

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Regiane Débora Fernandes Rios

**Produção de materiais baseados em carvão ativado granular obtidos
de resíduos do endocarpo da macaúba e da mineração de ferro para
remediação ambiental**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Flávia Cristina Camilo Moura

Belo Horizonte
2019

UFMG/ICEx/DQ.1356

T.619

Regiane Débora Fernandes Rios

Produção de materiais baseados em carvão ativado granular obtidos de resíduos do endocarpo da macaúba e da mineração de ferro para remediação ambiental

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Flávia Cristina Camilo Moura

Belo Horizonte
2019

Ficha Catalográfica

R586p Rios, Regiane Débora Fernandes
2019 Produção de materiais baseados em carvão ativado
T granular obtidos de resíduos do endocarpo da macaúba e
da mineração de ferro para remediação ambiental
[manuscrito] / Regiane Débora Fernandes Rios. 2019.
[xvi], 140 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Química ambiental
- Teses 3. Biomassa vegetal - Reaproveitamento - Teses
4. Resíduos - Reaproveitamento - Teses 5. Carbono
ativado - Teses 6. Fosfatos - Teses 7. Elementos
traços - Teses 8. Adsorção - Teses 9. Fotocatálise -
Teses 10. Mossbauer, Espectroscopia de - Teses I.
Moura, Flávia Cristina Camilo, Orientadora II. Título.

CDU 043



"Produção de Materiais Baseados em Carvão Ativado Granular Obtidos de Resíduos do Endocarpo da Macaúba e da Mineração de Ferro para Remediação Ambiental"

Regiane Débora Fernandes Rios

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Profa. Maria de Fátima Fontes Lelis
UFES

Profa. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
FEQ/UNICAMP

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 26 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tornar possível a realização de mais uma conquista e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

Aos meus pais, Regina e Hélio Geraldo, pelo incentivo e toda ajuda para que eu pudesse realizar esse sonho. A minha irmã Jennefer, a Heloísa e a todos os meus familiares, agradeço por todo o apoio e por entenderem minha ausência.

Ao Valdemar por me ajudar ao longo de todo o trabalho com idéias e manutenções, tornando situações difíceis mais fáceis de resolver.

Ao Balena pelo apoio, compreensão e paciência. Sua ajuda foi muito importante para a realização deste trabalho.

À professora Flávia Moura, agradeço pela confiança, pela oportunidade de trabalharmos juntas, a orientação, ensinamentos e pela paciência. Agradeço também pelo companheirismo dentro e fora do laboratório, por estar sempre presente e me ajudar sempre que precisei. Nada disso seria possível sem você.

Aos professores Ana Paula, Maria Helena e Rochel por todo aprendizado, oportunidades, por todo suporte e carinho ao longos desses 4 anos.

Aos presentes que a Química me deu: Tayline, Ingrid, Fernandinha, Paula, Tuane e Tamyris. Meus bombons que estiveram comigo nos melhores momentos e os não tão bons. Obrigada por serem meu apoio e estarem sempre presentes. O carinho e apoio de vocês foi essencial para a conclusão desse trabalho.

Aos alunos do laboratório 149: Júlio, Amandinha, Patrícia, Natália, Iza, Marcelo Rosmaninho, Rafaela, Bruno e Julia. Obrigada pela ajuda e por todos os bons momentos que vocês me proporcionaram.

Ao Hudson, Jade, Bituca, Fabiano, Hamilton, Wallace e Nathália Amaral por serem sempre meus companheiros de cafés e cervejas, agradeço pela amizade e por me acolher.

Aos colegas do GruTAm e todos aqueles que passaram pelo grupo ao longo dos últimos anos. Obrigada por todos os ensinamentos, pelos cafés, pelos momentos de descontração. Cada um de vocês contribuiu de alguma forma para eu me tornasse uma pessoa e uma pesquisadora melhor.

Aos funcionários do departamento de química, aos professores, técnicos, em especial à Mirra Angelina, serviços gerais, da limpeza, e secretárias. Vocês foram essenciais para a realização desse trabalho.

Agradeço aos colaboradores deste trabalho Prof. José Domingos Ardisson, Prof. Ildfonso Binatti e Prof. Breno Galvão. Obrigada pelas análises realizadas e por toda ajuda. A colaboração de vocês foram muito preciosas para o desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço em especial ao sr. Luiz, pela atenção e carinho.

Aos membros da banca por aceitar o convite e por todas as contribuições.

Ao CNPq pela concessão da bolsa durante o desenvolvimento deste trabalho e aos demais órgãos de fomento, FAPEMIG, CAPES e INCT-Midas.

Aos meus amigos, em especial a Carolina Sales, Mariana Macena e Laura Elisa, que mesmo na distância se fizeram presentes e me deram forças e incentivo para continuar.

As minhas amigas de graduação Amanda, Marina Ávila, Keila e Luiza pela amizade e companheirismo.

À Republica Melindrosa, minha eterna casa, e a todas as Mel's, por sempre me apoiarem.

A muitas outras pessoas que se envolveram direta e indiretamente para a elaboração deste trabalho, muito obrigada.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1- (a) Palmeira da Macaúba, (b) fruto da Macaúba e (c) óleos extraídos da amêndoa (esquerda) e da polpa (direita)..... | 4 |
| Figura 1.2- Fruto da macaúba em corte transversal, com definição das partes constituintes..... | 5 |
| Figura 1.3- Estrutura química dos contaminantes emergentes estudados: (a) BFA, (b) EE, e (c) AMX..... | 12 |
| Figura 1.4- Esquema ilustrativo de um material adsorvente e seus diferentes tipos de poros. | 16 |
| Figura 2.1- Esquema do sistema para reação de funcionalização através do método CVD..... | 23 |
| Figura 2.2- Esquema representativo da síntese dos compósitos a base de carbono e resíduo da mineração de ferro. | 29 |
| Figura 2.3- Esquema representativo do processo combinado adsorção/fotocatálise na reação de remoção da amoxicilina descrita neste trabalho..... | 30 |
| Figura 3.1- (a) Isoterma de adsorção/ dessorção de nitrogênio do CAG, (b) Distribuição do tamanho de poros do carvão ativado granular. | 35 |
| Figura 3.2- Curva de potencial zeta do CAG em função do pH, em suspensão aquosa. | 36 |
| Figura 3.3- Espectro Raman do CAG ($\lambda=532$ nm)..... | 37 |
| Figura 3.4- Imagens de MEV do carvão ativado em diferentes ampliações e imagem ótica do CAG..... | 37 |
| Figura 3.5- Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) do CAG produzido a partir do endocarpo da Macaúba. | 38 |
| Figura 3.6- Curva TG do CAG em atmosfera de ar sintético..... | 39 |
| Figura 3.7- Isotermas de adsorção dos contaminantes emergentes. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA, EE e AMX (10 até 1000 mg L ⁻¹), 250 rpm, pH 5,5, temperatura: 25 °C, Tempo de contato 24 horas. As curvas são o resultado de uma regressão ao modelo de Langmuir..... | 40 |
| Figura 3.8- Tamanhos moleculares dos contaminantes EE (a), BFA (b) e AMX (c). | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.9- Cinética de adsorção de BFA, EE e AMX. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L ⁻¹), EE (100 mg L ⁻¹) e AMX (500 mg L ⁻¹), 250 rpm, pH 5,5, temperatura: 25 °C, tempo de contato 24 horas. | 42 |
| Figura 3.10- Adsorção de (a) BFA, (b) EE e (c) AMX em CAG em diferentes pHs. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L ⁻¹), EE (100 mg L ⁻¹) e AMX (500 mg L ⁻¹), 250 rpm, tempo de contato 24 horas, temperatura: 25 °C, pH 3,0, 5,5 e 9,0. | 44 |
| Figura 3.11- Estruturas do (a) bisfenol A e (b) etinilestradiol, em diferentes valores de pH. | 45 |
| Figura 3.12- Estruturas da amoxicilina em diferentes valores de pH. | 46 |
| Figura 3.13- Adsorção de (a) BFA, (b) EE e (c) AMX em CAG a diferentes temperaturas. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L ⁻¹), EE (100 mg L ⁻¹) e AMX (500 mg L ⁻¹), 250 rpm, pH 5,5, tempo de contato 24 horas, temperatura: 25 °C, 50 °C e 80 °C. | 47 |
| Figura 3.14- Espectros de massa ESI da amoxicilina (a) 25 °C (b) 50 °C e (c) 80 °C após 24 horas. | 48 |
| Figura 3.15- Reutilização do CAG na adsorção de BFA, EE e AMX em 5 ciclos de uso. Condições: 100 mg do CAG, 10 mL soluções individuais de BFA (100 mg L ⁻¹), EE (100 mg L ⁻¹) e AMX (500mg L ⁻¹), agitação: 250 rpm, pH 5,5, temperatura: 25 °C, tempo de contato 24 horas. | 49 |
| Figura 4.1- (a) Curvas TG e (b) DTG dos carvões ativados granulares modificados obtidas em atmosfera de ar sintético. | 53 |
| Figura 4.2- Espectro Raman dos carvões ativados granulares modificados ($\lambda=532$ nm) com razões de área para estimar o grau de desordem calculadas. | 55 |
| Figura 4.3- Efeito do pH sobre o potencial zeta dos materiais funcionalizados em suspensão aquosa. | 56 |
| Figura 4.4- Espectros de XPS das amostras de carvão ativado granular funcionalizadas. | 57 |
| Figura 4.5- Espectro XPS de N1s para os materiais funcionalizados. | 58 |
| Figura 4.6- Grupos funcionais nitrogenados presentes nos materiais funcionalizados: (a) Piridina, (b) Amina (c) Pirrólico (d) Piridínico N-oxidados e (e) nitro. | 59 |
| Figura 4.7- Isotermas de adsorção de metais (a) Zn ²⁺ (b) Cd ²⁺ e (c) Pb ²⁺ em carvões ativados granulares modificados. Condições: 15 mg material, 10 mL de soluções | |

| | |
|--|----|
| individuais de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ (Concentração inicial 2-500 mg L ⁻¹), pH 5,5, 250°C por 24 horas em temperatura ambiente. | 61 |
| Figura 4.8- Capacidades de adsorção dos metais Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ normalizadas pela área superficial dos materiais modificados..... | 64 |
| Figura 4.9- Curvas cinéticas de adsorção para (a) Zn ²⁺ (250 mg L ⁻¹) (b) Cd ²⁺ (250 mg L ⁻¹) e (c) Pb ²⁺ (500 mg L ⁻¹) em temperatura ambiente e pH 5,5. | 65 |
| Figura 4.10- Diagrama esquemático de possíveis interações dos grupos funcionais nitrogenados da superfície do carvão ativado funcionalizado e os íons metálicos. | 68 |
| Figura 4.11- Estudo da reutilização dos carvões ativados funcionalizados CAG-R60 (azul), CAG-R180 (vermelho), CAG-N (rosa), CAG-CVD/ACN (verde) e CAG-R180/N (azul escuro) na remoção dos elementos traços (a) Zn ²⁺ (b) Cd ²⁺ e (c) Pb ²⁺ por adsorção em temperatura ambiente e pH 5,5. | 69 |
| Figura 5.1- Espectros Mössbauer de ⁵⁷ Fe obtidos a 298K para os compósitos sintetizados a partir de carvão ativado e resíduo de mineração em diferentes temperaturas. | 73 |
| Figura 5.2- Padrões de difração de raios X obtidos para o resíduo de minério puro (RP) e os compósitos C/R sintetizados..... | 76 |
| Figura 5.3- Perfis de TPR obtidos para o resíduo de minério puro (RP) e os compósitos C/R sintetizados..... | 77 |
| Figura 5.4- Curvas TG obtidas em atmosfera de ar, dos compósitos sintetizados, resíduo e carvão ativo (CAG) puros. | 78 |
| Figura 5.5- Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ obtidos para os materiais: CAG (a), RP (b) compósitos C/R300, C/R500, C/R800 (c) e distribuição de poros dos materiais (d). | 79 |
| Figura 5.6- Efeito do pH no potencial zeta dos compósitos C/Fe em solução aquosa. | 80 |
| Figura 5.7- Remoção de amoxicilina usando compósitos C/Fe. Condições: 10 mL; C ₀ = 250 mg L ⁻¹ ; temperatura ambiente; dosagem de catalisador: 3,0 g L ⁻¹ ; pH 5,5; Tempo de adsorção: 24 h e Tempo de fotocatalise: 5 horas. | 81 |
| Figura 5.8- Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida com detector UV/VIS das soluções de amoxicilina concentração inicial 250 mg L ⁻¹ após 24 horas de adsorção. | 82 |
| Figura 5.9- Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida com detector UV/VIS das soluções de amoxicilina após 24 horas de adsorção e 5 horas de fotocatalise..... | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.10- (a) Cinética da degradação da amoxicilina pelos materiais estudados, 30 mg de material, 10 mL de AMX concentração inicial 250 mg L ⁻¹ , 5 horas de fotocatalise, (b) constante de velocidade obtida para degradação da AMX utilizando os diferentes materiais. | 85 |
| Figura 5.11- Avaliação da capacidade catalítica dos compósitos em três ciclos reacionais para processo combinado adsorção/fotocatalise para remoção da amoxicilina. | 86 |
| Figura 5.12- Monitoramento total das razões m/z após 5 horas de fotocatalise por ESI(+)- MS da solução de (a) amoxicilina e após fotocatalise para (b) C/R300, (c) C/R500 e (d) C/R800. | 87 |
| Figura 5.13- ESI(+)-MS da solução de (a) amoxicilina e após fotocatalise para (b)C/R300, (c)C/R500 e (d)C/R800. | 88 |
| Figura 5.14- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 1. | 89 |
| Figura 5.15- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 2. | 89 |
| Figura 5.16- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 3. | 90 |
| Figura 5.17- (a) Isotermas de adsorção de fosfato em solução aquosa utilizando os compósitos C/Fe. Condições: 10 mg adsorvente, 10 mL solução concentração inicial entre 2 e 100 mg L ⁻¹ , 24 horas de adsorção em temperatura ambiente e pH 5,5; (b) Capacidade de adsorção de fosfato em solução aquosa (mg fosfato g ⁻¹) utilizando CAG, resíduo de mineração e os compósitos C/Fe obtidos em 300, 500 e 800 °C. | 91 |
| Figura 5.18- Cinética de adsorção de fosfato para os compósitos C/Fe. Condições: 10 mg adsorvente, 10 mL solução C ₀ =30 mg L ⁻¹ , em temperatura ambiente em pH 5,5.... | 94 |
| Figura 5.19- Adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe em diferentes pHs. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução C ₀ =30 mg L ⁻¹ , em temperatura ambiente. | 96 |
| Figura 5.20- Adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe em diferentes temperaturas. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução C ₀ =30 mg L ⁻¹ , em pH 5,5. | 97 |
| Figura 5.21- Avaliação da capacidade de reutilização dos compósitos em três ciclos para processo de adsorção de fosfato. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução C ₀ =5 mg L ⁻¹ , em temperatura ambiente e pH 5,5. | 99 |

Figura 5.22- Esquema ilustrativo de possíveis mecanismos de adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe..... 101

