

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**SÍNTESE DO COMPÓSITO MgAl/HDL-BIOCARVÃO ATIVADO DE OURICURI  
NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO**

Maceió – AL

2019

ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ

**SÍNTESE DO COMPÓSITO MgAl/HDL-BIOCARVÃO ATIVADO DE OURICURI  
NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso de Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Lucas Meili

Co-Orientador: Grazielle Emanuella de Souza dos Santos

Maceió – AL

2019



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)  
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,  
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



**ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB**

1. Data da apresentação do TCC:	05 DE FEVEREIRO DE 2019		
2. Aluno / matrícula:	Kass Maychel Gomes Leite de Sa / 13113921		
3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:	LUCAS MEILI / CTEC GRAZIELLE EMANUELLA DE SOUZA DOS SANTOS		
4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):			
	LUCAS MEILI	(Presidente)	Nota: 9,5
	GRAZIELLE EMANUELLA S. SANTOS	(1º avaliador)	Nota: 9,5
	FABIANE CAXICO DE ABREU GALDINO	(2º avaliador)	Nota: 9,5
	ALESSANDRA HONZO IDE	(3º avaliador)	Nota: 9,5
5. Título do Trabalho:	SÍNTESE DO COMPOSTO Mg ALADOL - BIOCAPTAO ATIVADO DE OXIGENIO NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO.		
6. Local:	SALA DE AULA DO PGEQ / CTEC		
7. Apresentação: Horário início:	14:00	Horário final:	14:30
Arguição: Horário início:	14:30	Horário final:	15:10
8. Nota final:	9,5		
9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.			

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 30 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 40 minutos, tendo como resultado:

**APROVADO**

**APROVADO COM RESTRIÇÕES** – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

**NÃO APROVADO.**

ÍCARO MYCHEL GOMES LEITE DE SÁ

**SÍNTESE DO COMPÓSITO MgAl/HDL-BIOCARVÃO ATIVADO DE OURICURI  
NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Aprovado em: \_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Professor Dr. Lucas Meili

---

Engenheira Química Grazielle Emanuella de Souza dos Santos

---

Professora Dr. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

---

Dr Alessandra Honjo Ide

Maceió – AL

2019

Dedico aos meus pais, meus maiores alicerces:

Vânia Maria Gomes Leite de Sá

Clécio Barbosa Leite de Sá

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, por sempre ter me abençoado de todas as formas possíveis.

Aos meus pais, Vânia e Clécio, por nunca medirem esforços e sempre moverem o céu e o mundo para que eu e meus irmãos sempre tenhamos tudo do bom e do melhor, por sempre estarem presentes nas nossas vidas e serem nossos maiores incentivadores e fonte de inspiração para tudo, amo meus pais mais do que tudo.

Aos meus irmãos, Ianne Caroliny e Lucas Matheus pela amizade, parceria, alegrias e a todos os momentos incríveis que são todas as vezes em que estamos juntos. Meus dias são muito mais felizes quando estou com vocês dois.

Aos meus tios, Marluce, Mazinho, Lucinéa, Carlos, Walterllan, Vanússia, Valniédja, Wildmark, Wilmar e vovó Dionice, por sempre estarem presentes, como também, aos meus tios Cleto, Clávio, Lúcia e vovô Jerônimo, pois mesmo não estando fisicamente, sempre estarão em meu coração.

Aos meus primos Lenilson e Lilian, os quais eu tenho profunda admiração e respeito por sempre cuidarem tão bem de mim. E também aos meus primos Gabriela, Eduardo, Gilmar, André, Tiago, Levi e Nicolas.

Dedico também aos meus amigos de infância, Silas, Scarlat, Ranna, Stéfani, Nicole, Seninha, Kelvin G, Kelvin XGG, Maycon, Wesley, Kaléu e a todos os outros os quais eu sempre tive apego.

Aos meus amigos da RUA, pelas parcerias e diversos momentos de descontração, conversas e jogos.

Aos meus colegas de curso, em especial a Stella, por sempre ter me ajudado, incentivado e aconselhado em vários momentos, como também ao Ivis, pelas diversas conversas e momentos de descontração.

A Thamires, por ter sido minha companheira e amiga em diversos momentos, além de sempre estar ao meu lado.

Ao meu professor orientador e grande amigo Lucas Meili, por tão bem ter me recepcionado, me apoiado e incentivado em boa parte da minha vida acadêmica.

A minha amiga e orientadora, a professora Daniela Santos Anunciação, pelos inúmeros momentos incríveis de conversa e conselhos que me ajudaram e incentivaram em vários momentos da minha vida acadêmica e pessoal.

Às minhas amigas Alina, Lilyana, Carol, Taise e Rebeca, por se fazerem presentes e apoiarem sempre as minhas decisões.

As minhas amigas Janaina, Janaise e Anny, pela amizade e parceria.

A família LaPro, Lassop e todos os envolvidos, pelos inúmeros momentos de alegria, destacando Larissa, Daniely, Leonardo, Anamália, Geórgia, Rafaela, Daniel, Felipe, Camila, Natália e Thaumery, pela parceria nos momentos finais da minha vida acadêmica como graduando.

Aos meus grandes amigos, os quais levarei pelo resto da minha vida, Kleber Jean e Grazielle Emanuella. Sempre me ajudaram e me ensinaram muito do que aprendi na minha vinda a Maceió, não consigo expressar em palavras o meu agradecimento a vocês dois por tudo o que fizeram por mim.

## RESUMO

Os chamados poluentes emergentes (PEs), são substâncias potencialmente tóxicas cujos efeitos ou presença no ambiente são ainda pouco conhecidos bem como seus impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade adsortiva do biocarvão, do biocarvão ativado e do compósito de MgAl/HDL-Biocarvão ativado utilizando o endocarpo do ouricuri como matéria prima para estudos de adsorção do poluente emergente diclofenaco de sódio. Através dos estudos de adsorção foi observada uma melhora na remoção de diclofenaco de sódio ao ativar o biocarvão quando comparado com o biocarvão não ativado, visto que com o biocarvão não ocorreu adsorção do diclofenaco, enquanto no biocarvão ativado obteve-se uma remoção máxima de 19%. O compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado foi o que obteve maior remoção, em torno de 80%. Foi realizado um estudo cinético e ajustado para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, como também curvas isotérmicas com as temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Palavras-chaves: Hidroxidos duplo lamelar, biocarvão, ativação, diclofenaco de sódio.

## ABSTRACT

The called emerging pollutants (PEs), which are potentially toxic substances whose effects or presence in the environment are still little known as well as their actual and potential impacts on human and environmental health. The present work had the objective of evaluating the adsorption capacity of activated biochar and synthesized MgAl /LDH-Biochar composite using ouricuri endocarp as raw material for adsorption studies of the emerging pollutant sodium diclofenac. The adsorption studies showed an improvement in the removal of sodium diclofenac by activating the bio-carbon when compared to the non-activated bio-carbon, since with the bio-coal there was no adsorption of diclofenac, whereas in the activated bio-carbon a maximum removal of 19 %. The MgAl /LDH-activated biochar composite showed the highest removal, around 80%. A kinetic study was performed and adjusted for pseudo-first order and pseudo-second order models, as well as isothermal curves with temperatures of 30, 40, 50 and 60 ° C using the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models.

