

APLICAÇÃO DE COMPOSTO LAMELAR SINTÉTICO PARA REMOÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE IBUPROFENO EM ÁGUAS: PROCESSO DE ADSORÇÃO

Ingrid da Silva Pacheco⁽¹⁾

Mestranda em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Graduada em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Minas Gerais.

Fábio Augusto do Amaral⁽²⁾

Professor Adjunto na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Sheila Cristina Canobre⁽³⁾

Professora Adjunto na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Endereço⁽¹⁾: Rua das Diretas, 478 - São Jorge - Uberlândia - Minas Gerais - CEP: 38410-492 - Brasil - Tel: +55 (34) 8851-7860 - e-mail: ingridspache@gmail.com.

RESUMO

O Ibuprofeno (IBU), um medicamento da classe Anti-Inflamatórios Não Esteroides (AINEs), possui o uso bastante difundido no Brasil e no mundo, estando no grupo dos contaminantes emergentes encontrados em água de consumo humano, águas superficiais, esgotos brutos e efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), gerando preocupações relacionadas a saúde da população e ao equilíbrio ecológico do ambiente aquático. Nesse contexto, surgem os compostos do tipo Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), os quais são vantajosos por apresentarem facilidade na obtenção, baixo custo e elevada área superficial, fatores que tornam esses materiais promissores na aplicação como adsorventes na remoção de micropoluentes presentes em águas e efluentes. Sendo assim, no presente estudo realizou-se a síntese do HDL [Zn-Al-NO₃] pelo método da co-precipitação a pH constante 8,0 ± 0,5. Posteriormente, o material foi caracterizado (morfologicamente e estruturalmente) e testado para a remoção do fármaco Ibuprofeno em meio aquoso. Na adsorção, o tempo e concentração de equilíbrio ocorreu em cerca de 70 minutos com remoção de 81,68% (9,80 mg g⁻¹) e 12,5 mg L⁻¹ adsorvendo 85,67% (8,22 mg g⁻¹) de ibuprofeno, respectivamente. Portanto, o HDL [Zn-Al-NO₃] proposto neste trabalho demonstra-se promissor para a remoção do fármaco Ibuprofeno em águas contaminadas nas condições experimentais testadas.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos; contaminantes; anti-inflamatórios; adsorção, HDL.

INTRODUÇÃO

Os **fármacos** em contato com o meio ambiente (água e solo), dentre outros produtos, compreendem o grupo dos denominados **contaminantes** ou **poluentes emergentes**, sendo descritos como substâncias com significativo potencial tóxico, que tem despertado preocupação ambiental, porém os efeitos ou a presença destes no meio ambiente são ainda pouco conhecidos. Ademais, esses contaminantes não estão listados em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos ambientais e de saúde pública, do mesmo modo que não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011).

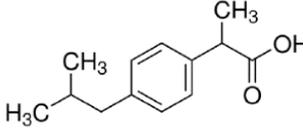
Nesse contexto, nota-se que com relação aos efluentes líquidos contaminados com fármacos e seus limites para disposição em corpos aquáticos, a legislação brasileira é pouco restritiva, visto que, não existe uma listagem com valores máximos permitidos para concentração desses poluentes na água. Sendo que, os critérios de potabilidade da água de consumo humano, estipulados pela Portaria de Consolidação n° 5, de 28

de setembro de 2017 (Antiga 2914 do Ministério da Saúde de 2011), não faz nenhuma referência aos limites permitidos para a presença de fármacos em água de abastecimento.

Ademais, a legislação brasileira relacionada a qualidade dos recursos hídricos, definida pelo Ministério do Meio Ambiente por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), também não é abordado padrões limites para esses poluentes. A Resolução CONAMA 357 de 2005 é responsável por estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, além de valores máximos para algumas substâncias orgânicas e inorgânicas, como agrotóxicos e metais pesados.

