

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA DOS SANTOS

SÍNTESE DE COMPÓSITOS MgAl/HDL-BIOCARVÃO DE OURICURI PARA  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Maceió – AL

2019

GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA DOS SANTOS

SÍNTESE DE COMPÓSITOS MgAl/HDL-BIOCARVÃO DE OURICURI PARA  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal de  
Alagoas, como requisito para obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Química

Orientador: Profº Dr. Lucas Meili

Co-Orientador: Profº Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Maceió – AL

2019

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

S237s Santos, Grazielle Emanuella de Souza dos.  
Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes / Grazielle Emanuella de Souza dos Santos. – 2019.  
89 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.  
Coorientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.  
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 73-85.  
Apêndices: f. 86-89

1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Biocarvão. 3. Adsorção. 4. Poluentes emergentes. 5. Diclofenaco de sódio. I. Título.

CDU: 54.057

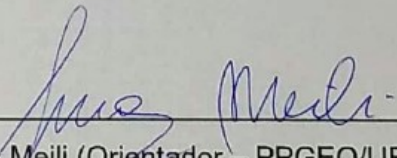
Grazielle Emanuella de Souza dos Santos

**“SÍNTESE DE COMPÓSITOS MgAl/HDL-BIOCARVÃO DE  
OURICURI PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES  
EMERGENTES”**

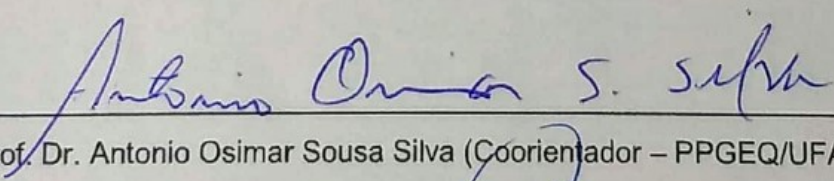
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 13 de Fevereiro de 2019.

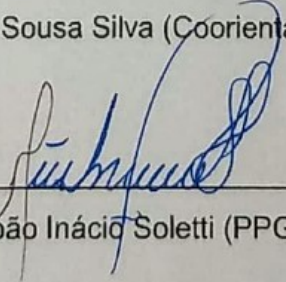
**BANCA EXAMINADORA**



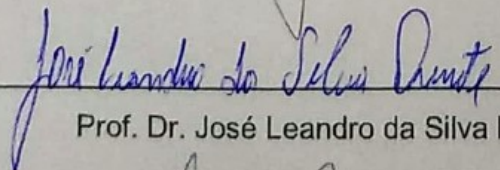
Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador – PPGEQ/UFAL)



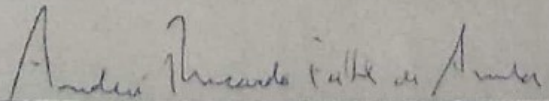
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa Silva (Coorientador – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (PNPD/UFAL)



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida (UNIPAMPA)

À minha mãe, Gracinete Juvêncio de Souza, por  
toda incentivo, educação e apoio durante essa  
jornada.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Gracinete, por todo amor, incentivo, confiança e por sempre estar ao meu lado e acreditar em mim. Ao meu pai, Manoel, pelo incentivo e confiança. À toda minha família, em especial, meu irmão Gabriel, minhas tias Lúcia e Juse e meus tios Cornélio e Pedro Junior pela torcida.

Às minhas amigas, Anne Kelly e Marcele Cavalcante, que me proporcionaram diversos momentos de alegria, diversão e companheirismo, que me ajudaram nessa jornada.

Aos amigos de mestrado, em especial, Arthur, Anderson, Neto, Davison e Laís, que sempre me motivaram e ajudaram nos momentos difíceis.

Aos colegas do LaPro, pela confiança, ajuda e incentivo, especialmente, Larissa, Lucas Ildefonso, Daniely, Daniel, Rodrigo, Rafaela, Anamália, Georgia, Leonardo, Camila, Thaumery e Natália.

Aos responsáveis do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), do Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA), do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), do Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), do Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, do laboratório de eletroquímica aplicada (LEAp) que contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa. Destacando os técnicos Felipe e Margareth, as professoras Carmen e Livia, e ao Professor João Inácio Soletti.

Aos meus grandes amigos Ícaro Mychel e Kleber Jean por toda a paciência, parceria, ajuda e estarem presente nos momentos difíceis. Por todo incentivo, dedicação e ensinamento.

Aos membros da banca examinadora, pela sugestões e contribuições para desenvolvimento desse trabalho.

À Capes pelo Financiamento.

Aos professores Lucas Meili e Antonio Osimar por toda orientação. Em especial ao Lucas que está sempre me incentivando e apoiando no meu desenvolvimento acadêmico. Sou muito grata a todas as palavras, orientações e lições que foram me passada durante o mestrado.

## RESUMO

Os poluentes emergentes são contaminantes em que seu recente destaque vem causando diversas preocupações devido a seus efeitos ao ecossistema e a saúde humana. Esses contaminantes abrangem grupos diversificados de compostos e estão presentes em diversos produtos, como a cafeína e o diclofenaco de sódio. Estudos sobre a utilização do processo de adsorção para remoção desses tipos de contaminantes têm sido bastante evidenciados. A utilização dos hidróxidos duplo lamelares (HDLs) suportados em biocarvão tem tido resultados promissores como adsorventes. No presente trabalho foi produzido, através da pirólise, o biocarvão de ouricuri (*Syagrus coronata*), realizado a síntese do MgAl/HDL, pelo método de co-precipitação e efetuado a formação do compósito MgAl/HDL-biocarvão com o objetivo de analisar o potencial como agentes adsorventes para remoção de poluentes emergentes como a cafeína e o diclofenaco de sódio. O estudo de adsorção comprovou que o MgAl/HDL e o compósito MgAl/HDL-biocarvão tiveram afinidade na adsorção de diclofenaco de sódio obtendo remoção na ordem de 82%. Para a cafeína, nenhum dos adsorventes se mostraram promissor. Foram avaliados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para o estudo cinético, e os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips para as isotermas de adsorção. E demonstraram que para a cinética de adsorção, o mecanismo predominante é a fisissorção para baixas concentrações. Enquanto que, com o aumento da concentração a adsorção tende a ser mais complexa e que a quimissorção é predominante no processo. Para a isoterma, o modelo que melhor se adequou foi Sips e ele previu que a capacidade máxima de adsorção seria de 168 mg de diclofenaco de sódio a cada 1 grama do compósito MgAl/HDL-biocarvão que obteve melhor desempenho quando comparados com outros adsorventes. Os modelos foram avaliados pelos parâmetros estatísticos de coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), Erro médio relativo (ARE), critério de informação de Akaike (AIC) para determinação do melhor ajuste. Pelas análises de caracterização, termogravimétricas (TGA e DrTGA), adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X de Pós (XRPD) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foi confirmada a formação do HDL contendo cátions de magnésio e alumínio nas lamelas intercalado com ânion cloreto.

**Palavras-chaves:** Hidróxido duplo lamelar, biocarvão, adsorção, poluentes emergentes, diclofenaco de sódio.

## ABSTRACT

Emerging pollutants are contaminants in which their recent prominence has been causing various concerns due to their effects on the ecosystem and human health. These contaminants encompass diverse groups of compounds and are present in several products, such as caffeine and diclofenac sodium. Studies on the use of the adsorption process to remove these types of contaminants have been well evidenced. The use of biochar supported lamellar double hydroxides (LDHs) has had promising results as adsorbents. In the present work, the biofilm of ouricuri (*Syagrus coronata*), produced by the MgAl/LDH synthesis, was produced by pyrolysis by the co-precipitation method and the formation of the MgAl/LDH-biochar composite was performed with the objective of analyzing the as adsorbent agents for the removal of emerging pollutants such as caffeine and diclofenac sodium. The adsorption study showed that MgAl/LDH and the MgAl/LDH-biochar composite had an affinity for sodium diclofenac adsorption, obtaining removal approximately 82%. For caffeine, none of the adsorbents was promising. The models of pseudo-first and pseudo-second order, for the kinetic study, and the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips models for the adsorption isotherms were evaluated. Moreover, they showed that for adsorption kinetics, the predominant mechanism is physisorption at low concentrations. While, with increasing concentration the adsorption tends to be more complex and that the chemisorption is predominant in the process. For the isotherm, the best suited model was Sips and he predicted that the maximum adsorption capacity would be 168 mg diclofenac sodium per 1 grams of the MgAl/LDH-biochar composite that obtained better performance when compared with other adsorbents. The models were evaluated by the statistical parameters of linear correlation coefficient ( $R^2$ ), relative mean error (AER), Akaike information criterion (AIC) to determine the best fit. For characterization, thermogravimetric analyzes (TGA and DrTGA), nitrogen adsorption by the Brunauer, Emmett and Teller method (BET), Dispersive Energy X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRPD) and Spectroscopy of Fourier Transform Infrared (FTIR), the formation of LDH containing magnesium and aluminum cations in the lamellae interspersed with chloride anion was confirmed.

**Keywords:** Lamellar double hydroxide, biochar, adsorption, emergent pollutants, diclofenac sodium.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Inflorescência da planta ouricuri.....	17
Figura 2 – Fruto do ouricuri .....	18
Figura 3 – Corte Longitudinal do ouricuri .....	18
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura dos HDL .....	23
Figura 5 – Etapas da adsorção .....	29
Figura 6 – Isotermas de Adsorção .....	31
Figura 7 – Fluxograma de atividades desenvolvidas.....	40
Figura 8 – Esquema do Processo de Pirólise.....	42
Figura 9 – Planta Piloto de Pirólise .....	42
Figura 10 – Fluxograma do processo de síntese MgAl/HDL.....	43
Figura 11 – O compósito MgAl/HDL-biocarvão após as etapas de padronização. (a): centrifugação; (b): secagem; (c): peneiramento .....	44
Figura 12 – Materiais obtidos pelo método de co-precipitação para síntese do HDL. (a) MgAl/HDL; (b) MgAl/HDL-biocarvão .....	44
Figura 13 – Espectro com as leituras de absorvância das soluções de cafeína .....	50
Figura 14 – Espectro com as leituras de absorvância das soluções de Diclofenaco de sódio ..	51
Figura 15 – Curva de Calibração da Cafeína.....	52
Figura 16 – Curva de Calibração do diclofenaco de sódio.....	52
Figura 17 – Curvas termogravimétricas do biocarvão de ouricuri 400°C .....	54
Figura 18 – Curvas termogravimétricas para o MgAl/HDL.....	55
Figura 19 – Curvas termogravimétricas do compósito MgAl/HDL-biocarvão.....	56
Figura 20 – Curva de Adsorção/Dessorção para o biocarvão .....	57
Figura 21 – Curva de Adsorção/Dessorção para o MgAl/HDL .....	58
Figura 22 – Curva de Adsorção/Dessorção para o compósito MgAl/HDL-Biocarvão.....	58
Figura 23 – Difração de raios X para os adsorventes.....	60
Figura 24 – Espectro na região do infravermelho .....	62
Figura 25 – Efeito do pH na adsorção do Diclofenaco de sódio .....	65
Figura 26 – Solução de diclofenaco de sódio em diferentes pHs.....	66
Figura 27 – Ajustes dos modelos cinéticos para o MgAl/HDL.....	67
Figura 28 – Ajustes dos modelos cinéticos para o compósito MgAl/HDL-biocarvão.....	67
Figura 29 – Modelos de isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio para o compósito MgAl/HDL-biocarvão .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos de acordo com o processo de pirólise .....	19
Tabela 2 – Resumo de trabalhos de pirólise .....	20
Tabela 3 – Combinação de cátions divalentes com trivalentes que produzem HDL .....	23
Tabela 4 – Resumos de trabalhos sobre a síntese de HDL .....	24
Tabela 5 – Principais diferenças entre Fisissorção e Quimissorção .....	28
Tabela 6 – Relação entre $R_L$ e a possibilidade de adsorção .....	33
Tabela 7 – Características químicas do Diclofenaco de Sódio.....	37
Tabela 8 – Características químicas da Cafeína .....	39
Tabela 9 – Informações dos poluentes emergentes utilizados como adsorbatos.....	40
Tabela 10 – Concentrações das soluções de cafeína e respectivas absorbâncias .....	51
Tabela 11 – Rendimentos dos Adsorventes.....	53
Tabela 12 – Resultados da análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET .....	56
Tabela 13 – Análise química para os compostos sintetizados.....	59
Tabela 14 – Espaçamento Basal para os adsorventes lamelares .....	61
Tabela 15 – Grupos funcionais do espectro de FTIR para os adsorventes.....	63
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco de sódio .....	68
Tabela 17 – Parâmetros das isotermas de adsorção para o compósito MgAl/HDL-biocarvão	72
Tabela 18 – Quantidade máxima adsorvida de diferentes adsorventes para diclofenaco de sódio .....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Absorbância
AIC	Critério de Informação de Akaike
AINES	Anti-Inflamatórios Não-Esteroides
$a_R$	constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) <sup>β</sup>
AIC	Critério de Informação de Akaike
ARE	Erro Médio Relativo
$\beta$	Expoente do modelo de Redlich-Peterson
BET	Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller
$C_e$	Concentração da espécie analítica no equilíbrio (mg/L)
$C_0$	Concentração inicial da solução (mg/L)
DCF	Diclofenaco de Sódio
DrTGA	Derivada da análise termogravimétrica
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho via Transformada de Fourier
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HCl	Ácido Clorídrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$k_1$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min <sup>-1</sup> )
$k_2$	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
$K_F$	Constante de Freundlich (mg/L)(L/g) <sup>1/n</sup>
$K_L$	Constante de Langmuir (L/mg)
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson (mg/L)
$K_S$	Constante de Sips (L/mg)
LaPro	Laboratório de Processos
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
ms	Expoente do modelo da isoterma de Sips
n	Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich
NaOH	Hidróxido de Sódio
P.A.	Pró-Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
$q_e$	Quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg/g)
$q_{max}$	Capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg/g)

$R_L$	Fator de separação;
$R^2$	Coeficiente de correlação
$R^2_{ajus}$	Coeficiente ajustado de correlação
TGA	Análise Termogravimétrica
TecNano Ativas	Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
V	Volume da solução (L);
m	Massa do adsorvente (g).
XRPD	Difração de raios X de pós

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específicos.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Ouricuri ( <i>Syagrus coronata</i> ).....	17
3.2 Pirólise.....	19
3.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	22
3.3.1 Estrutura.....	22
3.3.2 Métodos de síntese.....	24
3.3.3 Propriedades dos HDLs.....	26
3.3.4 Aplicações.....	27
3.4 Adsorção.....	27
3.4.1 Cinética de Adsorção.....	29
3.4.2 Isoterma de Adsorção.....	30
3.5 Poluentes Emergentes.....	34
3.5.1 Diclofenaco de Sódio.....	36
3.5.2 Cafeína.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Preparo dos adsorbatos.....	40
4.2 Preparo dos Adsorventes.....	41
4.2.1 Biocarvão.....	41
4.2.2 Síntese MgAl/HDL.....	42
4.2.3 Síntese compósito MgAl/HDL-biocarvão.....	43
4.2.4 Rendimento dos adsorventes.....	44
4.3 Caracterização do adsorvente.....	45

4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA) .....	45
4.3.2	Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) .....	45
4.3.3	Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX) .....	46
4.3.4	Difração de raios X de pós (XRPD) .....	46
4.3.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	47
4.4	Estudo de Adsorção .....	47
4.4.1	Teste de Afinidade .....	47
4.4.2	Efeito do pH .....	48
4.4.3	Cinética de Adsorção .....	48
4.4.4	Isotermas de Adsorção .....	48
4.4.5	Avaliação estatística dos ajustes .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	50
5.1	Determinação do comprimento de onda e da curva de calibração .....	50
5.2	Rendimento dos adsorventes .....	53
5.3	Caracterização do adsorvente .....	53
5.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA) .....	54
5.3.2	Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) .....	56
5.3.3	Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX) .....	59
5.3.4	Difração de raios X de pós (XRPD) .....	60
5.3.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	62
5.4	Estudo de Adsorção .....	64
5.4.1	Teste de Afinidade .....	64
5.4.2	Efeito do pH .....	64
5.4.3	Cinética de Adsorção .....	66
5.4.4	Isoterma de Adsorção .....	69
6	CONCLUSÕES .....	75
7	PESPECTIVAS FUTURAS .....	76

REFERÊNCIAS .....	77
APÊNDICE .....	90

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos e tecnologias são responsáveis pela melhoria da qualidade de vida da população. No entanto, quando os resíduos industriais e os esgotos provenientes dessas melhorias não são tratados adequadamente podem resultar em contaminações ambientais e interferir diretamente na qualidade de vida dos seres vivos. Diante disso, diversos estudos demonstram uma preocupação relacionada aos impactos ambientais causados pela presença de novos compostos em águas residuais, subterrâneas e superficiais (LIU et al., 2016).

A utilização de novas técnicas analíticas para detecção de compostos tem evidenciado e destacado o surgimento dos denominados poluentes emergentes. Esses tipos de contaminantes referem-se a compostos químicos encontrados em efluentes urbanos e industriais, e estão presentes numa variedade de produtos comerciais como de higiene pessoal, hormônios sintéticos, agrotóxicos, fármacos, como é o caso do diclofenaco de sódio e da cafeína, entre outros compostos (BARCELÓ, 2003; SILVA e COLLINS, 2011).

Os fármacos são uma classe de poluentes emergentes que vêm causando diversas preocupações. Embora sejam encontrados em baixas quantidades, sua contribuição contínua gera uma alta presença no meio ambiente a longo prazo, visto que os tratamentos padrões de água são ineficientes para a remoção desses contaminantes. (HEATH et al., 2010).

Devido a isso, diversos estudos estão sendo realizados utilizando o processo de adsorção para a remoção de poluentes emergentes (PATIÑO et al., 2015; ZHU et al., 2017; CARMALINS e LIMA, 2018; MARTÍN et al., 2018; TEODOSIU et al., 2018; ZHAO, et al., 2018). Nesse contexto, tem sido estudada a utilização dos hidróxidos duplo lamelares (HDLs) devido as suas características como alta porosidade, alta área superficial e capacidade de troca iônica que os torna potenciais adsorventes. Os HDLs são estruturas nanométricas que não são encontradas abundantemente na natureza, porém são fáceis de sintetizar em laboratório (CREPALDI e VALIM 1998; LAFI et al., 2016).

Quando utilizados suportado em partículas maiores tem aumentado sua eficácia no processo adsorptivo, como exemplo, a utilização dos biocarvões como suporte. Takehira (2017) afirma que o uso comercial de materiais derivados de HDLs não é muito relatado devido ao fato do HDL não ser forte mecanicamente o suficiente para uso contínuo em colunas, ocasionando fácil fragmentação durante o processo. Zhang et al. (2014) explorou o potencial do biocarvão como suporte para o MgAl/HDL e observou o melhor desempenho para o composto para adsorção de fosfato. Já Wang et al. (2016) analisou a remoção de arsênio



utilizando NiFe/HDL suportado em biocarvão e observou uma boa capacidade de adsorção e dessorção e alta eficiência de regeneração.

O biocarvão é originado pela queima de matéria orgânica em condições mínimas de oxigênio. Devidos suas características estruturais, podem ser aplicados como suporte para materiais que potencializam sua capacidade adsorativa. É um produto que além de ser um material de baixo valor agregado é também proveniente de uma fonte renovável, o que gera menos impactos ambientais (MOHAN et al., 2006; HU et al., 2010; WANG et al., 2016).

A palmeira do ouricuri (*Syagrus coronata*) é uma planta abundante na região do nordeste brasileiro, tem capacidade de florescer e produzir bastantes frutos (NOBLICK, 1986). Suas folhas e amêndoas possuem diversas aplicações, porém o endocarpo de ouricuri é resíduo agrícola que é pouco utilizado e estudado em relação suas aplicações e ao seu potencial adsorativo. Visto que a maioria dos trabalhos na área buscam caracterizar e analisar o potencial do óleo gerado pela amêndoa, com finalidades combustíveis ou alimentícia (LA SALLES et al., 2010; IHA et al., 2014; SANTOS et al., 2017b).

Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar o compósito MgAl/HDL-biocarvão de endocarpo do Ouricuri, de modo a avaliar o seu potencial como agente adsorvente de poluentes emergentes como a cafeína e o diclofenaco de sódio. Para isso, produziu-se o biocarvão do endocarpo de ouricuri pelo processo de pirólise, sintetizou-se os materiais de MgAl/HDL e o compósito de MgAl/HDL-biocarvão pelo método de co-precipitação. Os adsorventes produzidos foram caracterizados pelas análises termogravimétricas (TGA e DrTGA), adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX), difração de raios X de pós (XRPD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o intuito de determinar a formação dos HDLs e características dos adsorventes. Para avaliar a capacidade de adsorção na remoção dos poluentes emergentes, foram realizados o estudo da cinética e isoterma, os dados experimentais foram comparados com os modelos matemáticos e avaliados por parâmetros estatísticos para determinação do melhor ajuste.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Síntese do compósito MgAl/HDL-biocarvão de Ouricuri (*Syagrus coronata*) com o intuito de avaliar a capacidade adsortiva para remoção de poluentes emergentes como a cafeína e o diclofenaco de sódio.

### 2.2 Específicos

- Produzir o biocarvão do endocarpo do *Syagrus coronata* através do processo de pirólise;
- sintetizar o compósito MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri pelo método de co-precipitação a pH crescente;
- caracterizar o agente adsorvente através das seguintes análises: termogravimétricas (TGA e DrTGA), adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX), difração de raios X de pós (XRPD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- realizar o estudo cinético e avaliar através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- analisar a isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ouricuri (*Syagrus coronata*)

A espécie *Syagrus coronata* popularmente conhecida como ouricuri, licuri, licurizeiro, urucurí, aricurí, curí, coqueiro dicori, coqueiro cabeçudo (Minas Gerais), é uma planta bastante abundante em Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Bahia e no norte de Minas Gerais. Apesar de florescer e produzir frutos o ano inteiro, a safra ocorre entre os meses de junho e julho. As plantas ouricuri (*Syagrus coronata*), embora sejam encontradas no litoral, são plantas que têm preferências por regiões secas e áridas da caatinga, podendo crescer em áreas altamente pedregosas e castigadas pelo sol (NOBLICK 1986).

A palmeira possui altura medianas entre 6-10 metros e tronco com diâmetro de aproximadamente 20 centímetros. Possuem folhas com cerca de 3 metros de comprimento distribuídas ao longo do fuste. Suas flores são pequenas e caracterizadas por inflorescência de cor amarelada (Figura 1), com tamanho de 60-70 centímetros (NOBLICK 1986; DRUMOND, 2007).

Figura 1 – Inflorescência da planta ouricuri



Fonte: Autor, 2018

Os cachos de ouricuri possuem em média mais de 1000 frutos, Figura 2 (a), com comprimento e diâmetro médios de 2,0 cm e 1,4 cm, respectivamente, Figura 2 (b). Os frutos verdes possuem o endosperma líquido que solidifica no processo de amadurecimento, dando assim origem à amêndoa. Quando maduros podem apresentar coloração entre amarelo-claro ao alaranjado, dependendo da espécie considerada e do estágio de maturação (CREPALDI et al., 2001).

Figura 2 – Fruto do ouricuri



Fonte: Autor, 2018

A palmeira de ouricuri tem capacidade de florescer e colocar frutos de polpa adocicada mesmo durante a seca, por isso sua amêndoa, que é rica em proteínas, é bastante consumida *in natura* além de ser utilizada na culinária para fabricação de cocadas, licores e o leite de ouricuri. As folhas do ouricuri são utilizadas na confecção de sacolas, chapéus, vassouras e para cobertura de construções campestres (NOBLICK, 1986). Além disso, suas folhas possuem cera que tem diversas aplicações industriais devido suas propriedades, como na fabricação de papel carbono, graxa para sapatos, móveis e pintura de automóveis. Porém o endocarpo de ouricuri não é utilizado, o que o torna um resíduo agrícola (DRUMOND, 2007).

O fruto do Ouricuri é constituído por somente uma semente, envolto de um endocarpo e mesocarpo. A Figura 3 mostra o corte longitudinal expondo as partes do ouricuri.

Figura 3 – Corte Longitudinal do ouricuri



Fonte: Autor, 2018

### 3.2 Pirólise

A pirólise é um processo endotérmico em que ocorre a decomposição térmica na ausência ou em condições mínimas de oxigênio. É um processo de óxido redução que produz carvão devido à redução dos componentes da matéria, reduzindo-os a carbono enquanto outros são oxidados e hidrolisados, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (ROCHA et al., 2004; MOHAN et al., 2006; ISAHAK et al., 2012).

Os produtos obtidos no processo de pirólise de biomassa são de natureza gasosa (gases não condensáveis como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), líquida denominada alcatrão ou bioóleo e sólida, o biocarvão. Os rendimentos e a qualidade destes produtos dependem dos parâmetros de síntese do processo pirolítico (MOHAN et al., 2006; CASTRO, 2013). A manipulação de parâmetros como a pressão, teor de umidade e fluxo de gás permite a carbonização da biomassa com rendimentos fixos (ANTAL e GRONLI, 2003). A temperatura e o tempo de residências são determinantes para favorecer um determinado produto, como por exemplo, utilizando baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecem a produção de biocarvão. Já para altas temperaturas e longos tempos de residência, aumenta a conversão para a produção de gás. Já em temperaturas moderadas e curto tempo de residência, favorece a produção de bioóleo (BRIDGWATER, 2012). Segundo Ahmad (2012) a temperatura de pirólise, além de influenciar nas propriedades estruturais, elementares e morfológica dos materiais, é determinante no comportamento ou capacidade de adsorção. A Tabela 1 apresenta um resumo dos rendimentos dos produtos obtidos pela pirólise em diferentes condições de síntese, de acordo com Bridgwater (2012).

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos de acordo com o processo de pirólise

Tipo de Pirólise	Parâmetros de Sínteses Temp(°C)/Tempo/Taxa(°C/min)	Distribuição dos produtos		
		Sólido	Líquido	Gás
<b>Pirólise Lenta</b>	400/ horas-dias/ muito baixa	35	30	35
<b>Pirólise Intermediária</b>	500/ 10-20s/ -	20	50	30
<b>Pirólise Rápida</b>	500/ 1s/ muito alta	12	75	13
<b>Pirólise tipo Gaseificação</b>	800/ longo/ alta	10	5	85
<b>Pirólise Convencional</b>	600/ 5-30 min/baixa	-	-	-

Fonte: Adaptado de Brigwater, 2012

Os estudos aplicados à pirólise buscam por fontes alternativas de matérias-primas para a produção de carvão. Muitos desses biocarvões são utilizados para a remoção de contaminantes

através do processo de adsorção. A Tabela 2 apresenta um resumo contendo alguns trabalhos desenvolvidos, bem como os parâmetros utilizados para obtenção do biocarvão.

