



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL



IRISLAYNE RHAYNALLA FERREIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE
DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Maceió

2023

IRISLAYNE RHAYNALLA FERREIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE
DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do curso de Química Tecnológica e
Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como
requisito para obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte

Co-Orientadora: Me. Kaline C. Vasconcelos

Maceió

2023

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586s Silva, Irislayne Rhaynalla Ferreira da.
Síntese e caracterização de adsorventes para remoção de diclofenaco de sódio em solução aquosa / Irislayne Rhaynalla Ferreira da Silva. – Maceió, 2023.
65 f. : il.

Orientador: José Leandro da Silva Duarte.
Coorientadora: Kaline C. Vasconcelos.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 59-65.

1. Poluentes emergentes. 2. Adsorção. 3. Simonkolleite - Nanoestruturas. 4. Ferrita de Manganês. I. Título.

CDU: 628.316

IRISLAYNE RHAYNALLA FERREIRA DA SILVA

**SÍNTESE DE MATERIAIS PARA REMOÇÃO ADSORTIVA DE
DICLOFENACO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do curso de Química Tecnológica e
Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como
requisito para obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica e Industrial.

Aprovada em: 17/maio / 2023

 Documento assinado digitalmente
JOSE LEANDRO DA SILVA DUARTE
Data: 24/05/2023 16:22:40-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Presidente: Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Orientador - PPGEQ/IQB/UFAL)

 Documento assinado digitalmente
KALINE CAVALCANTE VASCONCELOS
Data: 25/05/2023 07:42:53-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Me. Kaline C. Vasconcelos (Co-Orientadora - PPGEQ/UFAL)

 Documento assinado digitalmente
Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães
Data: 25/05/2023 04:23:27-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Membro: Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira
(PPGEQ/CTEC/UFAL)

 Documento assinado digitalmente
VANDERSON BARBOSA BERNARDO
Data: 24/05/2023 21:17:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Membro: Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)

Maceió
2023

AGRADECIMENTOS

O dicionário Aurélio define a palavra gratidão como o ato **de reconhecimento, de amor, de amizade e fidelidade**. Por sua vez, a bíblia traz o verdadeiro sentido a essa palavra, pois no livro de 1 Tessalonicenses 5:18, a bíblia diz: “Deem graças em todas as circunstâncias, pois esta é a vontade de Deus para vocês em Cristo Jesus”. Ser grato vai além de um momento, mas o reconhecimento de todo crescimento e evolução na caminhada. Para todo ALVO almejado é necessário passar pelos PROCESSOS. O processo sempre gera mudanças, pois incentiva o indivíduo a se desafiar todos os dias em busca do seu melhor e a excelência exigida pelos padrões de suas próprias escolhas.

A gratidão específica em muitos dos casos pode ser injusta, pois sempre é possível esquecer nomes de pessoas que em algum momento foi essencial para nós. Afinal, o êxodo das pessoas em nossas vidas não arranca os seus ensinamentos, sejam eles bons ou ruins. Contudo, caso eu não tenha mencionado seu nome, saiba que se você passou pela minha vida, você me marcou de algum modo.

Começo a expressar minha eterna gratidão a YHWH-YIREH (Deus de providência), meu Abba, meu Senhor, meu Deus, amigo e ajudador, que foi, é e continuará sendo meu Professor por Excelência. Sou grata pois em Ti encontrei o abrigo necessário para me derramar aos Seus pés cheia de problemas e sair transbordante de soluções. Em diversos momentos precisei da Sua infinita sabedoria e buscava em Ti decifrar o que não entendia, ousou escrever que quase era possível sentir o cheiro de queimado que saia da minha cabeça tentando entender tantos assuntos novos e de muitas vezes abstratos, mas a bíblia em Colossenses 2:3 diz que: “Em Ti estão ocultos todos os tesouros da sabedoria e do conhecimento” e foi a Sua sabedora que me capacitou nessa jornada. Grata por ter um amigo companheiro que me conduzia todos os dias para a faculdade, estudava comigo, comia comigo, me livrou dos perigos e me retornava para casa em plena segurança. Graças dou ao Rei do Universo e ao amigo Espírito Santo.

Grata a minha mãe Irení Ferreira, que em todo lugar a qual chega têm orgulho em dizer: “Minha filha é Bi-Federal, fez IFAL e Química na UFAL”. Sempre me orgulho da mãe que tu és para mim e quão agradecida sou pelo Altíssimo ter te entregue como minha mãe. Conhecendo suas lutas, suas vitórias e toda sua trajetória de vida, não existe outra palavra para te descrever a não ser GUERREIRA. Meu amor por ti só não ultrapassa o que tenho por Cristo, porém se meu coração fosse preenchido quantitativamente, não haveria espaço para nenhum outro alguém aqui da terra, acredito que por isso o amor mais do que qualitativo é um dos mandamentos de Deus, pois assim na seleção do amor podemos escolher a todos para ocupar um lugarzinho em nossos corações. Te amo!

Sou grata pela minha irmã Mayara Maria que sempre me deu seu apoio e todo o seu amor, sempre se enchendo de orgulho pela irmã, assim como me enchendo de orgulho, principalmente ao terminar seu curso de Pedagogia a qual a faz tão feliz e deu sentido a toda sua criatividade. Ao meu irmão Misael que o amo grandemente e que sempre me apoiou, além de ter me dado sobrinhos tão amados. Grata ao meu pai José Reinaldo por toda a ajuda necessária e todas as coisas que fez por mim, sei que o senhor tem orgulho de quem me tornei. Grata ao meu segundo pai José Augustinho, ao qual nunca esqueci da alegria ao receber a notícia que eu havia passado na UFAL, mesmo com seu jeito calado, seu sorriso falou. Obrigada por toda a ajuda. Grata a todos meus familiares, sem exceção.

Grata aos meus amigos: Evellyn, Emilly, Rosilene e Raul, amo vocês incondicionalmente, meus grandes amigos e intercessores da minha vida, que Deus os guarde com todo amor e carinho! Aos amigos do IFAL-Satuba e dos que permaneceram desde a ensino fundamental, vocês são especiais.

Grata aos amigos que conheci na UFAL: Maria Neudsvânia minha companheira e amiga de toda jornada acadêmica, um ponto de apoio muito valioso na minha formação, Wesllany uma grande amiga que me incentivou com a iniciação científica e sempre se fez presente com seu jeito doce e cativante, Milena, Wellington, Janielle e todos meus amigos da química e da matemática.

Grata a todos os professores que fizeram a diferença em minha vida acadêmica e trouxeram ricos conhecimentos passados de forma didática e compreensiva. Grata as pessoas que partilhei muitos momentos no laboratório LEAp, aprendendo um pouco com cada um e especialmente ao Prof. Tonholo, Alice Ferro, Danilo, Thamires e outros pelos auxílios, a Kaline sou grata por toda ajuda com meu TCC, suas contribuições foram essenciais para a finalização desse ciclo.

Grata ao meu orientador: José Leandro, por toda atenção, paciência e aprendizado que me foi passado nesses mais de 3 anos sendo orientada por ti. Léo, em todos os momentos você foi um orientador presente e prestativo, buscando ajudar seus alunos em seu crescimento pessoal e/ou profissional. Irei sempre lembrar das correrias e dos quilos de café, biscoitos e doces que você comprava para animar o povo do laboratório, sou grata a Deus por sua vida. Que Ele te abençoe eternamente com ricas bençãos.

Grata aos irmãos da igreja Coragem de Amar, bem como meus pastores Pedro e Júlio pelos conselhos e as orações.

Por fim, sou grata por todos aqueles que através dos seus impostos contribuíram em todos os anos que passei na faculdade aprendendo um pouco mais para contribuir positivamente na sociedade, vocês são especiais.

Após esse ciclo concluído o ideal seria projetar planos futuros, mas o ser humano pode fazer muitos planos, mas a resposta final vem de Deus e Ele fará tudo o que Lhe apraz, pois ao homem não pertence seu próprio caminho e nem Lhe compete traçar seus passos. Sendo assim, dando passos firmes ao desconhecido, e pisando no chão a qual não vejo, mas sabendo que lá está (Fé), caminho pelos passos de Jesus. Calçando as sandálias de Cristo, vivendo o que Ele projetou para mim e sendo mensageira de uma boa notícia, a de que Cristo veio para trazer Salvação a todos os povos de toda língua e nação. Ele que foi entregue numa cruz, foi morto, mas ao terceiro dia ressuscitou, pois a morte não encontrou morada em Seu corpo que estava totalmente livre de qualquer pecado e assim nos trouxe Esperança, Salvação e Redenção.

A liberdade que Cristo nos dá, me faz anseiar o propósito dEle em minha vida, abandonando os meus próprios interesses, pois Ele conhece o amanhã e o meu futuro está em suas poderosas mãos. Assim, apenas Ele irá ditar meus próximos passos seja com a química, em indústrias ou nas nações aplicando aquilo que foi aprendido.

Que Deus, na pessoa de Cristo Jesus possa abençoar a cada um que veio aqui em busca de conhecimento terreno, mas também sairá repleto da vida de Deus. Obrigada!

“E conhecereis a verdade e a verdade vos libertará!” Jo 8:32

RESUMO

Diversos problemas ambientais são ocasionados pela crescente demanda populacional associadas ao atendimento das necessidades básicas. Em geral, as atividades produtivas tradicionais têm corroborado com essa problemática. Em meio a dispersão de tantos poluentes no ambiente, uma categoria de compostos ganha destaque especial e são denominados poluentes emergentes, PE. Tais compostos não são susceptíveis aos métodos de tratamentos convencionais, uma vez que podem apresentar baixa biodegradabilidade, bioacumulação e recalcitrância. Dentre eles podemos citar o diclofenaco sódico, que é um fármaco amplamente utilizado em escala global na redução de inflamações e dores nociceptivas, que têm sido detectados em diversas análises de ambientes aquáticos causando inúmeras desordens ambientais e riscos à saúde. Diante disso, o processo adsorptivo tem ganhado destaque devido a sua elevada eficiência na remoção de poluentes nocivos ao meio ambiente, haja vista que os tratamentos convencionais não têm sido suficientes para eliminar esses contaminantes. O uso de adsorventes magnéticos possibilita a facilidade para separação do adsorvente e adsorvato, reduzindo os custos com o uso da centrífuga com a substituição por ímãs magnéticos, além de ser eficiente em diversos tratamentos de poluentes persistentes. Nesse contexto, objetivou-se avaliar o Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como material adsorvente por se tratar de um hidróxido de metal único em camadas (LSHs), devido as suas propriedades únicas, estabilidade, elevada área de superfície e capacidade aprimorada para transferência de carga associado a Ferrita de Manganês para a produção de um compósito magnético. Através das técnicas de caracterização empregadas, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão – Energia Dispersiva (MET-EDS), DRX (Difratometria de Raio X), pH de carga zero (PCZ), foi analisado as características químicas e morfológicas do adsorvente. A cinética de adsorção pode avaliar a interferência das variações de massa de adsorvente e concentração de adsorvato e influência do pH. Nos testes de afinidade constatou-se que em pH natural, a remoção foi superior a 89% frente a 0,1g de Diclofenaco sódico a 50 ppm. No ensaio realizado em água real, segundo as análise em água diretamente da torneira a percentagem de redução foi de aproximadamente 75% de remoção do diclofenaco sódico e em água mineral percentagem superior a 90% e no estudo cinético foi observado que em 720 min a capacidade adsorptiva foi atingida em aproximadamente 85% para SK/C 0,5g e 89% para o SK/C 1,0g. Perante o exposto e os resultados obtidos, o presente trabalho teve como objetivo otimizar as propriedades adsorptivas do SK, associando este ao material magnético ferrita de manganês (MnFe_2O_4), facilitando o processo de separação e minimizando as perdas na operação, além de confirmar o uso deste material como alternativa em processos de remoção de poluentes em fase aquosa.

Palavras-chave: Poluentes emergentes, Adsorção, Nanomateriais, Simonkolleite, Ferrita de Manganês.

ABSTRACT

Several environmental problems are caused by the growing population demand associated with meeting basic needs. In general, the traditional productive activities have corroborated this problematic. Amid the dispersion of so many pollutants in the environment, a category of compounds gets special attention and are called emerging pollutants, PE. Such compounds are not susceptible to conventional treatment methods, since they may present low biodegradability, bioaccumulation, and recalcitrance. Among them we can cite diclofenac sodium, which is a drug widely used on a global scale in the reduction of inflammation and nociceptive pain, which have been detected in various analyses of aquatic environments causing numerous environmental disorders and health risks. Therefore, the adsorptive process has gained prominence due to its high efficiency in the removal of pollutants harmful to the environment, since the conventional treatments have not been sufficient to eliminate these contaminants. The use of magnetic adsorbents allows an easy separation of the adsorbent and the adsorbate, reducing the costs with the use of centrifuge, besides being efficient in several treatments of persistent pollutants. In this context, we aimed to evaluate Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as an adsorbent material because it is a layered single metal hydroxide (LSHs), due to its unique properties, stability, high surface area and enhanced capacity for charge transfer associated with Manganese Ferrite for the production of a magnetic composite. Through the characterization techniques employed, such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive (MET-EDS), X-ray Diffractometry (XRD), Zero Charge pH (PCZ), the chemical and morphological characteristics of the adsorbent were analyzed. The adsorption kinetics can evaluate the interference of the variations of adsorbent mass and adsorbate concentration and influence of pH. In the affinity tests it was found that in natural pH, the removal was greater than 89% against 0.1g of Diclofenac sodium at 50 ppm. In the test performed in real water, according to the analyses in water directly from the tap, the percentage of reduction was approximately 75% removal of diclofenac sodium and in mineral water a percentage greater than 90% and in the kinetic study it was observed that in 720 min the adsorptive capacity was reached in approximately 85% for SK/C 0.5g and 89% for SK/C 1.0g. Given the above and the results obtained, this work aimed to optimize the adsorptive properties of SK, associating it with the magnetic material manganese ferrite (MnFe_2O_4), facilitating the separation process and minimizing the losses in the operation, and confirm the use of this material as an alternative in processes of pollutant removal in aqueous phase.

Keywords: Emerging Pollutants, Adsorption, Nanomaterials, Simonkolleite , Manganese Ferrite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do fármaco Diclofenaco Sódico. Nomenclatura IUPAC- 2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetic acid (Diclofenaco Sódico).....	21
Figura 2: Fórmula estrutural do Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	27
Figura 3: Ilustração da estrutura do mineral espinélio ($(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$) com metade dos sítios A (Mn^{+2}) e B (Fe^{+3}).	29
Figura 4: Abordagem metodológica aplicada para os materiais fabricados (SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g)	34
Figura 5: Análise do pH do Potencial de Carga Zero (pH PCZ) dos materiais sintetizados em solução de 0,05 mol/L de NaCl: (a) Simonkolleite (SK); (b) Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4); (c) Compósito 0,5 g (SK/C 0,5 g); (d) Compósito 1,0 g (SK/C 1,0 g)	38
Figura 6: Estrutura topográfica magnificada em 1000x para Simonkolleite, em (a) estrutura topográfica magnificada da Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4) em 10000x, em (b)	39
Figura 7: Estrutura topográfica magnificada em 1000x para SK/C 0,5 g em (a) e SK/C 1,0 g em (c) e magnificada em 10000x para SK/C 0,5 g em (b) e SK/C 1,0 g em (d)...	40
Figura 8: Difratometria de Raio X dos materiais sintetizados: (a) Simonkolleite (SK); (b) Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4); (c) Simonkolleite/ MnFe_2O_4 (0,5 g) e (d) Simonkolleite/ MnFe_2O_4 (1,0g).....	41
Figura 9: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para o Simonkolleite.....	42
Figura 10: Análise de MET em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para Ferrita de Manganês.	43
Figura 11: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para o SK/C 0,5 g.	44
Figura 12: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para SK/C 1,0 g.	45
Figura 13: Influência da variação de massa dos adsorventes (0,025, 0,05 e 0,1 g), na percentagem de remoção do poluente após 24 h de contato.....	46
Figura 14: Influência do pH (5,7 e 9) da solução no processo adsorativo e avaliação da afinidade entre o adsorvente e poluente após 24 h de contato.....	47
Figura 15: Influência da variação de concentração do DS (10, 20 e 30 mg.L^{-1}) e a percentagem de remoção do poluente durante 24 h de processo adsorativo.....	48
Figura 16: Ajuste cinético PPO e PSO em (a) e Weber & Morris em (b) para SK (10, 20 e 30 ppm), massa de adsorvente 0,05g e pH da solução aproximadamente igual a 7	49
Figura 17: Ajuste cinético PPO e PSO em (c) e Weber & Morris em (d) para SK/C 0,5 g	51
Figura 18: Ajuste cinético PPO e PSO em (e) e Weber & Morris em (f) para SK/C 1,0 g	53
Figura 19: Influência da afinidade adsorativa na interação entre o adsorvente e poluente em água mineral durante 24 h de processo adsorativo.....	55
Figura 20: Influência da afinidade adsorativa na interação entre o adsorvente e poluente em água diretamente da Torneira durante 24 h de processo adsorativo.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.	25
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) do diclofenaco sódico.	32
Tabela 3: Tabela de reagentes Padrão Analítico (P.A) utilizados na pesquisa	33
Tabela 4: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK	50
Tabela 5: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK/C 0,5 g	52
Tabela 6: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK/C 1,0 g	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SK	Simonkolleite
SK/C 0,5 g	Simonkolleite/0,5g de MnFe_2O_4
SK/C 1,0 g	Simonkolleite/1,0g de MnFe_2O_4
MnFe_2O_4	Ferrita de Manganês
R.P.M.	Rotação Por Minuto
AM	Água Mineral
ADT	Água diretamente da Torneira
ETAs	Estações de Tratamentos de Água
PEs	Poluentes Emergentes
DS	Diclofenaco Sódico
2D	Duas Dimensões
UV	Radiação Ultravioleta
VIS	Luz Visível
OMS	Organização Mundial da Saúde
q_e	Quantidade adsorvida de adsorvente no equilíbrio/grama (mg/g)
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g)
k_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3.	REVISÃO LITERÁRIA.....	18
3.1	Poluição dos Recursos Hídricos.....	18
3.2	Fármacos no meio ambiente	19
3.3	Diclofenaco sódico.....	20
3.3.1	Ocorrência no ambiente	21
3.3.2	Métodos de Tratamento	22
4.	ADSORÇÃO.....	24
4.1	Adsorção para Remoção de Fármacos.....	25
4.2	Adsorventes Magnéticos.....	26
4.2.1	Simonkolleite	27
4.2.2	Ferrita de Manganês.....	28
5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
5.1	Modelos Cinéticos - PFO – PSO	30
5.1.1	Modelo de pseudoprimeira ordem (PFO).....	30
5.1.2	Modelos de pseudosegunda ordem (PSO)	31
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	32
6.1	MATERIAIS	32
6.1.1	Poluente modelo	32
6.1.2	Reagentes	32
6.2	MÉTODOS	33
6.2.1	Sínteses dos materiais	33
6.3	Caracterizações dos Materiais	35
6.4	Ensaio de Afinidade	36
6.5	Cinética de Adsorção	37
6.6	Estudo em Matrizes Reais	37
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
7.1	Caracterizações	39

7.2	Afinidade.....	45
7.3	Cinética de Adsorção	49
7.4	Água Real.....	55
8.	CONCLUSÕES	57
9.	PERSPECTIVAS	57
10.	REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se observado um exponencial crescimento na síntese de produtos químicos utilizados em diversos setores industriais. A produção em massa de pesticidas, fármacos, agroquímicos, entre outros, visa atender as exigências da população mundial, porém a exposição dessas substâncias na natureza gera riscos ao ecossistema por possuírem baixa biodegradabilidade e serem recalcitrantes. (SERVICE, 2013; STARLING et al., 2019).