Nesse contexto, medicamentos da classe Anti-inflamatórios Não Esteroides (AINEs), como o Ibuprofeno (IBU), cujas características são demonstradas na Tabela 1, por não necessitarem de receita médica para aquisição, possuem elevado uso pela população mundial, estando no grupo de medicamentos encontrados em ambientes aquáticos, como águas superficiais, esgotos brutos e efluentes de ETEs. As concentrações detectadas variam entre menos de 1,0 micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) até valores acima de 40 000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (STELATO et al., 2016). Sendo que, a principal forma de excreção deste fármaco é renal, aproximadamente 66%, enquanto cerca de 34% é excretado nas fezes (MAGIERA; GÜLMEZ, 2014). O IBU, é um medicamento derivado do ácido propanoico, apresenta fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, massa molar de 206,17 g mol^{-1} . Ademais, o consumo inadequado desse fármaco pode gerar efeitos colaterais como orelhas de soadas, gás e inchaço, diarreia, constipação, azia, virada de estômago, vertigem, nervosismo e visão borrada.

Tabela 1: Características físico-químicas do fármaco Ibuprofeno.

Composto	Ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)-propanóico
Nome comercial	Ibuprofeno, Alivium
Fórmula molecular	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$
Massa molecular	206,27 g mol^{-1}
pKa	4,15
Estrutura química	
Indicação	Febre e dores leves e moderadas, associadas a gripes e resfriados, dor de garganta, dor de cabeça, dor de dente, dor nas costas, cólicas menstruais, dores musculares e outras.
Efeitos Colaterais	<ul style="list-style-type: none"> Pele sarnento. Orelhas de soada. Gás e inchaço. Diarreia, constipação, azia, virada de estômago. Vertigem, nervosismo. Visão borrada.
Riscos Ambientais	Nocividade aguda para organismos aquáticos. Não é esperada a inibição da atividade de degradação do lodo ativado, quando introduzido a baixas concentrações nas estações de tratamento biológico.
Tempo de meia vida	20 dias
Solubilidade	Praticamente insolúvel em água, livremente solúvel em acetona, metanol e cloreto de metileno. Dissolve-se em soluções diluídas de hidróxidos alcalinos e carbonatos.

Fonte: BASF - Ficha de informações de segurança de produto químico (2018).

Sendo assim, dentre os métodos de tratamento de águas contaminadas com micropoluentes, a **adsorção** surge como uma técnica promissora, a qual pode ser aplicada como complemento do tratamento convencional de água e efluentes na remoção de microcontaminantes de água e efluentes. Visto que, as altas remoções de poluentes podem ser observadas mesmo em concentrações muito baixas de contaminantes. Vantagens desse processo estão relacionadas a operação e também a não introdução de subprodutos à água (AHMED; TALIB; HUSSEIN, 2016). Ademais, com a opção da utilização de materiais alternativos, como resíduos da agricultura, argilas, carvão ativado modificado, dentre outros, o custo operacional decresce, tornando a técnica atrativa.

Dentre os materiais alternativos testados como adsorventes, os **Hidróxido Duplos Lamelares (HDL)** se destacam por ser uma classe de argila aniônica que pode ser obtida sinteticamente em laboratório ou naturalmente, podendo apresentar aplicações tecnológicas e ambientais, de acordo com suas propriedades, como: composição, área superficial, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Entre as aplicações destaca-se o uso como adsorvente de pesticidas (KHENI et al., 2010), metais pesados (YANG et al., 2016), corantes (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013) e fármacos (GHEMIT; BOUTAHALA; KAHOUL, 2017).

OBJETIVOS

Tendo em vista a problemática apresentada, esse trabalho teve como objetivo a produção do material adsorvente HDL [Zn-Al-NO₃] e sua aplicação na investigação da eficiência de remoção do contaminante emergente Ibuprofeno, por meio da técnica de adsorção em batelada. Para isso, foram realizados estudos com variação do tempo de contato e concentração e posterior modelagem matemática de cinética e isoterma de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese e caracterização do material adsorvente HDL

O material adsorvente HDL[Zn-Al-NO₃] foi sintetizado pelo método de Co-precipitação a pH constante $8 \pm 0,5$, utilizando a proporção molar 2:1 das respectivas soluções de sais de Nitrato de Alumínio (Al(NO₃)₃·9H₂O) e Nitrato de Zinco (Zn(NO₃)₂·6H₂O) com volume de 250 mL. Simultaneamente, uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ foi adicionada, com a finalidade de manter o pH constante $8 \pm 0,5$. O sistema foi colocado em agitação constante à temperatura ambiente 23 ± 1 °C. O material foi filtrado a vácuo, lavado com solução apropriada para manter o pH da respectiva síntese e em seguida seco em estufa à uma temperatura de 40 a 60 °C.