Keywords: Double lamellar hydroxides, biochar, activation, diclofenac sodium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Syagrus coronata</i> .....	12
Figura 2 - Corte longitudinal do fruto de ouricuri .....	13
Figura 3 - Estrutura do HDL.....	14
Figura 4 – Tipos de Isotermas de adsorção .....	17
Figura 5 – Estrutura do Diclofenaco de sódio .....	19
Figura 6 - Esquema do Processo de Pirólise .....	21
Figura 7 – Aparato Experimental .....	23
Figura 8 – Preparo do compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado.....	24
Figura 9 - Espectro das soluções de diclofenaco de sódio .....	26
Figura 10- Curva de calibração do diclofenaco de sódio .....	27
Figura 11 – Cinética do biocarvão ativado e do compósito.....	28
Figura 12 – Isotermas de adsorção? .....	29

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos observados na literatura .....	25
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco de sódio no biocarvão ativado de ouricuri .....	28
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para o MgAl/HDL-Biocarvão ativado de ouricuri.....	30

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1 <i>Syagrus coronata</i> (Ouricuri) .....	12
2.2 Biocarvão.....	13
2.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) .....	14
2.4 Adsorção.....	15
2.4.1 Cinética de Adsorção .....	15
2.4.2 Isotermas de Adsorção .....	16
2.5 Diclofenaco de Sódio.....	18
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	20
3.1 Geral .....	20
3.2 Específicos .....	20
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	21
4.1 Curva analítica do diclofenaco de sódio .....	21
4.2 Síntese do biocarvão de ouricuri .....	21
4.3 Ativação do biocarvão de Ouricuri.....	22
4.4 Síntese do compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado de Ouricuri .....	22
4.5 Cinética .....	24
4.6 Isoterma.....	24
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	25
5.1 Pirólise .....	25
5.2 Diclofenaco de sódio .....	26
5.2.1 Varredura .....	26
5.2.2 Curva analítica.....	26
5.3 Cinética.....	27
5.4 Isoterma.....	29

<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>32</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>33</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento e o melhoramento de técnicas de detecção, uma nova classe de compostos passou a ser quantificada no meio ambiente, os chamados poluentes emergentes (PE's). Os PE's são substâncias potencialmente tóxicas cujos efeitos ou presença no ambiente são ainda pouco conhecidos, bem como seus impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental, ou seja, englobam tanto substâncias que já vem sendo utilizadas há tempos, como também novas substâncias decorrentes dos avanços tecnológicos. Os PE's podem ser divididos em várias classes, como os hormônios naturais e sintéticos, os pesticidas, os plastificantes, os conservantes, os aditivos alimentares e industriais, os produtos da área de cosméticos, como também os fármacos, entre outros (LAFARRÉ et al, 2008; CARMALIN et al 2018).

Na classe dos fármacos, o diclofenaco de sódio é um dos medicamentos mais utilizados, uma vez que o seu uso está diretamente relacionado a tratamentos medicinais como analgésico, antiartrítico e antirreumático. O diclofenaco de sódio é introduzido no meio aquático através da eliminação direta, excreção humana, cuidados médicos em humanos e animais devido a ineficiência de tratamento em estações ou como efluente não tratado adequadamente de indústrias farmacêuticas (ZHANG et al, 2011), e quando detectado, mesmo em baixas concentrações apresenta efeitos adversos nos diferentes organismos presentes no corpo d'água (HARTMANN et al, 2008).

O biocarvão é um dos materiais mais conhecidos e estudados devido ao seu potencial em aplicações agronômicas e ambientais, principalmente como adsorvente no tratamento de efluentes contaminados (GAI et al, 2014). É obtido a partir da decomposição térmica de matérias orgânicas sob condições limitadas de oxigênio, sendo a biomassa oriunda de resíduos agroindustriais um dos principais objetos de estudo com o intuito de sugerir uma aplicabilidade (LEHMANN, 2009). A ativação do biocarvão é comumente realizada para potencializar a sua capacidade adsorvente, que promove um aumento na área superficial, na porosidade e na disponibilidade de interação dos centros ativos com as espécies a serem adsorvidas (KOŁODYŃSKA, 2017).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais aniônicos contendo cátions metálicos divalentes e trivalentes na lamela coordenados octaedricamente por seis íons hidroxila, onde são capazes de acomodar espécies aniônicas entre as lamelas. Devido às diferentes possibilidades de combinações entre as espécies que o compõem, como também a sua síntese, os HDLs apresentam diversas propriedades, tais como, alta capacidade de troca

iônica, alta porosidade e área superficial, boa estabilidade térmica, além de propriedades adsorptivas (CARDOSO, 2006). Tais características permitem seu estudo e uso em diversos setores, os quais podemos citar aplicações catalíticas, industriais, medicinais e como adsorvente no tratamento de efluentes contaminados (CAVANI, 1991). Contudo, os HDLs não possuem boa estabilidade física para a sua utilização em processos contínuos ou quando regenerados porque podem ser fragmentados (MEILI et al., 2019). A utilização de HDL suportado em biocarvão é um estudo bastante encontrado na literatura, melhorando assim as propriedades mecânicas e mantendo as características adsorptivas (ZHANG et al., 2013; WAN et al., 2017 YIN, 2018).

Em vista disso, este trabalho tem como objetivo realizar estudos de adsorção do biocarvão, biocarvão ativado e do compósito MgAl/HDL-Biocarvão ativado do endocárdio de Ouricuri afim de comparar as suas capacidades como adsorventes na remoção do poluente emergente diclofenaco de sódio de solução aquosa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 *Syagrus coronata* (Ouricuri)

A *Syagrus coronata* (ouricuri) é uma palmeira abundantemente encontrada no litoral brasileiro principalmente na região Nordeste, sendo bem adaptada às regiões secas e áridas da caatinga. Seu tamanho pode variar entre 3-12 metros e seu tronco pode chegar a 20 cm de largura (Figura 1). Quanto ao fruto, medem aproximadamente 2,6 cm de comprimento e 1,8-2 cm de diâmetro com formato ovular (MOURA, 2013). Os cachos de ouricuri têm em média 1357 frutos, os quais são formados por uma semente envolta por um endocarpo e mesocarpo (CREPALDI et al., 2001).

Figura 1 - *Syagrus coronata*



Fonte: Autor, 2019

A planta possui grande potencial de utilização, uma vez que os frutos e amêndoas são usados *in natura* como alimento humano e animal, além disso, as amêndoas também são usadas como matéria-prima na fabricação de cocadas, licores, farofa e ração para aves, bovino, caprino e suíno (CARVALHO et al., 2006). Apesar do seu uso, mais estudos referentes a aplicabilidade do endocarpo de ouricuri são necessários por ser um resíduo da sua utilização convencional. Neste sentido, a produção de biocarvão mostra-se como potencial alternativa à utilização do endocarpo de ouricuri (LIMA, 2017). A Figura 2 apresenta o corte longitudinal do fruto do ouricuri.

Figura 2 - Corte longitudinal do fruto de ouricuri



Fonte: Autor, 2019

## 2.2 Biocarvão

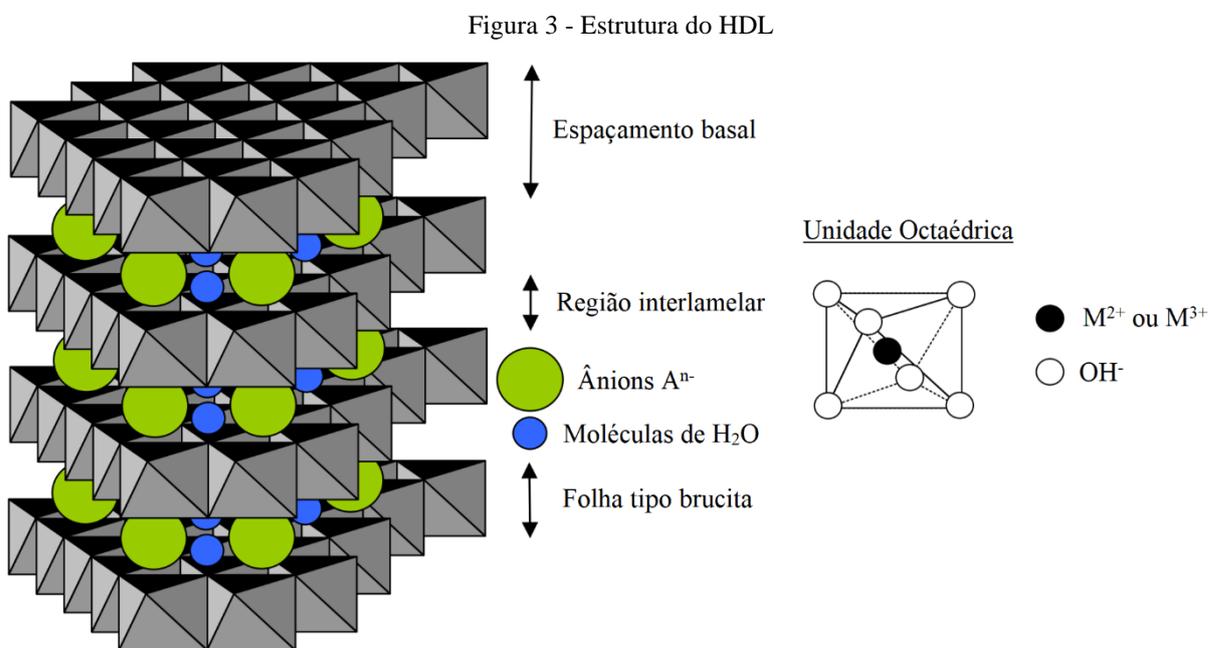
Biocarvão é definido como um dos produtos da decomposição térmica da biomassa na ausência ou em quantidades baixas de oxigênio (INITIATE, 2015). Basicamente qualquer fonte de biomassa pode ser utilizada à produção de biocarvão, e devido às diferenças existentes na composição química (teores de lignina, extrativos, celuloses e hemiceluloses) e morfológica das diferentes fontes de biomassa, como também nas condições de pirólise, o biocarvão obtido apresenta características físicas e químicas diferentes, tais como porosidade, área superficial, capacidade de troca iônica, resistência mecânica, densidade, etc (MAIA, 2011).

