáveis de TC ( $4\text{-}20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em pH 7, foram

continuamente agitadas durante 24 h a 35 °C, 45 °C e 55 °C e as concentrações finais foram determinadas após a adsorção. Os dados das isotermas de adsorção foram aplicados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin & Pyzhev e Dubinin-Radushkevich.

#### 3.4.2.3 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos avaliados na adsorção de TC foram a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ). Todos estes parâmetros foram estimados a partir dos dados de equilíbrio das isotermas. Para tanto, as medidas foram efetuadas em três temperaturas distintas (35 °C, 45 °C e 55 °C).

#### 3.4.2.4 Coluna de adsorção

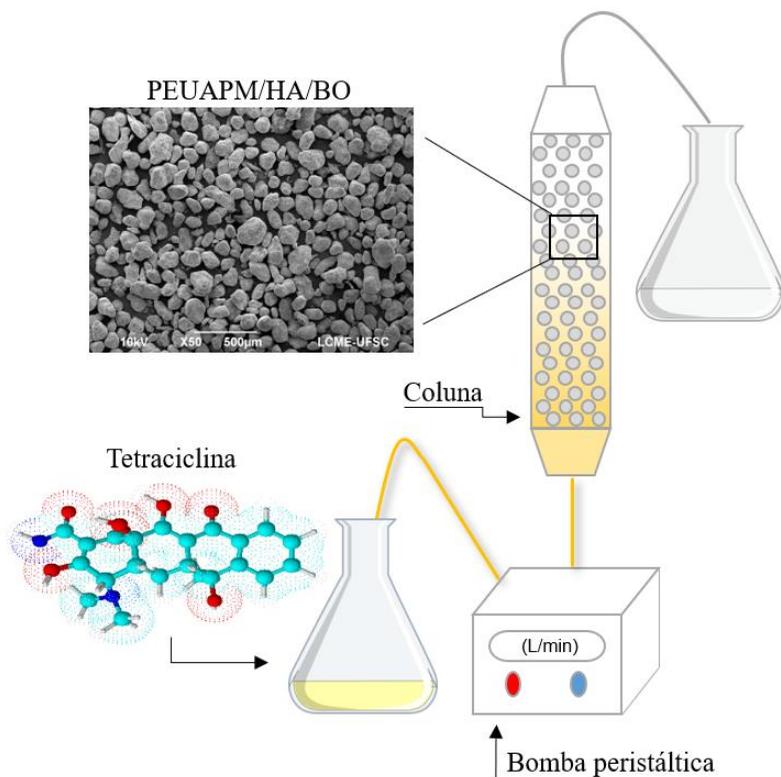
Os estudos em coluna de leito fixo foram realizados em coluna de vidro com um diâmetro interno e comprimento de 4 cm e 12 cm, respectivamente. Uma placa circular porosa de 3 mm de espessura foi colocada na base da coluna e no topo foi inserida uma tela metálica a fim de bloquear a passagem do adsorvente. A coluna foi empacotada com o nanocompósito PEUAPM/HA/BO em formato de pequenos quadrados com espessura aproximada de 3 mm (Figura 12). Uma solução de TC (20 mg·L<sup>-1</sup>) foi passada através da coluna utilizando uma bomba peristáltica (modelo: LAP-101-3, marca: TECNOPON) num modo de fluxo ascendente com vazão controlada de 0,0588 mL·s<sup>-1</sup>, em pH 7. As amostras de efluente foram coletadas em intervalos específicos e a concentração de TC foi determinada utilizando espectrofotômetro na região visível a um comprimento de onda de 357 nm. A Figura 13 mostra um desenho esquemático do sistema.

Figura 12. Nanoadsorvente em pequenos fragmentos usado na coluna de adsorção.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Figura 13. Desenho esquemático do sistema de leito fixo.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Os dados experimentais obtidos na coluna de leito fixo foram ajustados utilizando-se os modelos de Thomas, Yan e Clark (com o valor de  $n$  obtido do modelo de Freundlich).

#### 3.4.2.5 Mecanismos envolvidos na interação entre o contaminante orgânico e o adsorvente

Um desafio importante nos processos de adsorção é determinar como o adsorvente interage com o adsorvato em nível molecular, sendo que um melhor entendimento das interações das moléculas orgânicas com os adsorventes pode favorecer uma seleção mais criteriosa e adequada dos materiais a serem aplicados nos sistemas de tratamento de água para maior remoção de contaminantes emergentes, como os fármacos.

Portanto, neste trabalho o possível mecanismo foi determinado a partir dos diagramas de especiação da TC e dos dados experimentais. Importa referenciar, que os diagramas de especiação fornecem informações relativas ao estado da TC em função do pH. Neste sentido, em pH experimental é possível ver que microespécies de TC estão presentes e com base nas características do adsorvente pode-se prever como essas espécies da TC interagem com o adsorvente durante o processo adsorptivo. Os diagramas de especiação foram construídos a partir do *software* Marvin Suite versão 17.28.0.

### **3.4.3 Adsorção do corante azul de metileno**

Inicialmente, os testes realizados com o corante AM tiveram como objetivo verificar a capacidade de adsorção e a viabilidade do novo adsorvente. Entretanto, nesta última etapa experimental foram realizados os estudos de isotermas de adsorção e do processo contínuo em coluna usando como adsorvato o AM para fins comparativos com a TC. Vale ressaltar que foi usada a melhor condição do planejamento experimental realizado com a TC a fim de verificar se o adsorvente teria resultado similar com outros contaminantes.

#### **3.4.3.1 Isotermas de adsorção**

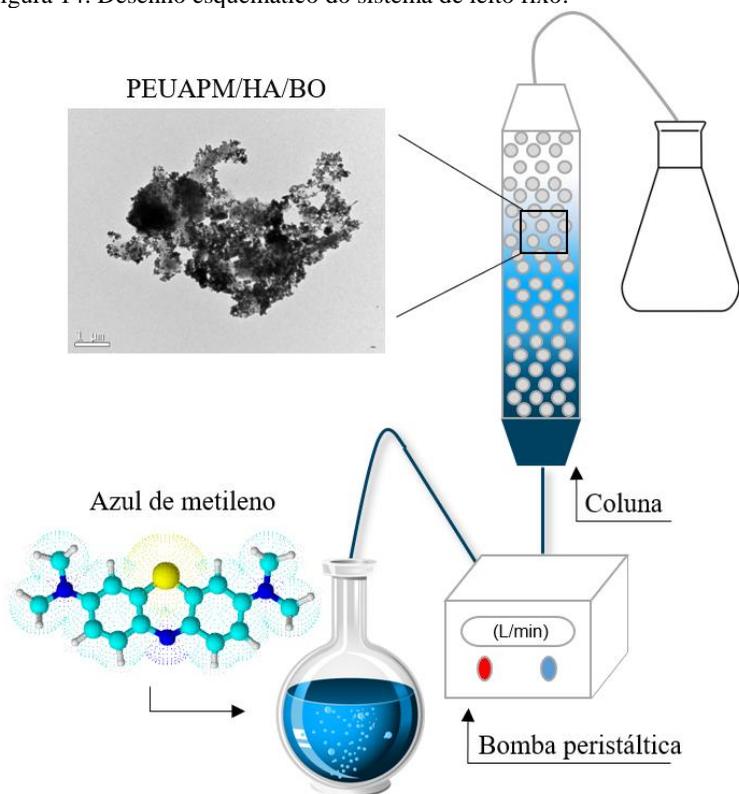
A metodologia aplicada foi semelhante àquela usada no estudo com a TC (item 3.5.2.2). Nesse caso, foram realizados os experimentos em duas temperaturas, 25 °C e 35 °C. Entretanto, foi observado que para a temperatura de 35 °C a remoção do corante foi de 100% para algumas concentrações. Desse modo, não foi realizada a isoterma para a temperatura de 45 °C. Além disso, o volume de solução (20 mL) e a quantidade de adsorvente (30 mg) foram duplicados visando uma melhor homogeneização da mistura no banho com agitação.

#### **3.4.3.2 Ensaio em coluna de adsorção de leito fixo**

O estudo do processo contínuo de adsorção foi executado exatamente como descrito no item 3.5.2.4. O ensaio realizado buscou compreender o comportamento do adsorvente, de uma maneira mais prática, como em um processo real.

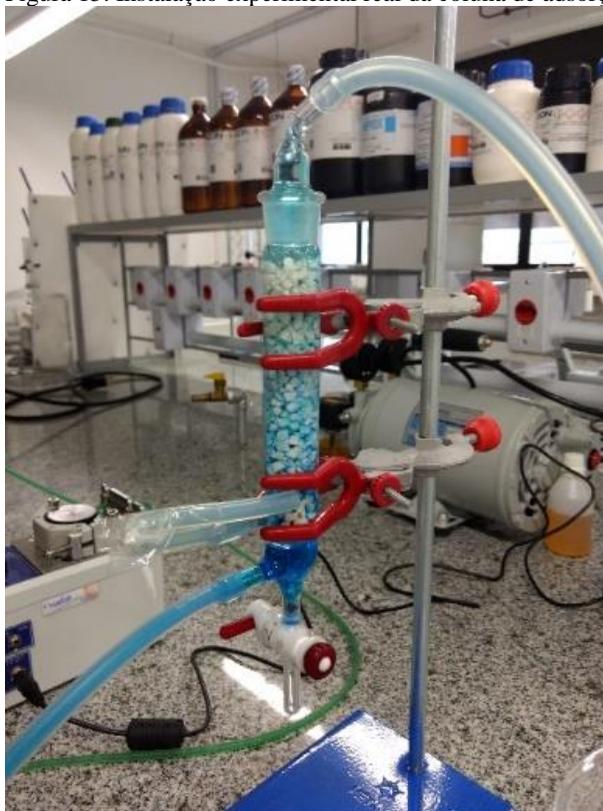
A Figura 14 mostra um desenho esquemático do sistema, enquanto que a Figura 15 mostra o sistema real.

Figura 14. Desenho esquemático do sistema de leito fixo.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Figura 15. Instalação experimental real da coluna de adsorção.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

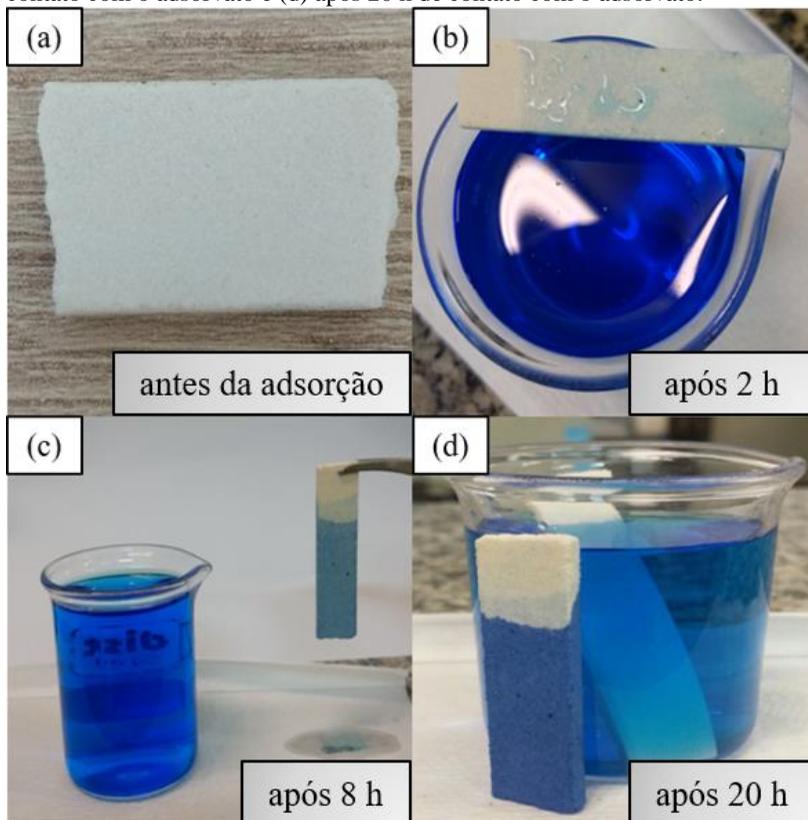


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TESTES PRELIMINARES

Os resultados do ensaio inicial de adsorção com o nanocompósito PEUAPM/HA/BO estão resumidos na Figura 16, onde são apresentadas algumas etapas do processo de remoção do corante, (a) nanocompósito antes da adsorção, (b) após 2 h, (c) após 8 h e (d) após 20 h.

Figura 16. Etapas do processo de adsorção: (a) nanocompósito de PEUAPM/HA/BO; (b) após 2 h de contato com o adsorvato; (c) após 8 h de contato com o adsorvato e (d) após 20 h de contato com o adsorvato.

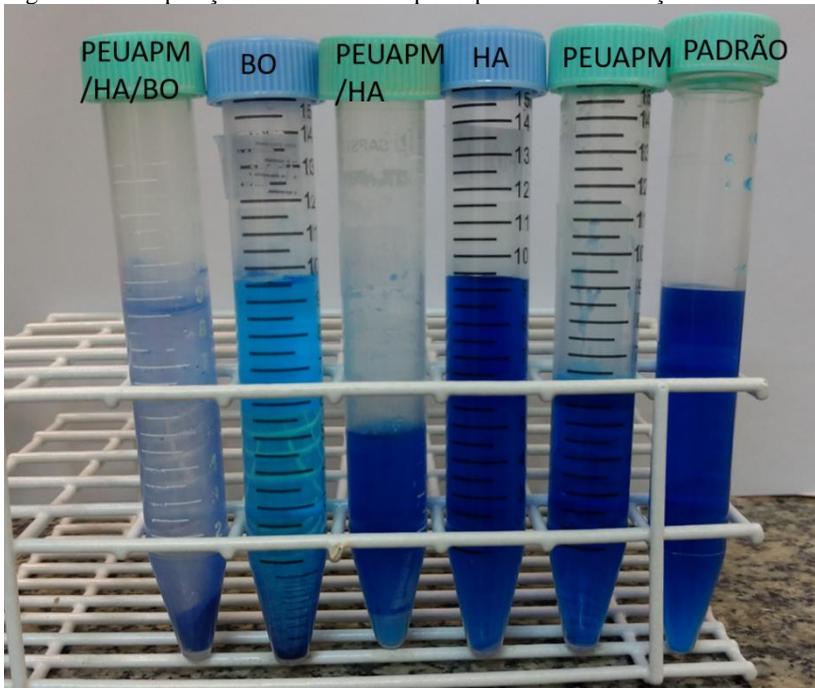


Fonte: elaborado pela autora (2019).

A partir do exposto pode-se concluir que o material possui capacidade adsorviva, podendo, assim, ser usado na remoção de contaminantes em meio aquoso. No entanto, foi necessário estudar a adsorção individual de cada material que compõe o nanocompósito a fim de compreender o papel de cada um no processo de adsorção e na estrutura do nanocompósito.