As imagens de **micrografias eletrônicas de varredura (MEV)** foram registradas utilizando um microscópio Shimadzu SSX-550 SuperScan, as quais possibilitaram analisar a morfologia do material sintetizado com ampliações de 5 000 e 25 000 vezes. Os **difratogramas de raios X (DRX)** foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD6000, as quais possibilitaram a caracterização estrutural do HDL[Zn-Al-NO₃].

Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do HDL

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do pH_{PZC} de cada adsorvente foi descrita por Regalbutto e Robles (2004), sendo denominada “experimento dos 11 pontos”. Para o ensaio foram adicionados 20,00 mg de adsorvente em alíquotas de 50,00 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2 a 12). Após 24 horas de equilíbrio sob agitação, foi medido os pH finais das soluções. O ajuste de pH foi realizado por meio da adição de soluções de HCl ou NaOH 0,50 mol L⁻¹.

Ensaio de Tempo de contato e Cinética de Adsorção

Para os ensaios utilizou-se o medicamento Ibufrofeno (98% de pureza), comprado em farmácia popular e sua forma física é um líquido viscoso de coloração branca. A quantificação do poluente foi efetuada por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (\AA) de 221 nm no UV-Vis (Shimadzu Visible Spectrophotometer – 1650DC). Sendo assim, foram adicionadas 125 mg de HDL $[\text{Zn-Al-NO}_3]$ em 9 frascos de erlenmeyers contendo um volume de 100 mL de solução de adsorvato a 15 mg L^{-1} com pH 6. À temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) os erlenmeyers foram então mantidos sob agitação (100 rpm, shaker com agitação orbital) até o tempo de coleta previamente estabelecido em cada tempo (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 min). Em seguida, os dados resultantes do tempo de contanto foram adaptados aos modelos cinéticos matemáticos: pseudoprimeira (Equação 1) e pseudosegunda ordem (Equação 2) na forma linearizada.

$$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad \text{Equação (1)}$$

$$1/(q_e - qt) = 1/qt + k_2 \cdot t \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$); q_e e qt = são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}); t : tempo (min).

Ensaio de concentração e Isotermas de adsorção

Em 8 erlenmeyers adicionou-se um volume de 100 mL de solução em diferentes concentrações (1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 20 mg L^{-1}) com pH 6. Em seguida, 125 mg de HDL $[\text{Co-Al-NO}_3]$ foram mantidos em contato com cada solução durante 70 minutos (tempo de equilíbrio de adsorção determinado no teste de tempo de contato para DCF) a temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Isotermas de adsorção foram determinadas utilizando os modelos de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4) na forma linearizada.

$$(C_e/q_e) = 1/(q_{\text{max}}) \cdot C_e + 1/(k_L \cdot q_{\text{max}}) \quad \text{Equação (3)}$$

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); k_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; k_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do material adsorvente HDL $[\text{Zn-Al-NO}_3]$ por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratoimetria de raio-x (DRX)

O material sintetizado foi um sólido de coloração branca, o qual foi posteriormente macerado, visando diminuir o tamanho das partículas (Figura 1 (A)). As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de HDL $[\text{Zn-Al-NO}_3]$ mostraram uma morfologia porosa com camadas sobrepostas (Figura 1 (B) e (C)).

