Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

ELIZÂNGELA AUGUSTA DOS SANTOS

Síntese e caracterização de carvões ativados e compósitos C/Fe produzidos a partir de tortas de biodiesel para remoção de Cr (VI) em meio aquoso

BELO HORIZONTE
2015

UFMG/ ICEx/DQ. 1103ª
T. 500ª

ELIZÂNGELA AUGUSTA DOS SANTOS

Síntese e caracterização de carvões ativados e compósitos C/Fe produzidos a partir de tortas de biodiesel para remoção de Cr (VI) em meio aquoso

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte
2015

S237s
2015
T

Santos, Elizângela Augusta dos
Síntese e caracterização de carvões ativados e compósitos C/Fe produzidos a partir de tortas de biodiesel para remoção de Cr (VI) em meio aquoso [manuscrito] / Elizângela Augusta dos Santos. 2015.
[XX], 167 f. : il.

Orientadora: Letícia Malta Costa.
Coorientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Biodiesel - Teses 3. Carbono ativado – Teses 4. Adsorção – Teses I. Costa, Letícia Malta, Orientadora II. Nascentes, Clésia Cristina, Coorientadora III. Título.
Clésia Cristina, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br

"Síntese e Caracterização de Carvões Ativados e Compósitos C/Fe Produzidos a partir de Tortas de Biodiesel para Remoção de Cr (VI) em Meio Aquoso"

Elizângela Augusta dos Santos

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Letícia Malta Costa - Orientadora
UFMG

Prof. Fernando Barboza Egreja Filho
UFMG

Prof. Helvécio Costa Menezes
UFMG

Prof. Leonel da Silva Teixeira
CEFET-MG

Prof. Walter Nei Lopes dos Santos
UNEB

Belo Horizonte, 31 de julho de 2015.

Orientação: Prof[a]. Dr[a.] Letícia Malta Costa

Co-orientação: Prof[a]. Dr[a]. Clésia Cristina Nascentes

Colaboração: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Dedico este trabalho aos meus amados pais Maria do Carmo e Jussimar, e a minha querida irmã, Mônica, que a todo o momento me deram total apoio e muito amor.

Quem é corajoso não foge da batalha da vida. Todos temos nossas lutas, mas só quem sabe suportá-las pode ser classificado de herói. Enfrente a vida, tal qual se apresenta, com suas alegrias e dores e jamais pense em fugir covardemente.

Carlos Torres Pastorino.

Minutos de sabedoria

Agradecimentos

A Deus por ter me concedido saúde, determinação e oportunidade de trabalhar junto a pessoas maravilhosas que muito me ensinaram.

Aos meus amados pais e minha querida irmã a quem eu jamais cansarei de agradecer por tudo.

À minha orientadora Letícia Malta Costa pela ajuda, confiança e paciência.

Ao professor Rochel pelas conversas sempre muito produtivas, pelo grande apoio e incentivo. Ao professor Rodrigo Lavall e Paulo Ortega pela prontidão em ajudar com os experimentos. À professora Luiza Marillac e ao professor Fernando Egreja pela amizade e pelos valiosos ensinamentos.

À professora Clésia Nascentes pela co-orientação. Aos pesquisadores do CDTN Luiz Carlos da Silva, José Domingos Ardisson e Sérgio Carneiro dos Reis que gentilmente realizaram as análises de fluorescência de raios-X, espectroscopia Mössbauer e análise superficial das minhas inúmeras amostras. Ao Gustavo e à Sandra, técnicos da espectrometria de absorção atômica pela eficiência na realização das análises. À Sônia Maria e ao Sérgio, nossos estimados bibliotecários que são sempre muito solícitos.

Aos amigos de grupo Davyston, Diego, Vitor, Camila Vidal, Luciene, Louise, Arlesiene, Silvéria, Rita, Leonel, Patrícia, Frank, e em especial agradeço as valiosas amigas Deyse Marthe e Simone Rodrigues pela sincera amizade em absolutamente todos os momentos dessa caminhada. Aos alunos Leandro Duarte, Lilian Cabral, Weverson Ferreira e Marcelo Rosmaninho pela ajuda com a realização dos experimentos.

Agradeço também a Liliane Catone e Meiriane Cristina pelo enorme apoio durante a interpretação de dados e pelas palavras carinhosas. As amigas Wânia Oliveira e Kátia Marília pela força.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, Fapemig e CNPQ pelo apoio financeiro.

Agradecemos também a Vale S.A..

Resumo

Os subprodutos gerados a partir da produção de biodiesel podem ser determinantes para a viabilidade econômica da produção deste biocombustível. O reaproveitamento das tortas para a produção de carvão ativado representa um desafio na busca por alternativas que melhorem a eficiência dos tratamentos de efluentes contaminados. O foco principal deste trabalho foi a produção de diferentes tipos de materiais com a finalidade de serem empregados na remoção de Cr (VI) em meio aquoso utilizando-se algumas tortas de biodiesel como matéria prima: colza *(Brassica napus)*, girassol (*Helianthus annuus*), pinhão manso (*Jatropha curcas L.),* tremoço *(Lupinus albus L.)*, nabo forrageiro (*Raphanus sativus)* e mamona (*Ricinus communis L.*).

Foram produzidos carvões ativados não oxidados, carvões ativados oxidados com HNO_3 e compósitos de carbono/Fe com diversos teores de Fe (19, 35 e 45% m/m) e pirolisados em diferentes temperaturas (400, 600 e 800 °C) em forno com aquecimento condutivo. Os materiais foram caracterizados por análise superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, composição química, análise elementar, teor de cinzas, análise térmica, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, titulação potenciométrica, pH no ponto de carga zero, espectroscopia Raman, Mössbauer e medidas de magnetização espontânea.

Os carvões oxidados apresentaram caráter ácido (pH_{pcz} 3,4 – 4,4), enquanto que os compósitos mostraram-se ácidos e básicos (pH_{pcz} 6,0 – 10,8). Em todos os materiais foram verificados grupos carboxílicos e fenólicos e, no caso dos compósitos, observou-se também a presença de óxidos de Fe. As áreas superficiais específicas variaram de 3 a 491 $m^2\ g^{-1}$. Os espectros Mössbauer da série de compósitos evidenciaram a presença de fases redutoras de Fe como Fe_3O_4, Fe^o e Fe_3C, essenciais no processo de redução do Cr (VI). As medidas de magnetização espontânea dos compósitos variaram de 6 a 84 emu g^{-1}, indicando a facilidade de sua separação de soluções aquosas por simples processo magnético.

A capacidade de remoção de Cr (VI) foi verificada em todos os materiais e remoções de até 97% do metal em meios aquosos foram alcançadas empregando-se os carvões oxidados em meios com pH 4, após 20 h de reação. Isotermas de Langmuir e Freundlich foram empregadas para o ajuste dos dados experimentais da

remoção do Cr (VI) pelos compósitos e ambos os modelos apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,90. Capacidades máximas de até 459±33 mg g^{-1} foram verificadas para a série de compósitos contendo 45% m/m de Fe. Esses resultados são consideravelmente melhores que os reportados na literatura para materiais semelhantes empregados na remoção de Cr (VI), tornando os materiais deste estudo atrativos para aplicações ambientais.

Palavras-chave: adsorção, cromo hexavalente, carvão ativado, compósitos, remediação.

Abstract

The by-products generated from biodiesel production need to be critically assessed because they can be a relevant factor in the economic viability of this biofuel production. The reuse the biodiesel press-cake for activated carbon production is a challenge in the inquiry for alternatives to improve the treatment efficiency of contaminated effluent. The aim of this work was the production of different materials in order to be used in the Cr (VI) removal from aqueous environment using some biodiesel press-cake: *Brassica napus*, *Helianthus annuus*, *Jatropha curcas L., Lupinus albus L.*, *Raphanus sativus* and *Ricinus communis L.*) as raw materials.

Non-oxidized, oxidized and activated carbons with HNO_3 were produced, besides carbon/Fe composite with different iron concentrations (19, 35 and 45 wt.%) and pyrolyzed at different temperatures (400, 600 and 800 °C) in a conductive oven. The materials were characterized by specific surface analysis, scanning electron microscopy, chemical composition, elemental analysis, ash content, thermal analysis, X-ray diffraction, IR spectroscopy, potentiometric titration, pH at point of zero charge, Raman spectroscopy, Mössbauer and saturation magnetization.

Oxidized carbon exhibit acidic character (pH_{pcz} 3.4 to 4.4), while the composite showed basic nature (pH_{pcz} 6.0 - 10.8). For all the materials it was verified carboxylic and phenolic groups and, especially for the composites, it is also noted iron oxides. The specific surface area ranged from 3 to 491 $m^2\ g^{-1}$. Mössbauer spectra of a series of composite showed the presence of reducing phase iron as Fe_3O_4, Fe^o and Fe_3C, essential for the Cr (VI) reduction process. The saturation magnetization values for the composites ranged from 6 to 84 emu g^{-1} indicating the feasibility of their separation from aqueous solutions by a simple magnetic process.

The adsorption capacity Cr (VI) was verified for all materials and removal up to 97% of the pollutant in aqueous environment had been achieved using oxidized carbon at pH 4 after 20h reaction. Langmuir's and Freundlich's isotherms were used to fit the experimental data from the removal of Cr (VI) by the composites and both models showed coefficients of determination above 0.90. Maximum adsorption capacities up to 459 ± 33 mg g^{-1} were observed for the series of composites containing 45 wt.% Fe. These results are considerably better than those reported in

the literature for similar materials used in the removal of Cr (VI), indicating that the materials produced in this study are attractive for environmental applications.

Keywords: adsorption, hexavalent chromium, activated carbon, composite, remediation.

Lista de Tabelas

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA 23
TABELA 2 - TIPOS DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS PARA CADA MATÉRIA-PRIMA AVALIADA 34
TABELA 3 – ANÁLISES REALIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 38
TABELA 4 – AMOSTRAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CR (VI) EM SOLUÇÕES AQUOSAS 44
TABELA 5 – CÓDIGOS ADOTADOS PARA AS AMOSTRAS DE CARVÕES OXIDADOS E NÃO OXIDADOS 50
TABELA 6 - TIPOS DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS DIFERENTES PRECURSORES 50
TABELA 7 - ANÁLISE SUPERFICIAL DOS PRECURSORES E DOS SEUS RESPECTIVOS CARVÕES 52
TABELA 8 - ANÁLISE SUPERFICIAL DOS COMPÓSITOS DE MAMONA PIROLISADOS A 400, 600 E 800ºC COM 0, 19, 34 E 45% DE FE 54
TABELA 9 - ÁREA SUPERFICIAL DOS COMPÓSITOS PIROLISADOS DE PINHÃO MANSO E TREMOÇO A 800ºC COM 19, 35 E 45% DE FE 55
TABELA 10 - COMPARAÇÃO DAS ÁREAS SUPERFICIAIS ESPECÍFICAS ($M^2 G^{-1}$) REPORTADAS NA LITERATURA 56
TABELA 11 - TEORES VERDADEIROS DE FE NOS COMPÓSITOS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO PIROLISADOS A 800 °C 71
TABELA 12 - TEOR DE CINZAS DOS CARVÕES NÃO OXIDADOS E DOS SEUS RESPECTIVOS CARVÕES OXIDADOS 78
TABELA 13 - TEOR DE CINZAS ANALISADOS POR TG E EDX PARA OS COMPÓSITOS DE MAMONA PIROLISADOS A 400, 600 E 800 ºC 79
TABELA 14 - TEOR DE CINZAS ANALISADOS POR EDX PARA OS COMPÓSITOS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO PIROLISADOS A 800 ºC 79
TABELA 15 - PRINCIPAIS PICOS NO ESPECTRO DO INFRAVERMELHO PARA MATERIAIS CARBONÁCEOS 95
TABELA 16 - VALORES DE PKA E QUANTIDADE DE GRUPOS FUNCIONAIS DOS CARVÕES ATIVADOS COM CO_2 106
TABELA 17 - VALORES DE PKA E QUANTIDADE DE GRUPOS FUNCIONAIS DOS CARVÕES ATIVADOS FUNCIONALIZADOS COM HNO_3 108
TABELA 18 - VALORES DE PKA E QUANTIDADE DE GRUPOS FUNCIONAIS DOS COMPÓSITOS DE PINHÃO MANSO, TREMOÇO E MAMONA PIROLISADOS A 800 °C 110
TABELA 19 – PH NO PONTO DE CARGA ZERO PARA OS CARVÕES OXIDADOS E COMPÓSITOS PIROLISADOS A 800 °C COM DIFERENTES TEORES DE FE 112

TABELA 20 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO ESPONTÂNEA DOS COMPÓSITOS COM CONCENTRAÇÕES DE FE ENTRE 0 - 45% M/M 121
TABELA 21 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO ESPONTÂNEA DOS COMPÓSITOS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO PIROLISADOS A 800 °C..... 122
TABELA 22 – VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, NÚMERO TOTAL DE SÍTIOS E TEOR DE CINZAS PARA OS CARVÕES OXIDADOS E NÃO OXIDADOS DE PINHÃO MANSO E TREMOÇO (DADOS EXTRAÍDOS DAS TABELAS 7, 12, 16 E 17)..... 125
TABELA 23 - EQUAÇÕES DE REGRESSÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS CARVÕES OXIDADOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE TREMOÇO, PINHÃO-MANSO E MAMONA 130
TABELA 24 - PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PARA ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS CARVÕES OXIDADOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO..... 130
TABELA 25 - CAPACIDADES MÁXIMAS DE ADSORÇÃO DE CR (VI) EM DIFERENTES CARVÕES REPORTADOS NA LITERATURA 132
TABELA 26 - EQUAÇÕES DE REGRESSÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS COMPÓSITOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE TREMOÇO, PINHÃO-MANSO E MAMONA COM 35 E 45% M/M FE PIROLISADOS A 800 °C136
TABELA 27 - PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO PARA ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS CARVÕES OXIDADOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO..... 136
TABELA 28 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPÓSITOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO COM 35% M/M DE FE PIROLISADOS A 800 °C 138

Lista de Figuras

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DO CR (VI). 5
FIGURA 2 – CLASSES GERAIS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. 24
FIGURA 3 - TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO SEGUNDO BRUNAUER. 29
FIGURA 4 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS FISICAMENTE COM CO_2 35
FIGURA 5 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS QUIMICAMENTE COM HNO_3. 36
FIGURA 6 - ESQUEMA DE PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS C/FE. 37
FIGURA 7 – ESQUEMA DAS ETAPAS REALIZADAS PARA O ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CR (VI) EM SOLUÇÕES AQUOSAS. 47
FIGURA 8 - FOTOMICROGRAFIA DOS CARVÕES DE PINHÃO MANSO ($CPCO_2$), TREMOÇO ($CTCO_2$), MAMONA ($CMCO_2$), NABO FORRAGEIRO ($CNCO_2$), GIRASSOL ($CGCO_2$) E COLZA ($CCCO_2$) ATIVADOS FISICAMENTE COM CO_2. 58
FIGURA 9 - FOTOMICROGRAFIA DOS CARVÕES OXIDADOS E NÃO OXIDADOS DE PINHÃO MANSO E TREMOÇO. 59
FIGURA 10 - FOTOMICROGRAFIAS MEV-EDS DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM $FE(NO_3)_3$ CARBONIZADOS A 400° C. 61
FIGURA 11 - FOTOMICROGRAFIAS MEV-EDS DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM $FE(NO_3)_3$ CARBONIZADOS A 600° C. 62
FIGURA 12 - FOTOMICROGRAFIAS MEV-EDS DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM $FE(NO_3)_3$ CARBONIZADOS A 800° C. 63
FIGURA 13 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS COM CO_2 PIROLISADOS A 800º C. 65
FIGURA 14 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS COM HNO_3 PIROLISADOS A 800º C. 66
FIGURA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COMPÓSITOS DE MAMONA PIROLISADOS A 800º C. 68
FIGURA 16 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COMPÓSITOS DE PINHÃO MANSO PIROLISADOS A 800ºC. 69
FIGURA 17 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COMPÓSITOS DE TREMOÇO PIROLISADOS A 800º C. 70
FIGURA 18 - ANÁLISE ELEMENTAR DOS PRECURSORES E DOS SEUS RESPECTIVOS CARVÕES ATIVADOS COM CO_2. 72
FIGURA 19 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES ELEMENTARES DOS CARVÕES DE PINHÃO MANSO (CP), TREMOÇO (CT) E MAMONA (CM) ATIVADOS FISICAMENTE COM CO_2 E QUIMICAMENTE COM HNO_3. (N=3). 73

FIGURA 20 - TEORES DE C, H, N E O NA SÉRIE DE COMPÓSITOS DE MAMONA PIROLISADOS A 400, 600 E 800 °C COM CONCENTRAÇÕES DE FE VARIANDO DE 19 A 45% M/M. (N=3). 75
FIGURA 21 - TEORES DE C, H, N E O NOS COMPÓSITOS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO PIROLISADOS A 800 °C. (N=3). 76
FIGURA 22 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA OS DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS COM CO_2. 81
FIGURA 23 - CURVAS TG OBTIDAS PARA OS CARVÕES OXIDADOS DE TREMOÇO, PINHÃO MANSO E MAMONA EM ATMOSFERA DE AR. 82
FIGURA 24 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM AR DAS TORTAS DE MAMONA IMPREGNADAS COM 0, 19, 35 E 45% DE FE TRATADAS A 400°C. 83
FIGURA 25 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM AR DAS TORTAS IMPREGNADAS COM 0, 19, 35 E 45% DE FE TRATADAS A 600°C. 84
FIGURA 26 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM AR DAS TORTAS DE MAMONA IMPREGNADAS COM 0, 19, 35 E 45% DE FE TRATADAS A 800°C. 85
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE TODOS OS CARVÕES ATIVADOS FISICAMENTE COM CO_2. 86
FIGURA 28 - ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA OS CARVÕES OXIDADOS DE TREMOÇO, PINHÃO-MANSO E MAMONA. 87
FIGURA 29 - ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA OS COMPÓSITOS DE MAMONA SEM A ADIÇÃO DE FE PIROLISADOS A 400, 600 E 800 ºC. 88
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM 19, 35 E 45 % M/M DE FE PIROLISADOS A 400°C. 89
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM 19, 35 E 45% M/M DE FE PIROLISADOS A 600°C. 90
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE MAMONA COM 19, 35 E 45% M/M DE FE PIROLISADOS A 800°C. 91
FIGURA 33 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE PINHÃO MANSO COM 19, 35 E 45% M/M DE FE PIROLISADOS A 800°C. 92
FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE TREMOÇO COM 19, 35 E 45% M/M DE FE PIROLISADOS A 800°C. 93
FIGURA 35 - GRUPOS FUNCIONAIS COMUMENTE EXISTENTES NAS SUPERFÍCIES DOS CARVÕES ATIVADOS (LAGORSSE ET AL., 2005; NUNES, D. L., 2009). 94
FIGURA 36 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE 400 A 4000 CM^{-1} PARA OS CARVÕES NÃO OXIDADOS. 96
FIGURA 37 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE 400 A 4000 CM^{-1} DOS CARVÕES DE PINHÃO-MANSO (A) E TREMOÇO (B) ATIVADOS TRATADOS COM HNO_3. ... 97
FIGURA 38 - COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (400 A 4000 CM^{-1}) DOS CARVÕES ATIVADOS COM CO_2 E FUNCIONALIZADOS COM HNO_3, RESPECTIVAMENTE DE: PINHÃO-MANSO (“A” E “B”) E TREMOÇO (“C” E “D”). 98

FIGURA 39 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM FE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E PIROLISADOS A 400° C. 99
FIGURA 40 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM FE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E PIROLISADOS A 600° C. 100
FIGURA 41 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM FE A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E PIROLISADOS A 800° C. 101
FIGURA 42 - GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM APARECEM NA SUPERFÍCIE DE UM CARVÃO ATIVADO COM ÁCIDOS INORGÂNICOS OXIDANTES (LIU ET AL., 2007). 102
FIGURA 43 - NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS PRESENTES NAS SUPERFÍCIES DOS DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS COM CO_2. 107
FIGURA 44 - COMPARAÇÃO DO NÚMERO DE SÍTIOS ÁCIDOS ENTRE CARVÕES DE PINHÃO-MANSO, TREMOÇO E MAMONA ATIVADOS FISICAMENTE COM CO_2 E FUNCIONALIZADOS COM HNO_3. 109
FIGURA 45 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE CARVÕES COM CONCENTRAÇÕES DE FE VARIANDO DE 0 - 45% M/M PIROLISADOS EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA DE 400 -800°C. 114
FIGURA 46 - ESPECTRO MÖSSBAUER: (A) - PRECURSOR IMPREGNADO COM 19, 35 E 45 % M/M DE FE; COMPÓSITOS COM 19 (B), 35 (C) E 45 % M/M FE (D) PIROLISADOS A 400, 600 E 800 °C. 116
FIGURA 47 - TEOR DAS DIFERENTES FASES DE FERRO PRESENTES NAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS PROVENIENTES DA TORTA DE MAMONA. 118
FIGURA 48 - ESPECTROS MÖSSBAUER PARA A SÉRIE DE COMPÓSITOS DE (A) PINHÃO MANSO E (B) TREMOÇO COM CONCENTRAÇÕES DE 19, 35 E 45 % M/M DE FERRO PIROLISADOS A 800°C. 119
FIGURA 49 - TEOR DAS FASES DE FERRO NOS COMPÓSITOS PROVENIENTES DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO COM TEORES DE FE VARIANDO DE 19 A 45% M/M PIROLISADOS A 800 °C. 120
FIGURA 50 - INFLUÊNCIA DO PH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CR (VI) NOS CARVÕES NÃO OXIDADOS E OXIDADOS PROVENIENTES DA TORTAS DE PINHÃO-MANSO E TREMOÇO. [CR]: 10 MG L^{-1}, PH VARIANDO DE 2 - 8, 10 MG DE CARVÃO, 10 ML DE SOLUÇÃO E 20 H DE REAÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE. (N=2). 123
FIGURA 51 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE CR (VI) PELOS CARVÕES OXIDADOS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO COM O TEMPO. [CR]: 50 MG L^{-1}, PH 4, 10 MG DE CARVÃO, 10 ML DE SOLUÇÃO, TEMPO DE REAÇÃO VARIANDO DE 0 – 24 H A 25 °C. (N=2). 127
FIGURA 52 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS CARVÕES OXIDADOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA (CM), PINHÃO-MANSO (CP) E TREMOÇO (CT). [CR]: 70 - 700

MG L^{-1}, PH 4, 10 MG DE CARVÃO, 20 ML DE SOLUÇÃO, 24 H DE REAÇÃO A 25 °C. (N=2)..... 129
FIGURA 53 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS COMPÓSITOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO COM 45% M/M DE FE PIROLISADOS A 800 °C. [CR]: 70 – 700 MG L^{-1}, PH 4, 10 MG DE CARVÃO, 20 ML DE SOLUÇÃO, 24 H DE REAÇÃO A 25 °C. (N=2)..... 134
FIGURA 54 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CR (VI) PELOS COMPÓSITOS ORIUNDOS DAS TORTAS DE MAMONA, PINHÃO MANSO E TREMOÇO COM 35% M/M DE FE PIROLISADOS A 800 °C. [CR]: 70 – 700 MG L^{-1}, PH 4, 10 MG DE CARVÃO, 20 ML DE SOLUÇÃO, 24 H DE REAÇÃO A 25 °C. (N=2)..... 135
FIGURA 55 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROVÁVEIS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CR (VI) PELOS COMPÓSITOS. 142

Sumário

Resumo I
Abstract III
Lista de Tabelas V
Lista de Figuras VII
Capítulo 1 1
Introdução Geral 1
Capítulo 2 9
Objetivos 9
2.1 Geral 10
2.2 Específicos 10
Capítulo 3 11
Revisão da literatura 11
3.1 Principais focos industriais de contaminação das águas por cromo 12
3.2 Aplicação de carvões ativados na remoção de cromo 12
3.3 Processos de produção de carvão ativado 14
3.4 Sistemas reativos baseados em compósitos de Ferro para aplicações ambientais 16
3.4.1 Ferro e seus óxidos 18
3.5 Adsorção como forma de remediação para Cr (VI) 20
3.6 Isotermas de adsorção 23
3.6.1 Teoria de Langmuir 26
3.6.2 Teoria de Freundlich 27
3.6.3 A importância da superfície específica dos carvões 28
3.6.3.1 Teoria Brunauer, Emmett e Teller (BET) 30
3.6.3.2 Teoria Barrett, Joyner e Halenda (BJH) 31
Capítulo 4 33
Experimental 33
4.1 Preparo dos carvões ativados e compósitos C/Fe pelo método convencional (forno bipartido com aquecimento condutivo) 34
4.1.1 Ativação física dos carvões 35
4.1.2 Funcionalização dos carvões ativados com HNO3 concentrado, 65% m/m 36
4.1.3 Produção dos compósitos C/Fe 36
4.2 Caracterização físico-química dos adsorventes 37

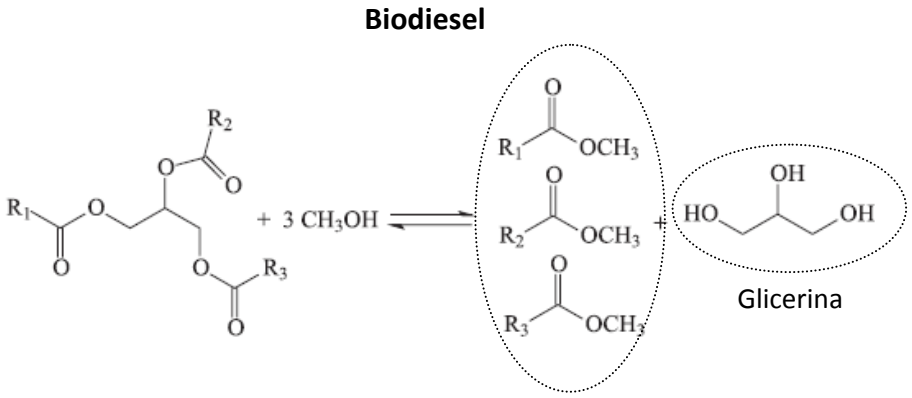
4.2.1 Determinação da superfície específica e porosidade 38
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise 39
4.2.3 Composição química 39
4.2.4 Análise elementar 39
4.2.5 Teor de cinzas 40
4.2.6 Análise térmica 40
4.2.7 Difração de raios-X 40
4.2.8 Espectroscopia na região do infravermelho 40
4.2.9 Titulação potenciométrica 41
4.2.10 pH do ponto de carga zero 42
4.2.11 Espectroscopia Raman 43
4.2.12 Espectroscopia Mössbauer 43
4.2.13 Medidas de magnetização espontânea 43
4.3 Estudos de adsorção 44
Capítulo 5 48
Resultados e Discussão 48
5.1 Caracterização físico-química dos adsorventes 51
5.1.1 Determinação da superfície específica e porosidade 51
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise 57
5.1.3 Composição química 64
5.1.4 Análise elementar 71
5.1.5 Teor de cinzas 77
5.1.6 Análise térmica 80
5.1.7 Difração de raios –X (DRX) 85
5.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho 93
5.1.9 Titulação potenciométrica (TP) 105
5.1.10 pH do ponto de carga zero 111
5.1.11 Espectroscopia Raman 113
5.1.12 Espectroscopia Mössbauer 115
5.1.13 Medidas de magnetização espontânea 121
5.2 Estudos de adsorção 122
5.2.1 Estudo preliminar do pH para otimização do processo de adsorção 122
5.2.2 Efeito do tempo de contato 126
5.2.3 Isotermas de adsorção de Cr (VI) 128

Capítulo 6 144
Conclusão 144
Capítulo 7 147
Trabalhos futuros 147
Capítulo 8 149
Referências bibliográficas..... 149
Anexos 163
ANEXO A – Parâmetros hiperfinos da análise Mössbauer para os compósitos. 164

Capítulo 1

Introdução Geral

Biodiesel é um produto derivado de uma biomassa renovável que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos de ignição por compressão, ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir combustíveis de origem fóssil. O processo de produção do biodiesel ocorre pela reação de trans-esterificação (Esquema 1), onde um óleo, vegetal ou animal, reage com um álcool sob a ação de um catalisador. O processo gera dois produtos, ésteres (biodiesel) e glicerina, sendo esse último separado da gordura ou do óleo vegetal.



Esquema 1 – Trans-esterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel.

No Brasil, um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, a produção do biocombustível se baseia principalmente no emprego das oleaginosas como fonte de matéria-prima (Agência Nacional de Petróleo).

O país possui uma grande variedade de espécies com possibilidade de extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel em larga escala, dentre as quais pode-se citar: soja, mamona, babaçu, café, dendê, caroço de algodão, nabo-forrageiro, girassol, canola, pinhão-manso, amendoim, e outros (NOGUEIRA, L.A.; PILKMAN, B. 2012).

A produção deste biocombustível chegou a 2,7 bilhões de litros em 2011 e estima-se que em 2015 este valor deve alcançar 4,2 bilhões de litros (APROBIO, 2015). Cada tonelada de biodiesel processada gera cerca de 3,6 toneladas de torta (Biodiesel – Programa Nacional de produção e uso de biodiesel, 2012).

Os resíduos gerados na indústria de biodiesel, os quais constituem o passivo ambiental desta atividade, são, essencialmente, as sementes processadas para a retirada do óleo. Este resíduo apresenta alto teor protéico e celulósico (ANDRADE et

al., 2013) e seu reaproveitamento tem sido reportado na literatura em aplicações como produção de adubos orgânicos, biosorventes, implementação na nutrição animal, humana e até mesmo nas indústrias químicas; ANDRADE et al., 2013; KURNIAWAN et al., 2011). O reaproveitamento desse resíduo é de fundamental importância, tanto do ponto de vista econômico, pois agrega valor aos resíduos, quanto ambiental.

Em função do alto teor de carbono, as tortas de biodiesel podem ser convenientemente utilizadas como matérias-prima para a produção de carvões ativados de baixo custo e alta qualidade (RIBEIRO et al., 2012). Essa seria uma proposta estratégica para amenizar um dos mais graves problemas ambientais: a poluição de ambientes aquáticos por metais tóxicos.

Atualmente, enfrentamos uma crise hídrica séria e a poluição das fontes hídricas por poluentes de natureza inorgânica agrava potencialmente o problema da escassez desse recurso. Alguns desses poluentes podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, pela sua toxicidade ou por seus potenciais carcinogênios, mutagênios e teratogênios. Metaloides como o arsênio e metais como o bário, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo, quando solúveis em água, são considerados tóxicos, pois mesmo em pequenas quantidades no meio aquático podem gerar danos aos organismos aquáticos ou aos seres humanos. Além de tóxicos, esses metais não são biodegradáveis e quando presentes na água acima de certas concentrações podem causar danos ao ciclo biológico normal. O crescimento das atividades agropecuárias e industriais tem contribuído para o aumento da concentração de metais tóxicos em águas naturais. Alguns desses metais podem ser acumulados através da cadeia trófica e, mesmo quando em baixas concentrações nos efluentes, podem produzir alterações cujas consequências vão se manifestar direta ou indiretamente sobre a saúde humana (BRAGA et al., 2005).

A maior parte das regulamentações ambientais tem estabelecido limites para a concentração de metais em águas e para o descarte de efluentes contaminados em mananciais. Em 03 de abril de 2008, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) editou a resolução número 397, que trata da classificação e das diretrizes ambientais nacionais para o enquadramento dos corpos de água e também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. A nova resolução, mais restritiva que a anterior, resolução n^{o} 357/2005, estabelece um limite máximo

de 0,05 mg L^{-1} de Cr total em águas que sejam destinadas ao consumo humano, a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e a preservação dos ambientes aquáticos em área de conservação de proteção integral (CONAMA. Resolução nº 397/2008; CONAMA. Resolução nº 357/2005).

Dentre os diversos metais que contaminam os efluentes aquosos está o cromo, classificado pela Agência de Proteção Ambiental Ameriana (EPA) como um dos principais poluentes ambientais. Ele é introduzido no ambiente principalmente pelos efluentes gerados nas mais diversas atividades industriais tais como: indústrias químicas, curtimento, eletrodeposição e tinturas (MOHAN et al., 2006).

A toxicidade dos compostos de cromo depende do estado de oxidação do mesmo, entretanto vale ressaltar que todas as espécies podem ser tóxicas a níveis elevados de concentração.

Os estados de oxidação mais comuns em que o cromo se apresenta são 0, +2, +3 e +6. O Cr (II) é um bom redutor, por isso é instável sendo rapidamente oxidado a Cr (III) pelo ar. A espécie só está presente em ambientes sem oxigênio. O Cr (III) e Cr (VI) são as formas de oxidação mais estáveis em que o metal persiste no ambiente.

O Cr (VI) se hidrolisa, dependendo do valor do pH do meio e da concentração do íon presente (Figura 1), gerando predominantemente as espécies aniônicas $HCrO_4^-$ (presentes de forma preferencial em pH entre 1-6), CrO_4^{2-} (predominantes em pH maior que 6) e $Cr_2O_7^{2-}$ que dependem do pH e da concentração do metal. O íon $Cr_2O_7^{2-}$, dímero do $HCrO_4^-$ menos uma molécula de água se forma quando a concentração de cromo ultrapassa 1 g L^{-1}. H_2CrO_4 está presente em maiores concentrações em meios cujos valores de pH são menores que 1 (MOHAN, D.; JUNIOR, C. U. P., 2006. LIU et al., 2007. AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M., 2012).

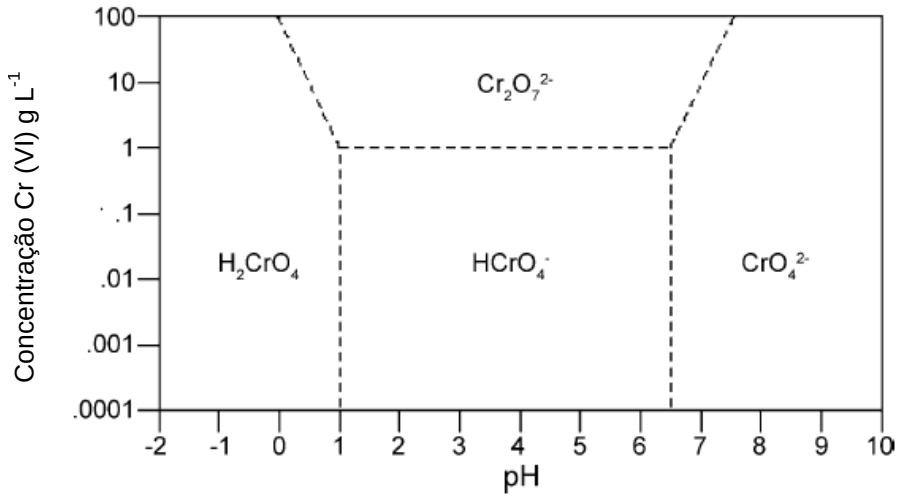


Figura 1 - Diagrama de especiação do Cr (VI).
Fonte: MOHAN et al., 2006.

Os equilíbrios existentes entre as diferentes espécies iônicas de Cr (VI) mais estudados são mostrados nas equações a seguir:

$H_2CrO_{4\,(aq)} \rightleftharpoons HCrO_4^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$ Eq. 1

$HCrO_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons CrO_4^{2-}{}_{(aq)}{}^+ H^+_{(aq)}$ Eq. 2

$2HCrO_4^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ Eq. 3

$2CrO_4^-{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ Eq. 4

O pH do sistema controla a adsorção do cromo devido a influência que o mesmo exerce nas propriedades superficiais do adsorvente e nas formas iônicas do metal em solução.

Há um interesse muito grande em se determinar as espécies de cromo existentes nas diferentes matrizes ambientais devido às diferenças nas toxicidades do Cr (VI) e Cr (III). As espécies de Cr (VI) apresentam um considerável potencial tóxico e mutagênico devido às suas mobilidades através de membranas celulares de animais e vegetais e à sua natureza fortemente oxidante, sendo, portanto consideradas mais tóxicas que os compostos de Cr (III). Um dos fatores que justificam essa maior toxicidade do Cr (VI) em relação ao Cr (III) é a maior solubilidade que os compostos de cromo hexavalente apresentam em água quando comparados aos compostos de cromo trivalente, o que leva ao aumento da poluição dos solos e das águas. Essa diferença de solubilidade também facilita a penetração

do Cr (VI) na membrana celular o que pode causar sérios problemas de saúde visto que o Cr (VI) é um agente oxidante forte e pode interagir com os constituintes da célula, dentre os quais o material genético (MOHAN, D.; JUNIOR, C. U. P., 2006. NOMANBHAY, PALANISAMY, S. M.; K., 2005).

Segundo a resolução CONAMA 357, de 2005, o Cr (III) presente em efluentes industriais deve obedecer aos limites de 1,0 mg L^{-1} enquanto que para Cr (VI) esse limite deve ser de 0,1 mg L^{-1}. O limite de Cr total em águas para uso doméstico deve ser de 0,05 mg L^{-1} (Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA – 2005).

Devido à alta toxicidade do Cr (VI) e aos limites estabelecidos sobre sua concentração (0,1 mg L^{-1}) em efluentes, pesquisadores tem investigado novos métodos e processos para remover contaminantes que contenham Cr (VI) de rejeitos industriais.

Diversos métodos foram desenvolvidos para o tratamento de efluentes contendo cromo, dentre os quais: precipitação química, eletrólise, osmose reversa, extração por solvente, troca iônica e adsorção. Porém, todos estes mecanismos apresentam algum inconveniente como altos custos de implementação, aplicabilidade limitada, baixa capacidade de remoção e problemas na disposição da lama residual gerada. Assim, uma forma que vem se destacando, sobretudo pelos baixos custos e eficiência de remoção deste poluente, é a adsorção do cromo em carvão ativado (ARCIBAR-OROZCO et al., 2015; BOHLI et al., 2015; HUANG et al., 2014; HUANG et al., 2014; MOHAMMADI HUANG et al., 2014).

O Cr (VI) pode ser removido dos efluentes por carvões ativados através de processos de adsorção ou por meio de reações de oxidação-redução (YANG et al., 2014; HORI et al., 2015).

Os fenômenos de adsorção podem acontecer de forma física (eletrostática) devido à existência de cargas elétricas de superfície ou de forma química, que envolve a interação química entre o adsorvato e o adsorvente. Os mecanismos de troca iônica ocorrem devido à presença de grupos funcionais presentes na superfície dos carvões tais como os grupos carboxílicos e hidroxilas que são capazes de trocar seus íons H^+ com os cátions metálicos presentes na solução e são os principais sítios de adsorção da espécie.

Dependendo do pH em que a adsorção do metal está sendo promovida e/ou na presença de espécies químicas com alto poder redutor, é possível a redução do Cr (VI) a Cr (III). Em meios cujos valores de pH são baixos pode ocorrer a redução

das espécies $HCrO_4^-$ a Cr (III) e estes, posteriormente, podem ser adsorvidos pelo carvão por mecanismos de troca catiônica entre Cr (III) e os íons H^+ presentes na superfície protonada dos carvões (LIU et al., 2007. DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M., 2010. KHEZAMI, L.; CAPART, R., 2005).

Outra possibilidade é a utilização de metais capazes de reduzir Cr (VI) a Cr (III), retirando-o do meio aquoso por precipitação (QIU et al., 2014). Os agentes redutores comumente utilizados são compostos de ferro (Fe^{2+} e Fe^0) por apresentarem boa eficiência, baixo custo além de não serem tóxicos. A redução de Cr (VI) por Fe pode ser representada simplificadamente pelas equações abaixo:

$$2Fe^0_{(s)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}_{(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} \quad \text{Eq. 5}$$

$$6Fe^{2+}_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} \rightleftharpoons 6Fe^{3+}_{(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} \quad \text{Eq. 6}$$

onde se observa que o pH é extremamente importante, uma vez que a redução do Cr (VI) consome uma quantidade considerável de prótons.

O carvão ativado é preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, e sofre um processamento para aumentar a porosidade interna. Materiais que possuem alto teor de carbono, como madeira, casca de coco, grão de café, bambu, dentre outros, podem ser convertidos em carvão ativado.

Recentemente, tem-se avaliado o uso de resíduos agroindustriais na produção de carvão ativado para serem aplicados como adsorventes industriais na remoção de metais e contaminantes orgânicos em efluentes aquosos (LEE et al., 2015; PARK et al., 2015), no controle da emissão de poluentes (HIDAYU et al., 2015), na purificação e armazenamento de gases (HASSEL et al., 2015) e como suportes catalíticos (RESTIVO et al., 2015). A funcionalização dos carvões, pela adição de grupos funcionais à sua superfície, é um processo interessante para aumentar a eficiência dos adsorventes. Segundo Strelko et al. (2002), espera-se que a alta quantidade relativa e a distribuição dos grupos ácidos superficiais presentes nos carvões influencie na capacidade de sorção e seletividade de remoção de diferentes espécies iônicas da solução.

Neste contexto a produção de carvão ativado apresenta-se como uma alternativa promissora para a utilização de rejeitos gerados pela produção do biodiesel, uma vez que apresentam elevados teores de carbono.

Assim, a proposta deste trabalho é agregar valor as tortas das principais sementes empregadas na produção do biodiesel a partir da produção de diferentes tipos de carvões ativados e compósitos C/Fe objetivando suas aplicações como materiais capazes de remover Cr (VI) de efluentes aquosos.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Geral

Produzir carvão ativado e compósito C/Fe a partir de tortas de biodiesel para posterior utilização desse material adsorvente na remoção de Cr (VI) de meios aquosos.

2.2 Específicos

- Preparar diferentes tipos de carvões ativados e compósitos C/Fe através de aquecimento condutivo em fornos bipartidos;

- Realizar a ativação física e química e avaliar a eficiência dos processos;

- Caracterizar os adsorventes química e fisicamente através de análises da área superficial específica (BET) e porosidade, análise elementar (CNH) e teor de cinzas, análises termogravimétricas (TG), difração de raios-X (DRX), análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), titulação potenciométrica (TP), pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), análise da morfologia do material empregando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização espontânea e estudos de adsorção.

- Determinar as melhores condições experimentais para a aplicação do material adsorvente na remoção de Cr (VI) de soluções aquosas;

- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção e construir isotermas de adsorção para Cr (VI).

Capítulo 3

Revisão da literatura

3.1 Principais focos industriais de contaminação das águas por cromo

O desenvolvimento tecnológico traz consideráveis impactos ao meio ambiente, afetando diretamente a saúde dos seres humanos, fauna e flora. Atualmente, devido às leis ambientais, as indústrias têm assumido uma posição mais proativa, reconhecendo que uma boa gestão ambiental pode melhorar a imagem da empresa, aumentar seus lucros e sua competitividade, além de eliminar possíveis problemas futuros como a poluição ambiental por resíduos industriais (BRAGA et al., 2005).

Em relação à contaminação ambiental, um dos poluentes inorgânicos que ocupa reconhecido destaque é o cromo. Compostos de cromo têm sido largamente utilizados em diferentes ramos industriais como metalúrgia, galvanoplastia, produção de tintas, pigmentos, papel, preservação de madeiras e principalmente em curtumes. Vale ressaltar que no Brasil, aproximadamente 4000 empresas fazem parte da indústria do couro, sendo 320 curtidoras. Os efluentes provenientes destas indústrias possuem teores de Cr (VI) que variam entre 10 a 100 mg L^{-1} (Curtume CETESB). Estes valores superam os limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução n° 397/2005), que é de 0,1 mg L^{-1} de Cr (VI) nos efluentes.

Mesmo diante da legislação vigente, muitas vezes esses efluentes são descartados sem nenhum tratamento em cursos d'água, acarretando graves danos ambientais (BRAGA et al., 2005). .

3.2 Aplicação de carvões ativados na remoção de cromo

A alta toxicidade do Cr (VI) e os limites estabelecidos sobre a sua concentração em efluentes levam a pesquisas rumo à busca de novos métodos e processos que removam Cr (VI) de rejeitos industriais (HORI et al., 2015; DI NATALE et al., 2015; ZHANG et al., 2015; LIU et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

Há diversos processos físico-químicos para realizar o tratamento de efluentes contaminados com o cromo, dentre eles a precipitação cáustica, eletrólise e osmose reversa. Porém, todos esses mecanismos podem apresentar um ou mais

inconvenientes como, por exemplo, alto consumo de energia, aplicabilidade limitada e baixa capacidade de remoção que desencorajam suas aplicações.

Um dos processos que vem apresentando bons resultados para remoção do cromo é a adsorção desse metal em superfícies porosas. A utilização de materiais adsorventes como, por exemplo, o carvão ativado vem ganhando destaque nas publicações (DI NATALE et al., 2015; ZHANG et al., 2015; MAKESWARI et al., 2014; GUEYE et al., 2014).

A alta eficiência, a facilidade de produção/ativação e o baixo custo destes materiais são características que despertam o interesse de pesquisadores no estudo da viabilidade do emprego de matéria prima contendo altos teores de ligno-celulose para a produção de carvões.