Na Figura 17 estão as amostras depois do processo de adsorção. A amostra “padrão” é uma alíquota da solução de AM ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) que foi usada com o objetivo de comparar visualmente a quantidade de corante adsorvida com os materiais testados. Convém salientar que nestes testes comparativos o adsorvente foi usado na forma granular (pó) e não mais o adsorvente em forma de barra.

Figura 17. Comparação entre amostras após o processo de adsorção.

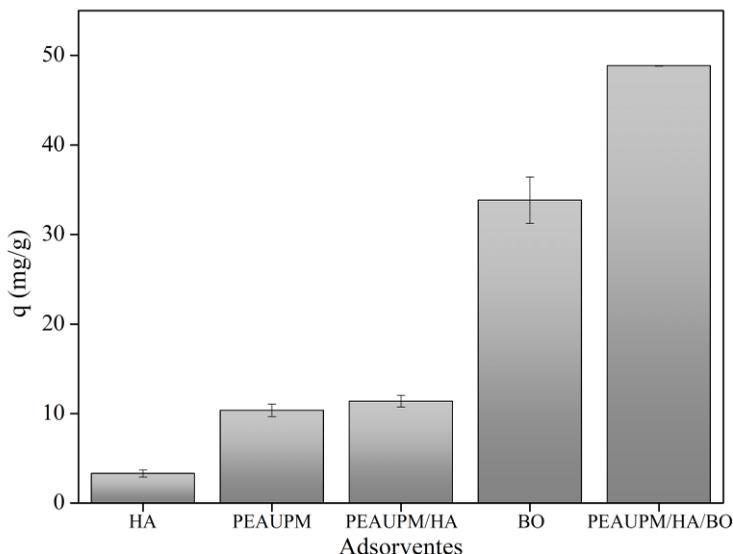


Fonte: elaborado pela autora (2019).

Os resultados destes ensaios também foram analisados quantitativamente e estão ilustrados na Figura 18. De acordo com os resultados obtidos, pode-se constatar que o nanocompósito

PEUAPM/HA/BO possui maior potencial de adsorção se comparado aos materiais individuais.

Figura 18. Adsorção de AM por HA, PEUAPM, BO, PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO com concentração inicial de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



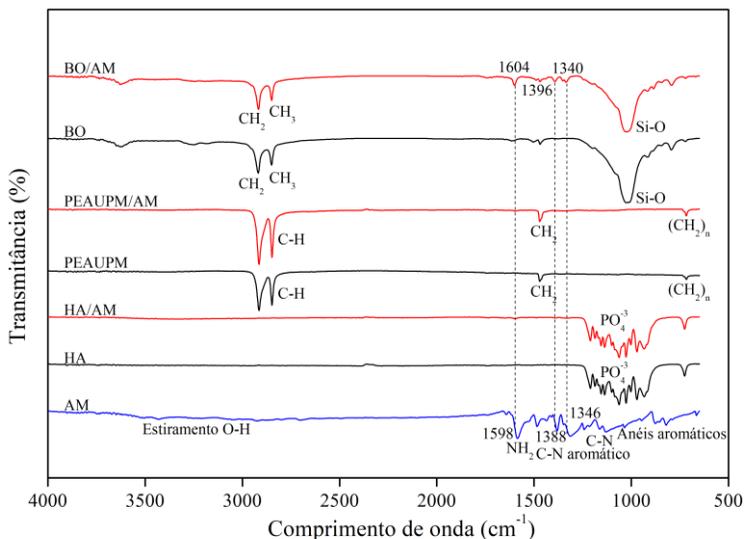
Fonte: elaborado pela autora (2019).

Com base nas análises individuais dos materiais, nota-se que todos adsorveram o AM, porém em quantidades diferentes. Nos ensaios individuais, a HA foi o material que removeu em menor quantidade o corante. Este resultado reforça os resultados obtidos pela caracterização, pois, apesar de ter ocorrido uma pequena remoção de corante pela HA, não foi possível detectar no FTIR as bandas características do AM ( $\text{NH}_3$  e C-N) conforme Figura 19. Ainda analisando-se a Figura 18 observa-se que o material que mais removeu o corante foi a BO, resultado esperado devido a algumas propriedades do material, como, pequeno tamanho da partícula, alta porosidade, grande área de superfície e também devido ao processo de organofilização, que melhora a capacidade de adsorção da bentonita. Resultados similares também foram obtidos por Kausar et al. (2018) e Nones et al. (2016) pela modificação da bentonita pelo processo de organofilização.

A adsorção usando o nanocompósito de PEUAPM/HA teve uma baixa remoção do AM. Esse resultado pode estar relacionado com a fraca interação das fases evidenciada pela fraca dispersão de HA (Figura 22a). Entretanto, o nanocompósito PEUAPM/HA/BO removeu cerca de 100% do AM, mesmo havendo menor quantidade de BO, sugerindo, desta forma, que existe um efeito sinérgico entre os materiais que resulta numa melhora na adsorção. Esta constatação está de acordo com os resultados do MEV que mostram uma melhoria na distribuição das partículas de HA com a adição da BO.

Todos os materiais foram analisados por FTIR antes e depois da adsorção para verificar a presença dos grupos funcionais típicos de cada material e também identificar a presença dos grupos específicos do azul de metileno após a adsorção (Figura 19). Referente ao espectro da HA, todas as bandas características do material foram identificadas. Contudo, após o ensaio da adsorção, não foi possível identificar as bandas do AM no espectro. Comportamento similar foi observado com o PEUAPM, onde não foram identificadas as bandas de AM após a adsorção. No entanto, o espectro da BO após adsorção apresentou as bandas de AM mais intensas, no comprimento de onda de  $1598\text{ cm}^{-1}$  o grupo funcional  $\text{NH}_2$ ,  $1388\text{ cm}^{-1}$  a banda de C-N aromático e  $1346\text{ cm}^{-1}$  a banda de C-N.

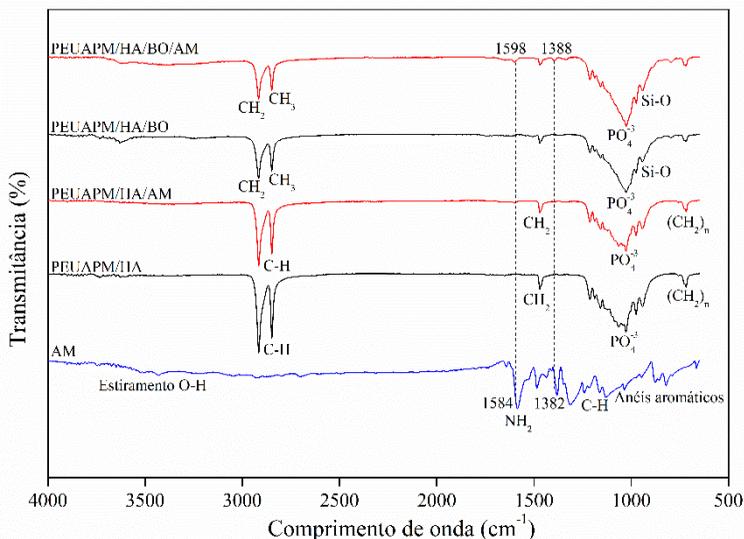
Figura 19. Espectro de infravermelho do corante AM, dos compostos individuais antes da adsorção (HA, PEUAPM e BO) e após adsorção (HA/AM, PEUAPM/AM e BO/AM).



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Para o nanocompósito de PEUAPM/HA, as bandas típicas do material foram identificadas, contudo após a adsorção as bandas AM foram muito fracas. Por fim, no espectro do nanocompósito PEUAPM/HA/BO foram observadas as bandas do AM após a adsorção (Figura 20).

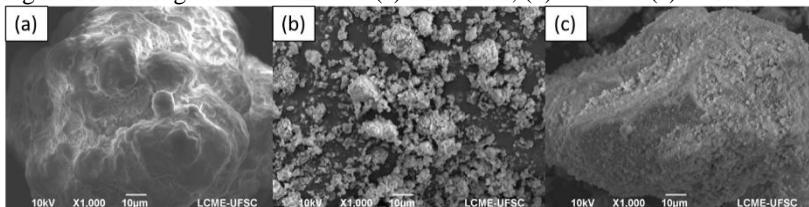
Figura 20. Espectro de infravermelho do corante AM, dos nanocompósitos antes da adsorção (PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO) e após adsorção (PEUAPM/HA/AM e PEUAPM/HA/BO/AM).



Fonte: elaborado pela autora (2019).

As micrografias obtidas dos materiais PEUAPM, BO e HA são apresentadas na Figura 21 (a-c), respectivamente. A micrografia do PEUAPM (Figura 21a) apresentou uma morfologia regular e homogênea e foi possível constatar que a partícula do polímero tem forma semelhante a uma esfera, sendo que as regiões amorfas ficaram em tons de cinza e as lamelas apareceram como linhas brancas, resultado também observado por Kurtz (2004). Na micrografia da BO (Figura 21b) observa-se uma distribuição heterogênea dos tamanhos das partículas, com grãos de diferentes tamanhos e formatos irregulares, o que implica em partículas pequenas que exibem alto grau de aglomeração. Na micrografia da HA (Figura 21c) observa-se uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas com aspecto rugoso, resultados similares também foram observados por Abo-Almaged e Gaber (2017) e Shebi e Lisa (2018).

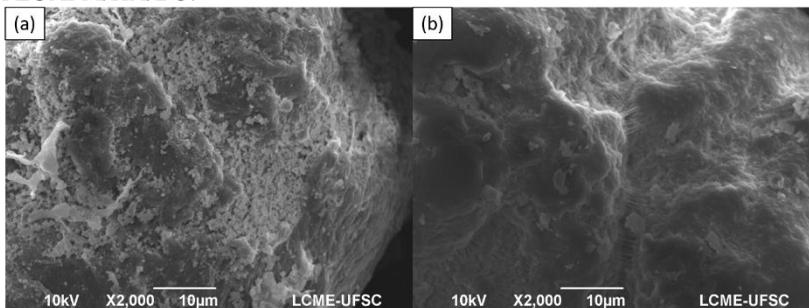
Figura 21. Micrografias de MEV do (a) PEUAPM, (b) da BO e (c) da HA.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

As micrografias obtidas dos nanocompósitos PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO são apresentadas nas Figuras 22a e 22b, respectivamente. Na Figura 22a observa-se que a superfície se torna mais áspera com a incorporação das nanopartículas de hidroxiapatita no PEUAPM, apresentando uma morfologia irregular com regiões não homogêneas, sugerindo, desta forma, uma fraca adesão das duas fases como resultado da fraca interação entre elas. Sendo que, no trabalho de Navarro et al. (2012) foi identificado comportamento semelhante. Provavelmente, este fato deve-se a diferença de polaridade, visto que o PEUAPM é apolar e a HA ligeiramente polar, resultando, deste modo, na fraca adesão entre as fases, também relatado por Morales-Nieto et al. (2013). Assim, provavelmente as dificuldades de interação entre os materiais resultaram em uma baixa remoção do corante. Na Figura 22b nota-se uma morfologia mais homogênea, evidenciando, desta forma, que a adição da BO melhora a interação das fases.

Figura 22. Micrografias de MEV dos nanocompósitos (a) PEUAPM/HA e (b) PEUAPM/HA/BO.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os dados obtidos com os ensaios preliminares de adsorção e com a pré-caracterização dos materiais permitiram a construção da sequência do trabalho, iniciando-se com um planejamento experimental para otimizar a síntese do nanoadsorvente e sua capacidade de adsorção.

A matriz experimental do planejamento empregado e os resultados em adsorção são apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que neste planejamento a condição que obteve a maior adsorção em 24 h foi o ensaio 5 (4,54 mg·g<sup>-1</sup>). As condições adotadas neste ensaio foram temperatura de 140 °C, tempo de 90 min e 15% de BO. Salienta-se que a partir desta etapa do estudo o adsorvato usado foi a tetraciclina.

Tabela 9. Condições e resultados do planejamento experimental para a preparação do nanocompósito.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	BO (%)	q (mg·g <sup>-1</sup> )
1	140 (-)	90 (-)	5 (-)	3,75
2	160 (+)	90 (-)	5 (-)	3,52
3	140 (-)	150 (+)	5 (-)	4,12
4	160 (+)	150 (+)	5 (-)	2,20
5	140 (-)	90 (-)	15 (+)	4,54
6	160 (+)	90 (-)	15 (+)	3,31
7	140 (-)	150 (+)	15 (+)	3,62
8	160 (+)	150 (+)	15 (+)	2,89
9	150 (0)	120 (0)	10 (0)	4,16
10	150 (0)	120 (0)	10 (0)	4,46
11	150 (0)	120 (0)	10 (0)	4,18

Fonte: elaborado pela autora (2019).

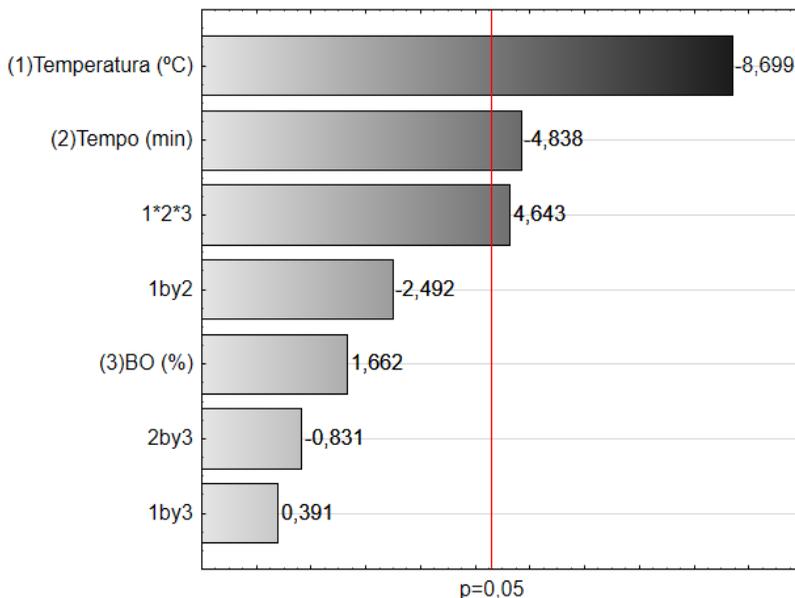
O rendimento mais baixo foi encontrado no experimento 4: temperatura de 160 °C com tempo de 150 min e com 5% de BO. Neste caso, apenas 2,20 mg·g<sup>-1</sup> da tetraciclina foi adsorvida em 24 h de contato, resultando em uma baixa remoção do fármaco no meio. Acredita-se que a alta temperatura, aliada a um tempo maior de tratamento térmico, tenha ocasionado mudanças na estrutura do material, prejudicando sua capacidade adsorvativa, conforme observado pela análise de BET.