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1- Propriedades dos metais utilizados como adsorvatos neste estudo. | 15 |
| Tabela 3.1- Parâmetros texturais do carvão ativado granular (CAG)..... | 35 |
| Tabela 3.2- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação..... | 40 |
| Tabela 3.3- Propriedades cinéticas para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de contaminantes emergentes..... | 43 |
| Tabela 4.1- Resumo das amostras de CAG funcionalizados. | 51 |
| Tabela 4.2- Composição elementar e área superficial BET das amostras de carvão ativado granular modificadas. | 52 |
| Tabela 4.3- Valores de energia de ligação para C, O e N obtidas pelo XPS para os materiais modificados..... | 60 |
| Tabela 4.4- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação dos materiais funcionalizados na adsorção de elementos traços..... | 63 |
| Tabela 4.5- Parâmetros do modelo cinético de remoção de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por diferentes materiais modificados. | 67 |
| Tabela 5.1- Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os compósitos sintetizados a partir de carvão ativado e resíduo de mineração em diferentes temperaturas..... | 75 |
| Tabela 5.2- Lixiviação de ferro dos compósitos após processo combinado adsorção/fotocatálise ($mg L^{-1}$)..... | 84 |
| Tabela 5.3- Análise comparativa da capacidade de adsorção de fosfato do presente estudo com estudos anteriores. | 93 |
| Tabela 5.4- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação dos compósitos C/Fe na adsorção de fosfato. | 93 |
| Tabela 5.5- Parâmetros cinéticos para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de fosfato. | 95 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | II |
| LISTA DE FIGURAS | IV |
| LISTA DE TABELAS | IX |
| SUMÁRIO | X |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XV |
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 2 |
| 1.2 OBJETIVOS | 3 |
| 1.2.1 <i>Objetivo Geral</i> | 3 |
| 1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> | 3 |
| 1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 1.3.1 <i>Macaúba</i> | 4 |
| 1.3.2 <i>Resíduo de Mineração</i> | 6 |
| 1.3.3 <i>Carvão Ativado</i> | 9 |
| 1.3.4 <i>Contaminantes Ambientais</i> | 11 |
| • <i>Contaminantes Emergentes</i> | 11 |
| • <i>Elementos Traços</i> | 13 |
| • <i>Fosfato</i> | 15 |
| 1.3.5 <i>Processos de remoção de contaminantes ambientais</i> | 16 |
| • <i>Adsorção</i> | 16 |
| • <i>Processos Oxidativos Avançados</i> | 18 |
| • <i>Processo combinado de adsorção e processo oxidativo avançado (POA)</i> | 19 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL | 22 |
| 2.1 SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR A PARTIR DO ENDOCARPO DA MACAÚBA | 22 |
| 2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO..... | 22 |
| 2.2.1 <i>Refluxo utilizando HNO₃ concentrado a 150 °C</i> | 22 |
| 2.2.2 <i>Funcionalização utilizando acetonitrila, pelo método CVD (chemical vapor deposition)</i> | 23 |
| 2.2.3 <i>Funcionalização utilizando gás amônia (NH₃)</i> | 23 |
| 2.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS | 24 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.3.1 | <i>Área Superficial Específica e Porosidade</i> | 24 |
| 2.3.2 | <i>Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> | 24 |
| 2.3.3 | <i>Espectroscopia Raman</i> | 24 |
| 2.3.4 | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS)</i> | 24 |
| 2.3.5 | <i>Análise Térmica (TG)</i> | 25 |
| 2.3.6 | <i>Análise Elementar (CHN)</i> | 25 |
| 2.3.7 | <i>Espectroscopia de raios X (XPS)</i> | 25 |
| 2.3.8 | <i>Redução à Temperatura Programada (TPR)</i> | 25 |
| 2.3.9 | <i>Espectroscopia Mössbauer</i> | 25 |
| 2.3.10 | <i>Difração de Raios X (DRX)</i> | 26 |
| 2.3.11 | <i>Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)</i> | 26 |
| 2.4 | APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE MACAÚBA (CAG) NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES | 26 |
| 2.4.1 | <i>Adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG</i> | 26 |
| 2.4.2 | <i>Isoterma de adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG...</i> | 26 |
| 2.4.3 | <i>Estudo cinético da adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG</i> | 26 |
| 2.4.4 | <i>Influência do pH e da temperatura na adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG</i> | 27 |
| 2.4.5 | <i>Estudo da capacidade de regeneração e reuso do material na adsorção de contaminantes emergentes</i> | 27 |
| 2.5 | APLICAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS EM PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS | 28 |
| 2.5.1 | <i>Isoterma de adsorção dos elementos traços</i> | 28 |
| 2.5.2 | <i>Cinética de adsorção dos elementos traços</i> | 28 |
| 2.5.3 | <i>Reuso dos materiais na adsorção dos elementos traços</i> | 28 |
| 2.6 | SÍNTESE DE COMPÓSITOS BASEADOS EM CARVÃO ATIVADO E RESÍDUO DA MINERAÇÃO DE FERRO | 29 |
| 2.7 | APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS EM PROCESSO COMBINADO ADSORÇÃO/FOTOCATÁLISE PARA REMOÇÃO DE AMOXICILINA | 29 |
| 2.7.1 | <i>Determinação da amoxicilina e dos produtos de degradação gerados</i> . | 30 |
| 2.8 | APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS C/FE NA ADSORÇÃO DE FOSFATO EM SOLUÇÃO AQUOSA | 30 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 2.8.1 | <i>Testes preliminares de adsorção de fosfato em solução aquosa.....</i> | 31 |
| 2.8.2 | <i>Isoterma de adsorção de fosfato utilizando compósitos C/Fe.....</i> | 31 |
| 2.8.3 | <i>Estudo cinético da adsorção de fosfato utilizando compósitos C/Fe.....</i> | 31 |
| 2.8.4 | <i>Influência do pH e da temperatura na adsorção de fosfato.....</i> | 32 |
| 2.8.5 | <i>Estudo da capacidade de reutilização dos materiais na adsorção de fosfato</i> | 32 |
| 3. | CARVÃO ATIVADO GRANULAR OBTIDO DA BIOMASSA RESIDUAL DA MACAÚBA NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES | 34 |
| 3.1 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 3.1.1 | <i>Caracterização do carvão ativado granular de macaúba.....</i> | 34 |
| 3.1.2 | <i>Aplicação do carvão ativado granular de macaúba (CAG) na adsorção de contaminantes emergentes.....</i> | 39 |
| 3.2 | CONCLUSÕES PARCIAIS..... | 49 |
| 4. | MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR SINTETIZADO UTILIZANDO ENDOCARPO DA MACAÚBA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS..... | 51 |
| 4.1 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 51 |
| 4.1.1 | <i>Caracterização dos materiais funcionalizados</i> | 51 |
| 4.1.2 | <i>Aplicação dos materiais modificados na adsorção de elementos traços em solução aquosa</i> | 60 |
| 4.2 | CONCLUSÕES PARCIAIS..... | 70 |
| 5. | COMPÓSITOS C/Fe BASEADOS EM CARVÃO ATIVADO DE MACAÚBA E RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA..... | 72 |
| 5.1 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 73 |
| 5.1.1 | <i>Caracterização dos compósitos baseados em carvão ativado e resíduo de minério de ferro.....</i> | 73 |
| 5.1.2 | <i>Aplicação dos compósitos C/Fe produzidos na remoção do fármaco amoxicilina em solução aquosa.....</i> | 80 |
| 5.1.3 | <i>Aplicação dos compósitos C/Fe na adsorção de fosfato em solução aquosa</i> | 91 |
| 5.2 | CONCLUSÕES PARCIAIS..... | 101 |
| 6. | CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS | 104 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 107 |

RESUMO

A geração de resíduos industriais e a contaminação de recursos hídricos caracterizam problemas ambientais que são extensivamente estudados na atualidade. Neste trabalho, foram utilizados dois resíduos gerados em larga escala em diferentes processos industriais (i) o endocarpo da macaúba, biomassa residual obtida do processo de extração do óleo do fruto, altamente explorado na produção de biocombustível e (ii) resíduo de mineração, obtido do beneficiamento do minério de ferro, gerado em grande quantidade e atualmente armazenado em barragens, disposição esta perigosa, que tem resultado em vários desastres ambientais nos últimos anos. O endocarpo da palmeira da macaúba foi utilizado na síntese do carvão ativado granular (CAG) e posteriormente, foi utilizado como base na síntese de materiais com superfícies modificadas, como também para síntese de compósitos de ferro com carbono, C/Fe, utilizando como fonte de ferro resíduo de mineração de ferro, com o objetivo de agregar valor e dar uma aplicação tecnológica a estes materiais. Os materiais preparados foram utilizados na remoção de diferentes contaminantes de meios aquosos: contaminantes orgânicos, tais como os contaminantes emergentes, elementos traços e fosfato. O CAG desenvolvido utilizando o endocarpo da macaúba foi caracterizado por diferentes técnicas e apresentou elevada área superficial, microporos largos e mesoporos estreitos. Sua capacidade máxima de adsorção em relação aos três principais contaminantes emergentes estudados (bisfenol A, etinilestradiol e amoxicilina) foi muito superior à obtida com os adsorventes de referência (0,148 0,104 e 0,072 mmol g⁻¹, respectivamente). Além disso, o estudo da influência da temperatura e do pH na adsorção permitiu uma descrição do mecanismo de adsorção e mostrou resultados promissores. A adsorção dos elementos traços zinco, cádmio e chumbo foi realizada utilizando CAG após modificação da superfície dos materiais utilizando diferentes métodos para modificação superficial. Os adsorventes foram obtidos na forma granular, o que facilita todas as etapas do uso, recuperação e reutilização do material, diferentemente do carvão ativado em pó, normalmente utilizado. Os materiais foram caracterizados utilizando diferentes técnicas que permitiram confirmar a funcionalização da superfície do carbono. Os materiais apresentaram alta capacidade de adsorção dos metais quando comparados a outros trabalhos da literatura e alta capacidade de reutilização após quatro ciclos. Por fim, diferentes compósitos à base de C/Fe foram obtidos por trituração manual seguida de tratamento térmico a 300, 500 e 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os efeitos do tratamento térmico foram analisados por

espectroscopia de Mössbauer e difração de raios X e mostraram que o aumento da temperatura do tratamento promoveu a formação de diferentes fases de ferro reduzidas. Esses compósitos foram utilizados em um processo combinado de adsorção/oxidação por fotocatalise que foi capaz de remover até 93% de amoxicilina da fase aquosa. Essa remoção foi alcançada por um efeito sinérgico do carvão ativado e das fases reduzidas de ferro. A formação de possíveis intermediários de reação foi monitorada por espectrometria de massa com ionização eletrospray (ESI-MS) e foi proposto um mecanismo de degradação da amoxicilina. Posteriormente, os compósitos foram conduzidos para avaliar o impacto de vários parâmetros nos processos de adsorção de fosfato, incluindo tempo de reação, temperatura e pH, e apresentaram capacidade máxima de adsorção de 40,3 mg g⁻¹. A capacidade de adsorção obtida para todos os materiais foi superior às encontradas na literatura.

Palavras-chave: Carvão ativado granular, macaúba, resíduo de mineração, funcionalização, compósitos, adsorção, fotocatalise, contaminantes ambientais, elementos traços.

ABSTRACT

Production of granular activated carbon based materials obtained from macauba endocarp waste and iron mining for environmental remediation

The generation of industrial waste and the contamination of water resources by different contaminants (e.g. organic compounds, heavy metals and phosphate) characterize environmental problems that are extensively studied. In this work, it was used two kind of waste obtained in large scale from different industrial processes: (i) macauba endocarp, a residual biomass obtained from the fruit oil extraction process, highly exploited in biofuel production, and (ii) waste from iron mining, generated in large quantities and currently stored in dams, a dangerous arrangement that has resulting in several environmental disasters in recent years. The endocarp of the macauba palm was used in the synthesis of granular activated carbon with mesopores (CAG) and later, this granular activated carbon was used as a base in the synthesis of materials with modified surfaces, as well as for synthesis of iron/carbon (C/Fe) composites, using the iron mining tailings as iron source with the purpose of adding value and giving a technological application to these materials. The prepared materials were used in the removal of different contaminants from aqueous media: organic contaminants, such as emerging contaminants, heavy metals and phosphate. CAG developed using macauba endocarp was characterized by different techniques and presented high surface area, large micropores and narrow mesoporous. Its maximum adsorption capacity in relation to the three main studied emerging contaminants (bisphenol A, ethinylestradiol and amoxicillin) is much higher than that obtained with the reference adsorbents (0.148 0.104 and 0.072 mmol g⁻¹, respectively). Furthermore, the influence of temperature and pH in the adsorption process allowed a description of the adsorption mechanism. Adsorption of trace elements Zn, Cd and Pb was performed using CAG after surface modification using different methods for surface modification of the material. The adsorbents were obtained in granular form, which facilitates all stages of use, recovery and reuse of the material, unlike the powdered activated carbon normally used. The materials were characterized using different techniques that confirmed the functionalization of the carbon surface. The materials presented high metal adsorption capacity when compared to other works in the literature and high reusability after four cycles. Finally, different C/Fe based composites were obtained by manual grinding followed by thermal treatment at 300, 500 and 800 °C under nitrogen atmosphere. The effects of the thermal treatment were analyzed by

Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction and showed that the increase of the treatment temperature promoted the formation of different reduced iron phases. These composites were used in a combined adsorption/oxidation by photocatalysis process that was able to remove up to 93% of amoxicillin from the aqueous phase. This removal was achieved by a synergistic effect of activated charcoal and reduced iron phases. The formation of possible reaction intermediates was monitored by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and an amoxicillin degradation mechanism was proposed. Subsequently, the composites were conducted to evaluate the impact of various parameters on phosphate adsorption processes, including reaction time, temperature and pH, and showed a maximum adsorption capacity of 40.3 mg g⁻¹. The adsorption capacity obtained for all materials was higher than those found in the literature.

Keywords: Granular activated carbon, macauba, mining tailings, functionalization, composites, adsorption, photocatalysis, environmental contaminants, trace elements.

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Estudos têm avaliado a produção de diferentes materiais com objetivo de desenvolver metodologias mais econômicas, eficientes e ambientalmente corretas para a solução de problemas ambientais. Junto a isto, há uma busca por materiais que possam ser utilizados, de maneira eficaz, em diversas finalidades sendo necessário apenas, modificações em sua estrutura.

Outra preocupação é o aproveitamento de resíduos gerados em processos industriais. O aumento das atividades industriais tem como consequência o aumento da geração de resíduos que, na grande maioria, caracterizam por serem materiais sem valor econômico, que necessitam de destino ou armazenamento, gerando um custo a empresa, e, em alguns casos, podem ser tóxicos e nocivos ao meio ambiente e/ou a saúde humana.

Além dos resíduos de processos industriais, outro problema crescente na atualidade é a grande quantidade de contaminantes ambientais que estão presentes em águas residuais. Dentre eles os contaminantes orgânicos, fosfatos e elementos traços, que não conseguem ser totalmente removidos do meio ambiente pelos métodos convencionais usados atualmente.

Diante disso, este trabalho tem foco a valorização de dois resíduos caracterizados por terem baixo custo, fácil obtenção e necessidade de grandes áreas para descarte destes materiais; o endocarpo do fruto da macaúba e o resíduo do beneficiamento de minério de ferro.

Visando agregar valor a estes resíduos, carvões ativados granulares foram sintetizados, modificados e/ou utilizados como suporte para produção de compósitos C/Fe, em que foi utilizado o resíduo de mineração como fonte de ferro. Posteriormente, os materiais foram aplicados em processos de adsorção e reações de fotocatalise para remoção e degradação de contaminantes ambientais em soluções aquosas.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho tem como objetivo geral estudar novas rotas para o reaproveitamento e valorização de resíduos dos processos de produção de biocombustíveis e do beneficiamento de minério de ferro: biomassa residual da macaúba e resíduo de mineração.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Síntese de carvão ativado granular utilizando como matéria prima o endocarpo da macaúba, a biomassa residual do fruto, por metodologia de ativação química;
- Caracterização do material obtido utilizando diferentes técnicas;
- Estudo da aplicação dos materiais obtidos na remoção dos contaminantes emergentes bisfenol A, etinilestradiol e amoxicilina por processo de adsorção;
- Modificação da superfície do carvão ativado granular sintetizado e estudo de forma detalhada de funcionalização, através de diferentes metodologias, com intuito de modificar os grupos funcionais presentes no material;
- Caracterização dos materiais modificados obtidos utilizando diferentes técnicas;
- Avaliação da eficiência de adsorção de elementos traços nos materiais modificados;
- Síntese de compósitos C/Fe baseados em carvão ativado granular do endocarpo da macaúba e do resíduo de mineração, como fonte de ferro;
- Caracterização dos compósitos produzidos utilizando diversas técnicas;
- Avaliação da eficiência da remoção do antibiótico amoxicilina utilizando os compósitos C/Fe em processo combinado de adsorção/fotocatálise;
- Estudo da eficiência de remoção de fosfato utilizando como adsorvente os compósitos C/Fe sintetizados.

1.3 Revisão bibliográfica

1.3.1 Macaúba

A palmeira Macaúba (**Figura 1.1(a)**) é uma planta da família das palmáceas de grande dispersão geográfica no continente americano incluindo México, Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai.¹ O fruto (**Figura 1.1(b)**) é constituído por epicarpo (casca), mesocarpo de cor amarela (polpa), endocarpo (tegumento) e semente (amêndoa) contida dentro do endocarpo, mostrados na **Figura 1.2**. O endocarpo do fruto da Macaúba representa 25% de sua massa e tem como características principais: (i) alto teor de lignina (cerca de 40%) e (ii) elevada resistência mecânica.



Figura 1.1- (a) Palmeira da Macaúba, (b) fruto da Macaúba e (c) óleos extraídos da amêndoa (esquerda) e da polpa (direita).

A exploração do fruto da macaúba teve início devido ao elevado potencial de produtividade em óleo do fruto dessa palmeira, até 5000 kg/hectare, direcionando o seu aproveitamento principalmente à extração e utilização do óleo da polpa e amêndoa à produção de biocombustíveis (**Figura 1.1(c)**).²⁻⁶

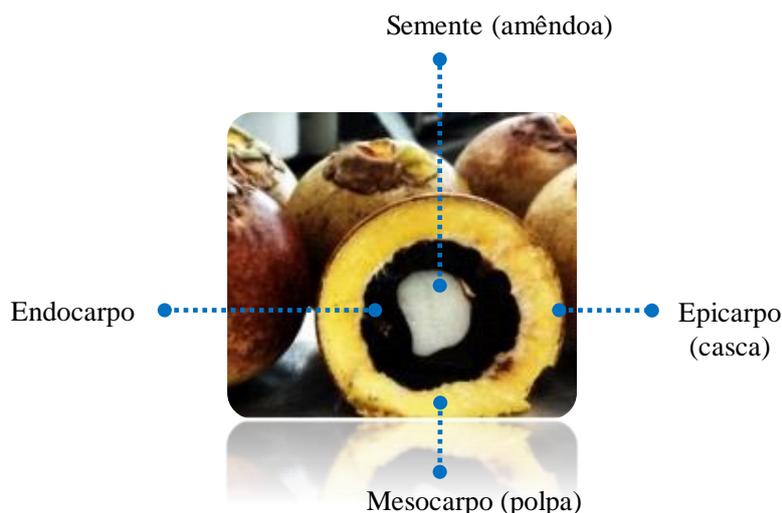


Figura 1.2- Fruto da macaúba em corte transversal, com definição das partes constituintes.