Tabela 2 – Resumo de trabalhos de pirólise

<b>Material</b>	<b>Temperatura final</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Palha de Milho	600°C	-	2h	Adsorver Cu(II) e Zn(II) em soluções aquosas	Chen et al. (2011)
Palha de arroz	300°C	20°C/min	4h	Adsorver Pb (II) no solo	Jiang et al. 2012
Casca de coco	250, 350, 500 e 600°C	-	1h	Adsorver Cr	Shen et al. 2012
Torta de Mamona	300 e 350°C	30°C/min	30 e 60 min	Adsorver Cd e Pb	Suguihiro et al. (2013)
Palha de trigo e de milho, casca de amendoim	400, 500, 600 e 700°C	-	1,5h	Adsorver Amônia e Nitrato	Gai et al. (2014)
Palha de gergelim	700°C	-	4h	Adsorver metais pesados	Park et al. (2016)

Fonte: Autor, 2018

O biocarvão é o um dos principais produtos da pirólise, ele é obtido pela queima de matéria orgânica em condições mínimas de oxigênio. O termo biocarvão é definido como o carvão que possui um alto teor de carbono orgânico e é altamente resistente à decomposição (HU et al., 2010). Ele é oriundo de biomassas diferentes e apresenta características físicas e químicas particulares, sendo que isso ocorre devido à composição química de cada material (teores de lignina, celulosos e hemicelulosos), a morfologia, assim como as condições do processo de pirólise (MAIA, 2011).

Devido às suas propriedades únicas como alta área de superfície e capacidade de troca iônica, existem diversas aplicações quanto ao uso do biocarvão, incluindo aplicação no solo, que além de aumentar a fertilidade do solo e ajustar o pH, consegue reter metais de solos contaminados. Ele também é usado para estabilizar o carbono e retardar sua degradação e liberação no ambiente na forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (HOSSAIN et al., 2011; NERASTI, et al.,2013).

O uso de biocarvão como material adsorvente já se estende pela história, sendo utilizado por antigos hindus na Índia para filtração de água potável. A madeira carbonizada era um agente medicinal de adsorção e purificação no Egito. Ele também já foi utilizado na indústria

açucareira para descolorir o xarope. O desenvolvimento desse material através da sua ativação fez com que fosse utilizado como filtro para remover agentes químicos do ar e posteriormente fosse comercializado (YANG 2003; MOHAN E PITTMAN, 2007).

Quando sofre o processo de ativação, desobstrução dos poros, os biocarvões possuem diversas aplicações, como suporte para catalisadores (KALYANI et al., 2013; PALANICHAMY e ARIHARAPUTHIRAN, 2013; SILVA et al., 2014a), purificação de compostos, além de ser muito utilizado para adsorção de poluentes gasosos e líquidos devido sua alta área superficial, uma estrutura microporosa e um alto grau de reatividade superficial. Seu poder adsorvente depende da natureza do precursor, de suas características como tamanho de partículas (grânulos ou pó), quantidades e tamanho dos poros, como também o processo de produção escolhido e do processo de ativação (BANSAL e GOYAL, 2005; BRUM et al., 2008, TEODOSIU et al., 2018). Anciski et al. (2018) produziu biocarvão através da pirólise do bagaço de malte de cevada e ativou com CO<sub>2</sub> para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas. Ao comparar o biocarvão com o biocarvão ativado ele observou que o biocarvão ativado obteve característica de material mesoporoso e com elevadas áreas superficiais com consequência disso um melhor potencial de adsorção de azul de metileno. Já Lonappan et al. (2018) avaliou a adsorção de diclofenaco de sódio para biocarvões produzidos a partir de matéria prima de pinheiro e esterco de porco, e observou uma adsorção de 99,6% para o biocarvão de esterco.

A ativação do biocarvão pode ocorrer de maneira física ou química, dependendo da maneira que ocorre a desobstrução dos poros. A ativação física é realizada com o material já carbonizado ou pirolisado. No processo de carbonização já ocorre a formação de poros, porém os mesmos estão obstruídos devido aos produtos gerados pela decomposição do próprio material. Assim, ao realizar o contato de gases inertes com o biocarvão ou elevar a temperatura do material carbonizado, resultará na abertura de poros obstruídos e na criação de novos poros (PALLARES et al., 2018). No processo de ativação química é utilizado aditivos inorgânicos para degradar e desidratar os materiais celulósicos, prevenindo a obstrução durante a carbonização. Desse modo, o material é impregnado com agentes químicos que funcionam como agentes desidratantes e depois ocorre a carbonização do material (YANG, 2003; ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

Devido suas características estruturais, a utilização do biocarvão como suporte para materiais que potencializam sua capacidade adsorptiva vem sendo bastante estudada. Nesse cenário, a utilização dos HDLs para a formulação de um compósito com a finalidade de melhorar a adsorção tem sido estudada e aplicada com resultados favoráveis (TAN et al., 2016; WANG et al., 2016).

### 3.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também chamados de argilas aniônicas ou catiônicas, exibem propriedades físicas e químicas muito importantes que são semelhantes às propriedades dos minerais de argilas. Dentre essas propriedades, destacam-se a alta área superficial específica, importante estabilidade química e mecânica e boa capacidade de troca iônica, o que resulta em excelente capacidade de adsorção. Isso ocorre por conta do seu tamanho coloidal e sua estrutura cristalina (DELHOYO, 2007; MENEZES et al., 2014; BOUKHALFA e BOUTAHALA, 2016).

O termo hidróxido duplo lamelar refere-se às características estruturais do material, pois os HDLs apresentam estruturas dibimensionalmente organizadas. Eles apresentam dois cátions metálicos na lamela do composto que são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar e, desse modo, neutralizar as cargas positivas das lamelas. Com isso o material pode adquirir grandes estabilidades devido as interações eletrostáticas (CREPALDI e VALIM, 1998; CUNHA et al., 2010). Os HDLs podem ser encontrados naturalmente, porém são materiais com pouca abundância na natureza. Também podem ser sintetizados facilmente em laboratórios, com custos relativamente baixo e com de alta pureza (CREPALDI e VALIM, 1998; CONCEIÇÃO e PERGHER 2007). Esses compostos são representados pela Equação 1:



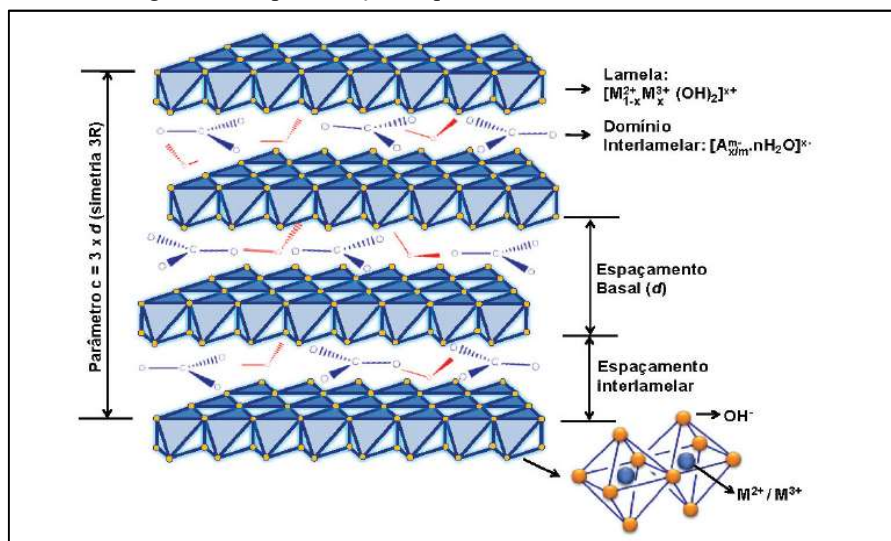
onde  $M^{+2}$  representa um cátion metálico divalente,  $M^{+3}$  um cátion trivalente,  $A^{m-}$ , um ânion intercalado com carga  $m^-$ ,  $x$  é a razão entre os cátions di e trivalentes,  $n$  é o número de mols de água.

#### 3.3.1 Estrutura

A estrutura dos HDLs é derivada da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros e possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas neutras e planas que são mantidas empilhadas através da ligação de hidrogênio. Quando substituído por íons trivalentes é gerado uma carga residual positiva na lamela. Essa carga é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, que, juntamente com moléculas de água, promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado. Nesse caso, além de ligações de hidrogênio, são mantidas juntas também pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares (CONCEIÇÃO e PERGHER 2007; CUNHA et al., 2010). A Figura 4 mostra a representação esquemática da estrutura dos HDL.



Figura 4 – Representação esquemática da estrutura dos HDL



Fonte: Cunha et al 2010

Existem diversas combinações de cátions di e trivalentes para a síntese de HDL. Os cátions divalentes comumente utilizados são os de:  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  e os cátions trivalentes são os de:  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$  e  $Ni^{+3}$  (CAVANI et al., 1991). Segundo Conceição e Pergher (2007), os cátions utilizados para sínteses de HDLs devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å para que ocorra a formação da estrutura. A Tabela 3 apresenta várias combinações que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares.

Tabela 3 – Combinação de cátions divalentes com trivalentes que produzem HDL

Cátions	Trivalentes															
	Divalentes	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
<b>Mg</b>		x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x
<b>Ni</b>		x	x	x	x	x	x		x		x					
<b>Zn</b>		x	x	x					x	x						
<b>Cu</b>		x		x												
<b>Co</b>		x	x	x	x					x	x					
<b>Mn</b>		x		x		x			x							
<b>Fe</b>		x	x													
<b>Ca</b>		x														
<b>Li**</b>		x														
<b>Cd</b>		x														

\* tetravalente, \*\* monovalente

Fonte: Adaptado de Benício et al., 2015.

A cristalinidade do material depende da razão entre os cátions di e trivalentes ( $M^{+2}/M^{+3}$ ) podendo variar em uma faixa de 1 a 8 que corresponde na fórmula geral de  $0,14 < x < 0,5$ . Esta

razão está diretamente relacionada com a densidade de carga presente na lamela do HDL e com as propriedades de troca iônica. A redução desta razão, aumento da densidade de carga, dificulta a cinética do processo. Já o aumento da razão diminui a capacidade de troca aniônica do material (ROY et al., 1992; CREPALDI e VALIM, 1998).

Para compensar a carga positiva da lamela do HDL, existem diversas espécies aniônicas que podem ser utilizadas. Porém o uso de outros ânions diferentes do carbonato pode gerar contaminação com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), presente nas soluções aquosas (RIVES e ULIBARRI, 1999; CONCEIÇÃO e PERGHER 2007). Segundo Conceição e Pergher (2007), algumas espécies de ânions orgânicos e inorgânicos que já foram citadas na literatura são: haletos (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>); oxo-ânions (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>); ânions complexos ([Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup>, [NiCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>); polioxo-metalatos (V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>-6</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>-6</sup>) e ânions orgânicos (alquilsulfatos, carboxilatos e porfirinas).

A Tabela 4 apresenta alguns trabalhos referentes a síntese HDLs com diferentes cátions e os ânions utilizados para intercalar as lamelas.

Tabela 4 – Resumos de trabalhos sobre a síntese de HDL

<b>Cátion Divalente</b>	<b>Cátion Trivalente</b>	<b>Ânion Intercalado</b>	<b>Método de Síntese</b>	<b>Referência</b>
Ca	Al	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	co-precipitação	Sá et al. (2013)
Mn	Al	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	co-precipitação	Werner et al. (2013)
Co	Al	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> e CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	co-precipitação	Li et al. (2014)
Fe	Al	Cl <sup>-</sup>	co-precipitação	Nie et al. (2015)
Mg	Fe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	Elmoubarki et al. (2017)
Ni	Fe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	Elmoubarki et al. (2017)
Co	Fe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	Moaty et al. (2017)
Cu	Al	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	co-precipitação	Chakraborty et al. (2018)

Fonte: Autor, 2018

### 3.3.2 Métodos de síntese

Historicamente, a síntese dessas substâncias iniciou com estudos realizados por Feitknecht. A síntese desse material ocorreu ao reagir soluções muito diluídas de Mg e Al com solução de hidróxido de sódio. Foi realizado o processo de lavagem e secagem do precipitado formado. Durante a lavagem o precipitado amorfo cristalizava, dando origem a uma hidrotalcita. Devido à dificuldade desses processos era realizada a síntese em pequenas quantidades (FEITKNECHT, 1942; REICHLER, 1986).

A síntese dos HDLs pode ser realizada por diferentes métodos que são definidos como os diretos, nos quais o HDL é formado pela reação direta de sais ou óxidos; e os indiretos, em que o HDL é obtido pela substituição dos ânions interlamelar. Os principais métodos diretos empregados para realização da síntese são co-precipitação, sal-óxido, hidrotérmica e hidrólise induzida. Já os indiretos são os métodos de troca iônica e regeneração do precursor (CREPALDI e VALIM, 1998; REIS, 2009).

O método de co-precipitação ou método sal-base é o método direto mais utilizado para formação do HDL sendo realizado tanto a pH constante como a pH variável. Na co-precipitação a pH variável ocorre ao adicionar uma solução contendo hidróxidos e os ânions a serem intercalados em uma solução contendo os sais cátions divalente e trivalentes (REICHLE, 1986; CREPALDI e VALIM, 1998). Para esse método devem ser controlados outros parâmetros além da concentração das soluções, tais como a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação que geralmente ocorre de forma vigorosa e a temperatura da mistura que normalmente é realizada com níveis inferiores a 35°C. A temperatura ambiente para realização da síntese é comumente utilizada para prevenir a formação de outras fases, como a precipitação dos hidróxidos simples. Por isso se opta por uma precipitação a baixa temperatura, seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material. Para o método de pH constante, as soluções dos sais de cátions e a solução dos ânions são adicionadas ao mesmo tempo. Nesse método são utilizados aparatos mais caros quando comparados com a utilização do pH variável, porém como vantagem obtém melhor homogeneidade, pureza e cristalinidade (CREPALDI e VALIM, 1998).

O método sal-óxido consiste na adição constante da solução do metal trivalente juntamente com o ânion a ser intercalado sobre uma suspensão de óxido de cátion divalente. A síntese hidrotérmica ocorre com utilização de dois óxidos dos cátions suspensos em água e é adicionada uma solução de ácido com a base conjugada que se deseja intercalar. Já a hidrólise induzida consiste na reação entre o hidróxido do cátion trivalente precipitado com uma solução do cátion divalente com o ânion a ser intercalado (CREPALDI e VALIM, 1998; RIVES e ULIBARRI, 1999).

Os métodos indiretos se baseiam no preparo de novos HDL a partir de um precursor previamente preparado. A troca iônica em meio ácido é realizada colocando o HDL precursor sobre ataque ácido e adicionando essa suspensão com a base conjugada que se deseja intercalar (CARDOSO, 2006a). No método troca iônica por regeneração de um precursor calcinado envolve a calcinação dos carbonatos de HDL em temperaturas intermediárias cerca de 450-500°C, que são capazes de decompor o ânion interlamelar e produzir óxidos metálicos mistos,

que, colocado em contato com os ânions de interesse, obtêm-se um novo HDL (EVANS e DUAN, 2006; REIS, 2009).

### 3.3.3 Propriedades dos HDLs

Em função dos diferentes métodos de sintetização e da variedade de cátions e ânions que podem ser intercalados, os HDLs apresentam diversas propriedades. A decomposição térmica desses materiais está diretamente ligada com a natureza dos cátions presentes nas lamelas bem como os ânions interlamelares. Normalmente a decomposição ocorre em três etapas e o método utilizado para descrever a decomposição é através das análises termogravimétricas. A primeira etapa corresponde à perda de água de hidratação do material e pode ocorrer numa temperatura de até 200°C. Numa faixa de 200 a 500°C ocorre a perda de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um óxido-hidróxido duplo. Na faixa de 500 a 700°C ocorre a decomposição dos grupos hidroxilas residuais e da estrutura lamelar que forma o HDL (CARDOSO, 2006a; REIS, 2009). Segundo Cardoso (2006a), a formação de óxido-hidróxidos mistos apresenta características importantes e de interesse industrial, tais como elevada área superficial, efeito sinérgico entre os elementos e efeito memória que permite a regeneração da estrutura original através do contato com uma solução contendo ânions de interesse.

Os HDLs possuem boa capacidade de troca iônica o que faz com que esses materiais apresentem diversas aplicações (BOUKHALFA e BOUTAHALA, 2016). A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam fracas interações eletrostáticas com a lamela, o que resulta numa facilidade de substituição de ânions. A tendência de substituição do ânion interlamelar com os ânions que serão trocados é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Desse modo, quanto maior a densidade de carga maior será a interação eletrostática com as lamelas (CONCEIÇÃO e PERGHER 2007).

Outra propriedade importante é porosidade e área superficial, que está ligada diretamente com aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Os poros desses materiais quando não calcinados podem apresentar diâmetro entre 75 a 300 Å, o que caracteriza materiais mesoporosos. Quando aquecido ocorre a formação de um grande número de poros entre 20 e 40Å e um aumento da área superficial (REICHLE, 1986; CREPALDI e VALIM, 1998). A área superficial apresenta normalmente valores entre 50 a 100 m<sup>2</sup>/g, valores maiores que isso já foram reportados na literatura, porém são difíceis de reproduzir (REIS, 2009).

Os HDLs também podem apresentar propriedades eletroquímicas, porém esses irão depender das características dos cátions e ânions que precisam serem eletroativos. A

condutividade elétrica está relacionada aos ânions intercalados, geometria e relação carga/raio, como também da densidade de carga da lamela do HDL (REIS, 2009). Estudos realizados por Lal e Howe (1981) em que testaram pastilhas em relação a condutividade de alguns ânions mostraram que a maior condutividade foi apresentada pelo ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e a menor condutividade atribuída ao carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

### 3.3.4 Aplicações

Os HDLs têm sido bastante estudados devido suas características como composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas e a possibilidade de sintetizar com diferentes métodos simples e com alto rendimento. Com isso, encontram-se em muitas aplicações industriais principalmente como adsorventes, catalisadores e precursores de suporte de catalisador, trocadores aniônicos, sequestrantes de resíduos ácidos e estabilizantes de polímeros (REICHLE, 1986; DELHOYO, 2007). A utilização desses compostos suportados em biocarvão tem mostrado melhor desempenho na adsorção, além de apresentar boa capacidade de dessorção e alta eficiência de regeneração, além disso, tem apresentados melhoras em relação suas propriedades mecânicas (ZHANG et al. 2014; WANG et al., 2016; TAKEHIRA, 2017; MEILI, et al., 2019).

## 3.4 Adsorção

Dentre as técnicas de remoção de contaminantes como precipitação, separação por membrana, troca iônica, barreiras reativas permeáveis, a adsorção está sendo comumente utilizada. Esse destaque ocorre devido a utilização de adsorventes de baixo valor agregado como materiais carbonáceos, minerais de argila e óxi-hidróxidos de metal, além disso, apresenta um baixo consumo energético em sua operação. Esse processo também tem se mostrado muito eficiente devido a seletividade utilizando materiais biológicos, óxidos minerais, carvão ativado ou resinas poliméricas (MOHAN E PITTMAN, 2007; WANG et al., 2015).

Na adsorção ocorre a transferência de massa no qual determinadas substâncias presentes na fase fluída se concentram nas superfícies do sólido possibilitando, desse modo, a separação dos componentes da fase fluída. A espécie que se acumula na superfície do material que está presente na fase fluída é denominado adsorbato ou adsorvato. Já o material sólido em que o adsorbato adere na superfície é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984 apud NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com Xu e McKay (2017), a adsorção é um processo baseado na superfície do material no qual as espécies dissolvidas são transportadas por difusão para

o adsorvente sólido poroso. As moléculas são aderidas na parte interna o adsorvente. O adsorbato refere-se ao constituinte que é atraído para a superfície do adsorvente.

A interação entre o adsorvente e o adsorbato pode ocorrer de natureza física ou química. Desse modo, a adsorção pode ser classificada como fisissorção ou quimissorção ao depender das forças intermoleculares envolvidas. A fisissorção se refere em uma fraca interação eletrostática que está atribuída às forças de Van der Waals e esse tipo de interação é caracterizada por um processo reversível de acordo com as condições de pressão e temperatura. Esse processo é diferente da quimissorção, que se baseia normalmente em processos seletivos e irreversíveis, e envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente/adsorbato, caracterizando uma ligação química (RUTHVEN, 1984; ADAMSON e GAST, 1997; NASCIMENTO et al., 2014). As principais diferenças entre a adsorção física e química são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais diferenças entre Fisissorção e Quimissorção

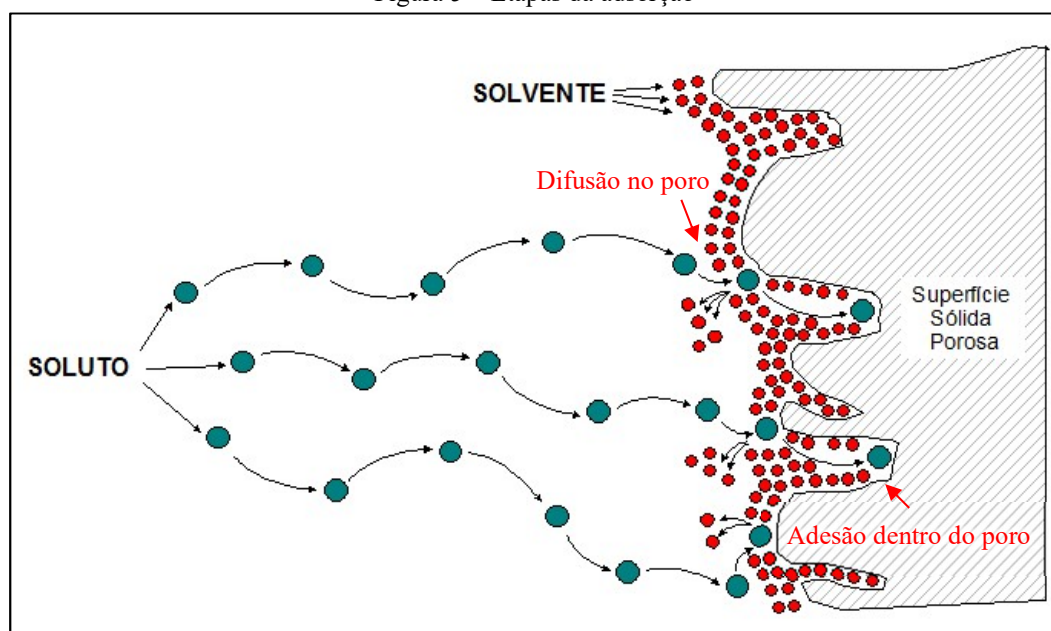
<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Processo reversível	Geralmente processo irreversível
Ausência da ligação química	Presença da ligação química
Monocamada ou multicamada	Monocamada
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
Adsorção rápida	Adsorção lenta
Seleção não específica	Seleção específica
Baixa Entalpia de Adsorção	Baixa Entalpia de Adsorção
$\Delta H^0_{ads} < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^0_{ads} > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dessorção é facilitada	Dessorção é muito difícil

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1984; Piccin et al., 2017

A velocidade em que ocorre a adsorção pode ser afetada por diversos parâmetros como temperatura, pH, agitação, concentração inicial, capacidade de troca iônica, tamanho da partícula e distribuição do tamanho dos poros. A primeira etapa da adsorção seria a difusão inicial a partir do meio líquido, a transferência de massa externa. Nessa etapa a concentração inicial e a agitação de mistura podem afetar o comportamento da adsorção. A segunda é a migração do adsorbato através dos poros do adsorvente, difusão no poro, no qual a etapa determinante é o tamanho do poro. Por fim, ocorre a adesão na superfície porosa do adsorvente

(MILONJIC, 2007; NASCIMENTO et al., 2014). As etapas podem ser observadas de acordo com a Figura 5.

Figura 5 – Etapas da adsorção



Fonte: Adaptado de Miranda, 2010

A interação do adsorvente com o adsorbato depende diretamente da área de superfície interna apresentado pelo adsorvente. Desse modo, os sólidos, com grandes áreas superficiais específicas, apresentam favorecimento para a adsorção, como é o caso dos materiais porosos e/ou constituídos por partícula finamente divididas. Esse fato foi observado nos estudos de Sekar et al. (2004) em que foi analisado o efeito do tamanho de partícula de carvão ativado no processo de adsorção do chumbo com concentração inicial de 20mg/L. Foi observado diferentes tamanhos de partícula de 75 a 850 $\mu$ m e notou-se que a remoção do chumbo aumentou de acordo com a diminuição do tamanho da partícula. Isso ocorre devido ao fato que a adsorção é favorecida com o aumento da área superficial e, desse modo, partículas menores tem maior superfície de contato, facilitando a adsorção.

#### 3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção pode ser expressa como a velocidade em que o adsorvente consegue adsorver o adsorbato até que este não apresente variações significativas de concentração. Segundo Nascimento et al. (2014) a cinética de adsorção pode ser representada pela taxa de remoção do adsorbato em fase fluída com relação ao tempo, em que a transferência de massa de um ou mais componentes da fase fluída migram para o interior da partícula do adsorvente, podendo ser conduzida através dos macroporos até as regiões mais internas.

A cinética de adsorção demonstra as mudanças nas propriedades químicas em relação ao tempo enquanto a dessorção é importante para avaliar a regeneração do adsorvente. Então, com o estudo da cinética, é possível compreender os mecanismos de adsorção e dessorção além de determinar os parâmetros fenomenológicos que caracterizam o transporte de massa do adsorvente dentro do adsorbato, como também problemas de catálise, corrosão e remoção de componentes poluentes em soluções. Diversos modelos de cinética foram sugeridos para adsorção, que incluem estudos teóricos, adsorção de íons, adsorção de compostos orgânicos e adsorção de gases (AZIZIAN, 2004; BANSAL e GOYAL, 2005; ÇEÇEN e AKTAŞ 2012).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são comumente empregados para o ajuste dos dados experimentais para a cinética de adsorção. Com eles é possível examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. As equações linearizadas, que descrevem ambos os modelos, estão dispostos nas Equações (2) e (3) respectivamente (LAGERGREN, 1898; HO e MCKAY, 2000).