Dentre as classes de poluentes, destaca-se os Poluentes Emergentes (PEs), que são substâncias potencialmente tóxicas, mesmo em baixas concentrações, encontradas em compostos perfluorados, hormônios, toxinas de algas, fármacos, entre outros. O contato prolongado e/ou a ingestão de águas contaminadas por PEs acarretam riscos à saúde humana e biota aquática, devido ao seu alto potencial carcinogênico, mutagênico e de infertilidade. Os métodos de tratamentos convencionais não degradam os contaminantes emergentes completamente, ocasionando o acúmulo pela persistência a longo prazo no meio ambiente (SOARES & SOUZA, 2019; ALVINE et al., 2009).

Dentre os PEs os fármacos tem sido motivo de diversos estudos na área ambiental devido as ocorrências recorrentes de substâncias farmacêuticas na natureza, esse fato associa-se aos despejos de águas residuais de esgotos clandestinos, medicamentos com prazo de validade ultrapassado e os efluentes das indústrias farmacêutica, hospitalar ou laboratoriais em rios, lagos e mares (GOGOI et al., 2017).

O diclofenaco sódico (DS) frequentemente prescrito como AINE, é um anti-inflamatório não esteroide mundialmente utilizado na redução de inflamações e dores nociceptivas (PUBCHEM, 2022). Segundo Shep et al. (2020), os AINEs também podem ser coadministrados com inibidores da bomba de prótons ou bloqueadores de histamina.

O diclofenaco tem sido detectado em diversas análises de ambientes aquáticos e sua exposição contínua na natureza pode suscitar enfermidades aos seres vivos como: diversos tipos de câncer, desregularizações hormonais e infertilidade devido ao seu poder bioacumulativo. (SOARES & SOUZA, 2019; MARTIN-DIAZ et al., 2009).

Pesquisadores têm desenvolvido medidas emergenciais que acelerem a remoção dos PEs dos corpos hídricos (LINS, et al., 2020) e as técnicas mais utilizadas são coagulação-floculação (COSTA et al. 2020), nanofiltração (BUENO et al. 2016), processos oxidativos (DAVID et al., 2018) e adsorção (COSTA et al. 2020). Haja vista

que o objetivo dos desenvolvedores de projetos é fornecer as empresas técnicas econômicas, de alta eficiência e de boa aplicabilidade ambiental, os processos oxidativos e a adsorção têm se mostrado úteis e eficientes nos quesitos destacados, porém vale ressaltar que os processos oxidativos são mais onerosos (N. BOLONG et al., 2009; Z. LIU et al., 2009).

A adsorção é um processo de separação e purificação de baixo custo (a depender no adsorvente) muito utilizado nos tratamentos de água e efluentes, reduzindo os níveis de compostos tóxicos no ambiente e possui grande importância tecnológica e biológica. A adsorção estuda a capacidade de concentração das substâncias presentes em fluídos, na superfície de um sólido, através da interação entre o adsorvente, o material com capacidade para reter as moléculas dos contaminantes e o adsorvato. Além das mudanças de fases pela adsorção através do poder de concentração das substâncias. (QIAN, 2019; VIDAL, 2019).

O Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), chamado hidróxido de cloreto de zinco monohidratado, é um nanocristal inorgânico que forma cristais de plaquetas micro hexagonais (MONIEM et al., 2015; LEE et al., 2017). Segundo Tavares (2013), o SK é eletricamente e eletroquimicamente ativo, pela ação das vacâncias de oxigênio em sua superfície que aumentam consideravelmente a condutividade e assim podem ser utilizados em diversas áreas como sensor de gás, supercapacitor e em ação bactericida. A Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4) possui uma estrutura cristalina do mineral espinélio (MgAl_2O_4) e possui importantes propriedades magnéticas que possibilitam a modificação dos íons de Mn^{2+} em íons divalentes ou trivalentes a depender do interesse de atuação. As aplicações da MnFe_2O_4 podem ser em gravação magnética, absorção de micro-ondas e administração de medicamentos (BIASI, 2021).

Nos dias atuais, diversos trabalhos tecnológicos a base de adsorventes magnéticos tem ganhado destaque na utilização em remoção de diclofenaco de sódio em águas residuais. XIAOXIA e seus colaboradores et al. (2021), através da síntese verde projetaram um adsorvente magnético de baixo custo à base de lignina (LMNA) para a adsorção do diclofenaco de sódio. O adsorvente cujo núcleo magnético (Fe_3O_4) é carregado em lignina alcalina, se mostrou eficiente com capacidade adsorviva de 106,4 mg.g^{-1} , elevada resistência à saturação magnética (10,5 emu g^{-1}) e reusabilidade (4 ciclos). MOHAMMIDI et al. (2021), desenvolveu um trabalho cujo processo é rápido, fácil e de baixo custo, sintetizando um adsorvente de nanopartículas magnéticas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para a remoção de diclofenaco de sódio.

O presente trabalho objetivou avaliar o potencial de aplicação do compósito magnético sintetizado a partir do aproveitamento das propriedades adsorventes do Simonkolleite combinado a Ferrita de manganês (MnFe_2O_4), promovendo a separação do material da solução e assim descartando a etapa de centrifugação que ocorre após o processo de adsorção, resultando na redução de custos no processo de remoção do diclofenaco.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais estruturados em Simonkolleite aprimorando suas estruturas a fim de expandir suas propriedades adsorptivas para aplicação em remoção de diclofenaco de sódio em solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os agentes adsorventes SK, ferrita de manganês e SK/ferrita de manganês;
- Confirmar a formação e avaliar as características químicas e morfológicas dos materiais, por meio de DRX, MEV, MET/EDS e pH PCZ;
- Avaliar o potencial adsorptivo dos materiais frente ao poluente emergente modelo escolhido sob condições variadas de pH, quantidade de material e matriz aquosa;
- Estudar o comportamento cinético do processo adsorptivo para todos os materiais sintetizados.

3. REVISÃO LITERÁRIA

3.1 Poluição dos Recursos Hídricos

O recurso natural essencial para o desenvolvimento econômico e a sobrevivência dos seres vivos é a água. Cerca de 97,5 % de toda a água do planeta é composta por água salgada e apenas 2,5 % é de água doce. A água salgada está localizada nos mares e oceanos enquanto a água doce se divide percentualmente em 1,7% encontradas nas geleiras e calotas polares, 0,7% em águas subterrâneas e apenas 0,0075% é água potável que se encontra nos rios e lagos (VERIATO et al., 2015).

Segundo Loucks E Van Beek (2017), a disponibilidade de água potável do planeta gradativamente tem diminuído devido ao aumento da poluição e mudanças globais. Assim, em diversos países os cuidados com a preservação da água já é uma realidade constante, pois os seres humanos e suas atividades diárias dependem exclusivamente da água potável e mesmo que a água seja um recurso natural abundante e renovável, ele é finito e vulnerável a mudanças externas.

O crescimento populacional e a urbanização instigam a produção de novos produtos derivados de materiais sintéticos e inorgânicos para atender as exigências diárias da população mundial. O consumo exacerbado de produtos industrializados, uso indiscriminado dos recursos naturais, mudanças climáticas, migração de áreas rurais para urbanas, entre outros fatores contribuem para a crescente poluição e escassez de água potável para consumo, uso agrícola e bem-estar (BEGA J.M.M, 2020; LOUCKS & VAN BEEK, 2017).

Apesar de serem desenvolvidas campanhas de conscientização à preservação das águas dos rios, lagos e oceanos, o nível de poluição só aumenta ano após ano. No Brasil, em 12 de fevereiro de 1998, foi criada a Lei nº 9.605 promovendo a fiscalização e sanções penais e administrativas oriundas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente afetados com os despejos desenfreados de substâncias tóxicas e bioacumuladoras (MARCONDES, 2022). A Lei nº 9,605 prevê cinco tipos de infrações: (i) crimes contra a fauna; (ii) crimes contra a flora; (iii) poluição e outros crimes ambientais; (iv) crimes contra o ordenamento urbano e o patrimônio cultural; (v) crimes contra a administração ambiental (ECO, 2022).

A implantação de leis ambientais proporcionou o aumento do compromisso entre o poluidor e o aquífero, com intuito de reduzir os riscos à saúde humana e dos seres vivos que são expostos as águas contaminadas por substâncias bioacumulativas procedentes dos

despejos industriais gerando problemas de saúde como: mutações, câncer, mortandade de peixes, entre outros (JESUS et al, 2021).

Dentre os poluentes dos meios hídricos existem os Poluentes Emergentes (PEs), eles são encontrados em compostos perfluorados, hormônios, toxinas de algas, fármacos, entre outros (BERNABEU et al., 2012). Os PEs podem ocasionar ameaças à saúde humana por ingestão de águas contaminadas pois possuem alto potencial cancerígeno, infertilidade, riscos de aborto, modificações hormonais (SOARES & SOUZA, 2019). Nos peixes houve relatos em algumas espécies de casos de mudanças de sexo nos peixes machos por absorção de hormônios femininos cujo fenômeno é conhecido por feminilização e danos nos órgãos internos (DUARTE et al., 2019).

3.2 Fármacos no meio ambiente

Os fármacos são amplamente utilizados pela sociedade, pois são essenciais para a saúde humana. Eles atuam no alívio de dores, cura de doenças inflamatórias e melhoramento na qualidade de vida (FONSECA & ANDRADE, 2022). Os medicamentos fazem parte do grupo de PEs constantemente encontrados nos corpos hídricos e por esta razão, pesquisas são aplicadas para investigar sua influência ecotoxicológica pois essas substâncias em baixas concentrações apresentam alto potencial de interação com os organismos dos seres vivos (JUNIOR et al., 2014).

Os fármacos possuem diferentes estruturas, formas, massas moleculares e funcionalidades devido aos seus princípios ativos. Além disso, essas substâncias possuem grupos ionizáveis, compostos polares, princípios ativos, pH específico, entre outros que modificam a estrutura química do metabolismo de organismos vivos (KUMMERER et al., 2009).

Os médicos são os profissionais responsáveis por indicarem a melhor forma de tratamento clínico, porém em alguns países como no Brasil os anti-inflamatórios não dependem de prescrições médicas para serem adquiridos nas farmácias (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018) e as pessoas além de se automedicarem, estocam esses produtos em casa, onde com o passar do tempo ao atingirem seu prazo de validade, se forem descartados de forma inadequada afetam a fauna e a flora (FONSECA & ANDRADE, 2022 ; MILLER et al., 2018).

As formas apropriadas para o descarte desses medicamentos são em posto de coleta, farmácias, drogarias, postos de saúde e hospitais que prestam esse serviço, porém

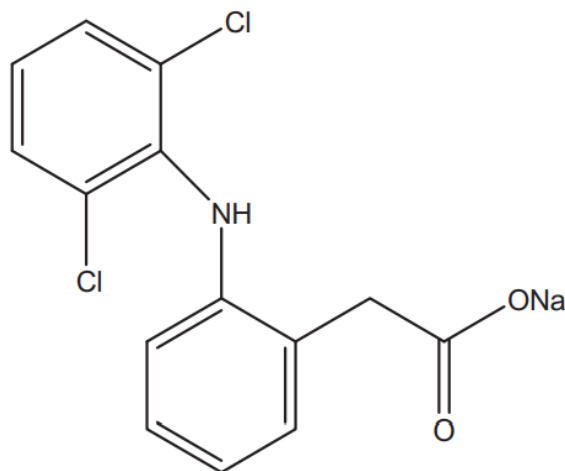
devido à falta de educação ambiental as vias de descartes farmacológicos têm sido em lixo comum, pias e vasos sanitários. Com essa prática corriqueira, as redes de esgotos são contaminadas através das sobras de tratamentos clínicos ou produtos vencidos que podem ser encontrados de forma sólido, líquido ou em suspensão (FONSECA & ANDRADE, 2022). Os hospitais e as indústria farmacêutica, também possuem diversas misturas de fármacos em seus efluentes, prejudicando o tratamento de degradação dessas substâncias (BEEK et al., 2016).

3.3 Diclofenaco sódico

O Diclofenaco Sódico (DS) é um medicamento de uso anti-inflamatório não esteroidal do ácido benzenoacético, que atua na redução de inflamações e dores nociceptivas. Devido a suas funções analgésicas, antipiréticas e inibidoras de plaquetas é recomendado em tratamentos de inflamações, febre, doenças crônicas reumáticas e traumas físicos. Um dos efeitos colaterais do DS é a inibição da produção de muco protetor no estômago, que aumenta o risco do desenvolvimento de úlcera gastrointestinal e por esse motivo, seu uso deve ser controlado segundo prescrição médica (PUBCHEM, 2022).

A fórmula molecular do DS é $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ e ele é um ácido monocarboxílico constituído em ácido fenilacético com um grupo (2,6-diclorofenil) amino na posição 2, cujo a sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 1 (PUBCHEM, 2022). Segundo a Ficha de Segurança de Produtos Químicos (FISQP) do DS, a natureza química do produto é ser uma solução injetável, a base de: diclofenaco de sódio, álcool benzílico, hidróxido de sódio e outros ingredientes inertes não perigosos e que a precaução dessas substâncias ao meio ambiente deve ser evitar que o produto atinja os cursos d'água e rede de esgotos, pois podem causar poluição (SYNTEC, 2019).

Figura 1: Fórmula estrutural do fármaco Diclofenaco Sódico. Nomenclatura IUPAC- 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]ácido acético (Diclofenaco Sódico).



Fórmula molecular: $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$; Massa molar: 296,148 g/mol; Solubilidade em água: $4,47 \times 10^{-3}$ g/L ; Número CAS: 15307-86-5 e Ponto de fusão: 283-285°C

Fonte: (HASAN,2016)

De acordo com o Site PUBCHEM (2022), o diclofenaco liga e quela ambas as isoformas da ciclooxigenase, bloqueando a conversão do ácido araquidônico prostaglandinas pró inflamatórias. Com isso, segundo a Figura 1, o DS é um composto amino secundário, um aminoácido, um diclorobenzeno, uma amina aromática e um ácido monocarboxílico. Está funcionalmente relacionado com um ácido fenilacético e uma difenilamina.

3.3.1 Ocorrência no ambiente

O diclofenaco sódico se tornou um dos compostos mais consumidos do mundo devido a sua multifuncionalidade. (KÜSTER et al., 2014; MOHAMMADI et al., 2021; XIAOXIA et al., 2021) No organismo, o DS não é completamente processado e em aproximadamente 2 horas ele é eliminado do corpo e cerca de 65% da dosagem ingerida se divide em duas partes: metabólitos e partes inalteradas. Sendo assim, a rápida eliminação do organismo, a não degradação completa e a produção farmacêutica em massa, aumenta os níveis de contaminação das águas e efluentes (ESCHER et al., 2019; WISHART et al., 2006).

Segundo dados da ONU, em cerca de 50 países foram detectados o DS nas amostras das análises ambientais (UNITED NATIONS, 2013), ele está entre os cinco produtos farmacêuticos mais encontrados em águas superficiais, subterrâneas e/ou potável (AUS DER BEEK, T. et al., 2016).

Segundo a FISPQ, com o sistema de classificação usado: ABNT NBR 14725-2, o grau de toxicidade do DS em ambientes aquáticos é aguda e de categoria 3 e os perigos ao ambiente aquático se classifica como agudo de categoria 2 e não há dados sobre o seu efeito ecotoxicológico. Espera-se que o produto seja rapidamente degradado na água, entretanto sua presença em grandes concentrações pode causar efeitos tóxicos à vida aquática (SYNTEC, 2019).

3.3.2 Métodos de Tratamento

As técnicas mais utilizadas para os tratamentos de PEs são coagulação-floculação (COSTA et al. 2020), nanofiltração (BUENO et al. 2016), processos oxidativos (DAVID et al., 2018) e adsorção (COSTA et al. 2020). Porém, o objetivo das pesquisas atuais gira em torno de projetos com técnicas econômicas, de alta eficiência e de boa aplicabilidade ambiental. No caso dos fármacos as técnicas que têm demonstrado boa aplicabilidade ambiental e alta eficiência são os processos oxidativos e a adsorção, entretanto vale ressaltar que os processos oxidativos são bons, porém podem ser custosos (N. BOLONG et al., 2009; Z. LIU et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas que consistem na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) seja com luz ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (FIOREZE, 2014). O potencial de redução dos radicais hidroxilas é elevado ($E^\circ = + 2,80 \text{ V vs ENH}$) e devido ao seu poder oxidante é possível degradar completamente a matéria orgânica através da reação em cadeia, cujos radicais orgânicos formados com o oxigênio resultam em espécies inócuas, como: CO_2 e H_2O (DAVID et al., 2018).

A técnica utilizando os POAs é uma excelente alternativa para os tratamentos de PEs em águas residuais urbanas, efluentes industriais e na resolução de tratamentos complexos cujo os processos convencionais não conseguem solucionar (RAMOS et al. 2020). Apesar desses métodos serem eficientes e bastante utilizados, suas desvantagens estão nos custos elevados e os produtos da degradação dos POAs que podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais, além da formação de

poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos. Por esse motivo, deve-se escolher com cuidado essa técnica (FIOREZE, 2014; ARAÚJO, 2016;).