Devido a tais propriedades, diversas aplicações quanto ao uso do biocarvão, estão dispostos na literatura, incluindo aplicação no solo, para melhorar a fertilidade e o pH, além de conseguir reter metais de solos já contaminados, adsorver poluentes gasosos e líquidos, servir como suporte de catalisadores, e ainda pode ser usado na purificação de vários compostos, no tratamento de efluentes, entre outros. Também pode ser utilizado para aprisionar carbono no solo evitando a sua liberação no ambiente na forma de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (HOSSAIN et al., 2011; NERASTI, et al., 2013).

Além disso, o biocarvão pode sofrer o processo de ativação por meio de métodos físicos ou químicos cujo objetivo é a desobstrução dos poros, aumento da área superficial e modificação dos sítios ativos presentes (BUDINOVA et al., 2006). Segundo Kadirvelu et al. (2003), vários resíduos agrícolas vêm sendo utilizados na preparação de biocarvões ativados. Seu poder adsorvente varia de acordo com a natureza da biomassa, de suas características como tamanho de partículas (grânulos ou pó), quantidades e tamanho dos poros, como também do processo de produção e ativação escolhidos (BRUM et al., 2008).

### 2.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos aniônicos lamelares naturais ou sintéticos, que têm como estrutura básica a brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , a qual apresenta cátions  $\text{Mg}^{2+}$  coordenados octaédricamente por íons hidroxila como mostrado na Figura 3. Os íons divalentes podem ser substituídos isomorficamente por íons trivalentes de raio iônico similar fazendo com que a lamela do tipo brucita seja carregada positivamente, formando assim compostos de fórmula molecular genérica do tipo  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x-}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  representam, respectivamente, os cátions divalentes e trivalentes da lamela, e  $\text{A}^{n-}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  representa o ânion hidratado intercalado cujo objetivo é estabilizar as lamelas (OLANREWAJU et al., 2000; CARDOSO, 2006; SILVA et al., 2014).



Fonte: Adaptado de GOH et al., 2008

As combinações de cátions divalentes mais utilizados são os de  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  e os cátions trivalentes são os de  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+3}$  (CAVANI et al, 1991).

Os HDL's podem ser encontrados na natureza em quantidades pequenas, como também podem ser facilmente sintetizados em laboratórios, obtendo-se um material de alta pureza (CREPALDI e VALIM, 1998; CONCEIÇÃO e PERGHER 2007). Segundo Cardoso (2006), o método mais utilizado na síntese do HDL é o de coprecipitação ou método sal-base, cujo preparo é realizado a partir de uma solução contendo sais dos cátions divalentes e trivalentes a

uma determinada razão molar, onde posteriormente é adicionado controladamente uma solução alcalina até que a solução atinja o pH desejado.

Devido às diferentes combinações e proporções que podem ser utilizados entre os cátions e ânions, como também do método de síntese escolhido e as condições experimentais, os HDLs apresentam propriedades muito variadas, tais como boa estabilidade térmica, alta área superficial e porosidade, e alta capacidade de troca iônica, possibilitando assim a aplicação deste material em diversas áreas (CARDOSO, 2006). Os HDLs podem ser utilizados como catalisadores, em sistemas de liberação controlada de fármacos na área medicinal e biológica, e liberação de ânions de interesse na agricultura, estabilizante térmico quando combinado com polímeros, e na área ambiental para remoção de compostos tóxicos presente em meio aquoso por adsorção (SANTOS, 2016).

## **2.4 Adsorção**

A adsorção é um processo que ocorre quando a superfície de um sólido (adsorvente) é exposta a um fluido, propiciando o seu enriquecimento através das moléculas do adsorvato presentes no líquido ou gás (ROUQUEROL E SING,1999).

A depender da intensidade e do tipo de interação que ocorre entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física, ou fisiossorção, é um tipo de interação mais fraca que pode ser diretamente relacionada as forças de Van der Waalls, além disso, esse tipo de adsorção é sempre visto como um fenômeno reversível. Por outro lado, a adsorção química, ou quimissorção, envolve a troca de pares de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, caracterizando assim uma reação química, sendo esse um processo irreversível (ROUQUEROL E SING,1999; NASCIMENTO et al, 2014). Os principais fatores que afetam a adsorção são: temperatura, pH do meio, área superficial, volume e tamanho dos poros do adsorvente, além dos grupos funcionais presentes tanto no adsorvente como no adsorvato (DOMINGUES, 2005)

### **2.4.1 Cinética de Adsorção**

Segundo Nascimento et al (2014), a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato em função do tempo, onde a velocidade da adsorção pode ser

influenciada pelo pH do meio, força iônica, temperatura, concentração do adsorvato, granulometria do adsorvente e distribuição do tamanho dos poros.

Vários modelos matemáticos podem ser utilizados para expressar um dado mecanismo de adsorção, sendo os mais utilizados as equações de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO, 2000).

O modelo de pseudo-primeira ordem, equação 1, diz que o adsorvato ocupa e interage apenas com um sítio ativo do adsorvente (YENER et al., 2006).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad \text{equação 1}$$

Aonde  $q_t$  é a quantidade adsorvida em um tempo  $t$  (mg/g),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) e  $k_1$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ).

Já o modelo de pseudo-segunda ordem, representado pela equação 2, descreve que a cinética do processo de adsorção é regido pela quimissorção, envolvendo o adsorvato e a superfície do adsorvente (SANTOS, 2013).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{equação 2}$$

Sendo  $q_t$  a quantidade adsorvida no tempo (mg/g),  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) e  $k_2$  é a constante de velocidade (g/mg.min).

#### 2.4.2 Isotermas de Adsorção

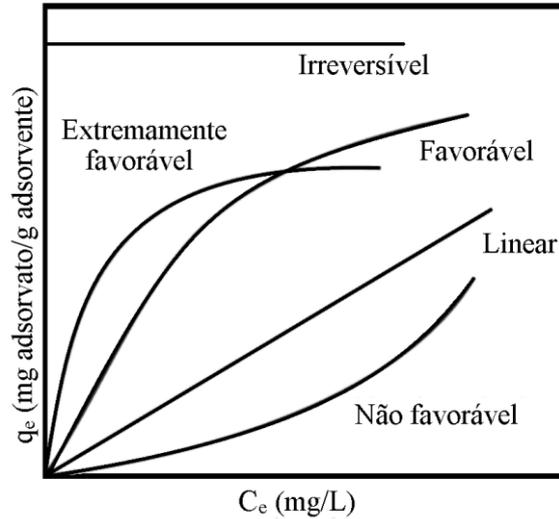
A isoterma de adsorção é comumente expressa em um gráfico que relaciona a razão da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (eixo y) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (eixo x), à temperatura constante. A quantidade adsorvida em um determinado tempo é calculada pela equação 3:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{equação 3}$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg do adsorvato por g de adsorvente).