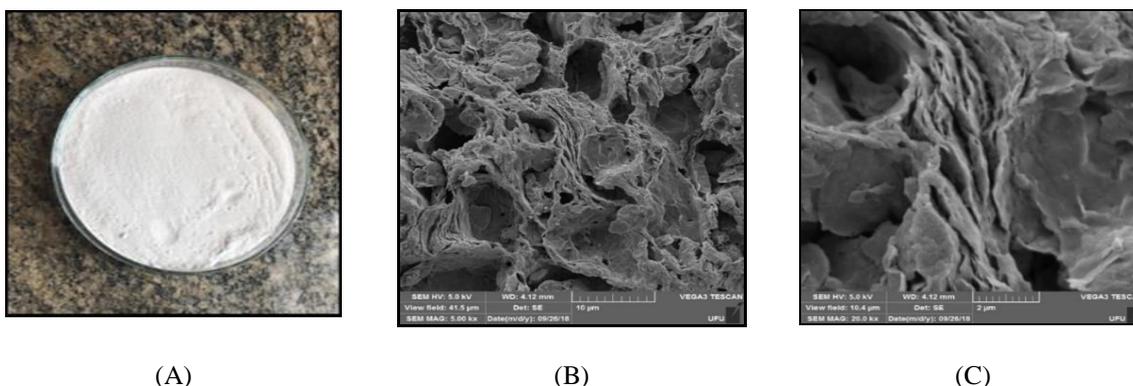


Figura 1: (A) pós do HDL [Zn-Al-NO₃] sintetizado; (B) Imagens de MEV do HDL [Zn-Al-NO₃] com aumento de 5.000 vezes e (C) HDL [Zn-Al-NO₃] com aumento de 20.000 vezes.

No difratograma de raios X do HDL[Zn-Al-NO₃], mostrado na Figura 2, nota-se a presença de picos de difração definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (110) e (113), as quais foram indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica, grupo espacial R-3m (FRACCAROLLO, 2010). Ademais, os difratogramas obtidos demonstram que o HDL possui estruturas cristalinas em camadas ordenadas (MAMAT et al., 2018).

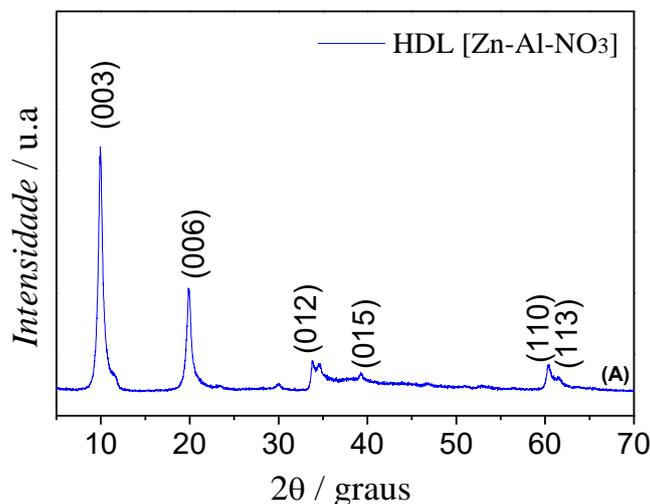


Figura 2: Gráfico de difratograma de raio X do HDL[Zn-Al-NO₃] sintetizado.

Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do HDL[Zn-Al-NO₃]

Para a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) realizou-se a 1ª derivada da curva do pH_{pcz}. Nota-se que o HDL [Zn-Al-NO₃] apresentou pH_{PCZ} em 7,06 (Figura 3). Na **faixa catiônica** (pHs abaixo do pH_{PCZ}), a superfície do HDL é carregada positivamente, então espécies aniônicas são atraídas eletrostaticamente, neutralizando a carga positiva deste HDL, nesta respectiva faixa de pH.

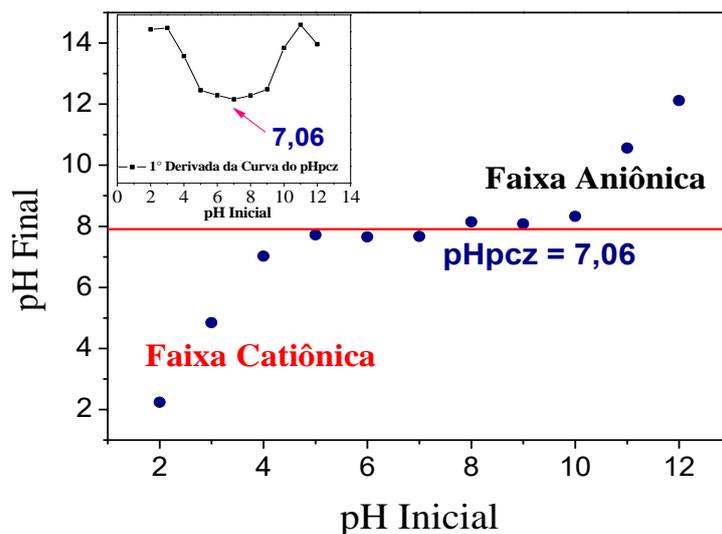


Figura 3: Valores do pH inicial versus pH final do experimento do pH do ponto de carga zero para o HDL [Zn-Al-NO₃].