Além da elevada produção de óleo, a palmeira apresenta outras características favoráveis à sua utilização na produção de biocombustíveis, dentre elas: (i) elevada resistência a alta incidência solar, (ii) adaptação a solos arenosos e com baixo índice hídrico, (iii) são resistentes a pragas e doenças e (iv) frutificação durante todo o ano.

Devido ao início recente de sua exploração, muitos estudos são direcionados à caracterização do fruto⁷⁻⁹ e sua germinação,¹ sendo ainda pouco estudado outras possíveis aplicações do fruto.

Na literatura são apresentadas algumas aplicações para partes da Macaúba dentre elas: Dessimoni-Pinto e colaboradores (2010) apresentam estudos da utilização da amêndoa do fruto da macaúba para produção de barras de cereais¹⁰ e Brandão (2013) desenvolve estudos de comparação da torta residual obtida durante extração do óleo de macaúba ao bagaço de cana e aplicação deste coproduto como alimento volumoso aplicada em alimentação animal.¹¹

São apresentados também estudos direcionados a diferentes vertentes do setor de combustíveis mostrando a aplicação do óleo de macaúba na produção de ésteres de diferentes álcoois utilizando como blenda em combustíveis fósseis,³ e a utilização do óleo da polpa da macaúba na produção de bioquerosene e diesel verde⁴ e também a utilização da torta residual como material lignocelulósico para a produção de etanol.

Poucos estudos são encontrados utilizando o endocarpo da macaúba. Lacerda e colaboradores¹² realizaram estudos utilizando o endocarpo do fruto para síntese de carvões ativados quimicamente utilizando CaCl_2 e H_3PO_4 como agentes ativantes. Os

materiais sintetizados nesse trabalho foram aplicados na remoção do corante rodamina B em solução aquosa. Os autores obtiveram materiais com baixa área superficial BET 265 e 371 m² g⁻¹ para os materiais ativados com CaCl₂ e H₃PO₄, respectivamente. A análise cinética e de equilíbrio revelaram que os dados experimentais de adsorção para os materiais foram melhores ajustados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Freundlich, respectivamente, com capacidade máxima de adsorção do corante de 32 mg g⁻¹ a 25 °C para os dois materiais.

Em um estudo da utilização do endocarpo da macaúba como adsorvente, Guillen (2018) em seu trabalho mostrou o potencial do resíduo na síntese de biocarvão sintetizado em diferentes temperaturas e aplicado à remoção de urânio (VI) em solução aquosa. A ativação física do endocarpo a 350 °C empregando CO₂ (BC350) resultou no material com maior área superficial específica, 643 m² g⁻¹, capaz de adsorver de 99,17 % de urânio.¹³

Outra aplicação para o endocarpo da macaúba explorada é mostrada no trabalho de Evaristo e colaboradores (2016) onde foi avaliado o potencial energético dos resíduos do fruto e sua utilização na produção de carvão vegetal. O estudo mostra que todos os resíduos tiveram potencial na geração de energia, especialmente o endocarpo e o epicarpo. Os autores concluem que o carvão do endocarpo possui características adequadas para sua utilização como fonte de energia e como redutor.¹⁴

O endocarpo da macaúba foi utilizado como carvão ativado pulverizado investigando a possibilidade da substituição parcial do adsorvente comercial aplicado a etapa de clarificação no processo de refino de óleo da polpa da macaúba. Os autores mostram a eficácia da mistura do carvão ativado baseado no endocarpo da macaúba ao carvão ativado comercial no branqueamento do óleo obtendo resultados superiores a 90% comparado a 84% utilizando o adsorvente convencional.²

1.3.2 Resíduo de Mineração

Atualmente, o minério de ferro é o principal produto extraído e comercializado no Brasil (585 milhões de toneladas no ano de 2017),¹⁵ sendo também o mais relevante na geração de resíduos da atividade de mineração, nos últimos anos. Segundo o instituto de pesquisas tecnológicas, para cada tonelada de minério de ferro processado, cerca de 0,4 toneladas de resíduos são gerados.¹⁶ A projeção para o período 2010-2030 aponta que o beneficiamento de minério de ferro irá contribuir com cerca de 41 % do total de resíduos gerados pelas mineradoras no Brasil.¹⁶

O resíduo conhecido como lama de mineração de ferro, origina-se das etapas de fragmentação, lavagem e concentração do minério de ferro, que é naturalmente abundante na região Sudeste, e é composto por partículas finas de minério de ferro e sílica, gerando grandes quantidades de resíduo argiloso, que é armazenado em barragens.

Embora a lama não esteja associada a contaminantes perigosos e que podem lixiviar, as manutenções das barragens de armazenamento são caras e complicadas, já que são adicionados milhares de toneladas de material por dia.

Em menos de 4 anos, ocorreu o rompimento de duas barragens de resíduo de minério de ferro no estado de Minas Gerais, que resultaram nos maiores desastres ambientais do Brasil e estão entre os maiores desastres com rompimento de barragem de minério do mundo. Em 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem de Fundão, que pertence à mineradora Samarco, cujas donas são a Vale e a BHP Billiton, afetou o distrito de Bento Rodrigues, em Mariana, além do leito do Rio Doce. Os resíduos atingiram mais de 40 cidades de Minas Gerais e no Espírito Santo e chegou ao mar. O outro rompimento ocorreu dia 25 de janeiro de 2019 em Brumadinho (MG) na barragem 1 do complexo Mina do Feijão, da mineradora Vale. Aproximadamente 13 milhões de metros cúbicos de resíduos de minério atingiram a área administrativa da empresa, comunidades da região, e o rio Paraopeba, na Bacia do Rio São Francisco.

Os impactos ambientais, econômicos e humanos foram enormes em todo o cenário atingido pela lama: morte de centenas de pessoas, muitas ainda desaparecidas, interrupção temporária do abastecimento de água em alguns municípios em função da má qualidade, assoreamento irreversível em grande parte de trechos do rio Paraopeba e de alguns de seus afluentes, perda da biodiversidade, absorção biológica de metais e de outros poluentes vindos das barragens rompidas, dentre outros.¹⁷

O resíduo que estava depositado nas represas das barragens que se romperam é majoritariamente composto por sílica e óxido de ferro proveniente do beneficiamento do minério de ferro. Esse resíduo é classificado como 2B inerte e não perigoso. No entanto, este material que é resíduo e um passivo ambiental, pode ser uma matéria prima interessante para a produção de materiais com aplicações tecnológicas.¹⁸

Diante do problema que as grandes quantidades de resíduo de mineração apresentam, diversos trabalhos são desenvolvidos visando alternativas ambientalmente seguras, que possibilitem a redução do volume de resíduo encaminhado para a disposição final.

Dentre as aplicações para o resíduo de mineração são apresentadas alternativas na construção civil, utilizando o resíduo como material para recobrimento de aterros e pavimentação,^{19,20} como também a utilização como insumo para produção de cimentos especiais.²¹ Estudos apresentam também aplicações na indústria cerâmica, na produção de revestimentos cerâmicos,²² convecção de tijolos, telhas,^{23,24} como produção de pigmentos para tintas sustentáveis.²⁵

Além das aplicações na construção civil e cerâmica, estudos são realizados visando aplicações mais tecnológicas, com objetivo de agregar valor ao resíduo de mineração. Dentre eles, destaca-se a síntese de materiais adsorventes para remoção de contaminantes ambientais como, corantes,²⁶⁻²⁸ ânions como fosfato, e também o desenvolvimento de materiais utilizados como catalisadores em processos de oxidação de compostos orgânicos por processos avançados de oxidação.^{29,30}

Estudo realizado por Wang e colaboradores²⁷ mostram a síntese de adsorventes baseado em resíduo de minério de ferro, cinza volante (cinza de combustível pulverizado), bentonita e casca de palmiste, onde a casca de palmiste foi usada como redutor com objetivo de reduzir as fases de ferro do resíduo de mineração. Os adsorventes sintetizados foram aplicados na remoção dos corantes violeta de metila e azul de metileno em meio aquoso. Ao avaliar a capacidade de adsorção do melhor material sintetizado os autores concluíram que a cinética de adsorção e a isoterma em ambos corantes puderam ser expressos pelo modelo de pseudo-segunda ordem e pela isoterma de Langmuir e a capacidade de adsorção do violeta de metila e azul de metileno foram 52 mg g^{-1} e 24 mg g^{-1} , respectivamente a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zeng e colaboradores exploraram a viabilidade da utilização de resíduo de óxido de ferro como adsorvente aplicado na remoção de fosfato em águas residuais. Os autores avaliaram a influência de diferentes parâmetros no processo de adsorção e observaram que a capacidade máxima do resíduo foi 8 mg P/g a temperatura ambiente. O resíduo estudado era constituído majoritariamente por hematita (33,1% massa) e não foi explorado o mecanismo de adsorção neste estudo. Apesar da baixa capacidade de adsorção comparado a outros estudos da literatura utilizando óxidos de ferro, os autores concluíram que devido ao baixo custo do resíduo o material tem potencial de ser utilizado para a remoção econômica de fosfato.³¹

Para avaliar a capacidade de transformar resíduos de minério de ferro em catalisadores, De Freitas e colaboradores (2018) desenvolveram o estudo aplicando o resíduo como catalisador. A proposta do grupo de pesquisa foi avaliar a capacidade do

resíduo em ativar H_2O_2 com a finalidade de tratar, em fluxo contínuo, efluentes contaminados com corantes orgânicos, empregando o azul de metileno como molécula modelo. Os autores afirmam que as composições químicas dos resíduos de minério de ferro fazem deles excelente candidato em aplicações como catalisadores de processos de oxidação avançada, especialmente o processo Fenton.³²

Em um estudo sobre a degradação do azo corante alaranjado II por processo Fenton, Zheng e colaboradores utilizaram cinco resíduos de minério de ferro diferentes como catalisador na reação. Eles mostram que o corante foi completamente degradado após 60 minutos de reação quando foi utilizado um resíduo contendo 73,7% de óxido de ferro e uma pequena quantidade de cobre e outros elementos metálicos e que o catalisador foi reutilizado mais nove vezes com baixa lixiviação de ferro e sem diminuição da atividade catalítica.³³

1.3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo com alto grau de porosidade e elevada área superficial. O carvão ativado é um adsorvente muito versátil que encontra amplo uso nos setores ambiental, industrial e outros para remoção, recuperação, separação e modificação de uma variedade de espécies em aplicações nas fases líquida e gasosa.³⁴

Carvões ativados podem ser produzidos a partir de uma variedade de materiais orgânicos ricos em carbono, tais como madeira, carvão, lignina, cascas de coco, e sementes de frutas.^{12,35} Esses materiais apresentam como características elevadas áreas superficiais, baixos custos de síntese, estabilidade química de sua estrutura, e eficiência em processos de adsorção para contaminantes orgânicos e inorgânicos.^{36,37} As características de adsorção do carvão ativado produzido dependem altamente da matéria prima utilizada, como também, do processo de ativação utilizada em suas etapas de produção. Existem dois métodos convencionais para a produção de carvão ativado: a ativação química e a ativação física.

Na ativação química, um catalisador é impregnado ao precursor da síntese do carvão ativado. Os ativadores químicos mais utilizados são compostos como cloretos, hidróxidos de metais alcalinos, ácido fosfórico, e ácido sulfúrico. Neste processo, uma solução quase saturada de matéria prima impregnada com agente ativante é seca e o produto resultante é então carbonizado e ativado em aquecimento moderado. Em seguida, o produto passa por um tratamento pós ativação para a remoção do agente ativante residual.^{35,38,39}

A ativação física consiste na reação do precursor com gases (geralmente H₂O e CO₂ ou mistura de ambos) por temperaturas elevadas e períodos prolongados. Assim como na ativação química, o objetivo é a remoção do carbono amorfo das camadas intersticiais da estrutura, a fim de desenvolver a porosidade e tornar acessível a área da superfície interna.⁴⁰ De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos, apropriados no uso em fase gasosa para processo de adsorção de pequenas moléculas, enquanto que a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida.⁴¹

As vantagens da ativação química sobre a ativação física são: (i) o menor consumo de energia, (ii) além de proporcionar um maior rendimento mássico do produto final.⁴² A ativação física apresenta como vantagem a geração de baixos teores de gases como subprodutos, tais como CO₂ e CO.

Pesquisas que avaliam a remoção de contaminantes ambientais utilizando como adsorvente carvão ativado, apontam que a presença de mesoporos aumenta a capacidade de adsorção do material, especialmente na adsorção de moléculas maiores.^{43,44} Além disso, estudos indicam a influência de diferentes agentes ativantes e dos precursores nas características dos poros e na área superficial dos materiais formados.^{40,45,46}

Outra característica muito importante dos carvões ativados é sua forma física. Materiais granulares vem sendo priorizados por sua facilidade de manipulação e recuperação quando utilizados em grande escala, podendo, se necessário, ser pulverizado sem que altere suas propriedades, como capacidade de adsorção, densidade, porosidade etc.⁴⁷

O estudo da influência de diferentes precursores residuais agrícolas foi explorado no trabalho de Aygun e colaboradores.⁴⁸ Os pesquisadores realizam a síntese de carvões ativados granulares utilizando casca de amêndoa, casca de avelã, casca de noz e semente de damasco por método de ativação química utilizando como agente ativante ZnCl₂. Os carvões ativados sintetizados foram utilizados na remoção de fenol e azul de metileno. Os autores mostraram que o tempo de ativação e a temperatura de carbonização influenciaram na adsorção dos contaminantes e também estabeleceram uma ordem de adequação das matérias primas e o aumento da capacidade de adsorção dos contaminantes, sendo ela: casca de avelã > casca de noz > semente de damasco > casca de amêndoa.

1.3.4 Contaminantes Ambientais

Decorrente da evolução tecnológica e do crescimento industrial, impactos ambientais originados da emissão de contaminantes ao meio ambiente tem despertado atenção de pesquisadores para o desenvolvimento de estudos relacionados a remoção desses contaminantes, visto que, sua presença em ambientes aquáticos afetam tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos.

- *Contaminantes Emergentes*

Uma nova categoria de poluentes, em que a principal forma de contaminação do meio ambiente ocorre por compostos residuais, também conhecida como contaminantes emergentes, tem despertado grande interesse em pesquisadores nas últimas décadas.^{49,50} Essa classe de contaminantes é composta por diversos produtos utilizados no cotidiano das pessoas como, medicamentos, produtos de cuidados pessoais, esteróides, hormônios, surfactantes, diversos aditivos industriais, retardadores de chamas, compostos perfluorados, dentre outros. Eles são preocupantes devido aos efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema e sua detecção persistente em diversas matrizes ambientais, principalmente o meio aquático.^{37,51,52}

Tais contaminantes já estão presentes nos corpos d'águas há algum tempo, porém apenas recentemente seus níveis começaram a ser quantificados no meio ambiente. Isso tornou possível devido ao desenvolvimento de novas técnicas analíticas que proporcionaram a detecção de concentrações extremamente baixas (μg e ng L^{-1}) desses compostos, na maioria das vezes, em matrizes complexas. Portanto, apenas recentemente foi possível reconhecer esses contaminantes como potencialmente perigosos.⁴⁹

Dentre os contaminantes emergentes, a amoxicilina, produto farmacêutico sintetizado em grandes quantidades é um dos antibióticos prescritos com grande frequência, sendo identificado como um dos dez medicamentos mais consumidos e particularmente importantes devido a sua ecotoxicidade.⁵⁰ A persistência deste contaminante no meio ambiente é prejudicial por sua alta atividade biológica, mesmo em baixos níveis de concentração, o que provoca riscos ecológicos, como o aumento da resistência microbiana, e resulta no surgimento de superbactérias resistentes aos antibióticos utilizados atualmente.⁵¹

Outro grupo de contaminantes emergentes são os desreguladores endócrinos, compostos capazes de afetar a saúde de humanos e animais, mesmo em baixas concentrações, principalmente por causarem problemas no funcionamento do sistema

endócrino. Dentre eles tem-se o bisfenol A e o etinilestradiol (17 α -etinilestradiol), escolhidos devido a relevância ambiental destes compostos e frequente exposição humana. O bisfenol A apresenta grande importância por sua larga produção e aplicação, incluindo polímeros, plásticos e resinas epóxi,⁵³ revestimento de plásticos de alimentos enlatados e garrafas de armazenamento para bebê.⁵⁴ O etinilestradiol, por sua vez, é um hormônio sintético amplamente utilizado na medicina em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos.⁵⁵ Estudos indicam a relação dos desreguladores endócrinos com aparecimento de anormalidades sexuais e reprodutivas em animais e tem-se associado à diminuição de espermatozoides em machos humanos expostos a estes compostos.⁵⁴

A **Figura 1.3**, apresenta os contaminantes emergentes estudados neste trabalho: (a) Bisfenol A (BFA), (b) Etinilestradiol (EE) e (c) Amoxicilina (AMX).