Segundo Bezerra (2017), utilizando as isotermas de adsorção é possível verificar a influência da temperatura no processo. Os gráficos podem apresentar diversas formas a depender do material que está sendo estudado, como mostra a Figura 4, na qual a adsorção pode ser extremamente favorável, favorável, linear, não favorável ou irreversível.

Figura 4 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe et.al, 1993

De acordo com Filho (2012), a isoterma de Langmuir é caracterizada pela interação adsorvato/adsorvente ser em monocamada, uma molécula do adsorvente ocupa um sítio de adsorção, todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes e a adsorção ocorre em locais específicos dentro do adsorvente. A expressão matemática da isoterma de Langmuir está disposta na equação 4 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{equação 4}$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a quantidade máxima de cobertura em monocamada ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Quanto a isoterma de Freundlich, Crini e Badot (2007) afirmam que a adsorção ocorre em multicamadas, a adsorção em superfícies heterogêneas com interação entre moléculas adsorvidas e a energia de adsorção diminui exponencialmente com o preenchimento dos sítios ativos com moléculas do adsorvato. A equação 5 representa a isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1907).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{equação 5}$$

Sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_F$  a constante da isoterma de Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

Segundo Piccin et al (2009), a isoterma Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração e pode ser aplicada em sistemas

homogêneos ou heterogêneos devido à sua versatilidade. O modelo matemático proposto por Redlich-Peterson está disposto na equação 6 (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad \text{equação 6}$$

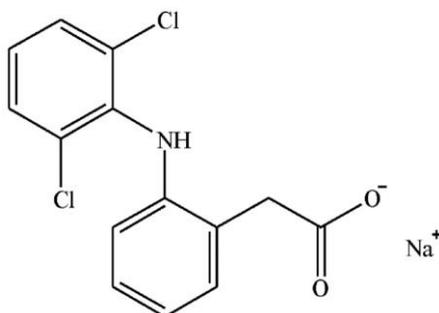
Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_R$  é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) $^\beta$  e  $\beta$  é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson.

## 2.5 Diclofenaco de Sódio

Poluentes emergentes (PEs) são definidos como 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 contaminantes abrangem vários grupos 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 (CARMALIN et al 2018). Entre eles destacam-se os diversos fármacos como antibióticos (trimetoprim, eritromicina, lincomicina e sulfametoxazol), analgésicos e antiinflamatórios (codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco e fenoprofeno), drogas psiquiátricas (diazepam), contrastes para exames radiológicos (iopromida, iopamidol e diatrizoato). Além dos produtos de higiene pessoal como fragrâncias, protetores solar (benzofenona e metilbenzilideno cânfora) e repelentes de insetos (N,N-dietiltoluamida) (REIS FILHO et al, 2007).

Os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) encontram-se entre os medicamentos mais prescritos em todo o mundo uma vez que seu uso está relacionado a vários tratamentos. Dos AINEs, particularmente o diclofenaco de sódio (DCF), têm sido associados a hepatotoxicidade grave (O'BEIRNE, 2001). Segundo Hartmann et al (2008), o DCF é um dos fármacos mais frequentemente detectados no meio aquático, em águas de rio e de superfície. O diclofenaco de sódio, sal de sódio do ácido 2 - [(2,6-diclorofenil) amino] benzeno acético (Figura 5) é um sal de um ácido fraco com um pKa de 4,0 de massa molar igual a 318,13  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Figura 5 – Estrutura do diclofenaco de sódio



Fonte: Zhang, 2011

De acordo com Zhang (2011), as eficiências de remoção do diclofenaco pelas estações de tratamento de águas residuais variam entre 21-40%. Diante disso, a adsorção é um dos processos que podem ser utilizados para remoção do diclofenaco de sódio em efluentes contaminados, uma vez que esse processo é bastante conhecido, de fácil operação, eficiente e barato quando utilizado carvão ativado e argilas como adsorventes (BOUKHALFA e BOUTAHALA, 2016).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Realizar estudos de adsorção no biocarvão, no biocarvão ativado e no compósito MgAl/HDL-Biocarvão ativado do endocarpo de ouricuri para remoção do poluente emergente diclofenaco de sódio de soluções aquosas.

#### **3.2 Específicos**

- Produzir o biocarvão do endocarpo de ouricuri pelo processo de pirólise;
- Ativar o biocarvão utilizando  $ZnCl_2$  como reagente ativante;
- Sintetizar o compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado de ouricuri pelo método de co-precipitação a pH crescente;
- Realizar estudos cinéticos e avalia-los por meio de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Analisar a isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson;
- Avaliar a eficiência de remoção de diclofenaco de sódio de soluções aquosas.

## 4 METODOLOGIA

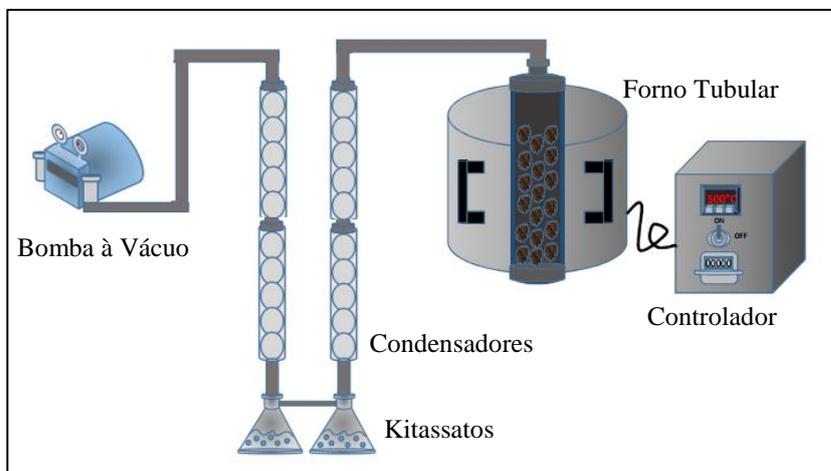
### 4.1 Curva analítica do diclofenaco de sódio

Para a construção da curva padrão do diclofenaco de sódio, foi preparada uma solução padrão estoque com concentração inicial de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. A solução padrão foi diluída para soluções com concentrações de 2, 5, 10, 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup>. Em seguida, foram realizadas leituras das soluções no espectrofotômetro UV mini-1240 da SHIMADZU na faixa de comprimento de onda de 200-350nm. Após a determinação do comprimento de onda foi construída a curva analítica medindo a absorbância de soluções com concentrações de 1; 2; 5; 10; 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup>.

### 4.2 Síntese do biocarvão de ouricuri

O endocarpo do ouricuri foi submetido ao processo de pirólise em forno tubular Jung modelo LT6 2010 aquecido por resistências, com controlador de temperatura e taxa de aquecimento, acoplado a um sistema de resfriamento utilizando um banho termostático modelo TE – 184e, realizado no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). O reator foi submetido à vácuo com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura máxima de 400°C e mantido por 2 horas (LEE et al, 2013; ZHANG, 2015). Posteriormente, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e a fração sólida obtida (biocarvão) foi triturada até obter uma granulometria entre 65 e 28 mesh. A Figura 6 representa esquematicamente o aparato experimental utilizado para síntese do biocarvão.

Figura 6 - Esquema do processo de pirólise



Fonte: Santos, 2017

A biomassa inicial e a fração sólida obtidas após o processo de pirólise foram pesadas em uma balança analítica para determinação do rendimento. O rendimento da fração sólida (biocarvão) obtida da pirólise foi calculado de acordo com a equação 7.

$$R (\%) = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad \text{equação 7}$$

Onde  $m_{final}$  é a massa do biocarvão produzido e  $m_{inicial}$  é a massa da biomassa antes do processo pirolítico.