A Figura 23 mostra o gráfico de Pareto para o planejamento experimental. Pode-se observar que as variáveis temperatura e tempo mostraram um efeito significativo ( $p < 0,05$ ) na remoção da tetraciclina e a interação entre as três variáveis também foi significativa.

A variável temperatura foi a que apresentou a maior interferência (negativa) na preparação do nanocompósito para aplicação como adsorvente. Portanto, de acordo com os resultados obtidos no planejamento, uma redução na temperatura levará a um aumento no porcentual de remoção do fármaco. Este resultado pode ser explicado

pelas transições térmicas dos materiais poliméricos, sendo que a temperatura pode afetar a cristalinidade e o grau de consolidação do PEUAPM, resultado também observado por Macuvele et al. (2017b).

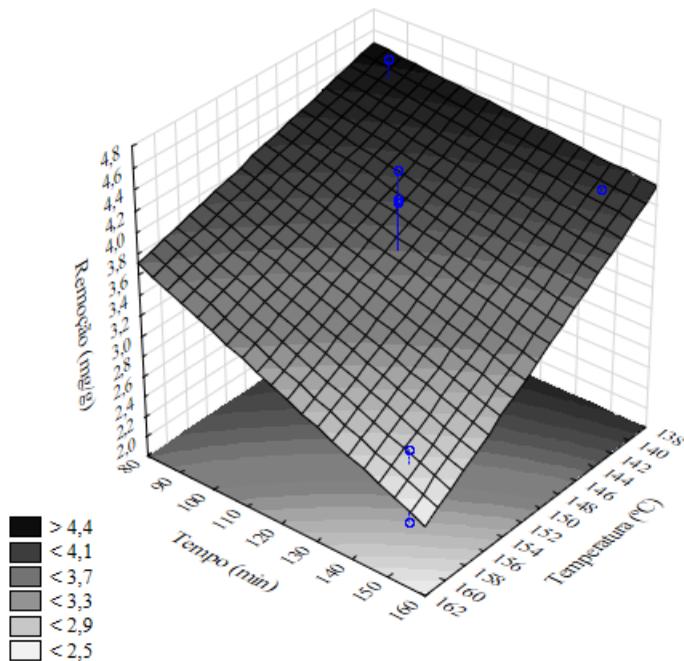
Figura 23. Gráfico de Pareto do planejamento experimental.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

O gráfico de superfície de resposta 3D (Figura 24) foi usado para examinar as interações simultâneas de dois fatores em  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), enquanto o outro fator foi mantido na condição ótima (15 %). Neste caso, a interação entre a temperatura e o tempo na mufla foi investigada pois foram as variáveis significativas no processo. Observando-se o resultado concluiu-se que uma redução nestes parâmetros causa um aumento na adsorção do fármaco. Esta tendência decrescente pode ser devido as alterações microestruturais que a temperatura pode ocasionar no nanocompósito, aproximando-se do ponto de fusão do material. Nos estudos de Gomes (2015) e Silva (2014) resultados análogos foram obtidos.

Figura 24. Superfície de resposta para as variáveis tempo (min) e temperatura (°C).



Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Nanohidroxiapatita

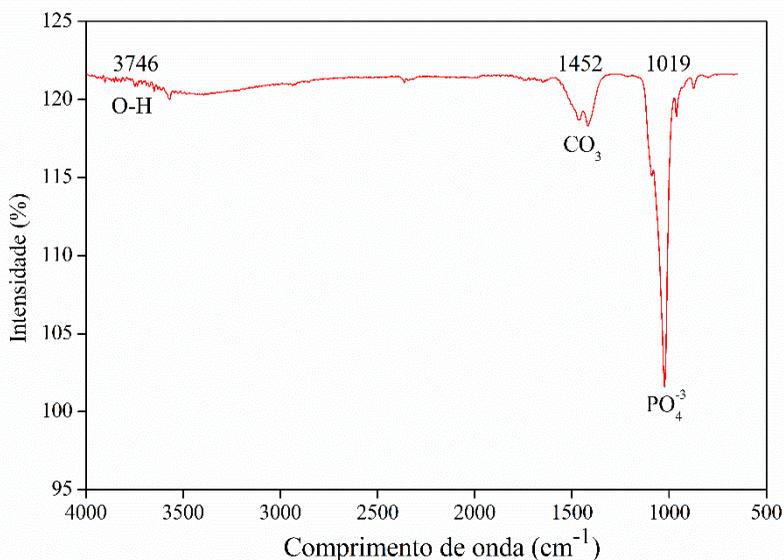
O pó da nanohidroxiapatita sintetizada pelo método de precipitação química em fase aquosa foi analisado pelas técnicas de MET, FTIR e DRX.

#### 4.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX)

A fase de hidroxiapatita foi confirmada por análise de DRX e FTIR. Os padrões de FTIR apresentados na Figura 25 confirmam a formação de HA. Os espectros exibem um grupo OH na região de  $3746\text{ cm}^{-1}$  e o grupo  $(\text{PO}_4)^{3-}$  na região de  $1019\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda fraca de  $\text{CO}_3$

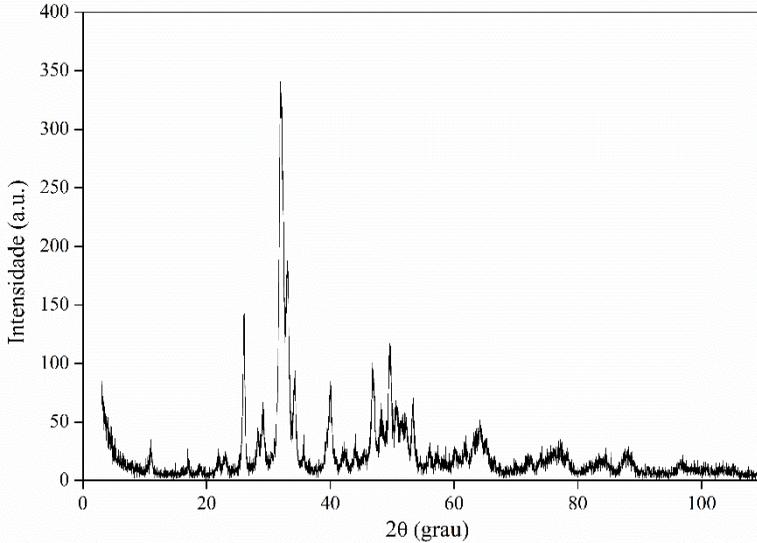
foi detectada na região em torno de  $1452\text{ cm}^{-1}$ . Desta análise, a formação de HA foi confirmada e os picos foram bastante acentuados. Resultados semelhantes foram encontrados para a síntese de nanohidroxiapatita nos trabalhos de Abidi e Murtaza (2014), Bensalah et al. (2018) e Núñez et al. (2018). A Figura 26 mostra o padrão de DRX da HA. Estes resultados indicam que o pó de HA preparado é uma mistura de fases cristalinas, bem como de amorfas. Ayinde et al. (2018) e Shebi e Lisa (2018) também constataram esse comportamento na síntese da HA. Dois picos com grande intensidade estão localizados em  $2\theta = 25,82^\circ$  (002) e  $2\theta = 31,50^\circ$  (211), típicos dos grupos funcionais  $\text{CO}_3$  e  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , respectivamente. A identificação das fases da amostra sintetizada foi realizada utilizando a base de dados de padrões da Powder Diffraction Standards (JCPDS), nomeadamente 9-432 para  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Figura 25. Espectro de FTIR da HA sintetizada.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Figura 26. Difratorama da HA sintetizada com diferentes ampliações.

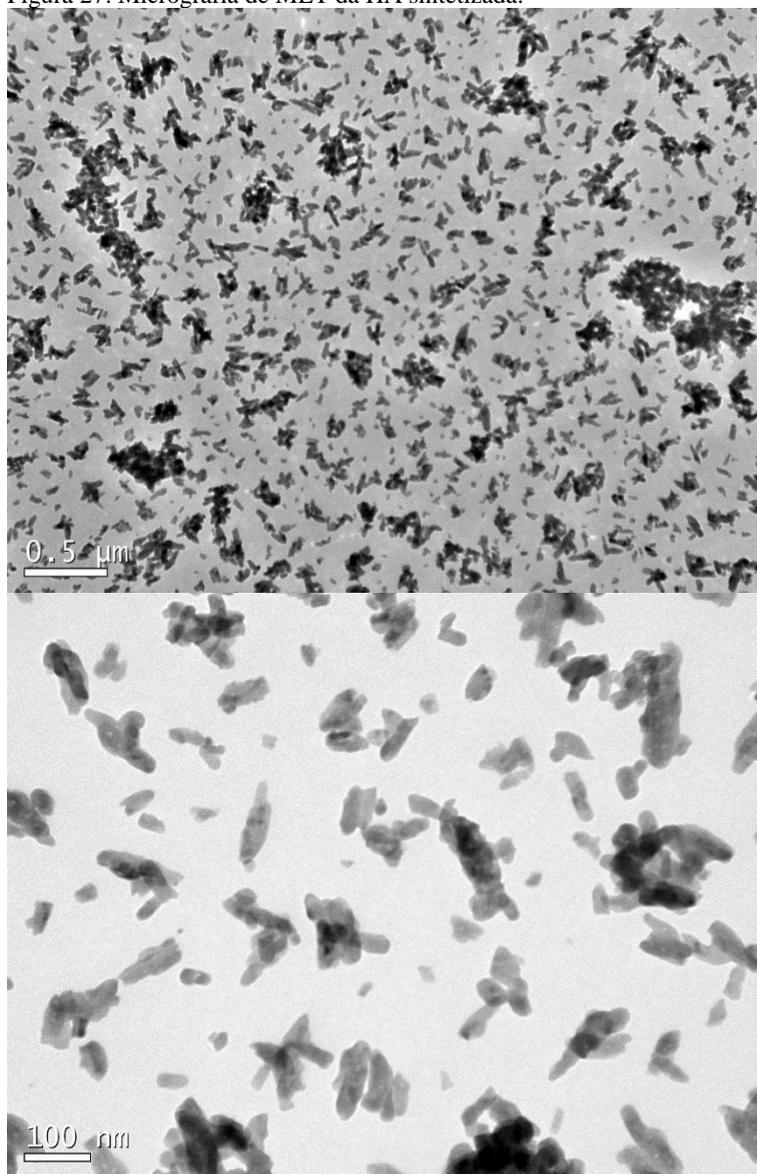


Fonte: elaborado pela autora (2019).

#### 4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise morfológica de superfície em nanoescala utilizando o MET validou a síntese pelo método de precipitação química em fase aquosa pois obteve-se partículas de nanohidroxiapatita sem aglomeração e no formato de bastões. Shebi e Lisa (2018), também obtiveram nanopartículas neste formato. A Figura 27 mostra a imagem ampliada da HA e, de acordo com a literatura, é uma imagem típica do MET das partículas de nanohidroxiapatita, conforme foi relatado por Salah et al. (2014).

Figura 27. Micrografia de MET da HA sintetizada.

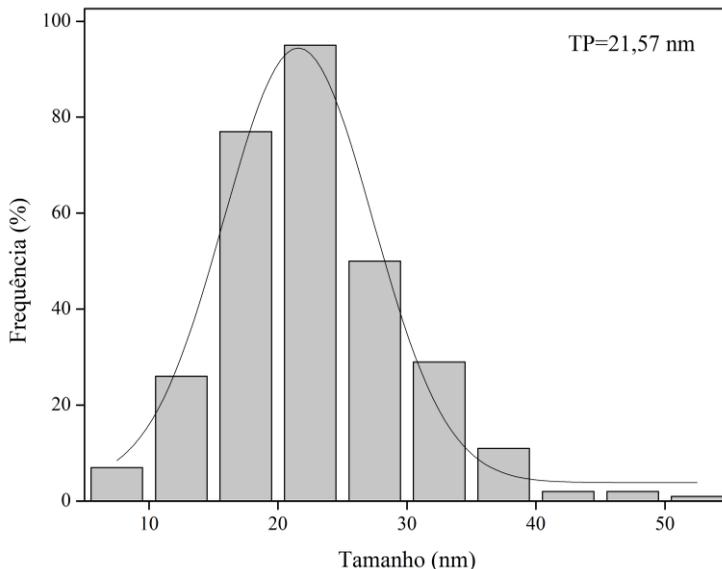


Fonte: elaborado pela autora (2019).

A partir da imagem obtida por MET, uma projeção do contorno foi realizada por meio do *software* ImageJ e com os resultados uma análise

morfológica quantitativa das partículas foi feita para avaliação do seu tamanho médio. A Figura 28 mostra a curva de distribuição normal do tipo Gauss do tamanho das partículas. A amplitude de distribuição foi baixa e o tamanho médio das partículas nano de HA foi de 21,57 nm.