Os processos de ativação dos carvões ativados podem aumentar significativamente a eficiência dos materiais na remoção de Cr (VI) de meios aquosos e são bastante explorados. Gueye et al. (2014) produziram carvões ativados com H_3PO_4 e KOH com capacidades máximas de adsorção de Cr (VI) de soluções aquosas de até 140 mg g^{-1}. A ativação com H_3PO_4 leva a despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina e os fragmentos resultantes são unidos por grupos fosfato. Carvões ativados por esse processo apresentam-se como mesoporosos. O processo de ativação com KOH leva a fragmentação e solubilização das macromoléculas. Carvões ativados com KOH geralmente são microporosos (KHEZAMI et al., 2005; GUEYE et al., 2014).

Al-Othman et al. (2012) utilizaram casca de amendoim como precursor para a produção de carvões ativados modificados quimicamente com KOH. Capacidades máximas de 16 mg g^{-1} de cromo foram alcançadas. Khezami e Capart (2005) fizeram carvões ativados de madeira funcionalizados com KOH e H_3PO_4. Capacidades máximas de adsorção de 315 e 186 mg g^{-1} foram encontradas para os carvões modificados quimicamente com a base e o ácido, respectivamente. Dobrowalski e Otto (2010) ao trabalharem com carvão ativado funcionalizado com H_3PO_4 constataram que a modificação química é favorável na remoção do Cr (VI) principalmente por aumentar o número de grupos funcionais na superfície do adsorvente.

Attia et al. (2010) relatam remoções do poluente de até 50 mg g^{-1} ao empregarem carvão ativado de caroço de azeitona modificado quimicamente com

H_2SO_4. Adsorções de 3 mg g^{-1} de Cr (VI) foram apresentadas por Selvi et al. (2001) ao utilizaram serragem de coqueiro como precursor. Castanhas de caju (TANGJUANK et al., 2009) e cascas de coco (SCHNEIDER et al., 2007) também são citadas na literaturas como matérias-primas para a produção de carvões ativados e com estes materiais foi possível obter capacidades máximas de adsorção de pelo menos 13 e 1 mg g^{-1}, respectivamente.

Como pode ser visto, há um número significativo de rejeitos agroindustriais que vem sendo utilizados como matéria prima para a produção de carvões ativados incentivando o emprego das tortas de biodiesel como precursoras.

3.3 Processos de produção de carvão ativado

Devido à sua alta capacidade de adsorção, o carvão ativado é comumente utilizado para remoção de íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos (ARCIBAR-OROZCO et al., 2015; MOHAMMADI et al., 2014; SABER-SAMANDARI et al., 2014). Os carvões ativados são empregados principalmente na remoção de contaminantes de meios aquosos e estão sendo cada vez mais utilizados devido ao aumento da complexidade dos componentes tóxicos, tanto orgânicos quanto inorgânicos.

Qualquer material que possua altos teores de celulose, como é o caso das tortas de biodiesel, pode ser convertido em carvão ativado. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los, pois o poder adsorvente do carvão ativado é proveniente da alta área superficial específica e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUEYE et al., 2014).

A produção de carvão ativado envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado. A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor, em atmosfera inerte, a uma temperatura superior a 200°C. Nessa etapa, acontece a remoção de componentes voláteis e gases leves como CO, H_2, CO_2 e CH_4, tendo-se como produto final uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Em seguida, o material carbonizado é submetido a reações secundárias, visando à

obtenção de um material poroso com elevada área superficial. Posteriormente, o material passa por uma etapa de ativação, que consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (RAMOS et al., 2009).

A ativação pode ocorrer por dois processos ou pela mistura deles: a ativação física e química. A ativação física se refere ao processo de carbonização do material e a sua subsequente ativação em altas temperaturas (800 - 1100°C) em fornos convencionais ou muflas, sob fluxos de gases como CO_2 ou vapor de água. A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes como o $ZnCl_2$, H_3PO_4, NaOH, $FeCl_3$, etc, e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C. A ativação química possui algumas vantagens em relação à ativação física dentre as quais cita-se uma menor temperatura de pirólise (tratamento térmico), maior rendimento, obtenção de um material com maior área superficial específica, além da produção de poros menos obstruídos na superfície do carvão quando comparada a ativação física. O mecanismo de produção de poros nos carvões não é bem elucidado pela literatura.

A IUPAC propõe a seguinte classificação em função do tamanho dos poros dos adsorventes: ultramicroporos (d < 0,6 Å), microporos (0,6 <d < 20 Å), mesoporos (20 < d < 500 Å) e macroporos (d > 500 Å). A distribuição do tamanho dos poros define os grupos de compostos que podem ser adsorvidos pelo carvão ativado. A produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (GUEYE et al., 2014; SUN et al., 2014).

O desempenho do carvão ativado produzido é dependente de vários fatores, como: o processo de ativação ao qual o carvão será submetido, granulometria, área superficial, densidade, pH, teor de cinzas, estrutura interna dos poros, presença de grupos funcionais na superfície dos mesmos, dimensão dos poros e alta resistência mecânica (NUNES, D. N., 2009; MUSSATTO et al.; 2004). Controlando-se essas variáveis há uma grande probabilidade de os processos de remoções serem bem sucedidos.

3.4 Sistemas reativos baseados em compósitos de Ferro para aplicações ambientais

Outros materiais que merecem considerável atenção são os compósitos C/Fe. Normalmente são obtidos após impregnação do carbono com diferentes óxidos de ferro.

Os carvões ativados (matriz carbônica) podem ser combinados com fases magnéticas de ferro como a magnetita (Fe_3O_4) ou o ferro metálico (Fe^0) para originar materiais magnéticos. Estes tipos de materiais possuem sítios ativos com afinidade pelos poluentes e propriedades magnéticas, devido à incorporação de partículas magnéticas na sua composição (CASTRO et al., 2009). Devido aos sítios ativos, eles são capazes de reter espécies químicas ou biológicas por fenômenos de adsorção e posteriormente, são aglomerados e atraídos por um imã e retirados do meio líquido, dispensando o uso de filtração ou de centrifugação normalmente utilizadas na separação sólido-líquido. Devido ao fenômeno superparamagnético, uma característica intrínseca de partículas magnéticas, os adsorventes magnéticos não retêm a magnetização, de forma que com a retirada do campo magnético as partículas dos adsorventes se desaglomeram e podem ser ressuspensas em outro meio líquido, possibilitando a reutilização após a dessorção dos contaminantes (CASTRO et al., 2009). Outra característica favorável é a presença de fases redutoras de Fe no compósito que podem facilitar a redução das espécies poluentes presentes no meio reativo (LIU et al., 2012).

Grande parte destes materiais é produzida impregnando-se a fase magnética na fase adsorvente. Tal processo ocorre após a formação da fase magnética por reduções sucessivas de compostos a base de ferro ou empregando-se precipitação simultânea dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na forma de óxidos em meio alcalino (ZHENG et al., 2015; PARK et al., 2015; QIU et al., 2014; MENDONÇA et al., 2011; FUNGARO et al., 2010). O carbono amorfo presente no carvão ativado e as temperaturas são utilizados para promover as reduções do ferro.

A torta residual gerada no processo de produção do biodiesel apresenta-se como uma alternativa à produção de compósitos, uma vez que este rejeito contém elevados teores de carbono além de serem abundantes em função da grande

quantidade dessa biomassa produzida anualmente. Adicionalmente, compostos de ferro são materiais de baixo custo, não tóxicos e possuem uma ampla variedade de substâncias com diferentes estados de oxidação e estruturas que podem ser formadas (Fe^0, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Fe_3C). Por essas razões, estes materiais têm sido amplamente estudados para a remediação ambiental de compostos orgânicos e inorgânicos.

Dentre alguns trabalhos que empregam compósitos na remediação de contaminação por poluentes orgânicos está o estudo de Castro et. al (2009) que utilizaram compósitos a base de carbono/óxido de ferro para avaliarem a capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas e obtiveram adsorções variando de 23 a 37 mg g^{-1}. Compósitos de carbono ativado/$CuFe_2O_4$ mostraram-se excelentes adsorventes para o corante ácido alaranjado II segundo estudo feito por Zhang et al. (2007). Os pesquisadores obtiveram adsorções de até 654 mg g^{-1}. Oliveira et al. (2002) empregaram carvão ativado/óxido de ferro para a adsorção de compostos como o fenol, clorofórmio, cloro-benzeno e o corante vermelho de drimarem e obtiveram adsorções na faixa de 8 - 10 mg g^{-1} para o corante e de 117 - 710 mg g^{-1} para os outros compostos.

Em relação ao emprego dos compósitos para remoção de contaminantes inorgânicos de efluentes aquosos, especialmente o Cr (VI), destaca-se o trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2013). Os autores produziram nanoesferas de carbono recobertas com ferro magnético para remoção dos íons Cr (VI) e capacidades máximas de adsorção de até 200 mg g^{-1}. Pereira et al. (2010) utilizaram carvão ativado como suporte reativo para a produção de fases redutoras de ferro. Os autores empregaram o material para duas aplicações ambientais: redução de íon Cr (VI) e degradação de corante têxtil. Reduções de até 92% de Cr (VI) foram alcançadas trabalhando-se com solução a 50 mg L^{-1} do metal. Liu et. al (2010) conseguiram capacidades máximas de adsorção de Cr (VI) de aproximadamente 12 mg g^{-1} empregando compósitos de carvão ativado/ferro na remoção do metal, utilizando cascas de nozes como precursores. Compósitos de Fe(0)/Fe_3O_4 foram considerados promissores por Coelho et. al (2008) na redução de Cr (VI) de efluentes aquosos. Remoções de aproximadamente 70% do metal foram relatadas trabalhando-se a temperatura ambiente.

Logo, a produção de compósitos empregando tortas de biodiesel torna-se atraente, visto que se trata de materiais que podem ser aplicados para remover Cr (VI) de efluentes aquosos e são provenientes de precursores de alta qualidade e baixo custo.

3.4.1 Ferro e seus óxidos

Ferro é o metal de transição mais abundante encontrado na natureza e alguns dos seus compostos apresentam propriedades magnéticas. É amplamente utilizado pelo homem nas mais diversas áreas e esse fato pode ser justificado, principalmente, pelos baixos custos de seus compostos e fácil sintetização em laboratório, além de atrativas propriedades físico-químicas como, por exemplo, boas características magnéticas e alto potencial de redução (+0,771 V) (SKOOG et al., 2002). O metal é encontrado em inúmeros minerais, dentre os quais destacam-se: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wüstita (FeO).

O ferro puro apresenta três formas alotrópicas, isto é, apresenta-se com três estruturas cristalinas diferentes que mudam de uma para outra em determinadas temperaturas, conhecidas como temperaturas de transição.

As variedades são:

a) Ferro alfa (α-Fe) – fase em que o ferro se encontra a temperatura ambiente. Possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e apresenta propriedades ferromagnéticas até 770 °C (ocorre o *ponto de Curie*, onde ele passa a ter propriedades magnéticas).

b) Ferro gama (γ-Fe) – surge da transformação alotrópica do α-Fe quando este é submetido à temperaturas maiores que 912°C e permanece estável até 1394°C. Esta fase possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e propriedades paramagnéticas.

c) Ferro delta (δ-Fe) – um novo rearranjo estrutural acontece com o γ-Fe quando este é exposto a temperaturas superiores a 1394°C passando novamente de CFC a CCC. O δ-Fe também apresenta propriedades paramagnéticas e permanece estável até 1538°C (temperatura de fusão do Fe^0) (TRISTÃO, J., 2010).

O carbono pode se combinar e formar solução sólida com α-Fe, γ-Fe e δ-Fe dando origem a austenita, ferrita α e ferrita δ, respectivamente. Somente a austenita é paramagnética. Além disso, pode haver a formação do carbeto de ferro (Fe_3C), que apresenta propriedades ferromagnéticas e é formado quando o limite de solubilidade do carbono no α-Fe é excedido (TRISTÃO, J., 2010; MAGALHÃES, F., 2008).

A hematita (α-Fe_2O_3) é o óxido mais utilizado para o preparo de outros óxidos e hidróxidos de ferro, sobretudo pela sua alta estabilidade. Trata-se de um óxido fracamente ferrimagnético que apresenta a mesma composição que a maghemita (γ-Fe_2O_3), porém se diferem quanto à estrutura cristalina e ao comportamento ferrimagnético que a última contém. A hematita possui estrutura cúbica enquanto a maghemita apresenta estrutura hexagonal (TRISTÃO, J., 2010; MAGALHÃES, F., 2008).

A magnetita, Fe_3O_4, também possui propriedades ferrimagnéticas à temperatura ambiente e se difere dos outros óxidos por apresentar Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura. Wüstita, FeO, apresenta somente Fe^{2+} em sua estrutura e é um óxido antiferrimagnético. Este óxido é um intermediário importante no processo de redução dos minérios de ferro como, por exemplo, na redução da magnetita a ferro metálico (Eq. 7 e 8) (TRISTÃO, J., 2010).

$$Fe_3O_{4(s)} + 3CO_{(g)} \rightarrow 3FeO_{(s)} + 3CO_{2(g)} \qquad \text{Eq. 7}$$

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{Eq. 8}$$

Os compostos a base de ferro apresentados podem se converter entre si de acordo com as condições a que são submetidos conforme esquema abaixo (TRISTÃO, J., 2010):

$$3\ \alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Fe_3O_4 \rightleftharpoons 6FeO \rightleftharpoons 6Fe^0 \rightleftharpoons 2Fe_3C$$

Redução (→) / Oxidação (←)

Devido ao fato de os compostos de ferro formarem uma variedade de substâncias com diferentes estados de oxidação (Fe^0, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Fe_3C), os compósitos formados com ferro têm sido utilizados em diferentes reações para a remediação ambiental. Alguns autores exploram as reações de redução para a remoção de corantes (ZHENG et al. 2015), de metais como o Cr (VI) (SADER-SAMANDARI et al. 2014; HORI, et al. 2015), organoclorados (CONG et al. 2004) e nitrato (HOSSEINI et al. 2011). Outros usam reações do tipo Fenton (LAN et al. 2015, LI et al. 2015) e fotocatalíticas (REINA et al. 2015; WU et al. 2014; TROVÓ et al. 2012) para degradação de contaminantes orgânicos.

3.5 Adsorção como forma de remediação para Cr (VI)

A remoção de cromo do ambiente aquático por processos de adsorção é feita controlando-se o pH do meio reacional (DI NATALE et al., 2015), pois este interfere diretamente sobre as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato, além de afetar a capacidade adsortiva e complexante da superfície dos materiais empregados como adsorventes. O estudo deste parâmetro é de fundamental importância no estudo dos sistemas em equilíbrio e no estabelecimento de condições otimizadas de adsorção.

Adsorção é um processo de interação caracterizado pela incorporação de uma espécie química na superfície ou poros de um sólido e ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido e solução-gás (ATKINS et al., 2002). Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção.

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores que incluem as condições de adsorção, natureza do adsorvato e do adsorvente.

Em relação às condições de adsorção é importante que haja um controle rigoroso de uma série de parâmetros, dentre os quais:

(i) Temperatura: processos de adsorção são exotérmicos, portanto requer temperaturas mais baixas;

(ii) velocidade de agitação do sistema: importante no processo de dispersão das partículas;

(iii) pH: responsável por controlar as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato;

(iv) relação sólido-líquido: quanto maior essa relação, maior será a taxa de adsorção;

(v) presença de outras espécies que possam competir pelos sítios de adsorção (MEURER, E. J., 2004; NUNES, D. L., 2009).

O adsorvato pode ter o seu comportamento definido pela sua polaridade, hidrofobicidade, tamanho da molécula, solubilidade no meio fluido, acidez ou basicidade determinado pela natureza do grupo funcional.

Em relação ao adsorvente, suas características incluem a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície, densidade, conteúdo de matéria mineral, porosidade e área superficial específica. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, embora haja estudos que tem demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (GUEYE et al., 2014; LIU et al., 2012; HUALEI et al., 2010).

A espontaneidade ou não do processo de adsorção está condicionada a algumas variáveis termodinâmicas. Em um processo de adsorção, ocorre a diminuição do número de arranjos possíveis para a espécie química adsorvida. Logo o processo de adsorção é acompanhado pela diminuição da entropia do sistema ($\Delta S<0$); considerando constantes a pressão e a temperatura:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{Eq. 9}$$

onde: ΔG (J mol^{-1}) se refere a variação da energia livre de Gibbs; ΔH (J mol^{-1}), a variação de entalpia; T (K), a temperatura das vizinhanças durante o processo e ΔS (J K^{-1} mol^{-1}) a variação da entropia dos sistema (ATKINS et al., 2002).

Sendo $\Delta S<0$, o produto $T\Delta S$ será maior que zero. Desta forma, um processo de adsorção espontâneo ($\Delta G<0$) ocorrendo à pressão constante é considerado um processo exotérmico ($\Delta H<0$). Conclui-se que a redução da temperatura de um sistema favorece o processo (SOUZA, E., 2005).

Durante a adsorção os compostos permanecem presos à superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas: interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, forças de London ou Van der Waals), atração puramente eletrostática ou através da formação de ligações químicas iônica e/ou covalente (MEURER, E. J, 2004).

Devido a essas diferentes forças de ligação entre adsorvente e adsorvato a adsorção é comumente classificada em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). Todavia, em certas ocasiões ambas podem acontecer simultaneamente. A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas ou em múltiplas camadas.

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, da ordem de grandeza das interações de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação de alguns gases nobres (aproximadamente 20 KJ mol^{-1}). Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível (SOUZA, E., 2005). O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiossorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas e camadas múltiplas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção (SOUZA, E., 2005; MEURER, E. J, 2004).

A quimiossorção corresponde ao fenômeno em que há o compartilhamento ou troca de elétrons, caracterizada pela formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Souza (2005) menciona que uma interação deste tipo é da ordem de grandeza de uma ligação covalente (variação entálpica acima de 150 KJ mol^{-1}) e pode provocar uma distorção ou um rompimento de uma ligação ou ligações internas da molécula porque envolve uma maximização no número de coordenação de algum átomo presente nela. As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou uma mistura das duas. Consequentemente, a quimiossorção é mais forte e estável a altas temperaturas do que a adsorção física. Geralmente apenas uma camada molecular pode ser adsorvida (INGLEZAKIS et al., 2006).

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre quimiossorção e fisiossorção.

Tabela 1 – Características da adsorção química e física

Quimiossorção	Fisiossorção
Ocorre transferência de elétrons formando uma ligação química entre adsorvente e adsorvato	Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato
Calor de adsorção alto (40 – 1000 KJ mol^{-1})	Calor de adsorção baixo (10 - 40 KJ mol^{-1})
Formação de monocamadas	Possibilidade de formação de mono ou multicamadas
Altamente específica	Não específica
Lenta ou rápida	Instantânea
Irreversível	Reversível
Adsorvente altamente modificado na superfície	Adsorvente quase não é modificado
Pode envolver dissociação de espécies adsorvidas	Não há dissociação de espécies adsorvidas

Fonte: RUTHVEN et al., 2008; COUTINHO et al., 2001.

3.6 Isotermas de adsorção

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção de um contaminante é extremamente importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade da espécie poluente adsorvida no equilíbrio em função da sua concentração também no equilíbrio.

Os estudos de equilíbrio demonstram a capacidade máxima do adsorvente e descrevem a isoterma de adsorção por constantes, cujos valores expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente.

A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Segundo Giles et al. (1960) as isotermas são classificadas em quatro classes principais relacionadas de acordo com suas formas. Através da forma das isotermas é possível inferir sobre o mecanismo de retenção e indicar o tipo de adsorção que ocorrerá entre o adsorvente e o adsorvato. As quatro principais classes são denominadas: (i) tipo S ou sigmoidal, (ii) tipo L ou Langmuir, (iii) tipo H ou de alta afinidade e (iv) tipo C ou de partição constante. A Figura 2 apresenta a forma das principais isotermas.

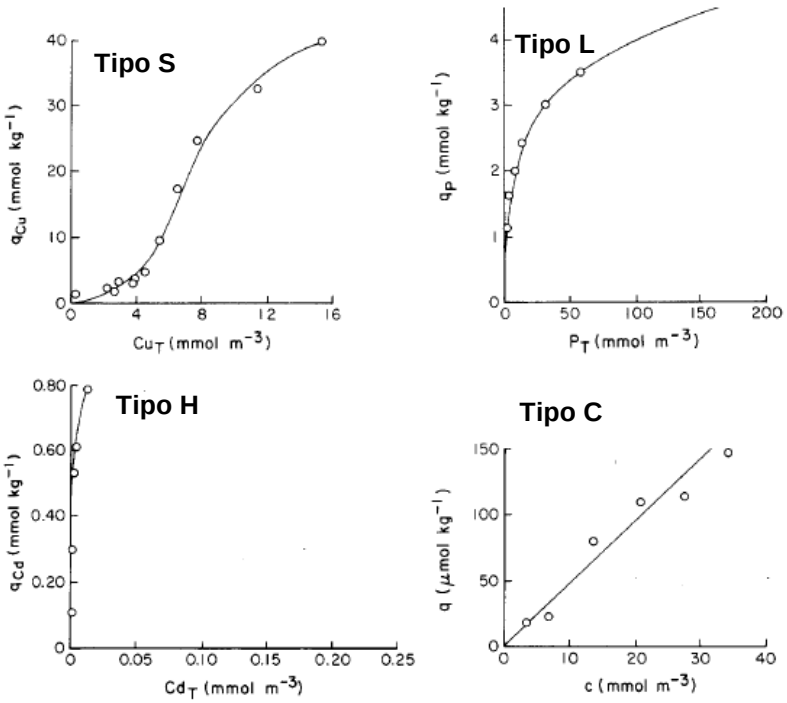


Figura 2 – Classes gerais de isotermas de adsorção.

Fonte: SPOSITO, G., 2008.

A isoterma do tipo S é caracterizada por uma pequena inclinação inicial que aumenta com a concentração do adsorvato, indicando que há uma baixa afinidade do adsorvente pelo adsorvato em baixas concentrações. Giles et al. (1960) afirma

que a baixa afinidade inicial é devido a interferências de outras substâncias sugerindo que existe uma atração moderada entre as partículas e a superfície do adsorvente. As moléculas quando em concentrações mais baixas encontram uma forte competição pelos sítios ativos do substrato por moléculas do próprio solvente ou por outras moléculas adsorvidas. Esse formato de isoterma também indica a possibilidade de "adsorção cooperativa", que ocorre se a interação adsorvato-adsorvato é mais forte que a interação adsorvato-adsorvente.

A isoterma do tipo L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorvato na solução. Resulta de uma afinidade relativamente elevada entre as partículas e a superfície do adsorvente que decresce à medida que os sítios de adsorção são preenchidos, ou seja, com o aumento da concentração do adsorvato. Normalmente é indicativa de um processo de quimiossorção (MEURER, E. J, 2004; GILES et al.; 1960).

Na isoterma do tipo H, o adsorvato apresenta altíssima afinidade pelo adsorvente indicando, também, a ocorrência de uma adsorção química. É caracterizada pela alta inclinação inicial e corresponde a versão extrema da isoterma do tipo L. Já a isoterma do tipo C, caracterizada por uma inclinação que permanece inalterada com o aumento da concentração do adsorvato até que a adsorção máxima seja atingida, sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorvato com o adsorvente. Há um indicativo de mecanismo de partição, ocorrendo uma constante afinidade do adsorvente pelo adsorvato e os íons ou moléculas distribuem-se entre a interface sólido-solução sem nenhuma ligação específica entre o adsorvente e o adsorvato (MEURER, E. J, 2004; GILES et al.; 1960).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q) é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$q = \frac{(Co - Ce)}{m} x\, V \qquad \text{Eq. } 10$$

onde:

Co: concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})

Ce: concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg L^{-1})

V: volume da solução (L)

m: massa do material adsorvente (g)

A literatura apresenta diversos modelos matemáticos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Neste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir e Freundlich por serem os modelos mais frequentemente empregados (DI-NATALE et al., 2015; YANG et al., 2015; CHEN et al., 2014; RAHMAN et al., 2014; GUEYE, et al., 2014).

Cada modelo apresenta uma particularidade, porém é possível fazer algumas especulações através da correlação dos seus parâmetros.

3.6.1 Teoria de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e foi a primeira isoterma que descreveu a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Seus parâmetros permitem estimar a capacidade máxima de adsorção e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

As principais hipóteses deste modelo de acordo com Giles et al. (1960), Souza (2005) e Meurer (2004) são:

(i) Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente e a adsorção não ocorre além do recobrimento de uma monocamada;

(ii) cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula e quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as espécies adsorvidas;

(iii) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros, o que equivale a dizer que a energia de adsorção de cada sítio é igual;

(iv) a superfície do adsorvente é completamente homogênea e um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto;

(v) a reação de adsorção é reversível

Segundo Tchobanoglous (2003) o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de adsorção das moléculas dentro da superfície é similar à velocidade de dessorção das moléculas a partir da superfície.

A equação 11 representa o modelo de Langmuir:

$$q = \frac{b\ K\ Ce}{1 + (K\ Ce)} \qquad \text{Eq. 11}$$

onde:

Ce é a concentração do elemento na solução de equíbrio (mg L^{-1}); q é a quantidade do elemento adsorvido em mg g^{-1} de adsorvente; k uma constante relacionada à energia de ligação do elemento à superfície do substrato (mg L^{-1}); b a capacidade máxima de adsorção do elemento pelo adsorvente (mg g^{-1}).

3.6.2 Teoria de Freundlich

O modelo empírico de Freundlinch é um modelo alternativo ao de Langmuir. É empregado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e baseia-se no pressuposto de que há um decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície do adsorvente, ou seja, existem diferentes sítios de adsorção com variações em energia de retenção do adsorvato. Além disso, esse modelo considera a influência das interações existentes na superfície dos adsorventes, permite a formação de multicamadas e não prevê a saturação da superfície do substrato (Giles et al.; 1960). Porém, o modelo é falho quando a concentração do adsorvato é muito alta. Segundo Suzuki (1990) o modelo de Freundlich é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo.

A equação de Freundlich pode ser representada pela equação 12:

$$q = K_F\ C_e^{1/n} \qquad \text{Eq. 12}$$

onde:

q é a quantidade do elemento retido pela fase sólida (mg g^{-1}); Ce é a concentração do elemento em equilíbrio na solução (mg L^{-1}), K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich, intercepto que indica a capacidade de um adsorvente em reter um soluto (mg g^{-1}), e n é um parâmetro adimensional que sugere a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

3.6.3 A importância da superfície específica dos carvões

Para muitas aplicações dos adsorventes a área superficial é tão importante quando a composição química. A área superficial específica é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. Geralmente, a cinética de todos os processos de interação sólido-fluído depende diretamente da área específica do substrato sólido. A área superficial e a porosidade de um sólido estão diretamente relacionadas.

Os poros são as imperfeições e defeitos que as superfícies reais apresentam e contribuem para a heterogeneidade energética das superfícies. A superfície das partículas contém poros abertos e rugosidades que elevam enormemente a área exposta dos sólidos, denominada área superficial. Porém, é desnecessário um sólido possuir alta área superficial específica se as espécies que devem se ligar ao mesmo têm dificuldade em acessar esta superfície aos seus poros estreitos (GREGG et al.; 1982).

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na medida da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. A forma da isoterma obtida pelo processo fornece informações em relação à estrutura porosa do adsorvente.

As isotermas podem apresentar seis formas de acordo com a classificação de Brunauer que estão representadas na Figura 3 (GREGG et al.; 1982).

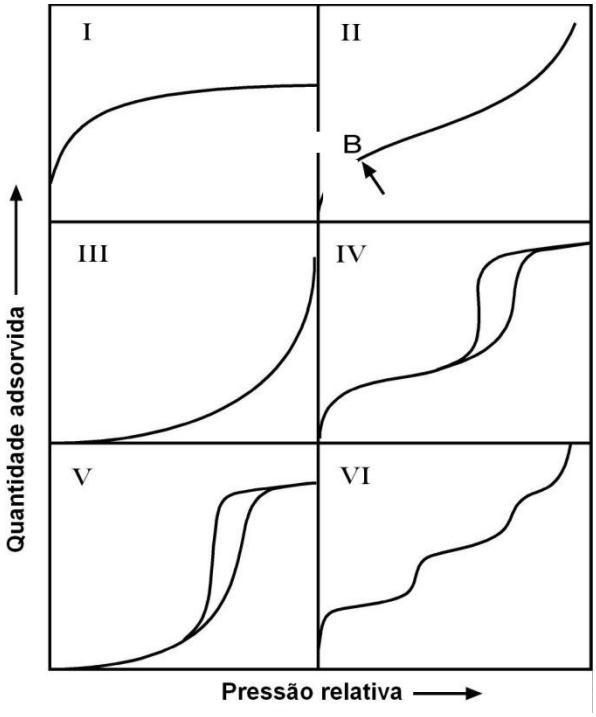


Figura 3 - Tipos de isoterma de adsorção segundo Brunauer.
Fonte: LOWELL et al., 1991.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido e, portanto, não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (LOWELL et al.; 1991).

Algumas teorias são aplicáveis para estimar a área superficial do adsorvente, sendo clássicos os modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o modelo Barrett, Joyner e Halenda (BJH) comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica (GREGG et al., 1982). Esses modelos serão brevemente descritos a seguir.

3.6.3.1 Teoria Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria emprega as mesmas idéias iniciais e considerações feitas por Langmuir, porém ela estende o conceito para multicamadas.

A equação 13 é uma das formas de apresentação da equação proposta por Brunauer-Emmett-Teller (GREGG et al., 1982).

$$\frac{1}{Va\left(\frac{P}{Po} - 1\right)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC}\left(\frac{Po}{P}\right) \qquad \text{Eq. 13}$$

onde:

Va: volume adsorvido na pressão P

Vm: volume adsorvido na pressão infinita quando toda a superfície está coberta com uma monocamada

P: pressão real do gás

Po: pressão de vapor do gás

C: Constante relacionada com o calor de adsorção, também conhecida como BET-C.

A determinação da área superficial a partir da teoria BET é feita a partir de um gráfico de $\mathbf{1}/_{\boldsymbol{Va}}\left(\frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{Po}} - \mathbf{1}\right)$ contra $\boldsymbol{P_0}/_{\boldsymbol{P}}$ que dará uma reta com inclinação $\frac{\boldsymbol{C-1}}{\boldsymbol{Vm/C}}$ e interseção $\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Vm/C}}$ (GREGG et al., 1982).

A constante C é determinada por:

$$\boldsymbol{C = e^{(\Delta EI - \Delta EL)/RT}} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

onde:

R: constante dos gases

T: temperatura absoluta

$\Delta \boldsymbol{EI} - \Delta \boldsymbol{EL}$: calor de adsorção puro.

O volume da monocamada, Vm, é utilizado no cálculo da área superficial específica a partir da área ocupada por uma molécula do adsorvato empregando a equação 15:

$$S_{BET} = V_m \, x \, N \, x \, w \qquad \textbf{Eq. 15}$$

onde:
N: número de Avogrado
w: área ocupada por uma molécula do adsorvato. No caso onde o nitrogênio é utilizado como adsorvente considera-se o valor de 0,162 nm^2 por molécula.

O modelo de BET é criticado por considerar que todos os sítios sobre a superfície do adsorvente são energicamente idênticos, por desprezar a interação entre moléculas vizinhas e não explicar a diminuição das forças adsortivas quando as camadas vão se distanciando da superfície. Porém, Gregg et al. (1982) acredita que os resultados obtidos com a teoria BET possuem significado físico e refletem a realidade do processo de adsorção em sólidos tanto que o modelo vem sendo amplamente empregado como método padrão de determinação de área superficial por diversos autores, utilizando o gás N_2 a 77 K como adsorvato (FERREIRA et al., 2015; CHEN et al., 2014**;** RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN et al., 2013). O autor afirma ainda que qualquer sistema que apresente isotermas dos tipos I, II e III pode ser bem descrito pela teoria em questão.

3.6.3.2 Teoria Barrett, Joyner e Halenda (BJH)

O modelo de Barrett, Joyner e Halenda é comumente empregado para cálculo da distribuição dos tamanhos dos poros com a área específica. O método assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Ele pode ser aplicado tanto para adsorção quanto para dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos (GREGG et al., 1982).

O cálculo da distribuição dos tamanhos de poro é realizado por meio da equação 16:

$$\Delta Vi^{x} = \frac{r_i^{2}}{(r_{T_i} + \Delta t_i)^{2}} \left(\Delta V_i - \Delta t_i \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{r_j - t_j}{\bar{r}_j} \Delta S_j^{x} \right)$$

Eq. 16

em que:

ΔV_i^x :volume de mesoporos vazios dado pela variação de pressão no estágio de dessorção;

r_i: raio médio efetivo do poro esvaziado durante o i e j estágios de dessorção e adsorção, respectivamente;

$r_{Ti:}$ média Kelvin, no centro do raio do poro esvaziado durante o estágio i;

Δt_i: espessura da camada de adsorção que restou no poro;

ΔV_i: o volume do líquido adsorvido;

S^x: área superficial do poro esvaziado de adsorbato durante o processo de dessorção.

Todavia, a presença de uma alta área superficial em um sólido é desnecessária se as espécies as quais devem se ligar a superfície do mesmo apresentar dificuldade em acessar os poros, por exemplo, a estruturas muito estreitas ou bastante largas (GREGG et al., 1982). Assim, é necessário que haja compatibilidade entre os tamanhos do adsorvato e dos poros dos adsorventes.

.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Preparo dos carvões ativados e compósitos C/Fe pelo método convencional (forno bipartido com aquecimento condutivo)

Os adsorventes foram produzidos utilizando-se resíduos da produção de biodiesel após a prensagem das sementes de girassol, nabo-forrageiro, tremoço, pinhão-manso, mamona e colza. As tortas das sementes foram cedidas pela Universidade Federal de Lavras.

Os materiais foram produzidos em forno bipartido com aquecimento condutivo. As amostras das tortas das oleaginosas foram primeiramente secas a 60 ^{o}C por 72 h em estufa com circulação de ar (TECNAL, TE-3941 L, Piracicaba, Brasil), trituradas em liquidificador, peneiradas e estocadas em recipientes de polietileno. Posteriormente os materiais foram pesados (aproximadamente 10 g) e introduzidos em forno elétrico bipartido (THERMO SCIENTIFIC Blue M. Lindberg, Estados Unidos) dentro de tubo de quartzo sob atmosfera de nitrogênio.

Foram feitos três tipos diferentes de adsorventes: carvão ativado fisicamente com CO_2, carvões oxidados com HNO_3 e compósitos C/Fe. A Tabela 2 apresenta os tipos de adsorventes que foram produzidos a partir de cada precursor.

Tabela 2 **-** Tipos de carvões ativados produzidos para cada matéria-prima avaliada

	Tratamento		
Precursor (Tortas de biodiesel)	**Ativação física com CO_2**	**Ativação química com HNO_3**	**Magnetizados com Fe**
Colza	X	-	-
Girassol	X	-	-
Mamona	X	X	X
Nabo forrageiro	X	-	-
Pinhão manso	X	X	X
Tremoço	X	X	X

4.1.1 Ativação física dos carvões

Os precursores (tortas de pinhão-manso, tremoço, mamona, girassol, nabo-forrageiro e colza) foram pirolisados e ativados por tratamento térmico controlado em forno elétrico bipartido (THERMO SCIENTIFIC Blue M. Lindberg, Estados Unidos) sob fluxo de 100 mL min^{-1} de N_2. A temperatura do forno foi elevada até 750 ºC, a uma taxa de 10 ºC min^{-1}, sendo mantida nessa temperatura por 1 h. Após esse tempo, realizou-se a ativação física com o dióxido de carbono (CO_2) por 30 min sob fluxo de 100 mL min^{-1} do gás. O material carbonáceo obtido foi lavado sequencialmente com solução de HCl 1 $molL^{-1}$ a temperatura ambiente, água deionizada para a remoção do excesso de ácido até se obter pH entre 6,5 e 7,0 (Figura 4). Esse procedimento foi realizado para remover os resíduos orgânicos e minerais de forma a desobstruir os poros formados nos carvões ativados. Em seguida os carvões foram secos em estufa a 60 ºC por 24 h. Este procedimento foi adaptado de Dobrowolski e Otto (2010). A Figura 4 esquematiza a produção dos carvões ativados fisicamente com CO_2.

Figura 4 - Esquema da produção dos carvões ativados fisicamente com CO_2

4.1.2 Funcionalização dos carvões ativados com HNO_3 concentrado, 65% m/m

Cerca de 10 g dos carvões ativados fisicamente (pinhão-manso, mamona e tremoço) foram mantidos a 120 °C com 100 mL de HNO_3 concentrado durante um período de 4 h em capela de exaustão (NASSER, A. ; EL-HENDAWY, A., 2003). Após este tratamento, o excesso de ácido foi eliminado lavando-se os carvões ativados extensivamente com água destilada até se obter uma água de lavagem com pH próximo a 7. Em seguida, os carvões oxidados foram secos em estufa a 60°C por 24 h. A Figura 5 esquematiza a produção dos carvões funcionalizados com HNO_3.

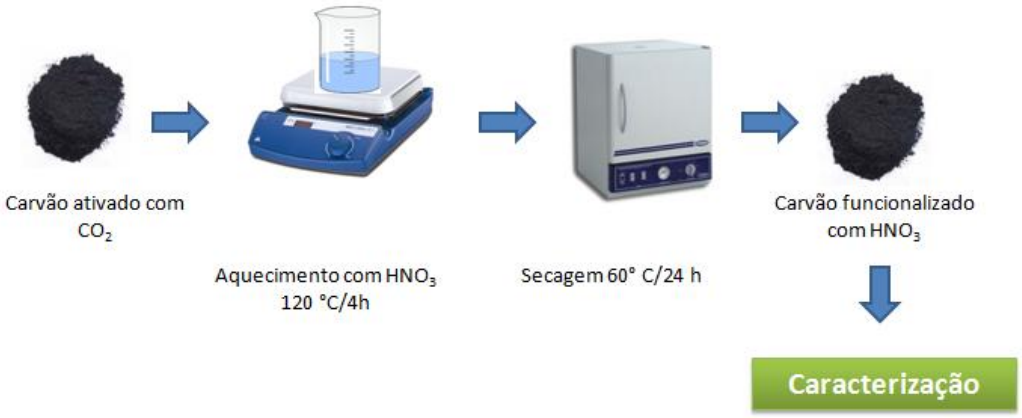


Figura 5 - Esquema da produção dos carvões ativados quimicamente com HNO_3.

4.1.3 Produção dos compósitos C/Fe

As tortas de mamona, pinhão-manso e tremoço previamente secas foram impregnadas com Fe^{3+} da seguinte forma: pesou-se três porções de 50 g de cada torta em recipientes apropriados e numerados de 1 a 3. Massas de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ foram pesadas de forma a se obter o precursor com 20, 35 e 50 % m/m de Fe. Porém, na prática os compósitos apresentaram teores de Fe de 19, 35 e 45% conforme será discutido posteriormente. O regente foi então transferido para béqueres e adicionou-se 150 mL de álcool etílico 95% v/v para solubilização do nitrato férrico. Em seguida, cada solução de ferro foi misturada a uma porção da torta e cada mistura foi submetida a aquecimento sob agitação a 40±1°C por

aproximadamente 4 h, quando houve uma significativa volatilização do solvente. Posteriormente a torta impregnada com Fe^{3+} foi levada a estufa por 24 h a uma temperatura entre 80-100°C para completa volatilização do solvente antes do processo de pirólise.

O material foi pirolisado em forno elétrico bipartido, sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C durante 1 h com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}. Os compósitos obtidos foram triturados e peneirados para se obter um material homogêneo. A Figura 6 esquematiza a produção dos compósitos.

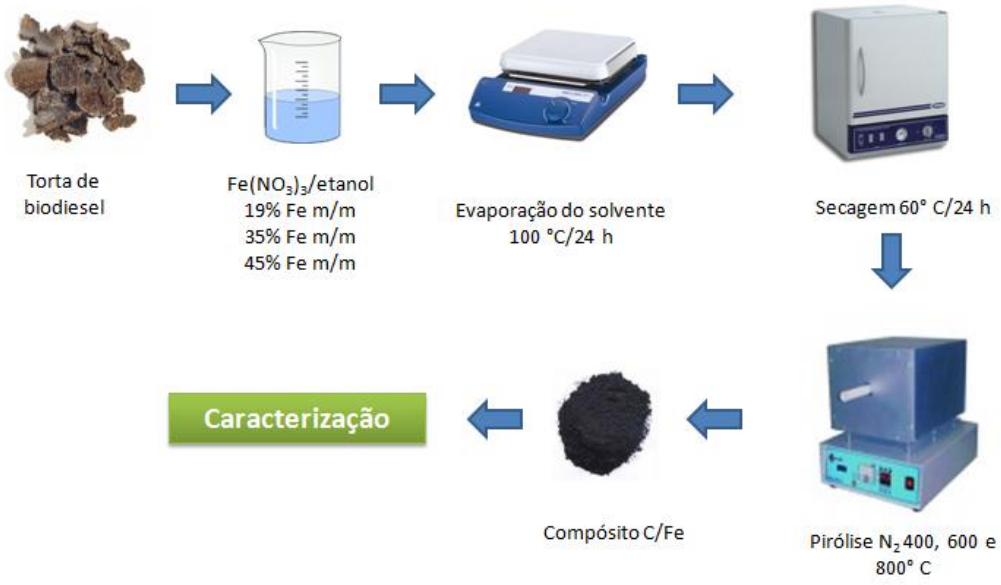


Figura 6 - Esquema de produção dos compósitos C/Fe.

4.2 Caracterização físico-química dos adsorventes

A caracterização física e química dos adsorventes é fundamental para determinar o potencial dos materiais para removerem cromo de ambientes aquáticos contaminados. Assim, análises como miscroscopia eletrônica de varredura com microanálise por energia dispersiva (MEV-EDS), análise superficial, composição química, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, titulação potenciométrica, pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), análise termogravimétrica em ar e teor de cinzas foram realizadas. Nos compósitos, além das análises supracitadas, foram realizadas caracterizações por medidas de magnetização espontânea,

espectroscopia Raman e Mössbauer. A Tabela 3 resume as técnicas que foram utilizadas para caracterizar os materiais.

Tabela 3 – Análises realizadas para caracterização dos materiais

	Materiais		
Análises	Carvões não oxidados	Carvões oxidados	Compósitos
MEV	X	X	X
MEV-EDS	-	-	X
Área superficial	X	X	X
Comp. química	X	X	X
Dif. raios-X	X	X	X
Infravermelho	X	X	X
Tit. potenciométrica	X	X	X
pH_{pcz}	X	X	X
Análise térmica	X	X	X
Cinzas	X	X	X
Med. magnéticas	-	-	X
Raman	-	-	X
Mössbauer	-	-	X

4.2.1 Determinação da superfície específica e porosidade

A determinação da área superficial específica dos adsorventes foi feita através do método BET. Esse método é baseado na adsorção gasosa e emprega o gás nitrogênio sob temperatura controlada de 77,3 K. A análise foi realizada em um equipamento Autosorb (QUANTACHROME CORPORATION, Estados Unidos). A amostra foi previamente seca a 120°C por 12 h e colocada em câmara de vácuo por 3 h, para remoção das espécies fisicamente adsorvidas na superfície dos carvões e que poderiam impedir a adsorção do nitrogênio. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2, usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada empregando-se a equação BET na região de

baixa pressão. Esta análise foi realizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise

A análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva foi realizada nos materiais objetivando-se analisar suas microestruturas e, no caso dos compósitos, confirmar a incorporação do ferro.

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais em microscópio eletrônico de varredura - MEV (JEOL, JSM-6360 LV, Tóquio, Japão) com um sistema de captura de fótons reflex acoplado.

4.2.3 Composição química

A caracterização química dos materiais foi feita utilizando-se um espectrômetro de dispersão em energia, EDX, (SHIMADZU, EDX-720, Kyoto, Japão) para a determinação de todos os elementos químicos presentes nas amostras. A técnica consiste no emprego de um tubo de raios-X revestido com ródio como fonte de excitação. Os raios-X característicos emitidos pela amostra são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector semicondutor de Si(Li). As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

4.2.4 Análise elementar

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H, N, em um analisador elementar (PERKIN ELMER, CHN/S 2400 series II, Nova Iorque, Estados Unidos). Para tal pesou-se 2,5 mg de amostra em cápsulas de estanho. As análises foram realizadas em duplicata e analisou-se simultaneamente o carbono, hidrogênio e nitrogênio mediante curva de calibração feita com padrões de alto grau de pureza com tempo de queima de 600 segundos sob temperaturas de 926 a 1000 ºC empregando-se gás hélio. As análises foram feitas em triplicata.

Antes de iniciar a determinação, o analisador é varrido com gás He para remover traços de O_2, H_2O e CO_2. Ao iniciar a análise, um excesso de O_2 é adicionado ao fluxo de gás He. A amostra, pesada previamente em uma cápsula de estanho ou prata, é colocada em um cadinho de porcelana pré-aquecido onde a cápsula funde e a amostra é oxidada. O Sn das cápsulas atua como um catalisador de oxidação, pois ao se fundir (235 °C) é oxidado instantaneamente a SnO_2 liberando energia suficiente para evaporar e decompor a amostra, garantindo que a oxidação da amostra ocorra em fase gasosa (HARRIS, D. C., 2005).

4.2.5 Teor de cinzas

O teor de cinzas dos materiais foi determinado por análise termogravimétrica conforme condições mencionadas no item 4.2.6.