### **4.3 Ativação do biocarvão de Ouricuri**

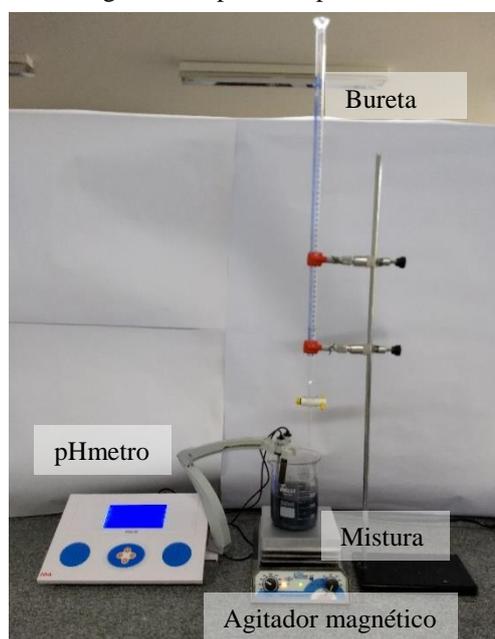
A ativação do biocarvão foi realizada inicialmente pela impregnação do material com cloreto de zinco, que foi escolhido por ser um dos reagentes ativantes mais utilizados, capaz de promover um maior rendimento ao processo ativante, inibindo a formação do alcatrão e permitindo uma menor temperatura de tratamento térmico e uma maior área específica, devido às suas ações desidratante e eletrolítica, contribuindo para a quebra das ligações laterais da celulose, maior espaçamento estrutural e melhor formação porosa (BARBOSA et al, 2014). Nessa etapa, foi utilizada a proporção mássica de 1:3 entre o biocarvão e o cloreto de zinco. Foram adicionados 20g de  $ZnCl_2$  P.A. juntamente com o biocarvão em um erlenmeyer de 250mL contendo 100 mL de água destilada e encaminhado a incubadora Shaker onde ficou à temperatura de 80 °C e sob agitação de 120 rpm, durante 24 horas (DUAN et al, 2019). Na sequência a amostra foi filtrada à vácuo e seca em estufa, modelo FANEM ORION 515, a temperatura de 110 °C por 24 horas e em seguida foi realizado o tratamento térmico da amostra em um forno a uma temperatura final de 800 °C, atingida por uma taxa controlada de aquecimento de 25°C/min com tempo de residência de 2 horas (ZANZI et al, 2001; ANGIN, 2013). Em seguida, amostra foi lavada com 100 mL de uma solução de HCl 1M por 30 minutos para liberar o agente ativador, e filtrada e enxaguada com água destilada várias vezes até que o valor do pH fosse 6-7, finalmente, a amostra foi seca em estufa a 110°C por 24 horas (ANGIN, 2013).

### **4.4 Síntese do compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado de Ouricuri**

A síntese do compósito foi realizada pelo método de co-precipitação (WANG et al, 2016). Foram pesados 18,1g de cloreto de alumínio hexahidratado ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) P.A. e 30,49 g de cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) P.A., ambos reagentes analíticos, da

marca Synth, com o auxílio de uma balança analítica da SHIMADZU ATX224, em seguida colocados em um béquer com 120 mL de água deionizada, deixando em agitação por 30 min com o auxílio de um agitador magnético SP-160 da SPLabor. No final desse tempo, com o sistema em agitação constante, foram adicionados 5 g do biocarvão na solução e em seguida foi gotejada lentamente uma solução de hidróxido de sódio 3M com o auxílio de uma bureta. Durante a síntese, o pH da solução foi sempre verificado com o auxílio de um pHmetro PHS-3E da IONLAB até atingir pH=10. O tempo máximo para atingir o pH 10 é de duas horas, mas como mesmo foi atingido antes, o gotejamento foi interrompido e aguardou-se até ao final de duas horas desde o início do gotejamento, mantendo o sistema em 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). Após o final das quatro horas a síntese foi concluída e o material foi centrifugado 5 vezes a 3000 rpm por 5 min utilizando de uma centrífuga SL-700 da marca SOLAB. Em cada centrifugação o material foi lavado com água deionizada para retirada de possíveis contaminantes e, ao final do processo, o pH da água ficou em torno de 7. O aparato experimental utilizado para a síntese do compósito está representado na Figura 7.

Figura 7 – Aparato experimental

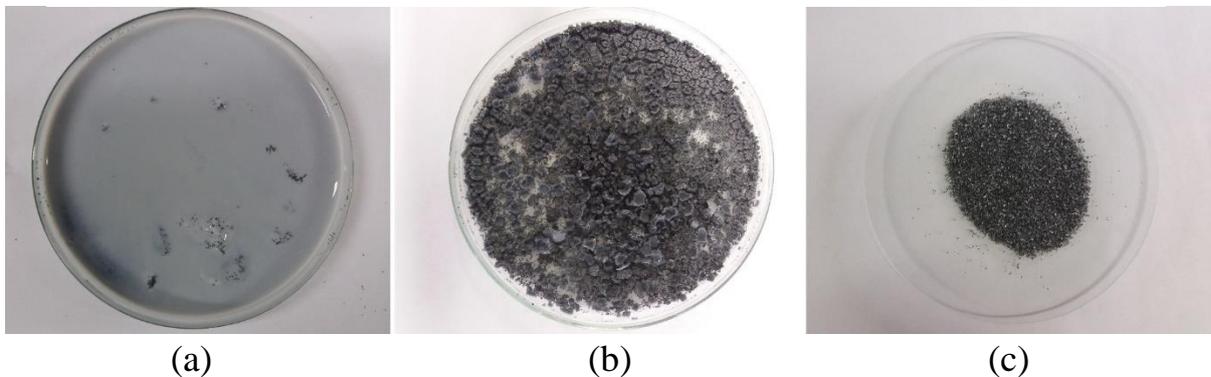


Fonte: Autor, 2018

O material obtido foi colocado em placas de Petri Figura 8 (a) e secado em uma estufa de secagem da SP LABOR modelo SP-100/216 por aproximadamente 18 horas a uma temperatura de 60°C. O compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado Figura 8 (b) foi triturado e

padronizado para granulometria entre 28 e 65 mesh (diâmetro entre 0,589mm e 0,208mm) Figura 8 (c).

Figura 8 – Preparo do compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado



Fonte: Autor, 2019

#### 4.5 Cinética

O estudo cinético foi realizado utilizando 0,1 g de massa do adsorvente para 25 mL de volume da solução do adsorvato com concentração de 50 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. A cinética foi estudada variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Assim, as amostras foram dispostas em um banho com temperatura de 30°C com agitação de 140 rpm e coletas em tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos para a construção da curva cinética, não sendo realizado o ajuste do pH. Os dados obtidos foram ajustados usando modelos matemáticos para descrever o comportamento da cinética de adsorção. Para isso, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 4.6 Isoterma

As isotermas foram realizadas na faixa de concentração de 50 a 750 mg.L<sup>-1</sup> utilizando as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. O tempo de contato foi determinado a partir do tempo de equilíbrio obtido na cinética. As isotermas foram ajustadas para os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Pirólise

Dentre os estudos realizados por Santos (2017), está o efeito da temperatura de pirólise da biomassa no rendimento na produção do biocarvão, que apresenta maiores porcentagens da fração sólida quando feito à 400°C. Assim pode-se afirmar que o aumento da temperatura promove uma diminuição no rendimento de obtenção do biocarvão, aumentando a formação do bio-óleo e de gases no processo pirolítico. Gai et al (2014) estudou o efeito das temperaturas de pirólise à 400, 500, 600 e 700 °C da palha de trigo, palha de milho e casca de amendoim para verificar a capacidade de adsorção de amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), e obteve resultados significativos para o biocarvão da palha de milho produzido com a menor temperatura.