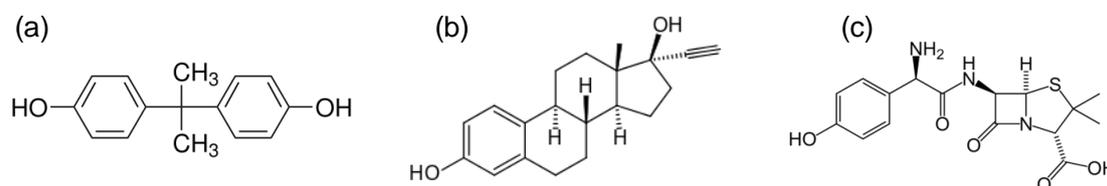


Figura 1.3- Estrutura química dos contaminantes emergentes estudados: (a) BFA, (b) EE, e (c) AMX.

Diversos estudos sobre a eliminação de contaminantes emergentes são descritos na literatura. Os processos oxidativos avançados (POAs) são amplamente estudados.⁵⁶⁻⁵⁸ Particularmente, os processos de Fenton e foto-Fenton são relatados por serem eficazes na eliminação de contaminantes emergentes em soluções aquosas, como amoxicilina,^{59,60} bisfenol, etinilestradiol e estradiol.⁵⁴

Estudos da literatura mostram resultados satisfatórios para degradação do antibiótico amoxicilina utilizando processos oxidativos avançados e diferentes catalisadores.^{60,61} Dentre eles, Li e colaboradores (2018) mostram estudos utilizando nanopartículas de TiO₂ em processo de fotocatalise para degradação do antibiótico amoxicilina, seguido de separação por membranas para a remoção do catalisador.⁶²

Estudo utilizando processo de fotocatalise também foram realizados por Elmolla e Chaudhuri (2010). Os pesquisadores utilizaram ZnO como catalisador do processo de fotocatalise em luz UV para degradação de diferentes antibióticos, incluindo a amoxicilina. Os autores mostraram que o processo de fotocatalise UV/ZnO foi satisfatório para degradação completa dos antibióticos em solução aquosa em solução contendo

104 mg L⁻¹ de amoxicilina, concentração de ZnO de 0,5 g/L, após 180 minutos de irradiação de luz UV em pH 11.⁵⁷

Além disso, também existem tratamentos biológicos⁶³ e processos físico-químicos, tais como separação por membranas,^{64,65} coagulação⁶⁶ e adsorção utilizados para remoção desta classe de contaminantes.^{50,66,67}

Na literatura são mostrados vários estudos utilizando processo de adsorção aplicando diversos adsorventes para esta finalidade, tais como, carvão ativado impregnado com manganês,⁶⁸ bentonita,⁶⁹ lodo de esgoto,^{67,70} poliamidas alifáticas,⁷¹ e carvões ativados sintetizados por diferentes precursores tais como, madeira de videira,⁷² semente de pêssigo³⁷ e casca de noz.⁷³

- *Elementos Traços*

Elementos traços constituem um grupo de metais encontrados em baixas concentrações, em frações de massas de parte por milhão (ppm) ou menos, em alguma fonte específica, por exemplo, solo, planta, efluentes líquidos, etc.⁷⁴

A intensa liberação de metais no meio ambiente por várias indústrias, principalmente dos segmentos metalúrgico, mineração, tintas e fontes agrícolas, tornou a recuperação de efluentes líquidos uma preocupação eminente ao longo dos anos, em especial por não serem degradáveis e, portanto, persistentes.⁷⁵⁻⁷⁷

Alguns metais são altamente tóxicos e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento junto com o esgoto doméstico. Devido a intensificação das atividades industriais e, conseqüentemente, o aumento da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos, normas com valores máximos permitidos de elementos traços em um determinado efluente foram estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).⁷⁸ A resolução CONAMA n° 430/2011 dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes na atualidade.⁷⁹

Dentre os elementos traços, o chumbo é encontrado em efluentes de indústrias de baterias (acumuladores de energia), eletrodeposição e metalurgia, como também do uso inadequado de tintas e tubulações e acessórios à base de chumbo. Geralmente, o chumbo não é considerado um problema ambiental até que se dissolva originando sua forma iônica, no estado de oxidação 2+. O chumbo não apresenta função essencial conhecida no corpo humano, logo sua absorção no organismo pode causar sérios danos à saúde e

levar à morte. A exposição a baixas doses por longo prazo pode desenvolver uma doença denominada saturnismo, que consiste em um efeito sobre o sistema nervoso central com consequências bastante sérias. A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o padrão de lançamento de efluentes com o valor máximo permitido de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo.⁷⁹

O cádmio encontra-se dentre os resíduos industriais mais perigosos, ocupando o sétimo lugar nas substâncias tóxicas com maior risco de causar danos ao homem, de acordo com a EPA (Environmental Protection Agency). Contudo, mesmo com essa alta toxicidade ainda é muito utilizado na indústria, principalmente no setor de baterias, recobrimentos e pigmentos. Estudos sobre descargas de efluentes industriais contendo cádmio mostram que cerca de 30 mil toneladas do elemento são lançados por ano no meio ambiente.^{80,81} É também usado como inseticida e apresenta efeito agudo, se concentrando nos rins, fígado, pâncreas e na tireóide, e devido à similaridade com zinco, pode ser substituído em algumas enzimas alterando a estrutura química e prejudicando atividades catalíticas importantes para o organismo.⁸² A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o padrão de lançamento de efluentes com o valor máximo permitido de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio.⁷⁹

O zinco se encontra no mesmo grupo da tabela periódica que o mercúrio e o cádmio, sendo muito similar ao último, atuando em muitos processos geoquímicos. Também é bastante utilizado em galvanoplastias na forma metálica e de sais tais como: cloreto, sulfato e cianeto. O zinco é um elemento essencial para o crescimento e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença, porém se tornam tóxicos quando encontrados em altos níveis.⁸² A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o padrão de lançamento de efluentes com o valor máximo permitido de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de zinco.⁷⁹

As propriedades dos metais podem influenciar no processo de adsorção, combinado às características do adsorvente utilizado. As propriedades dos elementos traços investigados neste estudo foram apresentados na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1- Propriedades dos metais utilizados como adsorvatos neste estudo.

| Propriedades | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Zn ²⁺ |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sal usado | PbNO ₃ | CdCl ₂ | ZnCl ₂ |
| Massa atômica (g mol ⁻¹) | 207,19 | 112,40 | 65,37 |
| Raio iônico (nm) | 0,120 | 0,095 | 0,074 |
| Eletronegatividade* | 1,8 | 1,7 | 1,6 |

*Eletronegatividade de Pauling

Nos últimos anos, numerosas técnicas foram desenvolvidas para a remoção de elementos traços em águas contaminadas tais como precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membrana, coagulação, floculação e métodos eletroquímicos. No entanto, o processo de adsorção está entre as tecnologias aplicadas mais estudadas para o tratamento de águas residuárias de elementos traços devido à sua alta eficiência e baixo custo.^{77,83,84}

Estudos da literatura mostram o desenvolvimento de novos adsorventes para remoção de elementos traços. Dentre estes materiais, pode-se citar como exemplos, sílica mesoporosa funcionalizada,^{85,86} nanotubos de carbono,⁸⁷ biocarvão,^{88,89} óxidos de grafeno⁹⁰ e carvão ativado.^{76,83,86,91}

- *Fosfato*

O excesso de fosfato presente em corpos de água tais como lagos e rios, especialmente como ortofosfato inorgânico, é uma das principais causas da proliferação/eutrofização de algas, afetando diretamente a qualidade da água e o ecossistema.⁹²

Diante disso, torna-se necessário o desenvolvimento de processos e novos materiais para a remoção desse contaminante no meio ambiente. Dentre as técnicas de remoção de fosfato, o processo de adsorção é uma das mais econômicas.⁹³

Nos últimos anos, pesquisas tem buscado a síntese de adsorventes eficientes, que não apresentem toxicidade ao meio ambiente, possam ser recuperados, reutilizados e de baixo custo para esta aplicação.¹⁸ Em ambientes aquáticos, o fósforo é fortemente ligado quimicamente, principalmente por metais multivalentes, formando sais e compostos complexos, por esse motivo, compostos de alumínio, cálcio e ferro são frequentemente testados e utilizados para inativação deste íon.⁹⁴

Diversos materiais tem sido desenvolvidos para adsorção de fosfato em meio aquoso com objetivo de obter adsorventes de baixo custo e alta eficiência no processo de

remoção, dentre eles: turfa,⁹⁵ lama vermelha neutralizada,^{96,97} cápsulas de cloreto de alginato/Fe(III),^{94,98} materiais mesoporos,⁹⁹ óxidos de ferro,¹⁰⁰⁻¹⁰² resíduos de mineração,³¹ biocarvão derivado de resíduo ativo de lodo modificado com ferro.¹⁰³

1.3.5 Processos de remoção de contaminantes ambientais

A remoção de contaminantes em águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante na atualidade. Diversos métodos tem sido utilizados para a remoção destes contaminantes, dentre eles precipitação, coagulação, processos biológicos, processos oxidativos avançados e adsorção.

- *Adsorção*

A adsorção descreve um processo no qual o acúmulo de soluto é geralmente restrito a uma superfície ou interface, por exemplo, de um sólido/líquido ou gás/sólido. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase que retém o adsorvato é chamada adsorvente, como mostrado na **Figura 1.4**. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção. Segundo a IUPAC, os poros de materiais podem ser agrupados de acordo com suas dimensões sendo, microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (2 < d < 50 nm) e macroporos (d > 50 nm).¹⁰⁴

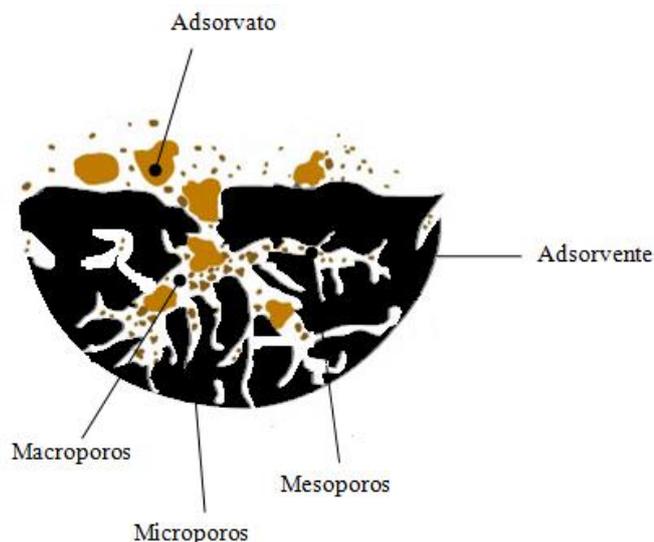


Figura 1.4- Esquema ilustrativo de um material adsorvente e seus diferentes tipos de poros.

O processo de adsorção pode ser classificado em física (fissisorção) e química (quimissorção). Na adsorção física as forças envolvidas são as do tipo van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas, incluindo polarização, dipolo e interação

quadrupolo. Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas. No processo de adsorção química o adsorbato sobre interação química com o adsorvente, as ligações formadas são muito mais fortes na quimissorção em comparação a adsorção física, além disso, ocorre a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

Vários fatores podem afetar a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsortibilidade. Outra característica que pode afetar a capacidade de adsorção é o diâmetro da molécula e o diâmetro dos poros do adsorvente.

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio entre as fases. Em sistemas simples trata-se da relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração do soluto nas partículas de adsorvente a uma dada temperatura. Essas curvas dependentes da temperatura são chamadas de isotermas de adsorção. Existem vários tipos de isotermas, mecanismos e equações propostas para descrever o processo de adsorção. Neste trabalho, serão avaliadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, por serem os modelos comumente encontrados na literatura.

O modelo de Langmuir é descrito pela **Equação 1.1**:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \times b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 1.1}$$

onde q_e é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} e b são parâmetros de Langmuir relacionados a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}) e a energia de adsorção, constante de equilíbrio entre a adsorção e dessorção. Já a isoterma de Freundlich que pode ser descrito de acordo com a **Equação 1.2**, apresentada a seguir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 1.2}$$

em que K_f e n são constantes de Freundlich que indicam a capacidade de adsorção do adsorvente e o efeito da concentração na capacidade da adsorção representando a intensidade da adsorção, respectivamente.

Para avaliar em qual mecanismo a adsorção estudada se adequa, são ajustados modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.¹⁰⁵ Se a pseudo-primeira

ordem é assumida, a quantidade adsorvida variará em função do tempo de acordo com a

Equação 1.3:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad \text{Equação 1.3}$$

E uma adsorção de pseudo-segunda ordem é descrita pela **Equação 1.4:**

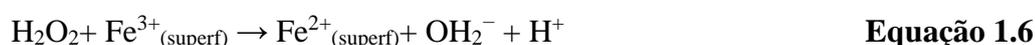
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{Equação 1.4}$$

Nestas equações, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e k_1 e k_2 são constantes de velocidade para leis de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

- *Processos Oxidativos Avançados*

Os processos oxidativos avançados (POAs) são extensivamente estudados por serem ótimas alternativas para o tratamento de compostos orgânicos, envolvendo a destruição total ou parcial dos contaminantes, levando à formação de CO_2 e água, ou a outros produtos menos tóxicos que podem ser mais facilmente degradados.¹⁰⁶ Os POAs são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie extremamente reativa e pouco seletiva.⁷⁸ Radicais hidroxila são muito utilizados devido seu alto potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$), muito superior ao dos oxidantes convencionais, sendo formado a partir de oxidantes como H_2O_2 e O_3 .

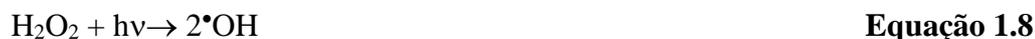
O processo de Fenton é conhecido como a reação entre peróxido de hidrogênio como oxidante e íons de ferro como catalisador para produzir espécies altamente ativas, indicados nas **Equações 1.5 e 1.6.**¹⁰⁷



Em particular, o processo de foto-Fenton desempenha papel de destaque nos processos oxidativos avançados, pois é considerado um dos métodos mais eficientes, além da possibilidade de ser assistido por luz solar, representando aumento da eficácia da reação e ao aproveitamento energético, visto que a utilização da luz UV pode representar 35% da energia total do processo.¹⁰⁸

Boyjoo e colaboradores¹⁰⁹ realizaram um estudo da distribuição da intensidade luminosa em reatores fotocatalíticos mostrando que a radiação aumenta a atividade do

sistema favorecendo a formação de radicais hidroxila, espécie altamente oxidante como mostrado nas **Equações 1.7 a 1.9**.¹⁰⁸



A radiação também pode aumentar a atividade do foto-Fenton na superfície das partículas de ferro, promovendo a foto-redução de $-\text{Fe}^{3+}\text{OH}$ para $-\text{Fe}^{2+}$, que subsequentemente reage com H_2O_2 gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) na superfície das partículas de ferro (**Eqs. 1.10 e 1.11**).¹⁰⁸



Como a eficiência das reações pode ser aumentada pela combinação de irradiação de luz ultravioleta (UV)/visível ou ainda catalisadores (semicondutores ou íons metálicos).

No entanto, a eficiência da reação oxidativa é dependente do pH, uma vez que em meio alcalino a dissociação do H_2O_2 é favorecida formando o íon HO_2^- , sendo prejudicial ao processo. Altas concentrações de peróxido de hidrogênio também desfavorecem o processo de degradação, pois podem ocorrer reações que consomem radicais $\cdot\text{OH}$, como mostrado nas **Equações 1.12 a 1.14**.⁷⁸



- *Processo combinado de adsorção e processo oxidativo avançado (POA)*

Como salientado anteriormente, muitas tecnologias têm sido utilizadas para a eliminação ou destruição de poluentes de meios aquosos, dentre elas destacam-se os processos de adsorção e fotocatalise, que são utilizados com o objetivo de diminuir o impacto ambiental causado pela liberação de efluentes não tratados adequadamente.