4.2.6 Análise térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se um termoanalisador (SHIMADZU, DTG 60, Japão) com um fluxo de ar de 200 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10° C min^{-1}, e variação de temperatura de 25 a 750 °C. As massas das amostras utilizadas variaram de 3 a 10 mg.

4.2.7 Difração de raios-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos pelo método do pó em difratômetro convencional (RIGAKU, Geigerflex, Japão) com radiação de CuKα, operando a 35 Kv, 25 mA e velocidade do goniômetro de 4° 2θ min^{-1}.

4.2.8 Espectroscopia na região do infravermelho

A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais foi realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (PERKIN ELMER, BX, Nova Iorque, Estados Unidos) com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio), resolução de 4 cm^{-1} e 64

varreduras. As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr, onde uma pequena quantidade do material pulverizado foi misturado a KBr previamente seco e novamente triturado. Depois de homogeneizada, a mistura foi colocada em um conjunto de aço inox e prensada por 2 min.

4.2.9 Titulação potenciométrica

As titulações foram realizadas em um titulador potenciométrico automático (METROHM, 670 Tetroprocessor, Suiça) a temperatura de 25±1°C usando um eletrodo de vidro e sob fluxo constante de nitrogênio para evitar a dissolução de dióxido de carbono na solução. Massas de aproximadamente 0,05 g das amostras de carvão ativado e compósitos foram misturadas a 25 mL de uma solução de HCl com concentração próxima 0,01 mol L^{-1} com força iônica ajustada para 0,50 mol L^{-1} com KCl. Titulou-se essa mistura com NaOH 0,05 mol L^{-1}, preparada em água deionizada.

Os volumes de injeção de titulante variaram de 0,010 a 0,100 mL com intervalo de medida de 100 s (disponível no equipamento). Esse tempo foi determinado como sendo suficiente, uma vez que o valor de variação do potencial de equilíbrio mínimo, disponível no equipamento é de 1mV/min que representa aproximadamente uma variação de pH de 0,02 unidades. As titulações foram realizadas em triplicata. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados por um programa de regressão não-linear baseado no trabalho de Guilarduci et al. (2006) e Gorgulho et al. (2008).

As curvas de pH x V(mL) foram construídas em função do volume do titulante adicionado. A fim de comparar quantitativamente as curvas, um programa não-linear foi utilizado para calcular a distribuição de pKa e as concentrações de sítios ácidos. O número de sítios foi determinado com base no teste estatístico utilizado para a minimização da função de carga de superfície (S) descrito na literatura por Gorgulho et al. (2008). O programa de regressão não-linear usado para ajustar os dados obtidos da titulação potenciométrica faz o uso de uma equação geral que descreve a titulação de uma mistura de um ácido forte com “n” ácidos fracos (grupos de superfície) (equação 17).

$$f(V_i,[H^+]_i) = (V_i - V_{HAo})Cb + \left\{[H^+]_i - \frac{Kw}{[H^+]_i}\right\}(Vo + V_i) - \sum_{j=1}^{N}(V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}})Cb\frac{K_{HAn}}{K_{HAn} + [H^+]_i}$$

EQ. 17

Onde:

$[H^+]_i$ é a concentração do íon H^+, V_i é o volume do titulante adicionado,

V_o é o volume inicial contido na célula potenciométrica antes de iniciar a titulação, V_{HAo} é o volume do ponto de equivalência; V_{HAn} e K_{HAn} representam o volume de equivalência e a constante de ionização, respectivamente, para os ácidos "n" presentes na superfície; C_b é a concentração da base (mol L^{-1}).

Os parâmetros V_{HAn} e K_{HAn} são ajustados através da minimização da função S (erro). Desta forma, o número de sítios é determinado com base no teste estatístico descrito pela equação 18:

$$S = \sum_{i=1}^{m}[pH_i(Exp) - pH_i(calc)]^2 \qquad \text{Eq. 18}$$

4.2.10 pH do ponto de carga zero

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pHpcz), foi utilizado o método de equilíbrio em sistema de batelada. O procedimento consistiu em misturar 0,15 g de adsorvente com 100 mL de soluções aquosas de diferentes valores de pH inicial (pHi) (2-12) e a determinação do pH final (pHf) foi realizada após 48 h de contato.As suspensões foram agitadas horizontalmente a 180 rpm durante 48 h sob temperatura ambiente (25 ± 1°C) e após este período, mediu-se o pH final (pHf) do sobrenadante de cada solução (FARIA et al., 2004).

Os valores de pHi foram ajustados pela adição de NaOH 0,1 mol L^{-1} ou HNO_3 0,1 mol L^{-1}. Fez-se o gráfico pHf versus pHi. O ponto de interseção da curva ΔpH x pHi, onde pHf = pHi, foi identificado como o ponto em que a alteração no pH da solução foi igual a zero sendo, então, o valor do pH no ponto de carga zero (RIBEIRO, R. F., 2012; GUEYE et al., 2014). O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0, 7.0 e 10,0.

4.2.11 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman das amostras foram realizadas em um espectrômetro (BRUKER, Senterra, Alemanha) com laser neon/hélio (632,8 nm), potência de 2 mW como fonte de excitação e um detector CCD. O laser incidiu na amostra através de um microscópio (OLYMPUS, BX-51, Estados Unidos) com aumento de 20x. O tempo de aquisição variou entre 10 e 30 s e para aumentar a razão sinal/ruído o número de aquisições foi de 10 vezes.

4.2.12 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrômetro Mössbauer convencional (CMTE, MA250, Alemanha) empregando aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh. As medidas foram feitas em amostras pulverizadas (pó) sem aplicação de campo magnético externo, a temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico conhecido como NORMOS. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (alfa-Fe) e os parâmetros hiperfinos obtidos referem-se ao ferro metálico (alfa-Fe). As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

4.2.13 Medidas de magnetização espontânea

As medidas de magnetização espontânea foram feitas em um magnetômetro (LAKESHORE, 740, Estados Unidos) de amostra vibrante, com base de ruído de $1x10^{-6}$ emu. Os campos foram varridos a 1400 Oe/s e todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

4.3 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados com os materiais listados na Tabela 4 por apresentarem características físico-químicas que poderiam favorecer a remoção do Cr (VI) de soluções aquosas.

Tabela 4 – Amostras empregadas para o estudo de adsorção de Cr (VI) em soluções aquosas

Adsorvente	**Estudo de adsorção**	
	Influência do pH	Construção de isotermas
Carvão oxidado		
Mamona	X	X
Pinhão-manso	X	X
Tremoço	X	X
Compósito C/Fe		
Mamona	-	X
Pinhão-manso	-	X
Tremoço	-	X

Para os ensaios de adsorção foram preparadas soluções estoque de Cr (VI) a 1000 mg L^{-1} empregando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como reagente. As soluções utilizadas nos ensaios, com concentrações entre 10 e 700 mg L^{-1}, foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm) obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q (MILLIPORE, Bedford, Estados Unidos). Os ajustes do pH das soluções foram obtidos pela adição de solução de HCl e NaOH a 0,1 mol L^{-1}.

Testes preliminares foram realizados para averiguar o melhor valor de pH (2-8) para remoção do cromo Cr (VI). Para tal 10 mg dos carvões ativados não oxidados e oxidados de pinhão manso e tremoço foram misturados a 10 mL da solução de Cr (VI) a 10 mg L^{-1} e agitados a temperatura ambiente por 20 horas.

Após o tempo de contato estabelecido as amostras foram centrifugadas e as concentrações de Cr remanescentes nos sobrenadantes foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica com chama FAAS (VARIAN, AA 240 FS, Austrália) equipado com sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e fluxo de acetileno e óxido nitroso. A lâmpada de catodo oco de cromo foi operada a um comprimento de onda de 357,9 nm, fenda de abertura de 0,7 nm. A curva de calibração foi preparada a partir da solução estoque de cromo realizando-se diluição na faixa de 0 a 4 mg L^{-1}. As análises foram feitas em duplicata.

Após ser estabelecido o melhor valor de pH para a remoção do metal outros testes de adsorção foram realizados para avaliar o comportamento de cada material frente a uma solução de Cr (VI) mais concentrada e o tempo de contato necessário para o sistema entrar em equilíbrio.

Para tal empregou-se 10,0 mL de uma solução de Cr (VI) a 50 mg L^{-1} mantendo-se constante a massa de adsorvente (10 mg) e o pH do meio em 4. Utilizou-se neste teste os carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço. Durante os experimentos foram coletadas amostras em diferentes tempos de reação (0, 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 8h, 10h, 16h, 20h e 24h). A quantificação do Cr (VI) foi determinada por FAAS, nas condições supracitadas. As análises foram feitas em duplicata. Os compósitos não foram empregados nesta etapa pela pequena quantidade de amostra e pela dificuldade em produzir mais e caracterizá-los em tempo hábil.

A eficiência de remoção foi calculada usando-se a Equação 19:

$$\mathrm{R\%} = 100\frac{(\mathrm{Ci} - \mathrm{Cf})}{\mathrm{Ci}} \qquad \mathrm{Eq.\,19}$$

onde R % é a eficiência de remoção, Ci (mg L^{-1}) é a concentração inicial de Cr (VI) e Cf (mg L^{-1}) é a concentração final Cr (VI) no tempo t.

A capacidade de adsorção/remoção dos materiais (q em mg g^{-1}) no tempo de equilíbrio de cada sistema foi calculada por meio da Equação 11 (item 3.6), considerando que o adsorvato que não se encontra na solução está retido na fase sólida.

Posteriormente, procedeu-se a construção das isotermas de adsorção de Cr (VI) empregando os materiais da Tabela 4. As isotermas foram determinadas para a

faixa de concentração de 10 a 700 mg L^{-1} de Cr (VI), adicionando-se cerca de 10 mg dos materiais a 20 mL das soluções de Cr (VI). Porém, os pontos menos concentrados (10, 30 e 50 mg L^{-1}) não se ajustaram bem as curvas e portanto não foram representados. Assim, as isotermas foram representadas na faixa de 70 a 700 mg L^{-1}. O pH do meio foi ajustado para 4 e a suspensão foi mantida sob agitação em banho-maria com temperatura controlada a 25 ºC por 24 h. Após este tempo de contato, as amostras foram centrifugadas e o Cr remanescente na fase aquosa foi determinado por FAAS (VARIAN, AA 240 FS, Austrália). As análises foram feitas em duplicata.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o processo de adsorção. A Figura 7 esquematiza os procedimentos adotados neste item.

Estudo do pH

Estabelecido o melhor valor de pH e os melhores adsorventes

Efeito do tempo de Contato

Estabelecido o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio

Construção das isotermas de adsorção

Figura 7 – Esquema das etapas realizadas para o estudo de adsorção de Cr (VI) em soluções aquosas.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

É importante ressaltar, neste item, que ao dar início a execução prática do projeto foram produzidos carvões ativados não oxidados de todas as tortas de biodiesel disponibilizadas. Porém, por questões relacionadas ao tempo do curso não foi possível a produção de carvões oxidados e compósitos para todos os precursores. Desta forma, as tortas de biodiesel selecionadas para serem precursoras dos diferentes tipos de materiais produzidos foram escolhidas com base nos melhores resultados da caracterização físico-química dos carvões não oxidados.

Assim, será comum em alguns sub-itens a apresentação dos resultados das caracterizações dos carvões não oxidados em paralelo com as outras formas de tratamento dadas apenas as tortas de mamona, pinhão-manso e tremoço.

O mesmo fato poderá ser percebido em relação aos compósitos oriundos das três tortas supracitadas. Inicialmente, foram produzidos e caracterizados apenas os compósitos da torta de mamona com teores de Fe variando de 0 a 45% m/m em diferentes temperaturas de pirólise (400, 600 e 800 ºC). Posteriormente, com base nas melhores caracterizações físico-químicas da série de compósitos de mamona, prosseguiu-se com a produção dos compósitos de pinhão-manso e tremoço na melhor condição de tratamento térmico.

Todos os materiais sintetizados foram codificados visando uma melhor fluidez na leitura. Os carvões ativados oxidados e não oxidados receberam os códigos listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Códigos adotados para as amostras de carvões oxidados e não oxidados

	Tratamento	
Precursor (torta de biodiesel)	Ativação física com CO_2	Ativação química com HNO_3
Colza	$CCCO_2$	-
Girassol	$CGCO_2$	-
Mamona	$CMCO_2$	CMOx
Nabo forrageiro	$CNCO_2$	-
Pinhão manso	$CPCO_2$	CPOx
Tremoço	$CTCO_2$	CTOx

Em relação aos compósitos, as amostras foram nomeadas como XYFeZ, onde X é a letra inicial do precursor, Y o teor de ferro (0, 19, 35 ou 45%) e Z a temperatura de pirólise (400, 600 ou 800 °C). Por exemplo, o compósito que teve como precursor a mamona, contendo 19% de ferro pirolisado a 800 °C terá o seguinte código: M19Fe800.

A Tabela 6 apresenta as matérias-primas envolvidas na produção dos compósitos e os seus respectivos tratamentos.

Tabela 6 - Tipos de compósitos produzidos a partir dos diferentes precursores

	Tratamento						
Precursor	**Temperatura de pirólise (ºC)**			**% Fe (m/m)**			
	400	**600**	**800**	**0**	**19**	**35**	**45**
Mamona	X	X	X	X	X	X	X
Pinhão	-	-	X	X	X	X	X
Tremoço	-	-	X	X	X	X	X

Os compósitos de pinhão manso e tremoço pirolisados a 400 e 600 °C não foram produzidos por impedimentos técnicos.

5.1 Caracterização físico-química dos adsorventes

5.1.1 Determinação da superfície específica e porosidade

Uma das principais características dos adsorventes é a sua área superficial específica, definida como a superfície interna presente no material por unidade de massa ($m^2\ g^{-1}$). Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET) desenvolvido para multicamadas com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química. Além desses modelos costuma-se também empregar o modelo Barret, Joyner e Halenda (BJH) para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica.

A porosidade exerce grande efeito nas propriedades mecânicas do adsorvente, tais como: resistência à tensão, dureza e deformação. Já nas propriedades físico-químicas, exerce influência nas características de dissolução e na capacidade de retenção do adsorvato (MORENO et al., 2005). Assim, quanto maior a área superficial de um material, maior possibilidade ele apresenta de remover poluentes e a dimensão dos poros irá influenciar no tamanho das espécies a serem removidas.

As áreas superficiais (S_{BET}), o volume de poro (Vp) e do diâmetro médio do poro (D) dos materiais são apresentados abaixo. Os modelos BET e BJH foram empregados para calcular as áreas superficiais específicas e os tamanhos médios dos poros, respectivamente.

A Tabela 7 apresenta a análise superficial dos precursores e dos seus respectivos carvões ativados oxidados e não oxidados.

Tabela 7 - Análise superficial dos precursores e dos seus respectivos carvões

Análise superficial – BET									
	Precursor			Carvão não oxidado			Carvão oxidado		
	S_{BET} (m^2g^{-1})	Vp (cm^3g^{-1})	D (Å)	S_{BET} (m^2g^{-1})	Vp (cm^3g^{-1})	D (Å)	S_{BET} (m^2g^{-1})	Vp (cm^3g^{-1})	D (Å)
Colza	0,02	$5x10^{-4}$	94	3	$7x10^{-3}$	105	NR[1]	NR[1]	NR[1]
Girassol	0,01	$3x10^{-3}$	646	0,2	$7x10^{-4}$	90	NR[1]	NR[1]	NR[1]
Mamona	0,02	$2x10^{-3}$	3181	8	$1x10^{-2}$	70	5	$3x10^{-3}$	28
Nabo forrageiro	0,03	$2x10^{-3}$	1439	2	$4x10^{-4}$	29	NR[1]	NR[1]	NR[1]
Pinhão manso	0,01	$4x10^{-4}$	73	56	$5x10^{-2}$	36	211	0,1	23
Tremoço	0,04	$6x10^{-4}$	2002	0,1	$2x10^{-4}$	60	11	$3x10^{-3}$	171

[1] Não realizado

Os precursores apresentaram altos valores de diâmetro médio dos poros sendo que tortas como as de girassol, mamona, nabo forrageiro e tremoço apresentaram macroporos (poros com diâmetros superiores a 500 Å).

O processo de produção dos carvões levou ao desenvolvimento de área superficial e a diminuição do diâmetro médio dos poros.

Os resultados mostram uma variação significativa nas áreas superficiais específicas e tamanhos médios dos poros dos diferentes adsorventes produzidos. As áreas superficiais variaram de 0,01 a 211 m^2 g^{-1} enquanto os diâmetros médios dos poros encontraram-se entre 23 a 171 Å, faixa que classifica os carvões como mesoporosos, o que é interessante por promover com maior facilidade a difusão dos íons Cr (VI) pelos poros do carvão, fato que favorece a cinética do processo (CHEN et al., 2014, GUEYE et al., 2014). A grande variabilidade dos resultados provavelmente está relacionada ao tipo de tratamento dado aos carvões. A ativação com ácido HNO_3 promove uma maior desobstrução dos poros por solubilizar componentes inorgânicos e também por oxidar o carbono que poderia estar obstruindo os poros formados durante a pirólise(NASSER, A.; EL-HENDAWY, A., 2003). Esses fatores contribuem para o aumento da área superficial específica.

Foi possível observar em relação à série de carvões não oxidados (com exceção dos carvões de colza, girassol e tremoço) que a redução dos tamanhos dos poros e das partículas levou a um aumento da área superficial específica dos materiais. Esse comportamento sugere que o tratamento térmico dos precursores resultou na formação de partículas menores e mais porosas. Provavelmente, o processo de carbonização auxilia na remoção de componentes voláteis e gases leves e ocorre o favorecimento da formação de uma estrutura porosa primária cujos poros ainda bloqueados por alcatrão ou algum outro produto da decomposição da matéria prima sejam desobstruídos por CO_2 (RODRIGUES-REINOSO et al., 1998).

Ao submeter os carvões a um processo de oxidação verificou-se um considerável aumento na área superficial (exceto para o carvão oxidado de mamona), no volume de poros e nova redução no diâmetro médio dos poros dos adsorventes que receberam esse tratamento. O carvão oxidado de tremoço apresentou um comportamento diferente em relação aos outros carvões no que se refere à variação no tamanho médio do poro. Verificou-se o aumento no valor deste parâmetro possivelmente relacionado à diminuição do tamanho da partícula durante o processo de produção do carvão. As mudanças verificadas nas superfícies dos carvões não oxidados em relação aos oxidados evidencia a eficiência do agente ativante (HNO_3) no que se refere à obtenção de adsorventes com uma área superficial maior, provavelmente pela ação erosiva deste sobre a superfície dos carvões (HUALEI et al., 2010). O HNO_3 não oxida somente a superfície do adsorvente como também pode hidrolizar e oxidar outros constituintes que podem obstruir os poros do carvão, que não são eficientemente removidos pelo tratamento com o CO_2.

A Tabela 8 apresenta os resultados de análise superficial relacionados à série de compósitos C/Fe provenientes da torta de mamona. Embora os valores de S_{BET} não tenham sido maiores do que os apresentados na Tabela 7, a torta de mamona é tóxica, devido a presença de ricina, restringindo seu uso em nutrição animal diferentemente das tortas de tremoço, girassol, nabo e pequi. Sua utilização é limitada a um processo prévio de detoxificação, oneroso industrialmente (ANDRADE et al., 2013; MELO, 2008). Logo, a produção de

compósitos a partir da torta de mamona torna-se uma alternativa viável a cadeia produtiva do biodiesel.

Tabela 8 - Análise superficial dos compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800ºC com 0, 19, 34 e 45% de Fe

Compósitos de mamona		**Análise superficial – BET***		
Temperatura de pirólise (ºC)	**% Fe (m/m)**	**S_{BET}** (m^2g^{-1})	**Vp** (cm^3g^{-1})	**D** (Å)
400	0	2	$2x10^{-3}$	ND[1]
	19	0,01	$6x10^{-4}$	1585
	35	4	$5x10^{-3}$	53
	45	0,1	$1x10^{-3}$	127
600	0	ND[1]	ND[1]	ND[1]
	19	10	$2x10^{-2}$	60
	35	26	$2x10^{-2}$	41
	45	39	$4x10^{-2}$	44
800	0	1	$4x10^{-3}$	363
	19	43	$3x10^{-2}$	27
	35	60	$4x10^{-2}$	29
	45	61	$6x10^{-2}$	31

[1] Não detectado

Os dados apresentados na Tabela 8 confirmam que tratamentos diferentes podem levar a mudanças significativas na superfície dos materiais. Observa-se para os compósitos de mamona, que houve um aumento da área superficial específica e uma respectiva diminuição do tamanho médio do poro à medida que se elevou a temperatura de pirólise e o teor de Fe. As áreas superficiais variam de 0,01 m^2 g^{-1} para compósitos da série pirolisada a 400 ºC a 61 m^2 g^{-1} para o compósito M45Fe800. A baixa temperatura de pirólise provavelmente não foi suficiente para carbonizar completamente o material, o que pode ter afetado diretamente a formação e a desobstrução dos poros. Porém, temperaturas maiores favoreceram a carbonização dos materiais carbonáceos, levando a uma maior ativação dos produtos.

A relação do aumento da área superficial específica com o aumento do teor de Fe nos compósitos pode estar relacionada à elevação das

irregularidades na superfície dos compósitos devido à contribuição dos compostos de Fe formados durante a pirólise. Infere-se que quanto maior o teor de Fe presente no material precursor, maior quantidade de compostos de Fe serão formados durante a produção do compósito (ZHANG et al., 2013).

A análise da área superficial dos compósitos de pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 ºC encontram-se na Tabela 9, de onde é possível verificar que o compósito P35Fe800 possui a maior área superficial específica.

Tabela 9 - Área superficial dos compósitos pirolisados de pinhão manso e tremoço a 800ºC com 19, 35 e 45% de Fe

Compósitos pirolisados a 800 ºC		**Análise superficial – BET***		
Precursor	**% Fe (m/m)**	**S_{BET}** (m^2g^{-1})	**Vp** (cm^3g^{-1})	**D** (Å)
Mamona	19	43	$3x10^{-2}$	27
	35	60	$4x10^{-2}$	29
	45	61	$6x10^{-2}$	31
Pinhão	19	40	0,09	91
	35	491	0,3	26
	45	58	0,06	43
Tremoço	19	99	0,1	46
	35	365	0,3	30
	45	104	0,1	43

Nota-se, principalmente na série de compósitos de pinhão manso e tremoço, uma maior área superficial específica para os compósitos com 35% de Fe quando comparados aos que possuem 45%. A menor área superficial específica observada nos compósitos com 45% de Fe pode ser devido à maior formação de fases mais cristalinas de Fe e recobrimento de partes específicas do carvão, formando aglomerados ao invés de se dispersarem uniformemente por toda a superfície do material, conforme pode ser observado nas fotomicrografias apresentadas nas Figuras 10 a 12 (ZHANG et. al., 2007; DELIYANNI, E.; BANDOSZ, T. J., 2011). Outra possibilidade seria a formação de um carbono menos poroso na presença de teores maiores de Fe, uma vez que quando o teor foi elevado para 45% ocorreu uma redução da área

específica dos compósitos se comparado aos que possuem 35% de Fe. Uma possível explicação para este efeito é que pode estar ocorrendo um maior consumo de carbono nos compósitos tratados com 45% de Fe, devido à reação de redução dos óxidos de ferro.

As áreas superficiais dos materiais produzidos neste estudo, de forma geral, estão dentro dos valores reportados na literatura para materiais semelhantes. Uma breve comparação pode ser verificada na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação das áreas superficiais específicas ($m^2\ g^{-1}$) reportadas na literatura

	Tratamento (≈ 800 ºC)			
Precursor	Ativação com CO_2	Ativação com HNO_3	Compósito C/Fe	**Referência**
Tortas de biodiesel	0 – 56 $m^2\ g^{-1}$	5 - 211 $m^2\ g^{-1}$	43 - 491 $m^2\ g^{-1}$	Este estudo
Nanoesferas de carbono	NR[1]	NR[1]	217 $m^2\ g^{-1}$	Zhang et al., 2013
Torta de biodiesel (nabo forrageiro)	0	5	NR[1]	Ribeiro et al., 2012
Espiga de milho	65 - 540 $m^2\ g^{-1}$	51 - 700 $m^2\ g^{-1}$	NR[1]	Nasser et al., 2003

[1] Estudo não realizado

Os valores de área superficial específica dos materiais deste estudo são bons indicadores da potencialidade da aplicação das tortas de biodiesel como precursoras de materiais adsorventes promissores em processos de remediação ambiental, pois para muitas aplicações a área superficial é tão importante quanto a composição química dos sólidos adsorventes.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise

A análise microestrutural é empregada para a análise das correlações microestrutura/defeitos/propriedades e prediz as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As imagens da análise microestrutural dos materiais produzidos estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, que apresentam as micrografias de todos os carvões não oxidados, dos carvões oxidados de pinhão manso e tremoço e da série de compósitos de mamona, respectivamente.

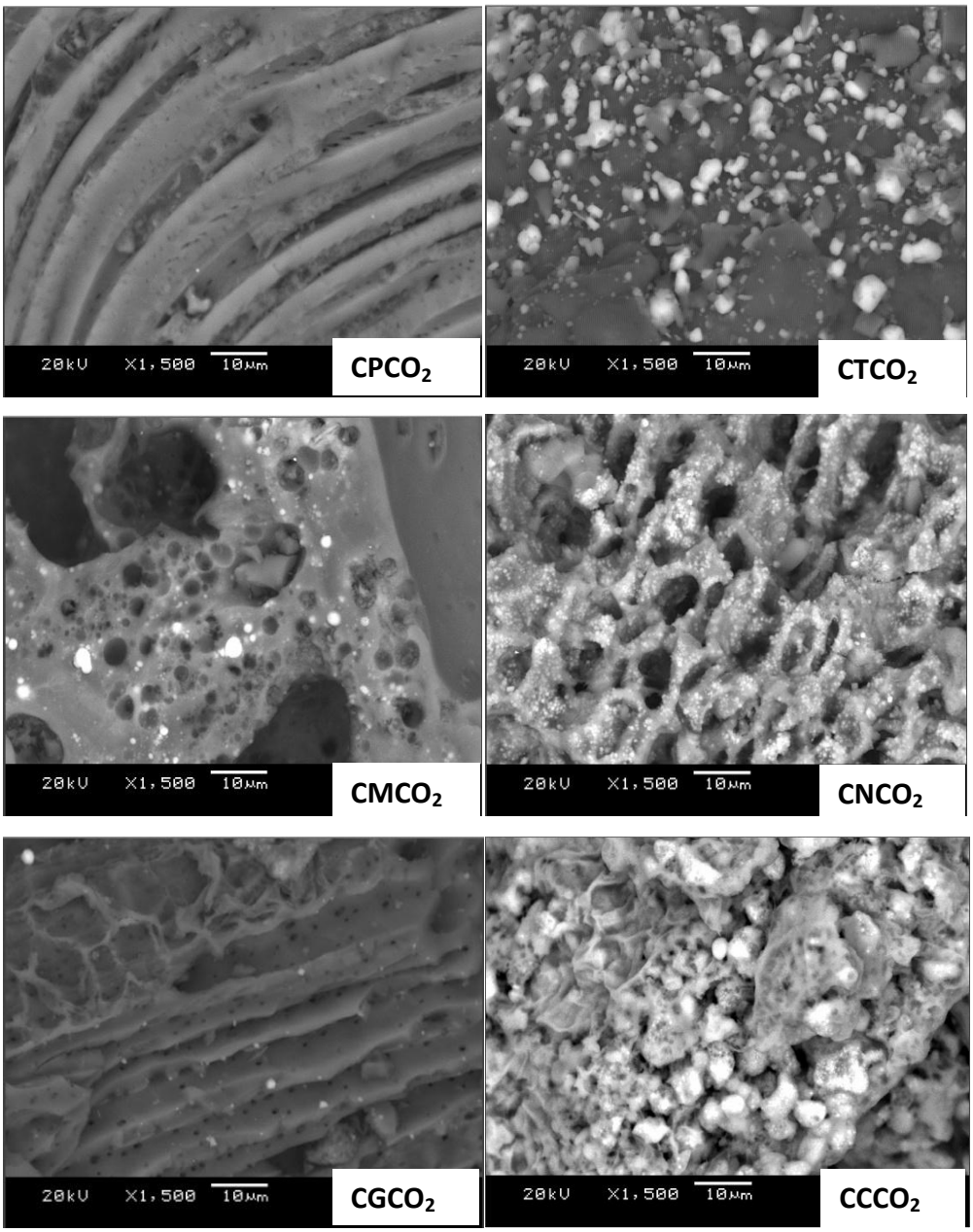


Figura 8 - Fotomicrografia dos carvões de pinhão manso ($CPCO_2$), tremoço ($CTCO_2$), mamona ($CMCO_2$), nabo forrageiro ($CNCO_2$), girassol ($CGCO_2$) e colza ($CCCO_2$) ativados fisicamente com CO_2.

As fotomicrografias mostram que as superfícies dos materiais contêm poros abertos e rugosidades, fatores que podem elevar a área superficial dos materiais. Porém, a análise superficial evidenciou valores extremamente baixos de área superficial específica para os carvões. Provavelmente, os poros detectados na microscopia não foram os mesmos que os analisados durante a caracterização texturial, visto que a microscopia eletrônica de varredura é uma

análise pontual e a análise superficial baseada no modelo BET fornece uma visão geral da superfície do material.

A Figura 9 apresenta as fotomicrografias dos carvões oxidados oriundos das tortas de biodiesel de pinhão manso e tremoço em paralelo com os seus respectivos carvões não oxidados.

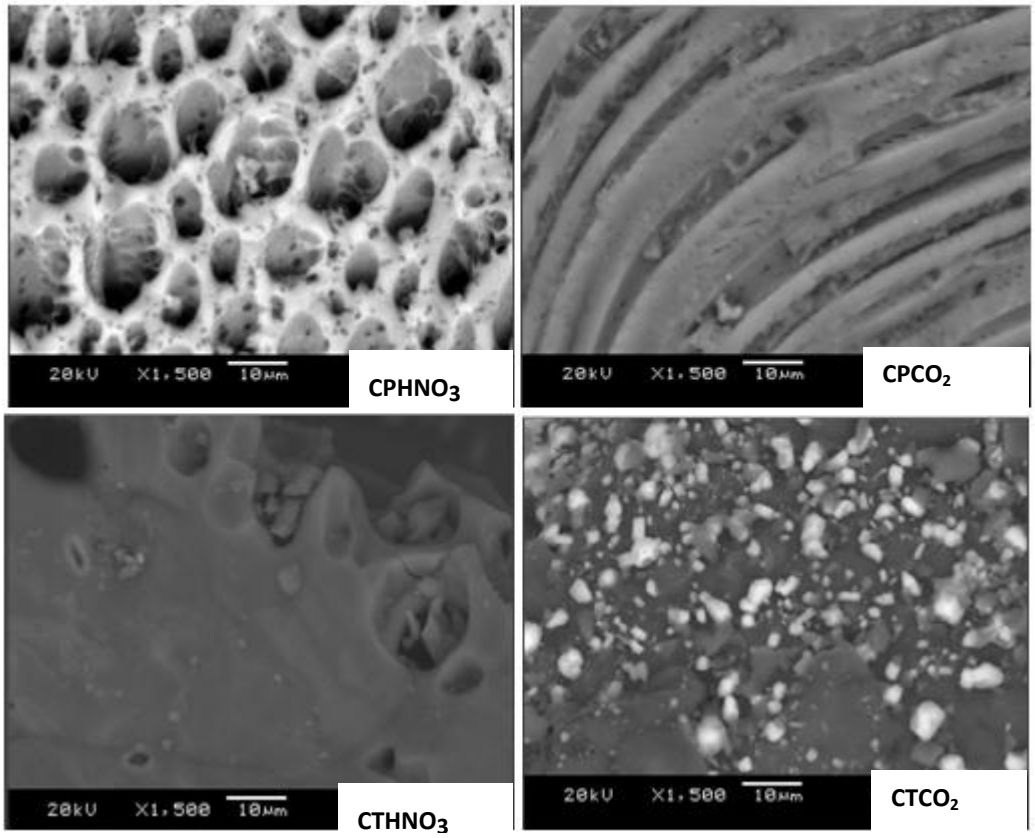


Figura 9 - Fotomicrografia dos carvões oxidados e não oxidados de pinhão manso e tremoço.

É possível perceber que o tratamento com HNO_3 promoveu grande alteração da morfologia dos carvões de pinhão manso, conforme análise superficial, que indicou um aumento expressivo no valor S_{BET} do carvão quando o mesmo foi oxidado (Tabela 7). Essa imagem confirma a ação erosiva do agente oxidante em relação à superfície do carvão. Já para o carvão oxidado de tremoço, a diferença notável entre as superfícies dos materiais foi a limpeza que o HNO_3 promoveu em relação à parte mineral que estava concentrada na superfície do carvão não oxidado. Essa solubilização pode ter contribuído para o aumento da S_{BET} do seu respectivo adsorvente oxidado.

As Figuras 10 a 12 apresentam as análises microestruturais e a microanálise química por energia dispersiva (EDS) para os compósitos de mamona com teores de Fe variando de 0 a 45% m/m pirolisados a diferentes temperaturas (400 - 800 ºC). A microanálise foi realizada nesta série de compósitos para confirmar a deposição do Fe na matriz carbônica.

A visualização conjunta destas figuras mostra, com nitidez, a deposição de Fe na superfície dos carvões à medida que a concentração do metal nos materiais foi aumentada. Tal deposição pode ser visualizada pela camada espessa brilhante que recobre a superfície escura de carbono dos materiais. Essa mesma observação não pode ser feita nas micrografias dos carvões que não foram impregnados com $Fe(NO_3)_3$.

Além do Fe, a microanálise química evidenciou a presença de outros elementos como P, K, Mg, Ca, S e O. Estes elementos provêm da matriz carbonácea como será mostrado posteriormente (item 5.1.3, Figura 13) nos resultados da análise realizada por fluorescência de raios-x para verificação da composição química dos compósitos. Os pontos brilhantes presentes nas micrografias dos materiais sem a adição de Fe pode ser devido à presença de elementos com número atômico maior que o do carbono que, conforme mencionado fazem parte da composição do carvão ativado. A análise MEV-EDS não foi realizada na série de compósitos de pinhão manso e tremoço por impedimentos técnicos, mas espera-se o mesmo perfil de resultados, uma vez que o processo de impregnação seguido foi o mesmo aplicado para os carvões de mamona.

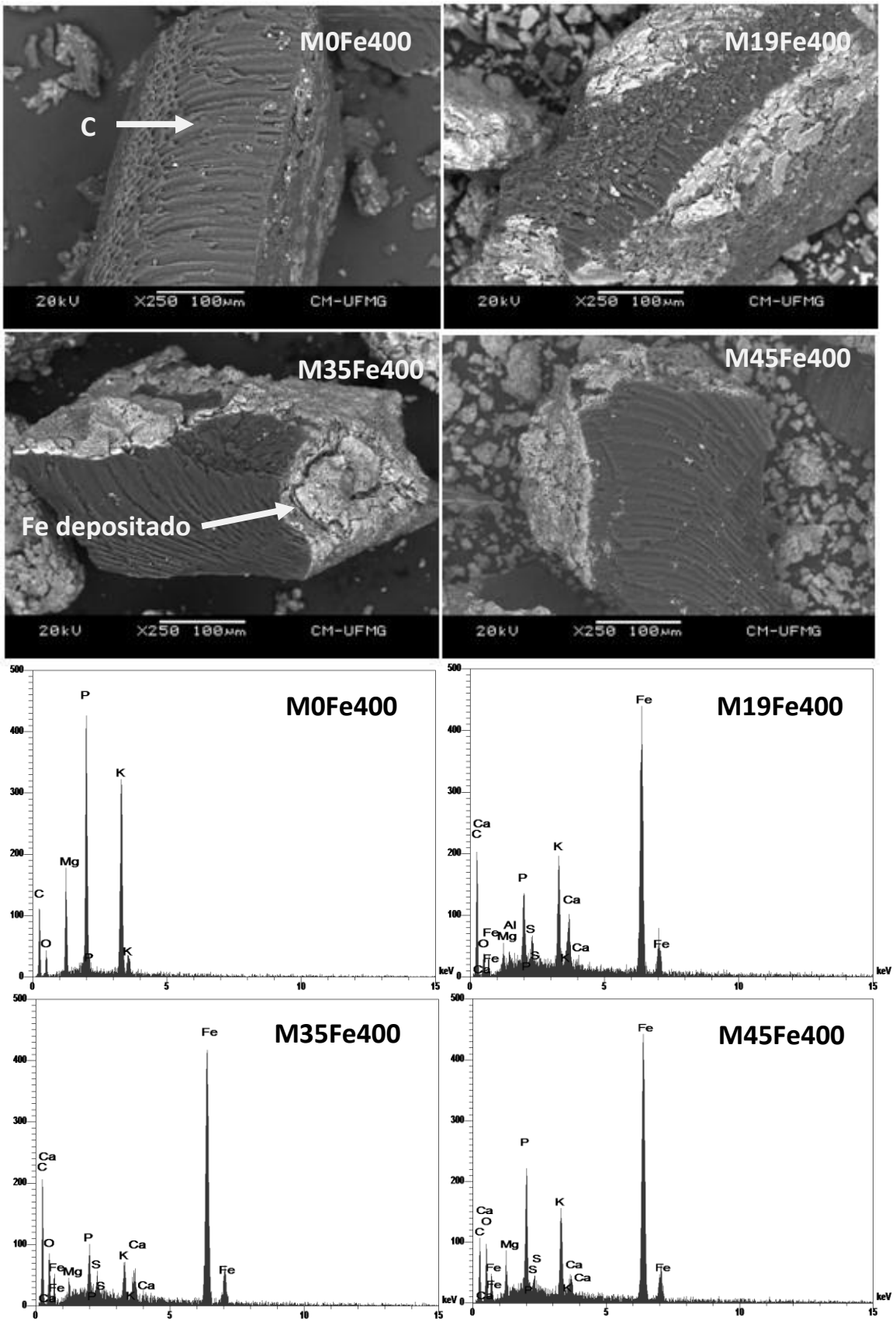


Figura 10 - Fotomicrografias MEV-EDS dos compósitos de mamona com $Fe(NO_3)_3$ carbonizados a 400° C.

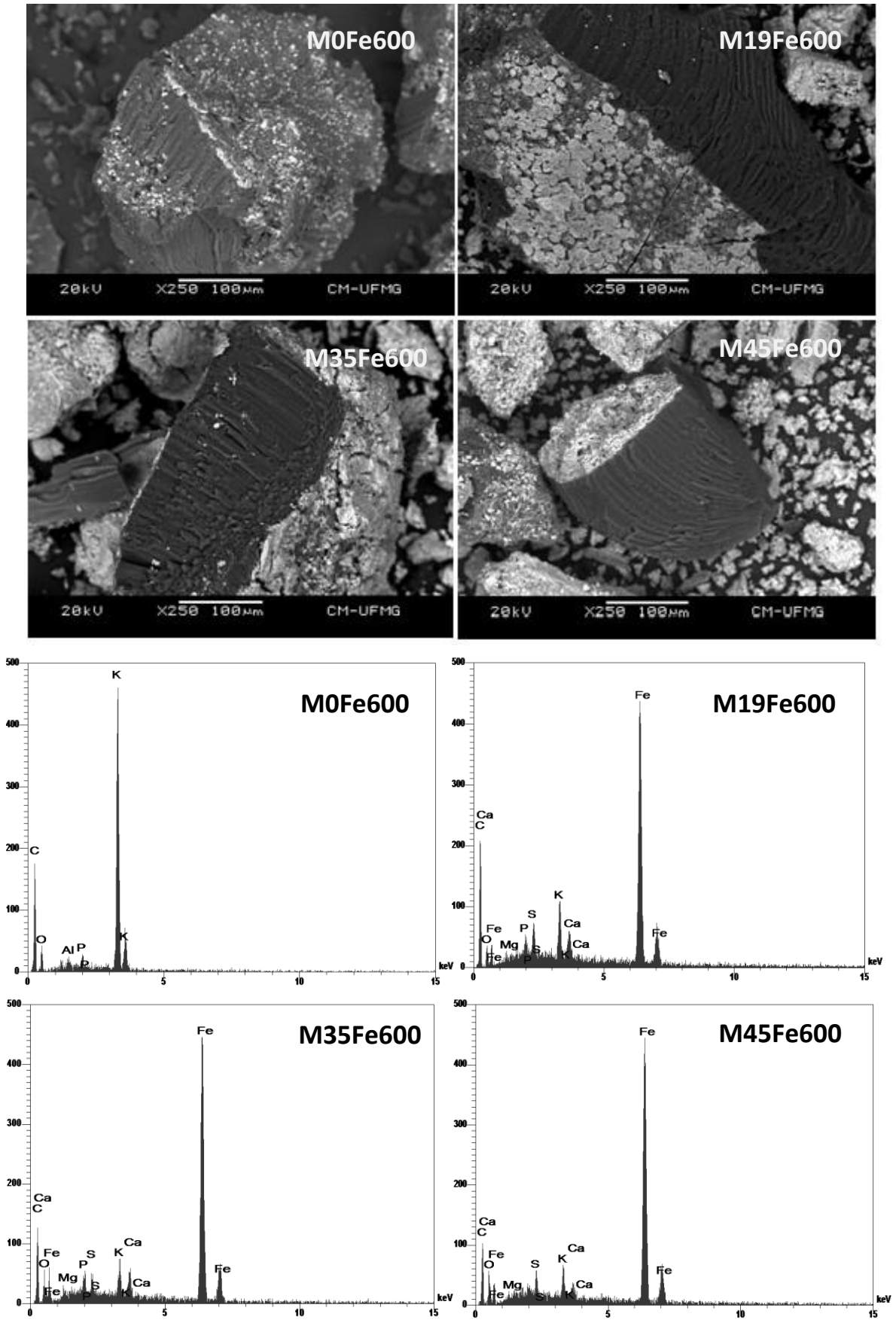


Figura 11 - Fotomicrografias MEV-EDS dos compósitos de mamona com $Fe(NO_3)_3$ carbonizados a 600° C.

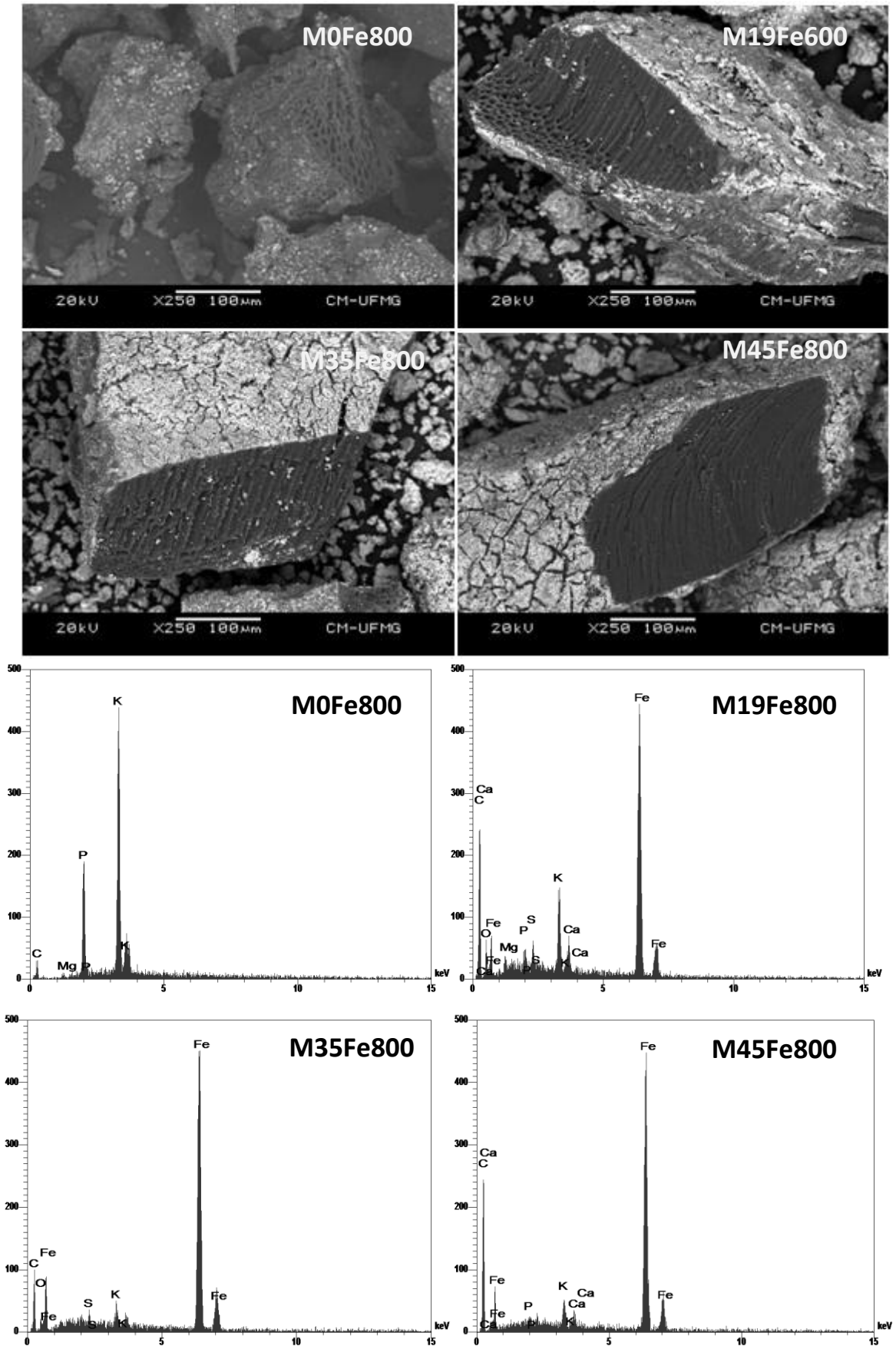


Figura 12 - Fotomicrografias MEV-EDS dos compósitos de mamona com $Fe(NO_3)_3$ carbonizados a 800° C.