A adsorção é um processo de separação e purificação de baixo custo (a depender no adsorvente) utilizado nos tratamentos de água e efluentes. Ela tem por função reduzir os níveis de compostos tóxicos no ambiente e possui grande importância tecnológica e biológica. A adsorção estuda a capacidade de concentração das substâncias presentes em fluídos, na superfície de um sólido, através da interação entre o adsorvente, o material com capacidade para reter as moléculas dos contaminantes e o adsorvato. (QIAN, 2019; VIDAL, 2019)

Farias et al. (2019), em seu trabalho relata a remoção do diclofenaco e outros antiinflamatórios no efluentes de sistema UASB-FBP (reator anaeróbio de manta de lodo seguido de filtro biológico percolador) em fotorreatores UV de lâmpadas imersas (FRI) e emersas (FRE). Em relação ao diclofenaco foi constatado um percentual de remoção de 83% no FRI e de 86% no FRE), demonstrando que os compostos presentes no efluente biológico obtiveram resultados satisfatórios na remoção de fármacos.

Kharissova et al. (2015) descreve a importância do uso de adsorventes magnéticos micro e nanométricos baseados em metais elementares, suportados por inorgânicos (carbono, grafeno, sílica e zeólitas) ou orgânicos (macromoléculas, polissacarídeos, polímeros e biomoléculas), e que possuem ampla atuação em variados processos catalíticos. Especificamente as ferritas, devido a vantagem em suas aplicações por serem facilmente removido do meio após a adsorção através de um ímã simples.

Santos et al. (2020) desenvolveu um compósito com MgAl/hidróxido duplo em camadas suportado em biochar *Syagrus coronata*, utilizado para adsorção de diclofenaco sódico. Experimentos de adsorção em batelada demonstraram alta eficiência de remoção de DS (maior de 82% para 200 mg.L⁻¹ de DS) com capacidade de adsorção 138,83 e 168,04 mg.g⁻¹ a 30 e 60° C, respectivamente, resultados superiores em comparação com outros adsorventes, demonstrando ser um material eficiente e promissor no tratamento de água contaminada com DS.

4. ADSORÇÃO

Segundo Nascimento et al. (2020), o processo de adsorção é definido como uma operação de transferência de massa, para determinar a habilidade de determinados sólidos em concentrar em sua superfície substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. O adsorvato é a espécie que se acumula na interface do material e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente. A área da superfície de contato dos sólidos é diretamente proporcional a capacidade adsortiva, ou seja, quanto maior a área superficial maior a capacidade adsortiva. (FERREIRA et al., 2018)

A adsorção se divide em quimissorção (adsorção química) ou fisissorção (adsorção física). A quimissorção é a troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (forças fortes), porém só ocorre em sítios ativos. Nesse processo, o adsorvato sofre mudança química irreversível onde ele é dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (HARO et al., 2017). A fisissorção envolve as forças do adsorvato pelas ligações de Van der Waals (forças fracas intermoleculares) que podem ocorrer em toda a superfície adsorvente por atração das moléculas entre si sendo elas maiores que as atração entre moléculas e fluido. (FERREIRA et al., 2018) Foust et al. (1982), afirmam que: “as moléculas do fluido se aderem à superfície do sólido promovendo o equilíbrio entre o adsorvato e o soluto presente na fase fluida”.

A tabela 1 descreve as principais diferenças entre adsorção física e adsorção química. (TEIXEIRA et al, 2001) Sendo assim, a escolha do tipo de técnica de adsorção é dependente da necessidade da pesquisa.

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
• Causada por forças de van der Waals.	• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
• Não há transferência de elétrons.	• Há transferência de elétrons.
• Calor de adsorção = 2-6 Kcal/mol.	• Calor de adsorção = 10-200 Kcal/mol.
• Fenômeno geral para qualquer espécie.	• Fenômeno específico e seletivo.
• A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	• A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
• Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	• Somente há formação de monocamadas.
• Acontece somente abaixo da temperatura crítica	• Acontece também em altas temperaturas.
• Lenta ou rápida	• Rápida
• Adsorvente quase não é afetado	• Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: TEXEIRA et al. 2001, modificada

4.1 Adsorção para Remoção de Fármacos

A adsorção tem se mostrado uma técnica eficiente na remoção de poluentes em soluções aquosas. Ferreira et al. (2018) elaborou um estudo utilizando o carvão ativado de dendê in natura funcionalizado com ácido nítrico (HNO_3). BORGES e colaboradores (2018) expôs um artigo técnico com o uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento, cujo as análises demonstraram que a adsorção aumenta com o aumento da concentração do soluto na fase líquida até atingir um limite de resposta ao aumento da concentração e

ao alcançar o tempo de equilíbrio o processo fica em equilíbrio dinâmico. Della-Flora et al (2020) através da combinação de foto-Fenton Solar e o processo de adsorção desenvolveram um trabalho para a remoção do fármaco anticancerígeno Flutamida e os produtos de transformação dos efluentes hospitalares através do processo de foto-Fenton solar que também foi combinado com adsorção em carvão ativado de sementes de abacate com resultados satisfatórios em 40 minutos de contato. Muitas das vezes os adsorventes produzidos pelos pesquisadores, não favorecem o processo de tratamento dos efluentes devido à dificuldade na separação das fases. Sendo assim, os adsorventes magnéticos foram resultado do melhoramento a esses tratamentos.

4.2 Adsorventes Magnéticos

Os adsorventes magnéticos são uma nova classe de adsorventes que têm atraído muitos pesquisadores, pois são compostos por uma base adsorvente incorporado a partículas magnéticas, geralmente óxidos de metais, como: Fe, Co, Ni e Cu (MEHTAA, D. et al., 2015). Na literatura, os materiais magnéticos mais aplicados nos processos de adsorção são: o ferro, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e eles apresentam diversas vantagens como: facilidade na separação de soluções a granel com o emprego de um campo magnético, são biocompatíveis, reutilizáveis, podem ser preparados e modificados em escala laboratorial e removem uma grande variedade de poluentes alvo (PHOUTHAVONG et al., 2022) .

Os óxidos de ferro são extremamente vantajosos por se tratarem de materiais adsorventes com alta eficiência, excelentes propriedades magnéticas e principalmente pela facilidade na separação entre o material magnético e o meio tratado, com o auxílio de um ímã descartando a etapa de centrifugação que eleva os custos do processo. Atualmente o principal método utilizado nos estudos em laboratórios para a remoção de poluentes têm sido o de coprecipitação devido as vantagens supracitadas (DELLA-FLORA et al, 2020 ; PHOUTHAVONG et al., 2022) .

Os adsorventes magnéticos são utilizados em distintas áreas, dentre eles Shan e Tong (2013) estudaram a capacidade adsortiva e natureza dos Mag-Fe-Mn, melhorando do modelo de Freundlich, com partículas ultrafinas de Fe_2O_3 atuando em soluções aquosas na remoção de íons arseniato através da variação do pH, uso de esferas de complexo de quitosana-carboximetil-ciclodextrina impregnado ao ferro que possuem alta afinidade pelo arsênio pode ser visto no trabalho de Sikder, entre outras pesquisas. Jung

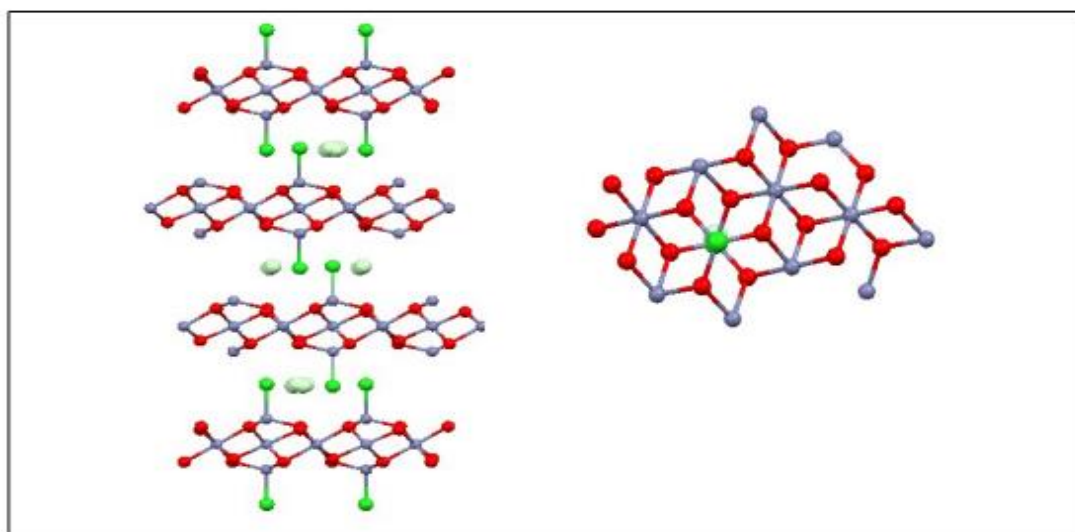
et al (2018) desenvolveram um compósito utilizando a ferrita de manganês (MnFe_2O_4) com o biochar (MF/BC) que facilita a separação magnética e possui alta afinidade de adsorção e auto desempenho adsorativo para metais pesados como: (Pb(II) , Cu(II) e Cd(II)), as capacidades de adsorção de MF/Compósitos BC para Pb(II) foram encontrados como 35,68 mg/g (Pb(II) + Cu(II)) e 37,13 mg/g (Pb(II) + Cd(II)) em soluções de metais binários e 34,36 mg/g em solução ternária do metal e se mostrou eficiente como solução viável para remediação das águas residuais contaminadas por esses metais pesados e econômica .

4.2.1 Simonkolleite

O simonkolleite possui uma estrutura de forma hexagonal de micro a nanoplaquetas e é o produto da corrosão do zinco. Ele é chamado hidróxido de cloreto de zinco monohidratado é um nanocristal inorgânico obtido a partir do cloreto de zinco em 50% de metanol e sua formula molecular é $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (LEE; KIM; KIM, 2017; MONIEM et al., 2015). O Simonkolleite (SK) é um semiconductor de natureza doadora do tipo n, de macroestrutura definida, que pode ser transformado em uma matriz de ZnO em função da temperatura de tratamento térmico, pois ele possui vacâncias de oxigênio em sua superfície que permite que ele seja eletroquimicamente ativo (CANTO-AGUILAR et al, 2022 ; KHAMLICH et al, 2016).

Na figura 2 é possível observar a ilustração da estrutura cristalina do SK

Figura 2: Fórmula estrutural do Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



Fonte: TAVARES, 2013

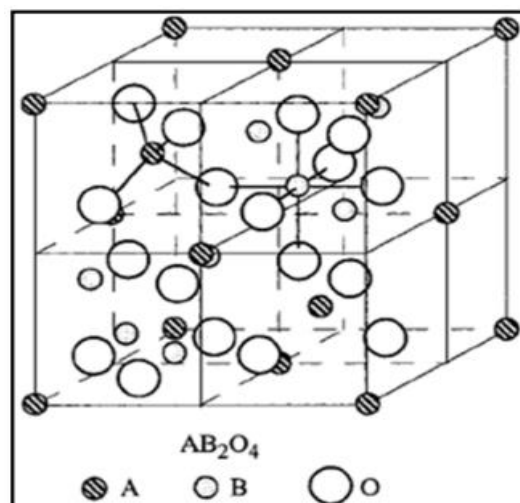
O SK ganhou destaque por sua morfologia única altamente porosa e cristalina que apresenta um alto grau de anisotropia com espessura em nanoescala e microcomprimento em outras dimensões que estão associadas a suas propriedades físicas e químicas. Suas características apontam uma textura macia, dureza Mohs de 1,5 e gravidade específica de 3,2 (KHAMLICH et al, 2016).

4.2.2 Ferrita de Manganês

A ferrita de Manganês (MnFe_2O_4) é um adsorvente magnético de material cerâmico no qual sua forma nanométrica é oriunda do mineral espinélio (MgAl_2O_4). A síntese da ferrita de Manganês é geralmente feita através do processo de co-precipitação e suas principais características são: alta permeabilidade magnética, não são tóxicos, possui estrutura cristalina, boa estabilidade química, de fácil fabricação, baixo custo e possui propriedades magnéticas valiosos para as pesquisas e estudos que buscam agregar valores ao material de estudo com as propriedades magnéticas (BIASI, 2021; SOLETTI et al. 2020).

Na figura 3 é possível observar a estrutura do espinélio no retículo cristalino cujo a fórmula geral é MFe_2O_4 , onde M pode ser um ou mais metais e a metade representa o sítio A (sítios tetraédricos) e B (sítios octaédricos), onde os vértices estão ocupados com átomos de oxigênio, assim formando um arranjo cúbico de face centrada. (MARTINS, 2008)

Figura 3: Ilustração da estrutura do mineral espinélio ((MgAl₂O₄) com metade dos sítios A (Mn⁺²) e B (Fe⁺³).



Fonte: MARTINS, 2008

Os íons que compõem os sítios do tipo A são bivalentes representando o Mn⁺², o raio iônico é maior do que os da estrutura dos sítios B que são trivalentes (Fe⁺³).

O uso da Ferrita de Manganês é essencial para a agregação de valores em diversos materiais devido às suas propriedades magnéticas que não interferem nas propriedades dos materiais estudados.

5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção, tem como objetivo avaliar a relação de transferência de massas entre uma massa líquida externa, que passa através dos macroporos, para o interior da partícula do adsorvente. Esse estudo se caracteriza pela taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, até que se atinja a saturação, ou equilíbrio. Para que ocorra a definição da velocidade de adsorção através das interações entre os sítios ativos e o adsorvente, os processos necessários são: a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, a difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros e à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO et al, 2014).

5.1 Modelos Cinéticos - PFO – PSO

Os modelos cinéticos são um conjunto de equações que possibilita analisar o mecanismo como: quimissorção, difusão e transferência de massa no processo de adsorção. Os modelos aplicados frequentemente são os de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Weber e Morris. (NASCIMENTO et al, 2014).

5.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PFO)

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposta por Lagergren (1898) através da equação de taxa relacionando sistemas líquido-sólido em função da concentração entre a saturação e tempo de referencia, como visto na Equação (1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, a constante da taxa k_1 representa adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio expressa em (mg/g) e q_t é quantidade adsorvida por grama de adsorvente e no tempo t (min) expressa em (mg/g). A resolução da Equação (1) tomando as condições temporais de $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$ e isolando q_t , tem-se a Equação (2):

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (2)$$

O modelo atual permite sugerir que a taxa de adsorção se encontra proporcional ao número de sítios ativos livres e a interação pode ser reversível (CARVALHO, 2016).

5.1.2 Modelos de pseudosegunda ordem (PSO)

O modelo de pseudosegunda ordem, indica a relação diretamente proporcional entre a capacidade adsorptiva do material e o número de sítios ativos que são ocupados na estrutura do adsorvente. Nesse caso, a reversibilidade interativa é dificultosa por conta da ocorrência da quimissorção como é possível analisar na Equação (3) (BLANCHARD et al., 1984.)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde a constante de taxa de adsorção de pso é o k_2 expresso em (g/mg.min). De forma análoga ao modelo pseudoprimeira ordem na Equação (1), a resolução da Equação (3) utilizando as mesmas condições limites, tem-se:

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{(1 + k_2 t q_e)} \quad (4)$$

5.1.3 Modelos de Weber e Morris

O modelo proposto por Weber e Morris (1963), sugere como fator determinante da velocidade de adsorção a difusão intraparticular, cujo a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O coeficiente de difusão intraparticular (K_d) pode ser determinado segundo a Equação (5).

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (5)$$

Onde, a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida é o q_t que se expressa como (mg.g⁻¹), t é o tempo (min), K_d é o coeficiente de difusão intraparticular (mg.g⁻¹.min^{-0,5}) C é uma constante que possui relação com resistência à difusão (mg.g⁻¹), vale ressaltar que quanto maior o valor de C maior será o efeito da camada limite.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 MATERIAIS

6.1.1 Poluente modelo

O contaminante utilizado neste trabalho foi o diclofenaco sódico, diluído em água destilada. Em sua ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) as características físico-químicas do DS estão em conformidade com a ABNT – NBR 14725-4:2009 e suas informações técnicas e básicas a respeito do fármaco se encontram na tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) do diclofenaco sódico.

REAGENTE	Diclofenaco Sódico
NOMENCLATURA IUPAC	2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetic acid
FÓRMULA MOLECULAR	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
MARCA	Add
MASSA MOLAR	296,148 g/mol
SOLUBILIDADE EM ÁGUA	4,47x10 ⁻³ g/L
NÚMERO CAS:	15307-86-5
PONTO DE FUSÃO	283-285°C

Fonte: SINTEC, 2019

6.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados para a fabricação dos materiais (simonkolleite, ferrita de manganês e os compósitos (0,5 e 1,0 g) estão listados na tabela 3, segundo a descrição do rótulo, a fórmula molecular, marca e a pureza dos produtos.