Segundo Silva (2018), baixas taxas de aquecimento levam a maiores rendimentos de biocarvão do que dos produtos líquidos e gasosos. Em vista disso, foram então fixados os parâmetros do processo pirolítico como sendo a taxa de aquecimento de 10 °C/min a temperatura máxima de 400 °C e o tempo de residência de 2 horas. O rendimento obtido pelo processo de pirólise foi calculado de acordo com a equação 7, o qual foi de 38,93 % em biocarvão. A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos que utilizaram parâmetros similares e obtiveram rendimentos próximos.

Tabela 1 – Trabalhos observados na literatura

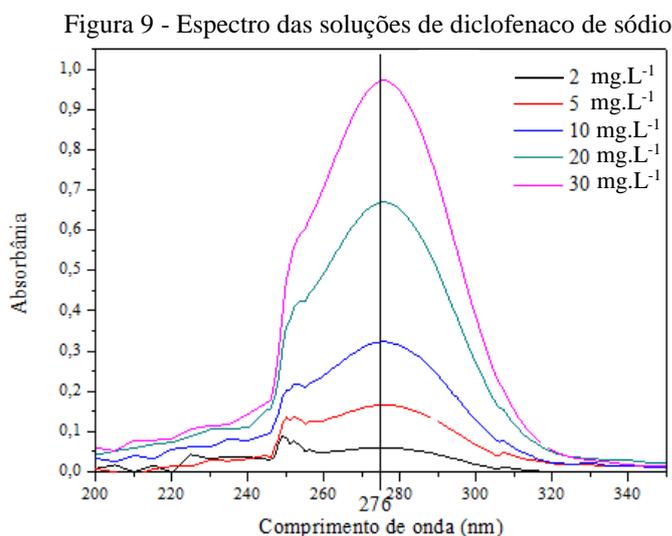
Referência	Material	Temperatura	Taxa de Aquecimento	Rendimento
Henkel et al (2016)	<i>Triadica sebifera</i> <i>L</i>	500°C	-	33,70%
Pires (2017)	Palha da cana de açúcar	400°C	10°C/min	25,12%
Alho (2012)	<i>Eucalyptus dunnii</i>	400°C	10°C/min	34,10%
Yakout (2017)	Palha de arroz	400°C	5°C/min	30,00%
Al-Waber et al (2013)	<i>Conocarpus</i>	600°C	-	27,22%

Fonte: Autor, 2019

## 5.2 Diclofenaco de sódio

### 5.2.1 Varredura

Para a construção da curva padrão do diclofenaco de sódio, foram feitas varreduras utilizando um espectrofotômetro para obter o comprimento de onda no qual o diclofenaco de sódio possui máxima absorbância, uma vez que a seleção desse proporcionará maior sensibilidade e menor erro na construção da curva de calibração e análises posteriores (SKOOG, 2006). De acordo com o gráfico da Figura 9 referente ao espectro, foi escolhido o comprimento de onda de 276 nm, valor condizente com os obtidos por Sharma et al (2010), Gunji et al (2012) e Tavano (2018).



Fonte: Autor, 2019

### 5.2.2 Curva analítica

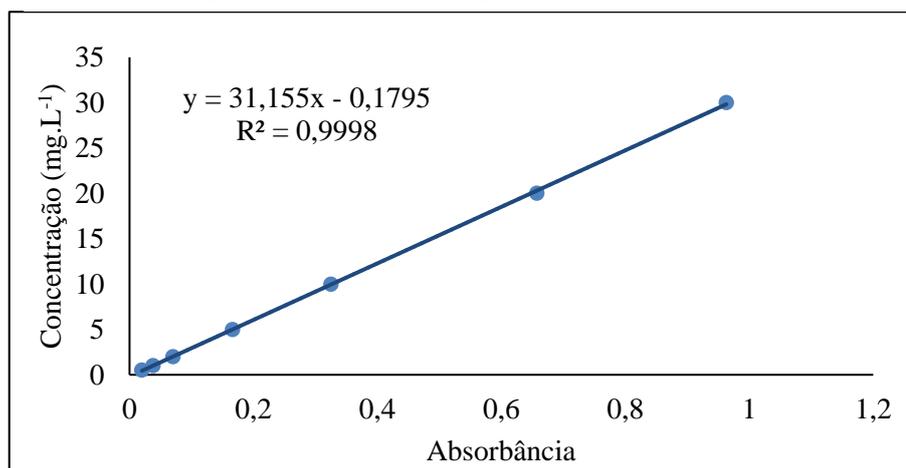
A lei de Beer relaciona a absorção de luz às propriedades do material através dos quais os desvios de luz são quantificados. De acordo com a lei, a absorbância  $A$  é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente  $c$  e ao caminho óptico  $b$  do meio absorvente, aonde  $a$  é a constante de proporcionalidade denominada absorvidade, cuja dimensão vai depender das unidades utilizadas nos demais parâmetros da equação, uma vez que a absorbância é uma grandeza adimensional (SKOOG, 2006). A equação 8 representa a lei de Beer.

$$A = abc$$

equação 8

Através da medida da absorbância das soluções padrão do diclofenaco de sódio foi possível relacionar os valores com a concentração da solução para então construir o gráfico presente na Figura 10 da curva de calibração e a equação da reta, apresentando um bom coeficiente de correlação ( $r^2=0,9998$ )(VOGEL, 2002).

Figura 10- Curva de calibração do diclofenaco de sódio



Fonte: Autor, 2019

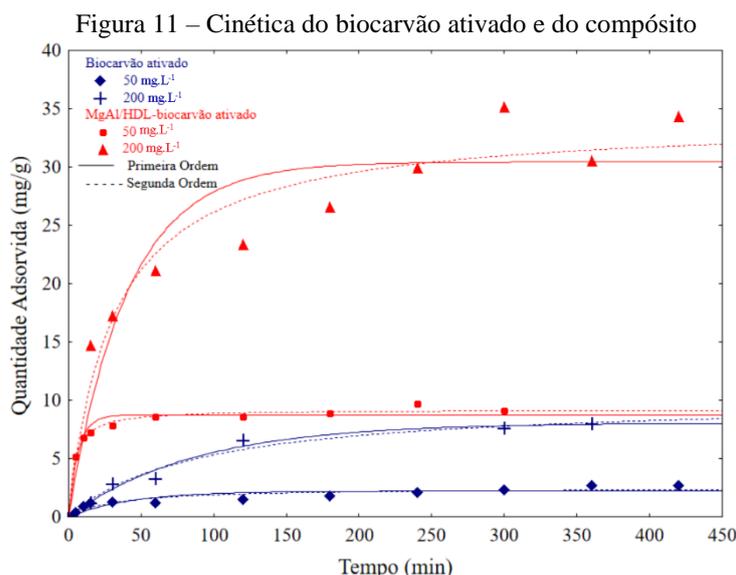
### 5.3 Cinética

A cinética de adsorção foi estudada com o intuito de mensurar a taxa de adsorção do diclofenaco de sódio nos adsorventes biocarvão, biocarvão ativado e compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado, evidenciando o tempo de equilíbrio e a influência da concentração do meio. A partir da cinética do biocarvão foi observado que não houve adsorção significativa nas concentrações estudadas (50 e 200 mg.L<sup>-1</sup>) já que as concentrações inicial e final da solução foram muito similares durante o tempo de contato - perfazendo um total de 7 horas.

Quanto ao biocarvão ativado, foi observada uma melhora na adsorção do fármaco quando comparado ao biocarvão não ativado, chegando ao patamar de 19 % de remoção do diclofenaco de sódio. Essa melhora está diretamente relacionada ao processo de ativação, uma vez que o mesmo promove a desobstrução dos poros presentes no biocarvão, fazendo com que os sítios ativos de adsorção estejam mais disponíveis para interagir com o adsorvato. Dentre os materiais estudados, o compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado foi o que apresentou melhores valores de adsorção, tendo seu apogeu em 80% de remoção do diclofenaco de sódio.