5.1.3 Composição química

Os resultados da composição química obtidos por fluorescência de raios-X dos materiais são apresentados nas Figuras 13 a 17. A determinação de constituintes inorgânicos é relevante, pois indica quais os cátions poderão ser liberados para o meio e possivelmente competirão pelos sítios ativos durante a adsorção do íon metálico de interesse. Além disso, é possível também avaliar se algum metal tóxico poderá ser liberado em concentrações maiores que as permitidas para o descarte de efluentes.

Verifica-se pela Figura 13 que os elementos Ca, K, P e S, considerados macroelementos, apresentaram-se como majoritários nos carvões oriundos das tortas de biodiesel de mamona e girassol. Ferro, Mn e Mg destacaram-se nos carvões não oxidados de colza, sendo o teor de Fe de aproximadamente 10,5% m/m. O S apareceu majoritariamente no carvão de nabo forrageiro, onde uma concentração de aproximadamente 11% m/m foi verificada. Elementos como Zn, Cu e Sr foram verificados em todos os carvões com concentrações menores que 1% m/m e o Al esteve presente apenas no carvão produzido da torta de nabo forrageiro.

Esses resultados são consistentes aos dados apresentados por Ribeiro (2012) ao analisar as tortas *in natura* de nabo, pinhão manso, tremoço, mamona e girassol. A autora relatou Ca, S e K como sendo elementos majoritários para as tortas.

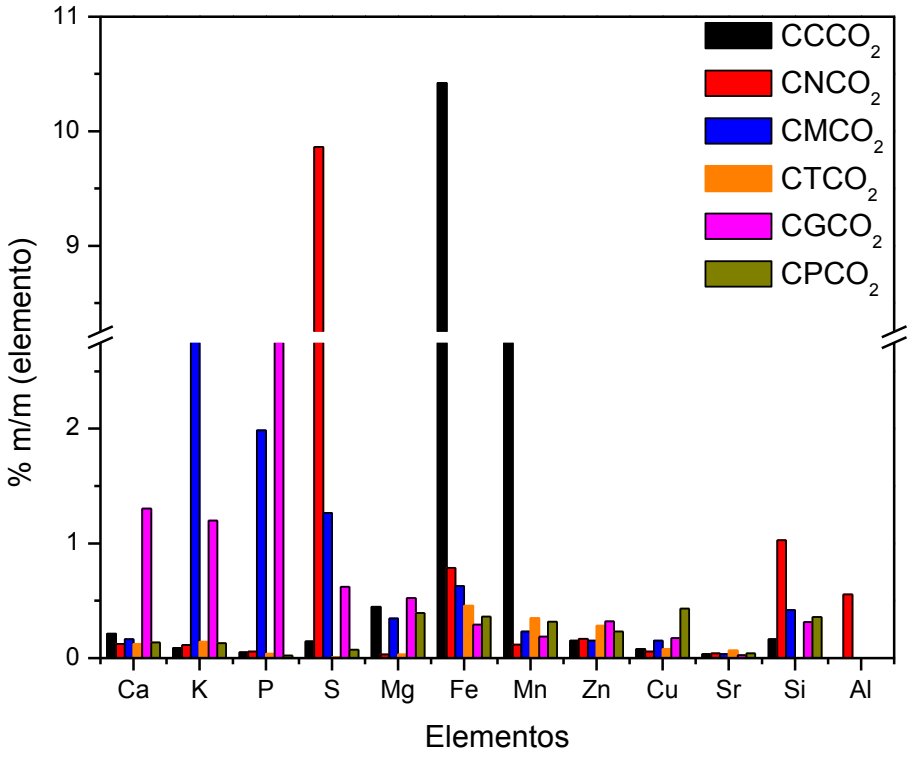


Figura 13 - Composição química dos carvões ativados com CO_2 pirolisados a 800º C.

O tratamento dos carvões de pinhão manso, tremoço e mamona com HNO_3 afetou diretamente as concentrações dos elementos nos seus respectivos carvões não oxidados (Figura 14). Algumas mudanças nos teores de determinados elementos foram de caráter geral. O Sr, por exemplo, que estava presente em baixas concentrações nos carvões não oxidados foram completamente lixiviados pelo tratamento ácido dado aos carvões, visto a ausência do mesmo nos carvões oxidados.

Diminuição nos teores de Fe, Si, Zn e Mn foram verificados em todos os carvões evidenciando a solubilização dos mesmos pelo agente oxidante. Em contrapartida elementos como o K, S, Ca e Al tiveram um aumento nas suas concentrações. As concentrações desses componentes ficaram maiores em função da lixiviação total e/ou parcial de outros elementos.

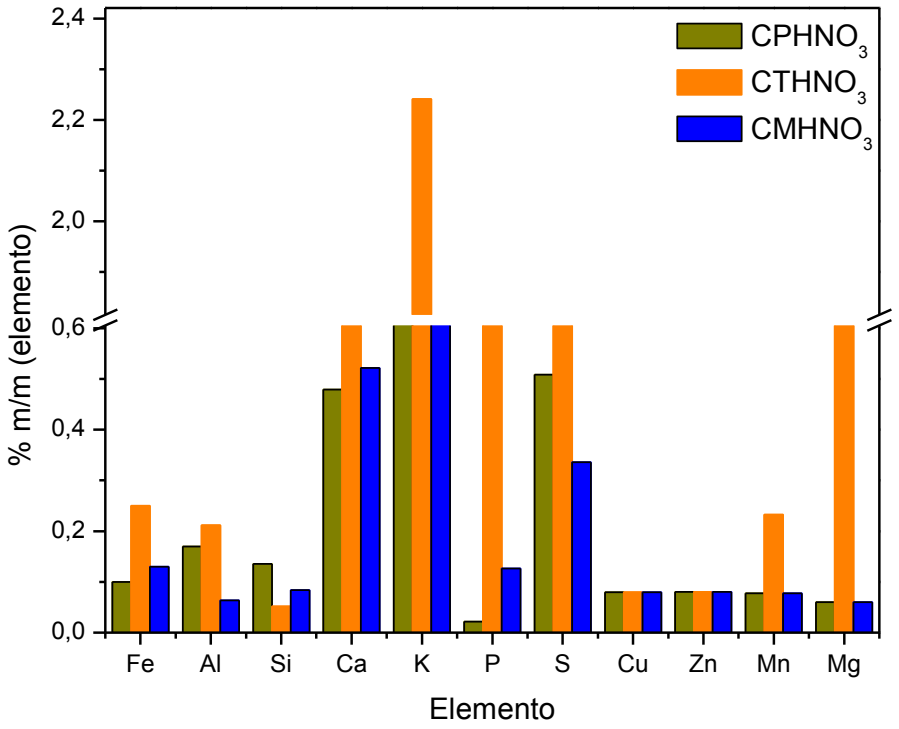


Figura 14 - Composição química dos carvões ativados com HNO_3 pirolisados a 800º C.

Já outros elementos como o P, Cu e Mg não seguiram um mesmo comportamento nos carvões oxidados quando comparados ao não oxidados. O P, por exemplo, foi lixiviado dos carvões oxidados de pinhão manso e mamona e teve sua concentração aumentada no carvão de tremoço. O teor de Cu permaneceu o mesmo no carvão oxidado de tremoço, diminuiu levemente no carvão de mamona e aumentou suavemente no carvão oxidado de pinhão manso. E, finalmente, observou-se a solubilização do Mg nos carvões oxidados de pinhão manso e mamona e um aumento de aproximadamente 7 vezes no carvão de tremoço, passando de 0,1% no carvão não oxidado a 0,7% no adsorvente oxidado.

Em relação à produção dos compósitos, verificou-se um aumento significativo nos teores de Fe em todos os precursores que foram submetidos ao processo de impregnação com o metal. Esse comportamento era esperado

visto que o objetivo do tratamento era introduzir Fe em concentrações crescentes nos carvões.

As Figuras 15 a 17 evidenciam a deposição de Fe através dos altos teores verificados em relação a concentração de Fe no material que não foi impregnado. Para todos os compósitos a variação de Fe foi de 0,1% m/m (para os precursores que não foram impregnados com Fe) a 46% m/m de Fe (para os precursores impregnados teoricamente com 50% Fe). Inicialmente, ao elaborar o procedimento para a impregnação das tortas com o metal, os cálculos foram feitos de modo a se obter o compósito mais concentrado com 50% m/m de Fe. Todavia, na prática as concentrações de Fe nos compósitos mais impregnados variaram de 45 a 46% m/m%. Desta forma, adotou-se a nomenclatura X45Fe800 (onde X se refere à inicial da torta precursora) para mencionar os materiais com no máximo 46% m/m de Fe.

Elementos como Al, S, Cu, Zn, Mn e Mg embora não visíveis em algumas figuras estavam presentes em concentrações menores que 0,1% m/m em todos os compósitos.

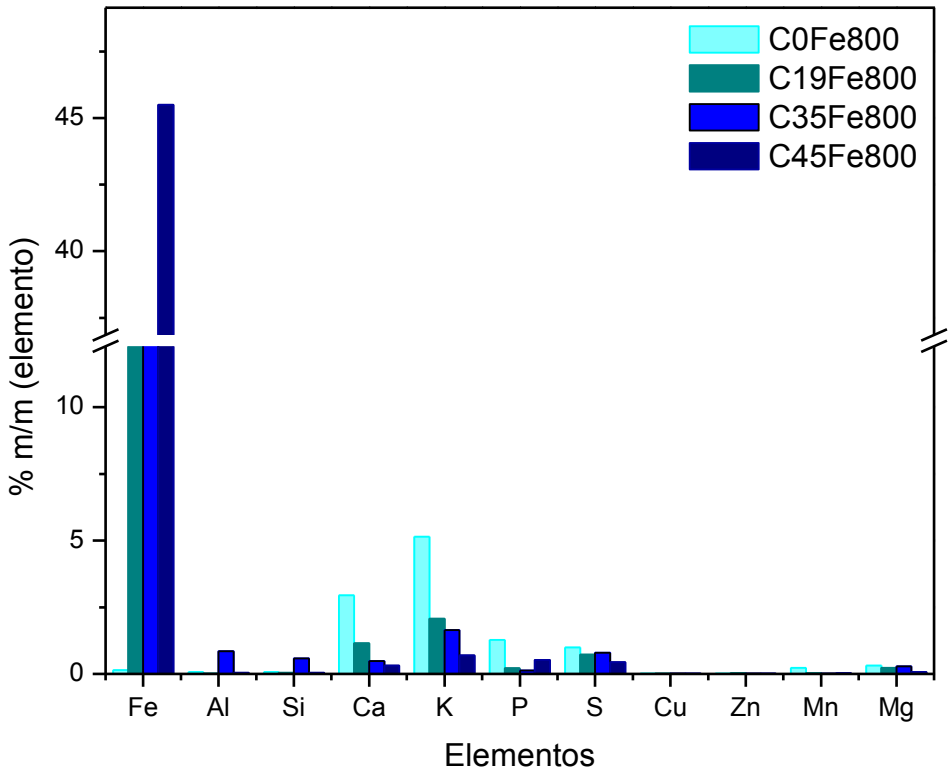


Figura 15 - Composição química dos compósitos de mamona pirolisados a 800º C.

Para o compósito M0Fe800 (Figura 15) os elementos majoritários foram Ca, K e S cujos teores foram de aproximadamente 1, 3 e 5% m/m, respectivamente. Cobre e Zn apresentaram-se em concentrações menores que 0,01% m/m. Ferro, Al, Si, Mn e Mg estiveram presentes em concentrações que não ultrapassaram 0,4% m/m e o teor aproximado de P foi de 1,3% m/m.

Comportamentos semelhantes foram verificados com os teores de Ca, K e S para os compósitos M19Fe800, M35Fe800 e M45Fe800 sendo que a concentração de Ca superou a concentração de K e S em todos os casos. Os teores de todos os outros elementos foram menores que 0,3% m/m para o compósito M19Fe800e inferiores a 1% m/m para M35Fe800 e M45Fe800.

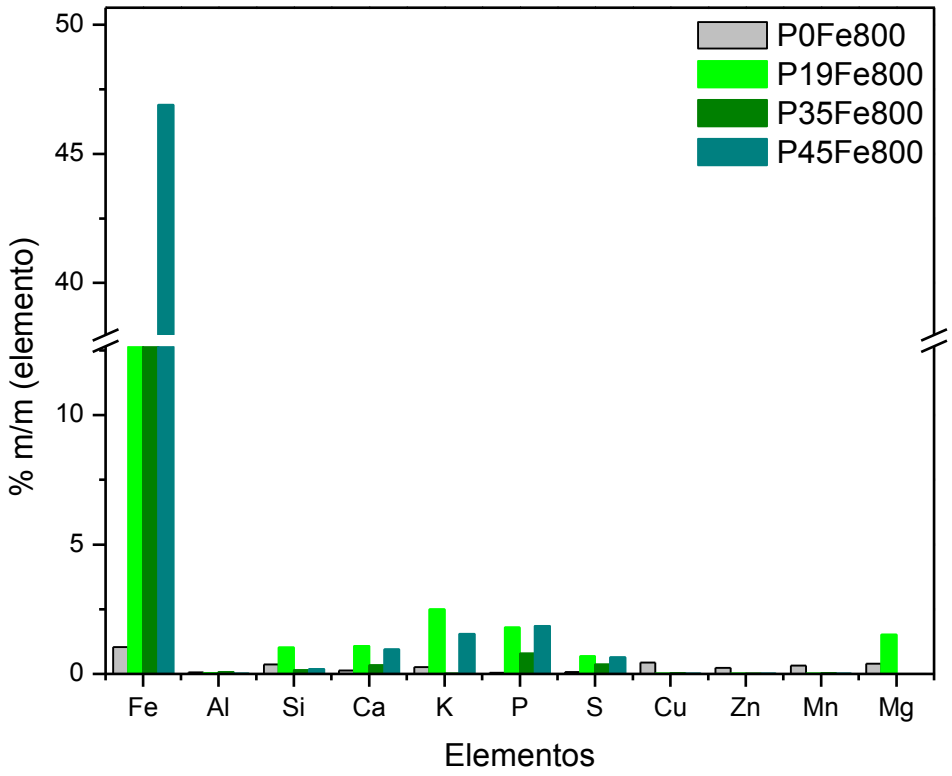


Figura 16 – Composição química dos compósitos de pinhão manso pirolisados a 800ºC.

Para os compósitos de pinhão manso (Figura 16) os elementos em maiores concentrações também foram Ca, K e S, porém os teores máximos não passaram de 1 % m/m para Ca e S e 3% m/m para K. Fósforo e Mg foram verificados como elementos majoritários cujas concentrações foram de aproximadamente 2% m/m.

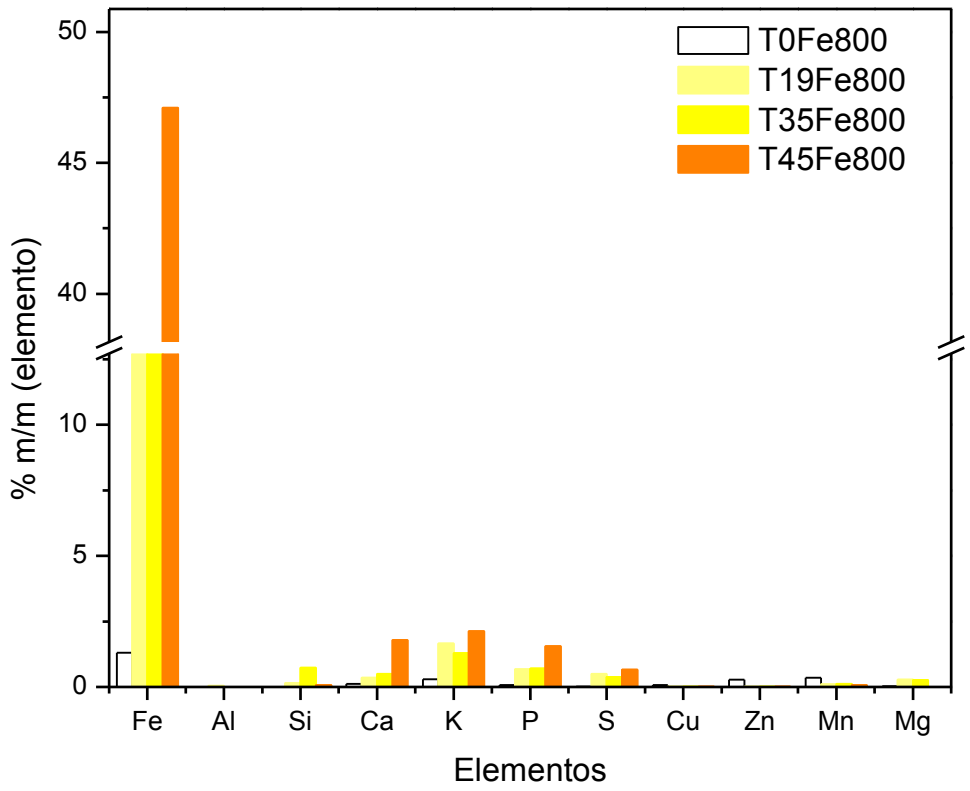


Figura 17 - Composição química dos compósitos de tremoço pirolisados a 800º C.

Em relação aos compósitos de tremoço (Figura 17) elementos como Ca, K, P e S apresentaram-se com concentrações mais altas, não ultrapassando, contudo, 2% m/m. Os demais elementos tiveram suas concentrações inferiores a 0,7% m/m.

As concentrações exatas de Fe presente nos compósitos estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Teores verdadeiros de Fe nos compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 °C

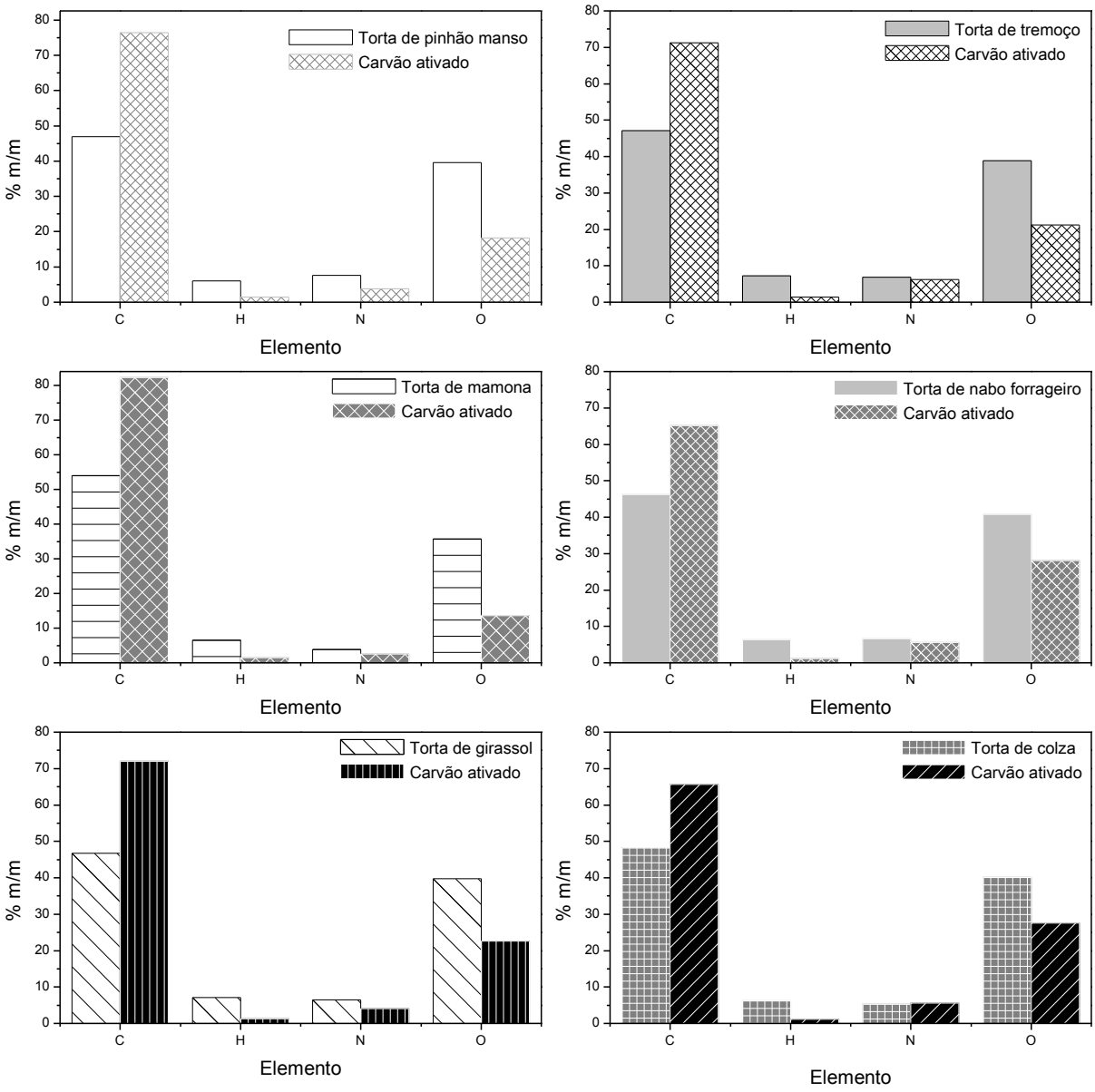
	Compósitos		
	% Fe experimental		
% Fe calculada	Mamona	Pinhão manso	Tremoço
0	0,14	1,03	1,31
19	19,1	21,4	19,4
35	35,3	35,3	35,5
45	45,4	45,9	45,8

*Os teores de Fe dos compósitos a 19, 35 e 45% m/m tiveram o valor do branco (0% Fe) subtraído.

5.1.4 Análise elementar

Os teores de C, H e O são considerados bons indicadores da extensão do processo de carbonização. A análise elementar dos precursores e dos diferentes materiais produzidos está representada nas Figuras 18 a 21.

Uma comparação entre os teores de C, H, N e O dos precursores e dos seus respectivos carvões não oxidados foi feita (Figura 18) e observou-se um aumento expressivo na quantidade de carbono em todos os carvões ativados quando comparados aos seus precursores. Este fato esta relacionado à eliminação de hidrogênio e oxigênio durante o processo de pirólise, uma vez que a maioria dos grupos que contêm ligações C-H e C-O são decompostos pelas altas temperaturas do tratamento (MORENO et al., 2005).



*Teor de Oxigênio foi obtido por diferença entre as concentrações de C, H e N.

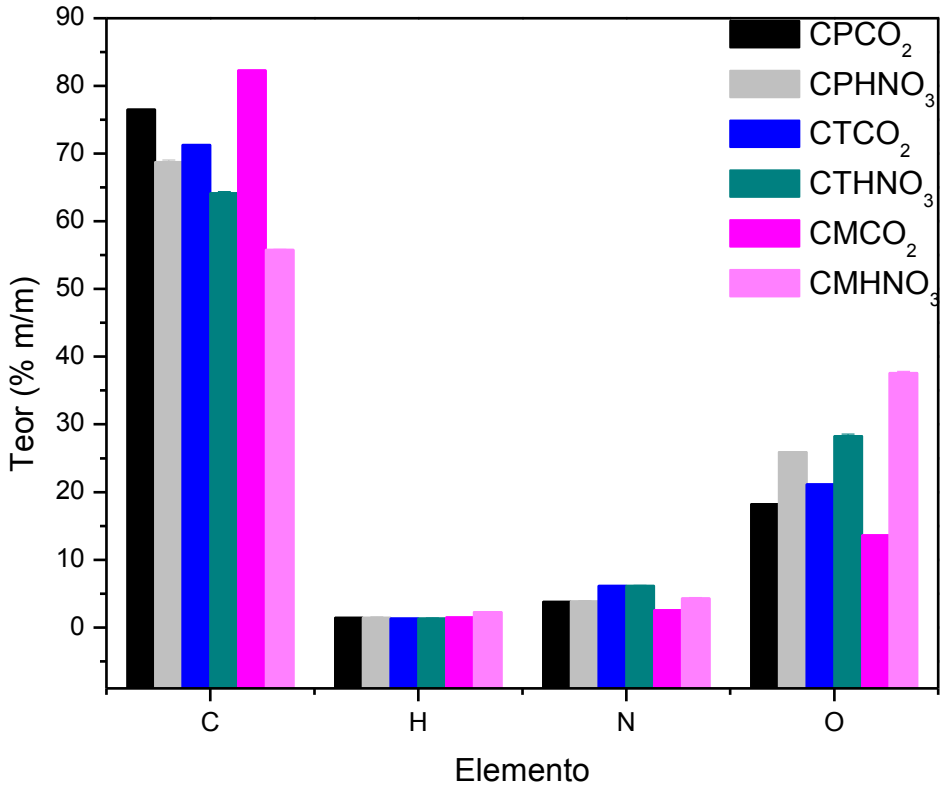
Figura 18 - Análise elementar dos precursores e dos seus respectivos carvões ativados com CO_2.

O aumento significativo da relação C/H e a diminuição do teor de oxigênio nos processos de pirólise e ativação são bons indicadores da extensão da carbonização para todos os adsorventes. Esse processo ocorre com a liberação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio. O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de ativação do material (WARHURST. A. M.; FOWLER, G. D.; MCCONNNACHIE, G. L.; 1997).

A oxidação dos carvões de mamona, pinhão manso e tremoço com HNO_3 influenciou principalmente nas concentrações de C e O. Observou-se uma

redução dos teores de C e um aumento nas concentrações de O em todos os carvões oxidados quando comparados aos não oxidados.

A Figura 19 mostra os diferentes teores de C, H, N e O para os carvões não oxidados e oxidados.



*Teor de Oxigênio foi obtido por diferença entre os teores de C, H e N.

Figura 19 - Comparação entre as análises elementares dos carvões de pinhão manso (CP), tremoço (CT) e mamona (CM) ativados fisicamente com CO_2 e quimicamente com HNO_3. (n=3).

É possível perceber uma diminuição dos teores de C em todos os carvões oxidados quando comparados aos não oxidados. Reduções de C de aproximadamente 10, 11 e 33% foram verificadas nos carvões oxidados de pinhão manso, tremoço e mamona, respectivamente.

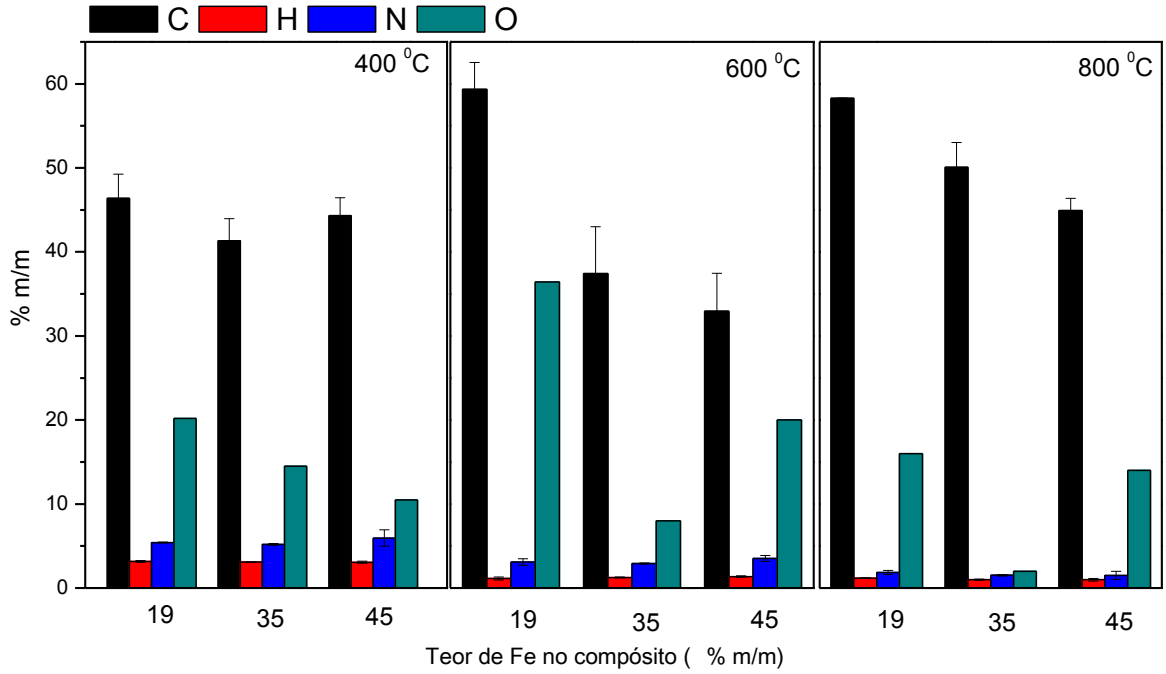
Em contrapartida, a concentração de O aumentou em todos os materiais oxidados, observando-se acréscimos em torno de 26, 42 e 171% nos carvões de pinhão manso, tremoço e mamona, respectivamente. Esse aumento sugere a produção de grupos oxigenados nas superfícies dos adsorventes tratados

com HNO_3 como consequência do processo oxidativo, notadamente no carvão oxidado de mamona cujo aumento na concentração de O foi mais expressivo (HUALEI et. al, 2014).

Os teores de N e H permaneceram praticamente inalterados nos carvões oxidados de pinhão manso e tremoço. Porém, foi verificado um leve aumento nas concentrações destes elementos presentes no carvão oxidado de mamona, cujos acréscimos aproximados foram de 21 e 33% de H e N, respectivamente. O aumento na concentração de N no carvão oxidado de mamona sugere a introdução de grupos nitro na sua superfície. A presença de uma concentração maior de N pode favorecer a retenção de íons metálicos através da formação de ligações químicas, visto que os átomos de nitrogênio tendem a doar elétrons para cátions metálicos.

Em relação à análise elementar da série de compósitos de mamona ([Fe]: 19 a 45% (m/m); tratamento térmico: 400 a 800 °C) a temperatura de pirólise e a concentração de Fe nos materiais parecem ter influenciado nos teores de C, H, N e O (Figura 20).

Ao se comparar a relação do teor de C com o processo de produção observa-se, para os materiais provenientes da torta de mamona, que houve uma redução na concentração de C. No carvão oxidado de mamona (Figura 19), o teor C apresentava-se igual a 55%, enquanto que nos compósitos essa concentração não ultrapassou 45% m/m a 800 °C (Figura 20).



*Teor de Oxigênio foi obtido por diferença entre os teores de cinzas, C, N e H.

Figura 20 - Teores de C, H, N e O na série de compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800 °C com concentrações de Fe variando de 19 a 45% m/m. (n=3).

Dentro da série de compósitos de mamona os teores de C, H e N permaneceram praticamente inalterados nos materiais pirolisados a 400 ºC independente da concentração de Fe. Já as concentrações de O diminuíram com o aumento dos teores do metal nos compósitos, provavelmente em função do aumento das quantidades de cinzas presentes nos adsorventes (Tabela 14 item 5.1.5).

A 600 ºC e 800 ºC ocorreu uma diminuição nos teores de C à medida que se elevou a concentração de Fe nos compósitos. Essa redução pode estar relacionada com as altas temperaturas de pirólise que, possivelmente, favorecem a redução do Fe^{3+} pelo C. E quanto maior a concentração do íon no precursor maior a quantidade de C que deverá ser consumida para reduzi-los.

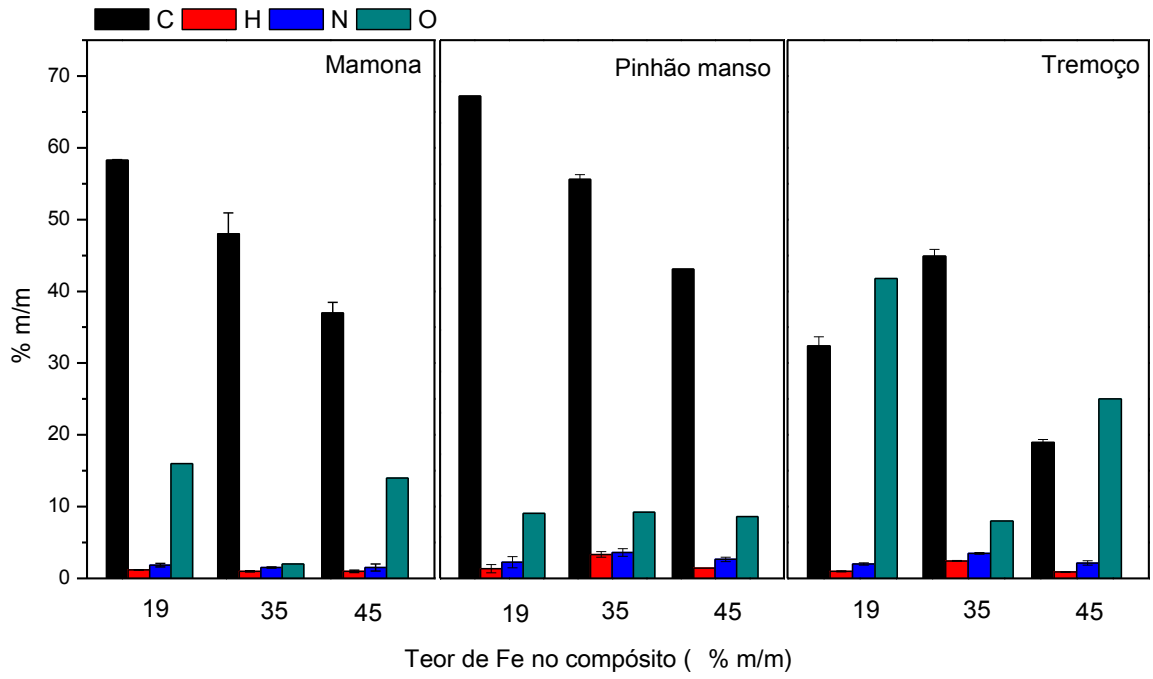
As equações 20 a 22 sugerem possíveis reações de redução dos íons Fe^{3+} na presença de C onde podem ser verificadas a oxidação e a perda de C pela formação de CO_2.

$3Fe^{3+}$/torta de biodiesel → $Fe_3O_4 + C + CO_2 + H_2O$ + voláteis Eq. 20

$Fe_3O_4 + 3C \rightarrow 3Fe^0 + C + 2CO_2$ + voláteis Eq. 21

$3Fe^0 + 2C \rightarrow Fe_3C + C$ Eq. 22

O carbono também foi consumido no processo de produção dos compósitos de pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 °C. Verificou-se uma diminuição expressiva deste componente principalmente na série de compósitos de tremoço (Figura 21). Teores de 78 e 72 % m/m de C foram verificados nos carvões não oxidados de pinhão manso e tremoço, respectivamente (Figura 19). Nos compósitos essas concentrações reduziram para 67 e 44% m/m.



*Teor de Oxigênio foi obtido por diferença entre os teores de cinzas e C, N e H.

Figura 21 - Teores de C, H, N e O nos compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 °C. (n=3).

A comparação entre os teores de C, H, N e O dos compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 °C (Figura 21) mostra, de forma geral, que os teores de H e N permaneceram inalterados dentro de um mesmo grupo de compósitos, independente do teor de Fe presente no material.

Os teores de C foram decrescentes com o aumento da concentração de Fe na série de compósitos de mamona e pinhão manso. Este comportamento era esperado visto o aumento contínuo do teor de cinzas nestes materiais (Tabela 13).

As superfícies dos compósitos de tremoço, principalmente aquelas com teores de Fe de 19 e 45% m/m, mostraram-se mais oxigenadas em relação aos outros compósitos, o que pode ser uma característica vantajosa frente à remoção de Cr (VI) por aumentar as chances de ocorrer uma interação entre o metal e os grupos oxigenados como, por exemplo, a redução das espécies de Cr (VI) pelos grupos hidroxila presentes na superfície dos compósitos.

5.1.5 Teor de cinzas

Cinzas são aditivos minerais não carbônicos e sua presença em carvões ativados são prejudiciais no processo de adsorção, já que modificam a interação entre a superfície do carvão e a espécie a ser adsorvida. As cinzas reduzem a adsorção por bloquearem a porosidade da matriz carbônica e adsorverem preferencialmente água, devido a seu caráter hidrofílico (TOLEDO et al., 2005). Os teores de cinzas dos precursores, carvões não oxidados e oxidados, da série de compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 ºC estão apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente. As análises foram realizadas por termogravimetria em ar, conforme exposto no item 4.2.6, com exceção dos compósitos de pinhão manso e tremoço. Para estes materiais o teor de cinzas foi calculado somando-se as concentrações dos constituintes inorgânicos determinados por EDX (item 4.2.3). Esse procedimento foi efetuado inclusive para os materiais que tiveram as cinzas analisadas por TG (exceto os precursores) para efeito de confirmação dos resultados onde foi possível observar consistência nos dados.

A Tabela 12 apresenta os teores de cinzas das tortas de biodiesel, dos seus respectivos carvões não oxidados e dos seus correspondentes carvões oxidados.

Tabela 12 - Teor de cinzas dos carvões não oxidados e dos seus respectivos carvões oxidados

	Teor de cinzas (%)				
Precursor		**Carvão não oxidado**		**Carvão oxidado**	
	TG	TG	EDX	TG	EDX
Mamona	4,0	11	13	3,0	3,3
Pinhão manso	4,0	2,0	2,5	2,0	2,3
Tremoço	7,0	2,0	1,6	10	7,9
Colza	12	16	15	NR[1]	NR[1]
Girassol	7,0	8,0	9,6	NR[1]	NR[1]
Nabo forrageiro	12	15	13	NR[1]	NR[1]

[1] Não realizado

Os precursores apresentaram baixos teores de cinzas, fato que é favorável a produção de um carvão ativado com qualidade. Após a pirólise e ativação com CO_2 verificou-se um aumento no teor de cinzas nos carvões oriundos das tortas de mamona, colza, girassol e nabo forrageiro. O aumento pode ser consequência do processo de produção dos carvões. Durante a etapa de carbonização (tratamento térmico) do precursor promove-se a formação de uma massa de carbono fixo mais concentrada em componentes inorgânicos que não foram extraídos durante a pirólise.

Em contrapartida, o processo de oxidação dos carvões de mamona e pinhão manso levou a redução do teor de cinzas dos materiais ao compará-los com os seus precursores. A diminuição do teor de cinzas pode estar relacionada ao método de ativação e ao fato dos compostos inorgânicos presentes no material de partida serem lixiviados no processo de oxidação dos carvões (RAMOS, P. H., 2009).

Em relação ao carvão oxidado de tremoço verificou-se um aumento no teor de cinzas quando comparado ao seu respectivo precursor e ao carvão não oxidado. O aumento no teor de cinzas pode estar ligado à provável formação de óxidos com alguns constituintes inorgânicos presentes nos adsorventes e estes terem ficado oclusos no material carbonáceo, não sendo solubilizados durante a etapa de oxidação dos carvões (RAMOS et al., 2009).

Nos compósitos os teores de cinzas foram significativamente maiores do que nos outros tipos de materiais. A Tabela 13 apresenta os teores de cinzas da série de compósitos de mamona pirolisados a diferentes temperaturas (400 - 800 ºC) e com variados teores de Fe (0 - 45 %m/m).

Tabela 13 - Teor de cinzas analisados por TG e EDX para os compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800 ºC

Teor de cinzas nos compósitos de mamona (%)				
	Temperatura de pirólise (°C)			
% Fe calculada	**400**	**600**	**800**	
			TG	EDX
0	8,0	11	12	11
19	19	29	23	24
35	33	42	44	40
45	43	58	46	48

O teor de cinzas foi diretamente proporcional à concentração de Fe nos compósitos visto que a impregnação dos precursores com quantidades crescentes de um constituinte inorgânico leva a um aumento no teor de mineral nos materiais.

O mesmo comportamento foi observado na série de compósitos provenientes das tortas de pinhão manso e tremoço (Tabela 14).

Tabela 14 - Teor de cinzas analisados por EDX para os compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 ºC

Teor de cinzas nos compósitos de mamona, pinhão e tremoço (%)			
	Compósitos		
% Fe calculada	**Mamona**	**Pinhão manso**	**Tremoço**
0	11,2	3,32	2,55
19	23,7	31,0	24,5
35	40,2	38,1	40,8
45	47,7	52,2	53,4

No caso dos compósitos o aumento no teor de cinzas foi intencional, pois o objetivo de se trabalhar com esses tipos de materiais é explorar a capacidade que as fases reduzidas de Fe terão na remoção do Cr (VI) de soluções aquosas através de processos de oxiredução (embora esse não seja o único mecanismo de remoção esperado).

5.1.6 Análise térmica

A análise termogravimétrica foi realizada para monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação.

As Figuras 22 a 26 mostram as curvas termogravimétricas para as diferentes amostras de carvão ativado com CO_2, dos carvões oxidados e da série de compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800 ºC, respectivamente. Por impedimentos técnicos a análise térmica da série de compósitos de pinhão-manso e tremoço pirolisados a 800 °C não puderam ser realizadas, porém espera-se que o perfil das curvas sejam parecidos aos apresentados na Figura 26 pela semelhança do tratamento dado as tortas.

As curvas termogravimétricas para os diferentes carvões ativados com CO_2 (Figura 22) mostram a primeira perda de massa em temperaturas próximas a 150 °C. Essa variação de massa provavelmente se refere à dessorção térmica de materiais fisicamente adsorvidos como vapores d'água e hidrocarbonetos (MAROTO-VALLER et al., 2004).

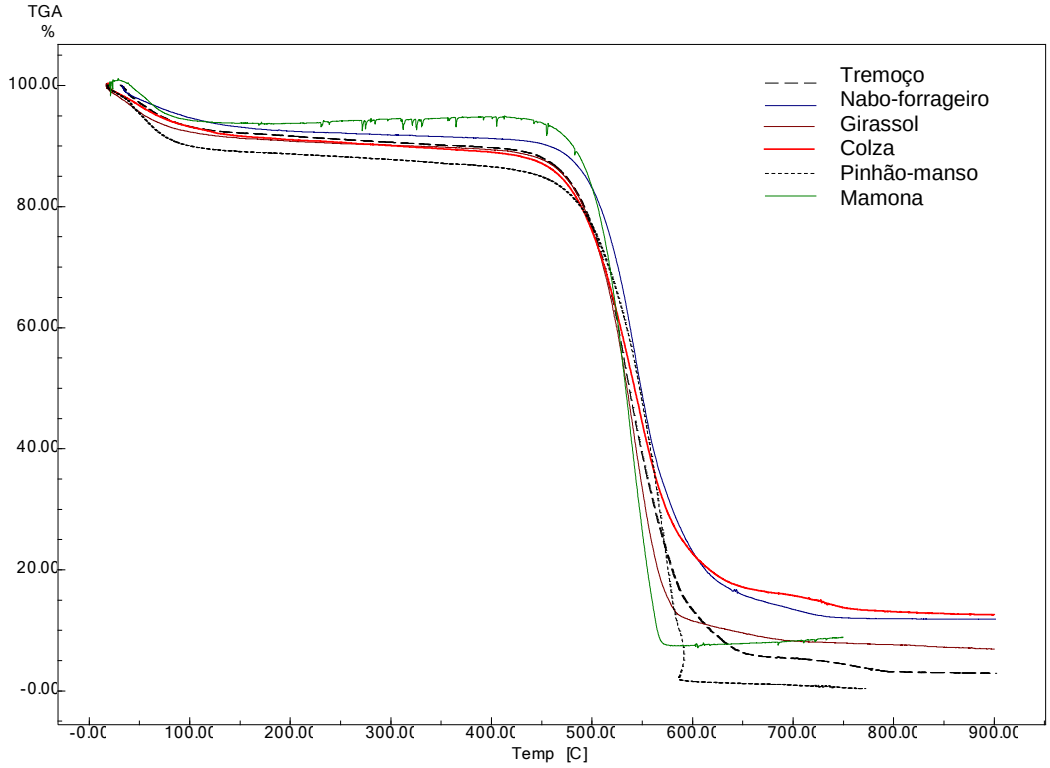


Figura 22 - Curvas termogravimétricas para os diferentes carvões ativados com CO_2.

O segundo evento de variação de massa mais acentuado é observado em um intervalo de temperatura entre 450 °C e 650 °C para todos os carvões, correspondendo à faixa de temperatura de decomposição dos materiais. Esse fato evidencia a similaridade da estabilidade térmica dos adsorventes.

Para os carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço (Figura 23) a primeira perda de massa foi verificada em temperaturas próximas a 100 °C que também podem ser equivalentes a dessorção de vapor de água, hidrocarbonetos e, neste caso, inclui-se resíduos do agente oxidante (HNO_3).