O Ibuprofeno é um fármaco de caráter aniônico (quando dissociado em água é um ânion), sendo assim esse possui grupos ionizáveis dependentes do pH do meio. As equações da reação em equilíbrio para ambos os fármacos (Figura 3), demonstram que em pH acima de 4,15, tem-se 50% de predominância da forma dissociada, favorecendo a sua forma aniônica. Sendo assim, nos experimentos de adsorção trabalhou-se com pH acima do pKa dos fármacos e abaixo do pH_{PCZ} de 7,06, favorecendo a eficácia do processo de adsorção.

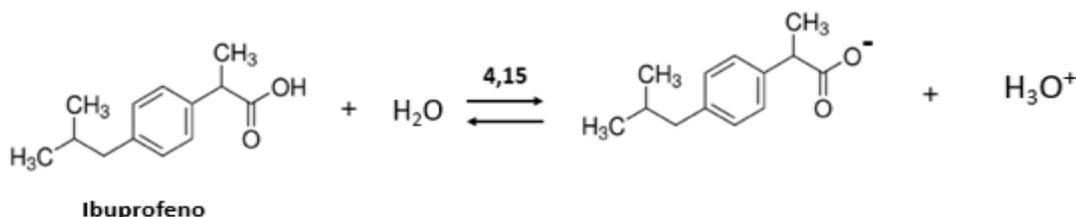
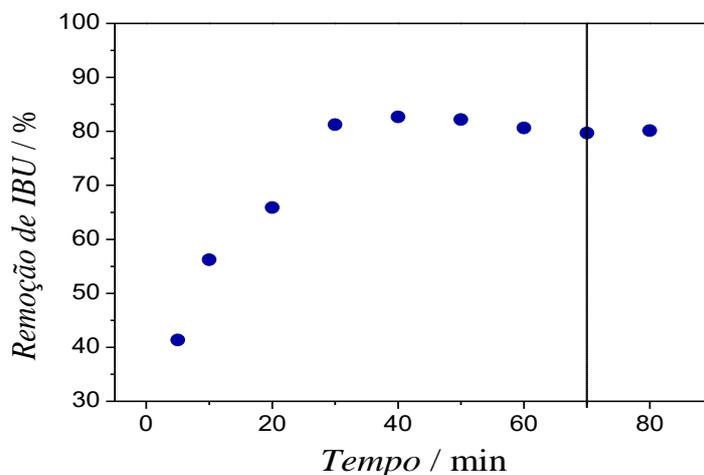


Figura 4: Dissociação do fármaco Ibuprofeno em meio aquoso, demonstrando caráter aniônico das moléculas.

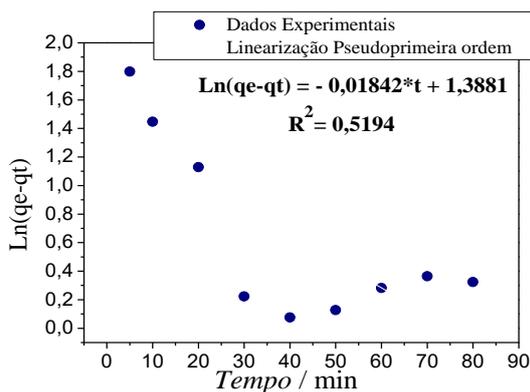
Tempo de contato e cinética de adsorção

O comportamento do percentual de remoção de Ibuprofeno (adsorbato) apresentou crescimento acentuado de 5 a 30 minutos (Figura 5 (A)). Após 60 minutos, a adsorção atingiu um patamar de estabilidade, alcançando equilíbrio com eficiência de remoção de 80,05% e capacidade adsortiva de 9,75 mg g⁻¹. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indícios que o adsorvente possibilita que o tratamento de água e efluentes seja viável no aspecto econômico.