Tabela 3: Tabela de reagentes Padrão Analítico (P.A) utilizados na pesquisa

REAGENTES	Fórmula molecular	MARCA	CAS	PESO MOLECULAR (g/mol)
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica	1310 - 73 - 2	40,00
Cloreto de Zinco	ZnCl ₂	Êxodo Científica	7646 - 85 - 7	136,3
Sulfato de Ferro III	Fe (SO ₄) ₃	Dinâmica	7782 - 63 - 0	278,01
Cloreto de Manganês II	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Êxodo Científica	7786 - 30 - 3	95,22

Fonte: Autor, 2022

6.2 MÉTODOS

6.2.1 Sínteses dos materiais

A realização da síntese do cristal de SK, foi preparada inicialmente de forma isolada e posteriormente conjugado com o óxido metálico magnético, ferrita de manganês, a fim de facilitar a remoção do catalisador da solução aquosa, evitando a etapa de centrifugação. As sínteses dos materiais seguem as metodologias descritas abaixo:

- Simonkolleite: foram preparadas previamente duas soluções, a solução 1 continha 200 mL de NaOH (0,5 mol.L⁻¹) e a solução 2 continha 40 mL ZnCl₂ (2,5 mol.L⁻¹). Adicionou-se a solução 1 em um béquer de 500 mL e aqueceu-se, sob agitação, até atingir e estabilizar na temperatura de 50 °C, em seguida, adicionou-se à solução 2, gota a gota e permaneceu sob agitação a 50 °C durante 90 minutos; após o material esfriar a temperatura ambiente; iniciou-se a filtração a vácuo realizando lavagens com água destilada até o líquido ficar incolor; por fim, a secagem, ocorreu em uma estufa durante 15 h a 60 °C;

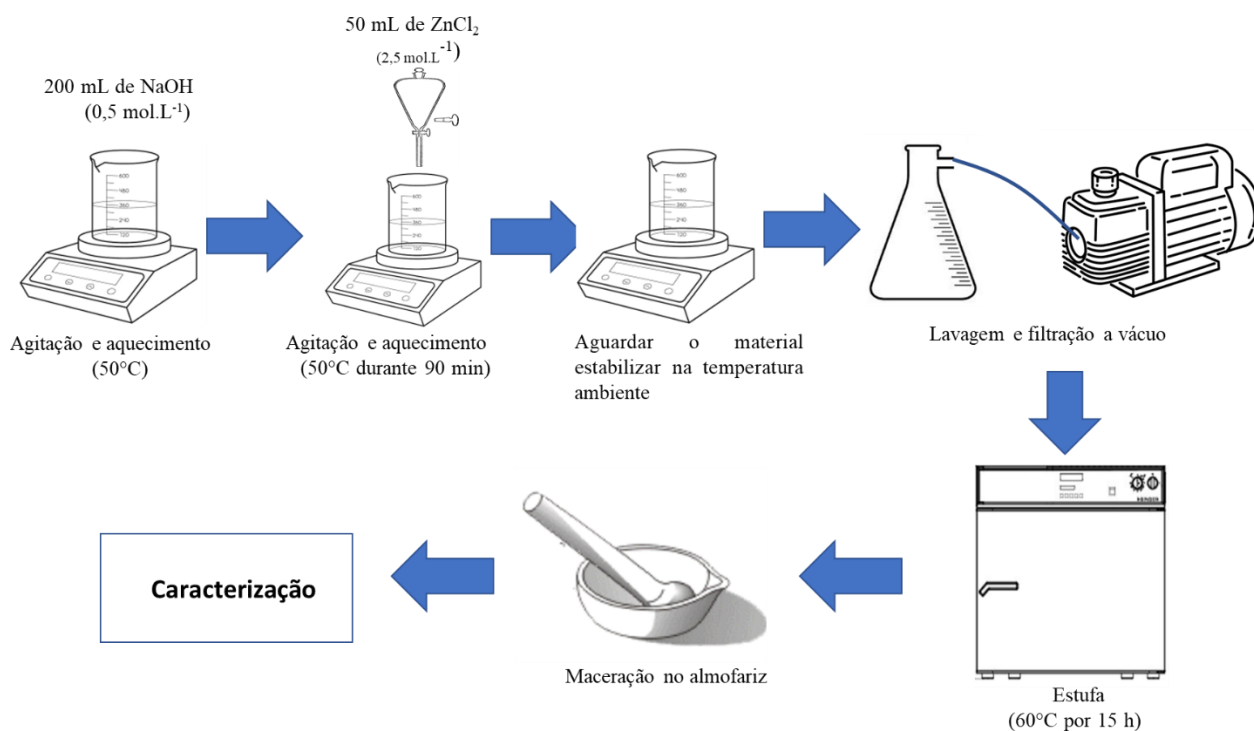
- Ferrita de manganês: Para o preparo da ferrita de manganês, dissolveu-se 3,25 g de Fe(SO₄)₃ e 1.0 g de MnCl₂·4H₂O em 50 mL de água destilada. Então a solução

foi colocada sob constante agitação. Após solubilização completa, a solução foi transferida para uma capsula de teflon e em seguida ajustou-se o meio reacional para pH 10, com uma solução de NaOH (8M). Após isso, o reator hidrotérmico foi fechado e colocado em estufa pré-aquecida a 180 °C por 10 horas. Em seguida, o material foi deixado a temperatura ambiente, e depois foi separado por via magnética e lavado com acetona até saída de um liquido de rejeito clarificado e por fim, levado para secar em estufa a 60°C por 24 h.

- **Compósito:** Para a obtenção dos compósitos foram realizadas duas sínteses diferentes onde apenas a massa de ferrita de manganês era variada e adicionada no método de co-precipitação. No compósito 1 utilizou-se 0,5 g de ferrita de manganês e se denominou como: Simonkolleite/0,5gMnFe₂O₄ (SK/C 0,5 g) e para o compósito 2 utilizou-se 1,0 g de ferrita de manganês e denominou-se: Simonkolleite/1,0gMnFe₂O₄ (SK/C 1,0 g). Para essa mistura foi seguido todos os passos para a síntese do SK, adicionando apenas quantidades de massa diferente de MnFe₂O₄

Na figura 4 é mostrado o esquema adotado nas sínteses do simonkolleite e compósitos:

Figura 4: Abordagem metodológica aplicada para os materiais fabricados (SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g)



Fonte: Autor, 2023

Após a realização das sínteses dos nanomateriais, foi realizado o estudo do potencial de carga zero dos 4 materiais.

6.3 Caracterizações dos Materiais

6.3.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ), investiga a zona de neutralidade do material, onde as cargas positivas e negativas na superfície do material estão em equilíbrio. Dessa forma, os ensaios seguiram a metodologia descrita por El Haddad (2014), utilizando 0,05 g de adsorvente, 50 mL de solução de NaCl (0,05mol/L) e onze Erlenmeyer com determinado valor de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, vale ressaltar que para o ajuste do pH utilizou-se H₂SO₄ e NaOH. Os sistemas foram postos sob agitação por 24 h a 200 rpm. Por fim, foram realizadas as leituras de pH final e o gráfico foi montado segundo a variação de pH (pH inicial-pH final) no eixo y e pH inicial no eixo x. Assim, o pHPCZ foi definido com a intersecção da curva no eixo x.

6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para o Simonkolleite, MnFe₂O₄ e compósitos (0,5 e 1,0 g) com o objetivo de avaliar as características superficiais do material, como: sobreposições, aglomerações e deposição da MnFe₂O₄ no SK. Foram tomadas diferentes amostras com pontos aleatórios.

As imagens foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) pertencente a Universidade Federal de Goiás (UFG), via detecção de elétrons secundários com aumento de 1000 a 10000 vezes e voltagem de 10 Kv para SK e MnFe₂O₄, e SK/C 0,5 g e voltagem de 8 Kv para SK/C 1,0 g.

6.3.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET-EDS)

Para a Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizado um microscópio modelo Jeol JEM -2100, acoplado a um EDS (Espectro de Energia Dispersiva), Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. As amostras foram submetidas a um processo de metalização via banho de cobre utilizando o metalizador Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701, durante 6 minutos a uma corrente de 10mA. O material foi analisado via detecção de elétrons secundários com aumento de 200 a 1500 vezes e voltagem de 10kV.

As análises foram feitas no Laboratório multiusuário de microscopia de Alta resolução (LabMic; UFG).

6.3.4 Difratometria de Raio X

A Difratometria de Raio X (DRX), foi aplicada com o objetivo de verificar a cristalinidade do material, de acordo com o ordenamento dos átomos e arranjo espacial. Sendo assim, para a DRX, foi utilizado um difratômetro de raio-X modelo DRX – 7000 da marca Shimadzu, usando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), sob corrente contínua de 30 mA, tensão de 40kV, variação angular de 3° a 90° (2θ), com velocidade de varredura de 20° min de forma contínua. O procedimento foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) da Universidade Federal de Alagoas.

6.4 Ensaios de Afinidade

6.4.1 Estudo da Variação de Massa:

O processo adsorptivo realizado para o fármaco diclofenado sódico, utilizando três variações de massas (0,1, 0,05 e 0,025 g). Os erlenmeyers contendo o poluente e os materiais foram levados para uma incubadora shaker – Model SI4, SHEL LAB, por 24 horas, a 30°C e 150 RPM, em seguida utilizou-se um ímã para fazer separação das nanopartículas e o sobrenadante. Com os sobrenadantes foram realizadas análises em um Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível, Shimadzu, modelo UV-1800 UV-VIS no comprimento de onda 276 nm.

6.4.2 Estudo da Variação de pH:

Para o estudo da variação de pH, o processo de adsorção para o DS seguiu mantendo-se a massa dos materiais fixa em 0,1 g (SK, SK/C 0,5 g, SK/C 1,0 g e MnFe_2O_4) e 25 mL de solução de diclofenaco (10 mg.L^{-1}). Variou-se o pH do meio reacional (5, 7 e 9) e os 34 erlenmeyer contendo o poluente e os materiais foram levados para uma incubadora shaker – Model SI4, SHEL LAB, por 24 h, em condições de 30°C e 150 RPM., em seguida foram realizadas análises no UV-1800 UVVIS no comprimento de onda 276 nm.

6.4.3 Estudo da Variação de Concentração do Poluente:

As concentrações do poluente foi variada em: 10, 20, e 30 mg.L⁻¹, mantendo a massa dos materiais fixa em 0,1 g e o pH sem variação, sendo mantido em 7. Os erlenmeyers contendo o poluente e os materiais foram levados para uma incubadora shaker por 24 h, a 30 °C e 150 RPM, em seguida foram realizadas análises no espectrofotômetro.

6.5 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em duplicata para os três materiais analisados (SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g), utilizou-se 0,05g de cada adsorvente em 25 mL de solução de DS em concentrações de 10, 20 e 30 ppm. Os sistemas foram mantidos em pH 7 e para construção da curva cinética nos modelos de pseudo- primeira ordem (Equação 2), pseudo-segunda ordem (Equação 4) e difusão intraparticular (Equação 5), com os parâmetros de coeficiente de determinação (R^2) e Qui-quadrado (χ^2) como medidas de ajuste e avaliou-se a concentração de DS em tempos diferentes tempos de contato entre as fases (5, 10, 15, 30, 45, 90, 180, 360, 720, 1440 min) até atingir o equilíbrio dinâmico.

6.6 Estudo em Matrizes Reais

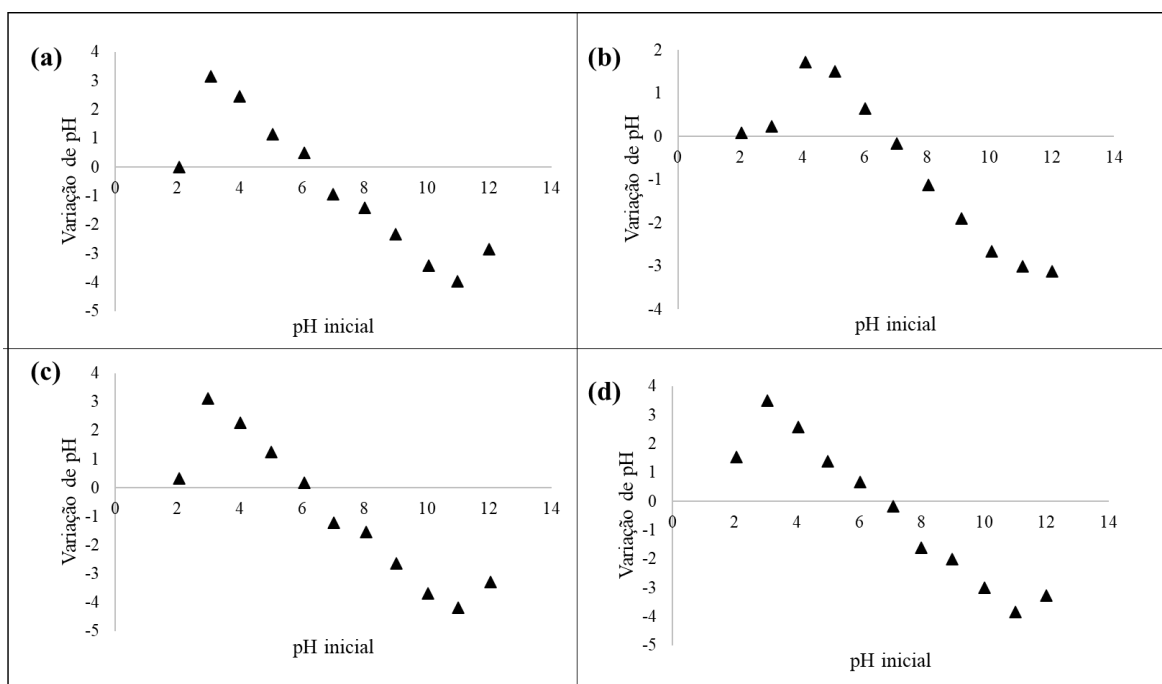
O estudo de ensaio em água real, têm o objetivo de avaliar o potencial do compósito como adsorvente em condições mais realísticas, incluindo a competição de sítios ativos de outros contaminantes e íons diversos dessas águas. Sendo assim, foram utilizadas 2 amostras de água: Água Mineral comercial (A.M.) e Água Diretamente da Torneira (A.D.T) tratada pela companhia de abastecimento BRK no município de Maceió-Al Ambas não receberam tratamento prévio. Os processos de adsorção aconteceram nas seguintes condições: Erlenmeyer padronizados, cada um contendo os 4 materiais (SK, SK/C 0,5 g; SK/C 1,0 g e MnFe₂O₄) foram adicionados 25 mL de uma solução de diclofenaco a 10 mg.L⁻¹. Por fim, os erlenmeyer foram levados para a incubadora shaker por 24 horas a de 30 °C e 150 RPM.. A separação das fases foi realizada utilizando atração magnética e com os sobrenadantes foram realizadas análises em um espectrofotômetro UV-VIS.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na Figura 5 é possível observar que as regiões de neutralidade dos materiais estudados correspondentes a SK, MnFe_2O_4 , SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g descritos em (a), (b), (c) e (d) respectivamente. Foi constatado que para o SK o pH gira em torno de 6,3, para a MnFe_2O_4 o pH se encontra em cerca de 6,9; para o SK/C 0,5 g o pH gira em torno de 6,1 e o SK/C 1,0 g apresentou o pH em aproximadamente 6,2. Sendo assim, quando o pH da solução é superior ao pH PCZ, a superfície do material estará carregada negativamente e quando essa solução apresentar valores de pH inferiores ao pH PCZ ocorrerá a protonação da superfície.

Figura 5: Análise do pH do Potencial de Carga Zero (pH PCZ) dos materiais sintetizados em solução de 0,05 mol/L de NaCl: (a) Simonkolleite (SK); (b) Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4); (c) Compósito 0,5 g (SK/C 0,5 g); (d) Compósito 1,0 g (SK/C 1,0 g)



Fonte: Autor, 2023.

Sendo assim, ao entrar em contato com o diclofenaco sódico, que é um antiinflamatório catiônico, o processo adsorptivo tenderá a ser favorecido quando a superfície do material estiver mais eletronegativa pois em regiões de meio básico, sua superfície desprotonada, diminuem as forças de repulsão eletrostáticas.

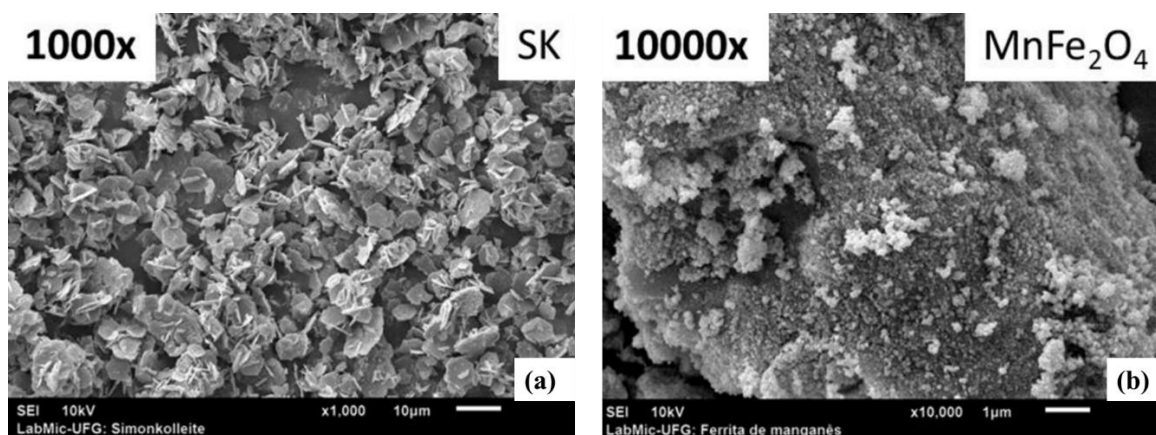
7.2 Caracterizações

Para as sínteses realizadas, foram obtidos os seguintes valores de massas de 5,80, 7,34, 8,75 e 1,39 g dos respectivos materiais: SK, SK/C 0,5g, SK/C 1,0g e MnFe_2O_4 . Através desses resultados é possível observar que as sínteses utilizando o SK com partes magnéticas resultou em uma massa final superior do que a soma da massa do SK e da ferrita separados, indicando um maior crescimento dos cristais na matriz composta.

7.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais (MEV)

As análises de MEV fornecem de forma aprofundadas análises morfológicas dos materiais. Na Figura 6 estão dispostas as MEVs dos materiais precursores: SK e MnFe_2O_4 , magnificada em 1000 e 10000 vezes, evidenciando características da região externa do material.