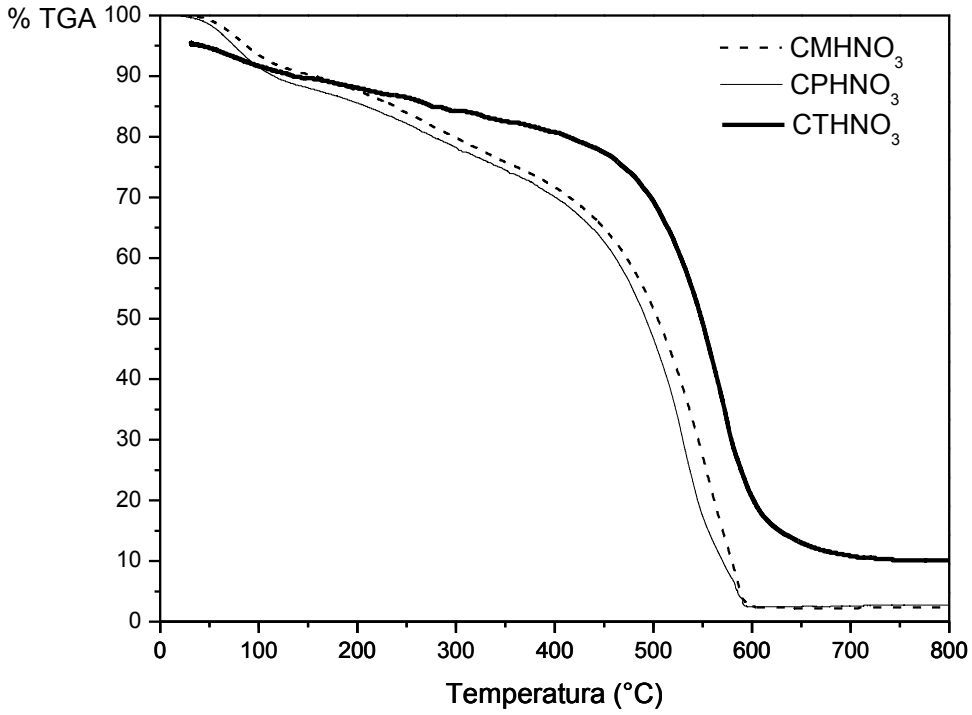


Figura 23 - Curvas TG obtidas para os carvões oxidados de tremoço, pinhão manso e mamona em atmosfera de ar.

Uma perda de massa pronunciada foi verificada a aproximadamente 450 °C que provavelmente corresponde a faixa de decomposição dos carvões oxidados. MAROTO-VALLER et al. (2004) relatam que essa perda pode estar relacionada a dessorção térmica de CO_2 e CO dos grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões que foram formados durante a oxidação do adsorvente com HNO_3.

As Figuras 24 a 26 se referem às curvas TG da série de compósitos de mamona pirolisados a temperaturas que variaram de 400 a 800 ºC com teores de Fe entre 0 e 45 % m/m. Para todos os materiais foi verificada uma perda de massa significativa entre 320 e 540 ºC, provavelmente relacionada a oxidação do carvão (equação 23) (MAGALHÃES, F., 2008).

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \text{Eq. 23}$$

Na Figura 24 apresentam-se as curvas termogravimétricas dos materiais obtidos após pirólise a 400°C.

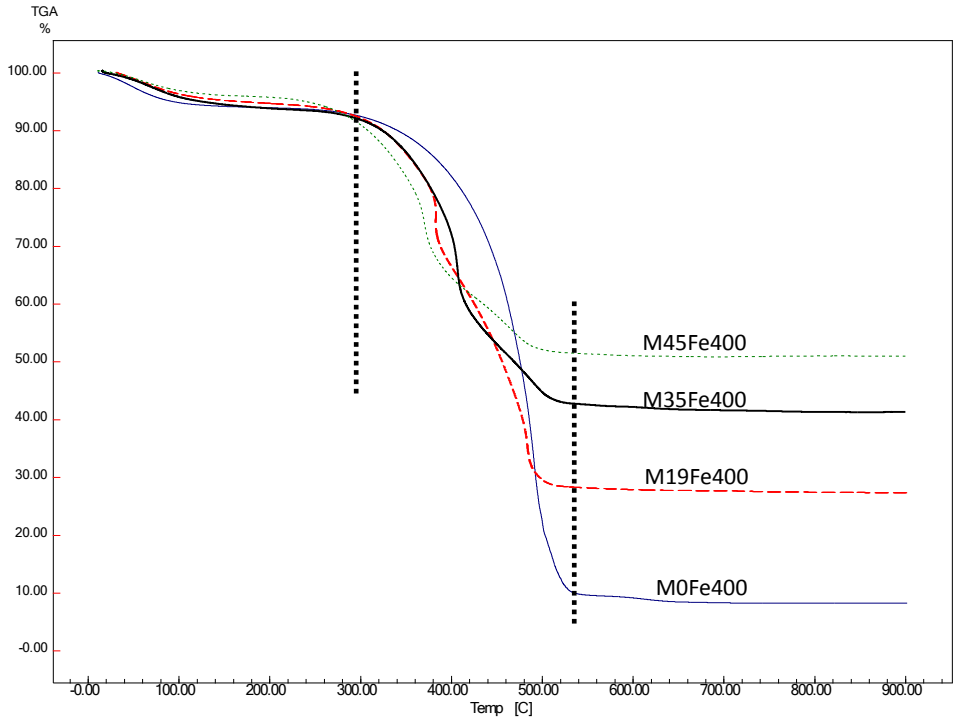


Figura 24 - Curvas termogravimétricas em ar das tortas de mamona impregnadas com 0, 19, 35 e 45% de Fe tratadas a 400°C.

Observam-se duas etapas de perda de massa para todos os materiais, sendo a mais expressiva com início próximo a 300°C e término em 540°C que pode ser devido à oxidação do carbono formado pela decomposição da torta. A primeira perda ocorrida em um intervalo médio de 10 a 100°C pode estar relacionada à volatilização de água e também de moléculas do solvente (etanol) presentes no carvão e que não foram eliminadas na etapa de secagem do material. A perda média de massa para o intervalo foi de 5%.

A 600°C as curvas termogravimétricas (Figura 25) mostraram duas etapas de perda de massa, sendo a segunda etapa mais expressiva e ocorrendo no intervalo de 320 a 540°C.

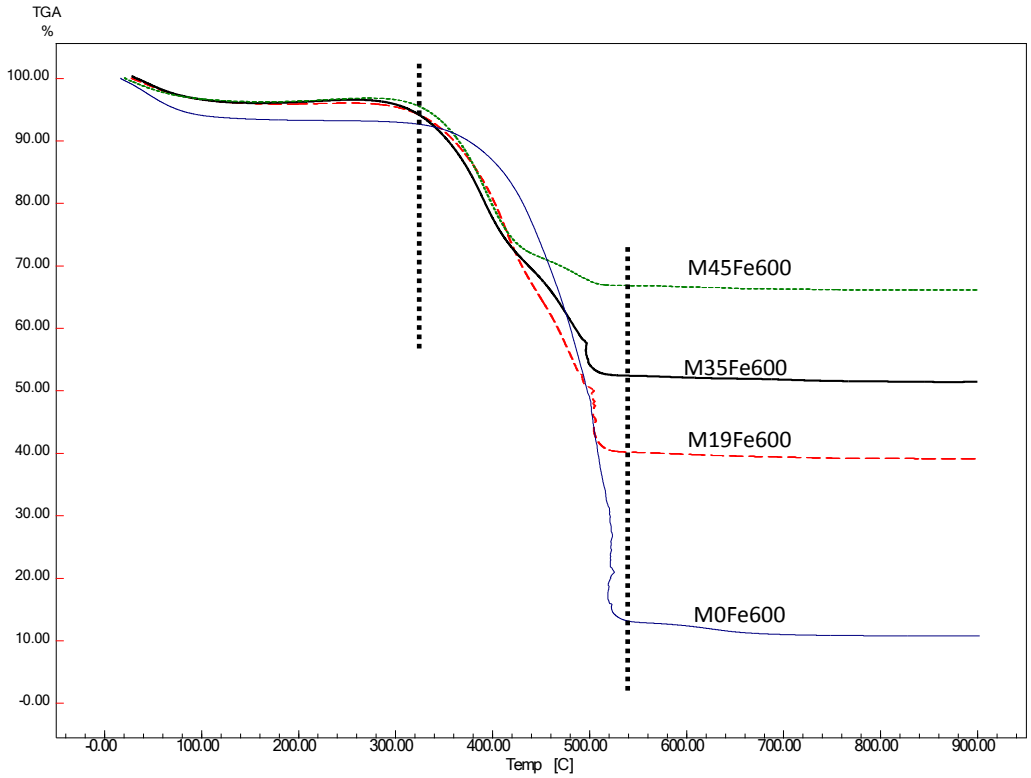


Figura 25 - Curvas termogravimétricas em ar das tortas impregnadas com 0, 19, 35 e 45% de Fe tratadas a 600°C.

A perda de massa mais brusca começou a uma temperatura média maior (320°C) que a observada nas curvas TG realizadas para as amostras pirolisadas a 400°C (300°C). Esse fato indica que a temperatura de pirólise de 400°C não foi suficiente para eliminar os traços de matéria orgânica presentes no precursor, o que caracteriza carbonização incompleta (PEREIRA et al., 2008).

O primeiro declive de massa ocorreu a uma temperatura média de 26°C, que assim como verificado na curva de TG obtida na Figura 24 refere-se à perda de umidade e do solvente.

Para os carvões pirolisados a 800°C também é possível observar duas fases de perda de massa (Figura 26). A primeira a uma temperatura média de 22°C e a segunda, mais acentuada, em torno de 340°C. A segunda perda de massa aconteceu em uma temperatura média maior que as verificadas quando os carvões foram pirolisados a temperaturas menores (400°C e 600°C), fato

que sugere que quanto maior a temperatura de pirólise, melhor a carbonização do precursor.

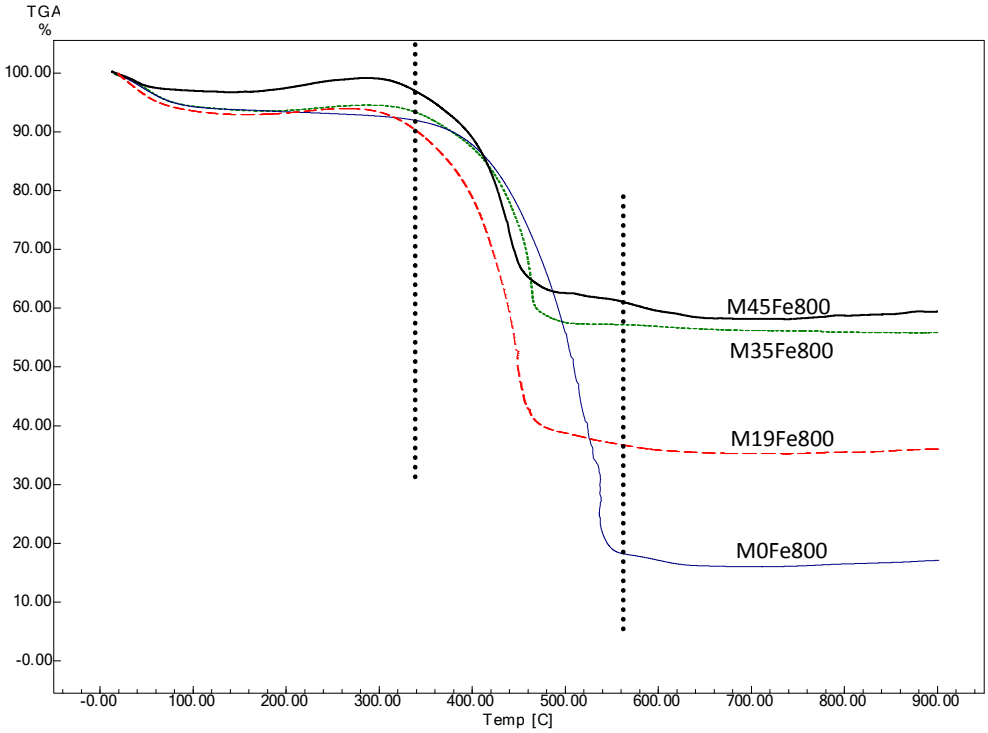


Figura 26 - Curvas termogravimétricas em ar das tortas de mamona impregnadas com 0, 19, 35 e 45% de Fe tratadas a 800°C.

Esses dados mostram que os materiais, de forma geral, começam a se decompor efetivamente em temperaturas próximas a 300 °C, o que demonstra sua boa estabilidade térmica.

5.1.7 Difração de raios –X (DRX)

Todos os carvões não oxidados (Figura 27) apresentaram o mesmo perfil no difratograma,caracterizado por exibirem picos largos na região de 2θ entre 15° e 35°. Este fato classifica os materiais como predominantemente amorfos uma vez que não há uma estrutura cristalina definida para o carbono nessa região (SUN et al., 2014; CHEN et al., 2014). Perfis semelhantes foram encontrados por Chen et al. (2014) ao fazerem DRX de carvões mesoporosos

que posteriormente seriam empregados na adsorção de Cr (VI). O difratrograma apresentado pelo grupo exibe um pico largo, característico de materiais amorfos na região de 2Ɵ entre 20 e 35°. Picos mal definidos nesta mesma área também podem ser verificados no trabalho de Sun et al. (2014). No difratrograma desses autores, a semelhança dos resultados apresentados neste trabalho, é evidente a predominância de amostras com estruturas desorganizadas, conforme pode ser visto na Figura 27.

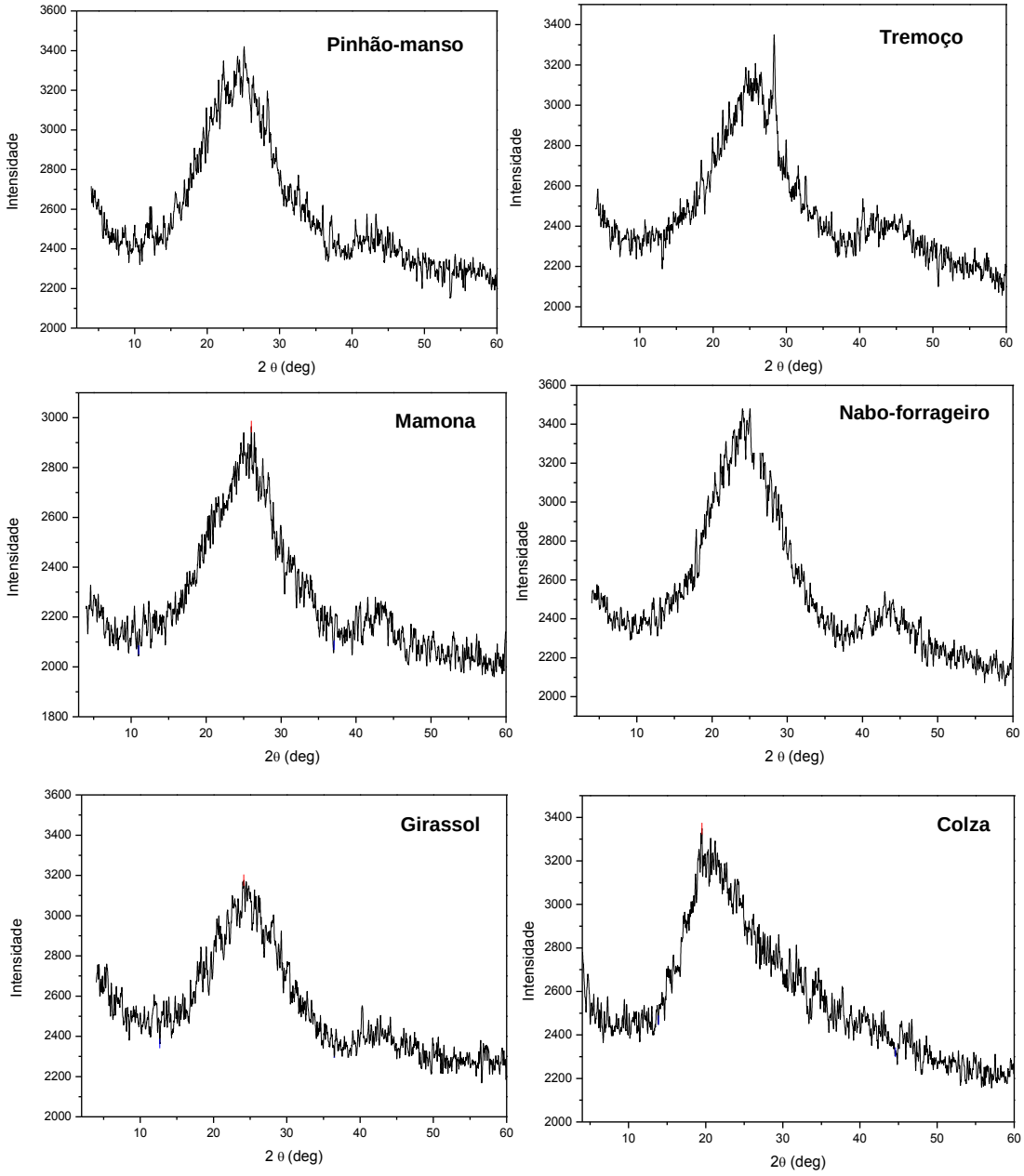


Figura 27 - Difratogramas de todos os carvões ativados fisicamente com CO_2.

A oxidação dos carvões com HNO_3 não levou a mudanças significativas na constituição das fases cristalinas dos adsorventes (Figura 28). Porém, observou-se um pico melhor definido em 2θ igual a 26,6º que pode indicar a produção de carbono grafítico (PDF 2-458) no carvão oxidado de mamona. A suposta presença de um carbono mais organizado justificaria a menor área superficial específica do carvão oxidado de mamona (5 m^2 g^{-1}) frente aos carvões de pinhão (211 m^2 g^{-1}) e tremoço (11 m^2 g^{-1}), pois quanto maior o grau de cristalinidade de uma estrutura menos porosa ela se apresenta (ZHANG et al., 2013).

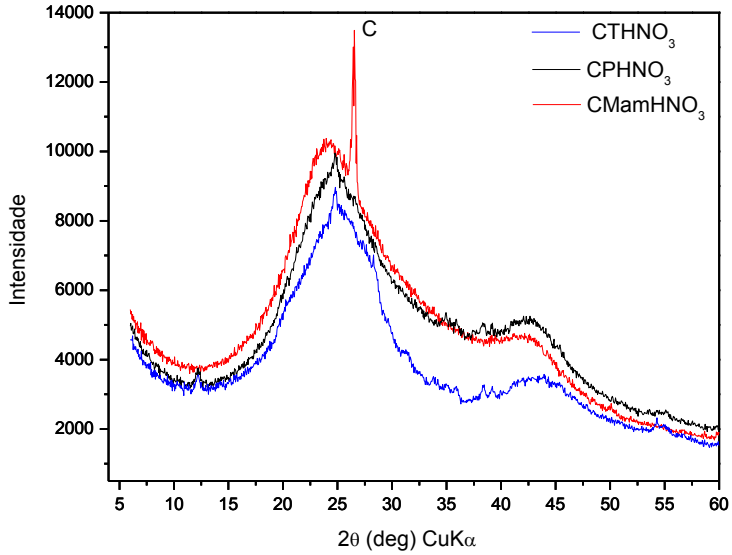


Figura 28 - Espectros de difração de raios-X para os carvões oxidados de tremoço, pinhão-manso e mamona.

Os compósitos também mostraram baixa cristalinidade, porém a tendência desses materiais em formar fases cristalinas foi maior do que o verificado nos espectros dos carvões. As Figuras 29 a 34 apresentam os espectros da série de compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800 ºC.

Um perfil completamente amorfo é verificado nos compósitos que não receberam Fe (Figura 29), porém nota-se uma maior tendência em se formar

fases cristalinas à medida que se eleva a temperatura de pirólise e o teor de Fe dos materiais (Figuras 30 a 34).

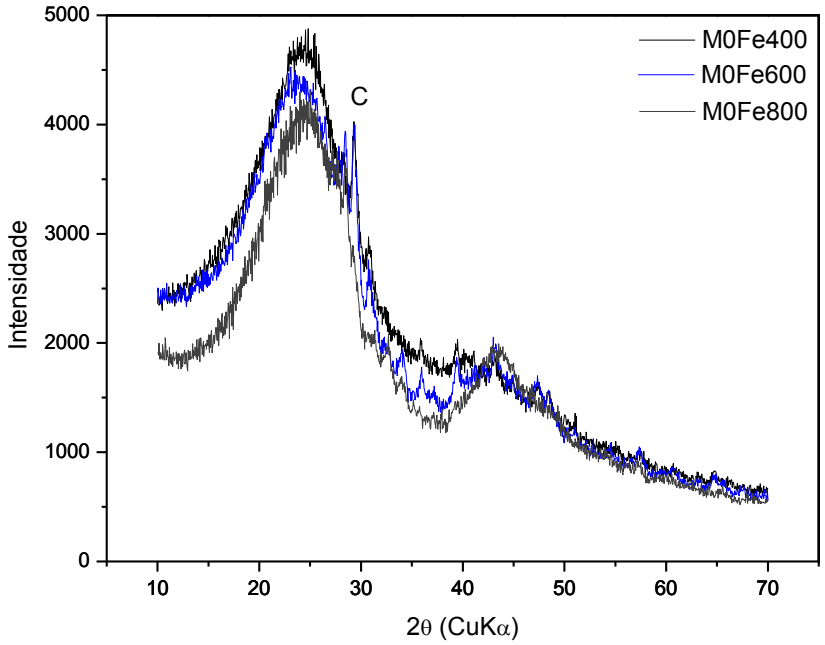


Figura 29 - Espectros de difração de raios-X para os compósitos de mamona sem a adição de Fe pirolisados a 400, 600 e 800 ºC.

Provavelmente este fato pode ser atribuído à formação de fases mais organizadas de carbono com o aumento da temperatura do tratamento. Além disso, como o carvão é bastante amorfo independente do tratamento, o aumento da cristalinidade pode estar diretamente relacionado ao aumento do teor de Fe, que forma fases cristalinas. Esse fato pode ser observado nas figuras seguintes.

A Figura 30 apresenta os difratogramas dos compósitos pirolisados a 400 ºC onde é possível perceber que essa série de compósitos já apresenta indícios de picos melhor definidos o que sugere a evolução de fases cristalinas. Esses materiais mostraram, basicamente, a magnetita (Fe_3O_4 – PDF 2-1035), ferro metálico (Fe^0 – PDF 1-1252) e hematita (Fe_2O_3 - PDF 2-1047) como fases cristalinas. Nesta temperatura de tratamento é possível inferir que a maior parte do ferro encontra-se como Fe^{3+} amorfo e bastante disperso no carvão, fato que

é confirmado pelos espectros Mössbauer apresentados na Figura 40 “b” a “d”, que mostram que a 400°C o material é constituído praticamente por Fe^{3+} independente da concentração de Fe no compósito.

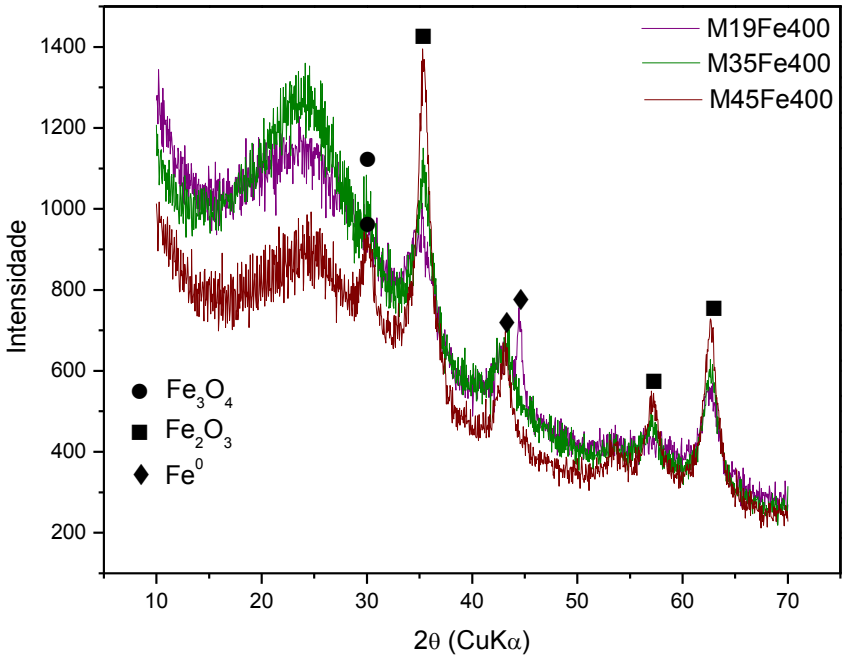


Figura 30 - Difratograma de raios-X dos compósitos de mamona com 19, 35 e 45 % m/m de Fe pirolisados a 400°C.

O aquecimento dos materiais a temperaturas mais elevadas (600°C e 800°C) (Figuras 31 e 32) levou a formação de carbeto de ferro (Fe_3C PDF 3-989). Observa-se também que essas fases são mais pronunciadas nos compósitos contendo 45 % m/m de Fe, o que era esperado, visto a maior concentração de Fe nesses materiais. Zhang et al. (2013) também verificaram a presença de Fe_3C em nanoesferas de carbono magnetizadas e pirolisadas a 600, 700 e 850 °C.

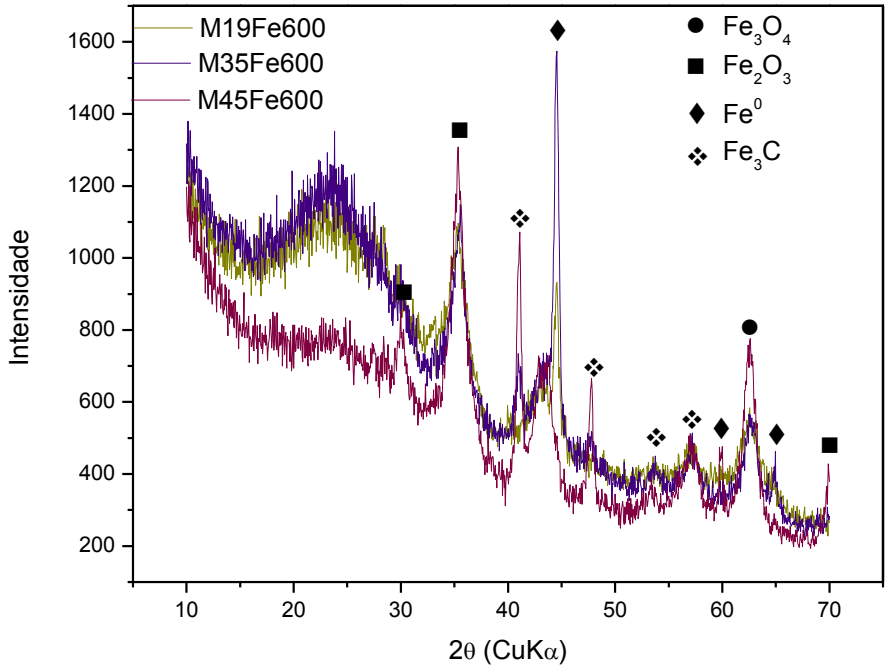


Figura 31 - Difratograma de raios-X dos compósitos de mamona com 19, 35 e 45% m/m de Fe pirolisados a 600°C.

Na Figura 32, em temperatura de pirólise de 800°C, o Fe^0 foi evidenciado pelos sinais característicos em 2θ iguais a 44° (PDF 1-1252) e 45° (PDF 1-1267) e o Fe_3C em 2θ iguais a 40°, 48, 50°, 52°, 55° e 57° (PDF 3-989). Adicionalmente é possível notar que a região que sugere a presença de carbono amorfo (região de 2θ entre 15° e 35°) fica menos intensa principalmente no compósito com 45 % Fe m/m, indicando um consumo maior de C durante o processo de redução do Fe. Essa observação é corroborada pelos teores de C determinados pela análise elementar que mostram uma diminuição da concentração do elemento com o aumento do teor de Fe nos compósitos (Figura 20).

Nesta temperatura de pirólise há indícios da presença de carbono grafítico em 2θ igual a 26 º (PDF – 25-285) para os compósitos com 19 e 45 % Fe m/m. Este fato pode indicar também a formação de uma estrutura grafítica na presença de teores mais elevados de Fe.

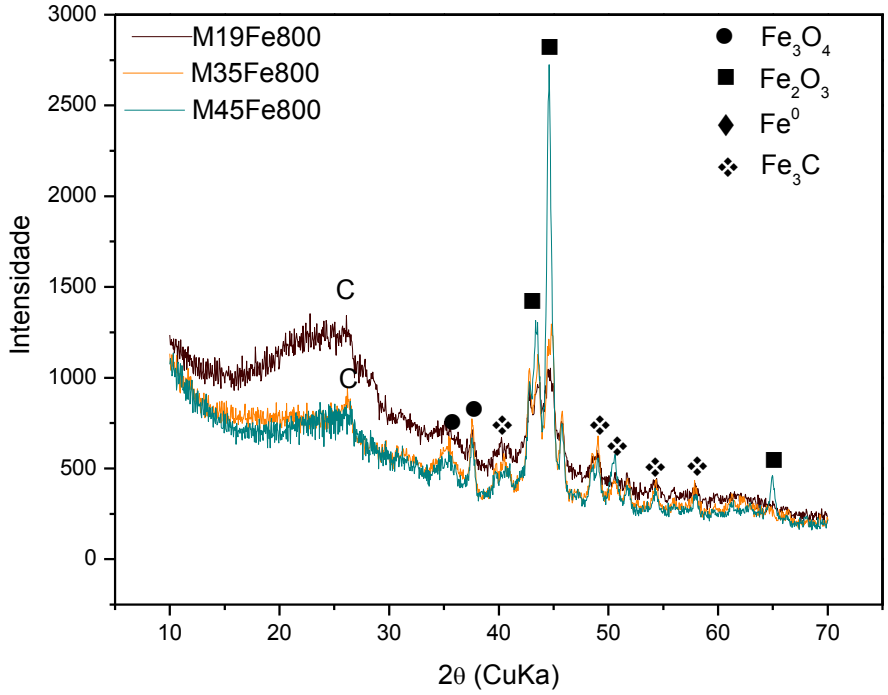


Figura 32 - Difratograma de raios-X dos compósitos de mamona com 19, 35 e 45% m/m de Fe pirolisados a 800°C.

Observando-se todos os difratogramas e considerando a evolução das fases reduzidas em que o Fe aparece, pode-se sugerir que a redução do Fe^{3+} acontece preferencialmente segundo a ordem mostrada no esquema abaixo, que é dependente da temperatura.

$$Fe^{3+} \xrightarrow{400°C} Fe_3O_4 \xrightarrow{600°C} Fe^0 \xrightarrow{800°C} Fe_3C$$

$$(Fe^{2+}\ Fe_2{}^{3+}O_4)$$

As Figuras 33 e 34 apresentam os difratogramas da série de compósitos de pinhão manso e tremoço pirolisados a 800°C, de onde é possível perceber (a semelhança do difratrograma dos compósitos de mamona pirolisados a 800 °C) fases cristalinas bem definidas, onde os picos referentes ao ferro metálico (Fe^0 PDF 1-1267) foram mais intensos e definidos.

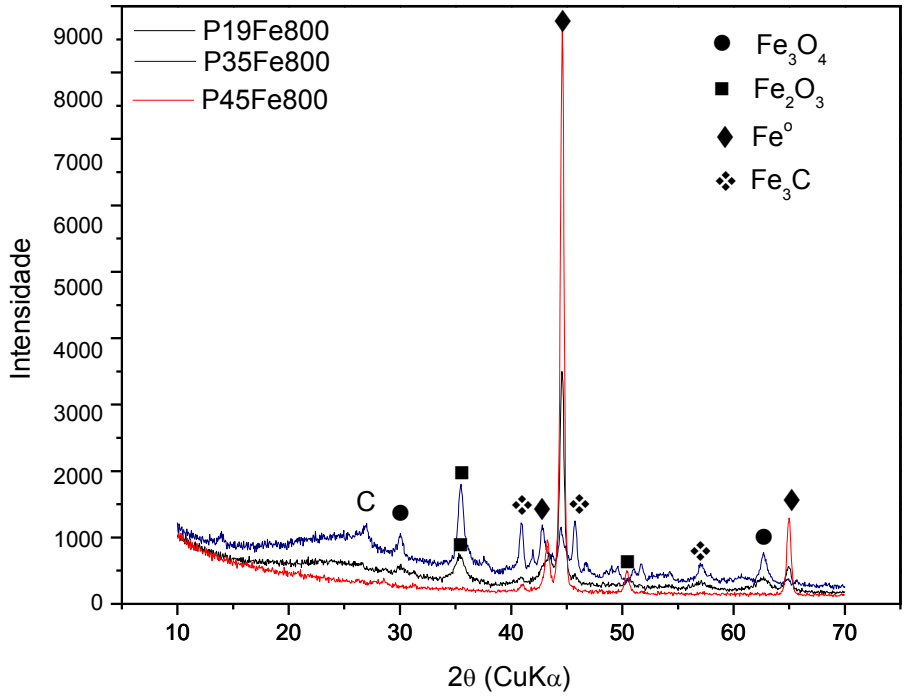


Figura 33 – Difratograma de raios-X dos compósitos de pinhão manso com 19, 35 e 45% m/m de Fe pirolisados a 800°C.

É possível perceber, em ambas as figuras (33 e 34), a redução dos teores de carbono com o aumento do teor de Fe nos compósitos e a presença de um número maior de fases cristalinas no compósito P35Fe800 e T35Fe800.

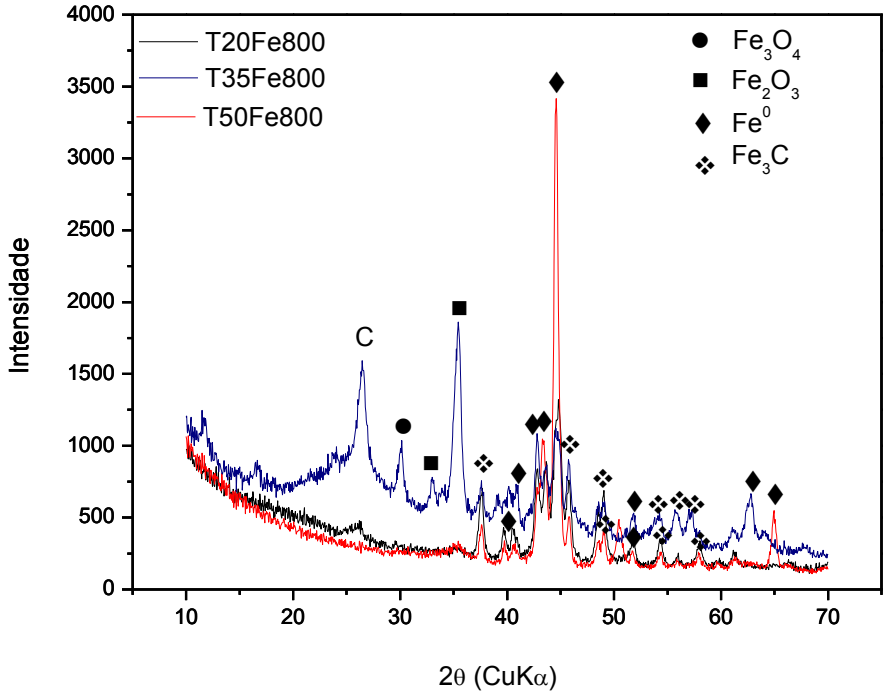


Figura 34 – Difratograma de raios-X dos compósitos de tremoço com 19, 35 e 45% m/m de Fe pirolisados a 800°C.

Os difratogramas de todos os compósitos apresentados mostram a formação de fases redutoras de Fe, o que era esperado tendo-se em vista o mecanismo de produção destes materiais. Fases como Fe_3O_4, Fe_3C e Fe são ferromagnéticas e contribuem para a retirada dos compósitos do meio aquoso após a remoção do Cr (VI) por um imã, facilitando desta forma, a separação sólido-liquído.

5.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho

Esta técnica espectroscópica foi aplicada nos adsorventes para identificar os grupos funcionais presentes e ajudar na compreensão do efeito de agentes químicos na superfície dos mesmos.

Os carvões ativados geralmente apresentam alguns grupos funcionais em suas superfícies em função do processo de ativação com CO_2 ou vapor de

H_2O. Esses grupos podem ser ácidos ou básicos, sendo os grupos ácidos associados com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions. Superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.

A Figura 35 mostra os principais grupos funcionais que podem aparecer nas superfícies dos carvões ativados (LAGORSSE et al., 2005).

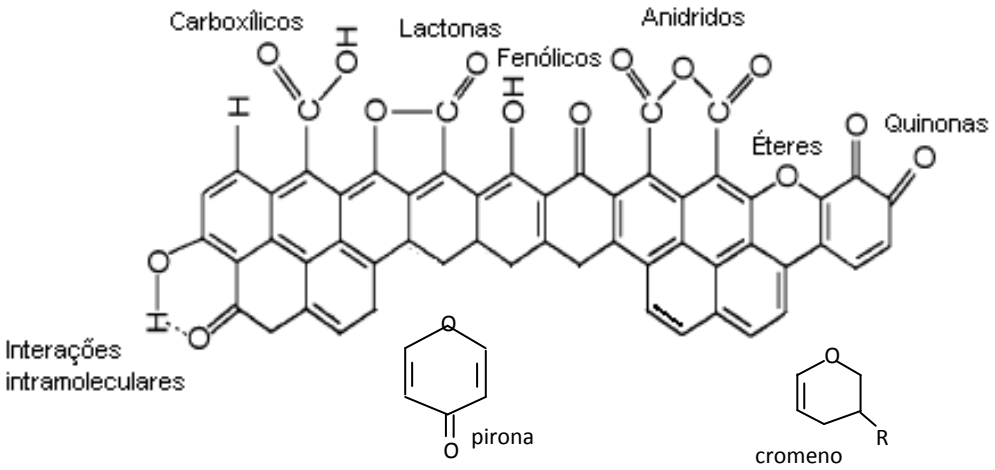


Figura 35 - Grupos funcionais comumente existentes nas superfícies dos carvões ativados (LAGORSSE et al., 2005; NUNES, D. L., 2009).

A presença de grupos funcionais na superfície de todos os materiais produzidos foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho. Nos carvões, os principais grupos presentes são oxigenados. A Tabela 15 apresenta as principais bandas que podem ser associadas a diferentes grupos funcionais oxigenados presentes em materiais carbonáceos.

Tabela 15 - Principais picos no espectro do infravermelho para materiais carbonáceos

Região de absorção (cm^{-1})	Grupo funcional
1060-1260	C-O-C de éteres
600-1500	-OH de alcoóis
1180-1260; 1320-1410; 3590-360	-OH de grupos fenólicos
3580-3670	-OH de água
860-880; 1450-1410	Carbonatos e carbonatos carboxílicos
1440-1625	Estiramento C=C de aromáticos
1550-1680	Quinonas
875-1440; 2500-3580	Ácidos carboxílicos
1720-1735	Lactonas
980-1300; 1710-1750; 1780-1830	Anidridos carboxílicos
2850-3000	Estiramento C-H
1610-1850	Estiramento C=O

Fonte: ZHANG et al., 2015; HUALEI et al., 2010; NUNES et al., 2009 BARBOSA, 2008.

Os espectros de infravermelho dos materiais produzidos estão presentes nas Figuras 36 a 41.

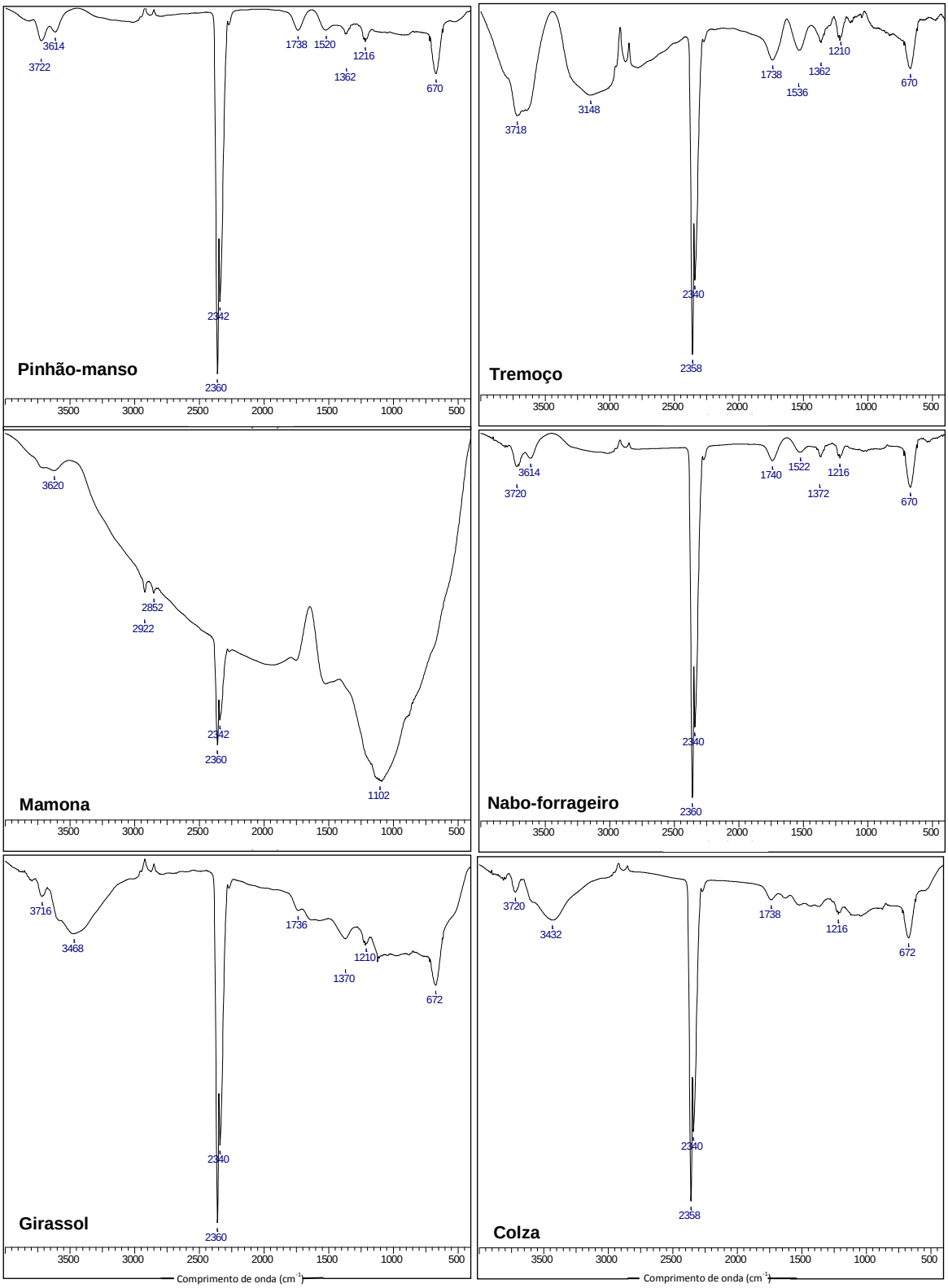


Figura 36 - Espectros na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} para os carvões não oxidados.

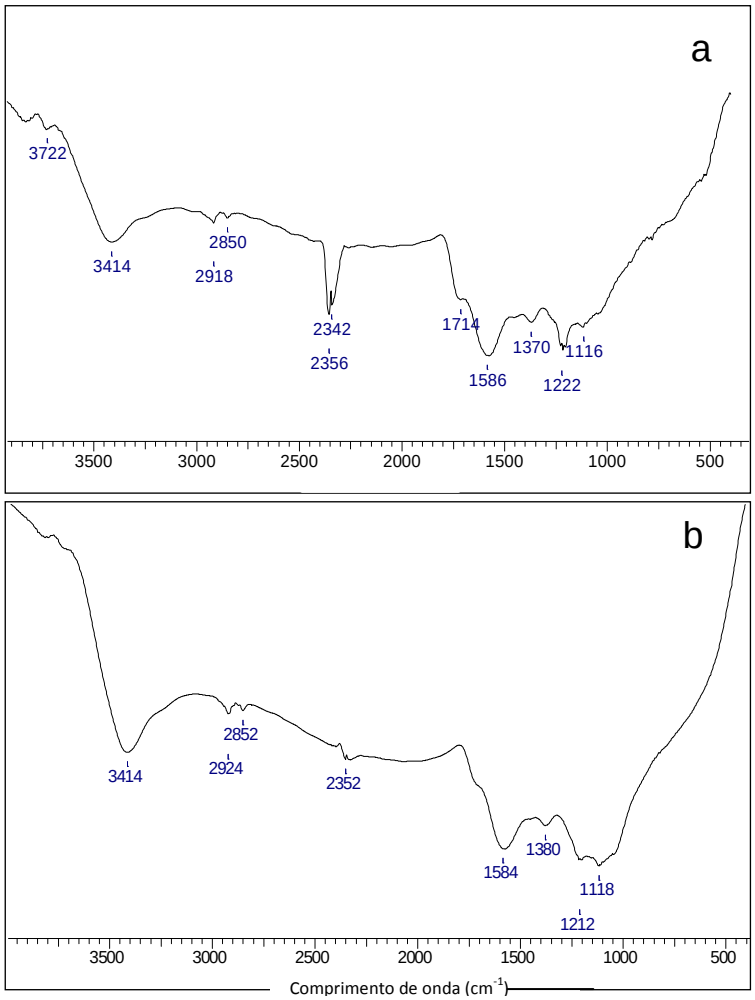


Figura 37 - Espectros na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} dos carvões de pinhão-manso (a) e tremoço (b) ativados tratados com HNO_3.