A fotocatalise tem demonstrado ser uma tecnologia eficiente na degradação de efluentes industriais como de industriais têxteis, efluentes contendo pesticidas e efluentes farmacêuticos.¹¹⁰ A aplicação da tecnologia de adsorção utilizando carvão ativado e outros materiais com elevada área superficial, têm sido utilizadas como uma das tecnologias mais efetivas para a remoção de compostos orgânicos e corantes devido ao baixo custo, fácil operação e a possibilidade de recuperação de muitos compostos orgânicos e do próprio adsorvente.⁴⁵

Para sanar limitações de ambos os processos citados acima, pesquisas concentram-se na combinação de adsorventes e fotocatalisadores para remover poluentes orgânicos em baixas concentrações por meio do chamado efeito sinérgico.^{111,112} Os fotocatalisadores são ancorados em adsorventes para preparar compósitos.

Compósitos são constituídos de dois ou mais materiais diferentes que combinados, resultam em materiais com propriedades distintas das próprias matrizes,¹¹³ e os compósitos possuem as seguintes vantagens: (i) os adsorventes podem concentrar os poluentes direcionados na superfície dos fotocatalisadores a partir da água diluída para promover o processo de transferência de poluentes, aumentando assim a eficiência fotocatalítica; (ii) os adsorventes podem capturar poluentes intermediários sem produzir produtos secundários; (iii) os poluentes adsorvidos na superfície dos fotocatalisadores podem ser degradados para fazer a regeneração dos adsorventes; (iv) a escolha por carvão ativado como suporte adsorvente apresenta vantagens devido à sua grande área de superfície e volume de poros, resultado em excelente capacidade de adsorção de contaminantes emergentes.¹¹¹

Aplicando a combinação dos processos de adsorção e fotocatalise, Luo e colaboradores (2015) realizaram estudo para síntese de compósitos utilizando carvão vegetal de madeira e TiO₂ em diferentes proporções, aplicados na remoção do contaminante emergente bisfenol A em meio aquoso. Os autores apresentam a caracterização dos materiais por diferentes técnicas e mostram que o compósito calcinado a menor temperatura estudada (400 °C) mostrou elevada capacidade de adsorção e boa atividade catalítica, com remoção máxima de 80,08% após a combinação dos processos adsorção/fotocatalise.¹¹¹

CAPÍTULO 2

Parte Experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de carvão ativado granular a partir do endocarpo da Macaúba

O carvão ativado granular foi produzido utilizando o endocarpo da Macaúba com faixa granulométrica entre 2 e 5 mm, após trituração. O método de ativação química foi conduzido utilizando como agente ativante $ZnCl_2$, controlando a razão de imersão (massa de endocarpo/agente ativante) em 1:2, onde foram adicionadas as massas de endocarpo e $ZnCl_2$ em 1000 mL de água destilada. O mesmo volume de água destilada foi adicionado após 24 horas de imersão. A temperatura durante a imersão foi controlada mantendo-se em 110 °C, em chapa aquecedora por 48 horas (tempo total de impregnação do material) e secado em estufa com circulação de ar forçada por 24 horas a uma temperatura de 100 °C. Depois de seco, o material foi carbonizado em um Forno Tubular Fortelab, modelo FT1200H/V, em aço inoxidável e com diâmetro interno de 6 cm, e comprimento de 45 cm. Na operação do forno, utilizou-se a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até uma temperatura de 900 °C e, após atingir esta temperatura, permaneceu neste patamar por 60 minutos com fluxo de N₂. Em seguida, o material foi lavado com solução de ácido clorídrico 5%, seguido por lavagem exaustiva com água deionizada. Em seguida, o material foi secado a 100 °C por 24 horas em estufa e armazenado em um dessecador. A amostra foi denominada CAG.

2.2 Funcionalização do Carvão Ativado

2.2.1 Refluxo utilizando HNO₃ concentrado a 150 °C

O CAG foi quimicamente funcionalizado por oxidação usando ácido nítrico para introduzir grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão ativado. O tratamento foi realizado utilizando a relação de 1,0 g de CAG para 100 mL de ácido nítrico concentrado. O material foi mantido sob refluxo a 150 °C aquecido em banho de óleo durante 1 e 3 horas em capela de exaustão com agitação. Após esse tratamento, o excesso de ácido foi eliminado lavando o material sucessivas vezes com água destilada até que o pH da água de lavagem estivesse igual ao pH inicial da água. Em seguida, o carvão tratado foi secado em estufa a 105 °C. Os carvões resultantes com tempos de oxidação de 1 e 3 horas foram designados por código de amostra CAG-R60 e CAG-R180, respectivamente.

2.2.2 Funcionalização utilizando acetona nitrila, pelo método CVD (*chemical vapor deposition*)

Para introduzir grupos funcionais de nitrogênio, o material foi funcionalizado usando acetona nitrila, pelo método CVD (*chemical vapor deposition*). 1,0 g de CAG foi adicionado em 10 mL de etanol sob agitação, a 30 °C. Em seguida, 0,7234 g de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (relação 10% de ferro em relação a massa carvão ativado) foi dissolvido em 10 mL de etanol e em seguida adicionado ao carvão ativado. O sistema permaneceu a 30 °C e agitação até completa evaporação do etanol presente no recipiente. Após a impregnação do material com nitrato de ferro (III), este foi colocado em um forno horizontal sob fluxo de acetona nitrila, utilizando um fluxo de 80 mL min^{-1} de gás nitrogênio borbulhando a solução de acetona nitrila para dentro do forno aquecido a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , mantido por 1 hora, como indicado na Erro! Fonte de referência não encontrada.. O material resultante foi designado com o código de amostra CAG-CVD/ACN.

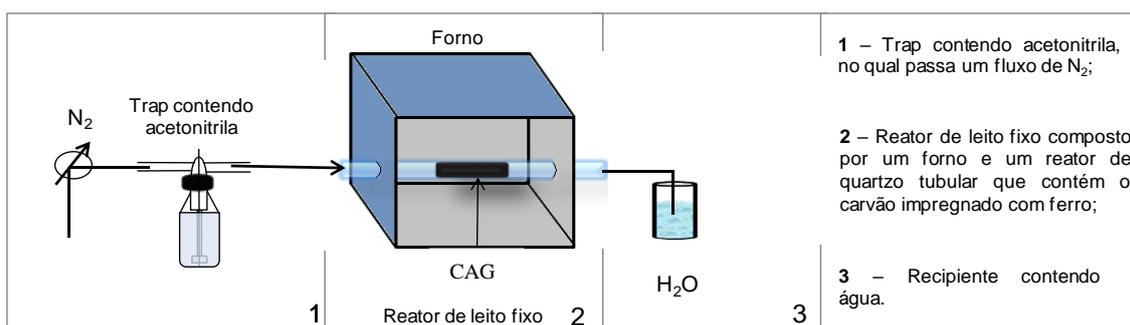


Figura 2.1- Esquema do sistema para reação de funcionalização através do método CVD.

2.2.3 Funcionalização utilizando gás amônia (NH_3)

A funcionalização do carvão ativado foi realizada utilizando a metodologia de Jia e colaboradores (2002) adaptada,¹¹⁴ em que 1,0 g de CAG e do material tratado com ácido nítrico por 3 horas (CAG-R180) foram aquecidos a 800 °C com taxa de aquecimento 3 °C min^{-1} mantido por 1 hora com fluxo de 50 mL min^{-1} de gás amônia em forno horizontal. O material foi então resfriado na presença do gás de amônia até temperatura ambiente. Os materiais resultantes foram denominados CAG/N e CAG-R180/N.

2.3 Caracterizações dos Materiais

2.3.1 Área Superficial Específica e Porosidade

Os valores de área superficial específica e volume de poros foram obtidos a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K dos materiais deste trabalho foram obtidas no Laboratório 153, do DQ – UFMG, em um equipamento Autorsorb-1Q₂ (Quantachrome Instruments Corp.). Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas a 150 °C por 24 h. Para determinação da área superficial específica foi utilizado o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), que leva em consideração a formação de multicamadas do adsorvato sobre o adsorvente sólido. A determinação do volume e do diâmetro médio dos poros foi utilizado o método BJH.

2.3.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

As medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas no Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais (LEMB) do Departamento de química da UFMG em equipamento Zetasizer Nano- Zs. Os materiais foram suspensos em soluções aquosas com diferentes pH e dispersadas em ultrassom por 30 minutos. O pH das amostras foi ajustado para diferentes pHs utilizando soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹.

2.3.3 Espectroscopia Raman

Análises por espectroscopia Raman foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais (GruTAm–DQ), em equipamento Bruker Senterra, usando comprimento de onda de excitação de 532 nm (laser verde), potência efetiva de 5 mW na superfície da amostra.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e microanálise de espectroscopia por energia dispersiva foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em um equipamento da marca Quanta 200 FEG da FEI.

2.3.5 *Análise Térmica (TG)*

As curvas de análise termogravimétrica (TG/DTG) dos materiais foram obtidas no GruTAM-DQ da UFMG, utilizando uma termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura entre 25–900 °C e razão de aquecimento 10 °C min⁻¹. Nessas análises foram utilizadas massas de amostras de aproximadamente 6,0 mg, colocadas em um cadinho de alumina.

2.3.6 *Análise Elementar (CHN)*

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais funcionalizados foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

2.3.7 *Espectroscopia de raios X (XPS)*

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha, com scan completo para detecção e quantificação dos átomos presentes nas superfícies dos materiais. Os materiais contendo carbono, oxigênio e nitrogênio tiveram uma varredura detalhada com 5 medições na região de emissão (C1s 280 a 300 eV), (O1s 525 a 550 eV) e (O1s 390 a 410 eV). Os experimentos foram realizados no McGill Institute for Advanced Materials, no Departamento de Engenharia de Materiais e de Minas da McGill University.

2.3.8 *Redução à Temperatura Programada (TPR)*

Análises TPR foram realizadas no GruTAM-DQ da UFMG, em um equipamento CHEMBET 3000 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) usando H₂ (5 % em N₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.3.9 *Espectroscopia Mössbauer*

Espectros Mössbauer foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250, com aceleração constante, fonte de ⁵⁷Fe a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

2.3.10 Difração de Raios X (DRX)

As amostras em pó foram analisadas por difratometria de raios X utilizando um difratômetro Rigaku modelo D\MAX automático, com goniômetro e tubo de cobre. Condições de operação do difratômetro de raios X: (i) faixa de $2\theta = 4$ a 80° , (ii) velocidade do goniômetro: 4° min^{-1} , (iii) intensidade da corrente: 30 mA e (iv) tensão: 40 kV. Os difratogramas de raios X foram obtidos na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

2.3.11 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

A análises dos teores dos metais zinco, cádmio, chumbo e o teor de ferro para avaliação da lixiviação durante as reações de adsorção e oxidação, foram realizados em um espectrômetro Varian AA240 Fast Sequencial do Laboratório de Absorção Atômica da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

2.4 Aplicação do carvão ativado granular de macaúba (CAG) na adsorção de contaminantes emergentes

2.4.1 Adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG

A concentração dos contaminantes em solução antes e após da adsorção foram analisados via espectroscopia na região do ultravioleta usando um espectrômetro UV-VIS Shimadzu UV 1800, em suas absorções máximas: 277 nm para o contaminante bisfenol A (BFA), 280 nm para etinilestradiol (EE) e 272 nm para a amoxicilina (AMX).

2.4.2 Isoterma de adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG

Para a realização do teste foram preparadas soluções individuais variando as concentrações entre 10 - 1000 mg L⁻¹ dos diferentes contaminantes. Foram adicionados 100 mg do carvão ativado em 10 mL de cada solução em frascos de 20 mL. Em seguida, os frascos foram vedados e levados para agitação de 250 rpm a 25 °C, durante 24 horas.

2.4.3 Estudo cinético da adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG

Para a realização dos estudos cinéticos, foram preparadas soluções individuais dos contaminantes nas concentrações de 100 mg L⁻¹ de BFA e EE e 500 mg L⁻¹ de AMX. Destas soluções recém preparadas, foram utilizados 10 mL de solução e foram adicionados 100 mg de CAG, colocados em frascos de 50 mL e vedados com uma película flexível (Parafilm M BarrierFilm). Os frascos foram mantidos sob agitação de 250 rpm a

temperatura ambiente durante 24 horas para realização dos testes. Durante o tempo de 24 horas, alíquotas de 3,0 mL de cada amostra foram retiradas em intervalos de tempo para análise e, em seguida, as frações foram retornadas para os frascos iniciais dando continuidade ao processo de adsorção até o final das 24 horas.

2.4.4 Influência do pH e da temperatura na adsorção de contaminantes emergentes utilizando CAG

A influência da variação do pH e da variação da temperatura na adsorção dos contaminantes foi avaliada em concentrações elevadas utilizando soluções individuais dos contaminantes nas concentrações de 100 mg L⁻¹ para BFA, 100 mg L⁻¹ para EE e 500 mgL⁻¹ de AMX) utilizando 10 mL de solução contendo cada contaminante em 100 mg de amostra de CAG.

A variação do pH nas soluções contaminantes ocorreu em pHs 3,0, 5,5 e 9,0 e a influência da temperatura na adsorção dos contaminantes foi avaliada nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 80 °C. Os ensaios foram mantidos sob agitação de 250 rpm por 24 horas. Durante o tempo de 24 horas, alíquotas de cada amostra foram retiradas em intervalos de tempo para análise por espectrometria na região UV e, em seguida, as frações foram retornadas para os frascos iniciais dando continuidade ao processo de adsorção até o tempo final.

2.4.5 Estudo da capacidade de regeneração e reuso do material na adsorção de contaminantes emergentes

Para estudar a capacidade de reutilização do adsorvente, 100 mg do CAG foi colocado em contato com 10 mL de soluções individuais dos contaminantes em concentrações de 100 mg L⁻¹ de BFA, 100 mg L⁻¹ EE e 500 mg L⁻¹ AMX, sob agitação em 250 rpm por 24 h. A concentração de equilíbrio foi determinada a partir das medidas de absorbância. Depois, a solução foi removida usando uma micropipeta e o material foi lavado com acetonitrila (para BFA e EE) ou água (AMX), para remover o contaminante adsorvido na superfície do CAG e, em seguida, centrifugado e secado. A escolha de diferentes solventes foi empregada na dessorção dos contaminantes do adsorvente levando em consideração sua solubilidade. Posteriormente, o material foi colocado em contato com uma nova solução contendo o contaminante (10 mL) na mesma concentração. O processo de regeneração de adsorção foi repetido cinco vezes.

2.5 Aplicação dos materiais modificados em processo de adsorção para remoção de elementos traços

2.5.1 Isoterma de adsorção dos elementos traços

O estudo da isoterma de adsorção dos matérias foi realizado utilizando soluções de PbNO_3 , ZnCl_2 e CdCl_2 . 15 mg dos carvões ativados modificados foram adicionados a 10 mL de soluções individuais variando as concentrações entre 2 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} . Após a adição da amostra os frascos foram vedados e levados para agitação a 250 rpm, 25°C , durante 24 horas.

A quantidade de metal adsorvido (em mg g^{-1}) em condições de equilíbrio foi determinada utilizando a **Equação 2.1**:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde C_0 e C_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio do metal analisado (em mg L^{-1}), respectivamente. $V(\text{L})$ é o volume da solução e $M(\text{g})$ é a massa de adsorvente utilizado.

2.5.2 Cinética de adsorção dos elementos traços

A cinética de adsorção dos metais foi estudada utilizando 15 mg dos carvões ativados modificados adicionados em 10 mL de solução aquosa de Pb^{2+} (500 mg L^{-1}), Zn^{2+} (250 mg L^{-1}) e Cd^{2+} (250 mg L^{-1}). Após a adição da amostra os frascos foram vedados e levados para agitação a 250 rpm em temperatura ambiente por 24 horas onde amostras foram coletadas intermitente para o monitoramento da concentração ao longo do tempo.

2.5.3 Reuso dos materiais na adsorção dos elementos traços

15 mg dos carvões ativados modificados foram adicionados a 10 mL de solução aquosa 10 mg L^{-1} de Pb^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} , individualmente. Após a adição da amostra os frascos foram vedados e levados para agitação de 250 rpm a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, realizou-se a dessorção dos metais utilizando 10 mL de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ agitados a 250 rpm por 1 hora. Em seguida os materiais foram lavados com água para controle do pH e secos em 105°C por 12 horas. Subsequentemente, adicionou-se 10 mL de solução aquosa dos metais nas mesmas concentrações e repetiu-se o

procedimento até a saturação do material. O processo de adsorção-regeneração foi repetido quatro vezes.

2.6 Síntese de compósitos baseados em carvão ativado e resíduo da mineração de ferro

O carvão ativado granular produzido do endocarpo da macaúba foi macerado até atingir forma de pó e em seguida, misturado ao resíduo de mineração, na razão mássica 1:1. A mistura foi macerada manualmente em almofariz por 5 minutos e dividida em barquinhas de porcelana, em seguida foi tratada termicamente em forno horizontal sob atmosfera de N_2 , fluxo 50 mL/min com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em diferentes temperaturas ($300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$) e permaneceu nas respectivas temperaturas por 60 minutos. As amostras resultantes do processo foram nomeadas C/R300, C/R500 e C/R800 de acordo com a temperatura de tratamento. Um esquema representativo da obtenção dos materiais é apresentado na **Figura 2.2**.