Figura 28. Curva de distribuição normal do tamanho das partículas nano de HA.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

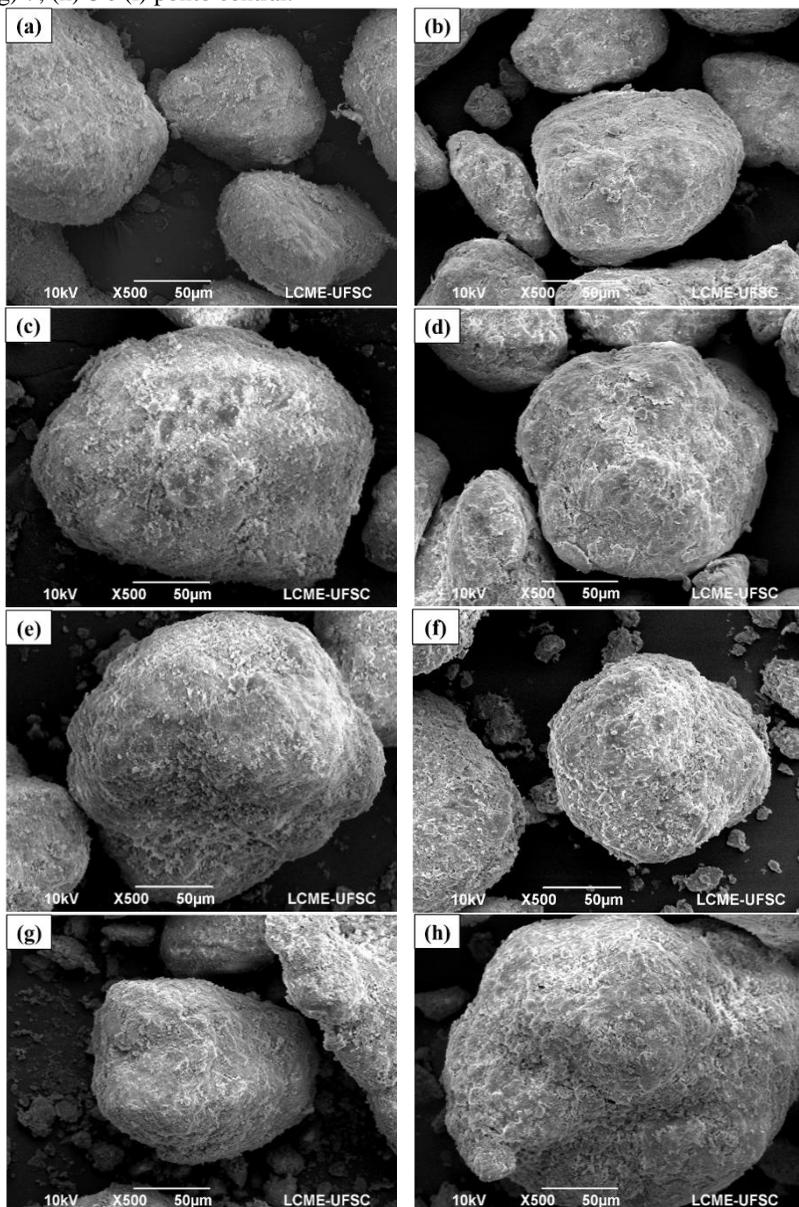
## 4.3.2 Nanocompósito

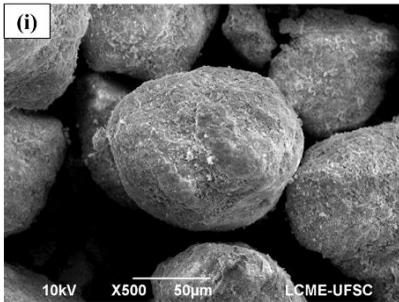
### 4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos pós do nanocompósito PEUAPM/HA/BO usados neste trabalho é mostrada na Figura 29 (a-i). Nas imagens é possível perceber que todos os ensaios (planejamento experimental) apresentaram partículas individuais, com contornos claramente reconhecíveis e formatos irregulares que propiciam a formação de aglomerados.

Na Figura 29e mostra-se a micrografia do nanocompósito que apresentou a maior adsorção. Este ensaio (E5) foi realizado com 15% de BO e com um tratamento térmico à 140 °C por 90 min.

Figura 29. Micrografia de MET do nanocompósito PEUAPM/HA/BO de acordo com o planejamento experimental. Ensaios: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8 e (i) ponto central.





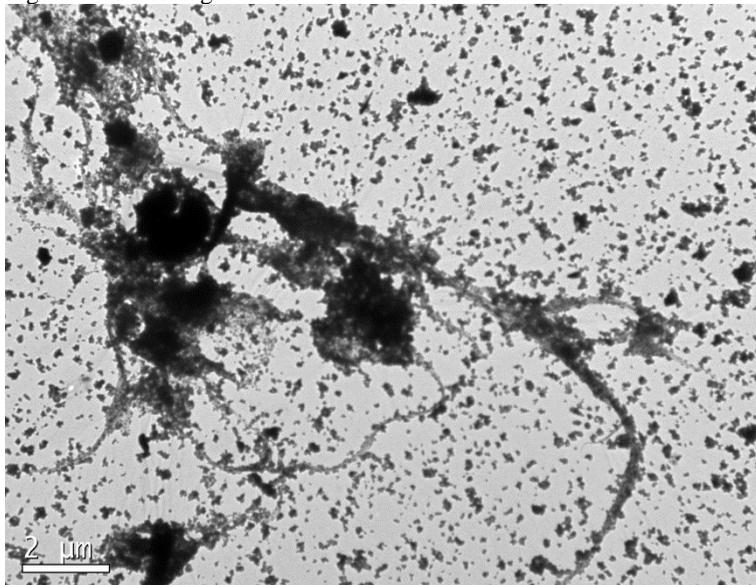
Fonte: elaborado pela autora (2019).

As micrografias do nanocompósito com 5% de BO [Figura 29(a-d)] apresentaram morfologia regular, com partículas esféricas. Devido à baixa quantidade de BO a superfície é mais lisa, sendo este resultado típico das fibras de PEUAPM que apresentam uma superfície lisa com ranhuras micrométricas ao longo da orientação axial da fibra. Gao et al. (2016) e HU et al. (2015) apresentaram micrografias parecidas para o polímero. Nas micrografias contendo 10% de BO [Figura 29(e-h)] observa-se uma morfologia semelhante à das imagens anteriores, com poucas mudanças na superfície do material e no formato das partículas. E na micrografia para 15% de BO (Figura 29i) a morfologia ficou diferenciada, com grãos de formatos irregulares e superfície relativamente assimétrica, condizente com estudo de Pandey (2017). O que sugere que a área superficial pode ser maior do que a dos compósitos contendo menor quantidade de BO. No entanto, a mudança na capacidade de adsorção pode estar relacionada com o tamanho de poros e a área superficial específica do material e, dessa forma, a análise de MEV não permite avaliar tais parâmetros.

#### 4.3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

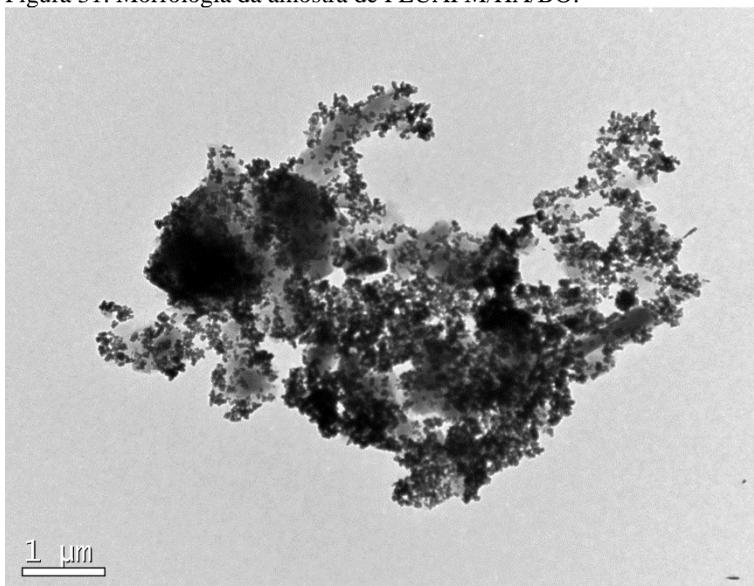
As imagens de microscopia MET para os nanocompósitos PEUAPM/HA e PEUAPM/HA/BO estão apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. A Figura 30 mostra que ocorreu uma fraca adesão entre os materiais, pois há várias partículas de HA que não estão nos filmes do polímero. Por outro lado, na Figura 31 a ligação entre os materiais foi maior. Esse efeito foi favorecido pela adição de BO no compósito, promovendo a formação de partículas homogêneas e monodispersas com uma estreita distribuição de tamanho.

Figura 30. Morfologia da amostra de PEUAPM/HA.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Figura 31. Morfologia da amostra de PEUAPM/HA/BO.

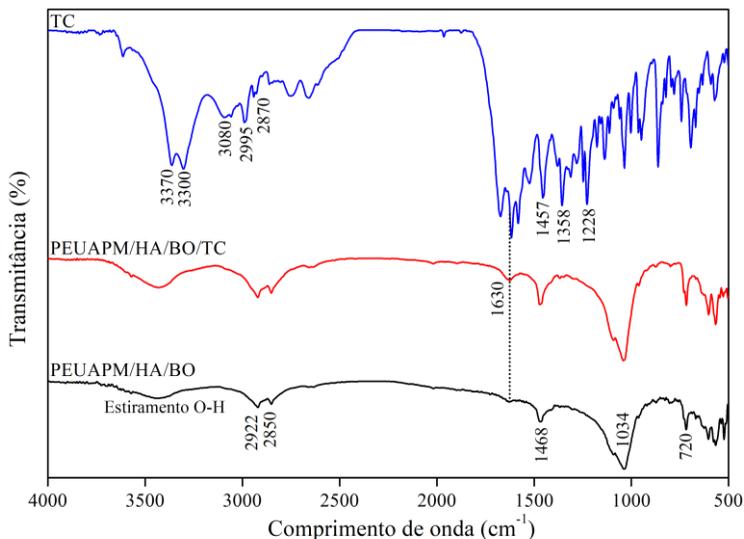


Fonte: elaborado pela autora (2019).

#### 4.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da TC, do nanocompósito bruto e após a etapa de adsorção de TC são mostrados na Figura 32. Os picos mais característicos da TC são aqueles entre  $1228-1630\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado corrobora com o estudo de Zhao et al. (2012) que analisou a presença de TC na superfície da montmorilonita. As bandas em  $1358$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$  são associadas à vibração amida-NH. Chang et al. (2009), observou as mesmas bandas da TC na superfície da argila. O espectro do nanocompósito apresentou as bandas características do alongamento antissimétrico  $\text{CH}_2$  em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e do  $\text{CH}_3$  em  $2850\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas foram encontradas no PEUAPM fibroso aplicado na adsorção de cromo e urânio (GAO et al., 2017; LI et al., 2017a). Além disso, foram identificados os grupos característicos da nanohidroxiapatita, a banda em  $1034\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à vibração do fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) e a banda em  $1468\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) (KHANDAY; HAMEED, 2018; NAVARRO et al., 2012). A adsorção do antibiótico no nanocompósito foi confirmada pela espectroscopia de FTIR na banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , constatação similar foi citada em outras pesquisas (LI et al., 2017b; PAROLO et al., 2008).

Figura 32. Espectro de FTIR da tetraciclina, do PEUAPM/HA/BO e do nanocompósito após a adsorção.

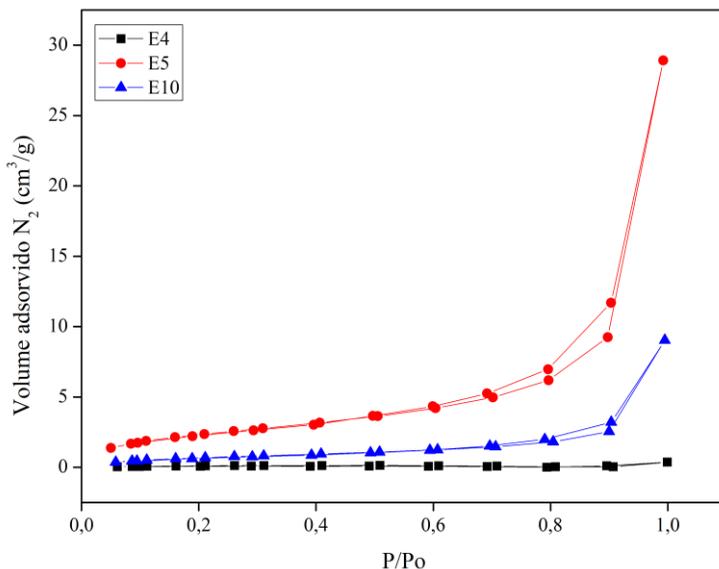


Fonte: elaborado pela autora (2019).

#### 4.3.2.4 Método de BET (Braunauer, Emmet e Teller)

As isotermas de adsorção-dessorção (Figura 33) foram classificadas como do tipo II segundo a classificação de Brunauer, Emmet e Teller (1940) com histerese aparente no intervalo de  $P/P_0$  0,6 – 1,0, indicando que estão presentes mesoporos. Os resultados foram similares no estudo realizado por Chang et al. (2016) que adsorveram corante usando um nanocompósito como adsorvente. Como pode ser visto na Tabela 10, o diâmetro médio dos poros do nanocompósito PEUAPM/HA/BO distribui-se, principalmente, dentro do intervalo de 2–50 nm (E4 e E5) e parcialmente em menor de 2 nm (E10), o que sugere que o nanocompósito compreende microporos e mesoporos. Os volumes totais dos poros do nanocompósito PEUAPM/HA/BO-E5 são maiores que os do PEUAPM/HA/BO-E4, o que é benéfico para a eficiência de adsorção.

Figura 33. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os ensaios E4 (pior condição), E5 (melhor condição) e E10 (ponto central).



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tabela 10. Caracterização dos poros do nanocompósito PEUAPM/HA/BO pelo método BET.

Ensaio	BET área superficial específica (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volume total dos poros (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Tamanho médio dos poros (nm)
E4	0,5206	5,655·10 <sup>-4</sup>	4,345
E5	9,035	4,484·10 <sup>-2</sup>	19,85
E10	2,823	1,441·10 <sup>-2</sup>	1,773

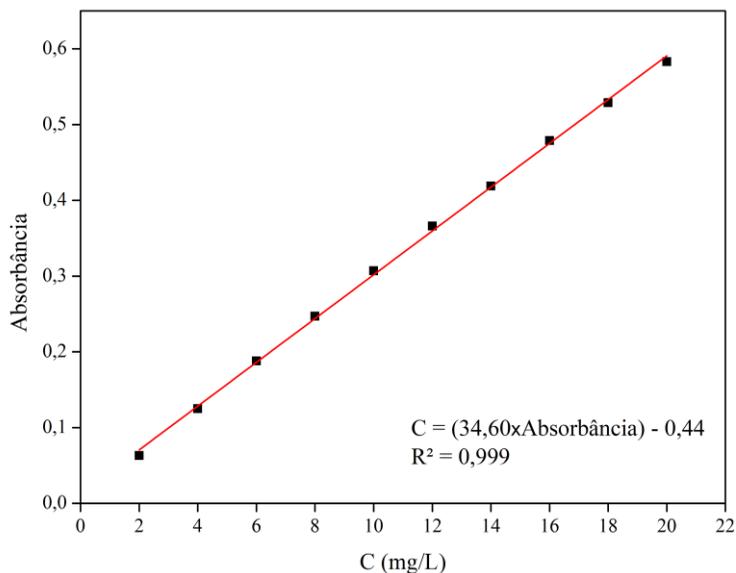
Fonte: elaborado pela autora (2019).

## 4.4 TETRACICLINA

### 4.4.1 Cinética de adsorção

A concentração do antibiótico nas soluções dos experimentos realizados foi calculada através da curva de calibração da tetraciclina com coeficiente de correlação de 0,999 (Figura 34).