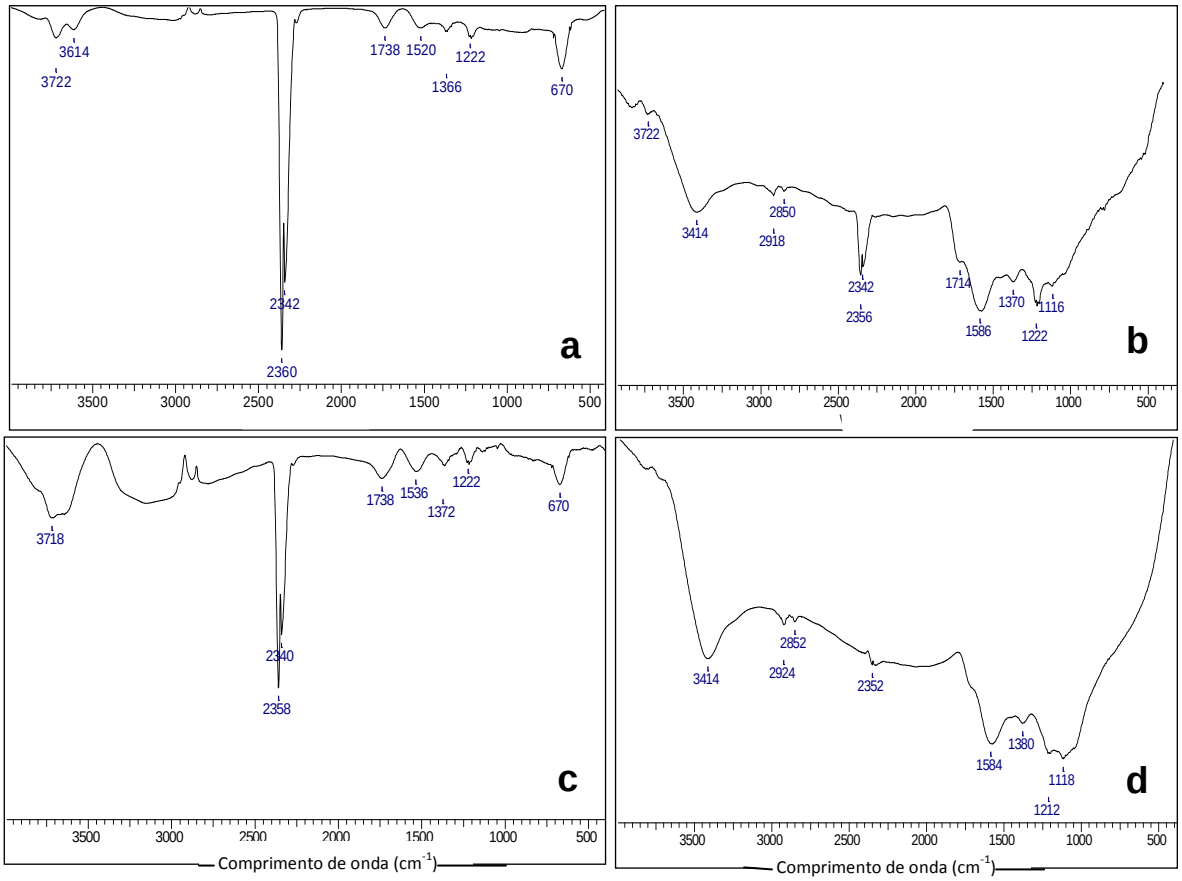


Figura 38 - Comparação dos espectros na região do infravermelho (400 a 4000 cm^{-1}) dos carvões ativados com CO_2 e funcionalizados com HNO_3, respectivamente de: pinhão-manso (“a” e “b”) e tremoço (“c” e “d”).

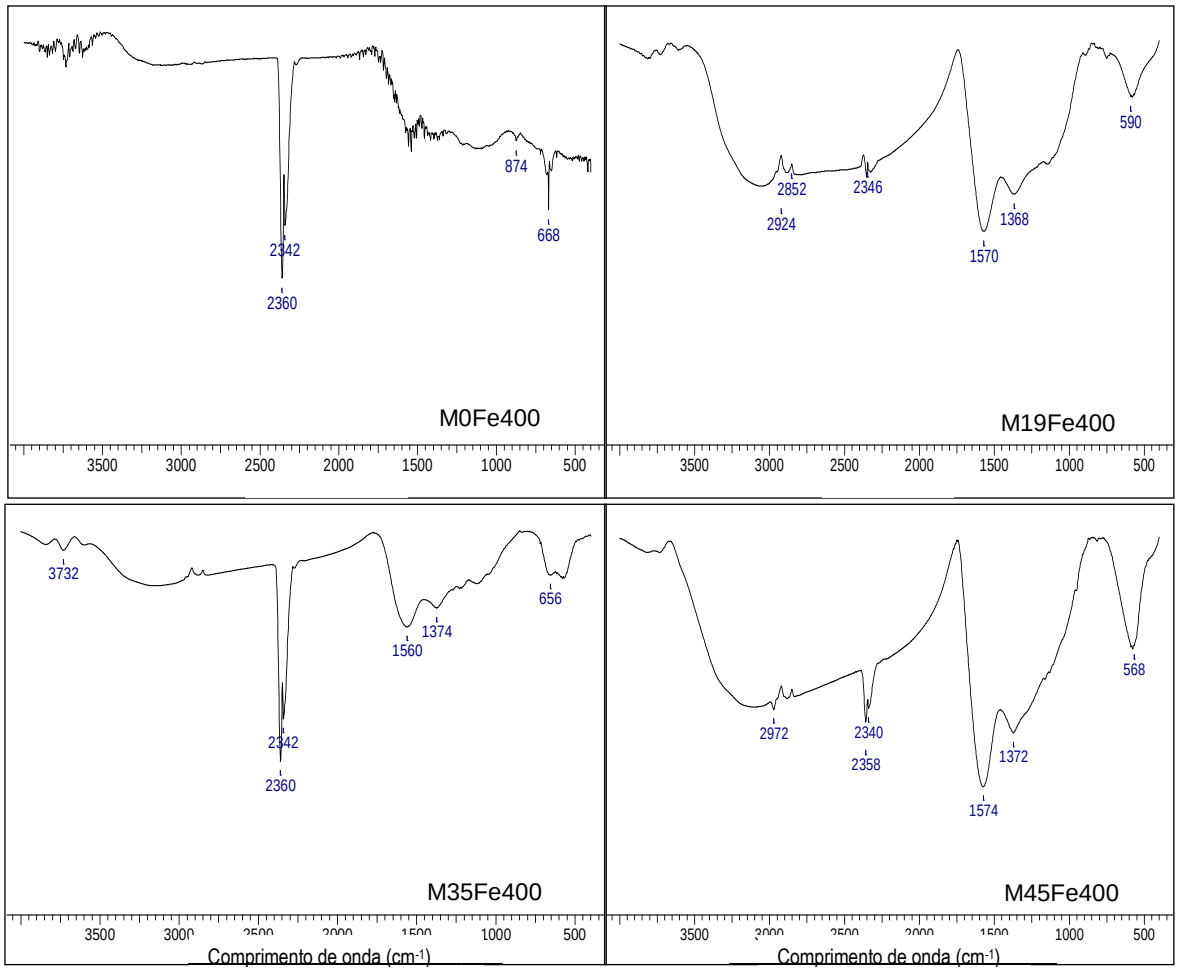


Figura 39 - Espectros na região do infravermelho para os carvões impregnados com Fe a diferentes concentrações e pirolisados a 400° C.

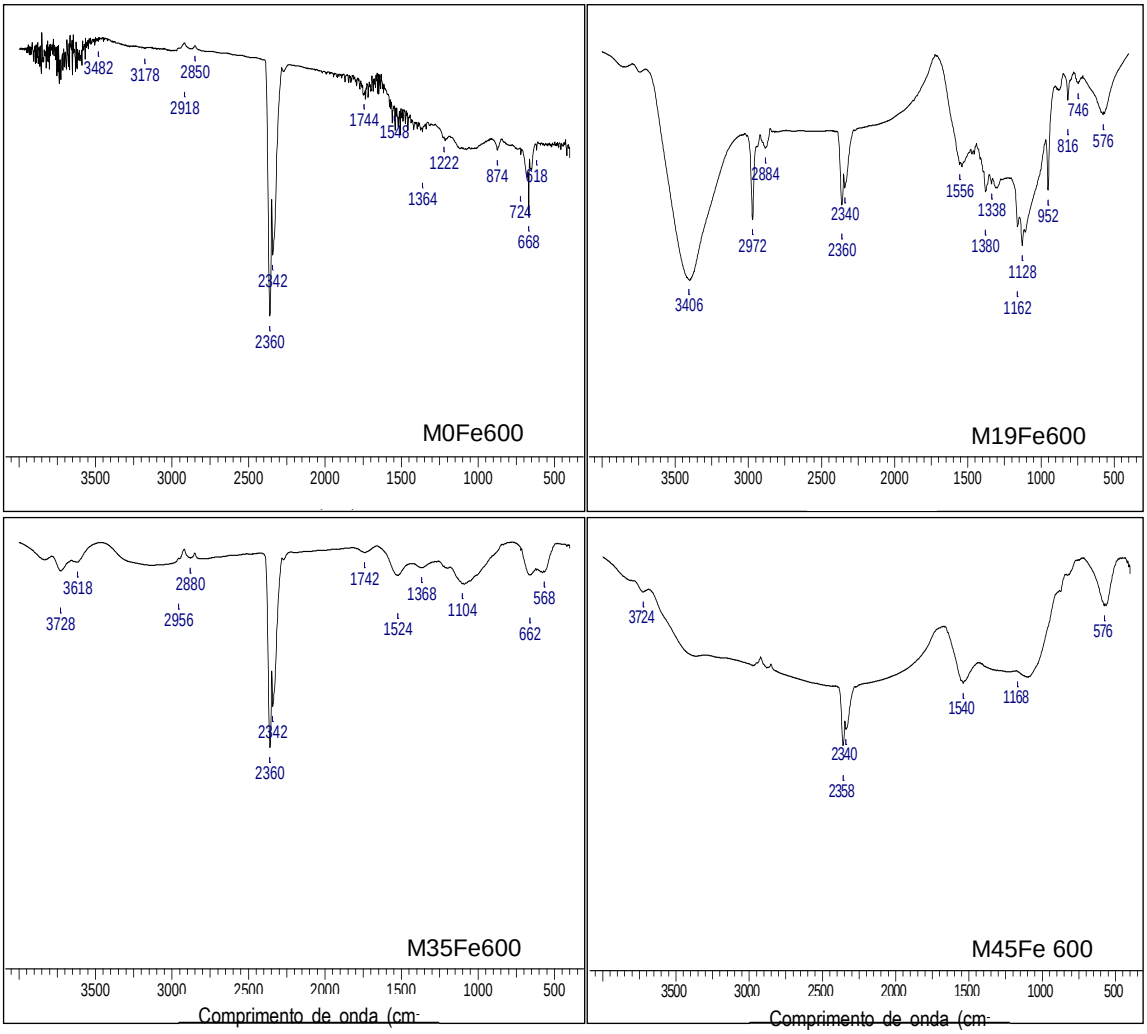


Figura 40 - Espectros na região do infravermelho para os carvões impregnados com Fe a diferentes concentrações e pirolisados a 600° C.

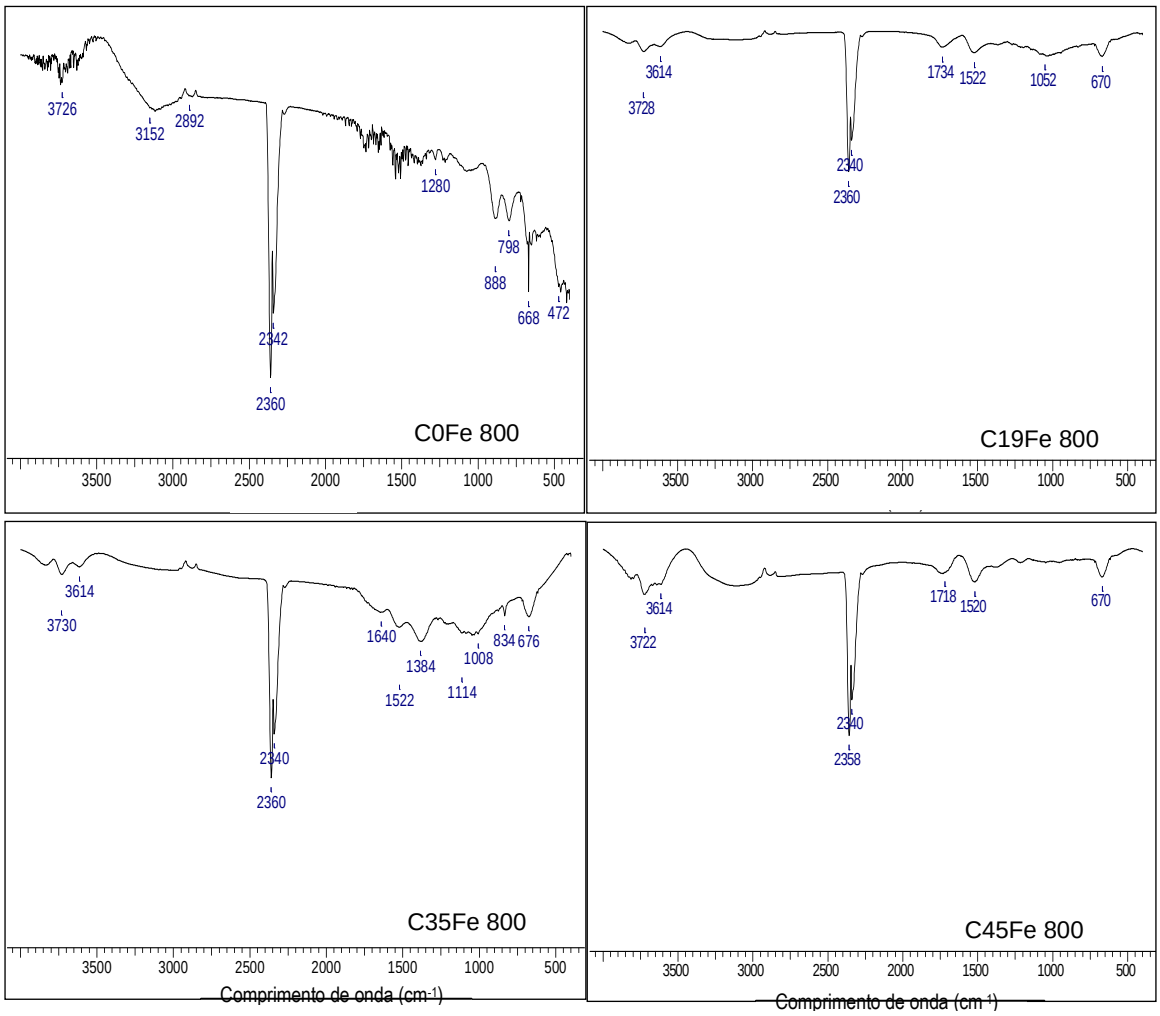


Figura 41 - Espectros na região do infravermelho para os carvões impregnados com Fe a diferentes concentrações e pirolisados a 800° C.

Em relação aos carvões não oxidados foi possível perceber algumas bandas comuns a todos os materiais (Figura 36). A presença da banda na região entre 3644-3716 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações do grupo O-H da água do ambiente que provavelmente foi adsorvida pelos carvões. As absorções localizadas na faixa entre 2340-2360 cm^{-1} sugerem o estiramento do grupo C-H de grupos CH_3, CH_2 e CH de alcanos. Absorções na região de 1736-1740 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos e/ou lactonas. As bandas presentes na região de 670 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações da ligação C=O de ácidos carboxílicos.

As bandas na região de 1500 cm^{-1} presentes nos espectros das amostras de carvão ativado oriundo das tortas de pinhão-manso, tremoço e

nabo-forrageiro são características do grupo –OH de alcoóis. Absorções na faixa de 1360-1372 cm^{-1} foram comuns nos espectros das tortas de pinhão manso, tremoço, nabo-forrageiro e girassol, e, podem indicar a presença de fenóis. Bandas em torno de 1210 cm^{-1}, as quais sugerem a presença do grupo C-O de éteres, foi detectado em todos os espectros, com exceção do referente ao carvão da torta de mamona.

Geralmente a quantidade de grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão ativado fisicamente com CO_2 é baixa. A introdução de heteroátomos na superfície dos carvões via ativação química possibilita a modificação das interações da matriz carbônica com outros compostos, fato que favorece o processo adsortivo. Gueye et al. (2014) testaram a eficiência de diferentes tipos de carvões ativados na remoção de Cr (VI) de soluções aquosas. Os autores compararam os resultados de adsorção obtidos por carvão ativado comercial e carvões funcionalizados com H_3PO_4. Eles verificaram que a eficiência do carvão oxidado foi melhor em função da introdução de grupos funcionais devido à oxidação.

Quando os adsorventes são tratados com um ácido inorgânico oxigenado, mais grupos oxigenados como -COOH, -OH e -COOR surgem nas superfícies dos mesmos (LIU et al., 2007). Alguns grupos funcionais que podem ser formados na superfície dos carvões durante o processo oxidativo estão representados na Figura 42.

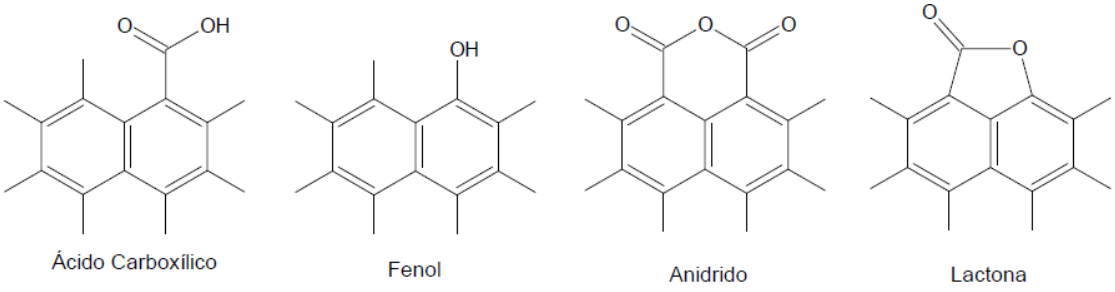


Figura 42 - Grupos funcionais que podem aparecem na superfície de um carvão ativado com ácidos inorgânicos oxidantes (LIU et al., 2007).

Além da possibilidade da presença dos grupos oxigenados ilustrados acima, os carvões oxidados com HNO_3 apresentam em suas estruturas grupos funcionais contendo nitrogênio. Os grupos nitro aparecem devido à capacidade que o ácido nítrico tem de formar íons nitrônio (NO_2^+) que são fortemente eletrofílicos e, portanto, atacam anéis aromáticos (SALAME, I. I.; BANDSZ, T. J, 2001).

Os espectros obtidos na região do infravermelho para os carvões tratados com HNO_3 são apresentados na Figura 37. É possível perceber que a oxidação dos carvões ativados levou à formação de novas bandas nos adsorventes que provavelmente está relacionado ao desenvolvimento de estruturas contendo ligações N-O proveniente dos grupos nitro (faixa de absorção de 1340-1380 cm^{-1} e 1510-1550 cm^{-1}). O surgimento destas bandas pode indicar que a reação de nitração ocorre conjuntamente com as reações de oxidação (LÁZARO et al., 2007).

As bandas na região de 3514 cm^{-1} sugere o estiramento -OH de água, alcoóis e fenóis. Os picos observados na região de 2920 cm^{-1} indicam, provavelmente, a presença C-H de alcanos. Bandas ao redor de 1710 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos C=O de lactonas e, mais provavelmente, aos estiramentos C=O de ácidos carboxílicos, visto que em condições ácidas os grupos lactônicos teriam sido hidrolisados.

Os picos observados nos intervalos de 1340-1521 cm^{-1} e 1010-1270 cm^{-1} podem caracterizar a presença de estruturas contendo grupos $-NO_2$ e -CO de éter, respectivamente.

Comparando os espectros das amostras tratadas com HNO_3 com os espectros das amostras não oxidadas (Figura 38), verifica-se a evolução do processo oxidativo, principalmente na região de 1000 a 1714 cm^{-1} e na faixa de 2800 a 3414 cm^{-1}. Conclui-se, que o tratamento oxidante levou ao aumento de grupos oxigenados presentes nas superfícies dos adsorventes em estudo, aumentando assim, a possibilidade de maiores adsorções sobre a superfície destes carvões.

Os espectros na região do infravermelho dos compósitos de mamona impregnados com diferentes teores de Fe e carbonizados em temperaturas variadas estão apresentados nas Figuras 39 a 41. As análises da série de

compósitos de pinhão manso e tremoço não foram realizadas por impedimentos técnicos.

Algumas considerações gerais podem ser feitas através da avaliação conjunta dos espectros. As bandas de absorção características desta série de materiais aparecem no intervalo de 634-560 cm^{-1} e são atribuídas às vibrações das ligações Fe-O da magnetita (Fe_3O_4). Picos na região de 468 cm^{-1} são características da ligação Fe-O da hematita (Fe_2O_3) (FUNGARO, D. A.; YAMURA, M.; GRACIANO, J. E. A., 2010). Estas bandas estão ausentes em todos os carvões que não foram impregnados com Fe.

Bandas na região de 2360 cm^{-1} podem estar associadas ao CO_2 atmosférico. Picos observados ao redor de 3500, 3440 e 1640 cm^{-1} indicam a presença de ácido carboxílico. A 1635 cm^{-1} detecta-se o grupo carbonila (C=O). Bandas na região de 1386 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença de -CH de hidrocarbonetos e podem também indicar a presença de $-NO_2$. Absorções no intervalo de 790-889 indicam alcenos. Bandas em torno de 2850-2950 cm^{-1} podem ser referentes a vibrações de –CH de alifáticos e bandas ao redor de 1100 cm^{-1} são atribuídas a ligações C-O de alcoóis, ácido carboxílico e ésteres (TONNIDOU et al., 2007).

Absorções na faixa de 1450-1600 cm^{-1} são características de ligações C=C de aromáticos (ZHANG et al., 2007). Bandas na região de 602-725 cm^{-1} confirmam a presença de compostos aromáticos. Bandas que aparecem nas proximidades de 2342 e 1739 cm^{-1} são atribuídas às vibrações C=O de cetonas ou grupos carbonila e confirmam a presença destes nos adsorventes. Absorções a 1365 cm^{-1} podem se referir às vibrações C-O de grupos carboxilatos (ATTIA, A. A.; KHEDER, S. A.; ELKHOLY, S. A., 2010. TANGJUANK et al., 2009).

Bandas nas proximidades de 1250 cm^{-1} são associadas às vibrações C-O em ésteres, lactonas, fenóis e anidridos carboxílicos. Absorções próximas a 1720 cm^{-1} indicam a presença de grupos carboxílicos. Picos no intervalo de 620-680 cm^{-1} também caracterizam -OH. A região de 1600-1800 cm^{-1} podem indicar a presença de grupos oxigenados de lactonas, quinonas e carbonilas e no intervalo de 1000-1100 cm^{-1} tem-se a presença de grupos C-O de alcoóis e fenóis (FIGUEIREDO et al., 1999; NABAIS et al., 2008).

Assim, a presença de grupos funcionais juntamente com a porosidade nos materiais facilita o processo de remoção de contaminantes de efluentes aquosos através de adsorções químicas e/ou físicas.

5.1.9 Titulação potenciométrica (TP)

A titulação potenciométrica foi realizada para determinar a quantidade de sítios ativos funcionais ácidos e básicos, pelos seus respectivos valores de pKa, (principalmente dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos) presentes na superfície dos carvões ativados produzidos das diversas tortas.

A Tabela 16 apresenta os valores do número de sítios ácidos superficiais dos carvões ativados com CO_2 e os seus respectivos valores de pKa.

Tabela 16 - Valores de pKa e quantidade de grupos funcionais dos carvões ativados com CO_2

Carvão	pKa	Sítios (mmol g^{-1})	Total de sítios
	4,94	0,03	
Pinhão manso	7,09	0,03	0,08
	9,37	0,02	
	5,26	0,02	
Tremoço	7,06	0,07	0,18
	9,39	0,09	
	5,30	0,02	
Mamona	6,75	0,03	0,07
	9,34	0,02	
	5,39	0,05	
Nabo forrageiro	7,51	0,05	0,15
	9,42	0,05	
	5,49	0,03	
Girassol	7,30	0,02	0,07
	9,42	0,02	
	5,39	0,01	
Colza	7,46	0,04	0,07
	9,38	0,02	

Foram identificados três tipos de sítios funcionalizados na superfície dos carvões ativados com CO_2:

1 - sítios com pKa inferior a 6: podem ser atribuídos a constantes de desprotonação típicas de ácidos carboxílicos de cadeias curtas;

2 - sítios com pKa entre 7 e 9: podem ser de natureza fenólica;

3 - sítios com pKa superiores a 9: podem estar relacionados a grupos quinona (STRELKO, V.; MALIK, D. J.; STREAT, M., 2002, BARKAUSKAS, J.; DERVINYTE, M., 2004, .; SALAME, I.I.; BANDOSZT.J., 2001).

Estes grupos funcionais foram confirmados pela análise realizada por espectroscopia na região do infravermelho que evidenciou bandas que sugerem a presença de ácido carboxílico e lactonas e bandas relativas a fenóis.

A partir dos dados da Tabela 16 construiu-se um gráfico de barras (Figura 43) que permite melhor visualização do número de sítios superficiais nos carvões ativados.

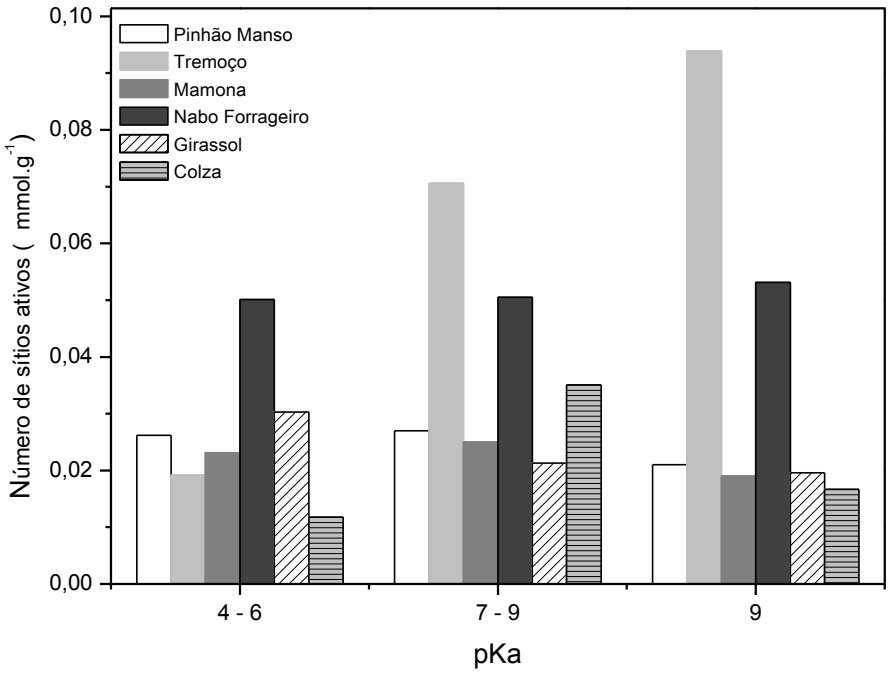


Figura 43 - Número de sítios ácidos presentes nas superfícies dos diferentes carvões ativados com CO_2.

Carvões de pinhão manso, mamona, girassol e colza apresentam número semelhantes de grupos carboxílicos, fenólicos e quinonas nas suas superfícies. O adsorvente proveniente da torta de nabo forrageiro apresenta praticamente a mesma quantidade de grupos carboxílicos, fenólicos e quinonas. O carvão de tremoço difere dos demais por apresentar grupos

fenólicos e quinonas como sítios ativos. Esta característica pode diferenciá-lo durante a adsorção de poluentes, pois ele apresenta em sua superfície um número maior de grupos ácidos mais fracos que o ácido carboxílico, o que deve dificultar uma adsorção catiônica.

O processo de oxidação dos carvões de pinhão manso, tremoço e mamona elevou consideravelmente o número de grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes. Antes da oxidação os carvões de pinhão manso, tremoço e mamona possuíam um total de sítios de 0,08; 0,18 e 0,07 mmol g^{-1} (Tabela 16), respectivamente. Após o tratamento com HNO_3 esses valores foram elevados para 2,19; 2,01 e 3,11 mmol g^{-1}, respectivamente, como pode ser observado a seguir, na Tabela 17.

Os números de sítios ativos superficiais dos adsorventes após o tratamento com HNO_3, e os seus respectivos pKa estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de pKa e quantidade de grupos funcionais dos carvões ativados funcionalizados com HNO_3

Carvão	pKa	Sítios (mmol g^{-1})	Total de sítios
Pinhão manso	6,00	1,85	2,19
	10,2	0,34	
Tremoço	5,80	1,38	2,01
	9,30	0,63	
Mamona	5,00	2,05	3,11
	10,8	1,06	

Uma comparação entre os sítios ativos dos carvões ativados fisicamente com CO_2 (oriundos das tortas de pinhão manso, tremoço e mamona) e os adsorventes funcionalizados com HNO_3 (Figura 44) mostra que o processo oxidativo com HNO_3 introduz principalmente grupos ácidos com valores de pKa menores que 6 nas superfícies dos carvões. Estes grupos podem ser considerados de natureza carboxílica e indicam a forte oxidação causada pelo HNO_3 (HUALEI et al., 2010).

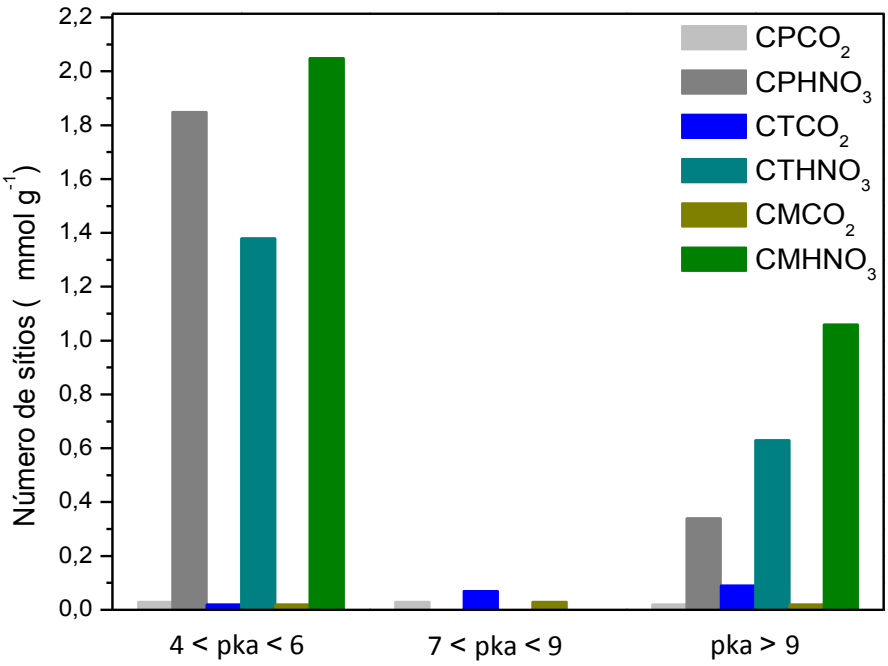


Figura 44 - Comparação do número de sítios ácidos entre carvões de pinhão-manso, tremoço e mamona ativados fisicamente com CO_2 e funcionalizados com HNO_3.

Verificou-se também a introdução de grupos funcionais com valores de pKa maiores que 9 que podem estar relacionados a inclusão de grupos nitro ($-NO_2$) na superfície do carvão como resultado do método de oxidação/nitração. E, pelas mudanças observadas nos espectros do infravermelho, conforme discutido no item 5.1.8, confirma-se a evolução destes grupos na superfície dos adsorventes oxidados.

O processo de produção dos compósitos aumentou ainda mais o número de sítios ativos nos materiais de pinhão manso, tremoço e mamona, notadamente para os materiais que foram impregnados com 45 % m/m de Fe. A Tabela 18 apresenta os valores de pKa e o número de sítios ativos presentes na série de compósitos das tortas supracitadas contendo teores de Fe entre 19 e 45 % m/m pirolisados a 800 °C.

Tabela 18 - Valores de pKa e quantidade de grupos funcionais dos compósitos de pinhão manso, tremoço e mamona pirolisados a 800 °C

Compósito	Teor Fe (% m/m)	pka	Número de sítio (mmol g^{-1})	Total de sítios
Pinhão manso	19	5,40	0,88	0,88
	35	6,00 6,90 9,90 11,4	0,02 0,27 0,04 0,28	0,61
	45	6,70 10,5	3,24 2,14	5,38
Tremoço	19	5,80 6,90 8,60 10,9	1,17 0,18 0,02 0,11	1,48
	35	4,70 8,30 11,1	0,49 0,26 0,28	1,03
	45	6,90 11,3	3,43 3,09	6,52
Mamona	19	5,90 10,8	1,65 1,08	2,73
	35	5,50 9,90	0,91 1,03	1,94
	45	6,90 11,0	3,08 3,12	6,20

Esses dados, adicionalmente aos da área superficial específica (item 5.1.1 – Tabela 9), difração de raios-X (item 5.1.7 – Figuras 32 a 34) e espectroscopia Mössbauer (item 5.1.12 – Figuras 40 “b” a “d” e 42 “a” e “b”) sugerem que os compósitos com teor de Fe mais elevado podem ter um melhor desempenho na remoção de Cr (VI) de meios aquosos por

apresentarem, em relação aos outros materiais produzidos neste estudo, maiores áreas superficiais específicas, elevados números de sítios ativos e a presença de fases redutoras de Fe, que pode possibilitar na redução do poluente.

A titulação potenciométrica dessa série de materiais sugere, de forma geral, que os compósitos com 19 % m/m de Fe apresentam características mais ácidas, tendo-se em vista um número maior de sítios ativos com pka menores que 7. Já os materiais com teores mais elevados de Fe apresentam um número maior de grupos funcionais com caráter básico, provenientes dos próprios compostos de Fe. A análise do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) apresentada no item 5.1.10 confirmam a natureza ácida ou básica destes compósitos e dos demais materiais.

5.1.10 pH do ponto de carga zero

Entre os extremos de cargas positivas e negativas que possam estar presentes na superfície de adsorvente, há um ponto em que a carga é zero. Esse fato acontece ou pela ausência de cargas ou pela presença de quantidades iguais de carga positiva e negativa. Este ponto recebe a denominação genérica de ponto de carga zero (PCZ).

A análise do pH no ponto de carga zero é importante na previsão das propriedades eletroquímicas dos materiais. Existe um valor de pH em que as cargas positivas e negativas podem se igualar, anulando as cargas elétricas do material. Esse valor de pH é denominado ponto de carga zero (PCZ). Quando o pH estiver abaixo do ponto de carga zero, ocorre o predomínio de cargas positivas e o material estará favorável a remover, por adsorção física, poluentes com carga negativa. Quando ocorre a predominância de cargas negativas, o pH estará acima do ponto de carga zero e, neste caso, a remoção eletrostática de poluentes carregados positivamente é favorecida (MEURER, E. J, 2004).

A determinação do pH_{pcz} foi realizada para os carvões oxidados e para a série de compósitos pirolisados a 800 °C e os dados estão apresentados na Tabela 19. O pH_{pcz} pode variar consideravelmente, dependendo do tratamento

dado aos precursores. Uma característica ácida foi verificada para os carvões oxidados e, para a maioria dos compósitos com teores de Fe superiores a 19 % m/m, foi observado uma característica básica. É interessante observar que o pH_{pcz} obtido para os compósitos, com valores entre 9 e 11, não poderia ser explicado pelos grupos oxigenados superficiais que possuem um pH_{pcz} típico de 2-4 (MAHMUDOV et al., 2010). Esses resultados sugerem que os óxidos de ferro (com pH_{pcz} superiores a 6,5) presentes na superfície do carbono podem ser os responsáveis pela carga superficial observada (HLAVAY et al., 2005).

Os valores de pH_{pcz} dos carvões oxidados estão dentro do que é reportado na literatura para adsorventes que recebem tratamento ácido. Valores entre 3,1 e 3,8 são citados para carvões funcionalizados com H_3PO_4 (GUEYE et al., 2014; RAHMAN et al., 2014).

Tabela 19 – pH no ponto de carga zero para os carvões oxidados e compósitos pirolisados a 800 °C com diferentes teores de Fe

Material	**pH_{pcz}**		
Carvões oxidados			
Pinhão manso	3,40		
Tremoço	4,40		
Mamona	3,40		
	pH_{pcz}		
Compósito	**Teor de Fe (% m/m)**		
	19	**35**	**45**
Pinhão manso	6,00	10,4	10,4
Tremoço	6,40	8,60	10,8
Mamona	6,90	10,6	10,0

Foi possível perceber variações de cerca de 300% no valor de pH_{pcz} entre materiais produzidos de uma mesma torta de biodiesel em função da diferença no tipo de tratamento, como pode ser verificado no caso do carvão oxidado e no compósito com 45% m/m de Fe oriundos da torta de pinhão manso cujos valores de pH_{pcz} foram de 3,4 e 10,4, respectivamente.

Esses valores sugerem que para a remoção de Cr (VI) por adsorção eletrostática seria necessário trabalhar em meios com pH mais ácidos para todos os materiais de forma a manter a superfície dos mesmos carregada positivamente.

5.1.11 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais carbonáceos por ser capaz de identificar os tipos de ligações presentes e fornecer informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. É possível identificar se um material carbonáceo é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman devido à forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta (EKLUND, P. C.; HOLDEN, J. M.; JISHI, R. A., 1995).

Bandas que aparecem na região de 1500-1600 cm^{-1} (banda G) são atribuídas a estruturas grafíticas e surgem do estiramento C-C tangencial de materiais grafitizados. O aparecimento de bandas no intervalo de 1300-1400 cm^{-1} (banda D) refere-se a carbonos amorfos ou defeitos na estrutura grafitica e representam o modo vibracional do material desordenado (SHIMADA et al., 2005).

A espectroscopia Raman foi realizada apenas nos compósitos de mamona. A análise dos demais materiais não foi possível por impedimentos técnicos.

A Figura 45 mostra os espectros Raman dos compósitos de mamona preparados em um intervalo de temperatura de 400 a 800°C, variando-se as concentrações de Fe entre 0 a 45% m/m. É possível verificar a presença de bandas D (1300 cm^{-1}) e G (1500 cm^{-1}) que indicam a presença de carbono grafítico e amorfo em todos os materiais, respectivamente. A presença de bandas na região de 2700 cm^{-1} confirmam a presença de estruturas grafíticas.

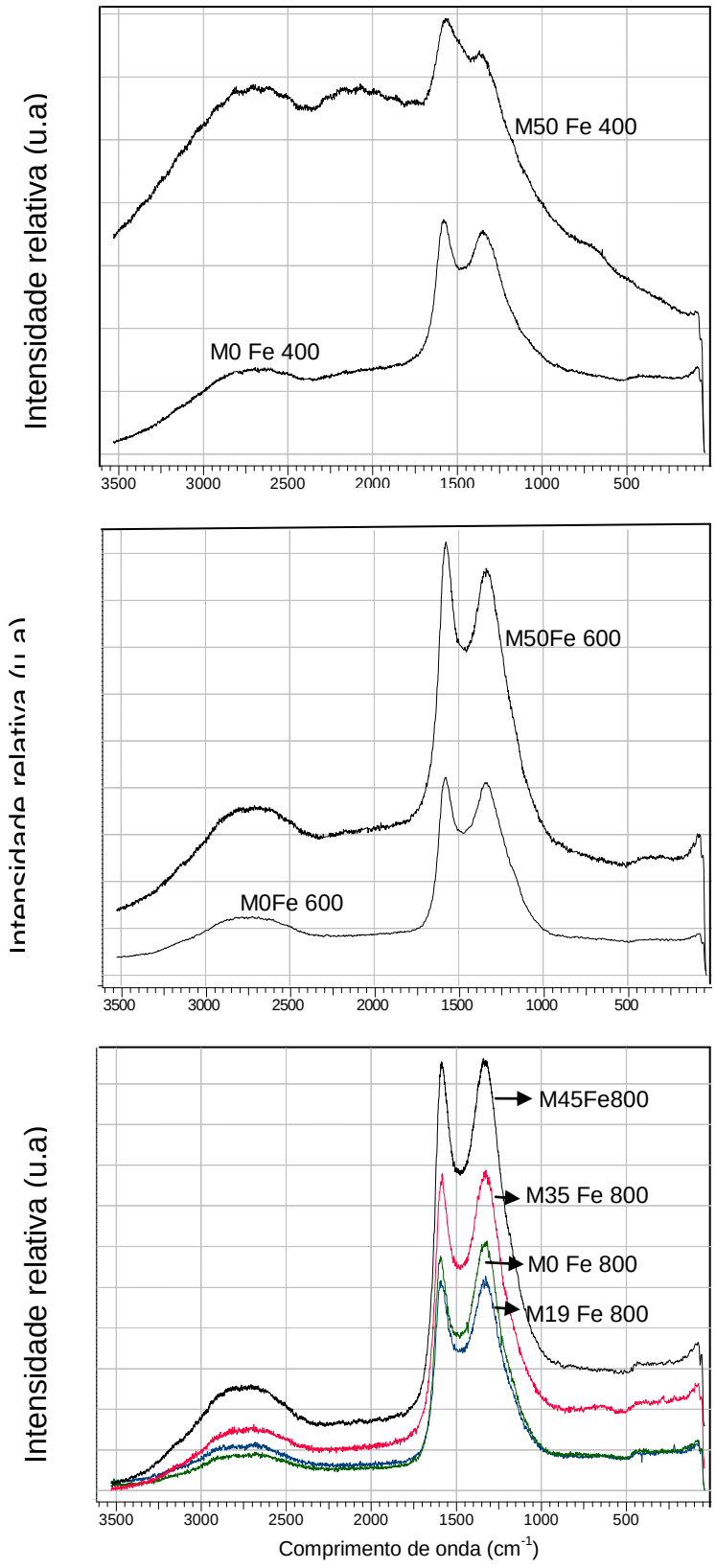


Figura 45 - Espectros Raman das amostras de carvões com concentrações de Fe variando de 0 - 45% m/m pirolisados em um intervalo de temperatura de 400 -800°C.

5.1.12 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer (realizados a temperatura ambiente) mostrados na Figura 46 (a-d) caracterizam as transformações sofridas pelo $Fe(NO_3)_3$ durante as etapas de obtenção dos compósitos provenientes das tortas mamona, pinhão manso e tremoço. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas encontram-se no Anexo A. Os dados da espectroscopia Mössbauer confirmaram a presença de magnetita (Fe_3O_4), ferro metálico (α-Fe) e carbeto de ferro (Fe_3C), indicados pela DRX para todos os compósitos.

As discussões serão iniciadas pelos compósitos de mamona. O espectro Mössbauer do material precursor após a impregnação com $Fe(NO_3)_3$ (Figura 46 a) mostrou a presença de um dupleto central referente ao Fe^{3+}, relativo a 100% da área espectral. Essa observação indica que o ferro encontra-se desordenado e disperso na matriz.