Figura 6: Estrutura topográfica magnificada em 1000x para Simonkolleite, em (a) estrutura topográfica magnificada da Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4) em 10000x, em (b)

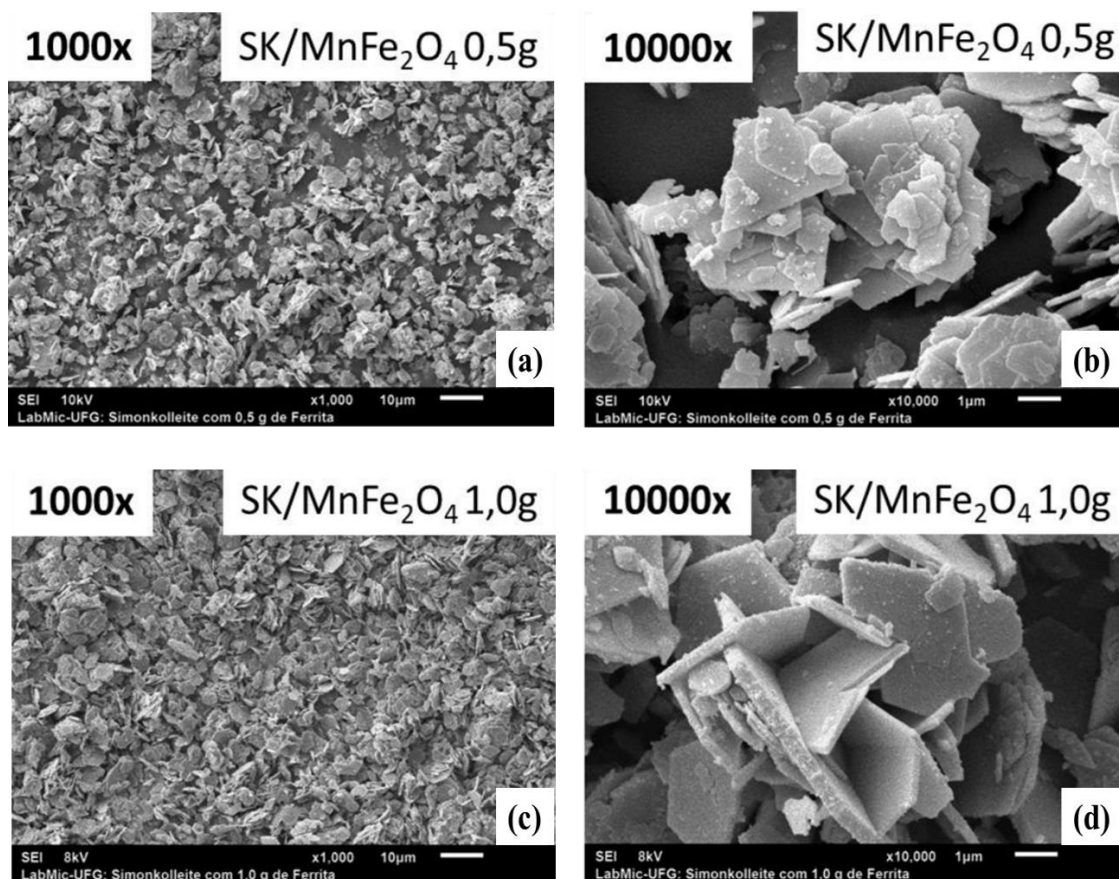


Fonte: Autor, 2023.

Na Figura 6 (a) é possível observar os cristais de SK apresentando formato hexagonal, com morfologia plaquetária, com elevada aglomeração e sobreposição. Conforme figura 6 (b) foi constatado diante da magnificação em 10000 vezes, que a MnFe_2O_4 é extremamente menor que o SK. Esse composto apresenta forma estrutural granular com a formação de pequenos cálculos superficiais com geometria irregular.

Na figura 7 são expressas as microscopias dos compósitos sob magnificação de 1000 e 10000 vezes.

Figura 7: Estrutura topográfica magnificada em 1000x para SK/C 0,5 g em (a) e SK/C 1,0 g em (c) e magnificada em 10000x para SK/C 0,5 g em (b) e SK/C 1,0 g em (d)



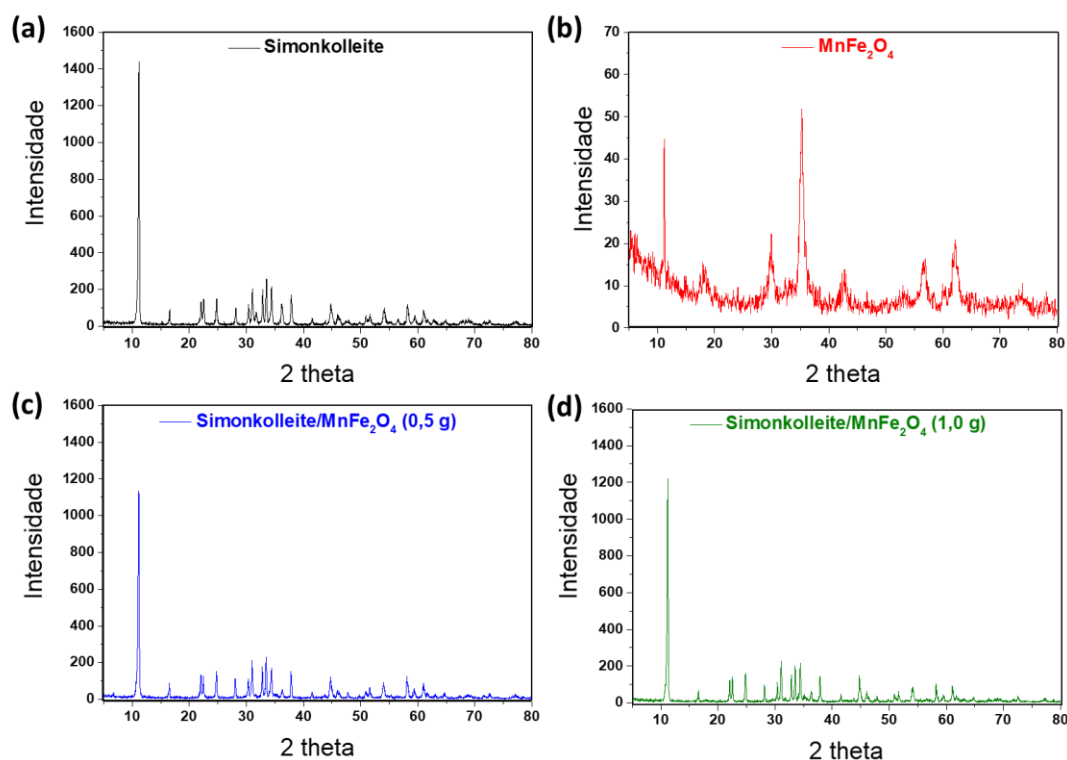
Fonte: Autor, 2023.

Na figura 7 em (a) e (c), pode ser observado as formações dos cristais dos compósitos SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g que possuem estrutura similar ao SK, ou seja, apresentando formato hexagonal com aglomeração e empilhamento. Entretanto sob magnificação de 10000 vezes observada na figura 7 (b) e (d) constatou-se a deposição de ferrita de manganês na superfície do Simonkolleite, confirmando a formação dos compósitos. Além disso, quanto maior a quantidade de ferrita de manganês, na solução, maior o número de cálculos depositados na superfície do SK. Essa maior quantidade de MnFe₂O₄ pode ter proporcionado uma menor aglomeração entre as placas dos cristais devido a maior ocupação dos espaços entre elas.

7.2.1 DRX

Na Figura 8 é possível observar as análises da difratometria de raio X realizadas para os materiais descritos abaixo, onde através do padrão de DRX foi possível avaliar a estrutura cristalina dos materiais do presente estudo.

Figura 8: Difratometria de Raio X dos materiais sintetizados: (a) Simonkolleite (SK); (b) Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4); (c) Simonkolleite/ MnFe_2O_4 (0,5 g) e (d) Simonkolleite/ MnFe_2O_4 (1,0g).



Fonte: Autor, 2023.

Na figura 8 (a) o difratograma do SK apresenta picos característicos do material, de alta intensidade sendo a maior na região próximo a 10° dos ângulos de Bragg de intensidade em 2 theta e bem definidos para o SK sintetizado a partir da precipitação ZnCl_2 . (COUSY et al, 2017 ; MALTAVANA et al, 2018)

O Padrão DRX da ferrita de Manganês mostrado na figura 7 (b) apresenta picos característicos em torno de: 30, 37, 43,57 e 62° dos ângulos de Bragg de intensidade em 2 theta, que enfatizam a estrutura cúbica de face centrada do material (NASERI et al, 2011). Tais picos são bem definidos e possuem baixa intensidade nas regiões características de fase de óxido de ferro, associados a hematita que ocorre devido à oxidação natural das ferritas (DUARTE, 2022).

Para os compósitos localizados nas figuras 8 (c) e (d), observa-se que em ambos os casos, os compósitos mantiveram a cristalinidade do SK, porém houve diminuição de intensidade no pico próximo ao 10°, tal mudança pode ter sido ocasionada pelo recobrimento parcial que a ferrita promoveu na superfície do SK, comportamento observado as micrografias apresentadas na figura 6.

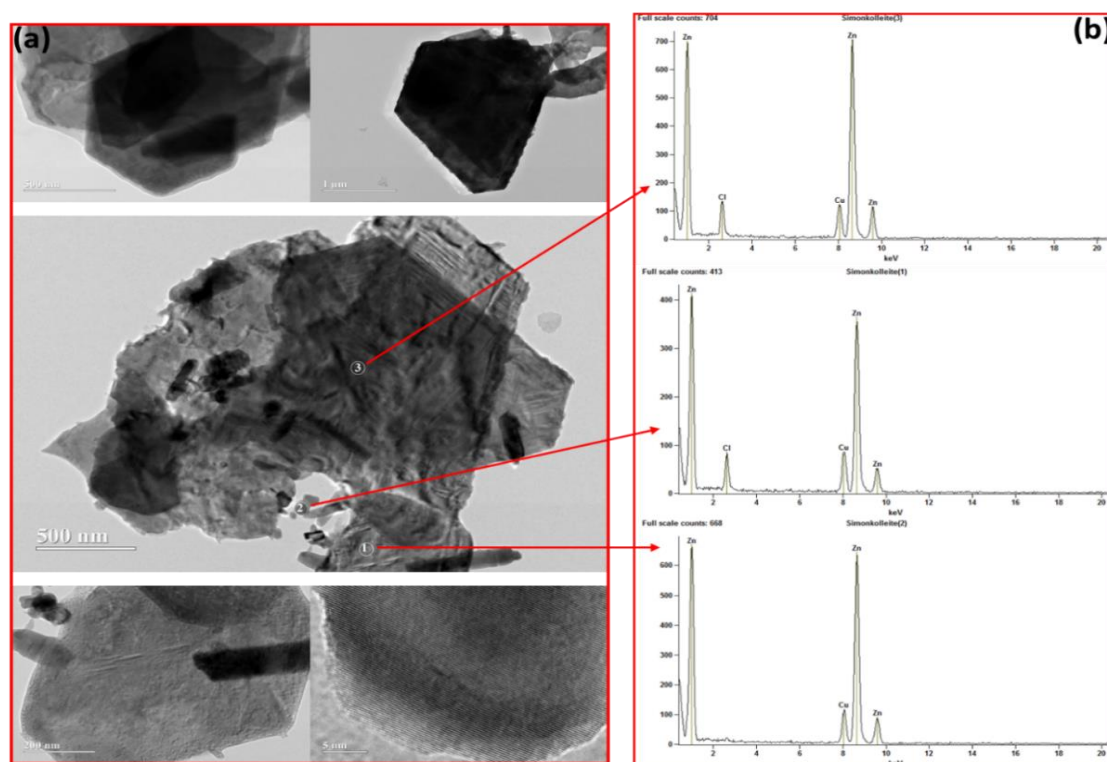
7.2.2 MET-EDS

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitem a obtenção de uma alta resolução, sendo possível analisar o interior da amostra, enquanto o EDS permite a identificação dos elementos químicos dispostos na amostra (COUSY, et al. 2017).

7.2.2.1 Simonkolleite

Na Figura 9, é possível observar as análises de MET em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b) realizadas para o Simonkolleite.

Figura 9: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para o Simonkolleite.

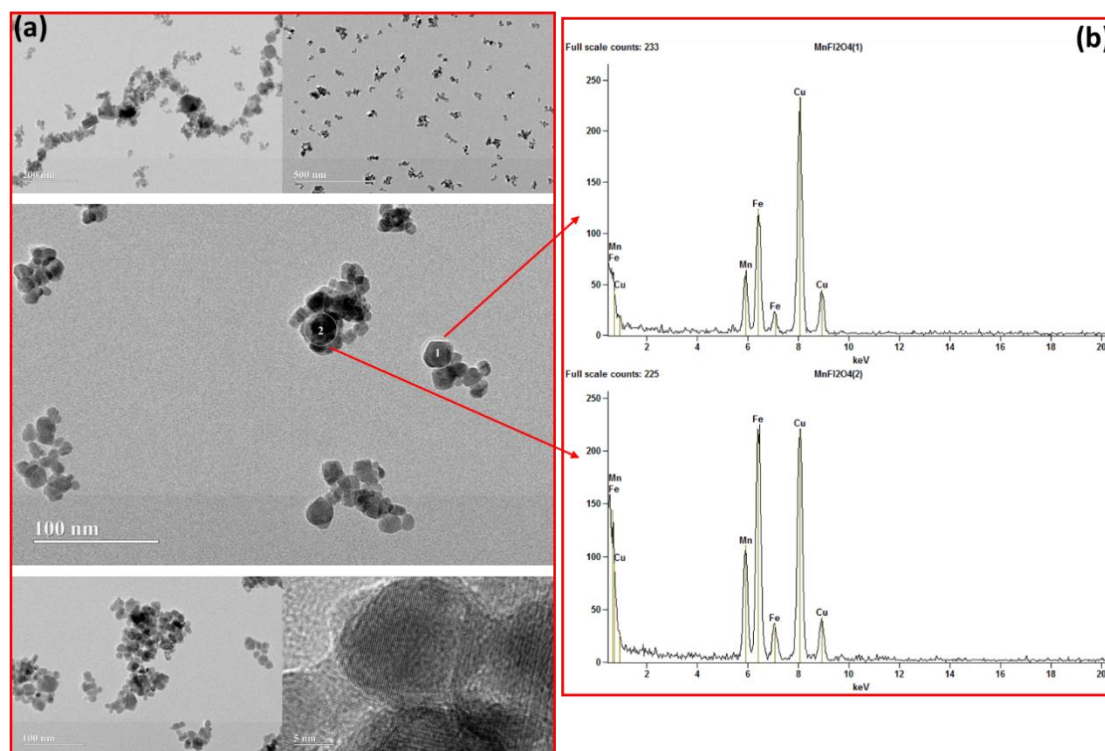


Na figura 9 (a) a imagem obtida através do MET possui alta resolução, sendo possível analisar o interior da amostra, diferentemente do MEV que analisa a superfície das amostras. Através da análise de EDS em (b), foi possível identificar os elementos químicos dispostos na amostra em picos máximos de forma bem definidos, sendo eles Zn, Cu e Cl (COUSY, et al. 2017).

7.2.2.2 Ferrita de Manganês

Na Figura 10, é possível observar as análises de MET em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b) realizadas para a Ferrita de Manganês.

Figura 10: Análise de MET em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para Ferrita de Manganês.



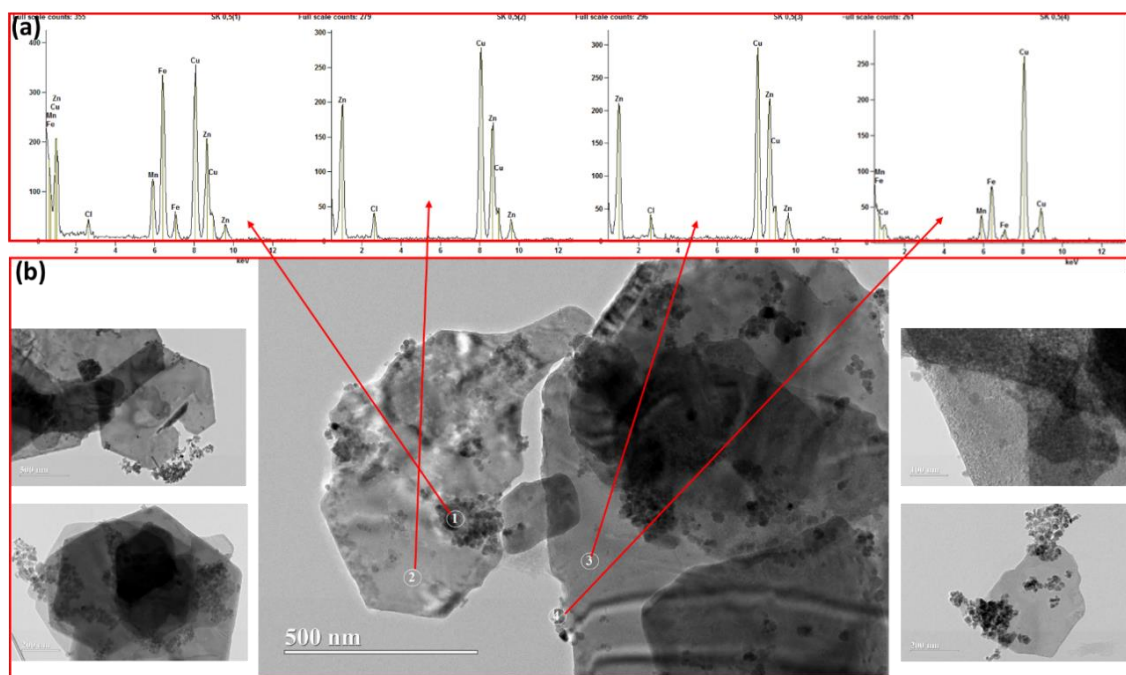
Fonte: Autor, 2023.

Na figura 10 (a) em relação ao MET nota-se alto poder de resolução da amostra em seu interior, onde através da análise de EDS em (b), identifica-se os principais picos dispostos e bem definidos em seus picos máximos com os elementos químicos Fe e Cu.

7.2.2.3 Compósito (SK/C 0,5 g)

Na Figura 11, analisa-se o MET em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b) realizadas para SK/C 0,5 g.

Figura 11: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para o SK/C 0,5 g.