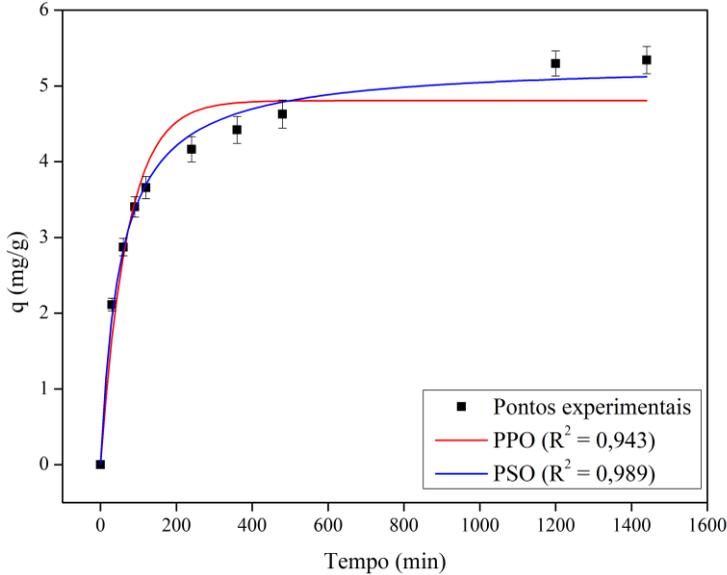
Figura 34. Curva de calibração para os estudos de adsorção de tetraciclina.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

A taxa de adsorção da TC no nanocompósito polimérico foi estudada em função do tempo de contato em pH neutro a 25 °C utilizando uma concentração inicial de adsorvato de 20 mg·L<sup>-1</sup> com uma dosagem fixa de adsorvente de 0,75 g·L<sup>-1</sup>. A cinética de adsorção foi investigada usando dois modelos cinéticos, conforme Figura 35. A Tabela 11 resume as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Para o modelo de cinética PSO foram obtidos altos coeficientes de correlação ( $R^2 = 0,989$ ) e baixo erro quadrático médio (RMS = 0,0298). Além disso, os valores teóricos de  $q$  representaram bem os dados experimentais, indicando que este processo de adsorção está de acordo com a cinética de PSO.

Figura 35. Cinética de adsorção da TC para o nanocompósito PEUAPM/HA/BO e ajustes para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO).



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tabela 11. Coeficientes dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_1$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>modelo PPO</b>	$1,41\cdot 10^{-2}$	4,81	0,943
	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$q_2$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>modelo PSO</b>	$3,61\cdot 10^{-3}$	5,3087	0,989

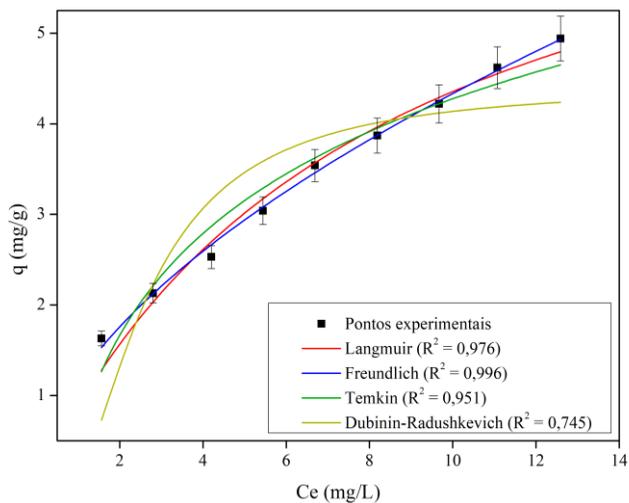
Fonte: elaborado pela autora (2019).

#### 4.4.2 Isotermas de adsorção

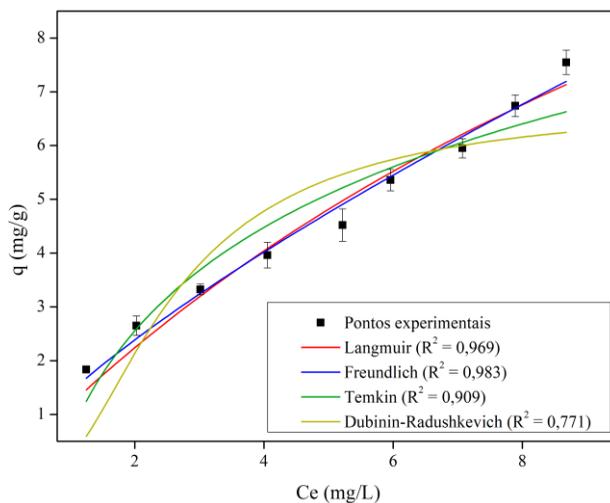
As isotermas de adsorção com as curvas para cada modelo aplicado estão apresentadas na Figura 36 (a-c) para variações de temperatura de 35 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente. O modelo de Freundlich foi o que mais se aproximou dos pontos experimentais, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,996, indicando que este modelo tem um melhor ajuste para este estudo.

Figura 36. Isoterma de adsorção de TC em PEUAPM/HA/BO a 35 °C (a), 45 °C (b) e 55 °C (c), com os ajustes pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

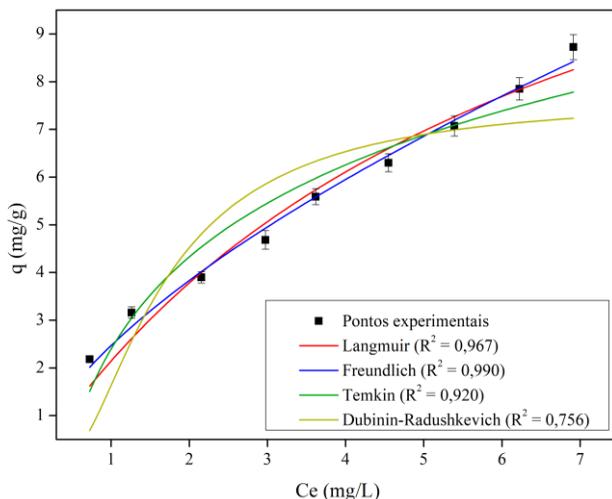
(a)



(b)



(c)



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros para cada um dos modelos. A quantidade máxima de adsorção da TC foi de  $8,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de acordo com resultado experimental. Este resultado corrobora com a teoria do modelo de Freundlich, que é baseada em uma distribuição exponencial dos sítios de sorção. Sendo o nanocompósito PEUAPM/HA/BO um material multifásico e heterogêneo, os sítios de adsorção possuem energias diferentes.

Tabela 12. Parâmetros das isotermas de adsorção para TC em PEUAPM/HA/BO.

<b>Langmuir</b>			
temperatura (°C)	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
35	7,855	0,124	0,976
45	20,626	0,061	0,969
55	15,917	0,156	0,967
<b>Freundlich</b>			
temperatura (°C)	n	$K_F$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
35	1,783	1,192	0,996
45	1,330	1,417	0,983
55	1,575	2,468	0,990
<b>Temkin</b>			
temperatura (°C)	B	$K_T$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
35	1,622	1,395	0,951
45	2,776	1,254	0,909
55	2,784	2,365	0,920
<b>Dubnin-Radushkevich</b>			
temperatura (°C)	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$ )	$R^2$
35	4,424	$1,199\cdot 10^{-6}$	0,745
45	6,790	$1,147\cdot 10^{-6}$	0,771
55	7,671	$5,240\cdot 10^{-7}$	0,756

Fonte: elaborado pela autora (2019).

### 4.4.3 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta L^\circ$ ) para a adsorção de TC também foram avaliados. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram determinados a partir da inclinação e intercepção da reta de  $\ln(K_D)$  versus  $1/T$  (Figura 37). A energia livre de Gibbs do processo foi negativa ( $-0,635 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) indicando que a adsorção foi um processo espontâneo. A entalpia e a entropia da adsorção foram  $49,289 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $0,152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, o que implica que a adsorção é um processo endotérmico. Resultados similares também foram encontrados por Franco et al. (2018), que estudaram a adsorção de diclofenaco no meio aquoso usando carvão ativado, neste caso, a análise termodinâmica indicou que o processo foi endotérmico e espontâneo. De acordo com Banerjee e Chattopadhyaya (2017), a adsorção do corante tartrazina a partir de soluções aquosas por um subproduto agrícola também é um processo endotérmico. Demirbas, Kobya e Sulak (2008) investigaram a adsorção de corante a partir de soluções aquosas por carbono ativado, sendo que, os resultados indicaram que o processo foi espontâneo e endotérmico.

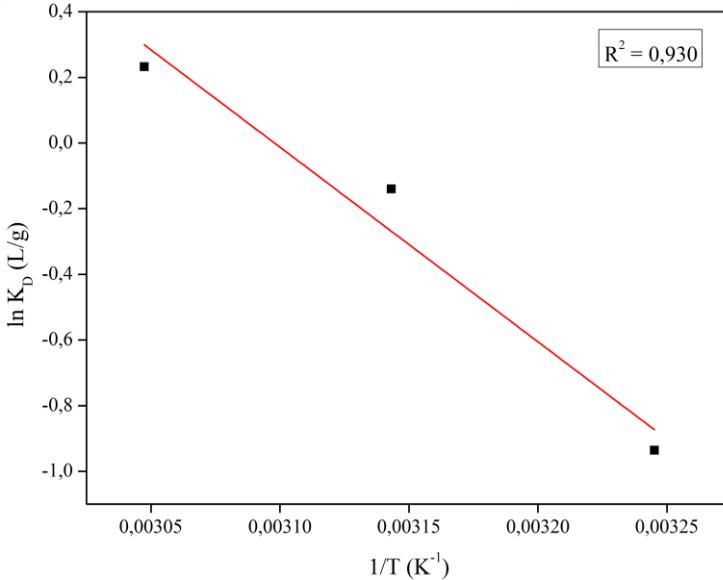
A maioria dos processos de adsorção são exotérmicos e, dessa forma, um aumento na temperatura reduz a capacidade de adsorção. No entanto, diferentes exemplos já foram relatados na literatura, de estudos que obtiveram aumento na quantidade adsorvida com um acréscimo na temperatura do meio (FONTECHA-CÁMARA et al., 2006; SHARMA, 2001; THOMAS, 1961). Assim, a adsorção da solução não é apenas governada por interações adsorvente-adsorvato, mas também pelas interações entre adsorvato-solvente e adsorvente-solvente.

Fontecha-Cámara et al. (2006) realizaram um estudo investigando os efeitos da temperatura na adsorção das moléculas de diuron e 3,4-dicloroanilina a partir de soluções aquosas usando fibra de carbono ativado. Neste caso, um aumento na temperatura favoreceu a adsorção do diuron e reduziu a quantidade adsorvida de 3,4-dicloroanilina, indicando que os processos são endotérmico e exotérmico, respectivamente. Isto ocorreu devido às diferenças nas dimensões moleculares dos dois adsorvatos, sendo que, as ligações de hidrogênio entre a água e o diuron afetaram a geometria da molécula de diuron, enquanto que, para a molécula de 3,4-dicloroanilina, a hidratação não foi tão drástica para a sua estrutura. Com isso, o aumento da temperatura favoreceu a desidratação das moléculas de diuron tornando-os mais planares e, portanto, favorecendo o acesso aos microporos do adsorvente.

Além disso, o aumento na capacidade de adsorção a altas temperaturas também pode ser atribuído ao aumento do tamanho dos

poros do adsorvente (DEMIRBAS; KOBYA; SULAK, 2008; NAMASIVAYAM; YAMUNA, 1995) e pelo aumento da mobilidade das moléculas (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017; FRANCO et al., 2018).

Figura 37. Gráfico linear da termodinâmica de adsorção.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

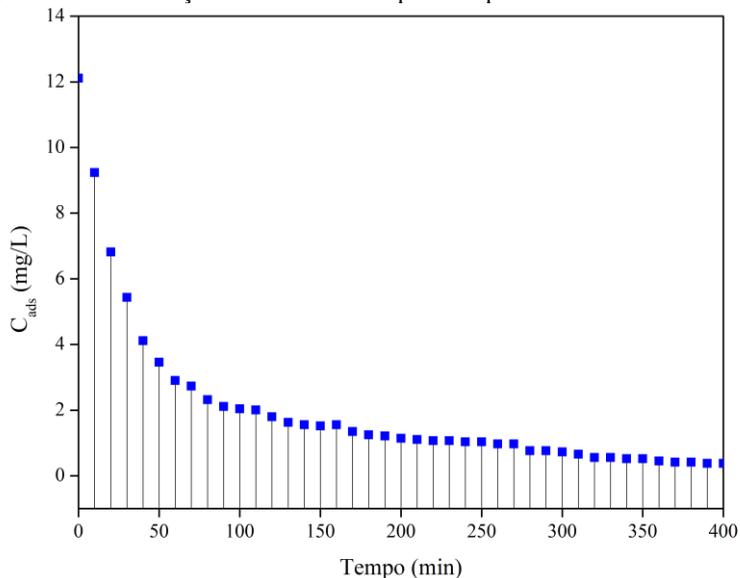
#### 4.4.4 Estudos da adsorção em leito fixo

O comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção pode ser avaliado a partir da curva de *breakthrough*. A Figura 38 apresenta a integração da concentração adsorvida ( $C_{ads}$ ) versus tempo ( $t$ ), resultando, assim, na área sob a curva ( $A$ ). Dessa forma, foram calculados os parâmetros a partir das equações presentes na Tabela 13: capacidade de adsorção da coluna (mg); massa total de poluente enviado para a coluna (mg); remoção total de TC (%); capacidade de adsorção da coluna ( $mg \cdot g^{-1}$ ) e concentração de TC no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ).  $C_{ads}$  representa a concentração de TC adsorvida ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $Q$  a vazão volumétrica ( $L \cdot min^{-1}$ ),  $t_{total}$  o tempo total de operação da coluna (min) e  $C_o$  a concentração inicial de TC ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, a capacidade de adsorção da coluna foi baixa. Este resultado pode ter sido

ocasionado pelo tempo de retenção insuficiente do antibiótico na coluna, limitando, assim, a difusão da molécula de TC no interior do poro do nanocompósito PEUAPM/HA/BO. Conforme também foi relatado no estudo de Liao et al. (2013). Além disso, a eficiência adsorptiva da coluna depende das diferentes condições de leito fixo, incluindo a concentração inicial do contaminante, a taxa de fluxo volumétrico e o comprimento do leito (AHMED; HAMEED, 2018).

Figura 38. Concentração de TC adsorvida pelo tempo.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tabela 13. Capacidade de adsorção e valores dos parâmetros para a adsorção da TC em coluna de leito fixo.