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

onde,  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo (mg/g),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $k_1$  é a constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de velocidade para o modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.min) e  $t$  é o tempo de contato.

### 3.4.2 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e as partículas adsorventes a uma determinada temperatura. Por isso é importante conhecer a isoterma para seleção dos adsorventes adequados para uma determinada separação, pois ela informa a capacidade de adsorção em uma determinada faixa de temperatura (MCCABE et al., 1993; YANG, 2003).

Quando ocorre o contato entre o adsorvente e o adsorbato, as moléculas ou íons tendem a fluir da fase fluída para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, até que a concentração na fase fluída se torne constante ( $C_e$ ), que é denominado concentração de equilíbrio, assim é possível determinar a capacidade de adsorção ( $q_e$ ). A isoterma de adsorção é obtida quando adicionada em uma massa de adsorvente um determinando volume ( $V$ ) do adsorbato em uma série com concentrações iniciais ( $C_0$ ) conhecidas e diferentes. Assim, quando

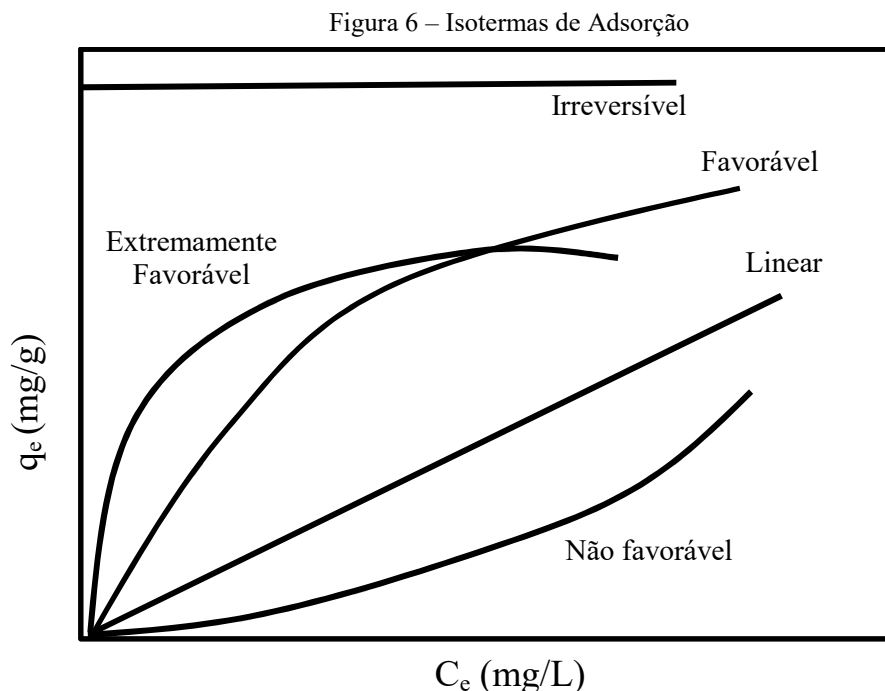


o equilíbrio for atingindo, é obtido a concentração final ( $C_e$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ). A concentração é obtida através da análise do sobrenadante em diversas técnicas analíticas, tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou outros métodos de quantificação. Já os valores de  $q$  são obtidos através do balanço de massa, onde a quantidade de adsorbato presente no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removida da solução (NASCIMENTO et al., 2014). Desse modo, a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g) é calculada através do balanço de massa representada pela Equação (4):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (4)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial do adsorbato (mg/L),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

Repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas, gera um conjunto de dados que relaciona a quantidade adsorvida com a concentração de equilíbrio em temperaturas diferentes. Com isso, é possível verificar a influência da temperatura no processo de adsorção (KINNIBURGH, 1986). Assim, as isotermas podem apresentar diversas formas de acordo com o material de estudo. Segundo McCabe et al. (1993), algumas formas típicas podem ser representadas na Figura 6.



Fonte: Adaptado de McCabe et.al, 1993

Conforme as curvas representadas na Figura 6, na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. As isotermas que são côncavas, isotermas favoráveis, ocorre quando a quantidade adsorvida é relativamente alta mesmo com baixas concentrações no fluido. Já as convexas são chamadas de isotermas desfavoráveis, pois são adsorvidas quantidades baixas e requer longas zonas de transferência de massa no leito. Esse tipo de isoterma é raro de ocorrer, porém é importante para entender o processo de regeneração, pois a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluída possui características semelhantes às da adsorção de isoterma favorável. A adsorção irreversível ocorre quando a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos (MACABE et al., 1993).

O ajuste das isotermas de adsorção aos dados experimentais é um frequente aspecto para a análise de dados, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo. Diversos modelos são utilizados para correlacionar os equilíbrios de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato. Alguns bem conhecidos são a equação de Langmuir, Freundlich, Redlich-Paterson e Sips (FEBRIANTO et al., 2009).

Segundo ÇEÇEN e AKTAŞ (2012) o modelo de Langmuir é muito utilizado para descrever isotermas de adsorção. Mesmo não descrevendo a adsorção com a mesma precisão de outros modelos, ele expressa um significado físico bem definido. O modelo de Langmuir parte dos pressupostos que existe um número fixo de sítios na molécula, possuindo energia equivalente e cada sítio pode comportar apenas uma molécula, formando assim uma monocamada com espessura de uma molécula. E as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras. A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 5 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

Na Equação 5  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_{\text{máx}}$  a quantidade máxima de cobertura em monocamada (mg/g),  $K_L$  a constante da isoterma de Langmuir (L/mg) e  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L).

A Equação 6 expressa a forma linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (6)$$

As características da Isoterma de Langmuir podem ser representadas pela constante adimensional  $R_L$ , denominada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio. Com isso é

possível prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se ela é favorável ou desfavorável (ERDOGAN et al., 2005). O fator de separação é definido pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

A relação entre o fator de separação, parâmetro  $R_L$ , e a característica do processo adsorptivo está indicada conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre  $R_L$  e a possibilidade de adsorção

<b>Fator de Separação</b>	<b>Tipo de Isotherma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de ERDOGAN et al 2005

Segundo Febrianto et al. (2009) a isoterma de Freundlich é uma equação empírica amplamente utilizada para a descrição do equilíbrio de adsorção. Esse modelo é capaz de descrever a adsorção de diversos compostos orgânicos e inorgânicos em uma ampla variedade de adsorventes. Pode ser aplicado a sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. Desse modo o modelo aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A Equação 8 mostra a forma da isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Nessa equação  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $K_F$  é a constante da isoterma de Freundlich (mg/L)(L/g)<sup>1/n</sup>,  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L) e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

A Equação 9 expressa a forma linearizada de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Os valores de  $1/n$  indica a capacidade e intensidade de adsorção do sistema, assim, para valores de  $1/n \neq 1$ , a constante de Freundlich,  $K_F$ , dependem das unidades nos quais  $q_e$  e  $C_e$  são expressos. Em média, uma adsorção favorável tende a ter valores da constante  $n$  de Freundlich entre 1 e 10. Para valores de  $n$  maiores (menores valores da relação  $1/n$ ) implica numa interação

mais forte entre o adsorvente e o adsorbato, já para  $n$  igual a 1 indica que a adsorção é linear, implicando que a energia de adsorção é idêntica para todos os sítios (FEBRIANTO et al., 2009).

Redlich-Paterson é uma equação empírica com três parâmetros que é capaz de representar equilíbrios de adsorção para uma ampla faixa de concentração. Esse modelo incorporara as características das isotermas de Langmuir e Freundlich em uma única equação e o mecanismo de adsorção é um híbrido, não seguindo adsorção em monocamada ideal do adsorvente. Esse modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, desse modo, pode ser aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos (HAMDAOUI et al., 2007. FEBRIANTO et al., 2009). A Equação 10 apresenta a isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (10)$$

Na Equação 10  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $K_R$  é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg),  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) $^\beta$  e  $\beta$  é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson.

A isoterma de Sips é uma extensão da isoterma de Langmuir apresentada como uma equação semelhante à isoterma de Freundlich contornando a limitação do aumento da concentração do adsorbato associado a esse modelo. Desse modo, o modelo de Sips tem um limite finito da quantidade adsorvida quando a concentração é suficientemente alta (HAMDAOUI et al., 2007. FEBRIANTO et al., 2009). A Equação 11 representa o modelo proposto por Sips (1948).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_S \cdot C_e^{m_s}}{1 + K_S C_e^{m_s}} \quad (11)$$

Nessa equação  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $q_{\text{máx}}$  é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips (mg/g),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $K_S$  é a constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips (L/mg),  $m_s$  é o expoente do modelo da isoterma de Sips.

### 3.5 Poluentes Emergentes

Poluentes emergentes (PEs) são compostos que não são regulamentados de acordo com os padrões de qualidade da água, porém apresentam ameaças potenciais aos ecossistemas ambientais e à saúde humana. Esses poluentes referem-se a novas características e impactos de

compostos que já estão presentes no meio ambiente. São substâncias detectadas no meio ambiente, porém, atualmente não são incluídas em programas de monitoramento ambiental. Esses contaminantes abrangem grupos diversificados de compostos e estão presentes em diversos produtos, tais como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, hormônios naturais e sintéticos, meios de contraste, plastificantes, aditivos alimentares, conservantes de madeira, detergentes para roupa, surfactantes, desinfetantes, retardadores de chamas, pesticidas, aditivos e agentes industriais, aditivos para gasolina, bem como seus produtos de transformação (LA FARRÉ et al., 2008; CARMALIN et al., 2018, TEODOSIU et al., 2018).

Entre eles destacam-se os diversos fármacos como antibióticos (trimetoprim, eritromicina, lincomicina e sulfametoxazol), analgésicos e antiinflamatórios (codeína, ácido isobutilpropanoico-fenólico, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco e fenoprefem), drogas psiquiátricas (diazepam), contrastes para exames radiológicos (iopromide, iopamidol e diatrizoato). Também estão inclusos produtos de higiene pessoal como fragrâncias, protetores solar (benzofenona e metilbenzilideno cânfora) e repelentes de insetos (N,N-dietiltoluamida) (BARCELÓ, 2003; REIS FILHO et al., 2007). Alguns exemplos desses compostos estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais classes de poluentes orgânicos emergentes

<b>Grupo</b>	<b>Exemplos da substância</b>
Drogas	Anfetamina, cocaína, tetrahydrocannabinol
Aditivos de gasolina	Éteres dialquílicos, éter metil-t-butílico
Produtos Higiene pessoal	Benzofenona; N, N-dietiltoluamida; metilbenzilideno, nitro, almíscares policíclicos, macrocíclicos; triclosan
Fármacos	Acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, diazepam, carbamazepina, bezafibrato, iopromida, iopamidol

Fonte: Adaptado de LA FARRÉ, 2008

A maneira como esses poluentes entram no meio ambiente depende da natureza do poluente, do padrão de uso e do modo de aplicação. Como por exemplo, podem ser encontrados através da eliminação de resíduos municipais, industriais e agrícolas, pela excreção de produtos farmacêuticos ou até por derramamentos acidentais. Como os poluentes emergentes são provenientes do uso humano, suas emissões vêm apresentando problemas para alguns processos de tratamento de água residuais. Os produtos farmacêuticos humanos entram nos sistemas aquáticos pela ingestão e subsequente excreção na forma dos compostos que não foram

completamente metabolizados. Se esses produtos não forem removidos pelo sistema de tratamento padrão, eles entram nos rios e riachos podendo alcançar as águas subterrâneas pelo processo de lixiviação (BARCELÓ, 2007; PÉREZ e BARCELÓ, 2007; LA FARRÉ et al., 2008; SILVA e COLLINS, 2011). Além disso, existe a contaminação pelo uso indireto desses contaminantes, como é o caso relacionado a alimentação, podendo ocorrer pela presença de resíduos de pesticidas nas hortaliças e frutas, no uso de conservantes, hormônios e antibióticos nas carnes ou ainda na utilização de embalagens contendo moléculas ativas que podem migrar e se concentrar nos alimentos (PILLIÈRE, 2002; REIS FILHO et al., 2007).

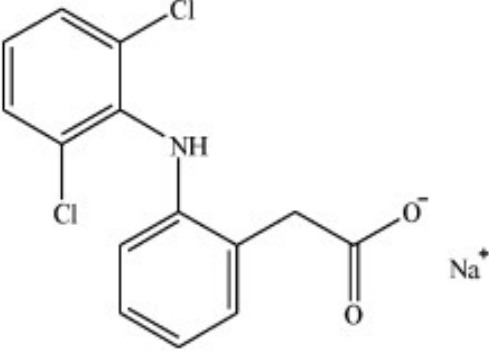
Uma vez no ambiente, esses produtos tendem a ampliar suas concentrações a longo prazo, visto que a maioria dos processos de tratamento desses produtos são ineficientes. Segundo o trabalho feito por Deblonde et al. (2011), a taxa de remoção de antibióticos é de cerca de 50% a 71%. Já os analgésicos, anti-inflamatórios e betabloqueadores são os mais resistentes ao tratamento obtendo cerca de 30% a 40% da taxa de remoção.

Apesar de serem encontrados em pequenas quantidades, frequentemente detectado em quantidades variando de microgramas a nanogramas por litro, esses tipos de poluentes possuem efeitos no meio ambiente que não devem ser negligenciados. Esse é o caso da classe dos fármacos, visto que sua presença pode resultar em efeitos crônicos em organismos aquáticos e terrestres (BOUKHALFA e BOUTAHALA, 2017; HEATH et al., 2010).

### 3.5.1 Diclofenaco de Sódio

O diclofenaco é um anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) que pertence à classe de medicamentos mais prescritos no mundo devido sua utilização está associada a diversos tratamentos. É usado principalmente como sal de sódio em tratamentos medicinais como analgésicos, pois possuem excelente eficácia no tratamento da dor e como anti-inflamatórios, pois consiste na resposta orgânica mais precoce diante de lesão tissular ou infecção. Além disso, são utilizados no tratamento de osteoartrites, artrite reumatoide e distúrbios musculoesqueléticos. Porém o uso de anti-inflamatórios não-esteroides, particularmente diclofenaco de sódio, tem sido associado a graves quadros de hepatotoxicidade, que é um dano causado ao fígado por uso de substâncias químicas (KUMMER e COELHO, 2002; BATLOUNI et al., 2010; ZHANG et al., 2011). As características químicas do diclofenaco estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Características químicas do Diclofenaco de Sódio

Estrutura química	Fórmula Química	IUPAC	Peso molecular (g/mol)
	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzoacetato de sódio	318.13

Fonte: Autor, 2018

Quimicamente denominado como 2-[(2,6-diclorofenil)amino] benzoacetato de sódio, o diclofenaco de sódio é um pó cristalino, branco, levemente amarelado e pouco higroscópico. É levemente solúvel em água, solúvel em metanol e etanol, ligeiramente solúvel em ácido acético glacial, pouco solúvel em acetona e praticamente insolúvel em éter, clorofórmio e tolueno. Sua temperatura de fusão ocorre em aproximadamente 280°C com decomposição de suas características (BRASIL, 2002).

O diclofenaco é receitado sob a forma de comprimidos orais, gel tópico ou supositórios. É estimado um consumo global de diclofenaco em 940 toneladas por ano, com doses diárias definidas de 100mg (ZHANG et al., 2011; COPOLOVICI et al., 2017). Na Europa, o maior uso de diclofenaco foi relatado na Alemanha, com cerca de 86 toneladas em 2001 (FENT et al., 2006).

No meio aquático, nas águas de rios e de superfícies, o diclofenaco é o fármaco mais frequentemente detectado. Mesmo em concentrações muito baixas esse fármaco apresenta efeitos adversos em diferentes organismos (HARTMANN et al., 2008). O diclofenaco entra no meio aquático por eliminação direta, excreção ou cuidados médicos em humanos e animais (ZHANG et al., 2011). Sua porcentagem de remoção durante os processos de tratamento de água residuais é incerta, variando principalmente numa faixa de 21 a 40%. Como a degradação desse fármaco é incompleta, explica sua presença em águas superficiais, subterrâneas e mesmo em água potável de diferentes países (ZHANG et al., 2011; ANTUNES et al., 2012). Segundo Terns (1998), foram detectados fármacos em mais de 50% dos efluentes das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e em águas de rios e córregos na Alemanha. Com destaque para

o diclofenaco de sódio que apresentou maiores concentrações entre os fármacos analisados. A concentração mediana de diclofenaco foi de 0,81 µg/L nas ETE's e 0,15 µg/L em águas fluviais.

A adsorção é um dos vários processos que podem ser usados para remover o diclofenaco de sódio da água. Esse processo é preferível por remover compostos tóxicos sem adicionar subprodutos indesejáveis. Além disso, é um processo eficiente gerando um efluente com menor carga de contaminantes podendo ser realizado com adsorventes como carvão ativado e argilas (BOUKHALFA e BOUTAHALA, 2016).

### 3.5.2 Cafeína

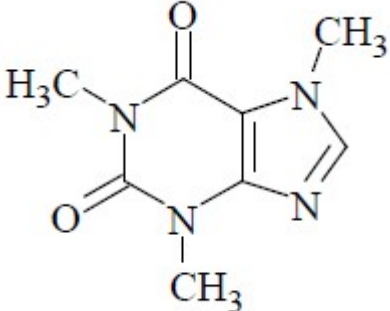
A cafeína é um alcaloide que pode ser encontrado em mais de 60 espécies de plantas, como por exemplo, nas sementes de café, cacau e folhas da árvore do chá. É o constituinte de uma variedade de bebidas como café, chá, refrigerantes e mate, também de inúmeros produtos alimentícios como chocolate, doces e sobremesas lácteas. Podem chegar a uma concentração de 100mg de cafeína em uma porção de café. O teor de cafeína dos produtos naturais varia de acordo com as espécies de plantas, condições de crescimento, a quantidade utilizada e o método de fermentação e preparação (INTERNATIONAL, 1991; BUERGE et al., 2003).

É um ingrediente muito utilizado em medicamentos, incluindo comprimidos estimulantes para dores de cabeça e resfriados, para alívio de dores abdominais ocasionada pela cólica menstrual e auxiliares de controle de peso e diurético. Um componente amplamente utilizado em uma variedade de preparo de medicamentos, frequentemente combinado com analgésico como aspirinas, paracetamol, fenacetina e propoxifeno para alívio de dores, com tártaro de ergotamina para o tratamento de enxaqueca e combinados com anti-histamínicos para superar os efeitos soporíferos (INTERNATIONAL, 1991).

O consumo diário médio de cafeína gira em torno de 200 mg por pessoa, porém cerca de 1 a 10% é excretada pela urina. Além disso, é um composto resistente ao tratamento convencional de água, o que implica na sua presença nos corpos d'água (BELTRAME et al., 2018). Segundo Buerge (2003), foram encontradas concentrações de cafeínas nos efluentes no Canadá, Estados Unidos e Alemanha foi cerca de 300, 20 e 76 µg/L, respectivamente. Também nesses mesmos países foram detectados cafeína em escala nanométrica nas águas de rios, lagos, lençóis freáticos e água do mar. As características químicas da cafeína estão dispostas na Tabela 8.



Tabela 8 – Características químicas da Cafeína

Estrutura química	Fórmula Química	IUPAC	Peso molecular (g/mol)
	$C_8H_{10}N_4O_2$	1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona	194,19

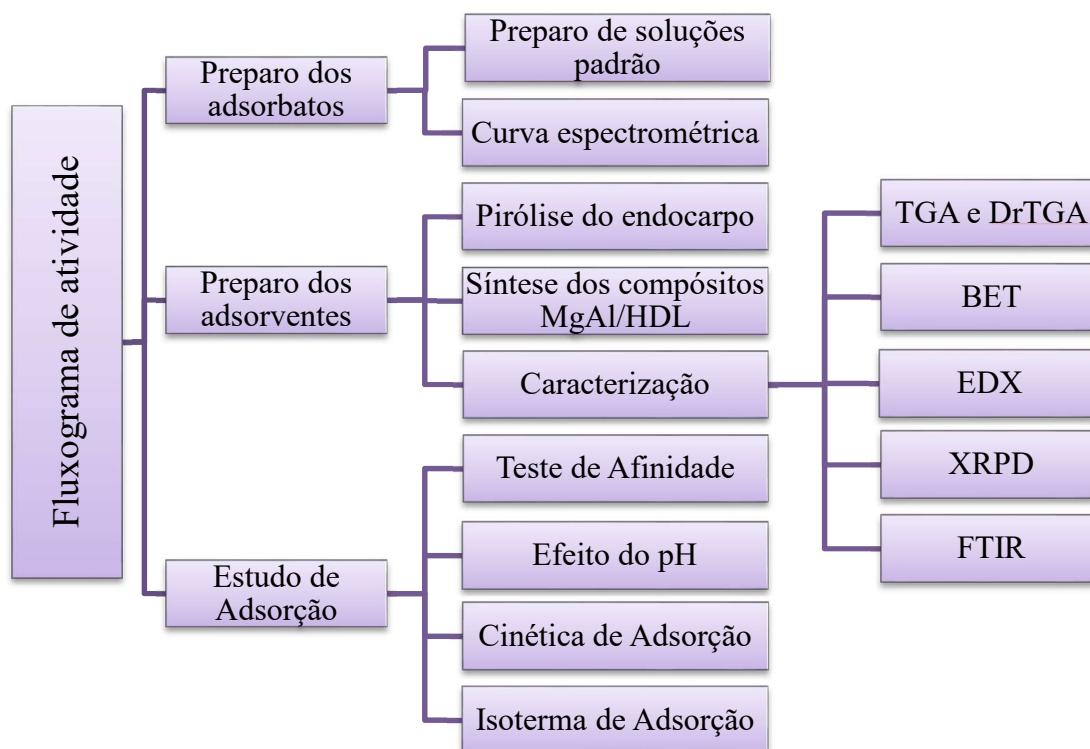
Fonte: Autor, 2018

A cafeína, 1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona, é um pó branco ou cristais aciculares na cor branca e brilhantes, inodoro e de sabor amargo. Sublima facilmente sob ação do calor e na sua forma hidratada é eflorescente ao ar. É ligeiramente solúvel em água e etanol, facilmente solúvel em clorofórmio e pouco solúvel em éter etílico. Sua temperatura de fusão ocorre na faixa de aproximadamente 235 °C a 239 °C (BRASIL, 2010).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os procedimentos empregados neste trabalho para realização da síntese de composto MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri, assim como os parâmetros de processos utilizados para validá-lo como agente adsorvente para remoção de poluentes emergentes. As etapas realizadas estão dispostos na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma de atividades desenvolvidas



Fonte: Autor, 2018

### 4.1 Preparo dos adsorbatos

Foi realizado o preparo de solução padrão estoque com concentração de 1000ppm para a cafeína e o diclofenaco de sódio utilizando água deionizada (18,2MΩ). Essas soluções foram diluídas em diferentes concentrações para realização dos ensaios de adsorção. Algumas informações em relação aos adsorbatos estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Informações dos poluentes emergentes utilizados como adsorbatos

Reagente	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Solubilidade em água (mg/mL)
Cafeína	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	P.A.	15
Diclofenaco de sódio	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NNaO <sub>2</sub>	318,13	P.A.	50

Fonte: Autor, 2018

Para a construção e determinação da curva analítica, a solução padrão dos adsorbatos foi diluída em concentrações 0,5; 1, 2; 5; 10; 20; 25 e 30ppm. Registrou-se um espectro de absorção na faixa de 200 a 350nm e para o comprimento de onda máximo, mediu-se a absorbância e construiu-se as curvas de calibração. Nesse estudo utilizou-se o espectrofotômetro da marca Shimadzu UVmini-1240.

## 4.2 Preparo dos Adsorventes

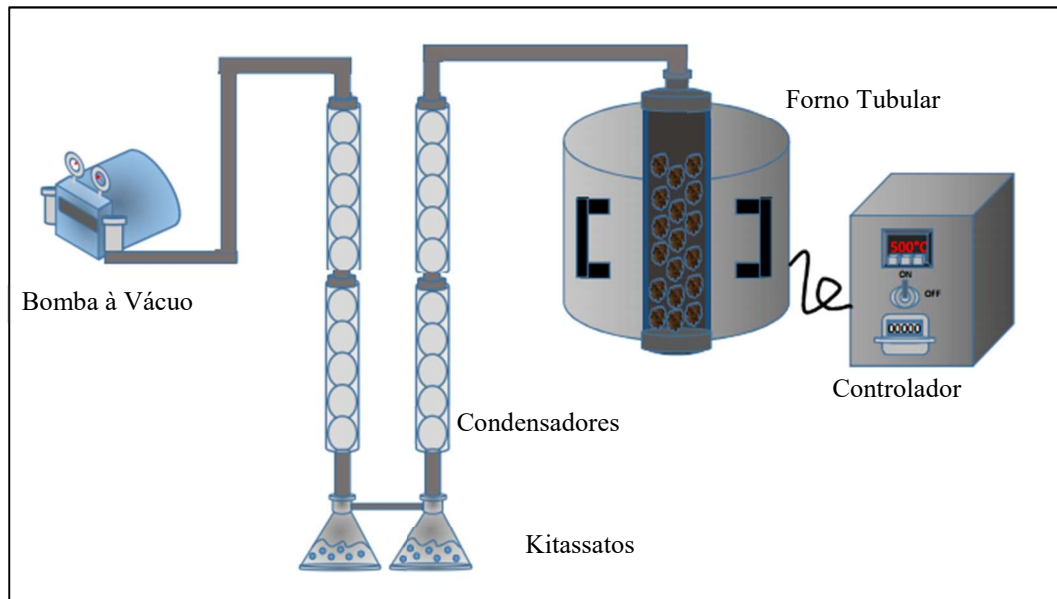
### 4.2.1 Biocarvão

Para a produção do biocarvão foi utilizado como matéria prima o fruto do ouricuri (*Syagrus coronata*), coletada no município de Maceió–AL. O fruto foi preparado, de modo a separar o endocarpo da amêndoa. O endocarpo do ouricuri foi submetido ao processo de pirólise, essa etapa foi realizada no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). A pirólise do endocarpo do ouricuri foi realizado utilizando um forno tubular aquecido por resistências, com sistema de resfriamento e controlador de temperatura e taxa de aquecimento, acoplados ao forno tubular Jung modelo LT6 2010. O sistema de refrigeração permitiu a circulação de água por dois condensadores de vidro consecutivos, onde os gases gerados no processo pirolítico eram condensados e armazenados em kitassatos. Os gases não condensáveis foram succionados por uma bomba de vácuo e borbulhados em um recipiente contendo água. Para a refrigeração, foi utilizado um banho termostaticado modelo Tecnal TE – 184.