A Figura 11 apresenta os valores ajustados para os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, onde é mostrado o efeito do tempo de contato na

adsorção do diclofenaco de sódio com o biocarvão ativado e com o composto MgAl/HDL-biocarvão ativado, ambos nas concentrações de 50 e 200 mg.L<sup>-1</sup> do fármaco. Pode-se observar que o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo em que a concentração do adsorvato em solução não sofre variações significativas para a concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>, foi determinado em aproximadamente 60 minutos, conquanto na concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup> o tempo do equilíbrio cinético foi alcançado em torno de 300 minutos.



Fonte: Autor, 2019

Os modelos matemáticos utilizados no estudo da cinética permitem observar o comportamento do adsorvente de acordo com o tempo de reação, como também sugerem o mecanismo que domina o processo adsorvivo. Na Tabela 2 estão dispostos os valores estatísticos obtidos pelos ajustes dos modelos.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da adsorção do diclofenaco de sódio no biocarvão ativado de ouricuri

	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		r <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	ε (%)	r <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	ε (%)
<b>Biocarvão ativado</b>	50	0,7812	2,225	26,66	0,8605	2,502	19,17
	200	0,9810	8,065	10,11	0,9760	10,107	12,19
<b>MgAl/HDL-biocarvão ativado</b>	50	0,9653	8,756	5,50	0,9903	9,212	2,37
	200	0,8866	30,384	13,19	0,9406	34,139	9,19

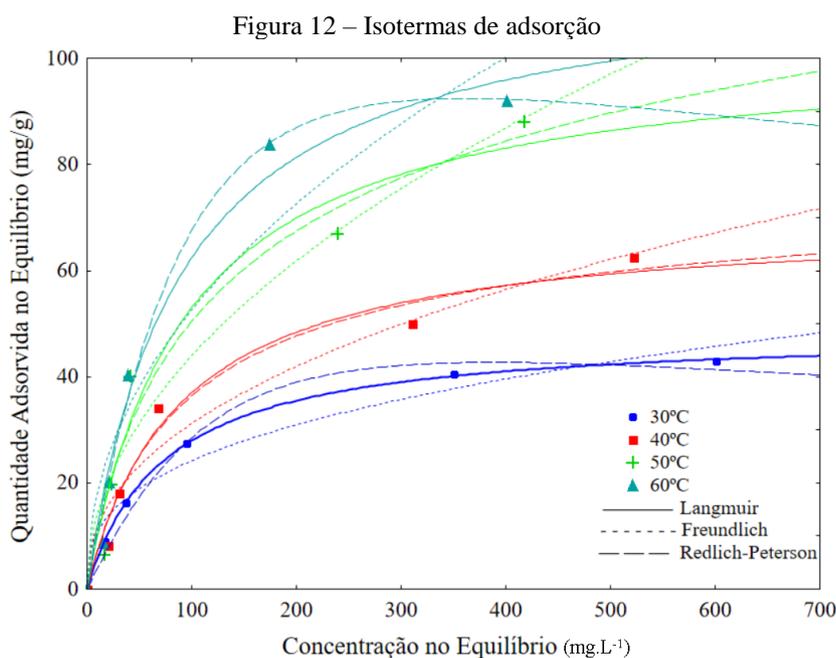
Fonte: Autor, 2019

Os resultados obtidos para o biocarvão ativado evidenciam que ambos os ajustes proporcionados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram os que obtiveram um coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) mais ajustado, além do menor erro médio relativo ( $\epsilon$ ). E, quando analisados os dados cinéticos referentes ao compósito é possível constatar que o comportamento propiciado nas concentrações estudadas obtiveram um melhor desempenho na base estatística, indicando o ajuste de pseudo-segunda ordem como o mais adequado a descrição da atividade cinética do material.

Assim, quando comparada a cinética de adsorção do compósito com a interação do biocarvão ativado e o adsorvato é possível sugerir uma aplicabilidade mais específica do material que contém o MgAL/HDL-biocarvão, uma vez que as reações de pseudo-segunda ordem tendem a ser mais complexas que as de pseudo-primeira ordem (SKODRAS et al, 2018).

#### 5.4 Isoterma

Para determinar o mecanismo de adsorção e interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato, foram construídas isotermas às temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Além disso, é necessário encontrar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos, os quais foram utilizados modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, na sua forma não-linear, e assim descrever os dados de equilíbrio obtidos nas quatro



Fonte: Autor, 2019

temperaturas utilizadas. Os resultados dos ajustes matemáticos aos modelos isotérmicos utilizados estão dispostos na Figura 12.

O gráfico das isotermas mostra que o aumento da temperatura promove um acréscimo relevante em relação a quantidade do fármaco diclofenaco de sódio adsorvido no compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado de ouricuri, evidenciando assim que o processo possui características endotérmicas (MITTAL, 2015).

A adequação dos modelos isotérmicos utilizados foi avaliada com base nos parâmetros obtidos, os quais são o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e também o erro médio relativo ( $\epsilon$ ) que estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para o MgAl/HDL-Biocarvão ativado de ouricuri

Modelos	Parâmetros	30°C	40°C	50°C	60°C
<b>Langmuir</b>	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	48,60314	69,94292	102,4839	116,8502
	$K_L$ (L/mg)	0,013553	0,011229	0,01075	0,011447
	$r^2$	0,99975	0,97967	0,96518	0,97987
	$\epsilon$	0,93	15,86	33,51	27,01
<b>Freundlich</b>	N	2,815122	2,338745	2,031930	2,151305
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	4,711390	4,355178	4,556661	6,184526
	$r^2$	0,96939	0,96138	0,95619	0,92618
	E	15,25	23,37	41,93	44,16
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_R$	0,401739	0,836073	1,298600	1,079877
	$a_R (L/mg)^\beta$	0,000720	0,016163	0,030703	0,001435
	B	1,377447	0,952076	0,855097	1,310078
	$r^2$	0,98723	0,97991	0,96690	0,99071
	$\epsilon$	10,37	16,17	35,19	19,57

Fonte: Autor, 2019

De acordo com estes valores (coeficiente de correlação e o erro médio relativo), pode-se concluir que o mecanismo de adsorção segue preferencialmente o modelo descrito por Langmuir quando em temperaturas mais baixas, uma vez que apresenta um bom coeficiente de correlação (próximo a 1) e pequeno erro médio relativo, caracterizando assim adsorção em monocamada (LANGMUIR, 1918; GIMBERT et al, 2008; WANYONYI, 2014). Porém, em temperaturas mais altas, o modelo de Redlich-Peterson mostrou estar mais ajustado aos dados experimentais do que os demais modelos utilizados, evidenciando assim que o processo de adsorção ocorreu em superfície heterogênea (REDLICH e PETERSON, 1959; SRIVASTAVA et al, 2006; BAGHDADI, 2017).

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram sintetizados biocarvão, biocarvão ativado e compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado utilizando o endocarpo do ouricuri, com o intuito de avaliar a capacidade adsortiva desses materiais frente ao fármaco diclofenaco de sódio. Foi observado que o processo de ativação conferiu ao biocarvão uma melhora significativa na adsorção do fármaco, uma vez que o biocarvão não promoveu remoção do adsorvato em solução e o biocarvão ativado conseguiu chegar a patamares de 19% de remoção do diclofenaco de sódio da solução aquosa. Quanto ao compósito MgAl/HDL-biocarvão ativado, apresentou as melhores capacidades adsortivas, tendo o seu apogeu em 80%, sendo o mesmo um bom candidato a ser utilizado como adsorvente alternativo para remoção de efluentes orgânicos

O estudo cinético mostrou que o equilíbrio de adsorção depende da concentração do adsorvato estudada, uma vez que para a concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , foi observado o tempo de equilíbrio em aproximadamente 60 minutos, enquanto que na concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  o tempo do equilíbrio cinético foi alcançado em torno de 300 minutos. Quanto aos valores estatísticos, tanto o biocarvão ativado quanto o compósito possuíram melhores valores do coeficiente de correlação e menor erro médio relativo frente ao modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com os dados estatísticos obtidos do estudo isotérmico do compósito, pode-se concluir que em temperaturas mais baixas o mecanismo de adsorção segue preferencialmente o modelo descrito por Langmuir. Não obstante, temperaturas mais elevadas indicam o mecanismo proposto pelo modelo de Redlich-Peterson, sugerindo assim que o processo adsortivo foi exercido em uma superfície heterogênea.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

➤ Caracterizar o adsorvente 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);

Realizar o estudo de dessorção e regeneração do compósito MgAl/HDL biocarvão ativado;

- Utilizar o adsorvente em experimentos de adsorção contínua (coluna de leito fixo);
- Verificar os parâmetros termodinâmicos;
- Aumentar a proporções de biocarvão/HDL no processo de síntese e realizar o estudo de adsorção.