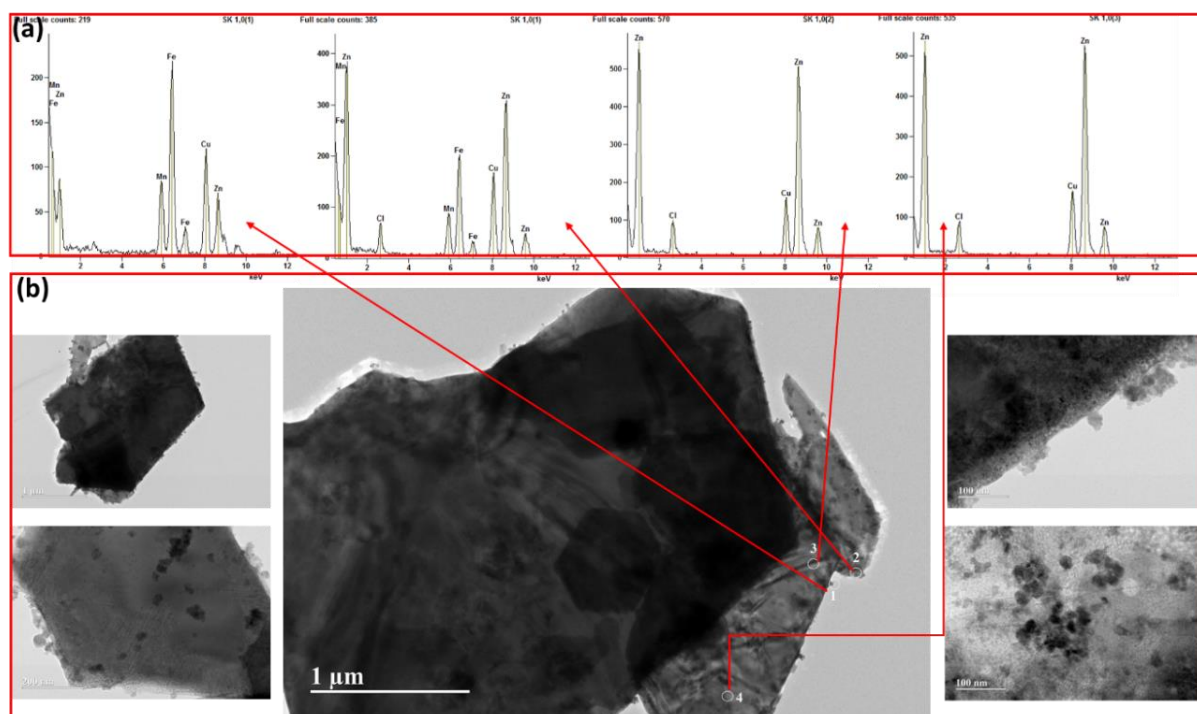
Fonte: Autor (2022).

Na figura 11 (b) encontra-se a imagem do SK/C 0,5 g com alto poder de resolução, enquanto em (a) identifica-se os elementos químicos predominantes no compósito, como: Fe, Cu, Zn, Mn, sendo o maior e mais definido pico o cobre.

7.2.2.4 Compósito (SK/C 1,0 g)

Na Figura 12, é possível observar as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b) realizadas para SK/C 1,0 g.

Figura 12: Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em (a) e Espectroscopia de raios x por Energia Dispersiva (EDS) em (b), ambas para SK/C 1,0 g.



Fonte: Autor, 2023.

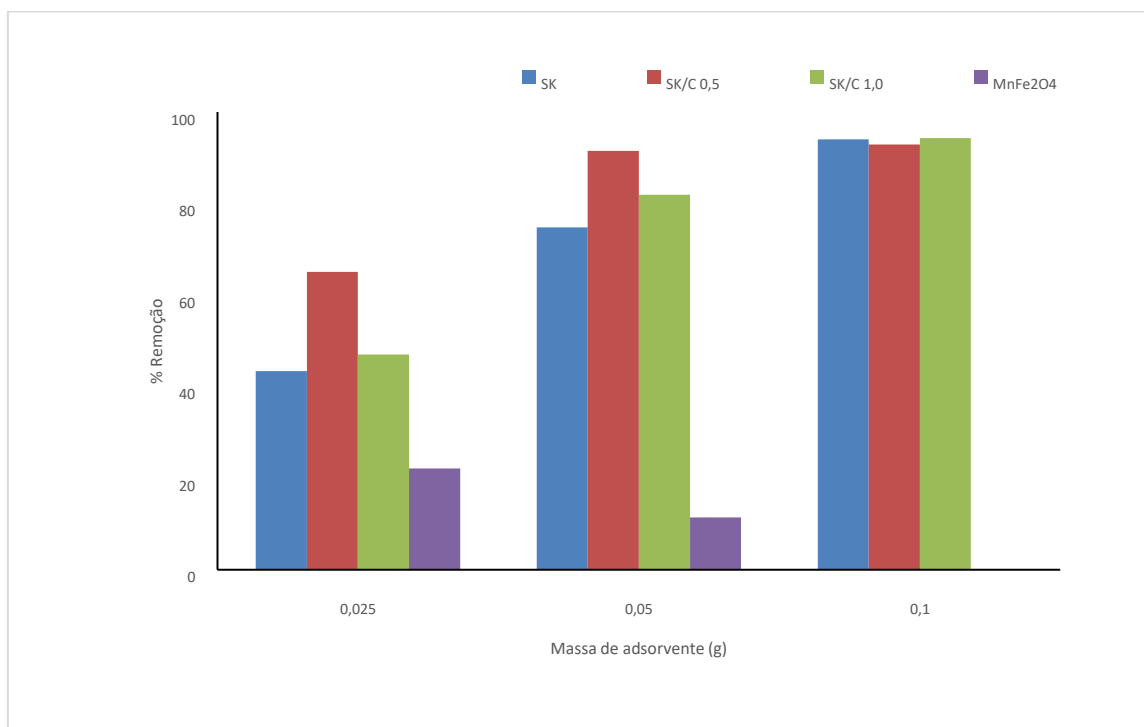
Na figura 12 (b) a imagem proveniente do MET contribui na análise de EDS descrita em (a) identificando em vários pontos de análises os elementos químicos predominantes no compósito, como: Fe, Cu, Zn, Mn, sendo o maior e mais definido pico o Cu e em alguns pontos foi possível observar a presença de Cl.

7.2 Afinidade

7.2.1 Estudo da variação de massa

A interferência da massa de adsorvente nos sistemas foi avaliada conforme apresentado na figura 13, com os valores de massa de 0,1, 0,05 e 0,025 g

Figura 13: Influência da variação de massa dos adsorventes (0,025, 0,05 e 0,1 g), na percentagem de remoção do poluente após 24 horas de contato.



Fonte: Autor, 2023.

Através da figura 13, relacionando a percentagem de remoção do poluente com valores variados da massa dos nanomateriais, foi observado que todos os materiais tiveram interação com o poluente. No entanto, o SK e derivados apresentaram maior interação. Embora a MnFe₂O₄-poluente não produza bons resultados, tendo valores de 22,1%, 11,4% e 1% para 0,025, 0,05 e 0,1 g, respectivamente, nota-se que a ferrita pura em maior quantidade de massa não apresentou interação com o adsorvato. Porém A MnFe₂O₄ se mostra eficiente quando associada aos compósitos, onde o SK não perde sua capacidade adsortiva.

Todavia, como o foco do estudo encontrasse nos compósitos, os resultados provenientes da MnFe₂O₄ não são considerados em nenhum dos estudos, pois apenas as suas propriedades magnéticas são importantes para o trabalho contribuindo na separabilidade do material.

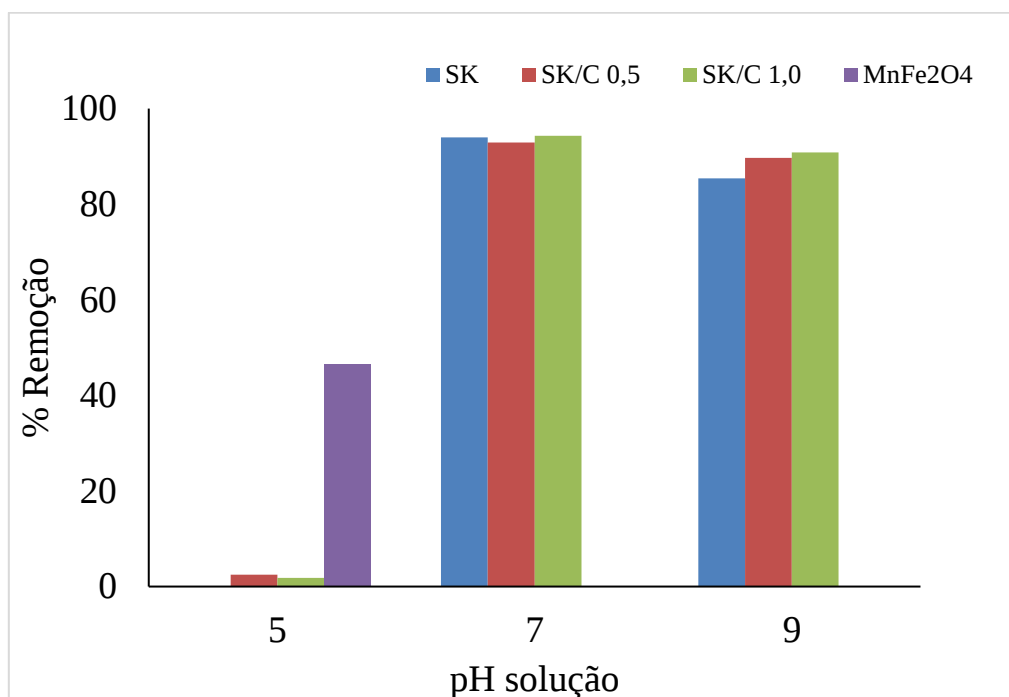
Em relação ao SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g, foi observado que os melhores resultados adsorptivos foram obtidos nas amostras que continham 0,1 g de material em todos os adsorventes. Esse fato pode ser observado ao analisar o SK/C 0,5 g que atingiu 65,1%, 91,5% e 92,9% de remoção, do poluente, para 0,025, 0,5 e 0,1 g, respectivamente. Partindo do pressuposto que as propriedades magnéticas da MnFe₂O₄ são agregadas ao

SK, sem alteração da capacidade adsorptiva, é possível afirmar que a aplicabilidade do SK/C (0,5 e 1,0 g) é facilitada devido a essas propriedades. Assim, a separação do material ocorre com auxílio de um ímã magnético, descartando a etapa de centrifugação, que ocorreria caso a adsorção fosse feita apenas com o SK, tornando assim o processo mais simples, rápido e barato. Embora o SK/C 0,5 g tenha apresentado percentuais de remoção próximos para massa de 0,05 e 0,1 g, optou-se por padronizar as próximas reações em 0,1 g devido à proximidade dos resultados de todos os materiais.

7.2.2 Estudo da Variação de pH

A influência do pH no potencial adsorptivo dos materiais foi avaliado conforme figura 14, com os valores de pH de 5, 7 e 9.

Figura 14: Influência do pH (5,7 e 9) da solução no processo adsorptivo e avaliação da afinidade entre o adsorvente e poluente após 24 horas de contato.



Fonte: Autor, 2023.

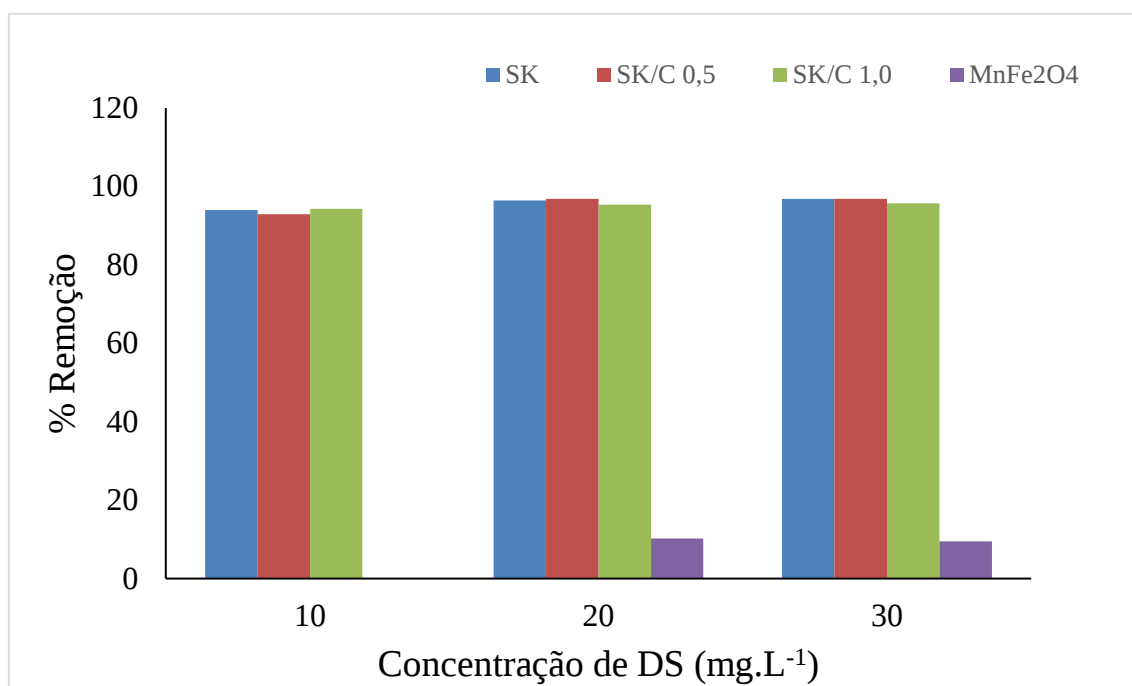
Fazendo uso de 1,0 g de adsorvente 50 ppm de adsorvato, observou-se que em todos os materiais o maior percentual de remoção foi atingido em pH 7, exceto para a Ferrita de Mn que só apresentou afinidade em pH 5, atingindo apenas 46,6% de remoção. Observou-se que em pH 5 os materiais contendo SK em sua formulação não apresentaram atuação relevante no processo adsorptivo, uma vez que praticamente não houve remoção

de DS em SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g. Baseado na análise do PCZ à síntese do SK e dos compósitos são realizadas em meio básico e em pH 5 o SK encontra-se protonado. A faixa de pH do SK encontra-se entre 6,5 e 11,5 e ao entrar em contato com o diclofenaco sódico, que é um anti-inflamatório catiônico, o processo adsorptivo pode ser favorecido quando sua superfície de material estiver eletronegativo, diminuindo as forças de repulsão eletrostáticas em de meio básico explicando o fato de não ocorrido interação adsorptiva (FUGIVARA, C.S).

7.2.3 Estudo da Variação de Concentração do Poluente

A influência da concentração de adsorvato em solução foi utilizada para avaliar a capacidade adsorptiva de cada material segundo apresenta a figura 15, com os valores de concentração de 10, 20 e 30 mg.L⁻¹.

Figura 15: Influência da variação de concentração do DS (10, 20 e 30 mg.L⁻¹) e a percentagem de remoção do poluente durante 24 h de processo adsorptivo.



Fonte: Autor, 2023

Na figura 15, é possível observar que estatisticamente a diferença entre os percentuais de remoção são irrisórias em 30 mg.L⁻¹, sendo 98,5%, 98,7% e 97,2% para os materiais SK, SK/C 0,5 g e SK/C 1,0 g respectivamente, tendo como vantagem o uso do compósito magnético promovendo a eliminação da etapa de centrifugação. Além disso,

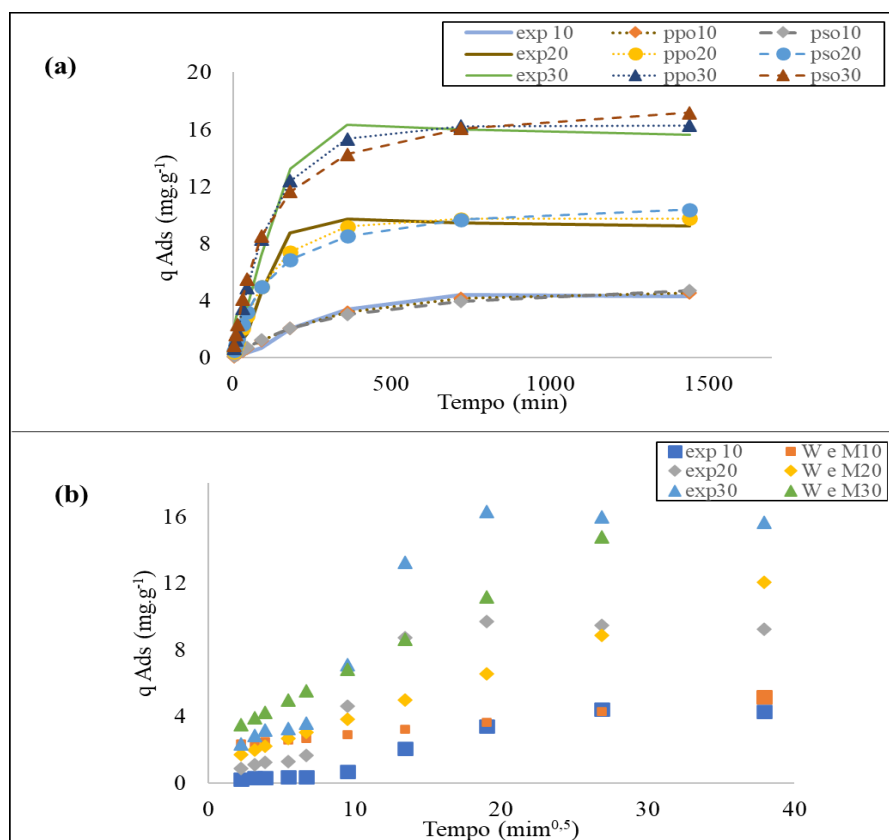
notou-se que o aumento da concentração do DS para 30 mg.L^{-1} implica em uma redução do potencial de remoção, pois 90% de 30 mg.L^{-1} gera uma maior quantidade de DS removido do que 90% de 10 mg.L^{-1} . Ou seja, em comparação, continua removendo uma grande quantidade de diclofenaco.

7.3 Cinética de Adsorção

As curvas cinéticas experimentais de adsorção do diclofenaco, bem como os ajustes cinéticos, estão apresentados nas Figura 16, 17 e 18 abaixo para SK, SK/C 0,5g e SK/C 1,0 g, respectivamente através dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO) e Weber & Morris.

A Figura 16 representa os dados referentes ao SK, com seus devidos ajustes cinéticos.

Figura 16: Ajuste cinético PPO e PSO em (a) e Weber & Morris em (b) para SK (10, 20 e 30 ppm), massa de adsorvente 0,05g e pH da solução aproximadamente igual a 7



Fonte: Autor (2022).