O processo foi realizado com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempo de residência de 120 minutos e a temperatura do banho foi mantida em 3°C, parâmetros escolhidos de acordo com Bridgwater (2012), onde foi determinado que a utilização de baixas temperaturas e longos tempos de residência e pequenas taxas de aquecimento caracterizam um processo de pirólise lenta e favorece a produção de biocarvão. A temperatura utilizada no processo foi de 400°C, determinada através da análise termogravimétrica (TGA) do endocarpo do ouricuri *in natura*, que garante que em temperaturas acima de 400°C já existe a formação de biocarvão. Além disso, menores temperaturas de pirólise obtêm um maior rendimento em biocarvão que é o produto desejável (MEILI et al., 2016).

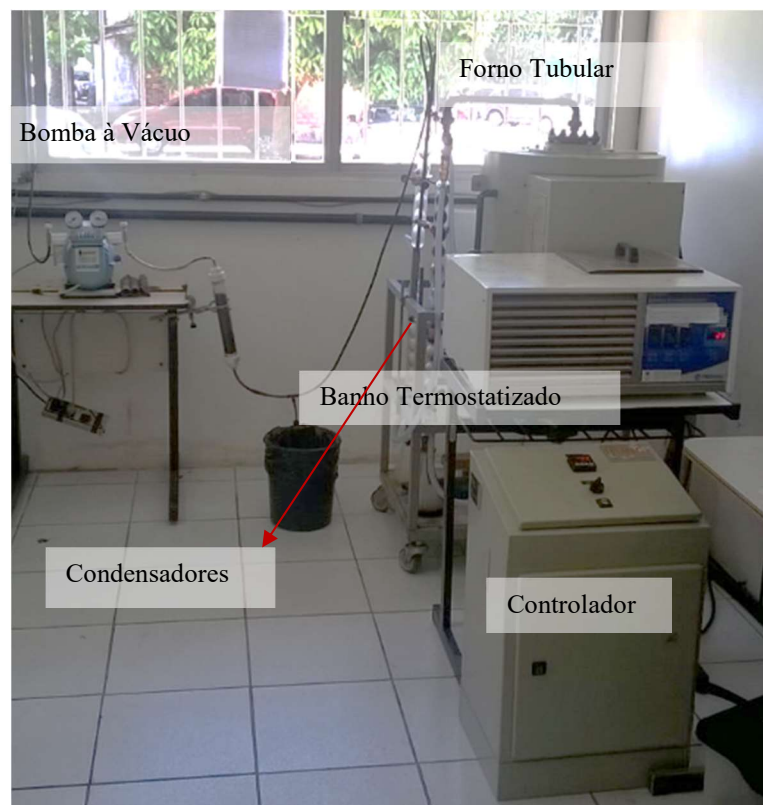
A Figura 8 mostra o esquema de processamento da pirólise e a planta piloto utilizada no processo de pirólise é apresentada na Figura 9. O biocarvão obtido foi triturado e padronizado utilizando peneiras de granulometrias entre 60 e 65 mesh, assim, obtendo um tamanho de partícula entre 0,250mm a 0,208mm.

Figura 8 – Esquema do Processo de Pirólise



Fonte: Santos, 2017a

Figura 9 – Planta Piloto de Pirólise



Fonte: Autor, 2017

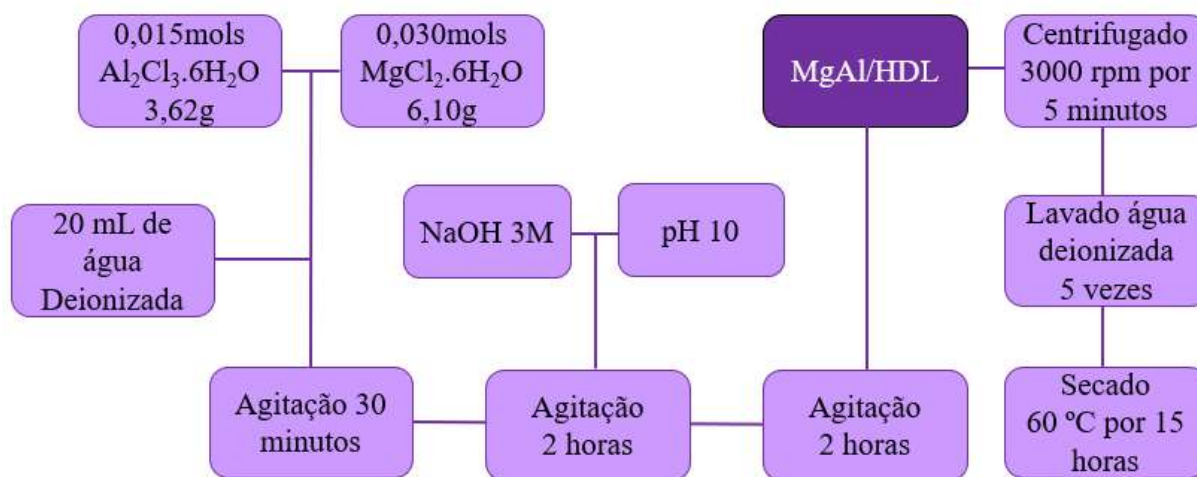
#### 4.2.2 Síntese MgAl/HDL

A síntese do MgAl/HDL foi realizada pelo método de co-precipitação (REICHLE, 1986; WANG et al., 2016). Utilizando uma proporção 2:1 de Mg e Al, assim, foram adicionados

0,030mols de magnésio para 0,015mols de alumínio, pesando 3,62g de cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) P.A. e 6,10g de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) P.A. Os reagentes foram mantidos sob agitação por 30 minutos com 20mL de água deionizada ( $18,2\text{M}\Omega$ ) para a completa dissolução dos componentes. Posteriormente, iniciou-se o gotejamento da solução de hidróxido de sódio 3 mols/L até a solução atingir o pH 10. Essa etapa foi realizada em duas horas e a mistura permaneceu sob agitação por mais duas horas (CHARRADI et al., 2010; MENEZES et al., 2014; LAFI et al., 2016; WANG et al., 2016; LI et al., 2018). Foi utilizada a temperatura ambiente para formação do compósito, pois segundo Crepaldi e Valim (1998), além de prevenir a formação de outras fases, precipitados de hidróxidos simples, temperaturas relativamente baixas são utilizadas para aumentar a cristalinidade e pureza do material.

O produto obtido na síntese seguiu para centrifugação por cinco minutos à 3000rpm, onde a fase de interesse, sólida, foi lavada com água deionizada até o pH da água ficar em torno de 7. Foi disposto em placas Petri, seco em estufa por 18 horas a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e triturado até uma granulometria na faixa de 0,208 e 0,589mm. A Figura 10 apresenta o fluxograma das etapas realizadas no processo de síntese.

Figura 10 – Fluxograma do processo de síntese MgAl/HDL

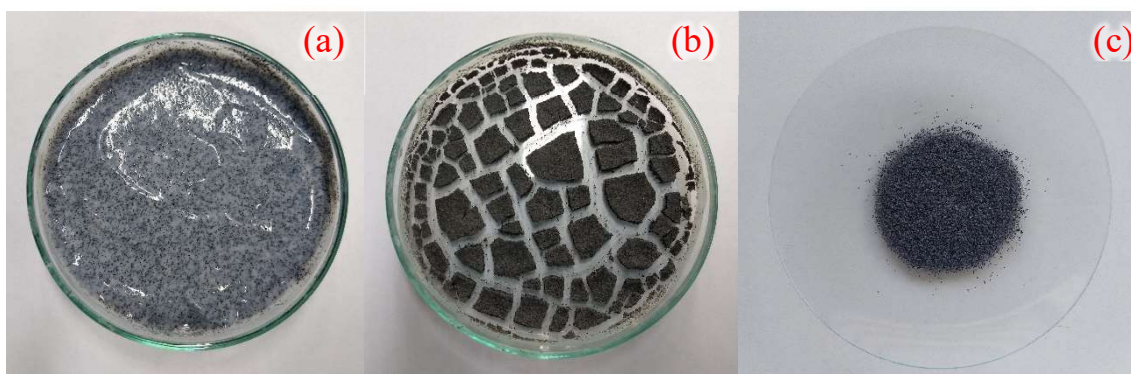


Fonte: Autor, 2019

#### 4.2.3 Síntese compósito MgAl/HDL-biocarvão

O procedimento para sintetizar o compósito MgAl/HDL-biocarvão é similar a síntese do HDL, porém, após a dissolução dos reagentes foi adicionado 1 grama de biocarvão no processo com o intuito de suportar o HDL no material poroso. O compósito MgAl/HDL-biocarvão, conforme a Figura 11, utilizou a sequência de processos com o intuito de padronização do material a ser usado na adsorção.

Figura 11 – O compósito MgAl/HDL-biocarvão após as etapas de padronização. (a): centrifugação; (b): secagem; (c): peneiramento



Fonte: Autor, 2018

A Figura 12 mostra os materiais obtidos através da síntese MgAl/HDL e do compósito MgAl/HDL-biocarvão.

Figura 12 – Materiais obtidos pelo método de co-precipitação para síntese do HDL. (a) MgAl/HDL; (b) MgAl/HDL-biocarvão



Fonte: Autor, 2018

#### 4.2.4 Rendimento dos adsorventes

A biomassa inicial de ouricuri e o produto obtidos após o processo de pirólise, o biocarvão, foram pesados em uma balança analítica para determinação do rendimento. A determinação do rendimento dos compósitos utilizados, foi obtida de maneira similar, através do balanço de massa. Para ambos os casos, o rendimento foi obtido com base na Equação 12, onde  $M_{\text{final}}$  é a massa final dos adsorventes,  $M_{\text{inicial}}$  é a massa inicial das substâncias.

$$R = \frac{M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (12)$$

Porém como os reagentes utilizados para realizar a síntese do compósito são hidratados, foram descontados da massa inicial os valores correspondentes as moléculas de água presentes. Já que no final do processo o material sofreu o processo de centrifugação seguindo da secagem

para retirada de água de hidratação. Desse modo, a massa real que foi adicionada de cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) foi de 2,0g e de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) foi de 2,8g.

### 4.3 Caracterização do adsorvente

Os adsorventes foram caracterizados através das análises termogravimétricas (TGA e DrTGA), adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX), difração de raios X de pós (XRPD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA)

O procedimento foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), utilizando uma termobalança Shimadzu modelo DTG-60H. Nessa análise foram observados o comportamento e a estabilidade térmica de acordo com o aumento de temperatura. A análise termogravimétrica (TGA) permitiu o registro constante da massa de uma amostra quando submetida a um programa de temperatura ou tempo, apresentando dessa forma um decréscimo de sua massa resultantes de reações químicas como decomposição, transições e oxidação. Assim, foi possível observar o comportamento da amostra e sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais acentuada (SANTOS et al., 2011).

Para as análises, foi pesado aproximadamente 10mg do adsorvente, utilizando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  até  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte (gás nitrogênio) com vazão de  $20\text{mL}/\text{min}$ .

#### 4.3.2 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A análise de BET foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) utilizando o equipamento micromeritics ASAP 2020. Essa análise teve como objetivo determinar características textuais das amostras, como a áreas superficiais e o diâmetro do poro. Para isso, a amostra foi previamente pesada e degaseificada por 12 horas ( $2\ \mu\text{m}$  de Hg) a  $350^\circ\text{C}$  com o objetivo de remover todos os contaminantes fisissorvidos na superfície. Logo após, foi realizada as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção das propriedades texturais.

#### 4.3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX)

A técnica de EDX quantifica os elementos presentes na amostra por fluorescência de raios X por energia dispersiva, quantificando a matéria inorgânica presente nas amostras. As análises foram realizadas no equipamento EDX 8000, Shimadzu no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano).

#### 4.3.4 Difração de raios X de pós (XRPD)

Um padrão de XRPD que contém características de materiais, como cristalinidade, além do que, para os HDLs, mostra picos basais que caracterizam a lamelaridade do material. Os picos lamelares presentes no espectro de difratograma pode ser representado pelos primeiros picos do espectro de XRPD e estão relacionados ao empilhamento de planos inorgânicos. O espaçamento interplanar do primeiro pico é igual à distância entre duas lamelas, os outros picos são reflexos de ordem do primeiro com intensidade decrescente (CONTEROSITO et al., 2018).

A lamelaridade dos adsorventes pode ser obtida pela comparação dos valores das distâncias dos primeiros picos basais presentes no difratograma. Essa distância foi calculada de acordo com a Equação (16) referente a Lei de Bragg (BRAGG e BRAGG, 1913).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (13)$$

Na Equação 16  $n$  é a ordem de reflexão dos picos,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios x utilizados na análise,  $d$  o espaçamento lamelar,  $\theta$  é o ângulo de Bragg que é determinado pelo pico de difração. A repetição da distância interplanar do material para  $n$  vezes, é característico para materiais lamelar. Dessa forma, o espaçamento basal foi calculado de acordo com média dos valores obtidos para os primeiros picos observados no difratograma, segundo a Equação (14).

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (14)$$

A análise de difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro DRX 7000 Shimadzu no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano). As amostras foram adicionadas em pó e analisadas na faixa de 3 a 90° com intervalo de 0,02° (2 $\theta$ ) utilizando radiação de cobre (Cu) como fonte de raio-x, que corresponde ao comprimento de onda de 0,15406 Å, com voltagem de 30kV e corrente de 30mA.



#### 4.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, no Instituto de Física, utilizando um espectrofotômetro do modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Essa análise permitiu verificar a presença dos grupos funcionais na superfície do adsorvente bem como a composição química numa região de espectro de infravermelho. A análise foi realizada pelo método de ATR e abrangendo uma região de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Estudo de Adsorção

De modo a avaliar a aplicabilidade do material como adsorvente para remoção de poluentes emergentes, foram realizados estudos de adsorção utilizando um banho Dubnoff com agitação orbital. Os testes foram conduzidos em duplicatas, adicionando 0,1g de adsorvente em erlenmeyers juntamente com 25mL de adsorbato. As concentrações variaram de acordo com a análise e com os poluentes emergentes. Os erlenmeyers foram submetidas a banhos finitos com agitação de 140rpm. O tempo e temperatura foram determinados de acordo com cada teste específico. Ao final do processo as amostras foram centrifugadas por 5 minutos em 3000rpm, utilizando uma centrífuga universal 320R, e, quando necessário, as amostras foram diluídas para serem analisadas no espectrofotômetro UVmini-1240 com o comprimento de onda correspondente aos adsorbato (MEILI et al., 2016; GIL et al., 2018; LONAPPAN et al., 2018).

Para avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes, foram calculados a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) em mg/g e a capacidade de remoção através das Equações (15) e (16). Onde  $C_0$  e  $C_e$  são valores das concentrações em mg/L no início e após os testes de adsorção,  $m$  é a massa em g de adsorvente e  $V$  o volume em L do adsorbato (ÇEÇEN. e AKTAŞ, 2012).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (15)$$

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (16)$$

##### 4.4.1 Teste de Afinidade

Foram realizados teste de afinidade a fim de avaliar o comportamento dos adsorventes na remoção dos poluentes emergentes, diclofenaco de sódio e cafeína. Foi utilizado uma massa de 0,1g de adsorvente para um volume de 25mL e concentração de 30ppm para os poluentes emergentes. Para o teste de afinidade não foi realizado o ajuste de pH, desse modo utilizou-se o pH da própria solução. O efeito do pH foi avaliado para o estudo de adsorção a fim de

determinar a melhor condição para adsorção. As amostras foram dispostas no banho em temperatura de 30°C com agitação de 140rpm por um tempo de 24 horas.

#### 4.4.2 Efeito do pH

A influência do pH na adsorção dos poluentes emergentes foi realizada ajustando o pH em solução em 2,0; 5,65; 7,0; 9,5; 12. Os testes foram realizados em duplicata e as condições experimentais foram com velocidade de 140rpm, tempo de contato de 24 horas, massa de adsorvente de 0,1 grama e concentração da solução de 30ppm. O ajuste foi realizado utilizando solução de HCl 0,1M e NaOH 0,1M.

#### 4.4.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado utilizando 0,1g de adsorvente, 25mL de adsorbato, pH utilizado foi o melhor determinado no teste de pH. Os experimentos foram conduzindo com velocidade de 140rpm, temperatura de 30°C e variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Assim, as amostras foram coletadas em tempo de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos para a construção da curva cinética. Os dados obtidos foram ajustados com modelos matemáticos para descrever o comportamento da cinética de adsorção. Dessa forma, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda apresentados nas Equações 2 e 3 e ajustados utilizando o modulo de regressão não linear pelo software Statistica 13.3 pelo método de Quasi-Newton.

#### 4.4.4 Isotermas de Adsorção

Foram utilizados os mesmos parâmetros como massa de 0,1g de adsorvente, com volume de 25mL de adsorbato, o pH utilizado foi a melhor condição obtida. O tempo de contato foi determinando com o tempo de equilíbrio obtido na cinética. As isotermas foram realizadas nas concentrações de 50, 100, 200, 500, 750 e 1000ppm utilizando as temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. As isotermas foram ajustadas através do módulo de regressão não linear do software Statistica 13.3 pelo método de Quasi-Newton para os modelos matemáticos de Langmuir (Equação 5), Freundlich (Equação 8), Redlich-Peterson (Equação 10) e Sips (Equação 11).

#### 4.4.5 Avaliação estatística dos ajustes

O coeficiente de correlação linear do modelo ( $R^2$ ) determina qual o modelo mais adequado para representar parâmetros de cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos utilizados nos experimentos de adsorção. Porém para evitar problemas de pontos de dados extremos, que

pode influenciar e resultar numa indicação enganosa do ajuste, os dados experimentais podem também serem avaliados por diferentes ferramentas estatística para determinar a precisão dos modelos (PICCIN et al., 2017).

Para avaliar a aplicabilidade dos modelos, os resultados foram verificados através dos parâmetros estatísticos como coeficiente de correlação ( $R^2$ ), erro médio relativo (ARE) apresentados nas Equações 17 e 18, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - \bar{y}_{i,\text{mod}})^2} \quad (17)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}}}{y_{i,\text{exp}}} \right| \quad (18)$$

Os dados também foram avaliados com relação ao coeficiente ajustado de correlação ( $R^2_{\text{ajus}}$ ), e Critério de Informação de Akaike (AIC) pois esses métodos levam em consideração o número de pontos experimentais e o grau de liberdade do modelo. As Equações 19 e 20 foram utilizadas para o cálculo de AIC e a Equação 21 para o cálculo do  $R^2_{\text{ajus}}$ .

$$\text{AIC} = n \ln \left( \frac{\text{SSE}}{n} \right) + 2n_p + \frac{2n_p(n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \quad (19)$$

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{mod}})^2 \quad (20)$$

$$R^2_{\text{ajus}} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - n_p - 1} \quad (21)$$

onde  $y_{\text{exp}}$  é o valor obtido experimentalmente,  $y_{\text{mod}}$  é o valor previsto pelo modelo,  $n_p$  é o número de parâmetros do modelo e  $n$  é o número de pontos experimentais.

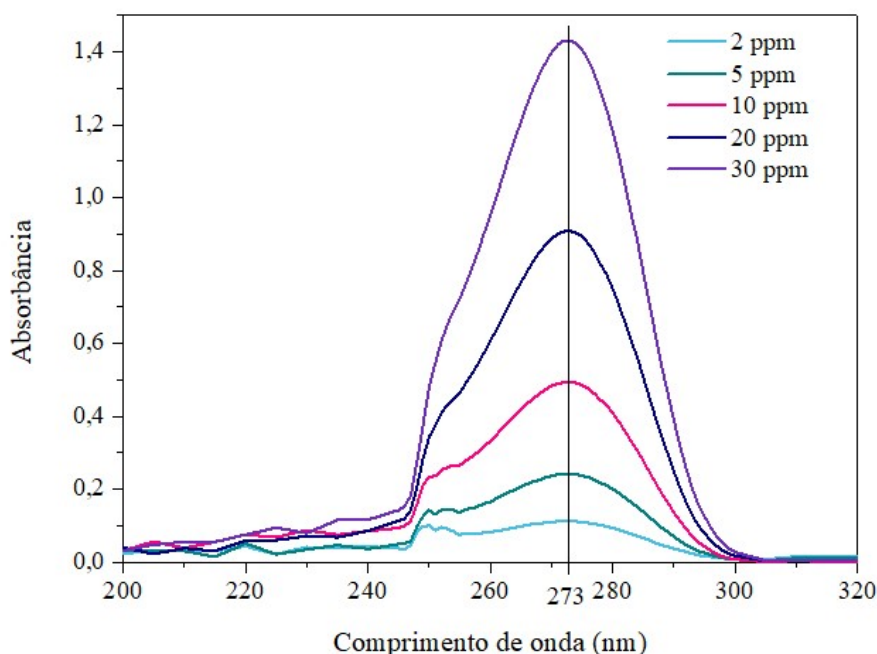
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Determinação do comprimento de onda e da curva de calibração

Foram realizadas varreduras utilizando um espectrofotômetro UV-Vis com o intuito de determinar o comprimento de onda com maior valor de absorbância. Com isso foram construídos gráficos que demonstram o comportamento da solução de cafeína e diclofenaco de sódio, os dados utilizados para construção das Figuras 13 e 14, estão dispostos no Apêndice.

Como pode ser observado na Figura 12 o comprimento de onda escolhido para realização das leituras da cafeína foi de 273nm, valor condizente com a literatura visto que diversos trabalhos correspondem ao mesmo comprimento de onda (BRAGG et al., 2017; PORTINHO et al., 2017; ELHALIL et al., 2018; ELMOTASEM et al., 2018; VAIANO et al., 2018).

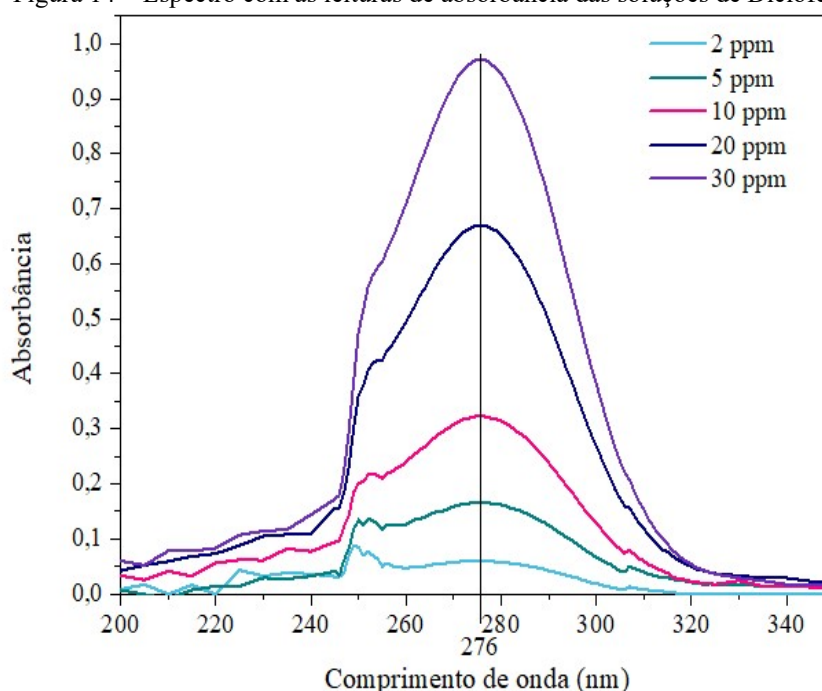
Figura 13 – Espectro com as leituras de absorbância das soluções de cafeína



Fonte: Autor, 2018

Para o diclofenaco de sódio (Figura 14), o comprimento de onda utilizado foi o de 276nm que está de acordo com a literatura (RIZZO et al., 2009; TIWARI et al., 2015; FENG et al., 2018; FRANCO et al., 2018; MUGUNTHAN et al., 2018; TAVANO et al., 2018).