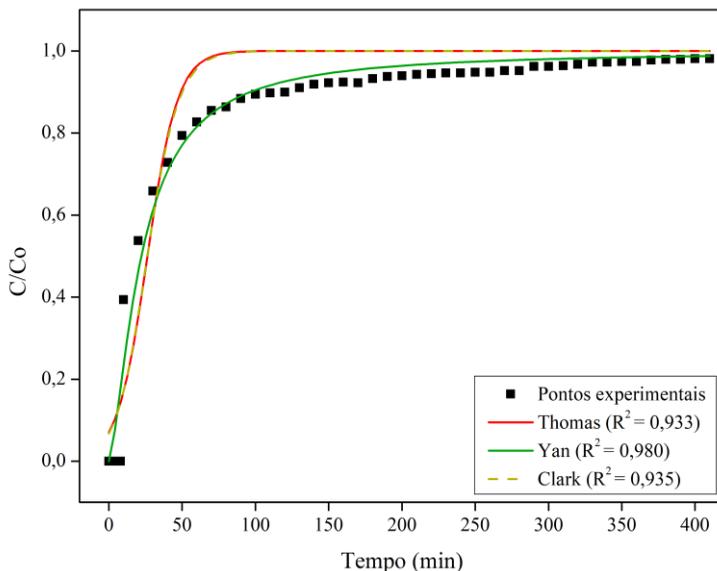
Parâmetro	Valor
$A = \int_0^{t_{total}} C_{ads} dt$	764,187 mg·min·L <sup>-1</sup>
$m_{total} = Q \cdot A$	2,697 mg
$m_{total} = C_0 \cdot Q \cdot t_{total}$	28,198 mg
$\% \text{remoção} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100$	9,56 %
$q_c = \frac{q_{total}}{m}$	0,148 mg·g <sup>-1</sup>
$C_c = C_0 - \frac{A}{t_{total}}$	18,066 mg·L <sup>-1</sup>

Fonte: elaborado pela autora (2019).

O gráfico da concentração do adsorvato em função do tempo é chamado de curva de *breakthrough* e possui uma forma sigmoidal típica, visto que a concentração do contaminante na saída inicia-se em aproximadamente zero até uma concentração aproximada à da solução de entrada, ou seja, quando o adsorvente já está completamente saturado.

Os modelos foram ajustados utilizando as técnicas de regressão não-linear pelo *software* OriginPro versão 8.5. Os valores dos coeficientes de regressão para cada modelo estão apresentados na Tabela 14 juntamente com o fator de correlação, possibilitando plotar a curva de *breakthrough* para cada modelo e comparar ao obtido experimentalmente (Figura 39). O modelo que mais se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Yan com um coeficiente de correlação de 0,980. Este resultado pode ser justificado pela teoria do modelo, visto que, considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo a velocidade de adsorção dependente da fração de sítios de adsorção livres presentes na superfície do adsorvente (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

Figura 39. Curva de *breakthrough* com os dados experimentais e para os modelos de Thomas, Yan e Clark para a adsorção de TC a 25 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tabela 14. Valores dos parâmetros da curva de *breakthrough* para os modelos cinéticos de Thomas, Yan e Clark.

Thomas		
$K_{Th}$	$q_{Th}$	$R^2$
$4,880 \cdot 10^{-3}$	0,102	0,933
Yan		
$K_Y$	$q_Y$	$R^2$
$2,636 \cdot 10^{-4}$	0,0577	0,980
Clark		
$A$	$r$	$R^2$
8,052	0,0899	0,935

Fonte: elaborado pela autora (2019).

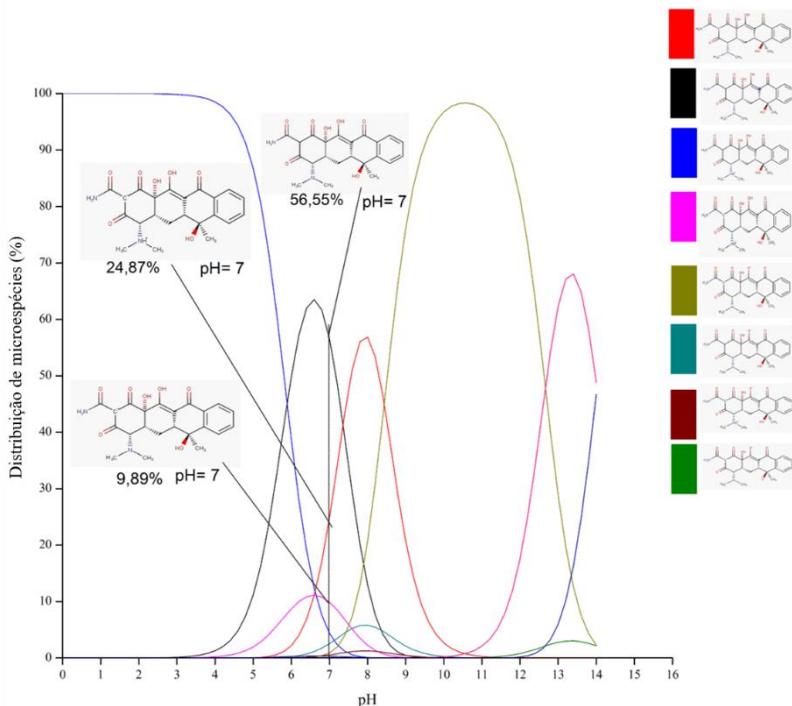
#### 4.4.5 Mecanismo de adsorção do nanocompósito

Com base nos dados de caracterização do nanocompósito, da cinética e da termodinâmica de adsorção foi possível notar que o nanocompósito apresenta maior afinidade com a TC em pH 7. Contudo, o mecanismo de como o

adsorvente interage com o fármaco, em nível interfacial, molecular e superficial, não é conhecido. Por isso, foi proposto um mecanismo de interação com base na estrutura e composição do nanocompósito e também pelo diagrama de especiação da TC em vários pH.

Com base nos diagramas de especiação em pH 7, existem três espécies químicas das quais predominam a microespécie sem carga (56,55%). Sugerindo que a interação entre a TC e o adsorvente a pH 7 é predominantemente governada por interações não eletrostáticas, que podem ser ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Por outro lado, a presença de cerca de 34,56% de microespécies carregadas sugerem que uma parte da TC interage eletrostaticamente com o adsorvente (Figura 40). Zhao et al. (2015) adsorveram TC na superfície da montmorilonita, tendo sugerido que uma das formas de interação são por pontes de hidrogênio e interações eletrostáticas. Este resultado corrobora com os resultados desse trabalho pois o nanocompósito possui na sua composição a montmorilonita organicamente modificada.

Figura 40. Diagrama de especiação de tetraciclina.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

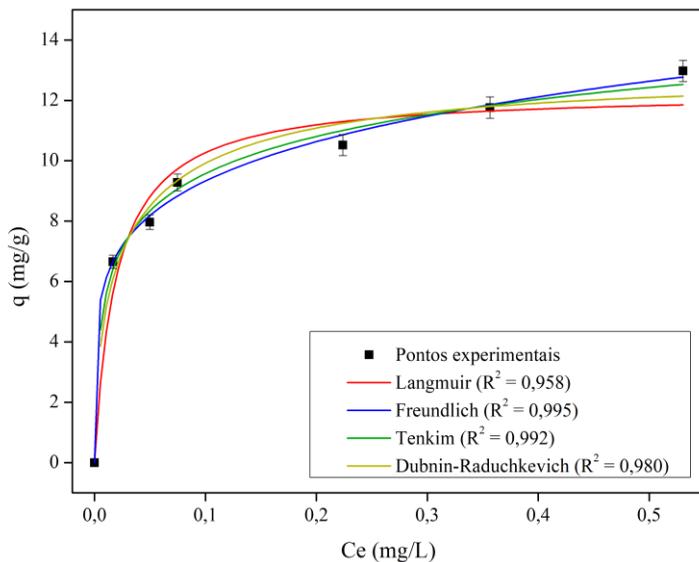
## 4.5 AZUL DE METILENO

### 4.5.1 Isotermas de adsorção

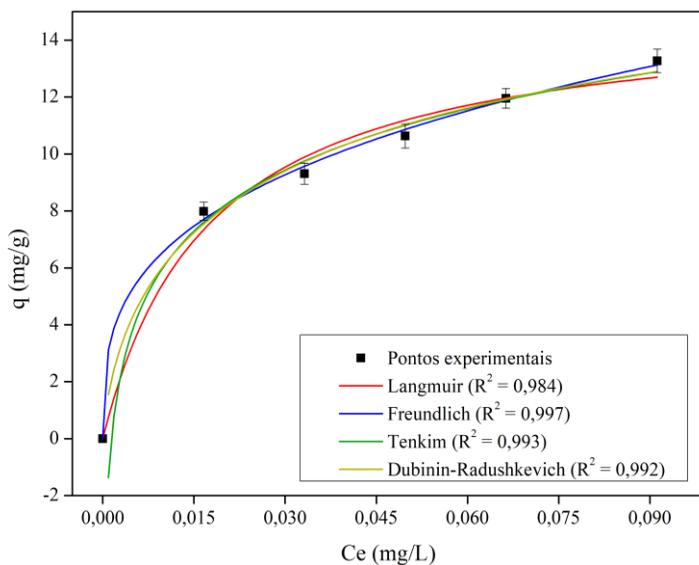
A Figura 41 (a,b) mostra as isotermas de adsorção obtidas dos experimentos em batelada para 25 °C e 35 °C, respectivamente. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,995.

Figura 41. Isoterma de adsorção de AM a 25 °C (a) e 35 °C (b), com os ajustes pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

(a)



(b)



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros para cada um dos modelos. Com base nos resultados experimentais, a quantidade máxima de adsorção do AM foi de 13,03 mg·g<sup>-1</sup>.

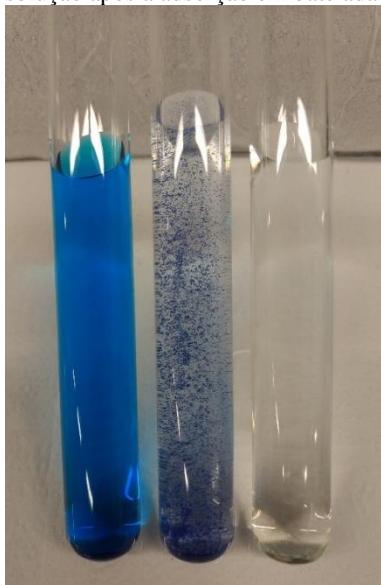
Tabela 15. Parâmetros das isotermas de adsorção para AM em PEUAPM/HA/BO.

<b>Langmuir</b>			
temperatura (°C)	q <sub>m</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L·mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25	7,855	0,124	0,958
35	20,626	0,061	0,984
<b>Freundlich</b>			
temperatura (°C)	n	K <sub>F</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25	1,783	1,192	0,995
35	1,330	1,417	0,997
<b>Temkin</b>			
temperatura (°C)	b	K <sub>T</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25	1,622	1,395	0,992
35	2,776	1,254	0,993
<b>Dubnin-Radushkevich</b>			
temperatura (°C)	q <sub>m</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	β (mol <sup>2</sup> ·J <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>
25	4,424	1,199·10 <sup>-6</sup>	0,992
35	6,790	1,147·10 <sup>-6</sup>	0,980

Fonte: elaborado pela autora (2019).

Os experimentos de adsorção em batelada do AM geraram bons resultados de remoção do corante, como pode ser visualizado na Figura 42.

Figura 42. Comparação entre amostras: solução padrão de AM ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), solução após a adsorção em batelada e solução após a centrifugação e filtragem.

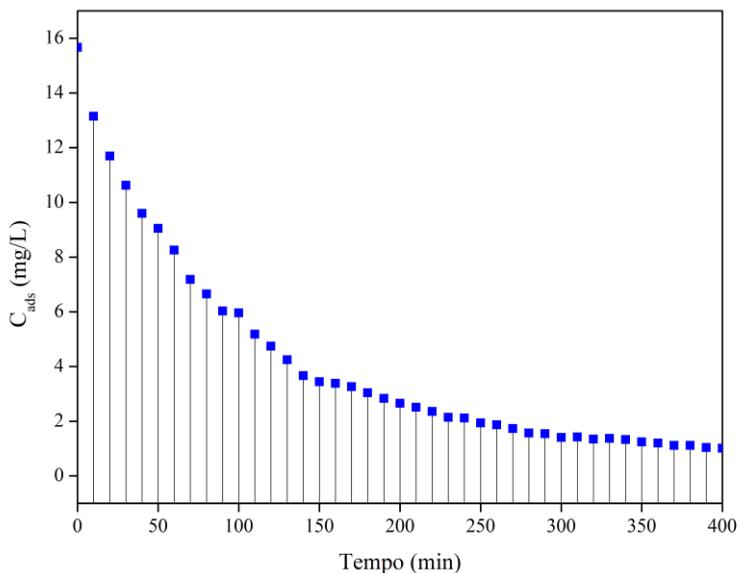


Fonte: elaborado pela autora (2019).

#### 4.5.2 Coluna de adsorção

O comportamento dinâmico da coluna de adsorção foi avaliado a partir da curva de *breakthrough*. A concentração de AM adsorvido ( $C_{ads}$ ) versus tempo ( $t$ ) (Figura 43) foi integrada e assim os parâmetros foram calculados a partir das equações apresentadas na Tabela 16: capacidade de adsorção da coluna (mg); quantidade total de poluentes alimentados à coluna (mg); remoção total de AM (%); capacidade de adsorção em coluna ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e concentração de AM em equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). A coluna apresentou boa taxa de remoção em comparação com os valores de  $q_e$  obtidos por Gong (2015) que utilizou areia revestida com óxido de grafite como adsorvente em uma coluna de leito fixo, durante 400 min, obtendo remoção de  $0,220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de AM.

Figura 43. Concentração de AM adsorvida pelo tempo.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

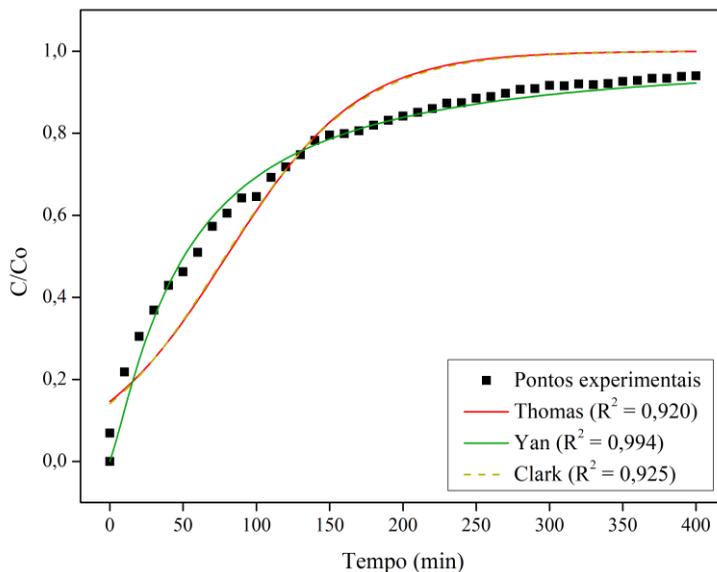
Tabela 16. Capacidade de adsorção e valores dos parâmetros da coluna de leito fixo para o corante AM.