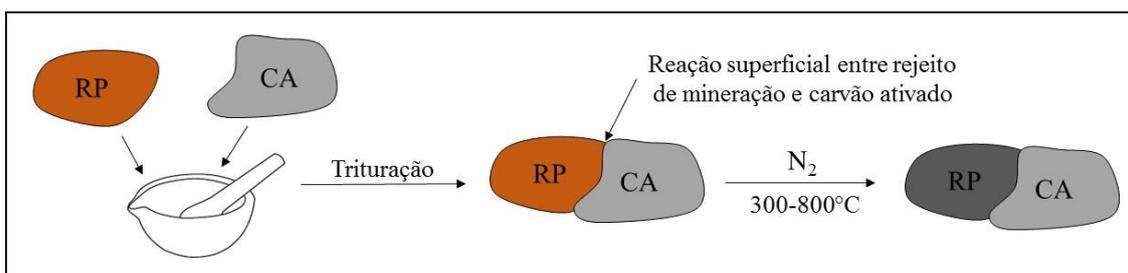


Figura 2.2- Esquema representativo da síntese dos compósitos a base de carbono e resíduo da mineração de ferro.

2.7 Aplicação dos compósitos em processo combinado adsorção/fotocatálise para remoção de amoxicilina

Inicialmente, foram realizados estudos de adsorção utilizando 10 mL de solução de amoxicilina (AMX) 250 mg L^{-1} adicionando 30 mg de compósitos C/Fe sintetizados em diferentes temperaturas, com agitação de 200 rpm e temperatura ambiente, durante 24 horas, ao final do processo de adsorção alíquotas das amostras foram recolhidas e analisadas. Após a adsorção foram realizados testes de fotocatalise às soluções, sob irradiação de luz UVC (254 nm) com potência de 18 W por 5 horas. As análises das soluções de AMX, após as etapas de adsorção e fotocatalise, foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido com detector UV/VIS. O esquema do processo combinado adsorção/fotocatálise utilizado está apresentado na **Figura 2.3**.

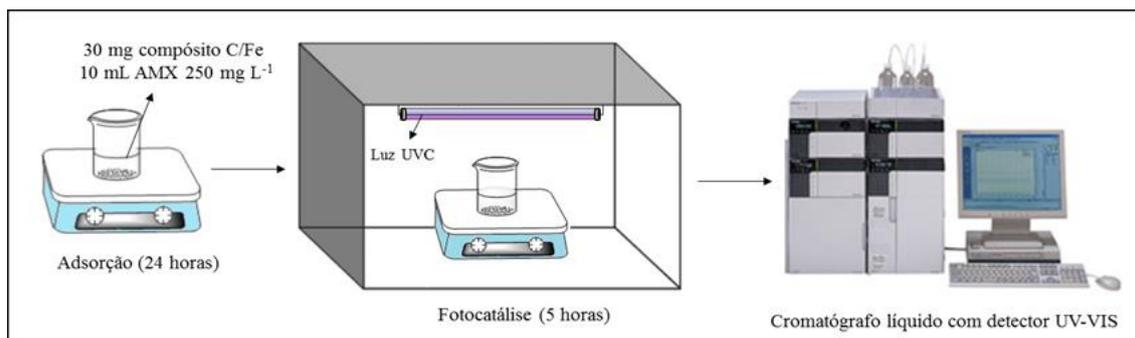


Figura 2.3- Esquema representativo do processo combinado adsorção/fotocatálise na reação de remoção da amoxicilina descrita neste trabalho.

Além da avaliação da capacidade de remoção do contaminante utilizando a combinação dos processos de adsorção e fotocatalise, foram realizados estudos da capacidade de reutilização dos materiais após três ciclos de reação utilizando as mesmas condições anteriores e análise por ESI-MS das soluções após a etapa de fotocatalise para a identificação dos produtos intermediários resultantes da oxidação do fármaco.

2.7.1 Determinação da amoxicilina e dos produtos de degradação gerados

As análises das soluções de amoxicilina após os testes de adsorção e fotocatalise, foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido com detector de ultravioleta de comprimento de onda variável (UV/VIS). A análise cromatográfica foi conduzida para as preparações nas condições descritas a seguir: volume de injeção de 20 μ L; coluna C18 250 x 4,6 mm, 5 μ m (StarlabScientific); fase móvel composta por tampão fosfato de potássio pH 2,5:metanol grau cromatográfico; fluxo de 1,0 mL/min; detector UV; comprimento de onda de 272 nm; tempo total de corrida de 28 min; integração pelo parâmetro da área dos picos.

Com o intuito de identificar os produtos de degradação formados durante o processo de fotocatalise, utilizou-se a espectrometria de massa com fonte de ionização electrospray LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA) com um analisador do tipo *ion trap*. As análises por espectrometria de massas da amoxicilina foram realizadas no modo positivo, com temperatura do capilar de 275 °C, fluxo de gás de secagem igual a 25 N₂/unidade, voltagem do spray 5 kV e voltagem do capilar de 48 V.

2.8 Aplicação dos compósitos C/Fe na adsorção de fosfato em solução aquosa

A concentração de fosfato em solução aquosa antes e após da adsorção foram analisados via espectroscopia na região do UV-VIS em 840 nm, utilizando o método

colorimétrico do ácido ascórbico,¹¹⁵ onde ocorre uma reação entre molibdato de amônio e antimônio tartarato de potássio em meio ácido (H_2SO_4) com ortofosfato, formando o ácido fosfomolibdico, que em presença de ácido ascórbico é reduzido para fosfomolibdato, composto de coloração azul intensa característica. O preparo da solução reativa está descrito abaixo.

A solução reativa combinada foi preparada com a mistura dos seguintes reagentes, na ordem e proporção de volume: 50 mL de H_2SO_4 ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$), 5 mL de tartarato de antimônio e potássio ($0,004 \text{ mol L}^{-1}$), 15 mL de molibdato de amônio ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$), 30 mL de ácido ascórbico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), resultando em um volume final de 100 mL. A cada adição de um reagente, foi promovido a homogeneização da solução. Ao final, na adição do ácido ascórbico, uma coloração amarelada bem clara apareceu, sendo um indicativo que os reagentes da solução reativa foram preparados sem influência de contaminação por fósforo no material utilizado.

2.8.1 Testes preliminares de adsorção de fosfato em solução aquosa

Para avaliar a eficiência dos materiais na adsorção de fosfato, 10 mg dos materiais CAG, resíduo de mineração e dos compósitos C/Fe sintetizados foram adicionados a 10 mL de solução de fosfato de sódio monobásico (50 mg L^{-1} de fosfato). Após a adição da amostra os frascos foram vedados e levados para agitação de 200 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas.

2.8.2 Isoterma de adsorção de fosfato utilizando compósitos C/Fe

Para a realização das isotermas de adsorção foram preparadas soluções individuais variando as concentrações entre 2 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} de fosfato utilizando fosfato de sódio monobásico. Foram adicionados 10 mg de material em 10 mL de cada solução em frascos de 50 mL. Em seguida, os frascos foram vedados e levados para agitação de 200 rpm a temperatura ambiente, durante 24 horas.

2.8.3 Estudo cinético da adsorção de fosfato utilizando compósitos C/Fe

Para a realização dos estudos cinéticos, foram preparadas soluções com concentração de 30 mg L^{-1} de fosfato, preparadas utilizando fosfato de sódio monobásico. Destas soluções recém preparadas, utilizou-se 10 mL de solução e foi adicionado 10 mg dos compósitos C/Fe, colocados em frascos de 50 mL e vedados com uma película flexível (Parafilm M BarrierFilm). Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a

temperatura ambiente durante 24 horas para realização dos testes. Durante o tempo de 24 horas, alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo para análise.

2.8.4 Influência do pH e da temperatura na adsorção de fosfato

A influência da variação do pH e da variação da temperatura na adsorção de fosfato foi avaliada utilizando 10 mg de adsorvente em 10 mL de soluções de fosfato, concentração de 30 mg L⁻¹ de fosfato, preparadas utilizando fosfato de sódio monobásico.

A variação do pH nas soluções de fosfato ocorreu em pHs 3,0, 5,5 e 8,0 e a influência da temperatura na adsorção foi avaliada nas temperaturas de 15 °C, 25°C e 45 °C. Os ensaios foram mantidos sob agitação de 200 rpm por 24 horas.

2.8.5 Estudo da capacidade de reutilização dos materiais na adsorção de fosfato

10 mg dos compósitos C/Fe foram adicionados a 10 mL de solução aquosa (concentração 5 mg L⁻¹ de fosfato). Após a adição da amostra os frascos foram vedados e levados para agitação de 200 rpm a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, realizou-se a dessorção do fosfato com 5 lavagens utilizando 5 mL de água destilada e agitação vigorosa em vortex por 5 minutos. Em seguida, os materiais foram secos a 80 °C por 12 horas. Subsequentemente adicionaram-se 10 mL de solução aquosa de fosfato nas mesmas concentrações e repetiu-se o processo de adsorção-regeneração duas vezes.

CAPÍTULO 3

Desenvolvimento de carvão ativado granular
obtido da biomassa residual da macaúba e sua
aplicação na adsorção de contaminantes
emergentes

3. CARVÃO ATIVADO GRANULAR OBTIDO DA BIOMASSA RESIDUAL DA MACAÚBA NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Neste capítulo será apresentado a caracterização e a aplicação do carvão ativado na forma granular preparado a partir do endocarpo da palmeira de macaúba na remoção de contaminantes emergentes por adsorção, valorizando a biomassa residual obtida no processo de extração do óleo da palmeira da macaúba.

O material foi caracterizado por diferentes técnicas, como espectroscopia Raman, análise térmica, adsorção/dessorção de N₂, potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura. O estudo de adsorção de N₂ mostrou que o material apresenta microporos e estreitos mesoporos, e tem uma área superficial de 907,0 m² g⁻¹. A capacidade máxima de adsorção para os três contaminantes emergentes (bisfenol A, etinilestradiol e amoxicilina) é muito superior ao obtido com uso de outros adsorventes relatados na literatura (0,148, 0,104 e 0,072 mmol g⁻¹, respectivamente). A influência da temperatura e do pH na adsorção também foram analisadas, permitindo uma melhor descrição do mecanismo de adsorção e mostraram resultados muito promissores.

3.1 Resultados e Discussão

3.1.1 Caracterização do carvão ativado granular de macaúba

A **Figura 3.1** mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do CAG e a distribuição de tamanho dos poros. É visto que o material apresentou isoterma tipo I(b), característica de materiais com distribuição de poro em uma faixa mais ampla, incluindo microporos largos e mesoporos estreitos.¹¹⁶ A distribuição de tamanho de poros do adsorvente é importante para a determinação do diâmetro de poros acessível a moléculas de tamanhos e formas específicas. A análise da distribuição do volume de poros em função do diâmetro de poros **Figura 3.1(b)** indica que o material sintetizado CAG apresenta em sua grande maioria poros com aproximadamente 3 nm de diâmetro.

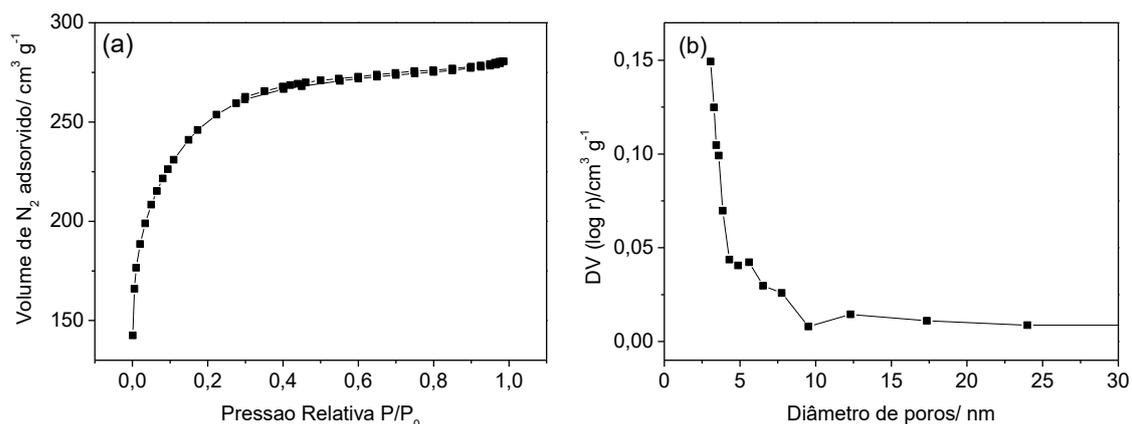


Figura 3.1- (a) Isoterma de adsorção/ dessorção de nitrogênio do CAG, (b) Distribuição do tamanho de poros do carvão ativado granular.

As características texturais do CAG são apresentadas na **Tabela 3.1**, onde pode ser observado que o material sintetizado tem uma área superficial $S_{\text{BET}} = 907,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e elevado volume de mesoporos são observados. Resultados semelhantes foram encontrados por Deng e colaboradores (2009), usando o mesmo agente ativador.¹¹⁷ O rendimento da síntese de carvão ativado granular utilizando a biomassa residual da macaúba foi de 34,1%, valor comum obtido neste tipo de processo. A preparação de carvão ativado a partir de pseudocaule de banana apresentou um rendimento de produção de 27%, utilizando ZnCl_2 como ativador agente.¹¹⁸ Ghani e colaboradores (2017) e Deng e colaboradores (2009) avaliaram o efeito da razão de impregnação de ZnCl_2 de 0,80 g/g a 1,60 g/g sobre o rendimento em preparo de carvão ativado de caule de algodão para ativação química que mostrou uma variação de 35,5 a 37,5%.^{117,118}

Tabela 3.1- Parâmetros texturais do carvão ativado granular (CAG).

| Parâmetro | |
|--|-------|
| Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 907,0 |
| Área superficial microporos ^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 128,4 |
| Área superficial mesoporos ^b ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 672,9 |
| Volume de poros totais ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | 0,489 |
| Volume microporos ^a ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | 0,064 |
| Volume mesoporos ^b ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | 0,442 |
| Volume mesoporos/Volume total | 0,904 |

^a Área superficial de microporos e volume de microporos foram deduzidos pelo método de t-plot

^b Área superficial de mesoporos e volume de mesoporos calculada pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH)

A curva de potencial zeta do CAG em função do pH é apresentada na **Figura 3.2** e mostra que a carga na superfície do carvão ativado está correlacionada com o pH da solução e o pH de carga zero (pH_{pcz}) do CAG é 5,9. Em outras palavras, a superfície de carvão é carregada positivamente quando o pH da solução é inferior a pH_{pcz} e é negativamente carregado quando o pH da solução é maior. Carvão ativado preparado a partir do caule do algodoeiro utilizando ZnCl_2 como agente ativante apresentou pH_{pcz} semelhante ao encontrado neste estudo, indicando uma possível influência do agente ativante nas características do material produzido.¹¹⁷

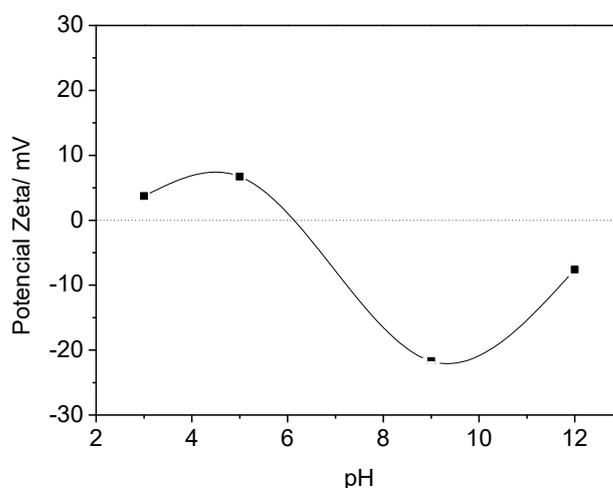


Figura 3.2- Curva de potencial zeta do CAG em função do pH, em suspensão aquosa.

O espectro Raman do CAG apresentado na **Figura 3.3** mostra duas bandas características de materiais de carbono. A primeira, situada em torno de 1325 cm^{-1} , banda D, característica de estruturas desordenadas e defeituosas.

A banda em torno de 1590 cm^{-1} , banda G, está associada a estruturas grafíticas, ordenadas, que possuem hibridização sp^2 .^{119,120} A razão entre as intensidades dessas bandas (D/G) foi calculada e permite inferir sobre o grau de grafitização do material carbonoso, permitindo-nos comparar diferentes amostras.¹²¹ A razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) para o CAG foi igual a 1,06, o que indica que não há predominância de estruturas desordenadas ou estruturas grafíticas.