Figura 14 – Espectro com as leituras de absorvância das soluções de Diclofenaco de sódio



Fonte: Autor, 2018

Foram medidos os valores de absorvância para soluções de cafeínas e diclofenaco de sódio com concentrações conhecidas e utilizando o comprimento de onda determinado pela varredura. Os valores de absorvância para cada concentração estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações das soluções de cafeína e respectivas absorvâncias

Concentração (ppm)	Cafeína	Diclofenaco de Sódio
	Absorvância	Absorvância
<b>0,5</b>	0,026	0,02
<b>1</b>	0,051	0,038
<b>2</b>	0,108	0,07
<b>5</b>	0,243	0,166
<b>10</b>	0,501	0,325
<b>20</b>	0,916	0,657
<b>30</b>	1,439	0,963

Fonte: Autor, 2018

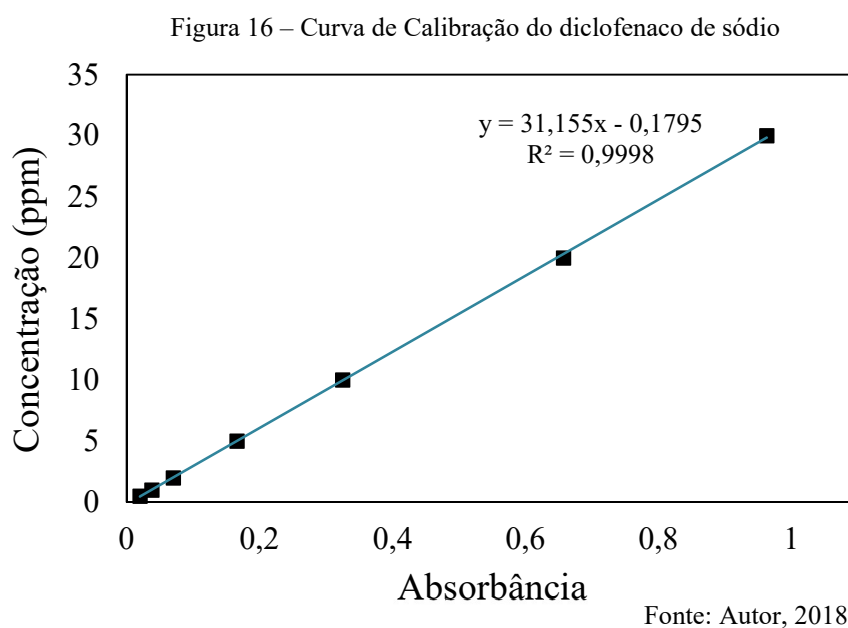
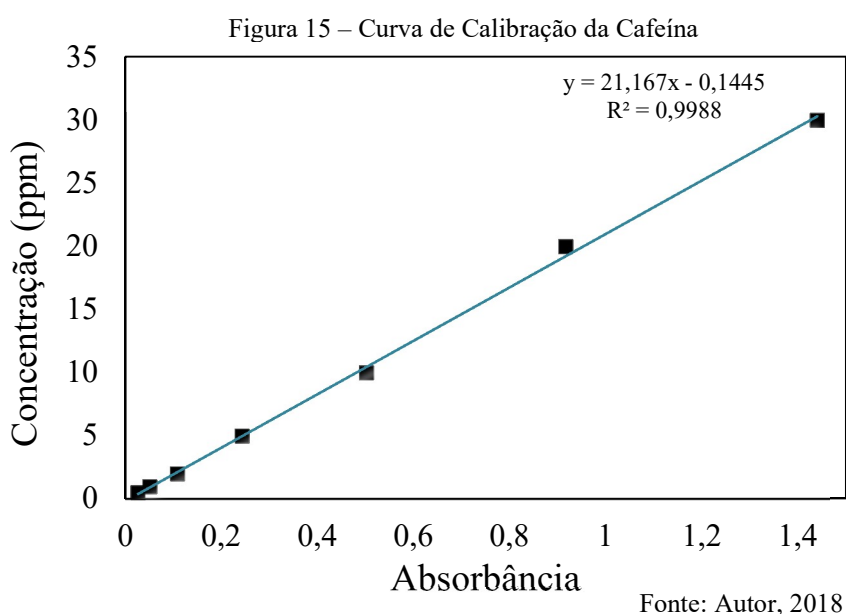
Os valores obtidos para curva de calibração obedecem aos limites exigidos pela Lei de Lambert-Beer. Essa lei relaciona a absorção de luz às propriedades do material através dos quais, os desvios de luz são quantificados. Define que a seção transversal de absorção de luz precisa ser constante ao longo do intervalo de comprimento de onda. Quando não está de acordo a absorção muda significativamente sobre a largura de banda espectral e os gráficos de absorvância em função da concentração não são lineares (ALLEN et al., 1997; SKOOG et al.,

2006, SALIDO, 2017). Segundo Mäntele e Deniz (2017) a validade da Lei de Lambert-Beer ocorre com valores de absorvância máximos entre 1 a 2, se o comportamento da curva for linear, visando uma absorvância máxima abaixo de 1 para garantir uma relação linear entre a absorvância e a concentração.

A Lei de Lambert-Beer é expressa matematicamente pela Equação 22, onde a absorvância  $A$  é diretamente proporcional à absorvidade molar,  $\epsilon$ , ao caminho óptico,  $b$ , e à concentração do adsorvente, representada por  $c$  (SKOOG et al., 2006).

$$A = \epsilon bc \quad (22)$$

Com isso, a curva de calibração para cafeína (Figura 15) e para o diclofenaco de sódio (Figura 16), que obteve uma relação linear entre a concentração com os valores de absorvância.



## 5.2 Rendimento dos adsorventes

Através do balanço de massa para os materiais produzidos, foi possível quantificar o rendimento obtido do biocarvão, composto MgAl/HDL-biocarvão e do MgAl/HDL. Assim, após a secagem, os materiais foram pesados e determinado uma média ponderada de seu rendimento que está disposto na Tabela 11.

Tabela 11 – Rendimentos dos Adsorventes

<b>Material</b>	<b>Rendimento médio (%)</b>
<b>Biocarvão de ouricuri</b>	38,93
<b>MgAl/HDL</b>	68,66
<b>MgAl/HDL-biocarvão</b>	71,77

Fonte: Autor, 2018

O resultado do processo de pirólise forneceu produtos gasosos, líquido e sólidos que podem ser determinados de acordo com o balanço de massa. A biomassa do ouricuri foi convertida em biocarvão, bioóleo e gases não condensáveis. Segundo Trugilho (2012) diversos fatores podem influenciar na produção, principalmente a taxa de aquecimento e temperatura final. Menores taxas de aquecimento favorecem a produção de carvão, como também uma menor temperatura final, visto que maiores temperaturas diminuem o rendimento em biocarvão. Gai et al. (2014) avaliou a influência da temperatura para diferentes materiais e observou que o rendimento diminuiu de acordo com o aumento da temperatura, isso ocorre devido ao aumento da temperatura favorecer a degradação de maior quantidade de material volátil. Desse modo, foi utilizado para produção do biocarvão de ouricuri condições que favorecesse a produção de biocarvão, como a taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 400°C. Parâmetros determinados que garante a produção de biocarvão de ouricuri segundo estudos realizados por Meili et al. (2016).

Para os produtos obtidos através da síntese do MgAl/HDL é importante ressaltar que esses valores podem variar de acordo com a manipulação na operação no processo. Visto que no processo pode ocorrer diversas perdas no manuseamento, principalmente na lavagem do material.

## 5.3 Caracterização do adsorvente

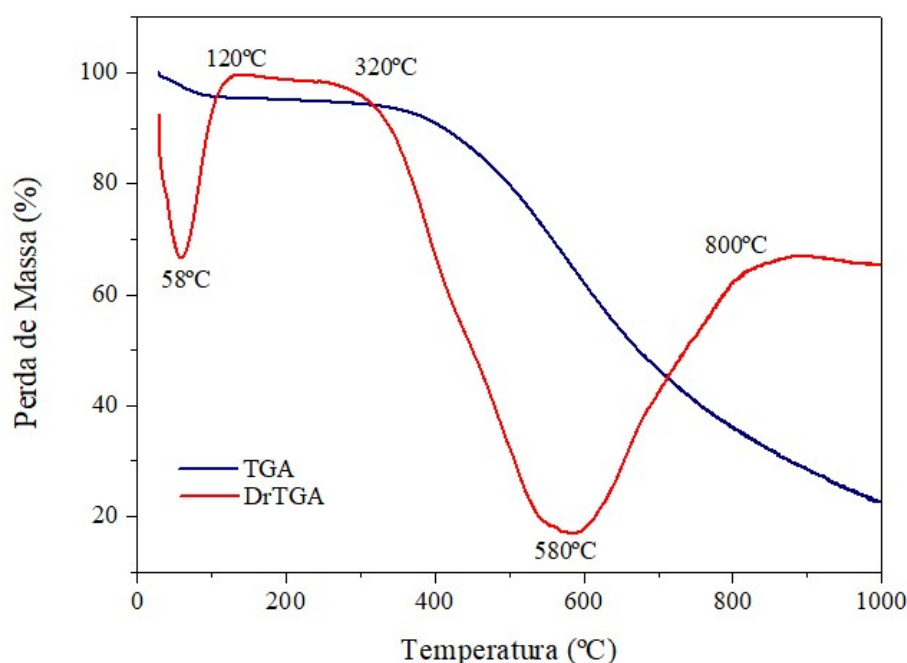
A realização das caracterizações é extremamente importante para verificar as propriedades físico-químicas dos adsorventes e comprovar se o HDL foi suportado ao biocarvão.

### 5.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA)

As Figuras 17 a 19 fornecem as curvas da TGA e DrTGA para os diferentes adsorventes analisados. Elas indicam, respectivamente, a perda de massa em função do tempo e a análise térmica diferencial em função do tempo.

A Figura 17 fornece o comportamento térmico do biocarvão do endocarpo de ouricuri produzido. Analisando a derivada da curva termogravimétrica, é possível observar duas faixas onde a perda de massa é mais acentuada. A primeira faixa ocorre em temperaturas até 120°C e é referente a umidade presente no biocarvão. A segunda faixa, que ocorre no intervalo de 320 a 800°C, está ligada a matéria que não foi completamente carbonizada. Segundo Cortez et al. (2008) o endocarpo é uma biomassa, ou seja, um material lignocelulósico, que é constituído principalmente de hemicelulose, celulose e a lignina e a decomposição dessas matérias ocorrem em diferentes faixas de temperatura.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas do biocarvão de ouricuri 400°C



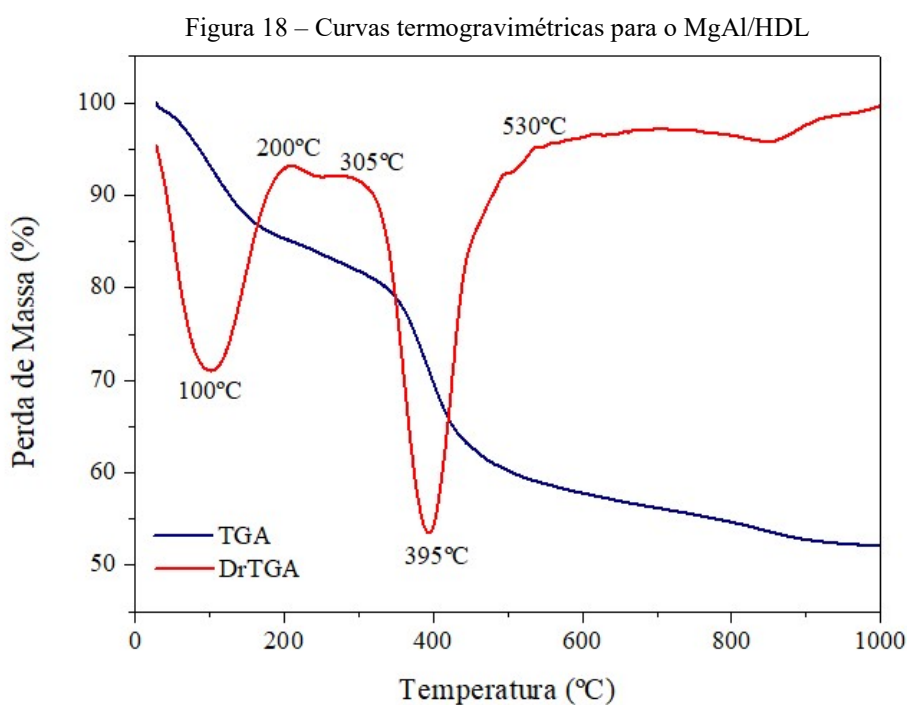
Fonte: Autor, 2018

Segundo Yang (2007) ao pirolisar os três componentes, hemicelulose, celulose e a lignina, principais constituintes da biomassa, foi observado que a decomposição da hemicelulose ocorre facilmente com maior perda de massa principalmente entre 220 a 315°C com máxima degradação em 268°C, porém, apresentou resíduos mesmo com temperatura de pirólise até 900°C. A degradação da celulose ocorreu na faixa de 315 a 400°C, alcançando a máxima em 355°C. Já a lignina, devido à sua complexidade estrutural, foi a mais difícil de



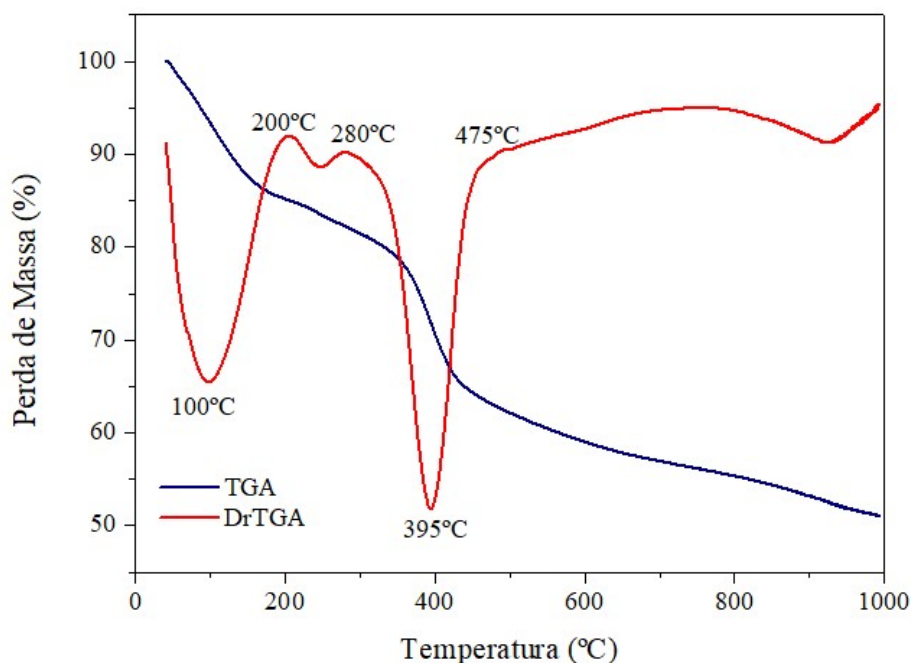
decompor. Sua degradação ocorreu lentamente até a temperatura de 900°C. O que justifica a perda de massa do biocarvão em temperaturas acima de 320°C. A hemicelulose e lignina presentes no endocarpo de ouricuri não foram completamente carbonizadas no processo de pirólise, sendo utilizada uma temperatura de 400°C para sua produção, fato que não propiciou a conversão de toda a biomassa em biocarvão.

Os HDLs produzidos são compostos pelos cátions divalentes de magnésio e os cátions trivalente de alumínio, contendo ânions cloretos (Cl<sup>-</sup>) intercalados em suas lamelas (LAFI et al., 2016). Na decomposição térmica do MgAl/HDL e do compósito MgAl/HDL-biocarvão, representados nas Figuras 18 e 19, respectivamente, é possível observar que as maiores perdas de massa desses materiais ocorrem de forma semelhante, visando três intervalos com taxas de perda mais acentuadas. Os picos endotérmicos de 100°C e 240°C são referentes a evaporação de água: adsorvida na superfície do HDL; e, referente a água intercalada na lamela juntamente com o os ânions de Cl<sup>-</sup>. O terceiro pico foi observado na temperatura de 390°C que está atribuído a desidroxilação estrutural das camadas octaédricas e consequentemente a liberação dos ânions intercalados (SILVA et al., 2014b; CHEN et al., 2017).



Fonte: Autor, 2018

Figura 19 – Curvas termogravimétricas do composto MgAl/HDL-biocarvão



Fonte: Autor, 2018

### 5.3.2 Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos pela caracterização dos adsorventes pelo método de BET, que representa as propriedades estruturais dos materiais como área superficial, volume e tamanho dos poros.

Tabela 12 – Resultados da análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET

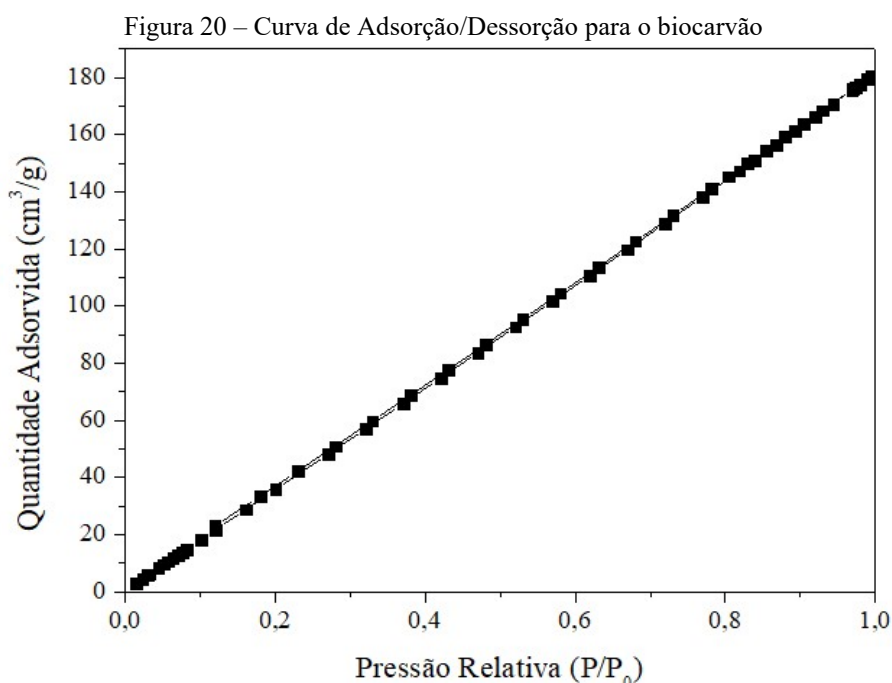
Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho dos poros (nm)
<b>Biocarvão</b>	71,61	0,27	3,98
<b>MgAl/HDL</b>	212,89	0,24	4,18
<b>MgAl/HDL-biocarvão</b>	168,02	0,16	3,50

Fonte: Autor, 2018

Em relação a área superficial, quando comparamos o biocarvão ao composto MgAl/HDL-biocarvão, é possível observar que a área superficial do composto aumentou enquanto o volume do poro diminuiu. Segundo He et al. (2018) a diminuição do poro e consequentemente o aumento da área superficial, está relacionado com impregnação do material, ou seja, isso implica que o HDL foi impregnado ao biocarvão. Pela análise é possível observar que ambos os adsorventes apresentaram tamanho do poro em torno de 3,4 – 4,2 nm.

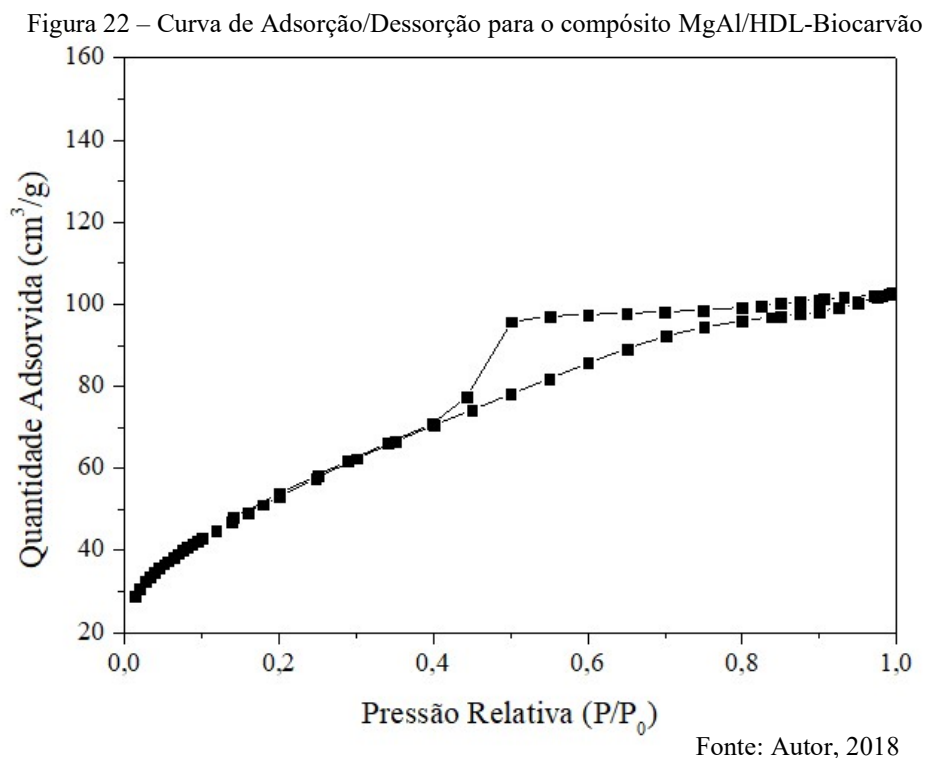
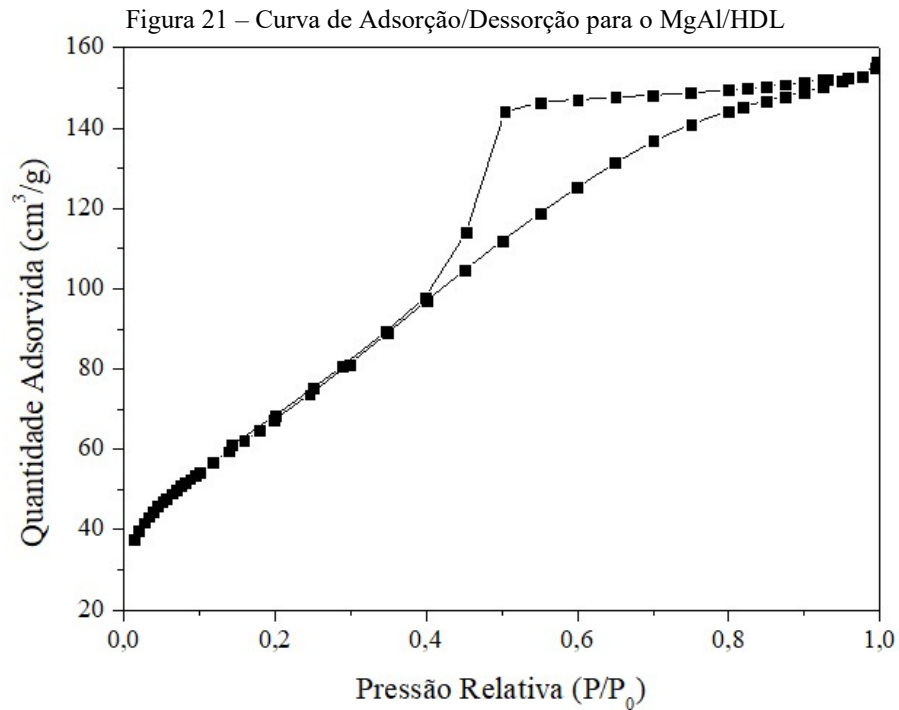
Segundo Sing et al. (1985) a mesoporosidade ocorre quando o tamanho do poro apresenta valores no intervalo de 2 – 50nm. Desse modo, ambos adsorventes apresentaram características de material mesoporoso.

Com os dados obtidos na adsorção de N<sub>2</sub> pelo método de BET, foi possível construir as curvas de adsorção e dessorção para os diferentes adsorventes, que são apresentadas nas Figuras 20, 21 e 22. Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma do Tipo II foi a que melhor se ajustou para o biocarvão (SING et al., 1985; MARTINEZ, 1990; BANSAL e GOYAL, 2005). Sing et al. (1985) afirma que a isoterma reversível do tipo II apresenta a forma de um material adsorvente não poroso ou macroporoso, e que possui característica de adsorção monocamada-multicamada irrestrita. Como as curvas de adsorção e dessorção apresentadas na Figura 20, não apresentaram histerese típicos de materiais porosos, o biocarvão é classificado como não poroso de acordo com o tipo de isoterma determinada na análise de BET. Porém como os biocarvões têm características de serem materiais porosos (WANG et al., 2019; KOŃCZAK et al., 2019), diferente da caracterização proposta, isso pode ter ocorrido devido o material não ter tido nenhum tratamento de ativação. Ou seja, o biocarvão estava com os poros obstruídos, devido a isso a análise não conseguiu identificá-los de forma precisa.



Fonte: Autor, 2018

As isotermas de adsorção e dessorção apresentadas nas Figura 21 e 22, correspondem ao tipo IV segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985; MARTINEZ, 1990; BANSAL e GOYAL, 2005).



A característica da isoterma do Tipo IV são os ciclos de histerese que está associado à condensação que ocorre em mesoporos. A parte inicial da isoterma está atribuída à adsorção em monocamada-multicamada, visto que possui comportamento similar ao correspondente de uma isoterma do Tipo II. Na sequência aparece a faixa de multicamada, onde apresenta a

histerese, característica de estrutura mesoporosa. Os tipos de histerese fornecem informações de uma grande variedade de formas. A histerese apresentada nas Figuras 21 e 22 podem ser classificadas pelo tipo H2 de acordo com a IUPAC, que são atribuídos a materiais que são frequentemente desordenados e a distribuição do tamanho e forma dos poros não são bem definidas (SING et al., 1985; ALOTHMAN, 2012). De acordo com Crepaldi e Valim (1998), o domínio interlamelar dos HDLs apresenta natureza desordenada devido às características físicas, tais como propriedade de troca iônica e mudanças no estado de hidratação.

### 5.3.3 Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia permite a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, preservando a amostra, pois não necessita de nenhum tratamento químico. A análise consiste na excitação dos elementos que constituem a amostra, assim emitem linhas espectrais com energia característica do elemento e cuja intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra, podendo assim serem detectados (NASCIMENTO FILHO, 1997).

Para verificar a presença dos cátions e ânion, qualitativamente, nos compostos sintetizados, foi realizada a espectroscopia de fluorescência de raio X. Com isso, realizou-se a análise verificando-se se houve a presença de magnésio, alumínio e cloro no MgAl/HDL e MgAl/HDL-biocarvão que está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 – Análise química para os compostos sintetizados

<b>Composição (%)</b>	<b>MgAl /HDL</b>	<b>MgAl /HDL-biocarvão</b>
<b>Mg</b>	36,386	34,413
<b>Al</b>	27,574	20,815
<b>Cl</b>	36,040	44,772

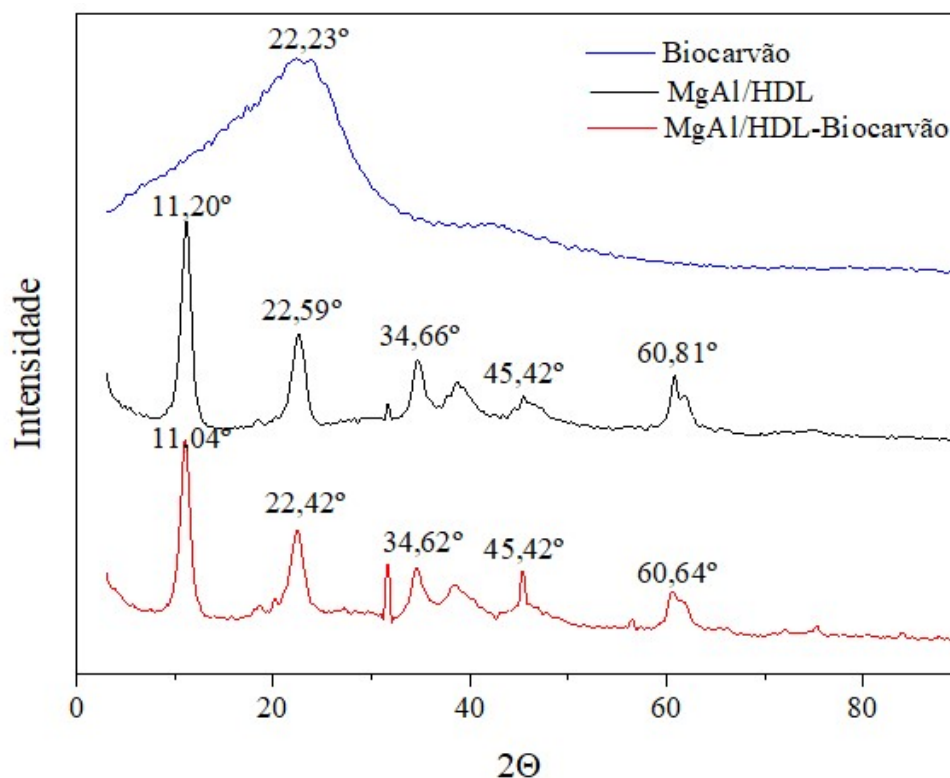
Fonte: Autor, 2018

Os materiais sintetizados apresentaram os compostos previstos para a formação do HDL, onde o magnésio e alumínio estão relacionados com as lamelas catiônicas e o cloro ao ânion intercalado. É observado que para ambas as amostras a porcentagem de magnésio foi maior quando comparadas com o alumínio. Isso ocorreu devido a proporção de magnésio ser duas vezes maior que a de alumínio na realização da síntese. Desse modo, pode-se sugerir que houve a formação dos HDLs com os cátions e o ânion esperados.