Parâmetro	Valor
$A = \int_0^{t_{total}} C_{ads} dt$	1633,907 mg·min·L <sup>-1</sup>
$m_{total} = Q \cdot A$	5,766 mg
$m_{total} = C_o \cdot Q \cdot t_{total}$	23,747 mg
$\% \text{remoção} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100$	24,75 %
$q_c = \frac{q_{total}}{m}$	0,318 mg·g <sup>-1</sup>
$C_c = C_o - \frac{A}{t_{total}}$	12,738 mg·L <sup>-1</sup>

Fonte: elaborado pela autora (2019).

Os modelos foram ajustados utilizando as técnicas de regressão não-linear. Os valores dos coeficientes de regressão para cada modelo estão apresentados na Tabela 17 juntamente com o fator de correlação, possibilitando plotar a curva de *breakthrough* para cada modelo e comparar ao obtido experimentalmente (Figura 44). O modelo que mais se ajustou aos pontos experimentais foi o de Yan, com um coeficiente de correlação de 0,994.

Figura 44. Curva de *breakthrough* com os pontos experimentais e para os modelos de Thomas, Yan e Clark para adsorção a 25 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2019).

Tabela 17. Valores dos parâmetros da curva de *breakthrough* para os modelos cinéticos de Thomas, Yan e Clark.

<b>Thomas</b>		
$K_{Th}$	$q_{Th}$	$R^2$
$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,289	0,920
<b>Yan</b>		
$K_Y$	$q_Y$	$R^2$
$2,94 \cdot 10^{-4}$	0,148	0,994
<b>Clark</b>		
$A$	$r$	$R^2$
2,67	0,0188	0,925

Fonte: elaborado pela autora (2019).



## 5 CONCLUSÃO

Através deste estudo foi possível explorar a utilização do nanocompósito PEUAPM/HA/BO como adsorvente para remover contaminantes emergentes de soluções aquosas. Dentre as principais conclusões deste trabalho, pode-se destacar:

- a incorporação de BO e nanopartículas de HA na matriz polimérica PEUAPM resultaram em um nanoadsorvente de elevado desempenho, apresentando eficiência na remoção do corante azul de metileno;
- dos fatores analisados no planejamento experimental, a variável temperatura foi a que apresentou a maior interferência (negativa) na preparação do nanocompósito. Dessa forma, uma redução na temperatura leva a um aumento no percentual de remoção do contaminante. Além disso, acredita-se que a alta temperatura, aliada a um tempo maior de tratamento térmico, ocasione mudanças na estrutura do material, prejudicando, assim, sua capacidade de adsorção. No entanto, a quantidade de BO não teve influência significativa no processo, o que evidencia ainda mais que não foi o material responsável pela capacidade adsorptiva do material, mas sim a nova nanoestrutura formada pela mistura dos três constituintes;
- de acordo com a caracterização do material, a adição da BO melhorou a dispersão da HA na matriz de PEUAPM devido a uma suposta intercalação/esfoliação no espaço interlamelar. Também foi possível comprovar a interação entre os grupos químicos dos materiais. Dessa forma, a eficácia de adsorção do nanocompósito foi atribuída a nova microestrutura formada entre seus componentes e a área superficial específica, que se origina da distribuição uniforme da BO e das nanopartículas de HA na matriz polimérica;
- os estudos cinéticos e termodinâmicos foram realizados para a adsorção do antibiótico tetraciclina. Assim sendo, a cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,989$ ) e as isotermas seguiram o modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,996$ ). A investigação termodinâmica indicou que a adsorção foi

um processo endotérmico e que existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Além disto, os diagramas de especiação em pH 7, sugeriram que a interação entre a TC e o adsorvente a pH 7 é predominantemente governada por ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e uma pequena proporção por forças eletrostáticas, uma vez que existem pequenas microespécies carregadas;

- de acordo com os resultados do experimento em coluna de leito fixo, foi plotada a curva de *breakthrough* e os parâmetros característicos da coluna foram avaliados. Os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Yan ( $R^2 = 0,980$ ). No entanto, a capacidade de adsorção da coluna foi baixa. Este resultado pode ter sido ocasionado pelo tempo de retenção insuficiente do antibiótico na coluna, limitando, assim, a difusão da molécula de TC no poro do nanocompósito PEUAPM/HA/BO e também pelo fato do adsorvente ser extremamente hidrofóbico, dificultando a interação com o adsorvato.

Por fim pode se concluir que a hipótese levantada no início do trabalho foi confirmada, pois o nanocompósito apresentou boa capacidade de adsorção, tornando-se promissor para aplicação na adsorção de contaminantes emergentes em meio aquoso.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros, os seguintes estudos podem ser realizados:

- estudar a dessorção do nanocompósito para reutilizá-lo no processo e verificar o limite de ciclos;
- estudar os parâmetros de coluna de leito fixo, tais como, a concentração inicial do contaminante, a taxa de fluxo volumétrico e o comprimento do leito;
- verificar métodos para descarte ou reutilização deste material depois de saturado, a fim de não o tornar um passivo ambiental;
- funcionalizar o nanocompósito para melhorar sua capacidade de adsorção;
- estudar o mecanismo de adsorção com simulação dinâmica molecular ou pela Teoria do Funcional da Densidade (TFD);
- estudar a adsorção de outros contaminantes emergentes.



## REFERÊNCIAS

ABIDI, S. S. A.; MURTAZA, Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 307–310, 2014.

ABO-ALMAGED, H. H.; GABER, A. A. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite membranes for water desalination. **Materials Today Communications**, v. 13, p. 186–191, 2017.

AHMAD, R.; MIRZA, A. Green synthesis of Xanthan gum/Methionine-bentonite nanocomposite for sequestering toxic anionic dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 65–72, 2017.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, n. December 2017, p. 257–266, 2018.

ALMEIDA, C. A. A. et al. Determination of anti-anxiety and anti-epileptic drugs in hospital effluent and a preliminary risk assessment. **Chemosphere**, v. 93, p. 2349–2355, 2013.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936–947, 2016.

ANGGRAINI, M. et al. Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. **RSC Advances**, v. 4, p. 16298–16311, 2014.

ANIRUDHAN, T. S. et al. Synthesis and Characterization of Polyacrylamide-Grafted Coconut Coir Pith Having Carboxylate Functional Group and Adsorption Ability for Heavy Metal Ions T. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 3670–3681, 2007.

ANJUM, M. et al. Remediation of wastewater using various nano-materials. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 23, 2016.

ANSARI, F.; RIES, M. D.; PRUITT, L. Effect of processing, sterilization and crosslinking on UHMWPE fatigue fracture and fatigue wear

mechanisms in joint arthroplasty. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 53, p. 329–340, 2016.

ANTONIO, M. et al. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, p. 113–118, 2012.

ASTM D6712-17. **Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) Solid Plastic Shapes**, 2017.

AYINDE, W. B. et al. Green synthesis of Ag/MgO nanoparticle modified nanohydroxyapatite and its potential for defluoridation and pathogen removal in groundwater. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 107, p. 25–37, 2018.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219–243, 2003.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BAYLEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.

BAZARGAN-LARI, R. et al. Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1642–1648, 2014.

BENSALAH, H. et al. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from phosphogypsum waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1347–1352, 2018.

BERETTA, M. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 1278–1286, 2014.

BERGAOUI, M. et al. Novel insights into the adsorption mechanism of Methylene Blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and Molecular Simulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 697–707, 2018.

BESSA, M. L. T. **Estudo da dispersão e adesão de micropartículas de diamante em formulação de compósitos epoxídicos**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2017.

BISHOP, M. D. et al. Deformation of “tunable” clay-polymer composites. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 265–271, 2014.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 1139, n. 62, p. 1723–1732, 1940.

BUFFA, A.; MANDLER, D. Adsorption and Detection of Organic Pollutants by Fixed Bed Carbon Nanotube Electrochemical Membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 130–137, 2019.

CALAGUI, M. J. C. et al. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 120–126, 2014.

CALDAS, S. S. et al. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 8, p. 5855–5863, 2013.

CALLEGARO, R. **Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2017.

CAMPOS, M. R. D. E. **Utilização da quitosana-ferro na adsorção do corante têxtil vermelho ácido 29 empregando o sistema de leito-fixado**. [s.l.] Universidade do Vale do Itajaí, 2013.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2013.

CASTANO BETANCOURT, M. C. et al. Genome-wide association and functional studies identify the DOT1L gene to be involved in cartilage thickness and hip osteoarthritis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 21, p. 8218–8223, 2012.

ČELIĆ, M. et al. Chapter 15 - Environmental analysis: Emerging pollutants. In: **Liquid Chromatography (Second Edition)**. [s.l: s.n.]. p. 451–477.

CHANG, J. et al. Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132–140, 2016.

CHANG, M. Y.; JUANG, R. S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, n. 1, p. 18–25, 2004.

CHANG, P. H. et al. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 1, p. 27–36, 2009.

CHATTERJEE, S. et al. Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 6, p. 4402–4409, 2011.

CHEN, J. et al. Synergetic effect in a self-doping polyaniline / TiO<sub>2</sub> composite for selective adsorption of heavy metal ions. **Synthetic Metals**, v. 245, p. 32–41, 2018a.

CHEN, J. et al. Adsorption of polythiophene/TiO<sub>2</sub> composite for Zn (II), Pb (II) and Cu (II): Selectivity and synergistic effect investigation. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 318–326, 2018b.

CHEN, Y. et al. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487–494, 2016.

CHIOU, M. S.; LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1095–1105, 2003.

CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 573–580, 1987.

CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI, V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 164–170, 2007.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

CUI, L. et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of Cu<sup>2+</sup> + adsorption onto magnesium hydroxyapatite/ferroferrous oxide nano-composites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 157–163, 2014.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5368–5373, 2008.

DONG, L. et al. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 827–834, 2010.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR.**, v. 55, p. 327–329, 1947.

DUTRA, F. V. A. et al. Functional polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite as an efficient adsorbent material for removing pharmaceuticals from aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 221, p. 28–37, 2018.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.

EKICI, S.; İŞIKVER, Y.; SARAYDM, D. Poly (acrylamide-sepiolite)

composite hydrogels: Preparation, swelling and dye adsorption properties. **Polymer Bulletin**, v. 57, n. 2, p. 231–241, 2006.

EL-SAID, W. A. et al. Synthesis of mesoporous silica-polymer composite for the chloridazon pesticide removal from aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2214–2221, 2018.

ELKADY, M. F.; MAHMOUD, M. M.; ABD-EL-RAHMAN, H. M. Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 3, p. 1118–1129, 2011.

FAGUNDES, A. P. et al. A novel Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nanocomposite for Contaminants Adsorption in Aqueous Systems. **Materials Letters**, v. 240, p. 197–200, 2019.

FARD, M. A. et al. Using polymer coated nanoparticles for adsorption of micropollutants from water. **Colloids and Surfaces A**, v. 531, p. 189–197, 2017.

FENG, Y. et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 487–494, 2010.

FERREIRA, C. G. et al. Non-destructive inspection of laminated pipe joints in polymeric composite material reinforced by fiberglass. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, 2018.

FONSECA, C. G. et al. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na<sup>+</sup>-Montmorillonite using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 212–219, 2017.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. **Carbon** 44, v. 44, p. 2335–2338, 2006.

FRANCO, A. E. D. M. et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145/154, 2018.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 1907.

GAO, B.; GAO, Y.; LI, Y. Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly ( amidoxime )/ SiO<sub>2</sub> towards heavy metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 542–549, 2010.

GAO, Q. et al. Radiation synthesis of a new amidoximated UHMWPE fibrous adsorbent with high adsorption selectivity for uranium over vanadium in simulated seawater. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 122, p. 1–8, 2016.

GAO, Q. et al. Radiation-induced graft polymerization for the preparation of a highly efficient UHMWPE fibrous adsorbent for Cr(VI) removal. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 92–102, 2017.

GAO, Y. et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540–546, 2012.

GHAHREMANI, D. et al. Potential of nano crystalline calcium hydroxyapatite for Tin(II) removal from aqueous solutions: Equilibria and kinetic processes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S461–S471, 2017.

GHORAI, S. et al. Novel biodegradable nanocomposite based on XG-g-PAM/SiO<sub>2</sub>: Application of an efficient adsorbent for Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 181–190, 2012.

GHORAI, S. et al. Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 485–491, 2013.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169–180, 2018.

GOMES, M. DE A. **Propriedades Mecânicas de Compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2015.

GONG, J. L. et al. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148–157, 2015.

GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 125–131, 2012.

HABIBA, U. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of anionic dyes on Chitosan / PVA / Na – Titanate / TiO<sub>2</sub> composites synthesized by solution casting method. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 317–331, 2016.

HABIBA, U. et al. Synthesis of chitosan / polyvinyl alcohol / zeolite composite for removal of methyl orange , Congo red and chromium ( VI ) by flocculation / adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1568–1576, 2017a.

HABIBA, U. et al. Chitosan/(polyvinyl alcohol )/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr<sup>6+</sup> , Fe<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 182–194, 2017b.

HAJIZADEH, S. et al. Evaluation of selective composite cryogel for bromate removal from drinking water. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 12, p. 1752–1759, 2010.

HASHEMIAN, S.; SAFFARI, H.; RAGABION, S. Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 1, 2015.

HE, M. et al. Immobilization of Pb and Cd in Contaminated Soil Using Nano-Crystallite Hydroxyapatite. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 657–665, 2013.

HEFNE, J. et al. Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions by Natural Bentonite. **Journal of King Abdulaziz University-Science**, v. 22, n. 1, p. 155–176, 2010.

HERNÁNDEZ, F. et al. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. **Journal of Hazardous**

**Materials**, v. 363, n. July 2018, p. 447–456, 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HONG, M. et al. **Heavy Metal Adsorption with Zeolites: the Role of Hierarchical Pore Architecture**. [s.l.] Elsevier B.V., 2018.

HU, J. et al. Preparation of amidoximated ultrahigh molecular weight polyethylene fiber by radiation grafting and uranium adsorption test. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 15, p. 4118–4124, 2015.

ISO, 11542-1. **Plastics - Ultra-high-molecular-weight polyethylene (PE-UHMW) moulding and extrusion materials -- Part 1: Designation system and basis for specifications**, 2001.

IVANOVA, T. I. et al. Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite . Thermal Decomposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 340–349, 2001.

JAVID, A. et al. Assessment of tetracycline contamination in surface and groundwater resources proximal to animal farming houses in Tehran, Iran. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1–5, 2016.

JIANG, Y. et al. Cross-linked chitosan /  $\beta$ -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange : Adsorption performance and mechanism. **Carbohydrate Polymers**, v. 182, n. July 2017, p. 106–114, 2018.

JIANZHONG, W. et al. Preparation and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Metal Fibers/Polymer Composite. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 46, n. 1, p. 73–77, 2017.