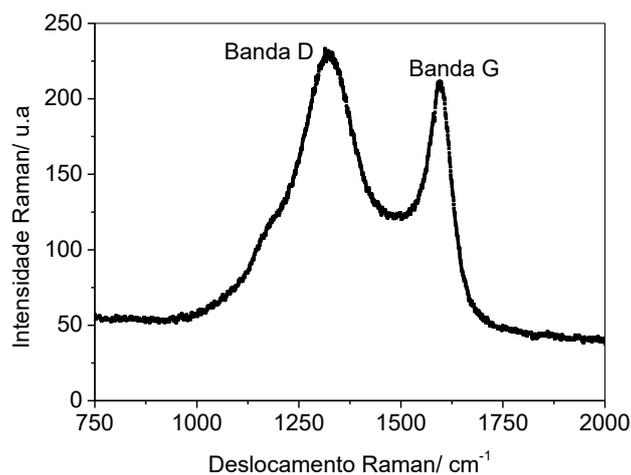


Figura 3.3- Espectro Raman do CAG ($\lambda=532$ nm).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para o estudo da morfologia da superfície do carvão. A **Figura 3.4** mostra que o material apresenta superfícies irregulares, cheias de cavidades de diferentes formas e tamanhos. Ao ampliar a imagem, são observados poros que resultaram da decomposição do agente ativante ZnCl_2 , durante a carbonização, deixando o espaço anteriormente ocupado por ele, gerando poros.¹¹⁷ Trabalhos realizados por Deng e colaboradores (2010) sugerem que o reagente utilizado como agente ativante na produção do carvão ativado influencia no diâmetro dos poros do material produzido.^{117,122}

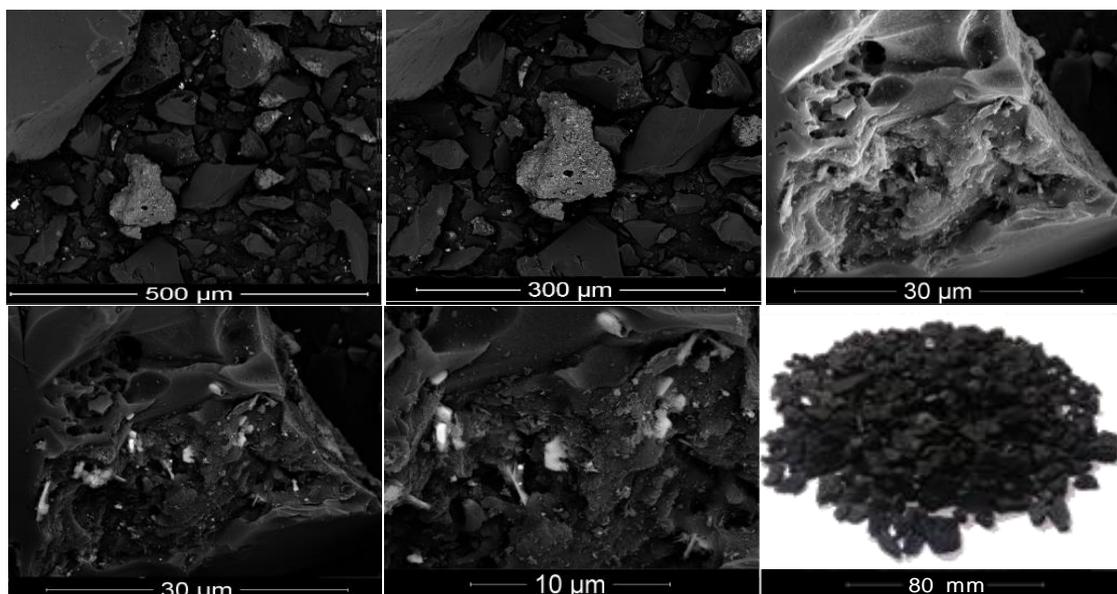


Figura 3.4- Imagens de MEV do carvão ativado em diferentes ampliações e imagem ótica do CAG.

Na **Figura 3.5**, o espectro de EDS mostra um sinal de carbono intenso e a presença de zinco e cloro na superfície do CAG, resíduos da etapa de ativação do material. Baixos teores de ferro e alumínio são encontrados no material, provenientes do endocarpo da Macaúba.

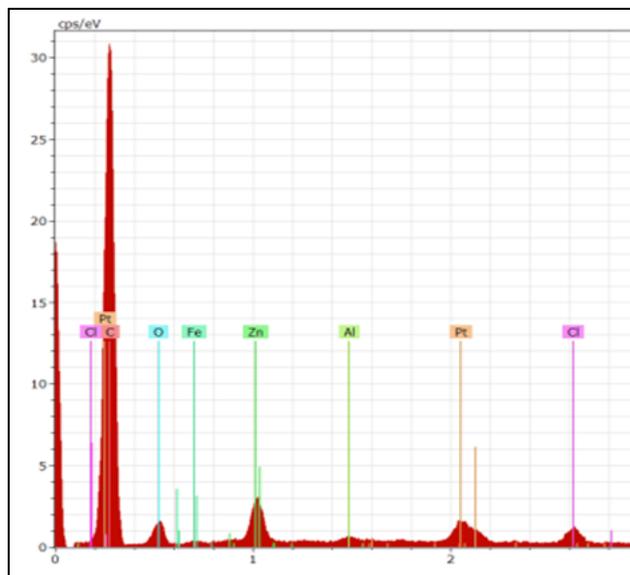


Figura 3.5- Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) do CAG produzido a partir do endocarpo da Macaúba.

A análise termogravimétrica do carvão ativado realizada em atmosfera de ar sintético é mostrada na

Figura 3.6. Pode-se observar pela curva TG uma primeira perda de massa, próximo a 100 °C decorrente da perda de água do material. A decomposição do CAG ocorre entre 450 e 600 °C sendo possível observar uma grande perda de massa. Além disso, o CAG apresenta baixo teor de cinzas (1,45%), evidenciando que o carvão ativado possui elevado teor de carbono, o que é desejável para carvões aplicados como adsorvente.

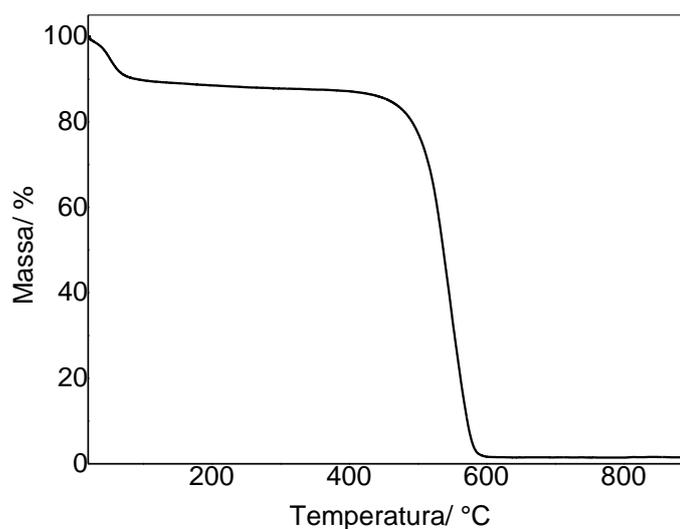


Figura 3.6- Curva TG do CAG em atmosfera de ar sintético.

3.1.2 Aplicação do carvão ativado granular de macaúba (CAG) na adsorção de contaminantes emergentes

O CAG foi empregado na adsorção de três contaminantes emergentes de grande relevância atual. Após a realização dos experimentos de isoterma de adsorção com diferentes concentrações iniciais (**Figura 3.7**) os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados, a fim de verificar qual modelo é mais adequado para representar os dados obtidos experimentalmente.

O modelo de Langmuir, que pode ser descrito pela equação linearizada (**Equação 3.1**):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \times b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde q_{max} e b são os parâmetros de Langmuir que estão relacionados com a capacidade de adsorção e a energia de adsorção. O segundo modelo é uma isoterma de Freundlich (**Equação 3.2**).¹²³

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 3.2}$$

em que K_f e n são constantes de Freundlich. As isotermas de adsorção são mostradas na **Figura 3.7** onde é visto que o CAG apresenta maior capacidade de adsorção do contaminante bisfenol A.

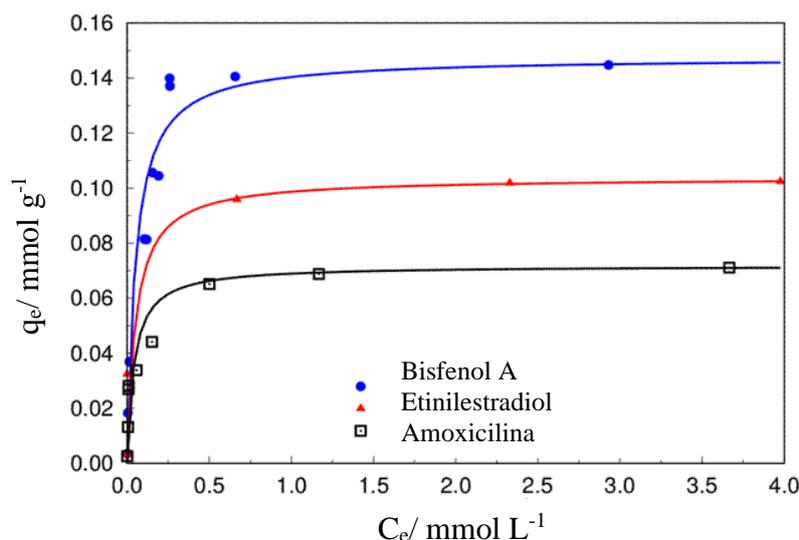


Figura 3.7- Isotermas de adsorção dos contaminantes emergentes. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA, EE e AMX (10 até 1000 mg L⁻¹), 250 rpm, pH 5,5, temperatura: 25 °C, Tempo de contato 24 horas. As curvas são o resultado de uma regressão ao modelo de Langmuir.

Após o ajuste das equações dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados, foi observado que, em todos os casos, a isoterma de Langmuir é mais adequada para descrever o processo de adsorção, como visto na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------|------------|---|----------------|
| | q_{\max} (mmol g ⁻¹) | B (L mmol ⁻¹) | R ² | n | K _f (L mmol ⁻¹) | R ² |
| AMX | 0,072 | 23,859 | 0,99952 | 2,994 | 0,073 | 0,7604 |
| BFA | 0,148 | 19,615 | 0,99897 | 2,120 | 0,198 | 0,8598 |
| EE | 0,104 | 19,204 | 0,99999 | 25,755 | 0,098 | 0,9523 |

Os resultados também mostram que o CAG apresenta alta capacidade máxima de adsorção (q_{\max}), com uma adsorção máxima de 0,148 e 0,104 mmol g⁻¹ para o BFA e EE, enquanto uma capacidade de adsorção ligeiramente menor é observada para o AMX (0,072 mmol g⁻¹). Vale ressaltar que estudos de remoção de EE em água por carvão ativado comercial (Norica AC) e poliamida (PA612) mostraram capacidade de adsorção inferior de 0,035 mmol g⁻¹ e 0,086 mmol g⁻¹, respectivamente.⁷¹ A aplicação de nanopartículas de carvão ativado produzido da madeira de videira para a remoção de

amoxicilina em solução aquosa produziu uma capacidade de adsorção 10 vezes menor do que a obtida neste trabalho ($0,0074 \text{ mmol g}^{-1}$).⁷²

A capacidade de adsorção do material sintetizado não está relacionada simplesmente à área de superfície e porosidade. A capacidade de adsorção depende da acessibilidade das moléculas orgânicas à superfície interna do adsorvente, o que depende do tamanho dos poros do material, como também do tamanho das moléculas a serem adsorvidas. Utilizando a estrutura cristalina dos contaminantes e o programa Mercury 3.10.1 (*software* para visualização de estruturas cristalinas) obteve-se os tamanhos moleculares dos poluentes em estudo, mostrados na **Figura 3.8**.

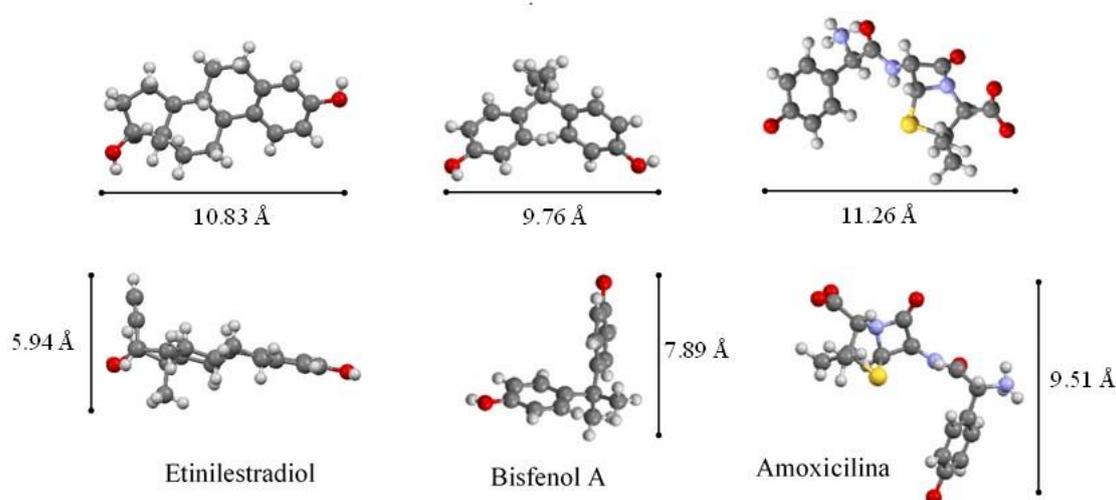


Figura 3.8- Tamanhos moleculares dos contaminantes EE (a), BFA (b) e AMX (c).

Ao verificar o tamanho e volume das moléculas estudadas, observa-se que todas são menores que o volume mesoporoso do CAG (a maior dimensão do BFA, EE e AMX são 0,98, 1,08 e 1,13 nm, respectivamente). Portanto, é permitido que a adsorção aconteça em toda a área da superfície do material, incluindo o interior dos poros. A diferença entre as capacidades máximas de adsorção (q_{max}) observada na **Tabela 3.2** pode estar relacionada à área ocupada por cada molécula: se a área é baixa, um maior número de moléculas poderá ocupar a superfície. De fato, a maior capacidade de adsorção foi observada para o BFA, que apresenta menor tamanho e menor massa molar, seguido por EE e AMX. Além disso, Barrera e colaboradores (2014), sugerem que o BFA e EE apresentam maior capacidade de serem adsorvidos comparado a AMX devido ao maior efeito estérico do último contaminante, que é mais ramificado.¹²⁴

A cinética de adsorção é de fundamental importância para a viabilidade econômica de um processo de adsorção, uma vez que uma maior taxa de adsorção permite um menor tempo de tratamento do efluente. A quantidade adsorvida foi medida durante um período de 24 horas para os três contaminantes emergentes (**Figura 3.9**) e os resultados foram ajustados em uma regressão linear usando modelos de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.¹⁰⁵ Se o modelo de pseudo-primeira ordem for assumido, a quantidade adsorvida variará em função do tempo de acordo com a **Equação 3.3**:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Equação 3.3}$$

Considerando que para o modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela **Equação 3.4**:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 3.4}$$

Nessas equações, q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t e k_1 e k_2 são as taxas constantes para as leis de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente. Os resultados são mostrados na **Figura 3.9**, onde é visto que a AMX se aproximou mais rapidamente do equilíbrio (cerca de 3 horas).

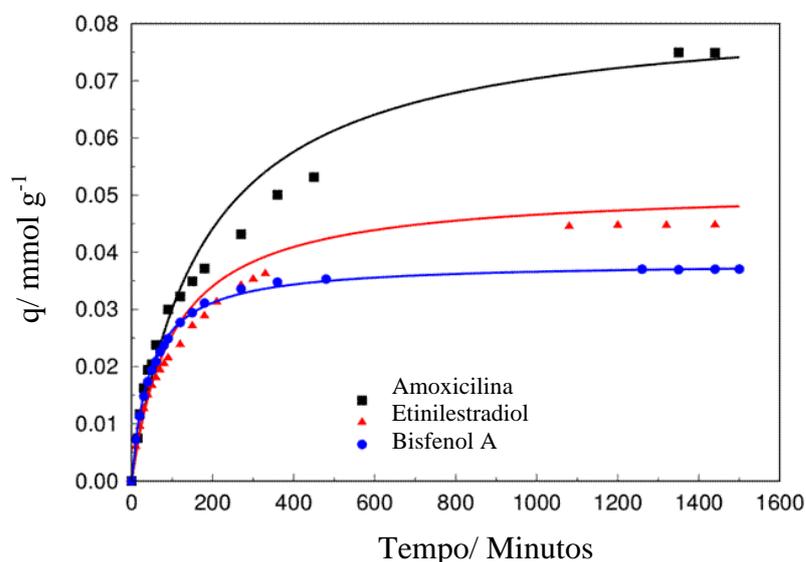


Figura 3.9- Cinética de adsorção de BFA, EE e AMX. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L^{-1}), EE (100 mg L^{-1}) e AMX (500 mg L^{-1}), 250 rpm, pH 5,5, temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato 24 horas.