### 5.3.4 Difração de raios X de pós (XRPD)

A Figura 23 está representada os resultados obtidos a partir da análise de difração de raio X para os materiais analisados.

Figura 23 – Difração de raios X para os adsorventes



Fonte: Autor, 2018

De acordo com o padrão de raio x, para o biocarvão, observa-se que ele apresenta característica predominante de um sólido amorfo, devido a sua forma ampla apresentada no padrão do difratograma (SHEN e FU, 2018; TRAKAL et al., 2018).

O pico característico em 22° é apresentado na maioria dos estudos relacionados a carvão obtido no processo de pirolise (KIM et al., 2011; MOHANTY et al., 2013; SHAABAN et al., 2013; CHELLAPPAN et al., 2018). Shaaban et al. (2013) afirma que o pico  $2\theta = 22^\circ$  é característico da celulose que está atribuído a cristalinidade na estrutura organizada que originou o biocarvão. Mohanty et al. (2013) obteve o pico largo para a maioria das amostras de biocarvão estudadas e relacionou à formação de cristalitos de carbono turbostráticos. O mesmo comportamento foi observado por Kim et al. (2011) que ao realizar a pirolise da madeira, observou a perda dos picos característicos da celulose e deslocamento de picos para  $2\theta$  entre 22-24°, afirmando que esses resultados de picos amplos são característicos de cristalitos de carbono turbostráticos. Segundo Gonçalves et al. (2009), pode-se definir que o caráter

tubostrático de um material carbonoso pode ser apresentado a partir da estrutura da grafite pirolítico altamente orientado.

As amostras de HDL formada pelos cátions Mg e Al apresentam dificuldade na análise de padrões de raio X devido ao fato de serem materiais muito pouco cristalizado. Essa dificuldade também pode estar presente devido ao empilhamento das lamelas o que diminui a simetria dos picos característicos e apresenta diferença relativa de intensidade. O espectro de raio x para os materiais de HDLs sintetizados são característicos de materiais com baixa cristalinidade e pequeno tamanho de partícula. Isso ocorre devido os picos basais largos e de baixa intensidade (CAVANI et al., 1991; ZIMMERMANN et al., 2014).

Os materiais sintetizados, MgAl-HDL e MgAl-HDL-biocarvão, apresentam características de compostos lamelares devido a repetição dos picos basais apresentadas no difratograma (CARDOSO et al., 2006b; CONTEROSITO et al., 2018). O espaçamento basal foi calculado de acordo com a Equação 13 obtidos pelos valores dos três primeiros picos característicos, os valores estão apresentados na Tabela 14. O espaçamento basal médio para o MgAl/HDL foi de 7,84 Å e para o MgAl-HDL-biocarvão de 7,96 Å. Segundo Cavani et al. (1991) espaçamento basal de o 7,86 Å é referente ao íon intercalado Cl<sup>-</sup> o que está de acordo com os materiais de HDLs.

Tabela 14 – Espaçamento Basal para os adsorventes lamelares

<b>MgAl/HDL</b>		<b>MgAl/HDL-biocarvão</b>	
<b>Picos</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Picos</b>	<b>d (Å)</b>
<b>1</b>	7,894	<b>1</b>	8,008
<b>2</b>	7,866	<b>2</b>	7,897
<b>3</b>	7,758	<b>3</b>	7,988
<b>Média</b>	7,839	<b>Média</b>	7,964

Fonte: Autor, 2018

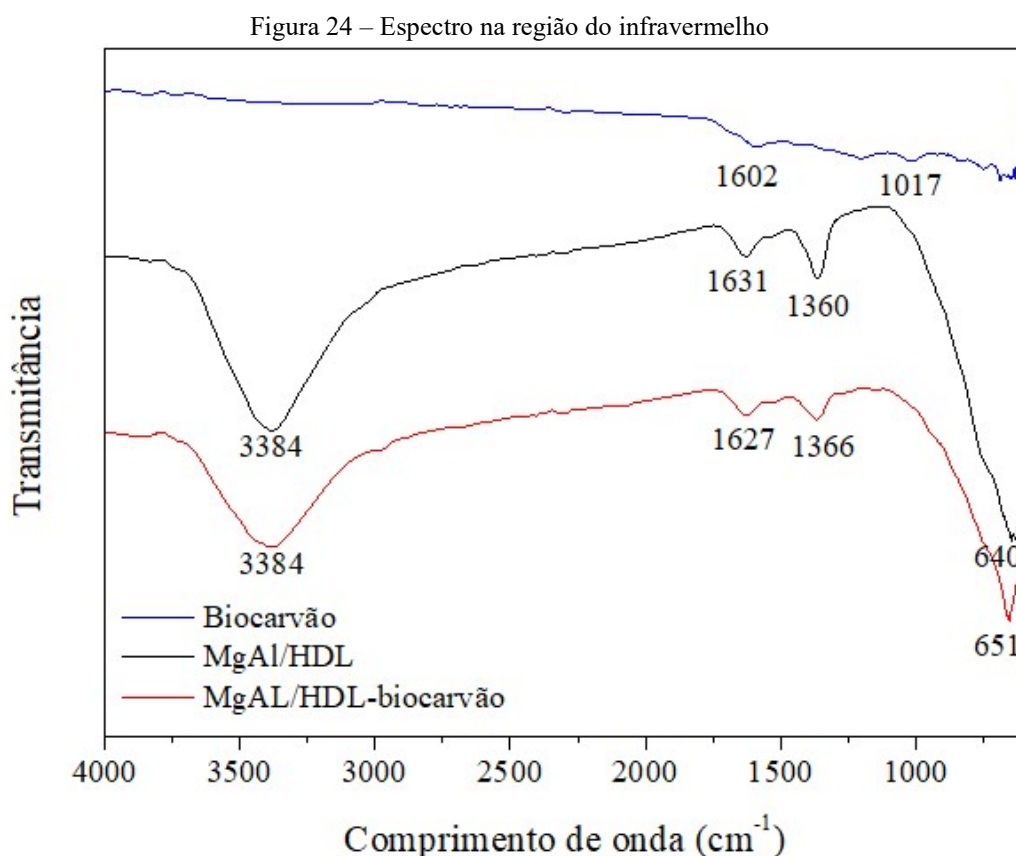
A partir do espaçamento basal, é possível obter informações sobre o espaçamento interlamelar, retirando o valor da largura lamelar. O espaçamento basal representa a distância interlamelar juntamente com as lamelas formadas pelos cátions di e trivalentes. Segundo Liu et al. (2007) e Moraes et al. (2014), a distância da lamela de brucita para MgAl é de 4,8 Å, o que implica que o espaçamento interlamelar para o MgAl/HDL é de 3,04 Å e para o MgAl/HDL-biocarvão de 3,16 Å.

Em relação aos picos apresentados no espectro, Herald et al. (2017) afirma que os picos simétricos a  $2\theta = 11^\circ$ ;  $23^\circ$ ;  $33^\circ$  e  $61^\circ$  são características dos compostos HDLs, o MgAl-HDL e o composto MgAl-HDL-biocarvão apresenta picos característicos em valores aproximados aos descrito por Herald et al. (2017). Cavani et al. (1991), apresentam picos similares para o

material sintetizado MgAlCl-HDL. O mesmo comportamento nos espectros de difração de raio X é apresentado nos estudos realizados por Cardoso et al. (2006b), Zhang et al. (2013), Zimmermann et al. (2014), Hong et al. (2019) e Meili et al. (2019), que intercalaram o ânion  $\text{Cl}^-$  nas lamelas formadas pelos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , dessa forma, é comprovada a formação do HDL para os compostos sintetizados.

### 5.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da literatura é possível comparar e identificar os grupos funcionais ativos associados aos diferentes materiais. Os espectros de FTIR para o biocarvão, para o MgAl/HDL e para o composto MgAl/HDL-biocarvão estão representados na Figuras 24.



Fonte: Autor, 2018

Com essa análise foi possível observar qualitativamente os componentes das amostras, a fim de verificar a estruturas presentes nas amostras. As bandas de adsorção nos comprimentos de onda em torno de 3380 e 1630 $\text{cm}^{-1}$ , presentes nas amostras de HDLs, são atribuídos a vibrações de alongamento de H-O-H e O-H, vibrações do grupo hidroxila presente pelas moléculas de água na camada intermediária e pela água fisicamente adsorvida (ZHANG et al., 2013; LI et al., 2016; LI et al., 2018). Segundo Abdellaoui et al. (2017) a faixa de intensidade



média em  $1630\text{cm}^{-1}$  ocorre devido ao modo de flexão das moléculas de água e a banda causada pela vibração do ânion intercalado na lamela.

A amostra de biocarvão apresentou pequenas flutuações em torno de  $3380\text{cm}^{-1}$  e um pequeno pico no intervalo de  $1600\text{cm}^{-1}$ . Conforme estudos realizados por Fonts et al. (2009) o estiramento em O-H está relacionada com a água, álcool, fenóis e ácido carboxílico presentes nas amostras pirolisadas e à perda de água da superfície dos sólidos adsorvidos na superfície externa do cristalito.

A banda observada em  $1360\text{cm}^{-1}$  nas amostras de HDLs é correspondente ao alongamento assimétrico de  $\text{CO}_3^{2-}$ , que pode ser atribuído à contaminação por carbonato nas lamelas intermediárias do HDL. (ZHANG et al., 2013; DJEBBI et al., 2016; LU et al., 2017). Já a banda em torno de  $1050\text{cm}^{-1}$ , presente na amostra de biocarvão, está relacionada com a ligação C-O-H correspondente aos compostos presente na biomassa que originou o biocarvão. (YANG et al., 2007). Os picos em torno de  $650\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às vibrações de alongamento da banda Al-O ou Mg-O, cátions pelos quais os HDLs são formados (DJEBBI et al., 2016; LI et al., 2016; ABDELLAOUI et al. 2017).

Análise de FTIR foi realizada para o intervalo de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , porém os espectros menores que  $500\text{cm}^{-1}$  foram desconsiderados devido a presença de ruídos e oscilações. Segundo Smith (2011) a região abaixo de  $500\text{cm}^{-1}$  é frequentemente muito barulhenta devido à dificuldade de determinar a localização da linha de base e que esses valores não são representativos com 100% de certeza. Já Fonts et al. (2009) afirma que os espectros na região menores que  $900\text{cm}^{-1}$  são menos representativos para fins de determinação de grupos.

A Tabela 15 apresenta um resumo das atribuições dos grupos funcionais de acordo com os intervalos de comprimento de onda para os adsorventes estudados.

Tabela 15 – Grupos funcionais do espectro de FTIR para os adsorventes

<b>Comprimento de onda <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Estiramento</b>	<b>Biocarvão</b>	<b>MgAl/HDL</b>	<b>MgAl/HDL-biocarvão</b>
3400	H – O – H		3384	3384
1630	O – H		1631	1627
1605	O – H	1602		
1380	$\text{CO}_3^{2-}$		1360	1366
1050	C – O – H	1017		
650	Mg – O ou Al – O		640	651

Fonte: Autor, 2018

## 5.4 Estudo de Adsorção

O estudo de adsorção teve como finalidade avaliar a utilização do compósito MgAl/HDL-biocarvão para remoção de poluentes emergentes e verificar as melhores condições visando uma maior adsorção. Com isso foi realizado um teste de afinidade com a cafeína e o diclofenaco de sódio para verificar o comportamento dos adsorventes, biocarvão e o compósito MgAl/HDL-biocarvão. Em seguida, foram realizados o estudo da cinética e da isoterma de adsorção.

### 5.4.1 Teste de Afinidade

Para o teste de afinidade realizado, verificou-se que para o biocarvão, não houve remoção da cafeína e nem do diclofenaco de sódio. Isso ocorreu devido ao biocarvão não ter passado por nenhum tratamento, desse modo, os poros ainda estavam obstruídos. Para o MgAl/HDL e o compósito MgAl/HDL-biocarvão, ocorreu apenas remoção do diclofenaco, chegando a adsorver em níveis próximos a 60% para a concentração de 30ppm.

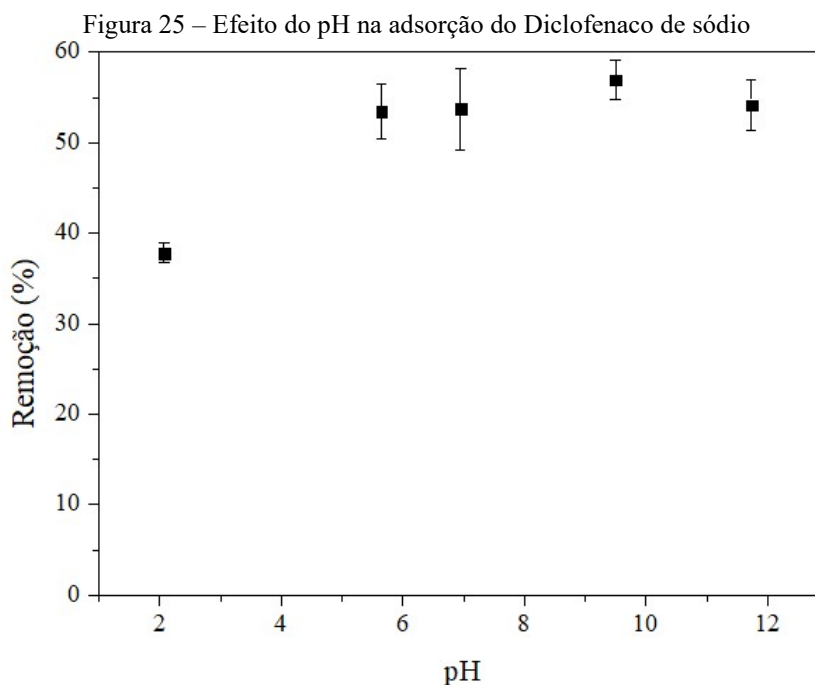
Como os resultados para a cafeína não foram satisfatórios, foram realizados novos testes de afinidade, porém filtrando as amostras antes da análise no espectrofotômetro. Esse procedimento foi utilizado para que o material em suspensão fosse completamente retirado e não houvesse interferência na leitura. Desse modo, foi contruída uma nova curva de calibração obtendo o desconto inicial do filtro, entretanto, o material não apresentou adsorção para a cafeína. Como o teste de afinidade para solução de cafeína não obteve resultados relevantes, os testes de adsorção foram realizados apenas para a solução de diclofenaco de sódio para o MgAl/HDL e para o compósito MgAl/HDL-biocarvão, visto que o biocarvão de ouricuri não apresentou adsorção para nenhum dos poluentes emergentes.

### 5.4.2 Efeito do pH

A influência do pH na adsorção do diclofenaco de sódio foi realizada utilizando os parâmetros de fixos de massa do adsorvente, velocidade de rotação 140rpm e um tempo de contato de 24h. A concentração inicial de 30ppm foi determinado de acordo com a curva de calibração. Visto que nessa concentração pode-se realizar a leitura sem precisar diluir as amostras, processo que resultaria numa mudança do pH final. Para a correção foi utilizado solução de HCl 0,1M e NaOH 0,1M.

A Figura 25 mostra o efeito do pH na adsorção do diclofenaco de sódio. É observado que para faixa de pH 5 a 12, a adsorção do diclofenaco de sódio ocorre sem grandes variações,

apresentando aproximadamente 60% de remoção. Para o pH 2, nota-se que ocorreu um decréscimo no percentual de adsorção.



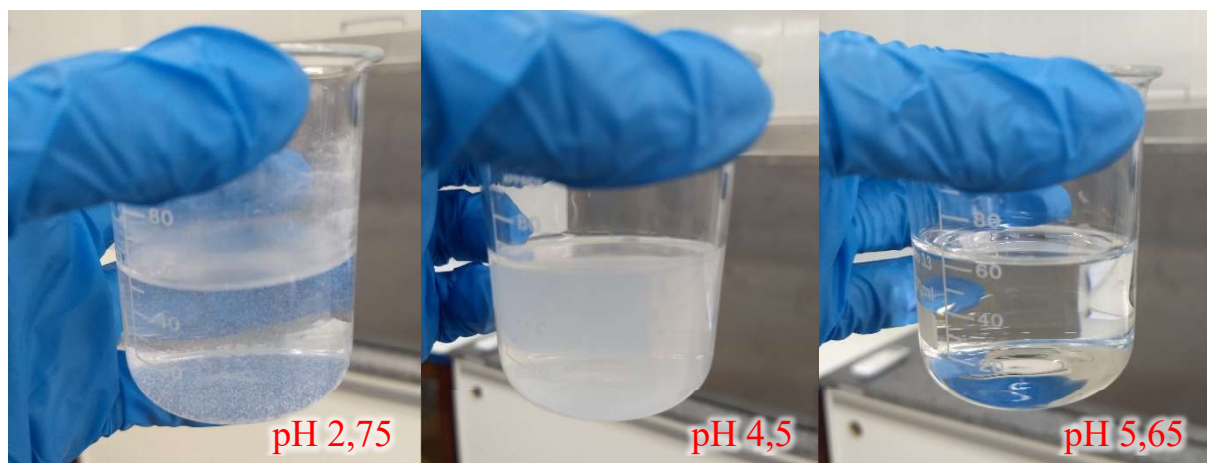
Fonte: Autor, 2018

Essa variação ocorreu devido ao comportamento do diclofenaco de sódio, que pode modificar de acordo com o pH da solução. O pKa do diclofenaco de sódio é de 4,15, esse valor fornece informação a respeito da ionização do grupo ácido presente na molécula diclofenaco. Dessa forma, ao acidificar o meio, o diclofenaco estaria na sua forma neutra, o que diminui sua solubilidade em água, fazendo com que ele precipite. Para o pH da solução, em torno de 5,65, a molécula diclofenaco está ionizada com cargas negativas, com isso, pode ocorrer uma melhora na interação eletrostática com adsorvente e conseqüentemente uma boa força motriz para adsorção (PÉREZ-ESTRADA et al., 2005; LLINÀS et al., 2007; ANTUNES et al., 2012; LIMA et al., 2017).

Llinàs et al. (2007) observou que para pH próximos ao pKa do diclofenaco, ocorre alteração da quantidade de diclofenaco dissolvido e formação de precipitado. Já Bajpai e Bhowmik (2010), afirmam que para o diclofenaco na faixa de pH de 1,0 a 4,5, ocorre uma queda na solubilidade para em torno de 1,2 a 3,6 mg/L, fazendo com que o fármaco precipite.

A Figura 26 mostra uma solução de diclofenaco de sódio com concentração de 200ppm em diferentes pHs. Nota-se que ao se aproximar do pKa, a solução fica bastante turva, e em pH 2,75 é possível observar a formação do precipitado.

Figura 26 – Solução de diclofenaco de sódio em diferentes pHs



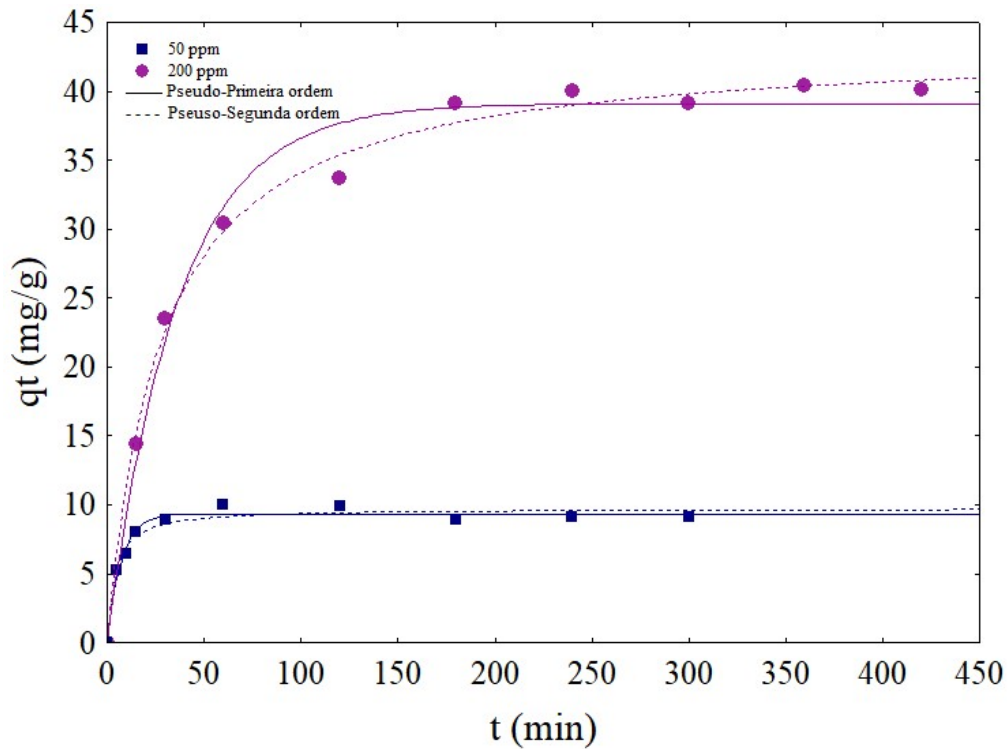
Fonte: Autor, 2018

Como a variação do pH não apresenta mudança significativa para a faixa de pH 5 a 12, foi definido para os testes de cinética e das isotermas de adsorção o pH de 5,65, pH da própria solução de diclofenaco de sódio. Assim, não foram realizados ajuste de pH para realização dos testes, visto que a própria solução pertence a faixa onde a remoção é constante e o valor do pH é maior que o pKa do diclofenaco.

#### 5.4.3 Cinética de Adsorção

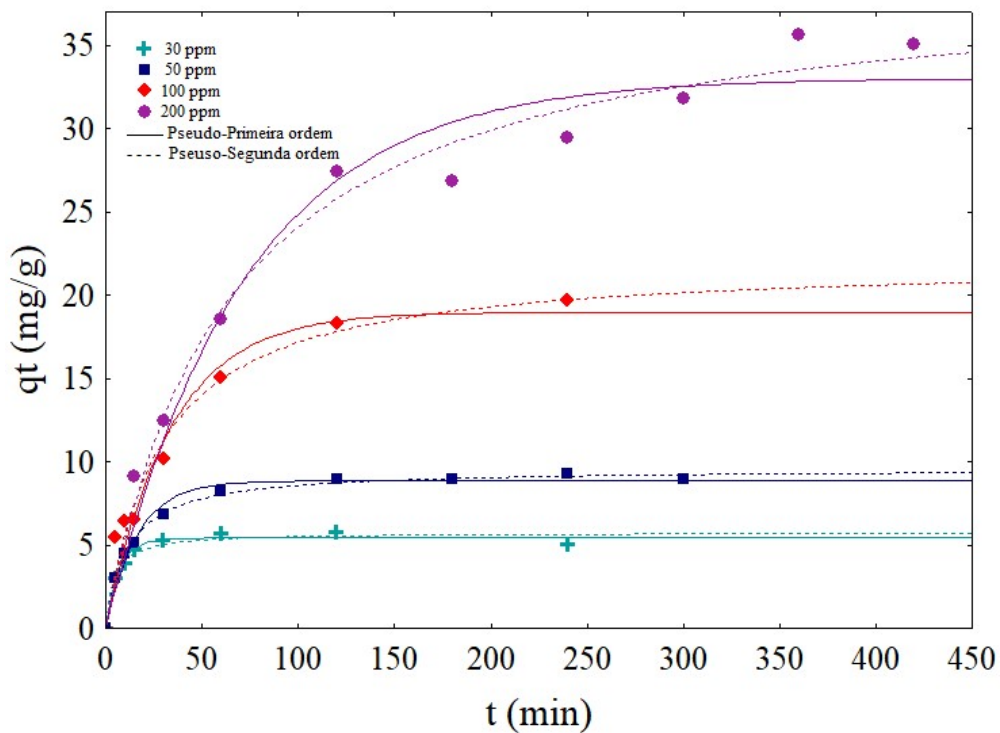
O estudo da cinética de adsorção foi determinado com o objetivo de mensurar a taxa de adsorção do diclofenaco de sódio pelos adsorventes, MgAl/HDL e o compósito MgAl/HDL-biocarvão, evidenciando o tempo de equilíbrio e a influência da concentração do meio. O estudo foi realizado para as concentrações de 50 e 200ppm para o MgAl/HDL e de 30, 50, 100 e 200ppm para o compósito MgAl/HDL-biocarvão até atingirem o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo necessário para que a concentração de diclofenaco não apresente variações significativas. As Figuras 27 e 28 apresentam os dados ajustados para os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem onde pode ser evidenciado o efeito do tempo de contato na adsorção do diclofenaco de sódio pelos adsorventes.