## 8 REFERÊNCIAS

- ALHO, C. F. B. V. Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus sp* e *Eucalyptus sp*. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.
- AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from *Conocarpus* wastes. *Bioresource Technology*, v. 131, p.374-379, mar. 2013. Elsevier BV.
- ANGIN, D.; ALTINTIG, E.; KÖSE, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, v. 148, p.542-549, nov. 2013. Elsevier BV.
- BAGHDADI, M. UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 2, p.1906-1919, abr. 2017. Elsevier BV.
- BARBOSA, . S. et al. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using activated carbon prepared from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): kinetic and thermodynamic equilibrium studies. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p.447-453, 2014. GN1 Genesis Network.
- BEZERRA, J, K, A. Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico Tese de mestrado. 93 f. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenharia Química, Natal/RN, 2017.
- 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.
- BUDINOVA, T. et al. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 10, p.899-905, out. 2006.
- 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. 2006.
- CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, v. 150, p.1-17, abr. 2018. Elsevier BV.
- 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

- CHARRADI, K. 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.
- 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.
- CREPALDI, E. L. e VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, Vol. No3, 1998.
- CREPALDI, Iara Cândido; SALATINO, Antonio. *Syagrus coronata* (Martius) Beccari e *Syagrus Vagans* (Bondar) Hawkes: palmeiras economicamente importantes na caatinga baiana. 2001. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- CRINI, G.; BADOT, Pierre-marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress In Polymer Science*, v. 33, n. 4, p.399-447, abr. 2008.
- DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.
- DUAN, X. et al. Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. *Fuel*, v. 239, p.830-840, 2019. Elsevier BV.
- FILHO, R. W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M.. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. *Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology*, v. 2, n. 3, p.283-288, 2007. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*.
- FILHO, G, M, R. Adsorção do corante amarelo reatibo BF-4G 200% por argila esmectita. Tese de doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal/RN, Brasil, 2012.
- FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. *Z. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 385, 1907.
- 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), e113888, 2014.
- GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 157, n. 1, p.34-46, ago. 2008. Elsevier BV.
- GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p.1343-1368, mar. 2008.
- GUNJI, R.; NADENDLA, R. R.; PONNURU, V. S.. Simultaneous UV-Spectrophotometric determination and validation of Diclofenac Sodium and Rabeprazole Sodium using Hydrotropic agents in its tablet Dosage Form. *International Journal of Drug Development & Research*, v. 4, p.316-324, mar. 2012.

HARTMANN, J. et al. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere*, v. 70, n. 3, p.453-461, jan. 2008.

HENKEL, C. et al. Pyrolysis of energy cane bagasse and invasive Chinese tallow tree (*Triadica sebifera* L.) biomass in an inductively heated reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 109, p. 175–183, 2016

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.

INITIATE, I.B. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. International Biochar Initiative; 2015.

KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, v. 87, n. 1, p. 129–132, 2003. ISSN 09608524.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P.. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p.353-363, jan. 2017. Elsevier BV.

LAFARRÉ, M. et al. 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. Elsevier BV.

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. (1898) About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.

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.

LEE, Y. et al. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. *Bioresource Technology*, v. 130, p.345-350, fev. 2013. Elsevier BV.

LEHMANN J.; JOSEPH S. Biochar for environmental management: an introduction. in: Lehmann, J and Joseph, S. (Eds.), *Biochar for environmental management—science and technology*. Earthscan Publisher, UK and USA, p1–9, 2009.

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.

MAIA, C. M. B. F.. Produção de Biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. *Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*. Aracaju, 2011.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. e HARRIOT, P. Units operations of Chemical Engineering. 5ª ed. Ed. McGraw Hill. p.810-821, 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. Elsevier BV.
- 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.
- 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. Elsevier BV.
- MOURA, S. S. S. Morfologia de frutos, diásporos, plântulas, mudas e cultivo in vitro de embriões zigóticos de *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. Dissertação (Mestrado em Produção Agrícola). 83p. Universidade Federal Rural De Pernambuco, Garanhuns/PE, 2013.
- 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.
- NOBLICK, L. R. Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas. Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional, Brasília, DF, EMBRAPA, p.99-115. 1986.
- O'BEIRNE, J P. Drug points: Cholestatic hepatitis in association with celecoxib. *Bmj*, v. 323, n. 7303, p.23-23, 7 jul. 2001.
- PICCIN, J.s. et al. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal Of Food Engineering*, v. 95, n. 1, p.16-20, nov. 2009.
- PIRES, I. C. S. A. Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais).45p, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba/SP, 2017.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal Phys. Chem.*, vol. 63, p. 1024, 1959.
- ROUQUEROL, FRANÇOISE; ROUQUEROL, JEAN; SING, KENNETH. Introduction. Em *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, 1999a. cap. 1, p.1-26.
- 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, 2017.
- SANTOS, R. M. M. et al. Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, v. 80-81, p.189-195, ago. 2013. Elsevier BV.
- SANTOS, R. M. M. Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação .Dissertação (Mestrado em Química). 107p Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2016.
- SHARMA, R. et al. Spectrophotometric Methods for Simultaneous Estimation of Paracetamol and Diclofenac Sodium in Combined Dosage Form by Application of Hydrotropic

Solubilization. *Journal of Pharmaceutical Sciences And Research*, Madhya Pradesh, Índia, v. 2, p.821-826, 2010.

SILVA, F. R. Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno. Dissertação (Mestrado em Química). 107p, Universidade do Estado de São Paulo, Araraquara/SP, 2018

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. 2014.

SKODRAS, G. et al. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, p.1-13, out. 2008. Elsevier BV.

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

SRIVASTAVA, Vimal C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 272, n. 1-2, p.89-104, jan. 2006. Elsevier BV.

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.

VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

WAN, S. et al. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, v. 47, p.246-253, mar. 2017. Elsevier BV.

WANG, S.; GAO, B.; LI, Y.; ZIMMERMANN; 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.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. “Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies”, *Energy Procedia*, v. 50, pp. 862-869, 2014.

YAKOUT, S. M. Physicochemical Characteristics of Biochar Produced from Rice Straw at Different Pyrolysis Temperature for Soil Amendment and Removal of Organics. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, v. 87, n. 2, p.207-214, 8 fev. 2017. Springer Nature.

YENER, J. et al. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 294, n. 2, p.255-264, fev. 2006. Elsevier BV.

YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal Of Cleaner Production*, v. 176, p.230-240, mar. 2018. Elsevier BV.

ZANZI, R. et al. Pyrolysis of Biomass in presence of steam for production of activated carbon, liquid and gaseous fuels. In: 6 th World Congress of Chemical Engineering Melbourne, Australia. p. 23-27. September, 2001.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, v. 176, p.288-291, jan. 2015. Elsevier BV.

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. Elsevier BV.

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

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A. & NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92: 223-228, 2011.

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.

CARVALHO, N. O. S. et al. Crescimento inicial de plantas de licuri (*Syagrus coronata* (Mart.) Becc.) em diferentes níveis de luminosidade. *Revista Árvore*, v. 30, n. 3, p.351-357, jun. 2006. FapUNIFESP (SciELO).

LIMA, R. S. Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouriuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) reativado por reação de Fenton. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 75p. Universidade Federal de Alagoas, Maceió/AL, 2017.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

OLANREWAJU, J. et al. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. *Materials Letters*, v. 45, n. 6, p.307-310, out. 2000. Elsevier BV.

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.