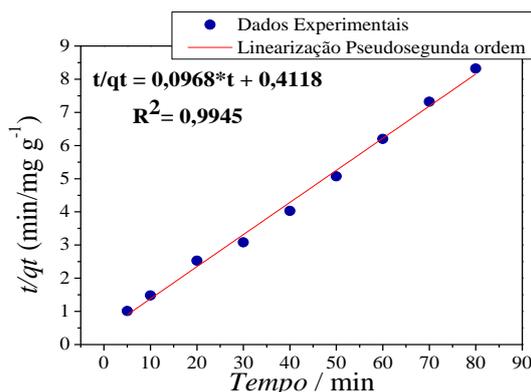
Os dados de adsorção do IBU não se ajustaram ao modelo pseudoprimeira ordem com R² de 0,5194, (Figura 5 (B)). No entanto, o modelo pseudosegunda ordem, descreveu adequadamente o processo com R² de 0,9945 (Figura 5 (C)). Os parâmetros cinéticos obtidos demonstraram que o valor obtido de q_{cal} foi igual a 10,33 mg g⁻¹ no modelo de pseudosegunda ordem, o qual foi compatível com proximidade ao valor experimental de 9,75 mg g⁻¹.



(A)



(B)



(C)

Figura 5. (A) Remoção de Ibuprofeno para diferentes tempos de contato com HDL [Zn-Al-NO₃] (C₀ = 15 mg L⁻¹, Massa HDL = 125 mg, volume = 100 mL, pH 6; rotação = 100 rpm); (B) Ajuste matemático dos dados de tempo de contato ao modelo de pseudoprimeira ordem e (C) ajuste matemático ao modelo pseudosegunda ordem.

Efeito da concentração do Ibuprofeno e Isoterma de adsorção

Como resultado dos estudos de tempo de contato anteriores, o tempo de residência em utilizado foi 70 minutos de contato entre HDL e a solução contaminada com Ibuprofeno. Os resultados sugerem que após 12,5 mg L⁻¹ de IBU, ocorre saturação da superfície do adsorvente, HDL[Zn-Al-NO₃]. Em relação ao tipo de adsorção que prevalece entre o fármaco IBU e HDL[Zn-Al-NO₃], a isoterma obtida na modelagem matemática para a adsorção se ajustou predominantemente ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9931$), como demonstrando na Figura 6, no entanto também ocorreu ajuste ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9145$). Isto sugere que, possivelmente, a adsorção ocorre preferencialmente pelo processo físico (com fracas ligações de van der Waals e com multicamadas), mas que poderá ocorrer também pelo processo químico (ligações covalentes e com monocamada).

A capacidade máxima de adsorção de Ibuprofeno em HDL[Zn-Al-NO₃], obtida pela equação linear de Langmuir resultou em 21,46 mg g⁻¹. O comportamento característico de Langmuir foi também observado no estudo realizado por Salihi (2014), o qual obteve capacidade máxima de adsorção de 16,41 mg g⁻¹ de Ibuprofeno em argila bentonita.