De acordo com os resultados explicitados na Figura 16 (a), observou-se que para o SK o tempo de equilíbrio foi atingido em 12 horas, nas três concentrações (10, 20 e 30 ppm) para PPO e PSO. Sendo assim, a partir desse ponto não há variação significativamente na concentração do adsorvato. Os Parâmetros cinéticos de adsorção estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK

Concentração (ppm)	Pseudo-primeira Ordem				
	R ²	Erro relativo médio (%)	qe (mg/g)	k1 (l/min)	χ^2
10	0,954	34,562	4,571	0,003	0,997
20	0,955	27,419	9,375	0,008	0,962
30	0,951	24,786	16,273	0,008	0,951
	Pseudo-segunda Ordem				
	R ²	Erro relativo médio (%)	qe (mg/g)	k2 (mg/g.min)	χ^2
10	0,937	37,87	5,802	0,001	0,997
20	0,932	30,05	11,179	0,001	0,941
30	0,921	26,85	18,416	0,001	0,589
	Weber & Morris				
	R ²	Erro relativo médio (%)	Kd	C	χ^2
10	0,9119	141,22	0,079	2,156	0,108
20	0,931	57,66	0,29	1,067	0,421
30	0,952	33,28	0,459	2,474	0,423

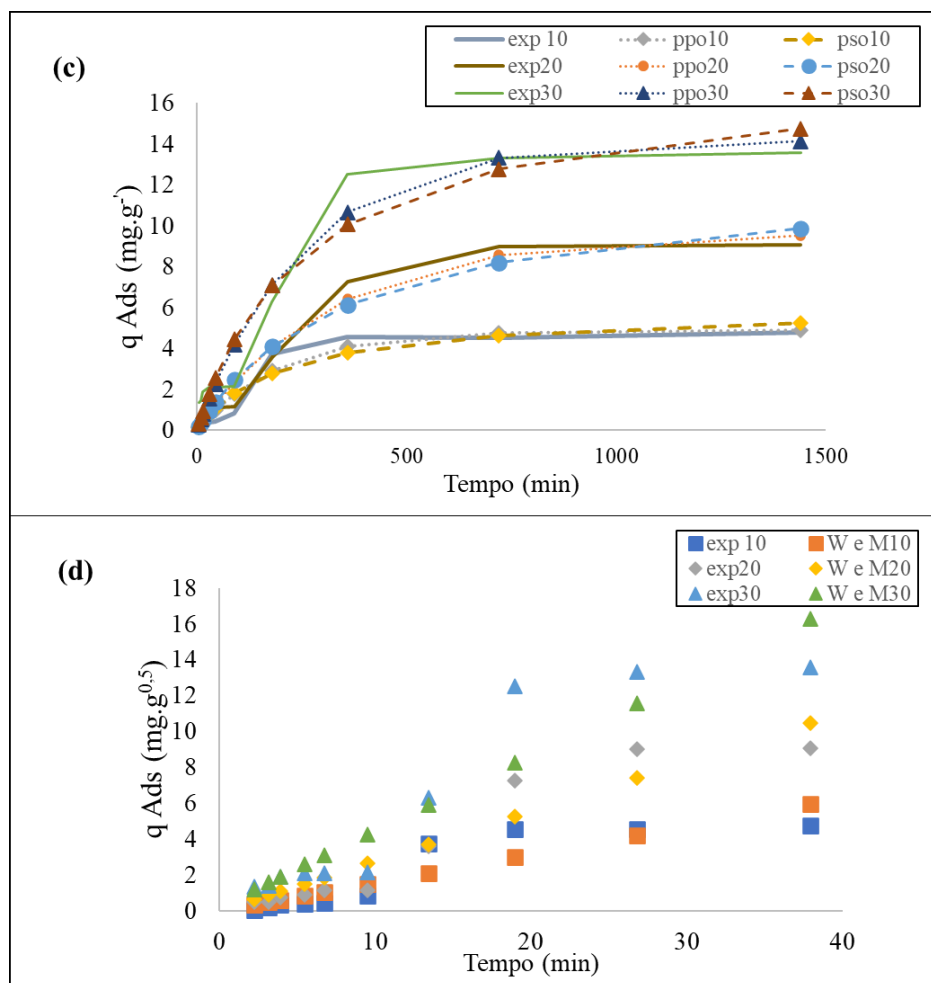
Fonte: Autor, 2023.

Segundo os resultados obtidos, o modelo que mais se ajusta ao SK é o de pseudo-primeira ordem, para a concentração de 20 ppm e 30 ppm com valores de coeficientes de relação e erro médio relativo para 20 ppm de 0,955 e entre 27,419 % e para 30 ppm 0,951 e 24,786%, respectivamente. Com isso, o R² superior a 0,951 e os erros relativos médios mais baixos nas três concentrações de estudo, assim como o valor χ^2 baixo corrobora com

a aproximação dos dados. Ademais modelos, eles não apresentaram bom ajuste diante de dos erros médios relativos entre e valores de χ^2 .

A Figura 17 representa os dados referentes ao SK/C 0,5 g, com seus devidos ajustes cinéticos.

Figura 17: Ajuste cinético PPO e PSO em (c) e Weber & Morris em (d) para SK/C 0,5 g



Fonte: Autor, 2023.

De acordo com os resultados explicitados na Figura 17 (a), observou-se que para a SK/C 0,5 g, o tempo de equilíbrio foi atingido em 12 horas, nas três concentrações (10, 20 e 30 ppm) para PPO e PSO. Sendo assim, a partir desse ponto não há variação significativamente na concentração do adsorvato. Os Parâmetros cinéticos de adsorção estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK/C 0,5 g

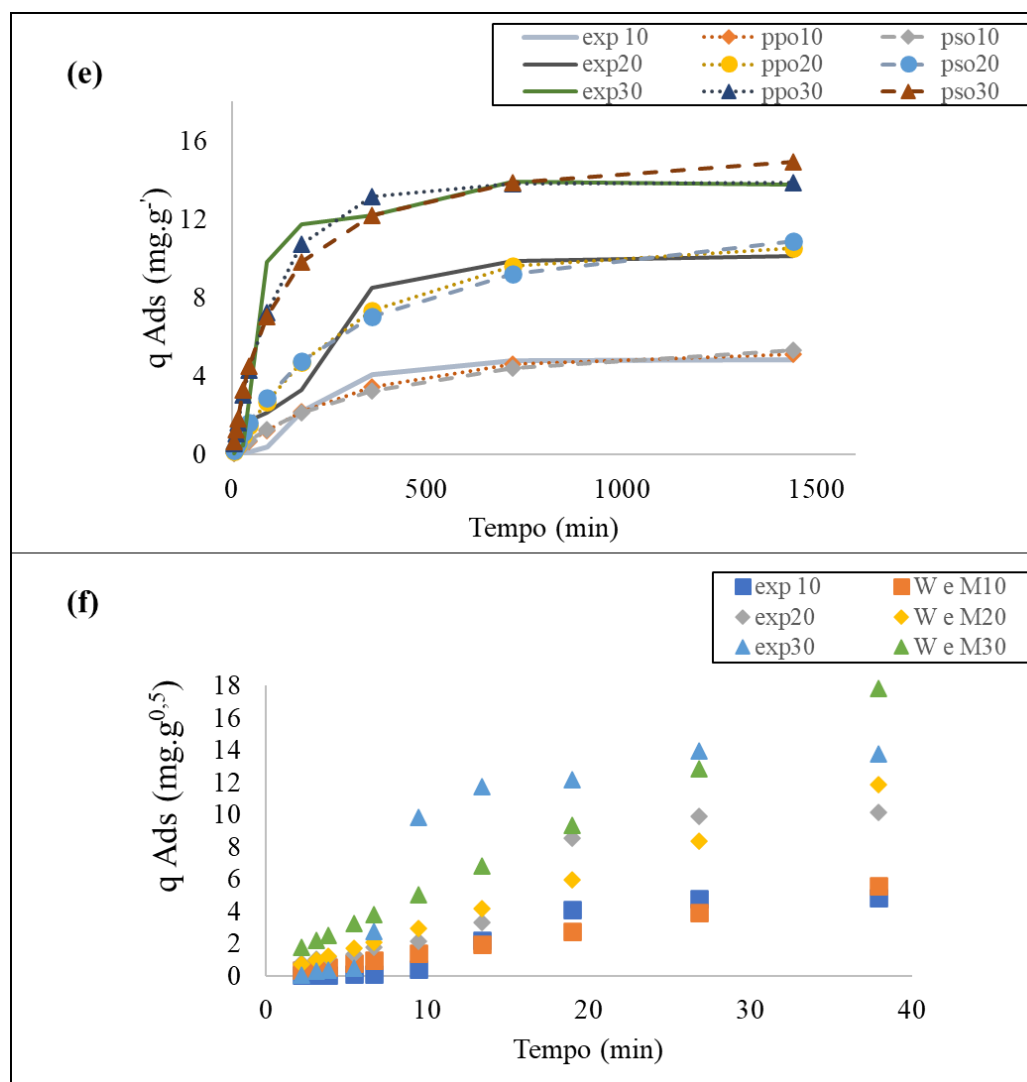
Concentração (ppm)	Pseudo-primeira Ordem				
	R ²	Erro relativo	qe	k1 (l/min)	χ ²
		médio (%)	(mg/g)		
10	0,927	65,65	4,908	0,005	0,988
20	0,934	30,799	9,641	0,003	0,962
30	0,896	36,053	14,198	0,004	0,262
	Pseudo-segunda Ordem				
	R ²	Erro relativo	qe	k2	χ ²
		médio (%)	(mg/g)	(mg/g.min)	
10	0,91	80,29	5,964	0,001	0,974
20	0,914	32,29	12,369	0,0002	0,968
30	0,866	36,98	17,472	0,0002	0,406
	Weber & Morris				
	R ²	Erro relativo	Kd	C	χ ²
		médio (%)			
10	0,903	164,75	0,157	0	0,819
20	0,89	47,95	0,276	0	0,929
30	0,867	26,90	0,422	0,256	0,808

Fonte: Autor, 2023.

Segundo os resultados obtidos, os modelos de PPO e PSO mais se ajustam para as concentrações de 20 ppm e 30 ppm com valores de coeficientes de relação e erro médio relativo próximos. Com isso, o R² superior a 0,866, os erros relativos médios mais baixos nas duas concentrações de estudo e valor χ² baixo em ambos os modelos corrobora com a aproximação dos dados. O modelo de Weber & Morris não se adequa por não se ajustar significativamente.

A Figura 18 representa os dados referentes ao SK, com seus devidos ajustes cinéticos.

Figura 18: Ajuste cinético PPO e PSO em (e) e Weber & Morris em (f) para SK/C 1,0 g



Fonte: Autor, 2023.

De acordo com os resultados explicitados na Figura 18 (a), observou-se que para a SK/C 1,0g, o tempo de equilíbrio foi atingido em 12 horas, nas três concentrações (10, 20 e 30 ppm) para PPO e PSO. Sendo assim, a partir desse ponto não há variação significativamente na concentração do adsorvato. Os Parâmetros cinéticos de adsorção estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco no SK/C 1,0 g

Concentração (ppm)	Pseudo-primeira Ordem				
	R^2	Erro relativo	qe	k1 (l/min)	χ^2
		médio (%)	(mg/g)		
10	0,946	248,115	5,192	0,003	0,973
20	0,897	33,156	10,623	0,003	0,632
30	0,928	211,709	13,85	0,008	0,56
	Pseudo-segunda Ordem				
	R^2	Erro relativo	qe	k2	χ^2
		médio (%)	(mg/g)	(mg/g.min)	
10	0,932	274,75	6,78	0,0003	0,962
20	0,872	31,53	13,317	0,0002	0,765
30	0,921	250,50	16,119	0,0005	0,416
	Weber & Morris				
	R^2	Erro relativo	Kd	C	χ^2
		médio (%)			
10	0,896	688,93	0,146	0	0,788
20	0,865	19,94	0,312	0	0,974
30	0,860	494,17	0,45	0,777	0,0186

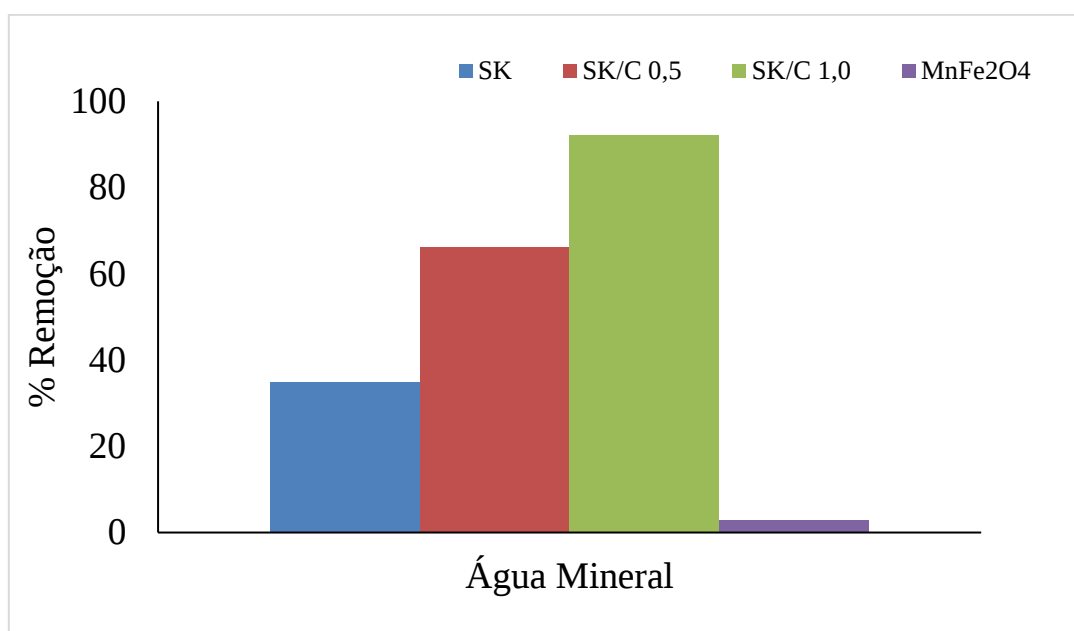
Fonte: Autor, 2023.

Segundo os resultados obtidos, o modelo de PPO mais se ajustam para as concentrações de 20 ppm com valores de coeficientes de relação e erro médio relativo 0,897 e 33,156% respectivamente. Com isso, o R^2 superior a 0,897, os erros relativos médios mais baixos nas duas concentrações de estudo e valor χ^2 baixo em ambos os modelos corrobora com a aproximação dos dados. Os modelos de PSO e Weber & Morris não se adequam por não se ajustar significativamente.

7.4 Água Real

Os testes de afinidade adsorptiva nos ensaios em águas reais, podem ser observados na figura 19, onde se investiga a porcentagem de remoção do poluente em águas reais com contaminação simulada, utilizando as matrizes: Água Mineral (AM) e Água Diretamente da Torneira (ADT):

Figura 19: Influência da afinidade adsorptiva na interação entre o adsorvente e poluente em água mineral durante 24 h de processo adsorptivo.



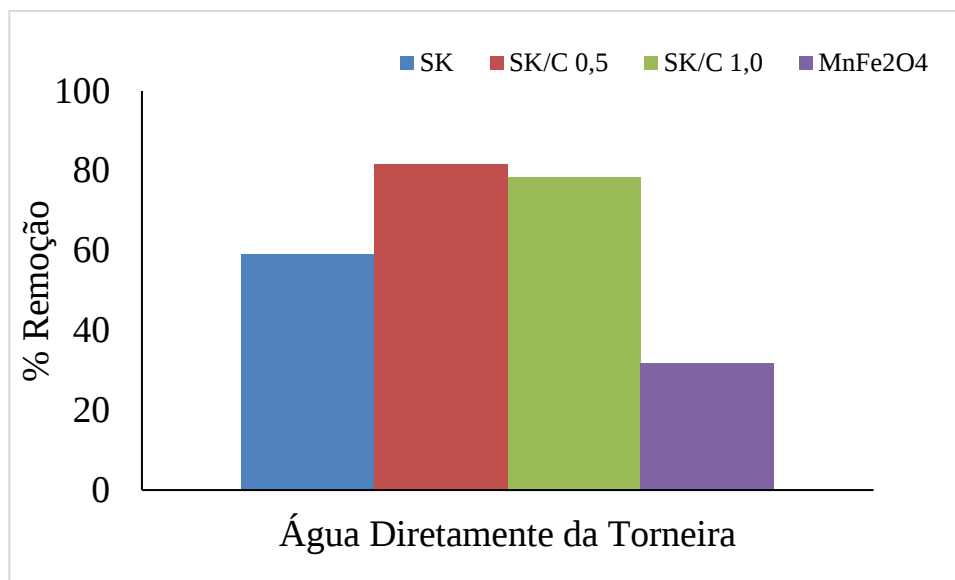
Fonte: Autor, 2023.

Para os processos com água mineral (AM), as condições utilizadas foi 1,0 g de adsorvente, 50 ppm de adsorvato. Os resultados obtidos indicaram que o SK e os compósitos demonstraram resultados diferentes, sendo os percentuais de remoção, 2,91%, 35%, 66,15% e 92,07% atribuídos respectivamente aos materiais MnFe₂O₄, SK, SK/C 0,5 g e SK/C 0,1 g. Diante dos valores da figura, os compósitos (0,5 e 1,0 g) se mostraram eficientes pois tiveram alto percentual de remoção.

A ferrita de manganês com seus valores irrisórios, mostrou-se que de forma isolada ela não tem a capacidade de remover o poluente do meio. Porém, a associação da MnFe₂O₄ ao SK, proporcionou alta eficiência ao material, apresentando valores superiores aos do SK. Além disso, observa-se que quanto maior a concentração de ferrita de manganês no compósito, melhor a eficiência da adsorção. Em contrapartida, a reação contendo apenas o SK se torna menos eficiente.

Utilizando água diretamente da torneira (ADT), os compósitos ainda demonstram grande eficiência no processo adsorativo.

Figura 20: Influência da afinidade adsorativa na interação entre o adsorvente e poluente em água diretamente da Torneira durante 24 h de processo adsorativo.



Fonte: Autor, 2023.

Para os processos com água diretamente da torneira (ADT), as condições utilizadas foi 1,0 g de adsorvente, 50 ppm de adsorvato. Os resultados obtidos indicaram que as reações contendo apenas o SK a eficiência do processo decai, quando comparado aos parâmetros variados anteriormente, tendo 58,92% de remoção do poluente. Os compósitos SK/C 0,5 e 1,0 g respectivamente apresentaram resultados de 81,62% e 78,37%. A ferrita de manganês atingiu uma percentagem de 31,89%, porém é bastante inferior aos obtidos pelo SK e Compósitos.

A água utilizada nesse processo possui diversos componentes que podem interferir no processo, como: compostos de carga orgânica, metais pesados e até mesmo aditivos de tratamento são frequentemente encontrados em análises físico-químicas de águas que chegam nas torneiras da população (MELO et al., 2020; HENRIQUE et al., 2021). De tal modo, os compósitos utilizados nas soluções de ADT ainda se mostram bastante usuais tendo em vista que alcançam percentuais acima de 75% na remoção do diclofenaco. Embora tenham-se bastante moléculas que, por sua vez, poderiam interferir no meio reacional, o compósito manteve sua eficiência.

8. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi analisar e apresentar o potencial adsorativo do compósito magnético proveniente da Ferrita de Manganês adicionado ao Simonkolleite sendo um material adsorvente que apresenta baixo custo de produção e de processo sendo empregado no uso de tratamento de efluentes líquidos contaminados com diclofenaco sódico. Através da caracterização dos compósitos foi observado um elevado potencial adsorativo com alta área superficial.

Os testes de afinidade demonstraram forte interação com o fármaco DS, na faixa de pH entre 6,5 e 11,5, apresentando percentual de remoção superior a 83% em pH 7 e 9, confirmando o potencial do material. Em pH natural, o percentual de remoção foi superior a 93% frente a 50 mg.L⁻¹ de concentração do corante.

No estudo em água real, em água mineral o compósito com 1 g de ferrita se mostrou mais eficiente com porcentagem de remoção superior a 92%, porém em água diretamente da torneira houveram interferentes que comprometeram o potencial adsorativo, porém manteve-se com potencial elevado.

A cinética de adsorção evidenciou que o tempo necessário até atingir o equilíbrio foi cerca de 720 min para atingir a capacidade adsorativa. Houve reajuste nos três modelos cinéticos, porém o modelo que se mostrou mais eficiente foi não foi o de pseudo-primeira ordem. O compósito se mostrou eficiente nos estudos realizados e em sua contribuição ambiental e com a saúde dos seres vivos, com suas contribuições de porcentagens de remoção, redução de custo com a não necessidade da etapa de centrifugação, pois com o auxílio de um ímã é possível separar e recuperar o material e por fim o reuso do material uma vez que pode ser recuperado.

9. PERSPECTIVAS

O estudo do SK juntamente com a ferrita de manganês é de grande valia e o seu aprofundamento na pesquisa é essencial para um desenvolvimento futuro, pois estudos como: reutilização do adsorvente, toxicidade e análises de outras águas reais como: água salgada, lados, rios, são necessários para uma utilização em processo de escala real, podendo ser agregado as estações de tratamentos de águas e esgotos convencionais que não são capazes de eliminar o DS das águas residuais. O estudo de reutilização do adsorvente facilitaria na descoberta de quantas vezes o material poderia ser utilizado sem perder suas propriedades. Os ensaios de toxicidade através do teste de germinação verificariam as boas contribuições a um solo contaminado mediante avaliação. Além do conhecimento aprofundado do material para a remoção desse contaminante das águas residuais.

10. REFERÊNCIAS

- AMÉRICO, J.H.P.; TORRES, N.H.; AMÉRICO, G.H.P.; CARVALHO, S.L *Ocorrência, Destino e Potenciais Impactos dos Fármacos no Ambiente*. Rev. Saúde e Biol., v.8, n.2, p.59-72, mai./ago., 2013.
- ARAÚJO, K.S.; RAISSA ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P.; *Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais*. Rev. Ambient. Água vol. 11 n. 2 Taubaté – Apr. / Jun. 2016. DOI: 10.4136/ambi-agua.1862.
- AUS DER BEEK, T. et al.; *Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives*. Environmental Toxicology and Chemistry, v.35, n.4, p. 823-835, 1 abr. 2016. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/etc.3339>. Acesso em 05 setemb. 2022.
- BEGA, J.M.M.; OLIVEIRA, J.N.; ALBERTIN, L.L.; ISIQUE, W.D.; *Uso da cafeína como indicador de poluição por esgoto doméstico em corpos d'água urbanos*. P 381, 31/03/2020, DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190084>.
- BEEK, T. A. D.; WEBER, F.-A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. *Pharmaceuticals in the Environment-Global Occurrences and Perspectives*. Environ. Toxicol. Chem. 2016, 35, 823–835.
- BERNABEU, A.; PALACIOS, S.; VICENTE, R.; VERCHER., R. F. *Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants*. Chemical Engineering Journal, 2012.
- BIASI, R.S.; MELO, G.B.M.; TORQUATO, M.; CARVALHO, D.G.; GRILLO, M.L.N.; FIGUEIREDO, A.B.S.; *Propriedades magnéticas de ferritas mistas MnZnFeO₄ e MnAlFeO₄: um estudo comparativo*. RMCT v.38, n 1, 2021 (BIASI, 2021)
- BIO INTELLIGENCE SERVICE. *Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers*. Paris: BIO Intelligence Service, 2013. (SERVICE, 2013)
- BISOGNIN, R.P.; WOLFF, D.B.; CARISSIMI, E. *Revisão sobre fármacos no ambiente*. Revista DAE, São Paulo, v. 66, n. 210, p. 78-95, 2018. DOI:10.4322/dae.2018.009
- BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., & MARTIN, G. (1984.). *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*. Water Res, 18(12), 1501-1507.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R. ; MATSUURA, T.; *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, Desalination*. 2009, p.229–246.
- BORGES, R.M.; MINILLO, A.; LEMOS, E.G.M.; PRADO, H.F.A.; TANGERINO, E.P. *Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de*

fármacos no tratamento de água de abastecimento. Eng Sanit Ambient. V.21, n.4, 2016 p.709-720. DOI: 10.1590/S1413-41522016118787. (BORGES et al, 2016)

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. *Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental*. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CANTO-AGUILAR, E.J.; GONZÁLEZ-FLORES, C.A.; DIECENIA PERALTA-DOMÍNGUEZ, D.; Andres-Castán, J.M.; Demadrille, R.; Rodríguez-Pérez, M.G.; *Electrodeposition of Simonkolleite as a Low-Temperature Route to Crystalline ZnO Films for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2022 169 042504

CARVALHO, P. C. (2016). *Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-fenton da água produzida de petróleo*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

COUSY, S.; GORODYLOVS, N.; SVOBODA, L.; ZELENKA, J. *Influence of synthesis conditions over simonkolleite/ZnO precipitation*. Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, v. 71, p. 2325-2334, 15 June 2017. DOI 10.1007/s11696-017-0226-4

DAVID B.; MIKLOS,.; CHRISTIAN R.; JEKEL, M.; KARL G.; LINDEN.; JÖRG E.; Drewes, Uwe Hübner, *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review*, Water Research, Volume 139, 2018, Pages 118-131, ISSN 0043-1354, DOI: doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. *Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates*. Journal of Hazardous Materials. v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.

DELLA-FLORA, A.; WILDE, M.L.; THUE, P.S.; LIMA, D.; LIMA, E.C.; SIRTORI, C.; *Combination of solar photo-Fenton and adsorption process for removal of the anticancer drug Flutamide and its transformation products from hospital wastewater*. Journal of Hazardous Materials, v. 396, 5 September 2020, 122699 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122699>

DUARTE, F.S.; MELO, A.L.M.S.; FERRO, A.B.; ZANTA, C.L.P.S.; DUARTE, J.L.S.; OLIVEIRA, R.M.P.B. *Magnetic Zinc Oxide/Manganese Ferrite Composite for Photodegradation of the Antibiotic Rifampicin*. Materials 2022, 15, 8185. DOI: 10.3390/ma15228185

DUARTE, J.L.S.; MEILIB, L.; GOMESA, L.M.; MELO, J.M.O.; FERRO, A.B.; TAVARES, M.G.; TONHOLO, J.; ZANTA, C.L.P.S. *Electrochemical degradation of 17- α -Methyltestosterone over DSA® electrodes*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, p.142 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107548>

ECO.; *O que é a Lei de Crimes Ambientais*. Dicionário Ambiental. Publicado em 8 de maio de 2014. Disponível em: <https://oeco.org.br/dicionario-ambiental/28289-entenda-a-lei-de-crimes-ambientais/>. Acesso em: 27 setembro. 2022. (ECO, 2022)

EL HADDAD, M., REGTI, A., LAAMARI, M., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., EL ANTRI, S., & LAZAR, S. (2014). Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textil dyes from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, 533-540.

ESCHER, M.A.S.; PINHEIRO, J.H.P.A.; TORRES, N.H.; FERREIRA, L.F.R.; A *Problemática Ambiental Da Contaminação Dos Recursos Hídricos Por Fármacos*. RBCIAMB, n.51, mar 2019, p.141-148. DOI: 10.5327/Z2176-947820190469

FARIA, E.; LIMA, D.R.S.; XAVIER, L.P.S.; AQUINO, S.F.; AFONSO, R.J.C.F.; AUG, C.; *Uso de fotorreatores UV para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de esgoto tratado em sistema UASB-FBP*. Eng Sanit Ambient | v.20 n.3 | jul/set 2015 | 493-502. DOI: 10.1590/S1413-41522015020000101320.

FERREIRA, R.C.; LIMA, H.H.C.; JUNIOR, O.M.C.; ARROYO, P.A.; CARVALHO, K.Q.; BARROS, M.A.S.D.; *Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol*. revista Matéria, v.23, n.1, 2018. ISSN 1517-7076.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N.; *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental*. REGET - V. 18 n. 1 Abr. 2014, p. 79-91. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.

FONSECA, K.S.; ANDRADE, L.G.; *O descarte incorreto de fármacos e seus impactos no meio ambiente*. Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação. São Paulo, v.8.n.05.maio. 2022. ISSN -2675 –3375. DOI: doi.org/10.51891/rease.v8i5.5239.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; TUSHARA CHAMINDA, G. G.; AN, A. K. *Emerging contaminants in water environment*. Groundwater for Sustainable Development, v.6 p.169-180. 29 dec 2017. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.

HARO, N.K.; *Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado*. 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/172254/001058103.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28/09/2022.

HASAN, Z.; KHAN, N.A.; JHUNG, S.H.; Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks. 2016, Vol.284, p.1406-1413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.08.087>

JESUS, L.S.; RIYIS, M.T.; GIACHETI, H.L.; *Fontes potenciais de poluição das águas subterrâneas e uma proposta de priorização de áreas de fiscalização em um município industrializado*. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, São Paulo, Brasil e-ISSN 2179-9784v. 35, n. 2, e-30028, 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.14295/ras.v35i2.30028>.

JUNG, K-W.; LEE, S.Y.; LEE, Y.J.; *Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions*. *Bioresource Technology* 261 (2018) 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.003>.

JUNIOR, I.L.C.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. *Ocorrência de Fármacos Antidepressivos no Meio Ambiente -Revisão*. *Rev. Virtual Quim.* Vol 6, n. 5, p.1408-1431, 15 de setembro de 2014. DOI:10.5935/1984-6835.20140092.

KHAMLICH, S.; MOKRANI, T.; DHLAMINI, M.S.; MOTHUDI, B.M.; MAAZA, M.; *Microwave-assisted synthesis of simonkolleite nanoplatelets on nickel foam–graphene with enhanced surface area for high-performance supercapacitors*. *S. Journal of Colloid and Interface Science* 461 (2016) 154–161.

KHARISSOVA, O.V.; RASIKA D.H.V.; KHARISOV, B.I.; *Magnetic adsorbents based on micro- and nanostructured materials*. *RSC Adv.*, 2015, 5, 6695–6719
DOI: 10.1039/c4ra11423j.

KÜMMERER, K.; *The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use—Present Knowledge and Future Challenges*. *J. Environ. Manage.* 2009, 90, 2354–2366.

KÜSTER, A.; ADLER, N., *Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 2014, 369, 20130587.

LINS, P.V.S.; HENRIQUE,D.C.; IDE, A.H.; DUARTE.J.L.S.; DOTTO, G.L.; YAZIDE, A.; SELLAOUI, L.; ERTÖ, A. SILVA, C.L.P.; MEILI, L.; *Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite—Experimental investigation and statistical physics modeling*. Elsevier:Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects v 586, p.124217, 2020.

LIU, Z.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S.; *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review*, *Sci. Total Environ.* 407, 2009, p.731–748.

LOUCKS, D. P.; VAN BEEK, E.; *Water Resource Systems Planning and Management: An Introduction to Methods, Models, and Applications*. p. 1-5, Cham, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-44234-1.

MALTANAVA, H.; POZNYAK, S.; OVODOK, E.; IVANOVSKAYA, M.; MAIA, F.; KUDLASH, A.; SCHARNAGL, N.; TEDIM, J. *Synthesis of ZnO mesoporous powders and their application in dye photodegradation*. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, p. 17414– 17421, 2018.

MARCONDES, D.L.Z.; ROMERO, R.B.; ROMERO, A.L.; *Crimes ambientais contra recursos hídricos retratados por charges: reflexões para a desnaturalização da poluição*.

SaBios: Rev. Saúde e Biol., v.17, e022007, 2022-ISSN 1980-0002 DOI: 10.54372/sb.2022.v17.3525.

MARTINS, M.L.; *Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico*. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119872/martins_ml_tcc_bot.pdf>. Acesso em: 05/12/2022.

MEHTAA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S.K. *Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater— A review*. D. Mehta et al. / Journal of Water Process Engineering 7 (2015) 244–265. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P.; *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. Ivonete Rossi Quim. Nova, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.

MILLER, T. H.; BURY, N. R.; OWEN, S. F.; MACRAE, J. I.; BARRON, L. P. A Review of the Pharmaceutical Exposome in Aquatic Fauna. Environ. Pollut. 2018, 239, 129–146.

MOHAMMADI, Z.; KELISHAMI, A.R.; ASHRAFI, A.; *Application of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles for diclofenac adsorption: isotherm, kinetic and thermodynamic investigation*. Water Science & Technology, 83.6, 2021, doi: 10.2166/wst.2021.049.

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C., VIDAL, C. B., MELO, D. ..., & RAULINO, G.(2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Ed. Imprensa Universitária, 1ª Ed.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; DIEGO DE QUADROS MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. *ADSORÇÃO - Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. - 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 474p. ISBN: 978-65-990722-7-7

NASERI, M.G.; SAION, E.B.; AHANGAR, H. A.; HASHIM, M.; Shaari, A. H.; *Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method*. Volume 323, Issue 13, July 2011, Pg 1745-1749. doi:10.1016/j.jmmm.2011.01.016

National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 3033, Diclofenac. Retrieved September 5, 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac#section=Crystal-Structures>>. Acesso em: 03/12/2022

PHOUTHAVONG, V.; YAN, R.; NIJPANICH, S.; HAGIO, T.; ICHINO, R.; KONG, L.; LI, L.; *Magnetic Adsorbents for Wastewater Treatment: Advancements in Their Synthesis Methods*. Materials 2022, 15, 1053. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15031053>.

QIAN, Y. *Explore adsorption compression using computational and experimental methods*. 2019. 57f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 2019.

RAMOS, J.L.; GODOY, G.B.; MONTEIRO, J.O.F.; GODOI, J.O.F.; BEGA, B.S.; AMÂNCIO, I.S.; PEREIRA, A.B.P.; DIAS, P.H.; SOUZA, D.S.S.; GABRIEL, L.; DIAS, A.B.; PIRES, A.M.R.; DANIELI, B.C.; OLIVEIRA, G.T., ALVES, I.A.; CASTELLUCCI, M.M.; ANDRADE, T.S.; COSTA, V.H.; PELEGRINI, R.T.; *Processos Oxidativos Avançados No Tratamentode Águas Residuárias: Possibilidades Mecánísticas Na Degradação De Poluentes*. Brazilian Journal of Biosystems Engineering v. 14(4), p.372-388, 2020. Disponível em: <https://seer.tupa.unesp.br/index.php/BIOENG/article/view/955/481>. Acesso em: 28/09/2022.

SANIN, L. B. B. *A Indústria Têxtil e o meio Ambiente*. Química Têxtil, p. 13-34, Março 1997.

SANTOS, G.E.S.; IDE, A.H.; DUARTE, J.L.S.; MCKAY, G.; SILVA, A.O.S.; MEILI, L.; *Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on syagrus coronata biochar*. Vol. 316, 15 march 2020. P. 229-240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.083>

SHAN, C.; TONG, M.; *Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe–Mn binary oxide*, Water Res. (2013) 3411–3421.

SOLETTI, L.S.; FERREIRA, M.E.C.; KASSADA, A.T.; FILHO, B.A.A.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N.U.; *Manganese ferrite graphene nanocomposite synthesis and the investigation of its antibacterial properties for water treatment purposes*. Rev. Ambient. Água vol. 15 n. 4, e2515 - Taubaté 2020. doi:10.4136/ambi-agua.2515.

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, v. 372, p. 17-36, 2019.

SYNTEC DO BRASIL LTDA. *Ficha De Informações De Segurança De Produtos Químicos*. Data: 23/07/2019. Disponível em: <<https://syntec.com.br/wp-content/uploads/2017/09/FISPQ-002-Diclofenaco-Syntec-rev-01.pdf>>. Acesso em: 28/09/2022.

TAVARES, F.,; RODRIGUES, S.; *Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ utilizando métodos ab initio*. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013. Disponível em: . Acesso em: 06 09. 2022.

TEIXEIRA V.G, COUTINHO F.M.B., GOMES A.S. *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno*. Quím. Nova, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

UNITED NATIONS. 2013. *World contraceptive patterns 2013*. ST/ESA/SER.A/326. New York, NY, USA. [cited 2014 December 11]. Disponível em: <https://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/family/worldContraceptivePatternsWallChart2013.pdf>. Acesso em 28/09/2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. ISBN: 978-85-7485-186-0. p 13 Dec. 2014. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041.

VERIATO, M.K.L.; BARROS, H.M.M.B.; SOUZA, L.P.; CHICÓ, L.R.; BAROSI, K.X.L.; *Água: Escassez, crise e perspectivas para 2050*. Revista Verde (Pombal -PB-Brasil), VOL.10, Nº5 (ESPECIAL), p. 17-22, Dez., 2015. DOI: 10.18378/rvads.v10i5.3869.

WISHART, D.S., KNOX, C., GUO, A.C., SHRIVASTAVA, S., HASSANALI, M., STOTHARD, P., CHANG, Z., WOOLSEY, J.,; *DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration*. Nucleic Acids Res. 34, D668–D672, 2006.

XIAOXIA, Ye.; YUN Li.; HUITING Lin.; YICHONG Chen.; MINGHUA Liu.; *Lignin-Based Magnetic Nanoparticle Adsorbent for Diclofenac Sodium Removal: Adsorption Behavior and Mechanisms*. Journal of Polymers and the Environment (2021) 29:3401–3411. DOI: 10.1007/s10924-021-02127-0.