Figura 27 – Ajustes dos modelos cinéticos para o MgAl/HDL



Fonte: Autor, 2018

Figura 28 – Ajustes dos modelos cinéticos para o composto MgAl/HDL-biocarvão



Fonte: Autor, 2018

É verificado que o diclofenaco de sódio apresenta diferentes comportamentos de acordo com a concentração. Para o MgAl/HDL, na concentração de 50ppm o equilíbrio é atingido em

uma hora de contato obtendo uma remoção de 78%, já para a concentração de 200ppm o tempo foi deslocado para 6 horas chegando a atingir patamares de 82%. Analisando o composto MgAl/HDL-biocarvão, foi analisado mais duas concentrações para confirmar esse comportamento. Para as concentrações mais baixas o tempo de equilíbrio foi atingido nas primeiras horas, enquanto que para a concentração de 200ppm o tempo de equilíbrio ocorreu em 6 horas e obteve uma porcentagem de remoção de 70%. Esse comportamento pode ser justificado pela interação entre o adsorvente e o adsorbato, é provável que a ocorra primeiramente uma adsorção física, e que para maiores concentrações, além da fisissorção, ocorre também interação química no interior dos poros. Isso pode ocorrer pois ambos os materiais possuem cargas positivas nas lamelas que são neutralizadas cargas negativas presente no domínio interlamelar. Os valores estatísticos obtidos pelos ajustes estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco de sódio

	Concentração (ppm)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	ARE (%)	AIC	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	ARE	AIC
MgAl/HDL	50	0,9788	9,349	5,07	-8,54	0,9723	9,737	5,45	-6,15
	200	0,9850	39,11	4,38	15,23	0,9948	43,46	2,96	6,68
MgAl/HDL-biocarvão	30	0,9839	5,42	4,83	-12,81	0,9764	5,74	5,31	-10,12
	50	0,9853	8,85	6,05	-11,37	0,9968	9,58	2,33	-25,03
	100	0,9609	18,97	14,53	11,33	0,9754	22,08	11,95	8,08
	200	0,9687	33,03	9,03	19,65	0,9853	39,46	5,83	12,87

Fonte: Autor, 2018

Os modelos matemáticos de cinética permitem observar o comportamento do adsorvente como também o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os resultados obtidos comprovaram as variações do comportamento do diclofenaco de sódio. Para ambos os adsorventes, nas menores concentrações os ajustes foram preponderados pela modelo de pseudo-primeira ordem pois obtiveram um coeficiente de correlação linear do modelo (R<sup>2</sup>) mais próximos a 1 e um menor erro médio relativo quando comparados com o de pseudo-segunda ordem. Com relação ao critério de seleção de Akaike, os resultados sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem seja o melhor ajuste, quando comparados com o de pseudo-primeira ordem, à medida que aumentamos a concentração. Devido, nessas condições, ele ter apresentado os menores valores de AIC.

Quando analisados os dados cinéticos para a maior concentração (200ppm) é evidenciado que o modelo de pseudo-segunda ordem desempenha melhor ajuste, pois obtiveram uma diminuição do erro relativo de 4,38 para 2,96% para o MgAl/HDL e de 9,03 para 5,83% para o compósito MgAl/HDL-biocarvão. Além de apresentaram os melhores coeficientes de correção linear. Assim, a cinética das reações tende a ser mais complexa na adsorção utilizando este material, implicando que as reações podem não acontecer de forma natural, sendo necessário modificar alguns parâmetros para obter o potencial máximo de adsorção (YANG, 2003; AZIZIAN, 2004; WANG et al, 2018). Ao mesmo tempo que o mecanismo limitante nesse processo é a adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato, que são reações mais lentas, assim, justifica o deslocamento do tempo de equilíbrio para em torno de 6 horas (HO et al. 1994; HO e MCKAY, 2000; OLIVEIRA et al., 2008).

Segundo estudos realizados por HO e McKay (1994) o comportamento da cinética se ajusta melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem quando a solução inicial do soluto é muito alta. Já para concentrações não muito altas o ajuste é melhor para o modelo de pseudo-segunda ordem. O mesmo comportamento foi observado por Azizian (2004). Porém para os adsorventes apresentados o comportamento foi o oposto, desse modo, é provável que a adsorção do diclofenaco tenha ocorrido primeiramente na superfície dos adsorventes, caracterizando reações mais rápidas. Posteriormente, através de difusão, torna-se mais lenta com maiores concentrações.

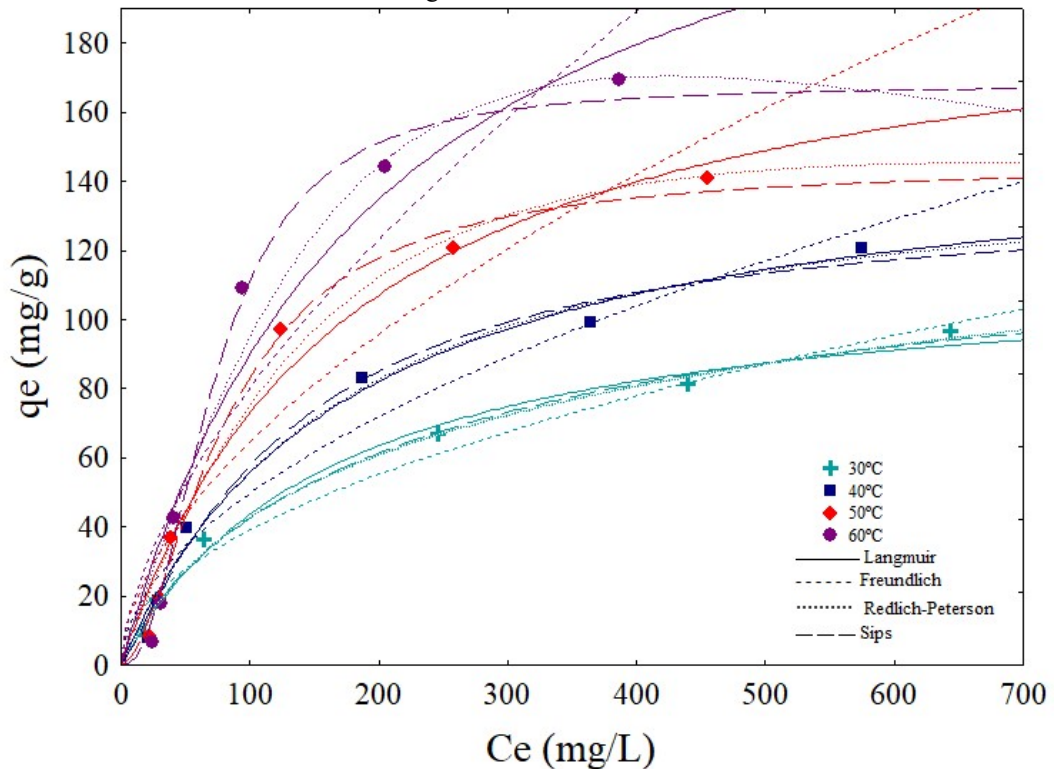
Apesar do estudo cinético demonstrar que o MgAl/HDL obteve melhor remoção quando comparados o compósito, esse material possui baixa resistência mecânica o que não seria viável para aplicações em colunas de adsorção. O uso do compósito contornaria esses problemas mecânicos, além da utilização de resíduos agrícolas destinados a fins nobres, como é o caso do processo de adsorção ou para suporte de catalisadores, preservando as propriedades de adsorção do MgAl/HDL (AHMAD et al., 2012; KALYANI et al., 2013; PALANICHAMY e ARIHARAPUTHIRAN, 2013; TAKEHIRA, 2017).

#### 5.4.4 Isoterma de Adsorção

Para determinar o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorbato, bem como as características da adsorção, foi realizado o estudo das isotermas. Os dados experimentais podem ser representados por ajustes teóricos como os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, de modo a descrever o equilíbrio e avaliar quanto do adsorbato, em gramas, pode ser adsorvido pelo adsorvente. O estudo de adsorção foi realizado com as

concentrações iniciais de 50, 100, 200, 500, 750 e 1000ppm de diclofenaco de sódio, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C para o compósito MgAl/HDL-biocarvão devido esse material possuir melhor resistência mecânica e manter as propriedades do MgAl/HDL. Os resultados obtidos das isotermas do compósito MgAl/HDL-biocarvão estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Modelos de isotermas de adsorção do diclofenaco de sódio para o compósito MgAl/HDL-biocarvão



Fonte: Autor, 2018

É notado que com o aumento da temperatura ocorre um aumento da quantidade adsorvida, razão entre a quantidade adsorbato adsorvida por gramas de adsorvente, o que indica que o processo possui características endotérmicas (MITTAL et al., 2015). Evidenciando que para maiores temperaturas e concentrações, ocorre os maiores descolamentos da concentração de equilíbrio, ocorrendo um maior favorecimento na adsorção. Pelas curvas apresentadas na Figura 29, observa-se que para as menores temperaturas a adsorção ocorrem de forma favorável, enquanto que as de maiores temperaturas tendem ao comportamento de extremamente favorável de acordo com McCabe et al. (1993).

Também é observado que com o aumento da temperatura, os modelos de Langmuir e Freundlich passam a não ter bons ajustes. Isso ocorre devido a esses modelos apresentarem menos parâmetros para ajustar os dados experimentais, são melhores para curvas lineares ou com pouca concavidade, que necessitam de poucos parâmetros. Além disso, o modelo de



Langmuir expressa que cada sítio ativo possui energia equivalente e que a adsorção ocorra em monocamadas. O material estudado, o MgAl/HDL-biocarvão, apresenta diferentes energia de acordo com os materiais intercalados na lamela, que podem possuir, além do ânion cloretos, hidroxilas intercaladas, fazendo com que os sítios ativos apresentem diferentes energias.

Pelos pressupostos de Freundlich, a adsorção ocorre de forma heterogênea em vários tipos de sítios ativos. Contudo não se determina que a adsorção aproxime de uma forma constante, ou seja, que a adsorção irá aumentar exponencialmente a medida que a concentração aumente. No entanto, esse tipo de processo não é possível fisicamente, então, pode-se concluir que o modelo de Freundlich não se adequa quando utilizados elevados valores de concentrações, tendo que se utilizar faixas moderadas de concentração (NASCIMENTO et al., 2014). Desse modo, como os dados experimentais foram utilizados em uma ampla faixa de concentração, o modelo de Freundlich não apresentou bons ajustes.

Os modelos de Redlich -Peterson e Sips, são híbridos dos modelos de Langmuir e Freundlich, contornando algumas limitações desses modelos. Assim, espera-se que os dados experimentais apresentaram melhores comportamentos para esses modelos. Além disso, esses tipos de isotermas apresentam mais parâmetros que os modelos de Langmuir e Freundlich, assim, conseguem descrever melhor o comportamento dos dados.

A adequação dos modelos foi verificada com bases nos parâmetros estatísticos obtidos no coeficiente de correlação ( $R^2$ ), erro médio relativo (ARE), coeficiente ajustado de correlação ( $R^2_{ajus}$ ), e Critério de Informação de Akaike (AIC). Para o modelo de Langmuir, também foi realizado o cálculo do fator de separação ( $R_L$ ) para as concentrações iniciais nas diferentes temperaturas. Os valores de  $R_L$  variaram de 0,14 a 0,79 indicando que o processo de adsorção é favorável. Verificando o fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich, é notado que os valores obtidos estão entre 1,6 e 2,0. O que implica numa adsorção favorável, visto que os valores estão em uma faixa entre 1 e 10. Para valores de  $n$  igual a 1, a interação entre adsorvente e adsorbato tende-se a ser linear. Já para valores muito altos de  $n$  implica numa interação mais forte. O fator de separação e o fator de heterogeneidade comprovam o comportamento favorável para as isotermas apresentadas na Figura 29. Os parâmetros estatísticos obtidos, bem como os valores calculados do fator de separação estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros das isotermas de adsorção para o composto MgAl/HDL-biocarvão

Modelos	Parâmetros	30°C	40°C	50°C	60°C
<b>Langmuir</b>	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	116,52	155,55	201,47	269,09
	$K_L$ (L/mg)	0,0060	0,0056	0,0057	0,0050
	$R^2$	0,9929	0,9894	0,9741	0,9479
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9882	0,9823	0,9568	0,9132
	50ppm	0,7546	0,7734	0,7608	0,7902
	100pmm	0,6066	0,6302	0,6170	0,6528
	200pmm	0,4393	0,4586	0,4839	0,4853
	500pmm	0,2397	0,2519	0,2489	0,2724
	750pmm	0,1762	0,1877	0,1856	0,2026
	1000pmm	0,1379	0,1441	0,1429	0,1571
	ARE	11,47	24,01	41,43	81,01
	AIC	21,88	27,15	34,77	41,22
<b>Freundlich</b>	n	2,0104	1,8800	1,7596	1,6135
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	3,9605	4,2931	4,7162	4,6155
	$R^2$	0,9844	0,9654	0,9320	0,9039
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9740	0,9423	0,8867	0,8398
	ARE	22,27	40,74	58,47	96,71
	AIC	26,59	34,28	40,56	44,90
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_R$ (L/mg),	0,8946	0,8333	0,9928	1,1333
	$(L/mg)^\beta$	0,0240	0,0040	0,0009	0,0001
	$\beta$	0,8280	1,0459	1,2692	1,5478
	$R^2$	0,9952	0,9896	0,9818	0,9645
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9880	0,9740	0,9545	0,9113
	ARE	11,60	23,08	37,06	70,60
	AIC	29,53	37,08	42,65	48,92
<b>Sips</b>	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	135,83	137,16	144,91	168,04
	$K_s$ (L/mg)	0,00869	0,00330	0,00056	0,00008
	$m_s$	0,8593	1,1708	1,6909	2,2005
	$R^2$	0,9934	0,9909	0,9939	0,9930
	$R^2_{\text{ajustado}}$	0,9835	0,9773	0,9848	0,9825
	ARE	12,48	18,27	18,07	25,90
	AIC	30,87	36,26	36,06	39,16

Fonte: Autor, 2018

De acordo com os valores de  $R^2$  é observado que o modelo de Sips apresentou valores em torno de 0,99 em todas as temperaturas. Além disso, foi o modelo que apresentou os menores erros médios relativos. Analisando os valores de  $R^2_{ajus}$ , que leva em consideração o grau de liberdade dos modelos e o número de dados experimentais, observa que para o modelo de Sips os valores ainda permaneceram próximos a 1, comprovando assim os melhores ajustes. Quando analisado os outros modelos de adsorção, à medida que aumenta a temperatura, é notado que os ajustes diminuem devido ao aumento do ARE como também os valores de  $R^2$  vão se afastando do unitário. Pelo o critério de seleção de Akaike (AIC), os menores valores foram apresentados para o modelo de Langmuir, mesmo não apresentando os melhores ajustes. Essa análise foi importante para determinar quais os modelos devem ser escolhidos para análise dos dados experimentais. Como o modelo de Langmuir possuem menos parâmetros que o de Sips, sua utilização seria maior evidenciada de acordo com os resultados de AIC. Também, a utilização de mais parâmetros experimentais, faz com que a influência dos parâmetros dos modelos seja menor e conseqüentemente ocorre uma diminuição no número de AIC.

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, restringindo algumas das limitações desses modelos, podendo prevê a capacidade de adsorção de monocamada da isoterma em altas concentrações de adsorbato (XU e MCKAY, 2017). Como esse modelo possui três parâmetros, esse modelo consegue descrever melhor a superfície heterogênea. Assim, ele reduz para a isoterma de Freundlich em baixas concentrações e prediz a superfície de saturação pela isoterma de Langmuir em altas concentrações, contornando as limitações desses modelos (MAIA et al., 2019). Dessa forma, o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou com os dados experimentais apresentados, com isso, é possível prever que a capacidade máxima de adsorção seria de 168 mg de diclofenaco de sódio a cada 1 grama do compósito MgAl/HDL-biocarvão. A Tabela 18 apresenta alguns estudos que mostra a quantidade máxima de diferentes adsorventes na remoção de diclofenaco de sódio.

Tabela 18 – Quantidade máxima adsorvida de diferentes adsorventes para diclofenaco de sódio

<b>Adsorvente</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>Quantidade máxima adsorvida (mg/g)</b>	<b>Referências</b>
Bagaço de uva	5–30	68,0	Antunes et al. 2012
Compósito Polianilina/serragem	5–60	89,0	Bajpai et al 2012
Carvão ativado	25–100	83,0	Bhadra et al. 2016
Biocarvão de Esterco de porco	0,1–10	12,5	Lonappan et al. 2018
Carvão ativado do pinheiro	50–400	55,0	Naghipour et al. 2018
Compósito magnético de quitosana com amina e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20-1000	469,5	Liang et al. 2019
Compósito HDL de poli (m-fenilenodiamina)	50–400	589,0	Xiong et al. 2019
MgAl/HDL-biocarvão	50–1000	168,0	Este estudo

Fonte: Autor, 2019

É observado que o compósito MgAl/HDL-biocarvão apresentou maior capacidade máxima de adsorção quando comparado com a maioria dos adsorventes de carvão ativado. Apenas os compósito de HDL poli(m-fenilenodiamina) e compósito magnético de quitosana com amina e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtiveram melhores resultados. Desta forma, o HDL suportado no biocarvão é um material promissor para a adsorção de diclofenaco, visto que apresenta eficiência na remoção e uma boa capacidade máxima de adsorção quando comparados com outros adsorventes.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com as técnicas de caracterização, pode-se comprovar que os materiais MgAl/HDL e MgAl/HDL-biocarvão foram sintetizados apresentando os cátions de magnésio e alumínio em suas lamelas, intercalado com ânion cloreto. Também foi possível analisar a estrutura dos materiais e verificou-se que possui características promissoras para a adsorção.

A análise termogravimétrica demonstrou o comportamento térmico dos diferentes adsorventes, é observado a perda de água no início da decomposição. O biocarvão apresentou grandes perdas na sua composição em temperaturas acima de 400°C. Já os materiais de HDLs apresentaram deformações de sua estrutura em temperaturas próximas a 200°C.

Pela análise de BET, foi possível verificar características propícias para a adsorção nos compostos de HDLs através da análise estrutural dos materiais. Também foi confirmado a impregnação do HDL nos poros do biocarvão devido ao aumento da área superficial e diminuição do poro. Já o EDX conseguiu verificar, qualitativamente, a presença dos cátions e ânions característicos das amostras de HDLs estudadas.

Com a análise de XRPD é apresentado o difratograma típico de compostos lamelares formado pelo os cátions de magnésio e alumínio. Também foi possível calcular o espaço basal, apresentando a distância de 7,839Å MgAl/HDL e de 7,964Å para o composto, espaço característico para compostos com ânion cloreto intercalado. O FTIR verificou que as bandas em torno de 3380cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a água presente nas lamelas, enquanto os picos de 650cm<sup>-1</sup> podem ser vibrações de alongamento da banda Al-O ou Mg-O, cátions pelos quais os HDLs são formados.

A partir do estudo de adsorção, foi evidenciado que os materiais de HDLs apresentaram eficiência na remoção de diclofenaco de sódio, obtendo remoção de 70% para o composto MgAl/HDL-biocarvão e de 82% para o MgAl/HDL para a concentração de 200ppm e um tempo de contato de 6 horas. Foi observado que o comportamento do diclofenaco de sódio é influenciado de acordo com a concentração. Os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, evidenciaram esse comportamento. Eles comprovaram que para baixas concentrações o mecanismo predominante seria a fisisorção, enquanto que, com o aumento da concentração a adsorção tende a ser mais complexas e conseqüentemente mais demoradas.

Para o estudo da isoterma de adsorção, foi visto que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou de acordo com os parâmetros estatísticos, foi possível prever que a capacidade máxima de adsorção é de 168 mg de diclofenaco de sódio a cada 1 grama do composto MgAl/HDL-biocarvão, que obteve melhor desempenho quando comparados com outros adsorventes na remoção de diclofenaco de sódio.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar o estudo de pH para cafeína, para verificar se ocorre adsorção para os adsorventes proposto alterando o pH.
- Realizar ensaios de dessorção e regeneração dos adsorventes de modo a verificar a estabilidade mecânica dos materiais.
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos para evidenciar o comportamento entre o adsorvente e o adsorbato.
- Aumentar a proporção de biocarvão e analisar se as propriedades dos HDLs são mantidas, como também verificar o melhoramento da estabilidade mecânica.
- Utilizar os adsorventes em experimentos de coluna de leito fixo para verificar o processo de adsorção contínua.

## REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, K. et al. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v. 143, p.142-150, jul. 2017.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997
- AHMAD, M., LEE, S.S., DOU, X., MOHAN, D., SUNG, J.K., YANG, J.E., OK, Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* v118, p. 536–544. 2012.
- ALLEN, H. C.; BRAUERS, T., FINLAYSON-PITTS, B. J. Illustration of Deviations in the Beer-Lambert Law in an Instrumental Analysis Laboratory: Measuring Atmospheric Pollutants by Differential Optical Absorption Spectrometry. *Journal Of Chemical Education*, v. 74, n. 12, p.1459-1463, dez. 1997.
- ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, v. 5, n. 12, p.2874-2902, 17 dez. 2012.
- ANCISKI, M. A. et al. Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. *Waste Management*, v. 78, p.630-638, 2018.
- ANTAL JR, M.J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42:1619-164
- ANTUNES, M. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p.114-121, 2012.
- AZIZIAN, S.. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid. Interf. Sci.* 276, 47-52, 2004.
- BAJPAI, M.; RAI, N.; BAJPAI, S. K. Equilibrium adsorption studies on removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sawdust-polyaniline (SD-PAn) composites. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 125, n. 2, p.1382-1390, 13 jan. 2012.
- BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, Mousumi. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 117, p.3615-3622, 2010.
- BARCELÓ, D. Pharmaceutical-residue analysis. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, v. 26, n. 6, p.454-455, 2007.
- BARCELÓ, D., Emerging pollutants in water analysis. *Trends Anal.Chem.*, 22: XIV-XVI. 2003.
- BATLOUNI, M. Anti-inflamatórios não esteroides: Efeitos cardiovasculares, cérebro-vasculares e renais. *Arquivo Brasileiro de Cardiologia*, São Paulo, v.94, n4. P. 556-563, 2010.
- BELTRAME, K.K.; CAZETTA, A. L. SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 147, p 64–71, 2018.

- BENÍCIO, L. P. F.; et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 1, p.1-13, fev. 2015.
- BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 301, p.27-34, out. 2016.
- BOUKHALFA, N. E BOUTAHALA, M. Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenaco from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*. Vol. 35, p. 20–36, 2016
- BRAGG, C. et al., Effect of meal glycemic load and caffeine consumption on prolonged monotonous driving performance. *Physiology & Behavior*, v. 181, p.110-116, nov. 2017.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 88, n. 605, p.428-438, 1 jul. 1913.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) Formulário nacional da farmacopeia brasileira, parte II, Terceiro Fascículo, 4.ed. 263p. Brasília, 2002.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) Formulário nacional da farmacopeia brasileira, 5.ed. V. 2,. 853p. Brasília, 2010.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Oxford, v.38, p. 68-94, 2012.
- BRUM, S. S. et al., Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, Lavras, v. 31, n. 5, p.1048-1052, jul. 2008.
- BUERGE, I. J., POIGER, T., MÜLLER, M. D., BUSER, H.R. Caffeine, and anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 4, p. 691–700, 2003.
- CARDOSO, L. P. Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas. Tese (Doutorado em Química). 162p Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2006a.
- CARDOSO, L. P. et al. Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, v. 54, n. 16, p.5968-5975, ago. 2006b.
- CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p. 1–17, 2018.
- CASTRO, A. J. R. (Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.. *Catalysis Today*, v. 11, n. 2, p.173-301, dez. 1991.



- ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. Weinheim: Wiley-vch Verlag & Co. Kгаа, 2012.
- CHAKRABORTY, S. et al. Synthesis of Cu-Al LDH nanofluid and its application in spray cooling heat transfer of a hot steel plate. Powder Technology, v. 335, p.285-300, 2018.
- CHARRADI, Khaled et al. Characterization of Hemoglobin Immobilized in MgAl-Layered Double Hydroxides by the Coprecipitation Method. Langmuir, v. 26, n. 12, p.9997-10004, 15 jun. 2010.
- CHELLAPPAN, S. et al. Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. Chinese Journal Of Chemical Engineering, v. 26, n. 12, p.2654-2663, dez. 2018.
- CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. Bioresource Technology. V. 102, p. 8877–8884, 2011.
- CHEN, Yufeng et al. Excellent green emission of Tb<sup>3+</sup> incorporated in MgAl–NO<sub>3</sub> layered double hydroxides system. Journal Of Luminescence, v. 181, p.71-77, jan. 2017
- CONCEIÇÃO, L. da; PERGHER, S. B. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. Química Nova. v. 30, n. 5, p.1077-1081, 2007.
- CONTEROSITO, E. et al. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. Inorganica Chimica Acta, v. 470, p.36-50, jan. 2018.
- COPOLOVICI, L.; TIMIS L.; TASCHINA, M.; COPOLOVICI, D., CIOCA, G.; BUNGAU, S. Diclofenac Influence on Photosynthetic Parameters and Volatile Organic Compounds Emission from Phaseolus vulgaris L. Plants. Revista de .Chimie.(Bucharest) ed. 68, No. 9, 2017.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, S. E.; AYARZA, J. A. C. Biomassa para Energia: Biomassa no Brasil e no Mundo. Campinas: Editora Unicamp, p. 733, 2008.
- CREPALDI, E. L. e VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química Nova, Vol. no. 3, 1998.
- CREPALDI, I.C.; MURADIAN, L.B.A.; RIOS, M.D.G.; PENTEADO, M.V.C. SALATINO, A. Composição nutricional do fruto licuri (Syagrus coronata (Martius) Beccari ) Revta brasil, Bot., São Paulo, v.24, n.2, p. 155-159, 2001.
- CUNHA, V. R. R., FERREIRA, A. M. C., CONSTANTINO, V. R. L. C. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. Química. Nova, Vol. 33, no. 1, 159-171, 2010.
- DEBLONDE. T.; LEGUILLE, C.C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health. v.214 p.442– 448, 2011.

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, v. 36: p.103–121, 2007.

DJEBBI, M. A. et al. Preparation and optimization of a drug delivery system based on berberine chloride-immobilized MgAl hydrotalcite. *International Journal Of Pharmaceutics*, v. 506, n. 1-2, p.438-448, jun. 2016.

DOTTO, G. L. et al. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p.13-21, mar. 2013.

DRUMOND, M. A. Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc Embrapa Semiárido. 16p. 2007. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/152644/licuri-syagrus-coronata-mart-becc>>. Acesso em 20 de junho de 2018.