JIN, X. et al. Characterization of bentonite modified with humic acid for the removal of Cu (II) and 2,4-dichlorophenol from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 89–94, 2016.

JING, X. R. et al. Enhanced adsorption performance of tetracycline in

aqueous solutions by methanol-modified biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 168–174, 2014.

JUNIOR, L. C. G. P. **Aplicação da mecânica da danificação na análise do comportamento de materiais compósitos poliméricos reciclados reforçados por fibras de coco**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2015.

KANTI SEN, T.; KHOO, C. Additive manufacturing of woven carbon fibre polymer composites. **Composite Structures**, v. 206, p. 637–643, 2018.

KATSIGIANNIS, A. et al. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 49–57, 2015.

KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. **Fuel**, v. 215, p. 499–505, 2018.

KUMAR, M.; TRIPATHI, B. P.; SHAHI, V. K. Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1041–1048, 2009.

KURDI, A.; KAN, W. H.; CHANG, L. Tribological behaviour of high performance polymers and polymer composites at elevated temperature. **Tribology International**, v. 130, n. June 2018, p. 94–105, 2019.

KURTZ, S. M. **The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement**. [s.l.: s.n.].

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 203, p. 159–168, 2015.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751–755, 2007.

LEMLIKCHI, W. et al. Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 233–237, 2015.

LETÍCIA, K. et al. Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 242–249, 2014.

LI, G. et al. Antibiotics elimination and risk reduction at two drinking water treatment plants by using different conventional treatment techniques. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, p. 154–161, 2018.

LI, R. et al. Optimization of molar content of amidoxime and acrylic acid in UHMWPE fibers for improvement of seawater uranium adsorption capacity. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 311, n. 3, p. 1771–1779, 2017a.

LI, X. et al. Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 88–97, 2012.

LI, Y. et al. Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 171–181, 2017b.

LI, Y. et al. Theoretical model for the temperature dependent longitudinal tensile strength of unidirectional fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 161, p. 121–127, 2019.

LIAO, P. et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 496–505, 2013.

LIN, K. et al. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n.

1, p. 231–240, 2009.

LING, C. et al. Uranium Adsorption Tests of Amidoxime-Based Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers in Simulated Seawater and Natural Coastal Marine Seawater from Different Locations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 4, p. 1103–1111, 2017.

LIU, N. et al. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 28–35, 2012.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography – Electro spray Tandem Mass Spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, p. 385–393, 2011.

LÓPEZ-DOVAL, J. C. et al. Science of the Total Environment Nutrients , emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir : Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment journal**, v. 575, p. 1307–1324, 2017.

LU, X. et al. Transient viscoelastic lubrication analyses of UHMWPE hip replacements. **Tribology International**, v. 128, n. June, p. 271–278, 2018.

MACHADO, K. C. et al. Science of the Total Environment A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment journal**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MACUVELE, D. L. P. et al. Simultaneous Effect of Reaction Temperature and Concentration of Surfactant in Organo-Bentonite Synthesis. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 42–47, 2017a.

MACUVELE, D. L. P. et al. Advances in ultra high molecular weight polyethylene / hydroxyapatite composites for biomedical applications : A brief review ☆. **Materials Science & Engineering C**, v. 76, p. 1248–1262, 2017b.

MACUVELE, D. L. P. **Compósito de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Reforçado com Hidroxiapatita e Bentonita Organofílica para Aplicações Biomédicas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

MAJERSKI, K.; SUROWSKA, B.; BIENIAS, J. The comparison of effects of hygrothermal conditioning on mechanical properties of fibre metal laminates and fibre reinforced polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 108–116, 2018.

MALANA, M. A.; QURESHI, R. B.; ASHIQ, M. N. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer ( MA , VA , AA ) composite : Kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2–3, p. 721–727, 2011.

MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. **Printed Circuit Design and Fab/Circuits Assembly**, v. 7, n. 6, p. 4, 2005.

MARTÍN, J. et al. Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-funtionalized high-charge swelling micas. **Environmental Research**, v. 164, p. 488–494, 2018.

MENG, Z. et al. Removal of 2,4,6-trinitrotoluene from “pink water” using molecularly-imprinted absorbent. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 37, n. 1, p. 100–106, 2012.

MIOTTO, J. L.; DIAS, A. A. Structural efficiency of full-scale timber-concrete composite beams strengthened with fiberglass reinforced polymer. **Composite Structures**, v. 128, p. 145–154, 2015.

MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; PAZOUKI, M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. **Desalination**, v. 266, n. 1–3, p. 142–148, 2011.

MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; PAZOUKI, M. Comparative of the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 439–446, 2012.

MOHAMMAD, A. M. et al. Efficient treatment of lead-containing wastewater by hydroxyapatite/chitosan nanostructures. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 683–690, 2017.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MORALES-NIETO, V. et al. Poly(methyl methacrylate)/carbonated hydroxyapatite composite applied as coating on ultra high molecular weight polyethylene. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 1, p. 204–208, 2013.

MOTLATLE, A. M.; RAY, S. S.; SCRIBA, M. Polyaniline-clay composite-containing epoxy coating with enhanced corrosion protection and mechanical properties. **Synthetic Metals**, v. 245, n. April, p. 102–110, 2018.

MOUSA, S. M.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. A. Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 357–365, 2016.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado para tratamento de efluentes de fenol**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; YAMUNA, R. T. Adsorption of chromium (vi) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. v. 30, n. 3, p. 561–578, 1995.

NARVEKAR, A. A.; FERNANDES, J. B.; TILVE, S. G. Adsorption behavior of methylene blue on glycerol based carbon materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1714–1725, 2018.

NASCIMENTO, DENISE CRISTINA DE OLIVEIRA. **Análise das propriedades de compósitos de fibras de piaçava e matriz de resina epoxi**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVARRO, C. H. et al. Friction and wear properties of poly(methyl methacrylate)-hydroxyapatite hybrid coating on UHMWPE substrates. **Wear**, v. 282–283, p. 76–80, 2012.

NETO, M. C. DE M. **Obtenção e caracterização de um compósito de matriz polimérica com carga de palha de aço.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

NGAH, W. S. W.; ARIFF, N. F. M.; HANAFIAH, M. A. K. M. Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, p. 225–236, 2010.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242–251, 2016.

NOLDIN, A. et al. Chemosphere Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. **Chemosphere**, v. 162, p. 48–54, 2016.

NONES, J. et al. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B<sub>1</sub> and protect stem cells against cellular damage. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p. 555–561, 2016.

NÚÑEZ, D. et al. Hydroxyapatite nanocrystals synthesized from calcium rich bio-wastes. **Materials Letters**, v. 230, p. 64–68, 2018.

OLIVEIRA, F. DE S. **Plásticos Reforçados a Base De Tecidos Híbridos: Efeitos Da Anisotropia E Geometria Normativa Na Caracterização Mecânica E Da Fratura.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

ÖNNBY, L. et al. Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters. **Water Research**, v. 46, n. 13, p. 4111–4120, 2012.

ORUCOGLU, E.; HACIYAKUPOGLU, S. Bentonite modification with hexadecylpyridinium and aluminum polyoxy cations and its effectiveness in Se(IV) removal. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 30–

38, 2015.

PAIVA, L. B. **Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2009.

PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062–6069, 2010.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091–1113, 2017.

PANG, L. J. et al. Functionalized and reusable polyethylene fibres for Au(III) extraction from aqueous solution with high adsorption capacity and selectivity. **RSC Advances**, v. 6, n. 90, p. 87221–87229, 2016.

PARK, J. et al. Effect of biofouling on the performance of amidoxime-based polymeric uranium adsorbents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 15, p. 4328–4338, 2016.

PAROLO, M. E. et al. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1–4, p. 179–186, 2008.

PAROLO, M. E. et al. Influence of Ca<sup>2+</sup> on tetracycline adsorption on montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 420–426, 2012.

PAROLO, M. E. et al. Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 417, p. 57–64, 2013.

PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. **Chemosphere**, v. 119, p. S124–S130, 2015.

PEI, S. et al. Spatiotemporal characterization of 3D fracture behavior of

carbon-fiber-reinforced polymer composites. **Composite Structures**, v. 203, p. 30–37, 2018.

PENG, Y. et al. Computational modeling of polyethylene wear in total hip arthroplasty using patient-specific kinematics-coupled finite element analysis. **Tribology International**, v. 129, p. 162–166, 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 2015.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 64–73, 2014.

PURKAIT, M. K. et al. Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics by using different surfactants. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 2419–2440, 2004.

RAKIĆ, V. et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 141–149, 2015.

RAMIREZ-MUÑIZ, K.; PEREZ-RODRIGUEZ, F.; RANGEL-MENDEZ, R. Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite-polyacrylamide composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 253–260, 2018.

REN, Y. et al. Enhanced oxidation stability of highly cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene by tea polyphenols for total joint implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 94, p. 211–219, 2019.

RIJITH, S. et al. Carboxylate functionalized Chitosan/Bentonite composite matrix as a cation exchanger for the removal of Pb(II) from aqueous media: Kinetic and equilibrium studies. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1113–1120, 2015.

RINNAN, Å.; BERG, F. VAN DEN; ENGELSEN, S. B. Review of the

most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 1201–1222, 2009.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

ROSSNER, A.; SNYDER, S. A.; KNAPPE, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, v. 43, n. 15, p. 3787–3796, 2009.

SABER-SAMANDARI, S. et al. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 481–490, 2014.

SAIME, W. et al. Malachite Green Adsorption onto Chitosan Coated Bentonite Beads : Isotherms , Kinetics and Mechanism. **Clean**, v. 38, n. 4, p. 394–400, 2010.

SALAH, T. A. et al. Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1571–1577, 2014.

SANDEEP, B. N.; SURESHA, S. NPP-modified bentonite for adsorption of Ni ( II ) from aqueous solution and electroplating wastewater. **International journal of environmental sciences**, v. 4, n. 1, p. 113–122, 2013.

SANTHOSH, C. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116–1137, 2016.

SARAVANAN, D.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. N. Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 53, p. 67–71, 2013.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste. **Ecotoxicology and**

**Environmental Safety**, v. 131, p. 22–29, 2016.

SCHÜTZ, T.; DOLINSKÁ, S.; MOCKOVČIAKOVÁ, A. Characterization of Bentonite Modified by Manganese Oxides. **Universal Journal of Geoscience**, v. 2013, n. 2, p. 114–119, 2013.

SHAO, H. et al. Elemental mercury removal using a novel KI modified bentonite supported by starch sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 306–316, 2016.

SHARMA, Y. C. Effect of Temperature on Interfacial Adsorption of Cr (VI) on Wollastonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 233, p. 265–270, 2001.

SHEBI, A.; LISA, S. Pectin mediated synthesis of nano hydroxyapatite-decorated poly(lactic acid) honeycomb membranes for tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, p. 39–47, 2018.

SHI, C. et al. Porous chitosan/hydroxyapatite composite membrane for dyes static and dynamic removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 241–249, 2017.

SILVA, I. L. A. DA. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2014.

ŞİMŞEK, S.; ŞENOL, Z. M.; ULUSOY, H. İ. Synthesis and characterization of a composite polymeric material including chelating agent for adsorption of uranyl ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 437–446, 2017.

SPOSITO, J. C. V et al. Chemosphere Emerging contaminants in Brazilian rivers : Occurrence and effects on gene expression in zebra fish ( Danio rerio ) embryos sar Jut Sol o. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, 2018.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence , control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the

state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135–141, 1999.

SU, J. et al. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 63–70, 2011.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 122–126, 2018.

TAN, P. S. et al. Healing efficiency characterization of self-repairing polymer composites based on damage continuum mechanics. **Composite Structures**, v. 208, p. 367–376, 2019.

TANHAEI, B. et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 1–10, 2015.

TEMKIN, M.; PYZHEV, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. **Acta Physicochimica URSS**, v. 12, n. 12, p. 217–222, 1940.

TEODOSIU, C. et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

THOMAS, J. M. The Existence of Endothermic Adsorption. **Journal of Chemical Education**, v. 38, n. 3, p. 138–139, 1961.

THOMAS, K. V. et al. Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302–308, 2014.

TIRTOM, V. N. et al. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on

epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 379–386, 2012.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182–207, 2018.

UNESCO. **Pharmaceuticals in the aquatic environment of the Baltic Sea region: A status report**. 1. ed. [s.l: s.n.].

VERLICCHI, P. et al. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, n. 3–4, p. 416–428, 2010.

VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Development of chitosan supported zirconium ( IV ) tungstophosphate composite for fluoride removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 459–465, 2010a.

VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Applied Clay Science Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite / chitosan composite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, p. 607–611, 2010b.

VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Enriched fluoride sorption using alumina / chitosan composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 226–232, 2010c.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, 2016.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1403–1408, 2008.

WANG, T. et al. Adsorption of agricultural wastewater contaminated with

antibiotics , pesticides and toxic metals by functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6468–6478, 2018.

WILKINSON, J. et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 73, p. 63–75, 2000.

WU, H. et al. Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 161–169, 2016.

XIAO, J. et al. Sorption behavior of U(VI) onto Chinese bentonite: Effect of pH, ionic strength, temperature and humic acid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 188, p. 178–185, 2013.

XING, Z. et al. Properties and evaluation of amidoxime-based UHMWPE fibrous adsorbent for extraction of uranium from seawater. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 1504–1509, 2013.

XU, X. R.; LI, X. Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. **Chemosphere**, v. 78, n. 4, p. 430–436, 2010.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.

YAN, Y. et al. Optimizing production of hydroxyapatite from alkaline residue for removal of Pb<sup>2+</sup> from wastewater. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 946–954, 2014.

YANG, S.; OKADA, N.; NAGATSU, M. The highly effective removal of Cs<sup>+</sup> by low turbidity chitosan-grafted magnetic bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 8–16, 2016.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants:

A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017.

YU, F.; MA, J.; HAN, S. Adsorption of tetracycline from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents. **Nature**, v. 4, n. 5326, p. 1–8, 2014.

ZAI, W.; WONG, M. H.; MAN, H. C. Improving the wear and corrosion resistance of CoCrMo-UHMWPE articulating surfaces in the presence of an electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 404–411, 2019.

ZARE, E. N.; MOTAHARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**, v. 162, p. 173–195, 2018.

ZHANG, D. et al. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1504–1512, 2015.

ZHANG, S. et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325–334, 2016.

ZHAO, Y. et al. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects. **Geoderma**, v. 183–184, p. 12–18, 2012.

ZHAO, Y. et al. Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 17031–17040, 2015.

ZHU, H.; JIANG, R.; XIAO, L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan / kaolin /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 522–526, 2010.

ZHU, H. Y. et al. Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 24–30, 2012.

ZHUANG, S.; RONG, C.; WANG, J. Adsorption of diclofenac from

aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 354–362, 2019.