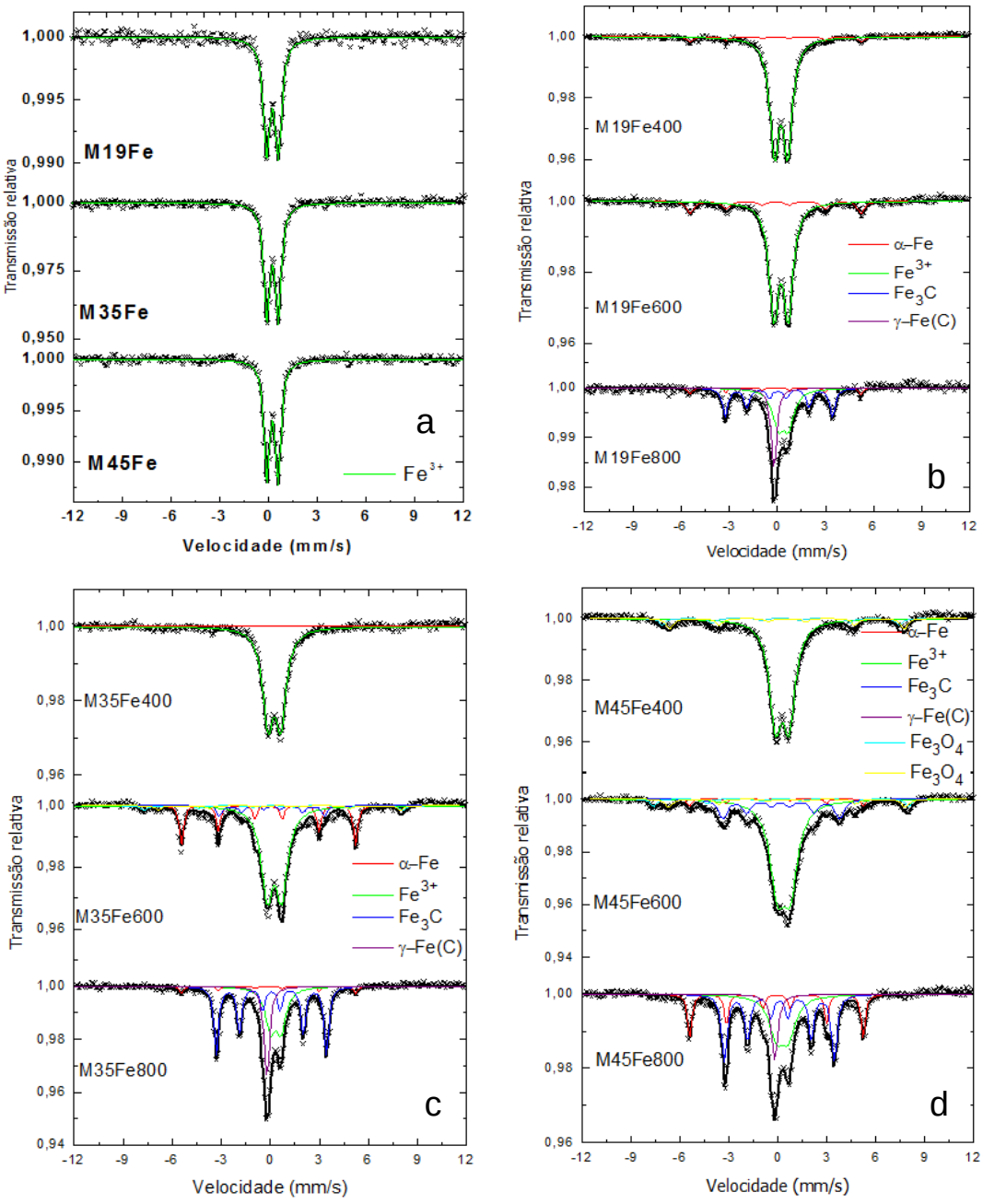


Figura 46 - Espectro Mössbauer: (a) - precursor impregnado com 19, 35 e 45 % m/m de Fe; compósitos com 19 (b), 35 (c) e 45 % m/m Fe (d) pirolisados a 400, 600 e 800 °C.

Após o tratamento térmico a 400, 600 e 800°C por 1 h sob fluxo de N_2 observou-se que parte do Fe^{3+} foi convertido em fases magnéticas Fe_3O_4, α-Fe e Fe_3C.

Nos compósitos com de 19% Fe pirolisados a 400, 600 e 800°C (Figura 40 b) ocorre predominância de Fe^{3+}. Porém, observa-se uma redução gradual das áreas relativas do Fe^{3+} disperso, que vai sendo convertido em outras fases à medida que se eleva a temperatura de pirólise. A 400°C, 7% da área relativa do espectro foi relacionada à presença de ferrita (α-Fe) e 93% foi atribuído a Fe^{3+}; a 600°C, o Fe^{3+} ocupou 85% e 15% foi relativo a α-Fe. Verificou-se que a 800°C, além de α-Fe (5%), notou-se a presença da cementita, Fe_3C, com área relativa de 33% e γ-Fe(C) responsável por 23% do total restando apenas 39% do Fe^{3+}.

Em relação às amostras tratadas com 35 % m/m de Fe^{3+} (Figura 46 c), a principal fase de ferro presente foi α-Fe a 600°C (21%) e o Fe_3C a 800°C (48%).

Comparando-se os espectros da Figura 46 “b” e “c” é possível verificar que um aumento na concentração de Fe^{3+} de 19 para 35% levou ao aumento das fases magnéticas de ferro a temperaturas superiores a 400°C.

A 45 % m/m de Fe (Figura 46 d), para os materiais pirolisados a 600 e 800 °C, houve uma significativa redução de Fe^{3+} cuja concentração diminui para 29% (800 °C), enquanto que fases reduzidas de Fe aumentaram. O Fe^{3+} presente em pequena quantidade pode ter sido formado pela oxidação das fases reduzidas quando a amostra foi exposta ao ar a temperatura ambiente. Uma ideia geral das fases de Fe presente nos diferentes compósitos é apresentada na Figura 47.

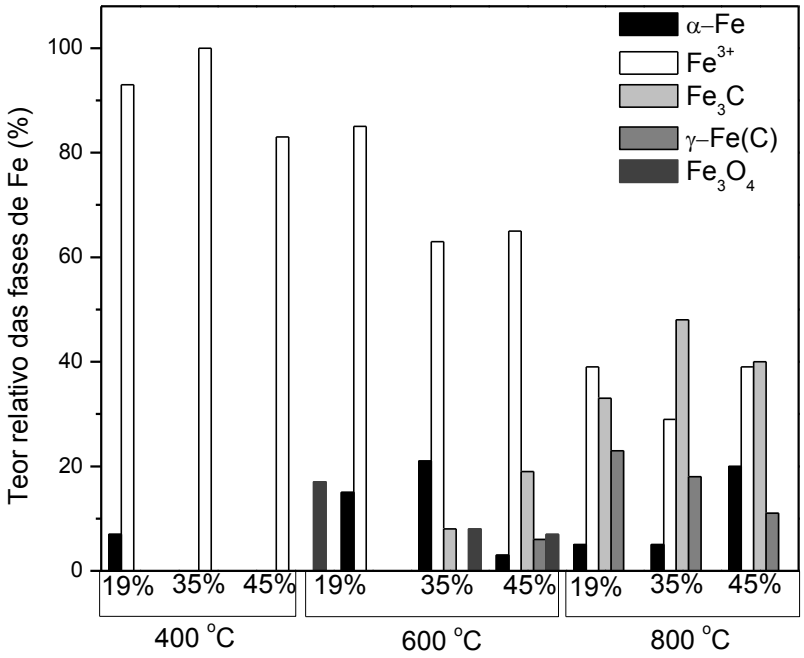


Figura 47 - Teor das diferentes fases de ferro presentes nas amostras de compósitos provenientes da torta de mamona.

Em temperaturas mais baixas (400°C), o ferro está presente principalmente sob a forma oxidada Fe^{3+} e aparece nas séries M19Fe400 (93%) e M35Fe400 (100%). O aumento da temperatura de pirólise promove preferencialmente, a formação de fases de ferro reduzidas, sendo as mais expressivas o Fe_3C a 800°C e o Fe^0 a 600°C. Resultados semelhantes foram encontrados por Mendonça et al. (2011). Ao trabalharem com a produção de nanopartículas magnetizadas a partir de sacarose, os autores mostraram que a carbonização da matéria prima a 400°C produz essencialmente Fe_3O_4 como fase predominante. Oliveira et al. (2004) sugerem que a redução do Fe^{3+} a Fe_3O_4 ocorre a uma temperatura aproximada de 550°C. Zhang et al. (2013) relatam que a conversão de Fe_3O_4 a Fe^0 e Fe_3C é completa a 700 °C.

As fases de Fe formadas na série de compósitos de pinhão manso e tremoço pirolisados a 800°C são apresentadas na Figura 47 “a” e “b”, respectivamente e os parâmetros hiperfinos encontram-se no Anexo A.

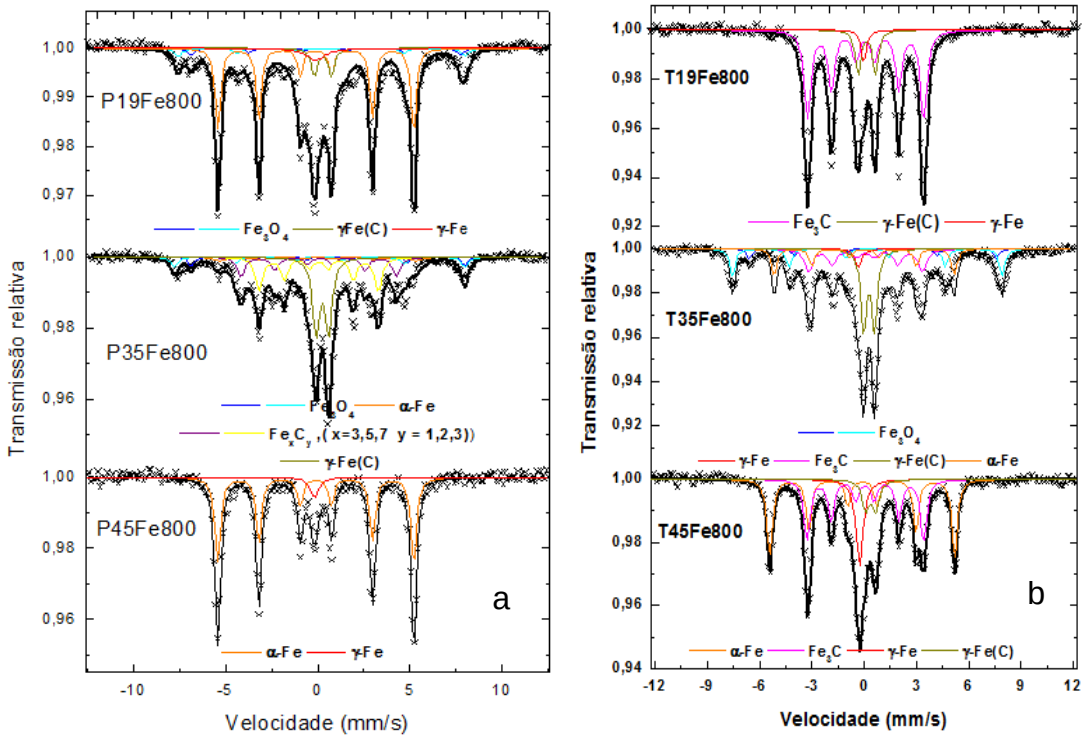


Figura 48 - Espectros Mössbauer para a série de compósitos de (a) pinhão manso e (b) tremoço com concentrações de 19, 35 e 45 % m/m de ferro pirolisados a 800°C.

Nesses compósitos, ocorre a predominância de fases reduzidas de Fe mostrando, mais uma vez, que altas temperaturas de pirólise são favoráveis para a conversão de Fe^{3+} para fases reduzidas.

Os resultados de difração de raios-X são corroborados pelos espectros Mössbauer, especialmente para o compósito P35Fe800. Cerca de 54% da área relativa do espectro desta amostra foi atribuída a carbetos, 12% ao Fe_3O_4 e 34% referem-se à formação de Fe(C). Para o espectro da amostra P45Fe800, apenas por Fe^0 foi observado. Os difratogramas sugerem a predominância do Fe^0 no compósito com 45% m/m de Fe e indicam a presença de Fe_3O_4 e Fe_3C no material contendo 35% m/m de Fe.

Em relação aos compósitos de tremoço o espectro da amostra T19Fe800 apresentou três sextetos que se referem à formação de Fe_3C, Fe(C) e Fe^0 com áreas relativas de 80, 14 e 6%, respectivamente.

Para a amostra T35Fe800, 23% da área relativa ao espectro pode ser atribuída a Fe_3O_4, 19% ao Fe^0, 25% a Fe(C) e a maior parte (33%) é relativa à formação de Fe_3C. Esses resultados estão em conformidade com os dados da difração de raios-X (Figura 34), que apresentam o Fe_3C como fase presente em maior concentração.

Para T45Fe800 o Fe^0 foi relativo a 54% da área do espectro e 36% foi atribuído ao Fe_3C. Esses resultados confirmam as fases cristalinas identificadas para este compósito (Figura 34) que sugere a formação principal do Fe^0.

A Figura 49 apresenta uma compilação das áreas relativas dos espectros de Mössbauer para os compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço com teores de Fe variando de 19 a 45% m/m pirolisados a 800 °C.

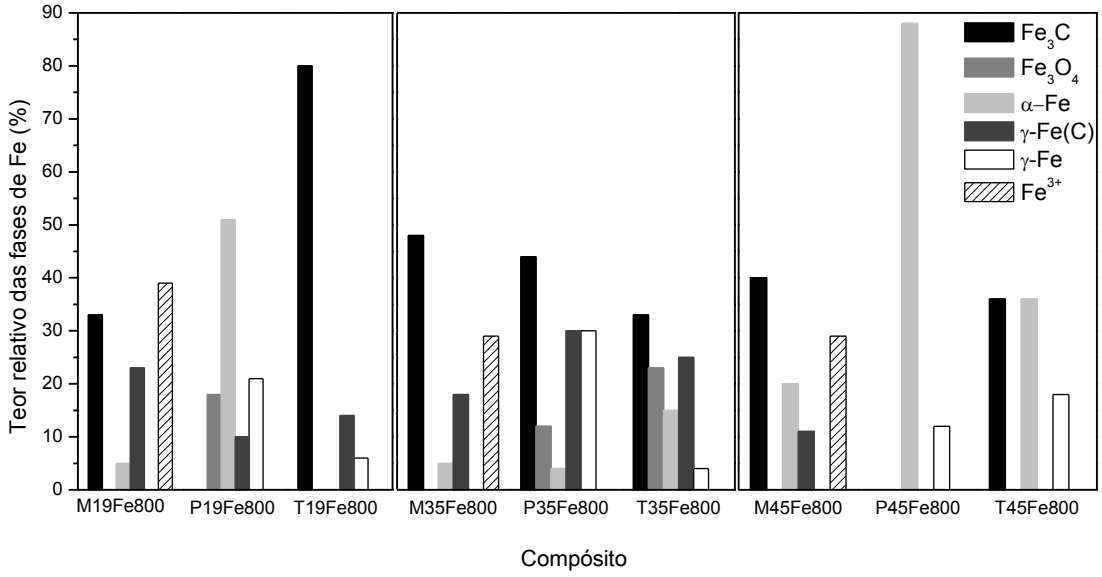


Figura 49 - Teor das fases de ferro nos compósitos provenientes das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço com teores de Fe variando de 19 a 45% m/m pirolisados a 800 °C.

A presença de fases magnéticas e redutoras de Fe em todos os compósitos pirolisados a 800 °C pode favorecer a remoção do Cr (VI) de soluções aquosas por redução e, além disso, a posterior retirada do compósito do meio poderá ser feita pela introdução de um imã.

5.1.13 Medidas de magnetização espontânea

Os valores de magnetização espontânea da série de compósitos com teores de Fe entre 0 e 45% m/m pirolisados na faixa de temperatura de 400 a 800 °C estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Medidas de magnetização espontânea dos compósitos com concentrações de Fe entre 0 - 45% m/m

Magnetização espontânea (emu g^{-1})			
	Temperatura de carbonização (°C)		
Material	**400**	**600**	**800**
M0 Fe	0,0	0,0	0,0
M19 Fe	1,0	2,0	6,0
M35 Fe	3,0	9,0	14
M45 Fe	5,0	15	20

Todos os materiais impregnados com Fe apresentaram propriedades magnéticas, devido à produção de fases magnéticas como Fe^0, Fe_3O_4 e Fe_3C.

Nota-se também que os maiores valores de magnetização foram encontrados para as amostras impregnadas com 35 e 45% m/m de Fe que foram pirolisados a 800°C. Tais valores corroboram com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer (Figuras 46 a-d) que mostram que estes materiais apresentam teores mais elevados de Fe^0 e Fe_3O_4.

A Tabela 21 apresenta uma comparação entre as medidas de magnetização espontânea dos compósitos de mamona, pinhão e tremoço com teores de 19 e 45% m/m de Fe pirolisados a 800 °C.

Tabela 21 - Medidas de magnetização espontânea dos compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço pirolisados a 800 °C

Compósito	Magnetização espontânea (emu g^{-1})	
	Teor de Fe (% m/m)	
	19	**45**
Mamona	6,0	20
Pinhão manso	38	51
Tremoço	81	84

Os dados confirmam a presença das fases magnéticas de Fe verificadas pela espectroscopia Mössbauer e sugerem, para todos os compósitos, que quanto maior o teor de Fe maior é a magnetização espontânea dos materiais além de assegurar a capacidade de separação magnética.

5.2 Estudos de adsorção

5.2.1 Estudo preliminar do pH para otimização do processo de adsorção

A Figura 50 apresenta os resultados relativos à influência do pH e do tipo de ativação dos carvões na adsorção do Cr (VI). A oxidação dos carvões aumentou em até 122% a eficiência de remoção do poluente, como pode ser verificado para o carvão de tremoço em pH 4. O maior número de grupos funcionais presentes na superfície dos carvões oxidados contribuiu para esse resultado, por aumentar as chances de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

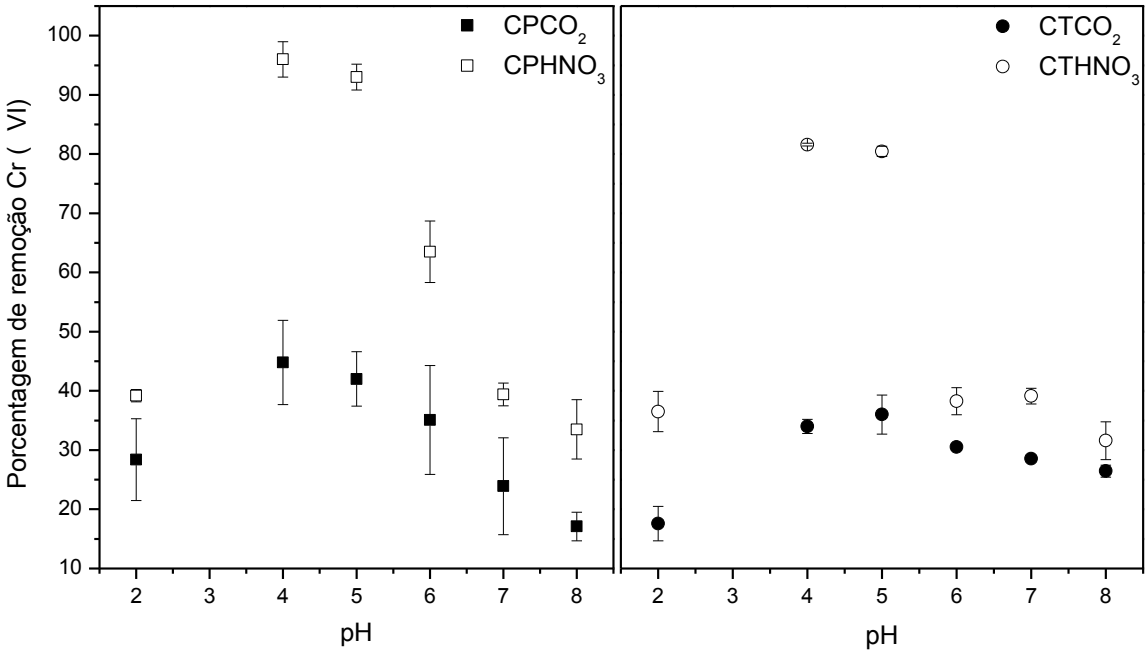


Figura 50 - Influência do pH no processo de adsorção de Cr (VI) nos carvões não oxidados e oxidados provenientes da tortas de pinhão-manso e tremoço. [Cr]: 10 mg L^{-1}, pH variando de 2 - 8, 10 mg de carvão, 10 mL de solução e 20 h de reação a temperatura ambiente. (n=2).

A variação do pH exerceu uma significativa influência na adsorção do Cr na superfície dos adsorventes. Os carvões são materiais anfóteros e suas superfícies podem ser positiva ou negativamente carregadas, dependendo do pH da solução, que irá governar o caráter ácido ou básico dos grupos funcionais presentes na superfície do material.

Melhores adsorções foram verificadas em meios com o pH entre 4 e 5 para os carvões oxidados. Em meios ácidos, a superfície do adsorvente está mais protonada, favorecendo a adsorção eletrostática do poluente. A redução de Cr (VI) a Cr (III) também é possível em baixos valores de pH conforme equação abaixo (SUN et al., 2014).

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\ H^+{}_{(aq)} + 6\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}{}_{aq)} + 7H_2O_{(l)} \quad E°=1{,}33\ V \qquad \text{Eq. 24}$$

A ocorrência simultânea desses processos (adsorção e oxirredução) podem ter contribuído para a melhor adsorção do metal na faixa de pH entre 4 e 5.

A elevação do pH de 2 para 4 aumentou a remoção de Cr e em valores de pH superiores a 5 observou-se uma redução na adsorção para todos os carvões. Reduções de até 68% na remoção do poluente foram verificadas aumentando-se o pH de 5 para 6 para os carvões oxidados de pinhão manso e de aproximadamente 48% para os carvões oxidados de tremoço.

A diminuição das porcentagens de remoção de Cr (VI) em pH superiores a 6 é apresentada pela literatura. Di Natale et al. (2015) trabalharam com a adsorção de Cr (VI) em carvão ativado comercial em uma faixa de pH de 2 a 11 e observaram que a eficiência de remoção foi reduzida de 100 para 7% aumentando-se o pH do meio de 3,5 para 6. Chen et al. (2014) usaram a mesma faixa de pH (2-11) para avaliarem a adsorção do poluente por carvões mesoporos com nitreto e também verificaram que a capacidade de adsorção do carvão foi maior em pH inferior a 3,5 e que diminuía em valores de pH acima de 5,7. Yang et al. (2015) investigaram o intervalo de pH de 2 a 7 ao trabalharem com carvões ativados de sementes e adsorções máximas foram alcançadas em pH 3, com significativa redução na eficiência de adsorção acima deste valor.

A diminuição percentual na remoção do íon em valores de pH superiores a 6 pode ser atribuída a um aumento no grau de desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão (o que gera uma redução significativa das cargas positivas presentes na superfície do adsorvente) e uma diminuição do processo de redução. Nestas condições, ocorre uma repulsão durante as possíveis interações eletrostáticas do adsorvente com as espécies aniônicas de Cr (VI). Em contrapartida, em pH ácido ocorre o aumento das cargas positivas na superfícies dos carvões que favorecem a atração eletrostática entre as espécies do metal presentes em solução e o adsorvente (PONCE et al., 2015; HADI et al., 2015, HUALEI et al., 2014).

Hadi et al. (2015) mencionam que a adsorção das espécies de cromo hexavalente é favorecida em meios cujos valores de pH são mais baixos porque o excesso de íons H^+ são capazes de neutralizar as cargas negativas presentes na superfície dos carvões. Desta forma, há uma maior facilidade

para a difusão dos íons $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} e CrO_2^{7-} pelo adsorvente. Dobrowolski et al. (2010) afirmam que na redução do Cr (VI) a Cr (III), ocorre a adsorção não específica e a formação de complexos na superfície dos carvões, atuando como os principais mecanismos de adsorção para estes casos.

Neste trabalho, em relação ao efeito da natureza dos carvões sobre a eficiência de remoção de Cr (VI) a melhor adsorção foi observada pelos adsorventes oxidados. Provavelmente esse desempenho está relacionado ao fato de os carvões oxidados terem apresentados características físico-químicas (área superficial específica, número total de sítios ativos e teor de cinzas) mais favoráveis à adsorção quando comparadas a caracterização dos seus respectivos carvões não oxidados. Os grupos fenólicos presentes nas superfícies dos carvões podem estar atuando como agentes redutores de Cr (VI). A compilação desses valores é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores de área superficial específica, número total de sítios e teor de cinzas para os carvões oxidados e não oxidados de pinhão manso e tremoço (dados extraídos das Tabelas 7, 12, 16 e 17)

Parâmetro	**Adsorvente**			
	$CPCO_2$	**$CPHNO_3$**	**$CTCO_2$**	**$CTHNO_3$**
S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	56	211	0	11
Número total de sítios (mmol g^{-1})	0,08	2,19	0,18	2,01
Teor de cinzas (%)	2	2	2	10

A Figura 50 apresenta percentuais de remoção de no máximo 45±7% do poluente pelo carvão não oxidado de pinhão manso e de 96±3% pelo adsorvente oxidado do mesmo material, trabalhando-se em pH 4. Para os carvões de tremoço, no mesmo pH, observa-se máximos de 36±3% e 80±1% de adsorção de Cr (VI) pelos carvões não oxidados e oxidados, respectivamente.

Ao comparar-se a eficiência de remoção dos carvões oxidados percebe-se que o adsorvente proveniente da torta de pinhão manso apresenta melhor desempenho na remoção de Cr (VI). Tal observação pode estar relacionada

aos maiores valores de área superficial especifica e número total de sítios ativos presentes no carvão oxidado de pinhão manso. O maior teor de cinzas presente no carvão oxidado de tremoço (10%) quando comparado ao carvão oxidado de pinhão manso (2%) também pode ter contribuído para a menor eficiência deste frente ao carvão de pinhão, visto que essas cinzas podem bloquear os poros da matriz carbonácea e dificultar o processo de adsorção.

Um possível mecanismo de remoção de Cr (VI) pode envolver processos de adsorção e redução. A remoção por adsorção pode acontecer eletrostaticamente ou com a interação química entre o Cr e os grupos funcionais superficiais presentes no carvão. Já a redução do Cr (VI) a Cr (III) pode estar sendo realizada por grupos fenólicos.

Os trabalho de Di Natale et al. (2015) e Sun et al. (2014) endossam a hipótese da remoção do Cr (VI) do meio aquoso pelos mecanismos propostos (adsorção e redução). Os autores fizeram estudos de especiação para averiguarem o comportamento do Cr (VI) durante a adsorção em carvões ativados e mostraram que parte do poluente estava sendo convertida em Cr (III), que permanecia em solução. Sun et al. sugerem que parte do Cr (III) remanescente pode se adsorver à superfície do carbono por mecanismos de troca iônica com os hidrogênios dos grupos funcionais protonados.

Os ensaios posteriores deste trabalho foram realizados em pH 4 e com os carvões oxidados, tendo-se em vista que as melhores remoções foram verificadas nestas condições e embasadas nas referências citadas anteriormente.

5.2.2 Efeito do tempo de contato

Após estabelecido o melhor valor de pH para a remoção do metal e a natureza do adsorvente (carvões oxidados ou não oxidados) foram realizados outros experimentos de adsorção para avaliar o comportamento de cada adsorvente frente a uma concentração maior da solução de Cr (VI) e o tempo de contato necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Para tal empregou-se 10,0 mL de uma solução de Cr (VI) a 50 mg L^{-1} mantendo-se constante a massa de adsorvente (10 mg) e o pH do meio em 4 sob agitação a temperatura

ambiente por tempos de contato variando de 0 a 24 h. A Figura 51 apresenta o efeito do tempo de contato na porcentagem de adsorção de Cr (VI) pelos carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço.

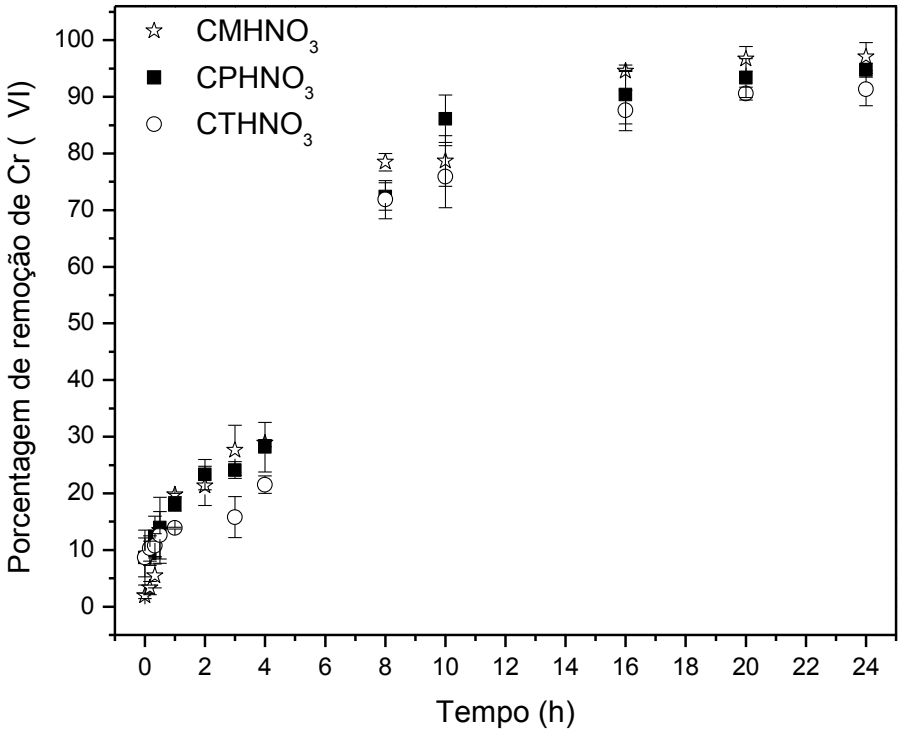


Figura 51 - Porcentagem de remoção de Cr (VI) pelos carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço com o tempo. [Cr]: 50 mg L^{-1}, pH 4, 10 mg de carvão, 10 mL de solução, tempo de reação variando de 0 – 24 h a 25 °C. (n=2).

Pode-se considerar que o sistema atinge o equilíbrio com 20 h de reação, onde foi possível observar remoções de 97±2%, 93±3% e 90±1% para os carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço, respectivamente. Dobrowolski e Otto (2010) obtiveram aproximadamente 97% de adsorção de Cr (VI) utilizando carvões ativados comerciais oxidados com HNO_3. A adsorção foi realizada em pH 4,5 adicionando-se 0,2 g de carvão a 50 mL de solução de Cr (VI) a 2,60 mg L^{-1} durante 3 horas de reação. Esse dado atesta a eficiência dos carvões oxidados produzidos neste estudo, visto que se conseguiu

praticamente a mesma porcentagem de remoção do poluente empregando massas bem menores do adsorvente (10 mg) em soluções mais concentradas do poluente (50 mg L^{-1}).

Dentre os adsorventes oxidados, o carvão de tremoço, novamente, mostrou um desempenho menor quando comparado aos outros adsorventes, embora a sua capacidade de remoção esteja dentro do que é reportado pela literatura. Attia et al. (2010) conseguiram remoções de até 87% de Cr (VI) de soluções aquosas empregando carvão ativado comercial funcionalizado com H_2SO_4. Os autores trabalharam em meio com pH 5, massa de 0,25 g de carvão para 100 mL de solução do poluente a 50 mg L^{-1}.

O carvão oxidado proveniente da torta de mamona apresentou a melhor capacidade de remoção comparada aos outros adsorventes. Provavelmente esse fato reside no maior número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente quando comparado aos outros carvões (Tabela 17), visto que o material em questão não apresenta a maior área superficial específica e nem o menor teor de cinzas (Tabelas 7 e 12, respectivamente).

O aumento da concentração da solução de Cr (VI) de 10 para 50 mg L^{-1} praticamente não interferiu na eficiência de remoção do carvão oxidado de pinhão manso visto que a sua capacidade de adsorção foi de 96±3% para a solução a 10 mg L^{-1} (Figura 50) e de 97±2% para a solução a 50 mg L^{-1}. A capacidade de adsorção do carvão oxidado de tremoço aumentou de 80±1% para 90±1% ao empregar soluções de Cr (VI) a 10 e 50 mg L^{-1}, respectivamente (Figura 50). Esses valores sugerem que esses adsorventes podem apresentar capacidades máximas de adsorção elevadas e esse fato foi confirmado com a construção das isotermas de adsorção conforme será discutido no item 5.2.3.

5.2.3 Isotermas de adsorção de Cr (VI)

Os dados obtidos neste estudo foram ajustados utilizando-se os dois modelos de isotermas mais comumente empregados para adsorções em materiais carbonáceos que são os modelos de Langmuir e Freundlich (YANG, J.; YU, M.; CHEN, W., 2015; DI NATALE, F. et al., 2015; HADI, P. et al., 2015; DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M., 2010. TANGJUANK et al., 2009).

A Figura 52 (apresentada em escalas diferentes) mostra as isotermas de adsorção de Cr (VI) para os carvões oxidados de mamona, pinhão manso e tremoço nas quais são apresentados os valores experimentais e as curvas obtidas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A forma das isotermas, como descrito no item 3.6, é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de interação que ocorre entre adsorvente e adsorvato.

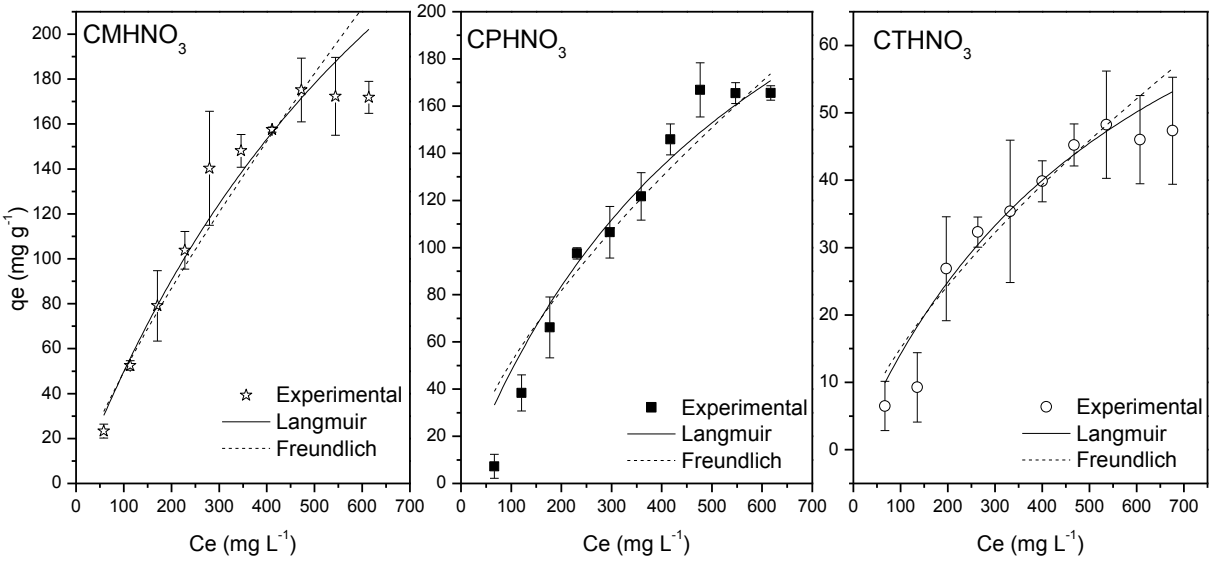


Figura 52 - Isotermas de adsorção de Cr (VI) pelos carvões oxidados oriundos das tortas de mamona (CM), pinhão-manso (CP) e tremoço (CT). [Cr]: 70 - 700 mg L^{-1}, pH 4, 10 mg de carvão, 20 mL de solução, 24 h de reação a 25 °C. (n=2).

De acordo com os modelos de isotermas propostos por Giles et al. (1960) as curvas de adsorção podem ser classificadas como do tipo L que sugere a diminuição da adsorção à medida que os sítios disponíveis vão sendo recobertos pelo adsorvato. Além disso, esse modelo indica que em baixas concentrações, a superfície tem alta afinidade pela substância adsorvida, sendo que esta afinidade diminui em maiores concentrações (MEURER, E. J, 2004; GILES et al., 1960).

Os parâmetros para as isotermas foram determinados utilizando-se as equações não linearizadas de Langmuir e Freundlich. As equações das isotermas de adsorção e os parâmetros de Langmuir para o cálculo da capacidade máxima de adsorção (b) e da energia de ligação (k_L) e da equação de Freundlich para determinação dos parâmetros K_F e n para retenção de Cr (VI) são apresentados nas Tabelas 23 e 24, respectivamente.

Tabela 23 - Equações de regressão das isotermas de Langmuir e de Freundlich para adsorção de Cr (VI) pelos carvões oxidados oriundos das tortas de tremoço, pinhão-manso e mamona

	Equações de ajuste das isotermas	
Carvão	**Langmuir**	**Freundlich**
Mamona	$y=[(501)*(1,01x10^{-3})*X]/[1+(1,01x10^{-3})*X]$	$y=(1,18)*X^{1/0,81}$
Pinhão	$y=[(341)*(1,18x10^{-3})*X]/[1+(1,18x10^{-3})*X]$	$y=(2,01)*X^{1/0,67}$
Tremoço	$y=[(102)*(1,62x10^{-3})*X]/[1+(1,62x10^{-3})*X]$	$y=(0,62)*X^{1/0,69}$

Com base nos coeficientes de determinação (R^2) obtidos pelas equações de Langmuir e de Freundlich (Tabela 24) verificou-se que ambas as equações descreveram adequadamente os resultados experimentais de adsorção, com coeficientes de correlação superiores a 0,9.

Tabela 24 - Parâmetros das equações de Langmuir e de Freundlich e coeficientes de determinação para adsorção de Cr (VI) pelos carvões oxidados oriundos das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço

	Isotermas					
Carvão	**Langmuir**			**Freundlich**		
	b (mg g^{-1})	**k_L**(mg L^{-1})	**r^2**	**k_F** (mg g^{-1})	**n**	**r^2**
Mamona	501(104)*	$1,01x10^{-3}$ (3×10^{-4})	0,9889	1,18(0,45)	0,81(0,06)	0,9797
Pinhão	341(57)	$1,18 \times 10^{-3}$ (5×10^{-4})	0,9535	2,36(0,16)	0,67(0,08)	0,9239
Tremoço	102(24)	$1,62 \times 10^{-3}$ (6×10^{-4})	0,9369	0,62(0,37)	0,69(0,10)	0,9005

*Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Os resultados mostram que os carvões apresentam capacidades de adsorção diferentes para a adsorção de Cr (VI), sendo o carvão oxidado de mamona o que possui maior capacidade de adsorção e o carvão de tremoço o de menor capacidade, porém é neste carvão que o cromo se liga com uma maior energia (maior valor de K_F). Esse fato sugere uma interação mais específica entre o Cr e os sítios ativos da superfície do carvão oxidado de tremoço. Os valores de adsorção máxima ou do parâmetro b, da equação de Langmuir indicam que a maioria dos carvões em estudo apresentaram, em pH 4, boas capacidades de adsorção se comparados a literatura, com teores mínimos e máximos de 102±24 e 501±104 mg g^{-1}, respectivamente. A Tabela 25 apresenta as capacidades máximas de alguns carvões ativados reportados na literatura, que foram funcionalizados com ácidos.

Tabela 25 - Capacidades máximas de adsorção de Cr (VI) em diferentes carvões reportados na literatura

Carvão ativado	**Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})**	**pH**	**Referência**
Casca de amendoim + H_3PO_4	106	2	Gueye et al., 2014
Casca de coco + H_3PO_4	70,9	3	Rahman et al., 2014
Biomassa + H_3PO_4	31,0	2-3	Liu et al., 2014
Carvão comercial + H_3PO_4	15,1	5,4	Sun et al., 2014
Milho + H_2SO_4	54,1	6	Murugesan et al., 2013
Semente de azeitona + H_2SO_4	25,6	1,5	Attia et al., 2010
Carvão comercial + HNO_3	6,92	4,5	Dobrowolski e Otto, 2010
Carvão comercial + HNO_3	13,7	3	Selvi, Pattabhi e Kadirvelu, 2007
Carvão comercial + H_3PO_4	125	3	Khezami e Capart, 2005

Esses resultados sugerem que os carvões oxidados produzidos neste trabalho apresentam capacidades de adsorção até 4 vezes maiores do que os previamente apresentados.

Os valores da constante K_L, relacionada à força de retenção, mostram que o Cr (VI) apresenta-se retido com energias de ligação semelhante nos diferentes adsorventes. Esse fato permite-nos inferir que o carvão oxidado de mamona, por possuir maior valor de b (501±104 mg g^{-1}) e maior coeficiente de correlação (0,9889), seria o melhor adsorvente para ser empregado na remoção de Cr (VI) de efluentes aquosos. Provavelmente, essa maior

capacidade está relacionada, conforme comentado anteriormente, ao maior número de sítios ativo presentes na sua superfície (3,11 mmol g^{-1} - Tabela 17).

Quanto aos coeficientes fornecidos pela equação de Freundlich, considerados bons parâmetros descritivos, observa-se na Tabela 24, que os carvões de pinhão manso e tremoço foram os que apresentaram o maior e o menor valor de K_F para o poluente, respectivamente. Ao se fazer uma comparação entre o parâmetro b de Langmuir (capacidade máxima de adsorção) e K_F (capacidade de retenção), verifica-se que embora o carvão de mamona seja capaz de adsorver uma quantidade maior do Cr (VI), ele não o retém com uma energia elevada (Tabela 24), sugerindo que o metal possa ser mais facilmente redisponibilizado para a solução, se comparado ao carvão de pinhão manso. O carvão de tremoço, em contrapartida, apresenta o menor valor de b e o maior valor de $K_{L,}$ que sugerem a baixa capacidade de adsorção do poluente, porém retendo-o com uma energia alta.

Em relação à remoção do Cr (VI) pelos compósitos, embora não se possa afirmar que o único mecanismo responsável pela remoção do poluente tenha sido o de adsorção, isotermas foram construídas para verificar a capacidade máxima de remoção do Cr (VI).

Os resultados mostraram que os materiais apresentam capacidades distintas de remoção do metal. As capacidades máximas de remoção variaram de 178 a 459 mg g^{-1}, relativas aos compósitos M35Fe800 e T45Fe800, respectivamente.

As Figuras 53 e 54 (escalas diferentes) mostram as isotermas de adsorção de Cr (VI) para os compósitos de mamona, pinhão manso e tremoço com 45% m/m de Fe e 35% m/m de Fe pirolisados a 800 °C, respectivamente.

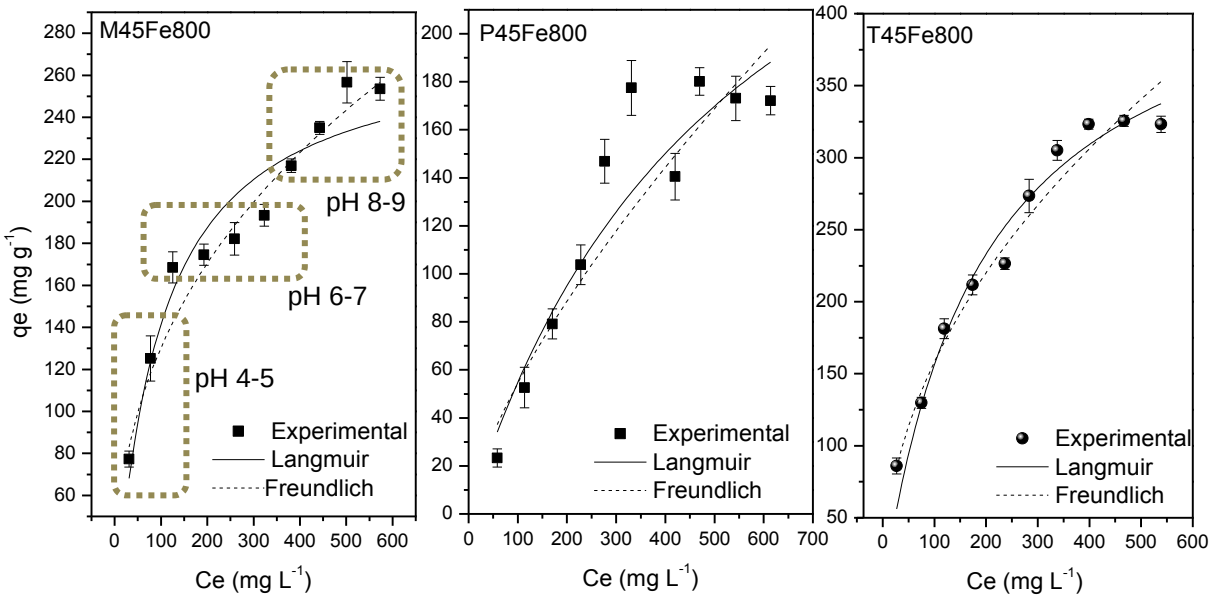


Figura 53 - Isotermas de adsorção de Cr (VI) pelos compósitos oriundos das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço com 45% m/m de Fe pirolisados a 800 °C. [Cr]: 70 – 700 mg L^{-1}, pH 4, 10 mg de carvão, 20 mL de solução, 24 h de reação a 25 °C. (n=2).