ELHALIL, A. et al. Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 10, p.63-72, dez. 2018.

ELMOTASEM, H.; FARAG, H. K.; SALAMA, A. A. A. In vitro and in vivo evaluation of an oral sustained release hepatoprotective caffeine loaded w/o Pickering emulsion formula – Containing wheat germ oil and stabilized by magnesium oxide nanoparticles. *International Journal Of Pharmaceutics*, v. 547, n. 1-2, p.83-96, ago. 2018.

ELMOUBARKI, R. et al. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. *Journal Of Materials Research And Technology*, v. 6, n. 3, p.271-283, 2017.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.

EVANS, D.G. E DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun.* p.485–496, 2006.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FEITKNECHT, W. *Helv. Chim. Acta* 25, 131,555, 1942.

FENG, Z. et al. Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 346, p.557-566, ago. 2018.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, v. 76, p. 122-159, 2006.

FONTS, I. A., AZUARA, M., GEA, G., MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, p 184–191, 2009.

- FRANCO, M. A. E. de et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal Of Cleaner Production*, v. 181, p.145-154, abr. 2018.
- FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. *Z. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 385, 1906.
- GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T.; LIU, H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *Plos One*. 9 (12), 2014.
- GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Colloid And Interface Science Communications*, v. 22, p.25-28, jan. 2018.
- GONÇALVES, E. S. et al. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p.158-164, 2009.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, p. 401-411, 2007
- HARTMANN, J.; BARTELS, P.; MAU, U.; WITTER M.; TUMPLING, W.V.; HOFMANN, J.; NIETZSCHMANN, E. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* v. 70 p. 453–461, 2008.
- HE, R. et al. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Science of the Total Environment* 612, 1177–1186, 2018.
- HEATH, E. et al. Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples. *Talanta*, v. 81, p.1189–1196, 2010.
- HERALDY, e et al. X-ray Diffraction Analysis on Post Treatment of Ca-Mg-Al-Layered Double Hydroxide Slurry. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 176, n. 1, p.012020-012026, fev. 2017.
- HO Y. S., WASE D. A. J. e FORSTER C. F. The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Trans. I. Chem. E. Part B: Proc. Safety Environ. Prot.* 17. 1994.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.
- HO, Y.s; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999.
- HONG, X. et al. Enhanced phosphate removal under an electric field via multiple mechanisms on MgAl-LDHs/AC composite electrode. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, Accepted Manuscript. jan. 2019.

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, New York, v. 92, n. 1, p. 223-228, Jan. 2011.

HU, B.; WANG, K.; YU, S-H; ANIETTI, M.; TITIRICI, M-M; *Engineering Carbon MAterials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass*; *Adv Mater*, vol. 22, pag. 813-828, 2010.

IHA, O. K. et al. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. *Industrial Crops And Products*, v. 62, p.318-322, dez. 2014.

INTERNATIONAL Agency for Research on Cancer. Coffee, Tea, Mate, Methylxanthines, and Methylglyoxal; World Health Organization (WHO): Lyon, France, Vol. 51, 513p, 1991.

ISAHAK, W.N.R.W. et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, New York, v.16, n.8, p.5910-5923, 2012.

JIANG, T.Y.; JIANG, J.; XU, R.K.; LI, Z. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*. V.89 p. 249–256, 2012.

KALYANI, P.; ANITHA, A.; DARCHEN, A. Activated carbon from grass – A green alternative catalyst support for water electrolysis. *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 25, p.10364-10372, 2013.

KIM, Pyoungchung et al. Surface Functionality and Carbon Structures in Lignocellulosic-Derived Biochars Produced by Fast Pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 10, p.4693-4703, 20 out. 2011.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.

KOŃCZAK, M.; OLESZCZUK, P.; RÓŚYŹO, K. Application of different carrying gases and ratio between sewage sludge and willow for engineered (smart) biochar production. *Journal Of Co2 Utilization*, v. 29, p.20-28, jan. 2019.

KUMMER C.L, COELHO T.C.R.B. - Antiinflamatórios Não Esteróides Inibidores da Ciclooxygenase-2 (COX-2): Aspectos Atuais, *Rev Bras Anestesiol* v.52, n4: p. 498 – 512, 2002.

LA FARRÉ, M., PÉREZ, S., KANTIANI, L., BARCELO, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trac Trends In Analytical Chemistry* v.27, n.11, p.991-1007.dez 2008.

LAFI, R.; et al. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology* 27, 232–237, 2016.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

- LAL, M.; HOWE, A. T.; Studies of Zinc-Chromium Hydroxy Salts. II. Composite Anion Conductors of Pressed Disks of  $[Zn,Cr(OH)_6X.nH_2O]$ , Where X =F-, Cl-, Br-, I-, NO<sub>3</sub>-, and  $\frac{1}{2}$  CO<sub>3</sub>-2.J. Solid State Chem v. 39, 377. 1981.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LASALLES, K. T. S. et al. Characterization of Syagrus coronata (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. Industrial Crops And Products. v. 32, n. 3, p.518-521, nov. 2010.
- LI, C. et al. Efficient and rapid adsorption of iodide ion from aqueous solution by porous silica spheres loaded with calcined Mg-Al layered double hydroxide. Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers, v. 85, p.193-200, abr. 2018.
- LI, L. et al. Characterization of interactions between organic molecules and Co-Al-LDH using photo-physical techniques. Royal Society of Chemistry (RSC) Adv., v. 4, n. 35, p.18086-18093, 2014.
- LI, R. et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. Science Of The Total Environment, v. 559, p.121-129, jul. 2016.
- LIANG, Xue Xue et al. Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan. Chemosphere, v. 217, p.270-278, fev. 2019.
- LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 22, n. 6, p.1043-1054, dez. 2017
- LIU, G., ZHENG, M., JIANG, X., JIN, R., ZHAO, Y., ZHAN, J. Insights into the emission reductions of multiple unintentional persistent organic pollutants from industrial activities. Chemosphere 144, 420–424, 2016.
- LIU, L. et al. Experimental and theoretical study on the structure of acid orange 7-pillared layered double hydroxide. Materials Chemistry And Physics, v. 106, n. 2-3, p.422-427, dez. 2007.
- LLINÀS, A. et al. Diclofenac Solubility: Independent Determination of the Intrinsic Solubility of Three Crystal Forms. Journal Of Medicinal Chemistry, v. 50, n. 5, p.979-983, mar. 2007. American Chemical Society (ACS).
- LONAPPAN, L. et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. Bioresource Technology, v. 249, p.386-394, fev. 2018.
- LU, L. et al. Synthesis of novel hierarchically porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, v. 46, p.315-323, fev. 2017.
- MAIA, C. M. B. F. Produção de Biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. Aracaju, 2011.

- MAIA, G. S. et al. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Powder Technology*, v. 345, p.140-150, mar. 2019.
- MÄNTELE, Werner; DENIZ, Erhan. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 173, p.965-968, fev. 2017.
- MARTÍN, J. et al. Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micels. *Environmental Research*, v. 164, p.488-494, jul. 2018.
- MARTINEZ, J. M. M.; Adsorción física de gases y vapores por carbonos, Universidade de Alicante: Alicante, 1990.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. Ed. McGraw Hill, 5<sup>a</sup> ed., 1993
- MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, v. 168, p.11-20, fev. 2019.
- MEILI, L. et al. Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: a novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. *Water Science And Technology*, v. 75, n. 1, p.106-114, 21 out. 2016.
- MENEZES, J. et al. Layered double hydroxides (LDHs) as carrier of antimony aimed for improving leishmaniasis chemotherapy. *Applied Clay Science*, v. 91-92, p.127-134, 2014.
- MILONJIC, S. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal Of The Serbian Chemical Society*, [s.l.], v. 72, n. 12, p.1363-1367, 2007.
- MIRANDA, P. R. B. Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: Mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada. 2010, 86f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.
- MITTAL, H.; MAITY, A.; RAY, S. S. Synthesis of co-polymer-grafted gum karaya and silica hybrid organic–inorganic hydrogel nanocomposite for the highly effective removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p.166-179, nov. 2015
- MOATY, S. A. A. et al. Remediation of waste water by Co–Fe layered double hydroxide and its catalytic activity. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, v. 71, p.441-453, 2017.
- MOHAN, D., PITTMAN JR., C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *J. Hazard. Mater.* 142 (1–2), 1–53, 2007.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR., C.U.; STEELE, P. H.; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p.848-889, 2006.
- MOHANTY, Pravakar et al. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, v. 104, p.485-493, nov. 2013.

MORAES, S. B.; BOTAN, R., LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p.18-21, 2014.

MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M.; JAGADEESHBABU, P. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxide catalysts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, ago. 2018.

NAGHIPOUR, D. et al. Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. *Data In Brief*, v. 18, p.1082-1087, jun. 2018.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Fluorescência de raios X por reflexão total: fundamento e aplicações. Piracicaba: CENA/USP, p.93, 1997.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NERASTI, A V et al., Aplicação de biocarvão de diferentes fontes de biomassa em solo de área de mineração: avaliação da retenção de metais pesados. VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica, Campinas, 2013.

NIE, Y.; LI, N.; HU, C. Enhanced inhibition of bromate formation in catalytic ozonation of organic pollutants over Fe–Al LDH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Separation And Purification Technology*, v. 151, p.256-261, 2015.

NOBLICK, L. R. Palmeiras das caatingas da Bahia e suas potencialidades econômicas. In: SIMPÓSIO SOBRE CAATINGA E SUA EXPLORAÇÃO RACIONAL, 1984, Feira de Santana, BA. Anais... Brasília, DF: EMBRAPA-DDT; Feira de Santana: Universidade Estadual de Feira de Santana. p. 99-116, 1986.

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 155, n. 3, p.507-512, jul. 2008.

PALANICHAMY, K.; ARIHARAPUTHIRAN, A. Areca leaves as a source of carbon: Preliminary investigation as catalyst support for electrolytic hydrogen evolution in acidic medium. *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 5, p.2263-2270, 2013.

PALLARÉS, J.; CENCERRADO, A.G.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*. v. 115, p.64–73, 2018.

PARK, J.H.; OK, Y.S.; KIM, S.H.; CHO, J.S.; HEO, J.S.; DELAUNE, R.D.; SEO, D.C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere* v. 142 p.77–83, 2016.

PATIÑO, Y. et al. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemosphere*, v. 136, p.174-180, 2015.

- PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, v. 26, n. 6, p.494-514, 2007.
- PÉREZ-ESTRADA, L.a. et al. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today*, v. 101, n. 3-4, p.219-226, abr. 2005.
- PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. *Adsorption Processes For Water Treatment And Purification*, p.19-51, 2017.
- PILLIÈRE F., 2002, Perturbateurs endocriniens et effets toxiques. *Documents pour le Médecin du Travail*, 92: 377-381.
- PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal Of Environmental Management*, v. 202, p.178-187, nov. 2017.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal Phys. Chem.*, vol. 63, p. 1024, 1959.
- REICHLE, W. T.; *Solid State Ionics* 22, 135, 1986.
- REIS FILHO, R.W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.
- REIS, M.J. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença do polímero orgânico ou com macromoléculas intercaladas. Tese (Doutorado em Química). 111p Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2009.
- RIVES, V. E ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*. v. 181. p. 61–120, 1999.
- RIZZO, L. et al., Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research*, v. 43, n. 4, p.979-988, mar. 2009.
- ROCHA, J; PEREZ, J; CORTEZ, L. Aspectos teóricos e práticos da pirólise da biomassa. Núcleo interdisciplinar de planejamento energético, Universidade Estadual de Campinas NIPE-UNICAMP, 2004.
- ROY, A. DE; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry; Occelli, M. L. e Robson, H. E.; *Synthesis of Microporous Materials*, 1.ed., New York, Van Nostrand Reinhold, v. 2, cap.7, p. 108-169, 1992.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L.M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). *Chemical Engineering Journal*, v. 215-216, p.122-127, 2013.



SALIDO, E. M. et al., Phototransduction early steps model based on Beer-Lambert optical law. *Vision Research*, v. 131, p.75-81, fev. 2017

SANTOS, K. J. L. Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcate*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 98p, Universidade Federal de Alagoas, Maceió/AL, 2017a.

SANTOS, L. M.M. et al., Fatty acid-rich volatile oil from *Syagrus coronata* seeds has larvicidal and oviposition-deterrent activities against *Aedes aegypti*. *Physiological And Molecular Plant Pathology*, v. 100, p.35-40, 2017b.

SANTOS, R. C. et al., Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. *Cerne*, Lavras, v. 18, n. 1, p.143-151, 2011.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

SHAABAN, A. et al., Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups. *Procedia Engineering*, Elsevier BV. v. 68, p.365-371, 2013.

SHEN, Y.; FU, Y. KOH-activated rice husk char via CO<sub>2</sub> pyrolysis for phenol adsorption. *Materials Today Energy*, v. 9, p.397-405, set. 2018.

SHEN, Y.S., WANG, S.L., TZOU, Y.M., YAN, Y.Y., KUAN, W.H. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars—the effect of surface functionality. *Bioresour. Technol.* 104, 165–172. 2012.

SILVA, C.G.A. e COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, Vol. 34, No. 4, 665-676, 2011.

SILVA, E. L. et al., Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 27, p.14760-14767, 2014a.

SILVA, V. et al., Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 1, p.272-277, fev. 2014b.

SING, K.S.W.; et al., Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57:603-619, 1985.

SIPS R., On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16, 490–495, 1948.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª Edição norte-americana, p.678. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SUGUIHIRO, T.M.; OLIVEIRA, P.R.; REZENDE, E.I.P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L.H.; BERGAMINI, M. F. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. *Bioresource Technology*. v. 143 p.40–45, 2013.

TAKEHIRA, K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts –Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application–. *Applied Clay Science*, v. 136, p.112-141, fev. 2017.

TAN, X. F.; LIU, Y.G.; GU, Y.L.; LIU, S. B.; ZENG, G.M.; XIAOXI CAI, HU, X.J.; WANG, H.; LIU, S.M.; JIANG, L.H. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. *Journal of Environmental Management*, v. xxx, p.1-9, 2016.

TAVANO, L.; MAZZOTTA, E.; MUZZALUPO, R. Innovative topical formulations from diclofenac sodium used as surfadrug: The birth of Diclosomes. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, v. 164, p.177-184, abr. 2018.

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

TERNS T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* v. 32: p. 3245–3260, 1998.

TIWARI, D.; LALHRIATPUIA, C.; LEE, S. Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial And Engineering Chemistry*, v. 30, p.167-173, out. 2015.

TRAKAL, L. et al. AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions. *Science Of The Total Environment*, v. 625, p.71-78, jun. 2018.

TRUGILHO P. F. Energia da Biomassa Florestal. Palestra proferida no Congresso Florestal Paranaense, Paraná, em 13 de setembro de 2012.

VAIANO, V.; MATARANGOLO, Mariantonietta; SACCO, O. UV-LEDs floating-bed photoreactor for the removal of caffeine and paracetamol using ZnO supported on polystyrene pellets. *Chemical Engineering Journal*, v. 350, p.703-713, out. 2018.

WANG S., GAO, B. ZIMMERMAN A. R., LI, Y. MA L., HARRIS W. G., MIGLIACCIO K. W. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresour. Technol.* 175, 391–395, 2015.

WANG, S.; GAO, B.; LI, Y.; ZIMMERMAN; A.R.; CAO, X. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *The Royal Society of Chemistry Advances*. v. 6, p. 17792–17799, 2016.

WANG, W. E WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. *Chemosphere* 193, 567-573, 2018.

WANG, X. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge. *Chemosphere*, v. 216, p.698-706, fev. 2019.

WERNER, S. et al., Cationically Charged MnIIAlIII LDH Nanosheets by Chemical Exfoliation and Their Use As Building Blocks in Graphene Oxide-Based Materials. *Langmuir*, v. 29, n. 29, p.9199-9207, 2013.

XIONG, T. et al. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite. *Chemical Engineering Journal*, v. 366, p.83-91, jun. 2019.

XU, M.; MCKAY, G. Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. *Adsorption Processes For Water Treatment And Purification*, p.109-138, 2017.

XU, M; MCKAY, G. Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. *Adsorption Processes For Water Treatment And Purification*, p.109-138, 2017.

YANG, H. et al., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12-13, p.1781-1788, ago. 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v.86, p.1781- 1788, 2007.

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. USA – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

ZHANG N, LIU G, LIU H, et al. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 192: 411–418, 2011.

ZHANG, M. et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, v. 92, n. 8, p.1042-1047, ago. 2013.

ZHANG, M.; GAO, B.; FANG, J. CREAMER, A.E.; ULLMAN, J.L. *RSC Adv.*, v. 4, p. 28171–28175. 2014.

ZHAO, L. et al. Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. *Science Of The Total Environment*, v. 627, p.1253-1263, jun. 2018.

ZHU, S. et al. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere*, v. 179, p.20-28, jul. 2017.

ZIMMERMANN, Ademir et al. Nanocompósitos poliméricos de polietileno de alta densidade contendo hidróxidos duplos lamelares intercalados com anions derivados de corantes azo. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, [s.l.], v. 24, n. 3, p.332-343, 2014.

## APÊNDICE

Dados referente a Figura 12 para varredura da cafeína

Comprimento de onda (nm)	2 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm
	Absorbância				
200	0,023	0,031	0,031	0,039	0,031
205	0,030	0,030	0,056	0,022	0,047
210	0,030	0,030	0,038	0,038	0,055
215	0,030	0,014	0,055	0,030	0,055
220	0,043	0,051	0,075	0,059	0,075
225	0,021	0,021	0,068	0,060	0,094
230	0,041	0,034	0,087	0,071	0,079
235	0,039	0,046	0,075	0,068	0,115
240	0,043	0,036	0,085	0,085	0,116
245	0,037	0,049	0,093	0,113	0,142
246	0,035	0,052	0,099	0,119	0,153
247	0,047	0,057	0,112	0,142	0,182
248	0,081	0,098	0,158	0,205	0,276
249	0,098	0,125	0,210	0,284	0,376
250	0,100	0,142	0,234	0,344	0,482
251	0,087	0,130	0,236	0,373	0,546
252	0,095	0,143	0,252	0,409	0,606
253	0,091	0,144	0,260	0,432	0,652
254	0,084	0,142	0,265	0,449	0,689
255	0,074	0,135	0,266	0,463	0,721
256	0,079	0,145	0,278	0,491	0,764
257	0,078	0,147	0,289	0,516	0,807
258	0,079	0,153	0,302	0,544	0,852
259	0,080	0,160	0,317	0,576	0,904
260	0,081	0,165	0,332	0,606	0,952
261	0,085	0,174	0,349	0,638	1,001
262	0,088	0,183	0,367	0,671	1,056
263	0,091	0,191	0,385	0,705	1,110
264	0,094	0,198	0,401	0,737	1,161
265	0,098	0,206	0,418	0,767	1,208
266	0,101	0,214	0,434	0,797	1,256
267	0,104	0,221	0,450	0,825	1,300
268	0,105	0,225	0,461	0,850	1,338
269	0,108	0,232	0,473	0,870	1,369
270	0,110	0,236	0,483	0,887	1,398
271	0,111	0,240	0,490	0,900	1,419
272	0,111	0,240	0,493	0,907	1,431
273	0,111	0,241	0,493	0,908	1,431
274	0,111	0,240	0,491	0,904	1,425
275	0,110	0,237	0,485	0,893	1,406
276	0,107	0,232	0,475	0,874	1,378
277	0,105	0,226	0,462	0,850	1,340
278	0,101	0,217	0,445	0,818	1,292
279	0,098	0,210	0,430	0,789	1,244
280	0,093	0,200	0,409	0,75	1,182
281	0,088	0,189	0,385	0,706	1,115
282	0,083	0,177	0,359	0,657	1,037

<b>283</b>	0,077	0,164	0,332	0,607	0,956
<b>284</b>	0,072	0,151	0,306	0,562	0,884
<b>285</b>	0,066	0,138	0,278	0,508	0,796
<b>286</b>	0,060	0,123	0,247	0,451	0,710
<b>287</b>	0,052	0,109	0,218	0,397	0,623
<b>288</b>	0,046	0,094	0,188	0,343	0,536
<b>289</b>	0,042	0,083	0,163	0,297	0,465
<b>290</b>	0,037	0,069	0,136	0,248	0,388
<b>291</b>	0,032	0,057	0,112	0,203	0,318
<b>292</b>	0,028	0,047	0,090	0,164	0,256
<b>293</b>	0,023	0,038	0,071	0,129	0,203
<b>294</b>	0,018	0,030	0,053	0,100	0,158
<b>295</b>	0,017	0,025	0,043	0,079	0,125
<b>296</b>	0,014	0,019	0,032	0,06	0,095
<b>297</b>	0,011	0,015	0,022	0,044	0,070
<b>298</b>	0,010	0,011	0,015	0,031	0,051
<b>299</b>	0,009	0,008	0,010	0,022	0,036
<b>300</b>	0,009	0,007	0,007	0,017	0,027
<b>305</b>	0,007	0,003	0,000	0,002	0,004
<b>310</b>	0,015	0,011	0,003	0,005	0,005
<b>315</b>	0,014	0,010	0,001	0,002	0,005
<b>320</b>	0,015	0,010	0,001	0,004	0,005

Dados referente a Figura 13 para varredura do diclofenaco de sódio

Comprimento de onda (nm)	2 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm
	Absorbância				
200	0,008	0,007	0,033	0,042	0,060
205	0,017	-0,001	0,025	0,052	0,052
210	-0,001	-0,009	0,041	0,059	0,078
215	0,016	0,007	0,032	0,068	0,078
220	-0,001	0,014	0,056	0,073	0,083
225	0,043	0,014	0,062	0,088	0,107
230	0,032	0,029	0,061	0,105	0,114
235	0,038	0,027	0,082	0,108	0,117
240	0,036	0,032	0,077	0,109	0,144
245	0,031	0,041	0,094	0,155	0,172
246	0,031	0,033	0,097	0,156	0,180
247	0,038	0,062	0,122	0,185	0,224
248	0,071	0,083	0,143	0,232	0,296
249	0,088	0,117	0,185	0,302	0,387
250	0,085	0,135	0,201	0,360	0,475
251	0,070	0,126	0,204	0,378	0,516
252	0,077	0,136	0,216	0,407	0,557
253	0,070	0,133	0,218	0,419	0,579
254	0,063	0,128	0,215	0,425	0,593
255	0,050	0,117	0,210	0,424	0,603
256	0,055	0,125	0,219	0,442	0,625
257	0,051	0,124	0,222	0,452	0,644
258	0,049	0,125	0,228	0,465	0,664
259	0,048	0,126	0,233	0,480	0,687
260	0,046	0,126	0,239	0,494	0,708
261	0,049	0,131	0,248	0,510	0,733
262	0,050	0,135	0,255	0,526	0,758
263	0,050	0,137	0,262	0,543	0,783
264	0,050	0,139	0,267	0,556	0,804
265	0,052	0,144	0,276	0,573	0,828
266	0,054	0,148	0,284	0,589	0,850
267	0,054	0,150	0,291	0,604	0,872
268	0,055	0,151	0,296	0,616	0,891
269	0,057	0,155	0,302	0,627	0,909
270	0,058	0,159	0,308	0,639	0,926
271	0,058	0,161	0,313	0,649	0,941
272	0,059	0,163	0,317	0,657	0,951
273	0,059	0,164	0,319	0,662	0,960
274	0,060	0,166	0,321	0,667	0,967
275	0,059	0,166	0,323	0,669	0,971
276	0,060	0,166	0,323	0,670	0,972
277	0,060	0,166	0,322	0,668	0,969
278	0,059	0,164	0,319	0,663	0,962
279	0,058	0,164	0,317	0,660	0,956
280	0,057	0,162	0,314	0,651	0,946
281	0,057	0,160	0,309	0,642	0,931
282	0,055	0,156	0,304	0,631	0,915
283	0,054	0,153	0,297	0,618	0,896

284	0,053	0,151	0,291	0,606	0,877
285	0,051	0,147	0,285	0,59	0,856
286	0,050	0,143	0,277	0,575	0,832
287	0,048	0,139	0,267	0,556	0,805
288	0,047	0,133	0,258	0,536	0,776
289	0,045	0,130	0,249	0,519	0,750
290	0,042	0,124	0,238	0,496	0,718
291	0,040	0,119	0,228	0,473	0,684
292	0,038	0,113	0,216	0,450	0,649
293	0,035	0,107	0,205	0,426	0,614
294	0,033	0,101	0,192	0,402	0,578
295	0,031	0,096	0,184	0,383	0,548
296	0,029	0,090	0,172	0,357	0,513
297	0,025	0,084	0,159	0,334	0,478
298	0,023	0,078	0,148	0,311	0,443
299	0,020	0,072	0,137	0,288	0,411
300	0,019	0,067	0,128	0,269	0,382
301	0,016	0,062	0,118	0,248	0,351
302	0,014	0,057	0,108	0,228	0,321
303	0,012	0,053	0,098	0,208	0,293
304	0,010	0,047	0,089	0,189	0,264
305	0,008	0,042	0,081	0,173	0,241
306	0,007	0,040	0,074	0,159	0,220
307	0,013	0,050	0,079	0,156	0,208
308	0,010	0,046	0,072	0,142	0,186
309	0,009	0,043	0,064	0,129	0,168
310	0,008	0,040	0,060	0,119	0,153
311	0,007	0,036	0,053	0,107	0,135
312	0,005	0,034	0,049	0,097	0,123
313	0,005	0,031	0,045	0,088	0,109
314	0,004	0,030	0,041	0,080	0,099
315	0,003	0,029	0,038	0,076	0,090
316	0,003	0,027	0,031	0,069	0,080
317	0,001	0,025	0,028	0,063	0,072
318	0,001	0,024	0,027	0,058	0,065
319	0,001	0,023	0,025	0,053	0,059
320	0,000	0,021	0,022	0,050	0,054
321	0,000	0,019	0,021	0,045	0,048
322	0,000	0,018	0,020	0,043	0,045
323	0,000	0,017	0,020	0,041	0,041
324	0,000	0,018	0,019	0,039	0,039
325	0,000	0,017	0,017	0,037	0,036
330	0,000	0,017	0,024	0,033	0,029
335	0,000	0,014	0,014	0,029	0,024
340	0,000	0,015	0,015	0,029	0,017
345	0,000	0,012	0,012	0,023	0,015
350	0,000	0,011	0,010	0,021	0,015