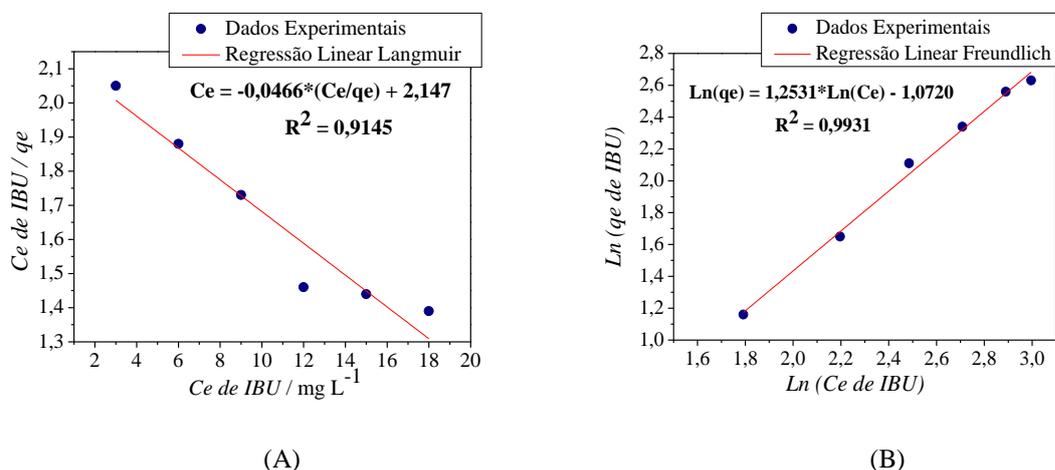


Figura 6. Ajuste matemático de isotermas de adsorção dos dados experimentais com variação da concentração de Ibuprofeno em solução em contato com HDL[Zn-Al-NO₃]: (A) Regressão linear do modelo de Langmuir; (B) Regressão linear do modelo de Freundlich.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O HDL[Zn-Al-NO₃] sintetizado, demonstrou características vantajosas para a aplicação como adsorvente. As imagens da caracterização morfológica do HDL[Zn-Al-NO₃] sintetizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou uma morfologia com a presença de camadas sobrepostas contendo formatos irregulares. Ademais, o difratograma de Raio-X, demonstrou picos de difração definidos demonstrando que a estrutura do material é cristalina.

Os estudos de remoção de Ibuprofeno com variação do tempo, demonstraram um equilíbrio em 70 minutos com eficiência de remoção de 81,68% (9,80 mg g⁻¹) do fármaco nas condições experimentais testadas. Ademais, a modelagem de cinética de adsorção apresentou melhor ajuste a pseudosegunda ordem (R² = 0,9945). Quanto à caracterização do tipo de isoterma de adsorção, o modelo de Freundlich (R² = 0,9931) prevaleceu em relação ao modelo de Langmuir (R² = 0,9145) com capacidade máxima de adsorção de 21,46 mg g⁻¹.

Portanto, a técnica de adsorção em batelada aplicada a remoção do fármaco Ibuprofeno em meio aquoso, utilizando HDL como adsorvente, demonstrou ser uma alternativa eficaz para as condições experimentais testadas nesse trabalho para a problemática da contaminação de águas e efluentes contendo o contaminante estudado. Sendo assim, para o alcance de maiores resultados torna-se necessário o estudo mais detalhado em outras séries de condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____. Portaria Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX -Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de Potabilidade (Origem: Portaria MS/GM 2914/2011). Diário Oficial da União, Brasília, 03 de out. 2017, 825p.

AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis and Optimization of Electric Conductivity

and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO₃-LDH) Prepared at Different pH Values. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 2, p. 130–144, 2016.

BASF. Ficha de informação de segurança de produto químico. 2017. Disponível em: <https://products.basf.com/documents/pim/view/pt/8797505333717.MSDS_00000000030076127_pt.pdf> Acesso em: 5 de out. 2018.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, C.W.; PARK, J.K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 3, p. 399–408, 2006.

COLPANI, GUSTAVO L. Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias. Centro Tecnológico Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução n° 357/2005, disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 2 dez 2018.

FRACCAROLLO, A.; COSSI, M. & MARCHESE, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple. *Chemical Physics Letters, Amsterdam*, v. 494, p. 274–278, 2010.

GHEMIT, R.; BOUTAHALA, M.; KAHOU, A. Removal of diclofenac from water with calcined ZnAlFe-CO₃ layered double hydroxides: Effect of contact time, concentration, pH and temperature. *Desalination and Water Treatment*, v. 83, p. 75–85, 2017.

HIBINO, T.; OHYA, H. Applied Clay Science Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, v. 45, n. 3, p. 123–132, 2009.

MAMAT, M., ABDULLAH M. A. A., KADIR, M. A., JAAFAR A.M., KUSRINI E. Preparation of layered double hydroxides with different divalent metals for the adsorption of methyl orange dye from aqueous solutions. *International Journal of Technology*, v.6, p.1103-1111, 2018.

MARTY, J.; MOREIRA, J. C.; SIM, E. Contaminantes Emergentes. *Revista de Química Industrial*, v. 733, n. 51, p. 1–13, 2011.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*. v.32, N.1, p.188 – 197, 2009.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004.

SÁ, F. P. DE; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered. *Chemical Engineering Journal*, v. 215–216, p. 122–127, 2013.

SALIHI, E.; MAHRAMANLIOGLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence



of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.

STELATO, E.S; STUNGES, T.G.; SILVA, G. M.; PELEGRINELI E.C.; CUBA, R.M.F.; MINILLO, A.; ISIQUE, W. D. Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de Presidente Prudente (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 39, p. 97–113, 2016.

YANG, F.;SUN, S., CHEN, X., CHANG, Y., ZHA, Y., LEIET, Z.vMg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from water. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 134–140, 2016.