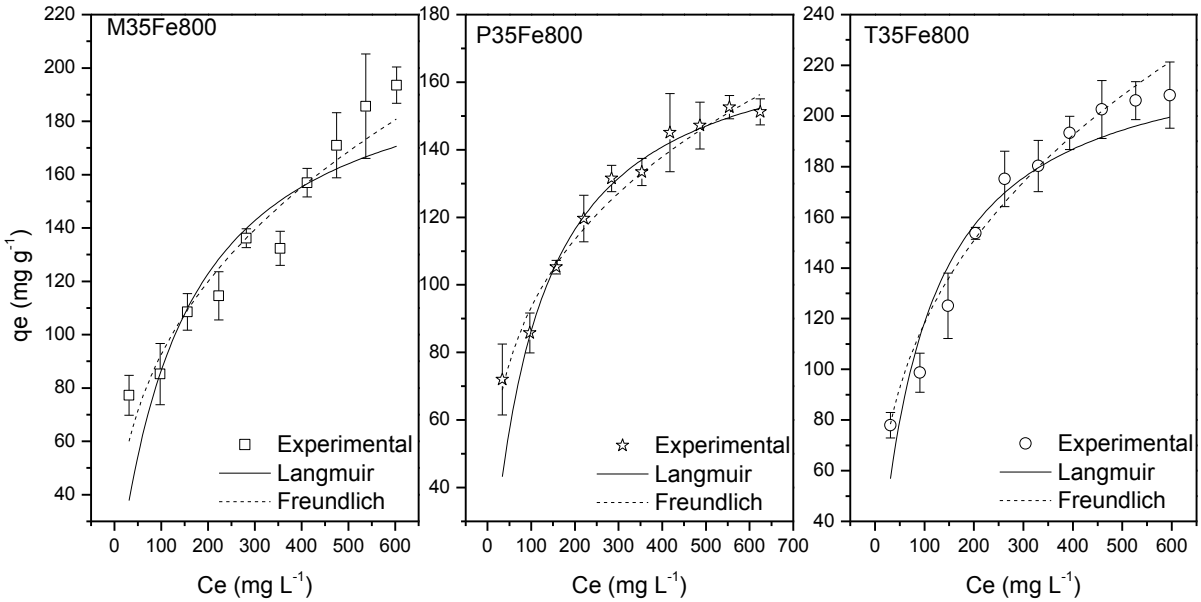


Figura 54 - Isotermas de adsorção de Cr (VI) pelos compósitos oriundos das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço com 35% m/m de Fe pirolisados a 800 °C. [Cr]: 70 – 700 mg L^{-1}, pH 4, 10 mg de carvão, 20 mL de solução, 24 h de reação a 25 °C. (n=2).

As equações das isotermas de adsorção e os parâmetros de Langmuir para o cálculo da capacidade máxima de adsorção (b) e da energia de ligação (k_L) e da equação de Freundlich para determinação dos parâmetros K_F e n para retenção de Cr (VI) são apresentados nas Tabelas 26 e 27, respectivamente.

Tabela 26 - Equações de regressão das isotermas de Langmuir e de Freundlich para adsorção de Cr (VI) pelos compósitos oriundos das tortas de tremoço, pinhão-manso e mamona com 35 e 45% m/m Fe pirolisados a 800 °C

	Equações de ajuste das isotermas	
Compósito	**Langmuir**	**Freundlich**
M45Fe800	$y=[(278)*(1,01x10^{-2})*X]/[1+(1,01x10^{-2})*X]$	$y=(21,8)*X^{1/0,388}$
P45Fe800	$y=[(357)*(1,81x10^{-3})*X]/[1+(1,81x10^{-3})*X]$	$y=(2,12)*X^{1/0,704}$
T45Fe800	$y=[(459)*(5,16x10^{-3})*X]/[1+(5,16x10^{-3})*X]$	$y= (17,6)*X^{1/0,477}$
M35Fe800	$y=[(211)*(6x93.10^{-3})*X]/[1+(6,93x10^{-3})*X]$	$y=(23,4)*X^{1/0,373}$
P35Fe800	$y=[(178)*(9,41x10^{-3})*X]/[1+(9,41x10^{-3})*X]$	$y=(16,6)*X^{1/0,351}$
T35Fe800	$y=[(231)*(1,05x10^{-2})*X]/1+(1,05x10^{-2})*X]$	$y=(25,5)*X^{1/0,282}$

Tabela 27 - Parâmetros das equações de Langmuir e de Freundlich e coeficientes de determinação para adsorção de Cr (VI) pelos carvões oxidados oriundos das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço

	Isotermas					
Compósito	**Langmuir**			**Freundlich**		
	b ($mg\ g^{-1}$)	**k_L** ($mg\ L^{-1}$)	**r^2**	**k_F** ($mg\ g^{-1}$)	**n**	**r^2**
M45Fe800	278(14)*	$1,01x10^{-2}(2x10^{-3})$	0,9552	21,8(3,3)	0,388(0,003)	0,9792
P45Fe800	357(86)	$1,81x10^{-3}(7x10^{-4})$	0,9401	2,12(1,35)	0,704(0,105)	0,9092
T45Fe800	459(33)	$5,16x10^{-3}(9x10^{-4})$	0,9633	17,6(3,7)	0,477(0,031)	0,9697
M35Fe800	211(29)	$6,93x10^{-3}(3x10^{-3})$	0,7139	23,4(2,6)	0,373(0,051)	0,9054
P35Fe800	178(5)	$9,41x10^{-3}(2x10^{-3})$	0,9189	16,6(4,4)	0,282(0,015)	0,9783
T35Fe800	231(15)	$1,05x10^{-2}(9x10^{-3})$	0,9628	25,5(2,3)	0,351(0,021)	0,9751

*Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Com base nos coeficientes de determinação obtidos pelas equações de Langmuir e de Freundlich verificou-se em quase todos os compósitos, que ambas as equações descreveram adequadamente os resultados experimentais com valores de R^2 superiores a 0,9. No caso da adsorção de Cr (VI) pelo

compósito M35Fe800, o modelo de Langmuir apresentou baixo valor para r^2 (0,7139). Os valores deste parâmetro foram ligeiramente superiores para o ajuste dos dados pelo modelo de Freundlich, fato que indica que para altas concentrações de Cr (VI) a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente.

Os valores de adsorção máxima (parâmetro b), da equação de Langmuir indicam que a maioria dos compósitos apresentou boa capacidade de adsorção, com teores mínimos e máximos nos compósitos P35Fe800 (178±5 mg g^{-1}) e T45Fe800 (459±33 mg g^{-1}), respectivamente. Os valores da constante K_L, relacionada à força de retenção, mostram que o Cr (VI) apresentou-se retido com diferentes energias de ligação nos diferentes materiais sendo as maiores forças relacionadas aos compósitos M45Fe800 (0,010±0,002 mg L^{-1}) e T35Fe800 (0,010±0,009 mg L^{-1}) e as menores para P45Fe800 (0,0018±0,0007 mg L^{-1}) e M35Fe800 (0,007±0,003 mg L^{-1}). Interessante notar que embora o compósito P45Fe800 tenha apresentado um dos maiores valores de capacidade máxima de remoção, ele apresentou um dos menores valores de energia de ligação. Isso sugere que a quantidade máxima de adsorção (b) pode não guardar relação direta com a energia de adsorção, ou seja, os valores de K_L mostraram-se independentes dos valores de capacidade máxima de adsorção (b), sugerindo que uma elevada quantidade do poluente adsorvida pode ser redisponibilizado. No caso do compósito P35Fe800, verificou-se valores baixos de b e K_L sugerindo baixa adsorção e energia de ligação do Cr (VI) na superfície desse compósito.

O comportamento dos compósitos em relação à remoção de Cr (VI) pode ser explicado pelas suas respectivas características físico-químicas. A Tabela 28 apresenta as principais caracterizações dos compósitos para posterior discussão, compilando os dados previamente apresentados nas Tabelas 9, 11, 14 e 18.

Tabela 28 - Características físico-químicas dos compósitos oriundos das tortas de mamona, pinhão manso e tremoço com 35% m/m de Fe pirolisados a 800 °C

Parâmetro	Compósito					
	Mamona		Pinhão manso		Tremoço	
	% Fe (m/m)					
	35	45	35	45	35	45
S_{BET} (m^2 g^{-1})	60	61	491	58	365	104
N° total de sítios (mmol g^{-1})	1,9	6,2	0,6	5,4	1,0	6,5
Cinzas (%)	5	3	3	6	6	7
Fe (%) real	35	45	35	46	35	46

A remoção de Cr (VI) da solução aquosa pelos compósitos pode acontecer por pelo menos três mecanismos: adsorção, redução e posterior precipitação. Dentre os compósitos contendo 45% m/m de Fe o T45Fe800 foi o material que apresentou maior capacidade máxima (459±33 mg g^{-1}) seguido pelo P45Fe800 (357±86 mg g^{-1}) e M45Fe800 (278±14 mg g^{-1}). Essa tendência pode estar relacionada principalmente ao teor real de Fe nos compósitos. Embora os teores originais de Fe para todos os compósitos sejam próximos, os espectros Mössbauer (Figura 46 d) indicam, no caso do compósito de mamona, que parte do Fe encontra-se sob a forma oxidada (Fe^{3+}) e, portanto, não contribui para a redução do Cr (VI). Nos outros compósitos, a presença de Fe^{3+} não foi verificada e observou-se fases reduzidas do elemento, Fe^0. A equação 25 representa, genericamente, a reação de redução do Cr (VI) por fases reduzidas de Fe em meio ácido.

$$2Fe^0 + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_20 \qquad \text{Eq. 25}$$

A área superficial específica (104 m^2 g^{-1}), juntamente com a presença de uma maior quantidade de fases reduzidas de Fe, em relação aos outros compósitos, pode ter contribuído para a melhor eficiência do compósito de tremoço. Zhang et al. (2013) conseguiram capacidades máximas de adsorção de Cr (VI) de até 200 mg g^{-1} e atribuíram a boa performance do compósito magnético a sua elevada área superficial (453 m^2 g^{-1}). Os autores citam que o

material que apresentou maior capacidade de adsorção possuía elevada área superficial específica e maiores quantidades de grupos funcionais. Neste trabalho, não podemos fazer as mesmas considerações, visto que o número total de sítios ativos nos compósitos de mamona e tremoço foi similar (6,2 e 6,5 mmol g^{-1}, respectivamente), porém, a presença das fases reduzidas de Fe no compósito provavelmente foi a principal responsável pelos bons resultados.

O menor número de sítios ativos foi verificado no compósito de pinhão manso (5,4 m^2 g^{-1}), porém o P45Fe800 foi o segundo melhor compósito para a remoção do Cr (VI). A capacidade máxima do material foi de 357±86 mg g^{-1}. Também não se pode atribuir o bom desempenho do compósito a área superficial específica, visto que dentre os compósitos com 45% m/m de Fe este foi o que apresentou uma menor área (58 m^2 g^{-1}). Possivelmente, o que justificaria a alta capacidade de adsorção do compósito em questão seria a presença de um número maior de fases reduzidas de Fe que podem ter contribuído para a redução do Cr (VI).

O compósito M45Fe800 foi o que apresentou o menor desempenho na remoção do Cr (VI), 278±14 mg g^{-1}. Esse fato provavelmente está relacionado à presença de fases oxidadas de Fe no compósito (Figura 54), uma vez que outras características como área superficial específica, número total de sítios ativos e teor de cinzas não foram desfavoráveis se comparados aos outros dois compósitos com 45% m/m de Fe. O material apresentou os segundos maiores valores para os dois primeiros parâmetros (61 m^2 g^{-1} e 6,2 mmol g^{-1}, respectivamente) e o menor teor de cinzas (48%). Portanto, a presença de uma parcela de Fe oxidado pode ter interferido no desempenho do compósito visto que o Fe oxidado não contribui para a remoção do Cr (VI) por redução.

As capacidades máximas de adsorção da série de compósitos com 45% m/m de Fe foram consideravelmente superiores ao que é reportado pela literatura na adsorção do poluente por materiais magnéticos. Além disso, os materiais deste trabalho foram produzidos por preocupantes passivos ambientais. Mthombeni et al. (2015) estudaram a remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando zeólitas magnéticas e conseguiram capacidades máximas de adsorção de até 344,83 mg g^{-1} a temperatura ambiente. Fida et al. (2015) trabalharam com compósitos caulinita Ti-Fe na remoção do poluente e a capacidade máxima alcançada foi de 23,47 mg g^{-1}.

Zhang et al. (2013) empregaram nanoesferas de carbono magnetizadas na remoção de Cr (VI) de soluções aquosas e obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 200 mg g^{-1} utilizando um material pirolisado a 700 °C. Toledo et al. (2013) conseguiram capacidades máximas de adsorção do poluente de 48,31 mg g^{-1} ao utilizarem compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro calcinado a 500 °C. Liu et al. (2012) chegaram a capacidades de remoção de até 68,49 mg g^{-1}, utilizando compósitos carvão ativado-Fe. Zimmerman et al. (2010) conseguiram 295 mg g^{-1} de remoção ao empregarem complexos quitosana-Fe. Esses valores reforçam a significância dos nossos compósitos no cenário ambiental.

A série de compósitos contendo 35% m/m de Fe também apresentou boas capacidades de adsorção, embora menores do que as verificadas para os materiais com 45% m/m de Fe. Provavelmente, este fato está relacionado aos compósitos com 45% m/m de Fe possuírem um número maior de sítios ativos e uma concentração mais elevada de Fe, se comparados aos respectivos compósitos com 35% (Tabela 30). Uma superfície mais heterogênea e uma maior concentração de fases redutoras de Fe favorecem a remoção de Cr (VI).

Dentre os compósitos com 35% m/m de Fe, o T35Fe800 apresentou o maior valor de b (231± 15 mg g^{-1}) seguido pelos compósitos M35Fe800 (211± 29 mg g^{-1}) e P35Fe800 (178 ± 5 mg g^{-1}). A ordem decrescente de adsorção pelos compósitos provavelmente está relacionada à área superficial específica (mais precisamente ao diâmetro do poro). Embora o compósito P35Fe800 tenha apresentado a maior área (491 $m^2 g^{-1}$), foi o material com menor diâmetro de poro (26 Å) (Tabela 9) e menor capacidade de adsorção. Possivelmente, o tamanho do poro deste compósito pode estar dificultando a adsorção do oxiânion.

Em relação à presença de Fe nos compósitos, os resultados mostraram semelhança dos teores em todos os materiais. Os teores de cinzas foram semelhantes nos compósitos T35Fe800 e M35Fe800 (6 e 5% m/m, respectivamente) e embora tenha sido menor no P35Fe800 (3% m/m), pouco interferiu no processo de remoção do Cr (VI), visto que o material que apresentou o menor teor de cinzas não foi o melhor adsorvente. O número total de sítios ativos também foi pouco significativo para a remoção do poluente. O compósito M35Fe800 apresentou praticamente o dobro do número

de sítios ativos do T35Fe800 (1,9 e 1,0 mmol g^{-1}, respectivamente) e o triplo do P35Fe800 (0,6 mmol g^{-1}) e, no entanto, não foi o que apresentou o maior desempenho. Neste caso, o Cr (VI) provavelmente está sendo adsorvido de forma específica na superfície do compósito e, com a saturação dos sítios de alta afinidade, a concentração residual do metal pode estar competindo pelos sítios de baixa afinidade com outras espécies presentes no meio, como por exemplo, o solvente.

O parâmetro K_L da isoterma de Langmuir sugere que o Cr (VI) foi mais fortemente adsorvido no compósito T35Fe800, o que torna esse material ainda mais atrativo, pois além de possuir uma alta capacidade de adsorção ele é capaz de reter o poluente com alta energia de ligação, dificultando a sua redisponibilização para o ambiente.

Em relação aos parâmetros das isotermas de Freundlich o coeficiente K_F que permite identificar a capacidade do compósito em reter o Cr (VI), possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida foi tecnicamente semelhante para os compósitos T35Fe800 e M35Fe800 cujos valores foram de 25,5±2,3 e 23,4±2,6 mg g^{-1}, respectivamente. Sendo assim, o parâmetro K_F coincide com o parâmetro “b” da isoterma de Langmuir, pois em ambos os casos verificou-se a maior capacidade de retenção do Cr (VI) para T35Fe800 seguido bem de perto pelo M35Fe800 e a menor capacidade máxima de adsorção para P35Fe800. A heterogeneidade da superfície do adsorvente foi confirmada pelos valores de $n < 1$.

Baseando-se nessas considerações propõe-se um possível mecanismo de remoção de Cr (VI) pelos compósitos em função do pH. Inicialmente, em baixas concentrações de Cr (VI) e pH entre 4 e 5, o Cr (VI) (principalmente nas formas $HCrO_4^-$ e CrO_4^{2-}) podem ser adsorvidos eletrostaticamente, devido a carga positiva presente na superfície dos compósitos (pH_{pcz} entre 6-10,8 – Tabela 19). Além disso, as condições de pH podem provocar a redução de Cr (VI) a Cr^{3+}. Entretanto, esse Cr^{3+} provavelmente não seria adsorvido pelo compósito e ficaria em solução, devido ao baixo valor de pH do meio. Em pH 4, a concentração teórica de OH^- seria da ordem de 10^{-10} mol L^{-1} e o valor de Kps para o $Cr(OH)_3$ a 25 °C (6×10^{-31}) (SKOOG et al., 2002), indicando que o Cr^{3+} teria uma significativa solubilidade em água. Parte do cromo reduzido poderia ser adsorvido por troca iônica entre os hidrogênios dos grupos superficiais

oxigenados, conforme sugerido por Sun et al. (2014) e Liu et al. (2012). Assim, o Cr^{3+} que permaneceria em solução não diminuiria a remoção do Cr.

Quando o experimento foi conduzido a altas concentrações iniciais de Cr (VI), o pH final aumentou para valores próximos a 9. Sob essas condições, a carga superficial dos compósitos tende a zero e alguns deles possuem carga global negativa. Assim, a parcela de Cr^{3+} que foi reduzida pode ser precipitada devido ao alto valor de pH. Além disso, deve-se considerar a possibilidade de uma interação entre os óxidos de Fe e o Cr. A Figura 55 esquematiza os prováveis processos de remoção do Cr (VI) pelos compósitos.

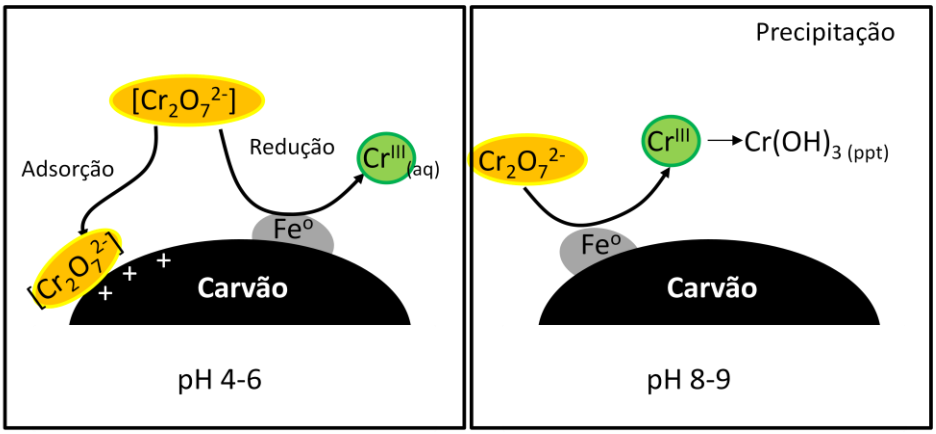


Figura 55 – Representação esquemática dos prováveis processos de remoção de Cr (VI) pelos compósitos.

Normalmente, os compostos de ferro utilizados no processo de redução do Cr (VI) são desativados durante a reação devido à oxidação das espécies Fe^0 e Fe^{2+} a Fe^{3+}. Quando isso ocorre, a redução do poluente pode se tornar muito lenta ou deixar de acontecer e se faz necessário a troca ou regeneração do agente redutor (MAGALHÃES, F., 2008). A literatura reporta trabalhos que discutem a possibilidade de regeneração desses tipos de compósitos após um simples tratamento térmico.

Segundo Magalhães (2008) uma alternativa para regenerar as fases redutoras de Fe é através da redução de óxidos de ferro oxidados utilizando-se uma fonte redutora como, por exemplo, o carvão. O carvão quando aquecido em atmosfera inerte e em presença de um óxido de ferro pode reagir produzindo fases reduzidas do Fe, conforme equações abaixo:

$$3Fe_2O_3 + nC \rightarrow 2Fe_3O_4 + nCOx \quad \text{Eq. 26}$$

$$Fe_3O_4 + nC \rightarrow 3FeO + nCOx \quad \text{Eq. 27}$$

$$FeO + nC \rightarrow Fe^0 + nCOx \quad \text{Eq. 28}$$

O autor produziu compósitos de carvão/óxido de ferro empregando alcatrão como matéria prima. O material foi utilizado na remoção de azul de metileno de efluentes aquosos. Depois de verificada a desativação dos compósitos, o autor reativou-os por tratamento térmico a 800°C em atmosfera de N_2. Outros autores como Teixeira et al. (2012), Pereira et al. (2010) e Coelho et al. (2008) também citam a possibilidade de regeneração de compósitos contendo Fe com tratamento térmico em atmosfera inerte. Pereira et al. (2010), por exemplo, utilizaram compósitos de C/Fe para a redução de poluentes orgânicos (corantes têxteis) e inorgânicos [Cr (VI)] e verificaram que a constante de reutilização do material o leva a uma progressiva desativação química devido a oxidação da espécie reativa. No caso da utilização do compósito para a redução do Cr (VI), os autores verificaram a desativação do material após a sexta aplicação consecutiva, quando a eficiência de redução diminuiu de aproximadamente 100 para valores menores que 25%. Neste momento o compósito foi reativado através de aquecimento a 800°C em atmosfera de N_2 e posteriormente reutilizado. A eficiência de redução do material reativado elevou-se novamente para aproximados 100%.

Assim, os resultados apresentados no presente trabalho mostram que os compósitos produzidos a partir de tortas de biodiesel podem ser empregados como materiais efetivos na remoção de Cr (VI) de soluções aquosas e, além disso, a presença de fases magnéticas facilita consideravelmente uma das etapas mais demoradas de um processo de adsorção sólido-líquido: a separação de fases. O fato de serem magnéticos permite a sua remoção do ambiente através da utilização de um imã.

Capítulo 6

Conclusão

O reaproveitamento das tortas do biodiesel para a produção de materiais adsorventes pode ser considerado uma alternativa para melhorar a eficiência dos tratamentos de efluentes contaminados com Cr (VI). As caracterizações dos diferentes tipos de materiais produzidos estão de acordo com resultados apresentados por trabalhos semelhantes existentes na literatura, fato que indica que as condições de pirólise e ativação dos adsorventes foram satisfatórias.

O emprego dos carvões ativados funcionalizados com HNO_3, oriundos das tortas de biodiesel de mamona, pinhão manso e tremoço mostraram-se mais promissores na remoção de cromo de efluentes aquosos quando comparadas aos seus respectivos carvões ativados fisicamente com CO_2. A introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície dos adsorventes pode justificar o melhor desempenho dos carvões oxidados na adsorção do cromo, sendo que remoções de até 97% de Cr (VI) do meio aquoso foram verificadas a pH 4 com 20 h de reação.

Os compósitos apresentaram propriedades magnéticas, fato que possibilitou sua utilização como adsorventes, que posteriormente podem ser separados do meio por um simples imã. O emprego destes materiais na remoção de Cr (VI) pode ser uma alternativa promissora, visto que estes íons poderão ser reduzidos por fases redutoras de Fe como, por exemplo, Fe^0 e Fe_3C, formados durante o processo de pirólise. Materiais com 45% m/m de Fe apresentaram melhores capacidades máximas de remoção, provavelmente por possuírem maiores quantidades de fases de Fe reduzidas, possibilitando a redução do Cr (VI) a Cr (III).

Em relação às isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e de Freundlich adequaram-se bem aos resultados experimentais da adsorção de Cr (VI) pelos compósitos, em toda a faixa de concentração estudada, tendo o modelo de Freundlich apresentado em alguns casos maior aproximação aos dados obtidos experimentalmente. Isotermas do tipo-L, que reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorvato e o adsorvente e, normalmente é indicativa de quimiossorção foram as mais frequentes.

Capacidades máximas de até 459±33 mg g^{-1} foram verificadas para o compósito T45Fe800, o que tornam os nossos resultados substancialmente melhores que os reportados na literatura para materiais semelhantes aplicados na remoção de Cr (VI) de meios aquosos. Além dessa extraordinária capacidade de remoção, os compósitos deste trabalho apresentam a grande vantagem de serem produzidos a partir do passivo ambiental de uma atividade de elevada importância para o país: a

produção de biodiesel e ainda com a possibilidade de serem regenerados por tratamento térmico. Além disso, existe a praticidade de separar as fases sólido/liquido através de um simples processo magnético, o que contribui consideravelmente para a diminuição do tempo do processo.

Capítulo 7

Trabalhos futuros

A continuidade deste trabalho será de fundamental importância para aproveitar o potencial dos materiais produzidos neste estudo, sobretudo os compósitos. Para tal citam-se algumas sugestões de trabalhos futuros:

i. Elucidação dos mecanismos de remoção de Cr (VI) pelos carvões oxidados e compósitos.
ii. Estudo termodinâmico de adsorção através das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs que fornecerão informações sobre a espontaneidade do processo adsortivo.
iii. Estudo da regeneração dos compósitos frente a tratamentos térmicos.
iv. Aplicação dos materiais na adsorção de outros poluentes inorgânicos como, Cd, Pb, Hg e construção de isotermas de adsorção e aplicação em efluentes reais.
v. Emprego das outras tortas de biodiesel na produção de outros tipos de adsorventes utilizando outros mecanismos de produção como, por exemplo, a aplicação de radiação micro-ondas.
vi. Aplicação dos materiais em sistemas analíticos para separação/pré-concentração.

Capítulo 8

Referências bibliográficas

AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 184 (2012) 238 - 247.

ALTHAUS, D.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; TEIXEIRA, E. C. Aproveitamento agrícola de subprodutos da indústria de biodiesel. In: XXIX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas Guarapari/ES. (2010).

ANDRADE, F. P.; C NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. Caracterização química de resíduos de biomassa da cadeia produtiva de biodiesel no Brasil. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais 15 (2013) 225-23.

ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; DIAZ-FLORES, P. E. Simultaneous Adsorption of Pb(Ii)-Cd(Ii), Pb(Ii)-Phenol, and Cd(Ii)-Phenol by Activated Carbon Cloth in Aqueous Solution. Water Air Soil Pollutant 226 (2015) 2197.

APROBIO. Associação de produtores de biodiesel no Brasil. APROBIO realiza II Encontro Técnico de associados. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx>. Acesso em 02 fev. de 2015.

ATKINS, P., PAULA, J. Físico-Química, 7ª ed, Rio de Janeiro: LCT, 2002.

ATTIA, A. A.; KHEDR, S. A.; ELKHOLY, S. A. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. Brazilian Journal of Chemical Engineering 27 (2010) 183-193.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, 1ª ed, Viçosa: UFV, 2008.

BARKAUSKAS, J.; DERVINYTE, M. An investigation of the functional groups on the surface of activated carbonsJournal of the Serbian Chemical Society 69 (2004) 363 - 375.

Biocombustível. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 mar. de 2012.

Biodiesel – Programa Nacional de produção e uso de biodiesel (2012). Disponível em <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>. Acesso em 19 dez. 2012.

BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. Comptes Rendus Chimie 18 (2015) 88-99.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. Journal of Analytical Applied Pyrolysis. 82 (2008) 70-77.

BRAGA, B. ; HESPANHOL, I. ; CONEJO, J. G. L. ; MIERZWA, J. C. ; BARROS, M. T. L. ; SPENCER, M. ; PORTO, M. ; NUCCI, N. ; JULIANO, N. ; ELGER, S. Introdução à engenharia ambiental : o desafio do desenvolvimento sustentável. 2ª ed, São Paulo, PERSON, 2005.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2. Química Nova 32 (2009) 1561-1565.

CHEN, H.; YAN, T.; JIANG, F. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on mesoporous carbon nitride. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 1842-1849.

COELHO, F. S.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; MURAD, E.; FABRIS, J. D. Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe3O4 composites for the reduction of Cr (VI) environmental contaminants. Chemosphere 71 (2008) 90-96.

CONG, X.; XUE, N.; WANG, S.; LI, K.; LI, F. Reductive dechlorination of organochlorine pesticides in soils from an abandoned manufacturing facility by zero-valent iron. Science of the Total Environment 408 (2010) 3418-3423.

COUTINHO. B. M. F; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. Química Nova 24 (2001) 808-818.

Curtumes: série P+L. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental do estado de São Paulo (CETESB). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/tecnologia-ambiental/camaras/guiaP+L-curtumes-2-ed-CA-couros.pdf>. Acesso em: 20 fev. de 2012.

DELIYANNI, E.; BANDOSZ, T. J. Importance of carbon surface chemistry in development of iron–carbon composite adsorbents for arsenate removal. Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 667-674.

DI NATALE, F.; ERTO, A.; LANCIA; A.; MUSMARRA, D. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials 281 (2015) 47–55.

DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M. Study of chromium (VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application. Adsorption 16 (2010) 279-286.

EKLUND, P. C.; HOLDEN, J. M.; JISHI, R. A. Vibrational modes of carbon nanotubes: spetroscopy and theory. Carbon 33 (1995) 959-972.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research 38 (2004) 2043‑2052.

FERREIRA, S. D.; ALTAFINI, C. R.; PERONDI, D.; GODINHO, M. Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. Energy Conversion and Management 92 (2015) 223‑233.

FIDA, H.; GUO, S.; ZHANG, G. Preparation and characterization of bifunctional Ti–Fe kaolinite composite for Cr (VI) removal Journal of Colloid and Interface Science 442 (2015) 30–38.

FUNGARO, D. A.; YAMURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoções de íons Zn^{2+}, Cd^{2+} e Pb^{2+} usando compósito magnético de zeólitas de cinzas de carvão. Química Nova, 33 (2010) 1275-1278.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal Chemical Society (1960) 3973-3993.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, GONÇALVES, J. P.; F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. Carbon 46 (2008) 1544-1555.

GREGG, S. J.; SING, K. S. Adsorption, Surface area and porosity, 2ª ed, London: Academic Press INC., 1982.

GUEYE, M.; RICHARDSON, Y.; KAFACK, F. T.; BLIN, J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 273–281.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Química Nova 29 (2006) 1226-1232.

HADI, P.; XU, M.; NING, C.; LIN, C. S. K.; MCKAY, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. Chemical Engineering Journal 260 (2015) 895–906.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa, 6a ed, Rio de Janeiro : LTC, 2005.

HASSEL, B. A.; KARRA, J. R.; SANTANA, J.; SAITA, S.; MURRAY, A.; Goberman, D.; CHAHINE, R.; COSSEMENT, D. Ammonia sorbent development for on-board H2 purification. Separation and Purification Technology 142 (2015) 215–226.

HIDAYU, A. R.; MOHAMAD, N. F.; MATALI, S.; SHARIFAH, A. S. A. K. Overview of Mercury Removal from Flue Gas using Activated Carbon. IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium. (2013) 69-72.

HLAVAY, J.; POLYÁK, K. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 71–77.

HORI, M.; SHOZUGAWA, K.; MATSUO, M. Reduction process of Cr (VI) by Fe (II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis. Journal of Hazardous Materials 285 (2015) 140-147.

HUALEI, Z.; YUNFA, C. Effect of acidic surface functional groups on Cr (VI) removal by activated carbon from aqueous solution. Rare metals, 29 (2010) 333-338.

HUANG, L.; ZHOU, S.; JIN, F.; HUANG, J.; BAO, N. Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 447 (2014) 59-66.

HUANG, Y.; LI, S.; LIN, H.; CHEN, J. Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one-step H_3PO_4 activation for Pb(II) removal. Applied Surface Science 317 (2014) 422-431.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. ADSORPTION: ion Exchange and catalysis – desing of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 223-231.

KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S. Potential utilization of jatropha curcas cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue

removal from aqueous solution Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42 (2011) 826‑836.

LAGORSSE, S.; CAMPO, M. C.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. Carbon 43 (2005) 2769-2779.

LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe_2O_3 supported on activated carbon fiber. Journal of Hazardous Materials 285 (2015) 167‑172.

LEE, M.; PARK, J. H.; CHUNG, J. W.; LEE, C.; KANG, S. Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn3O4-coated activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 470‑475.

LI, H.; LI, Y.; XIANG, L.; HUANG, Q.; QIU, J.; ZHANG, H.; SIVAIAh, M. V.; BARON, F.; BARRAULT, J.; PETIT, S.; VALANGE, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. Journal of Hazardous Materials 287 (2015) 32–41.

LIU, S. X.; CHEN, X.; CHEN, X. Y.; LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 315-319.

LIU, W.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; REN, L. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr (VI) removal: Mechanism study. Chemical Engineering Journal 189‑ 190 (2012) 295‑ 302.

MAGALHÃES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Ciências Exatas (ICEX). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

MAHMUDOV, R.; HUANG, C. P. Perchlorate removal by activated carbon adsorption. Separation and Purification Technology 70 (2010) 329–337.

MAKESWARI, M., SANTHI, T. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by using activated carbons prepared from Ricinus communis leaves: Binary and ternary systems. Arabian Journal of Chemistry (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.005.

MAROTO-VALER, M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T.; NASTAS, R. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. Carbon 42 (2004) 2655-2659.

MELO, W. C. 2008. Produção de bioetanol da torta de mamona (Ricinus communis L.) obtida do processo biodiesel. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

MENDHAM, J. ; DENNEY, R. C. ; BARNES, J.D. ; THOMAS, M. J. K. Vogel - Análise Química Qunatitativa, 6a ed, Rio de Janeiro : LTC, 2002.

MENDONÇA, F. G.; ARDISSON, J. D.; ROSMANINHO, M. G.; LAGO, R. M.; TRISTÃO, J. C. Mössbauer study of carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis Hyperfine Interact 202 (2011) 123-129.

MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo, v.2, 2ª ed, Porto Alegre: GENESIS, 2004.

MOHAMMADI, S. Z.; HAMIDIAN, H.; MOEINADINI, Z. High surface area-activated carbon from Glycyrrhiza glabra residue by ZnCl2 activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 4112‑4118.

MOHAN, D.; JUNIOR, C. U. P. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 762 - 811.

MORENO, R. M.; JUNIOR, E. C. A.; FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo, Campinas, 2005.

MOSSA HOSSEINI, S.; ATAIE-ASHTIANI, B.; KHOLGHI, M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. Desalination 276 (2011) 214 - 221.

MTHOMBENI, N. H.; ONYANGO, M. S.; AOYI, O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000 (2015) 1-10. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.037.

MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; KIRUPHA, S. D.; RAVIKUMAR, L.; SIVANESAN, S. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using chemically modified corncorb-activated carbon: equilibrium and kinetic studies. Environmental Progress & Sustainable Energy 32 (2013) 673-680.

NASSER, A. ; EL-HENDAWY, A. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. Carbon 41 (2003) 713-722.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel: novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação - Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www. anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci.htm>. Acesso em: 10 mar. de 2012.

NOMANBHAY, S. M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. Eletronic Journal of Biotechnology 8 (2005) 43-53.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus Sativus L. e utilização para clarificação de soluções. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Farmácia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; PETKOWICZ, D. I.; SMANIOTTO, A.; PERGHER, S. B. C. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. Water Resesrch 38 (2004) 3699 – 3704.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon 40 (2002) 2177- 2183.

PARK, H.; KODURUA, J. R., CHOO, K.; Lee, B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. Journal of Hazardous Materials 286 (2015) 315-324.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl3 como agente ativante. Química Nova 31 (2008) 1296-1300.

PEREIRA, M. C.; COELHO, F. S.; NASCENTES, C. C.; FABRIS, J. D.; ARAÚJO, M. H.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M. Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation. Chemosphere 81 (2010) 7-12.

QIU, B.; GU, H.; YAN, X.; GUO, J.; WANG, Y.; SUN, D.; WANG, Q.; KHAN, M.; ZHANG, X.; WEEKS, B. L.; YOUNG, D. P.; GUO, Z.; WEI, S. Cellulose derived magnetic mesoporous carbon nanocomposites with enhanced hexavalent chromium removal. Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 17454–17462.

RAHMAN, M. M.; ADIL, M.; YUSOF, A. M.; KAMARUZZAMAN, Y. B.; ANSARY, R. H. Removal of Heavy Metal Ions with Acid Activated Carbons Derived from Oil Palm and Coconut Shells. Materials 7 (2014) 3634-3650.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Química Nova 32 (2009) 1139-1143.

REINA, A. C.; SANTOS-JUANES, L.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; RUBIO, M. I. M. PUMA, G. L.; PÉREZ, J. A. S. Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). Applied Catalysis B: Environmental 166–167 (2015) 295–301.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em < http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 22 out. 2014.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_397.pdf>. Acesso em: 22 out. 2014.

RESTIVO, J.; SOARES, O. S. G. P.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA M. F. R. Metal assessment for the catalytic reduction of bromate in water under hydrogen. Chemical Engineering Journal 263 (2015) 119‑126.

RIBEIRO, R. F. L. 2012. Avaliação de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Ciências Exatas (ICEX), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA, M. S. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in colloid and interface Science, 77 (1998) 271-294.

RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN, P.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Modified surface chemistry of activated carbons: correlation with immersion enthalpy. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 114 (2013) 245-251.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. Berlin: Springer, 2008.

SABER-SAMANDARI, S.; SABER-SAMANDARI, S.; NEZAFATI, N.; YAHYA, K. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using

chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. Journal of Environmental Management 146 (2014) 481- 490.

SALAME, I. I.; BANDOSZ T. J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, Journal of Colloid Interface Science, 240 (2001), 252–258.

SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Adsorption of chromium ions in activated carbon. Chemical Engineering Journal 132 (2007) 355-362.

SELVI, K.; PATTABHI, S.; KADIRVELU, K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. Bioresource Technology 80 (2001) 87-89.

SHEN, C.; CHEN, H.; WU, S.; WEN, Y.; LI, L.; JIANG, Z.; LI, M.; LIU, W. Highly efficient detoxification of Cr (VI) by chitosan–Fe(III) complex: Process and mechanism studies. Journal of Hazardous Materials 244–245 (2013) 689–697.

SHIMADA, T.; SUGAI, T.; FANTINI, C.; SOUZA, M.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R.; GRUNEIS, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; OHNO,Y.; MIZUTANI, T.; SHINOHARA, H. Origin of 2450 cm-1 Raman bandsin HOPG, single-wall and Double-wall carbon nanotubes. Carbon 43 (2005) 1049-1054.

SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. ; NEINAM, T. A.. Princípios de Análise Instrumental, 5a ed, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, E. Fundamentos de termodinâmica e cinética química, v.1, 1ª ed, Minas Gerais: UFMG, 2005.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 2008. 329p.

STRELKO, V.; MALIK, D. J.; STREAT, M. Characterization of the surface of oxidised carbon adsorbents. Carbon 40 (2002) 95-104.

SUN, Y.; YUE, Q.; MAO, Y.; GAO, B.; GAO, Y.; HUANG, L. Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H3PO4 mixed with Fe/Al/Mn activation. Journal of Hazardous Materials 265 (2014) 191‑200.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 1990.

TANGJUANK, S.; INSUK, N.; UDEYE, V.; TONTRAKOON, J. Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells International Journal of Physical Sciences 4 (2009) 412-417.

TEIXEIRA, A. P. C.; TRISTÃO, J. C.; ARAUJO, M. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; AMORIM, C. C.; LAGO, R. M. Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. Journal Brazillian Chemical Society 23 (2012) 1579-1593.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. Environmental Science Technology 39 (2005) 6237 - 6245.

TOLEDO, T. V., BELLATO, C. R., PESSOA, K. D., FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. Química Nova. 33 (2013) 419-425.

TRISTÃO, J. C. Materiais nanoestruturados magnéticos a base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações. 2010. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Ciências Exatas (ICEX). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species.. Water Research 46 (2012) 5374 - 5380.

VALLEJOS, M. E. ; FELISSIA, F. E. ; KRUYENISKI, J. ; AREA, M. C. Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. Industrial Crops and Products 67 (2015) 1-6.

WARHURST, A. M.; FOWLER, G. D.; MCCONNNACHIE, G. L; POLLARD, J. T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from Moringa oleifera. Carbon 35 (1997) 1039 - 1045.

WU, X.; JI, W. Biomass-derived multifunctional magnetite carbon aerogel nanocomposites for recyclable sequestration of ionizable aromatic organic pollutants. Chemical Engineering Journal 245 (2014) 210-216.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 414‑422.

ZHANG L.; SUN, Q.; LIU, D.; LU, A. Magnetic hollow carbon nanospheres for removal of chromium ions. Journal of Materials Chemistry A. 1 (2013) 9477-9483.

ZHANG, G.; QU, J.; LIU, H.; COOPER, A. T.; WU, R. CuFe2O4/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. Chemosphere 68 (2007)1058-1066.

ZHENG, L. ; WANG, C. ; SHU, Y. ; YAN, X. ; LI, L. Utilization of diatomite/chitosan–Fe (III) composite for the removal of anionic azo dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 468 (2015) 129-139.

ZIMMERMANN, A. C.; MECABÔ, A.; FAGUNDES, T.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 192-196.

Anexos

ANEXO A – Parâmetros hiperfinos da análise Mössbauer para os compósitos.

Compósitos de mamona pirolisados a 400, 600 e 800 °C.

Amostra	Fase	δ ± 0,05 (mm/s)	Δ ± 0,05 (mm/s)	B_{HF} ± 0,7 (T)	RA ± 1 (%)
	α-Fe	0,00	0,00	33,0	7
M19Fe400	Fe(III)	0,33	0,83	-	93
	α-Fe	0,00	0,00	33,0	15
M19Fe600	Fe(III)	0,33	0,90	-	85
	α-Fe	0,.00	0,00	33,0	5
	Fe(III)	0,47	0,66	-	39
M19Fe800	Fe_3C	0,16	0,06	20,6	33
	γFe(C)	-0,12	-	-	23
M35Fe400	Fe (III)	0,35	0,78	-	100
	α-Fe	0,00	0,00	33,0	21
M35Fe600	Fe(III)	0,35	0,89	-	63
	Fe_3C	0,16	0,20	20,0	8
	Fe_3O_4	0,27	0,02	48,1	4
	Fe_3O_4	0,66	0,01	46,0	4
	α-Fe	0,00	0,00	33,0	5
M35Fe800	Fe(III)	0,43	0,66	-	29
	Fe_3C	0,16	0,04	20,8	48
	γFe(C)	-0,12	-	-	18
	Fe(III)	0,35	0,89	-	83
M45Fe400		0,27	0,02	48,0	7
		0,66	0,01	45,0	10
	α-Fe	0.00	0,00	33,0	3
M45Fe600	Fe(III)	0,35	0,89	-	65
	Fe_3C	0,16	0,20	22,1	19
	Fe_3O_4	0,26	0,01	48,5	6
	γFe(C)	0,66	0,01	45,4	7

Amostra	Fase	δ ± 0,05 (mm/s)	Δ ± 0,05 (mm/s)	B_{HF} ± 0,7 (T)	RA ± 1 (%)
M45Fe800	α-Fe	0,00	0,00	33,0	20
	Fe(III)	0,43	0,66	-	29
	Fe_3C	0,17	0,04	20,9	40
	γFe(C)	-0,09	-	-	11

δ deslocamento isomérico relativo ao α-Fe; **Δ** desdobramento quadrupolar; B_{HF} campo magnético hiperfino; **RA** área subspectral relativa.

Compósitos de pinhão manso pirolisados a 800 °C.

	Parâmetros			
P19Fe800	**$\delta \pm$ 0,05 (mm/s)**	**$2\varepsilon/\Delta Q \pm$ 0,05 (mm/s)**	**$B_{HF} \pm$ 0,5 (T)**	**Área $\pm$ 1 (%)**
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,57	-0,03	45,6	8
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,26	0,06	48,5	10
α-Fe	0,00	0,00	33,0	51
γ-Fe(C) (solução sólida)	0,37	0,92		10
γ-F	-0,3	-	-	21
P35Fe800				
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,66	-0,03	46,1	4
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,26	0,00	49,5	8
α-Fe	0,00	0,00	33,0	4
Fe_xC_y ,(x=3,5,7 e y = 1,2,3)	0,27 0,15	0,07 0,07	27,2 20,2	22 32
γ-Fe(C) (solução sólida)	0,37	0,68		30
P45Fe800				
α-Fe	0,00	0,00	33,0	88
γ-F	-0,30	-	-	12

δ deslocamento isomérico relativo ao α-Fe; **Δ** desdobramento quadrupolar; **B_{HF}** campo magnético hiperfino; **RA** área subspectral relativa.

Compósitos de tremoço pirolisados a 800 °C.

	Parâmetros			
T19Fe800	**$\delta \pm 0,05$ (mm/s)**	**$2\varepsilon/\Delta Q \pm 0,05$ (mm/s)**	**$B_{HF} \pm 0,5$ (T)**	**Área $\pm$ 1 (%)**
Fe_3C	0,16	0,00	20,0	80
γ-Fe(C) ? (solução sólida)	0,30	0,92		14
γ-Fe	-0,30	-	-	6
T35Fe800				
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,60	-0,02	45,8	6
Fe_2O_4 (sítio tetraédrico)	0,29	0,00	49,5	17
α-Fe	0,00	0,0	33,0	15
Fe_3C	0,16	0,07	20,9	33
γ-Fe(C) ? (solução sólida)	0,38	0,62		25
γ-Fe	-0,13	-	-	4
T45Fe800				
α-Fe	0,00	0,00	33,0	36
γ-F	0,15	0,02	20,7	36
Fe_3C	-0,30	-	-	18

δ deslocamento isomérico relativo ao α-Fe; **Δ** desdobramento quadrupolar; B_{HF} campo magnético hiperfino; **RA** área subspectral relativa.