As taxas de adsorção obtidas usando ambos os modelos foram mostrados na **Tabela 3.3**, onde é visto que para todos os contaminantes o modelo de pseudo-segunda

ordem é mais adequado para descrever o processo de adsorção, de acordo com seus coeficientes de correlação. A cinética do modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a adsorção ocorre devida à difusão interna de partículas, o que representa satisfatoriamente a adsorção em materiais porosos como carvão ativado.^{89,106,125} Kim e colaboradores (2015) relatam que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou aos dados experimentais para adsorção de BFA em carvão ativado sintetizado a partir de carvão betuminoso tratado.¹⁰⁶

A constantes de velocidade obtidas mostram que o contaminante BFA apresenta adsorção mais rápida, seguida do EE e AMX. Esta é a mesma ordem crescente de tamanho molecular e massa molar o que indica que a cinética de adsorção foi dominada pela difusão, favorecendo a adsorção de partículas menores e mais leves.

Tabela 3.3- Propriedades cinéticas para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de contaminantes emergentes.

| | Ordem | K | R ² |
|------------|----------------|--|----------------|
| AMX | 1 ^a | 0,00258 min ⁻¹ | 0,95327 |
| | 2 ^a | 0,06904 g mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0,99024 |
| BFA | 1 ^a | 0,00529 min ⁻¹ | 0,95395 |
| | 2 ^a | 0,57584 g mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0,99994 |
| EE | 1 ^a | 0,00505 min ⁻¹ | 0,99387 |
| | 2 ^a | 0,19266 g mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0,99916 |

O pH da solução foi um fator significativo que, tal como a temperatura, afeta o processo de adsorção. De acordo com Li e colaboradores (2013,2015), o efeito do pH na adsorção do composto depende da especiação do contaminante e da carga superficial característica do material.^{126,127}

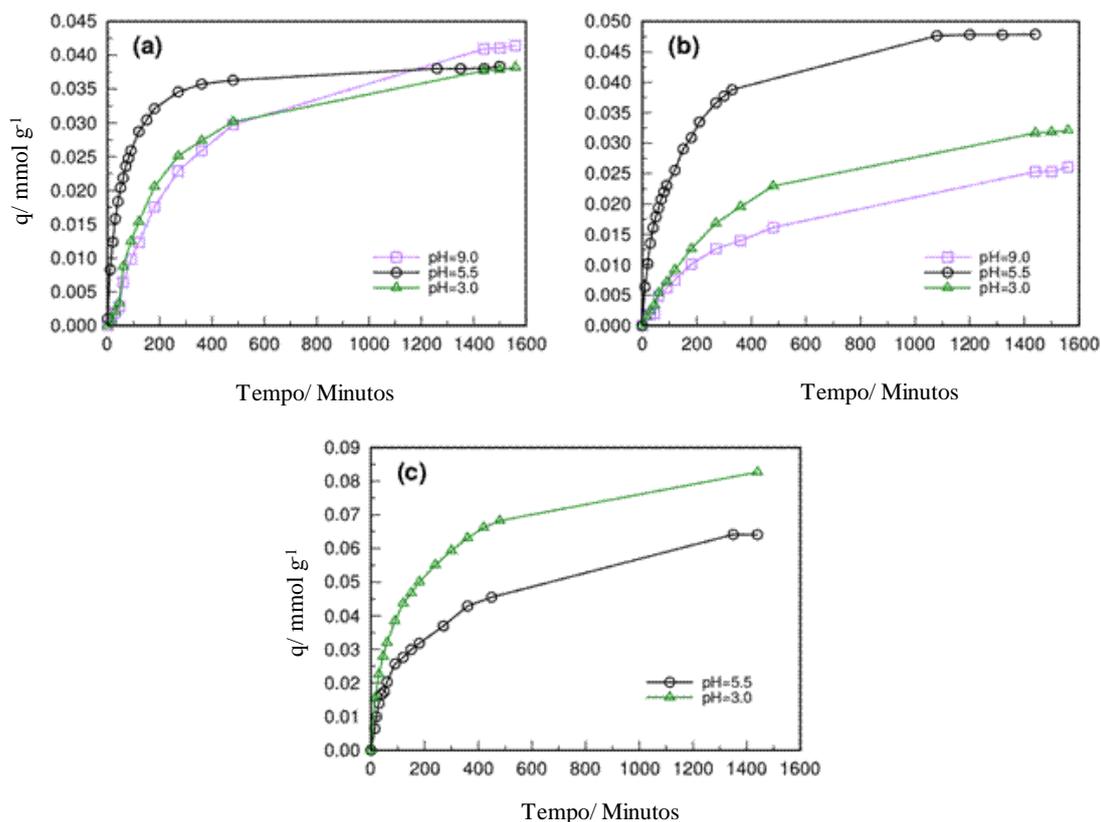


Figura 3.10- Adsorção de (a) BFA, (b) EE e (c) AMX em CAG em diferentes pHs. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L^{-1}), EE (100 mg L^{-1}) e AMX (500 mg L^{-1}), 250 rpm, tempo de contato 24 horas, temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 3,0, 5,5 e 9,0.

Conforme ilustrado na **Figura 3.10(a)**, a adsorção de BFA em pH 3,0 e 9,0 produz resultados semelhantes. Por outro lado, um processo mais rápido é observado em pH 5,5 e o modelo de pseudo-segunda ordem prediz uma constante com taxa 10 vezes maior do que os outros pHs. Clara e colaboradores (2004) mostram que as moléculas neutras estão predominantes em $\text{pH} < 9,59$, enquanto as espécies carregadas negativamente se tornam dominantes em $\text{pH} > 9,59$.⁶⁷ Também é possível relacionar a carga da superfície do carvão ativado com o pH_{iep} do material, onde a superfície do carvão ativado fica positivamente carregada quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e negativo quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Como o PCZ do carvão ativado em estudo é de 5,9, podemos argumentar que a adsorção do material é menos favorecida quando a superfície do material é positivamente carregada (pH 3,0) ou negativamente (pH 9,0). Em pH 5,5, ocorre uma aceleração do processo, mas não interfere na capacidade de equilíbrio de adsorção do material.

Ao avaliar a influência do pH no processo, a adsorção do BFA em pH neutro mostrou-se favorável. Este resultado implica que a partição hidrofílica não é o mecanismo de contribuição predominante. Sugerindo que interações de dispersão π - π , onde há interação da densidade eletrônica das camadas de grafeno são predominantes para o processo de adsorção. Neste caso, a adsorção ocorre em poros que são apropriados para o tamanho molecular do adsorvente, em que as interações não eletrostáticas são as forças motrizes que controlam o processo de adsorção.

Na **Figura 3.10(b)**, observa-se que o CAG apresenta uma capacidade de adsorção do EE maior e mais rápida em pH 5,5, em comparação com os pH 3,0 e 9,0. Uma vez que o pKa do EE é igual a 10,24, indicado na **Figura 3.11(b)**, a alteração nos valores de pH utilizados nestes experimentos não alterou a ionização do composto.^{70,124} No entanto, estas alterações influenciaram a carga do material e podemos concluir que as cargas no CAG tiveram efeito negativo sobre a adsorção do composto.

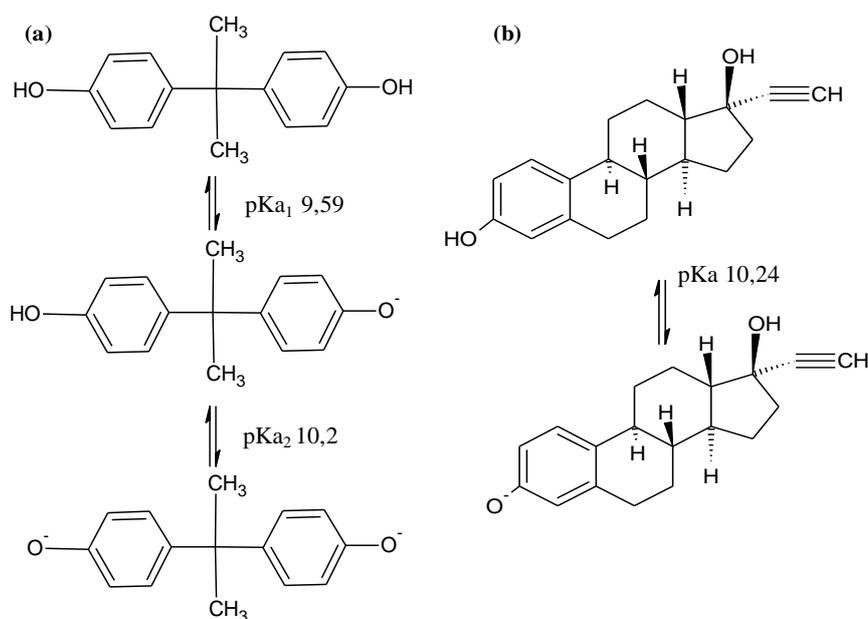


Figura 3.11- Estruturas do (a) bisfenol A e (b) etinilestradiol, em diferentes valores de pH.

Na **Figura 3.10(c)** observa-se um favorecimento da adsorção de AMX em pH 3,0. Li e colaboradores (2013) sugerem que os antibióticos em soluções de pH inferiores a pH_{pcz} apresentam interações entre os grupos funcionais do composto e os grupos de superfície do carvão ativado que são carregados positivamente, resultando em melhor adsorção devido a interações eletrostáticas entre a superfície do material e o contaminante.¹²⁷ Isto pode ser observado para a AMX que apresenta constantes de

dissociação (pK_a) de 2,4; 7,4 e 9,6,¹²⁴ onde as estruturas em diferentes pHs estão indicados na **Figura 3.12**.

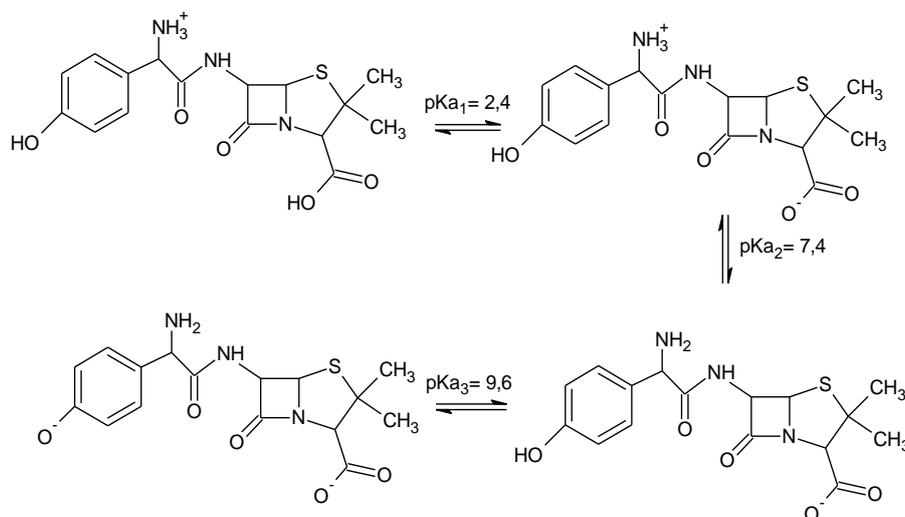


Figura 3.12- Estruturas da amoxicilina em diferentes valores de pH.

Além da carga superficial da superfície do CAG, a hidrofobicidade do material também pode desempenhar um papel importante na força de atração entre as moléculas hidrofóbicas dos contaminantes estudados e a superfície hidrofóbica do carvão. Neste caso, a adsorção ocorre através da interação π - π ocorrendo entre os elétrons π das estruturas aromáticas dos contaminantes e da estrutura aromática do carvão.^{128,129}

O efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção dos diferentes compostos no CAG pode ser visto na **Figura 3.13**. Em temperaturas mais elevadas a quantidade total de BFA adsorvida é aumentada, embora a constante de velocidade não seja largamente alterada. Por outro lado, a adsorção de EE em diferentes temperaturas mostrou perfis muito semelhantes (e constantes de velocidade semelhantes), indicando que sua adsorção não é muito influenciada pela temperatura. Os estudos de Feng e colaboradores (2010) usando lodo de esgoto inativo para adsorção de EE indicam que um aumento da temperatura durante a adsorção de EE proporcionou uma aceleração do processo, mas diminuiu a capacidade de adsorção do material.⁷⁰

Budi e colaboradores (2018) sugerem que o aumento da adsorção com o aumento da temperatura pode ocorrer porque a difusão dos contaminantes é afetada pela temperatura que leva a uma maior taxa de transferência de massa para a camada limite ao redor da superfície da partícula de carbono.¹³⁰

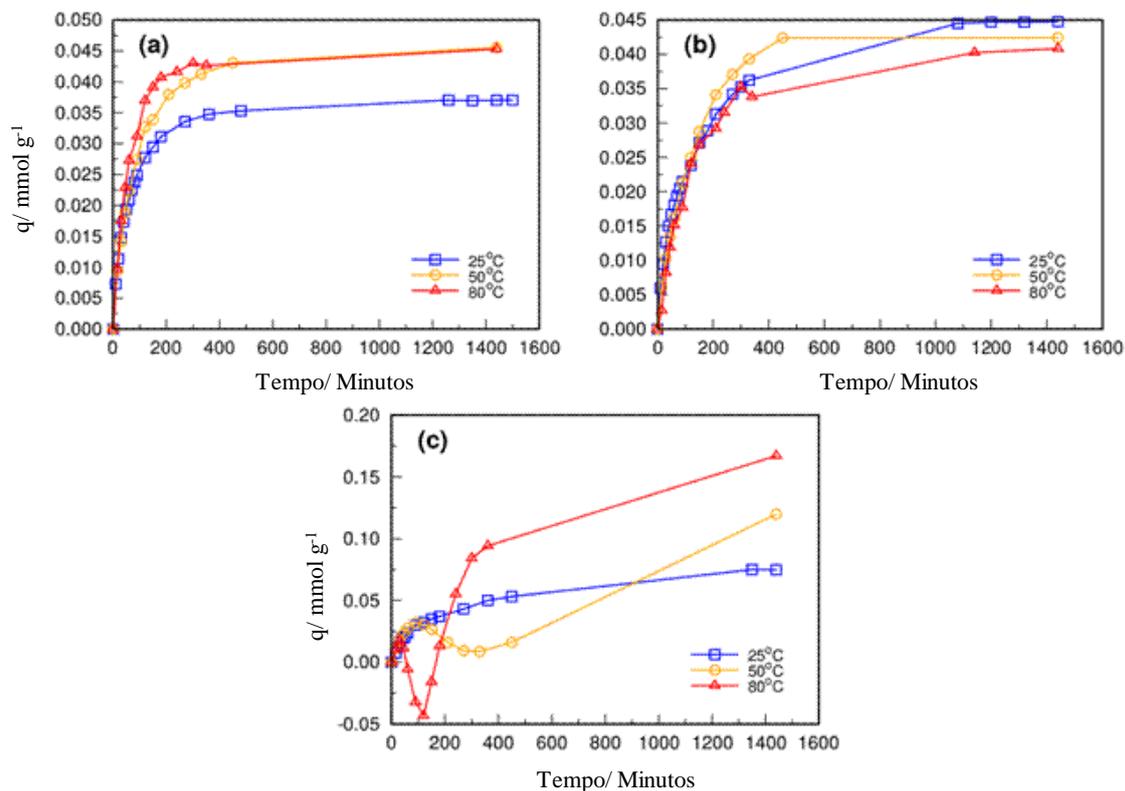


Figura 3.13- Adsorção de (a) BFA, (b) EE e (c) AMX em CAG a diferentes temperaturas. Condições: 100 mg de CAG, 10 mL de soluções individuais BFA (100 mg L^{-1}), EE (100 mg L^{-1}) e AMX (500 mg L^{-1}), 250 rpm, pH 5,5, tempo de contato 24 horas, temperatura: 25 °C, 50 °C e 80 °C.

As curvas de adsorção da amoxicilina (**Figura 3.13(c)**) em temperaturas de 50 °C e 80 °C foram avaliadas quanto ao efeito da temperatura, mostrando uma diminuição na adsorção após aproximadamente 100 e 50 minutos respectivamente, que são seguidos por um aumento posterior. No momento da diminuição ocorreu a mudança de cor da solução para verde, sugerindo a formação de produtos de degradação, em seguida, ocorreu a mudança de cor para incolor novamente. Na solução sem a presença do adsorvente, a cor permaneceu verde após o tempo de experimento (24 horas). Por isso, acredita-se que ocorreu a adsorção dos produtos de degradação formados.

Análises utilizando espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) indicaram a degradação da amoxicilina (**Figura 3.14**). A 50 °C foi observado o aparecimento de picos com $m/z = 214$ e 318 e picos com $m/z = 398$ e 214, a 80 °C, e em ambos ocorreu o desaparecimento do pico $m/z = 366$ $[\text{AMX} + \text{H}]^+$ e $m/z = 388$ $[\text{AMX} + \text{Na}]^+$, referentes à amoxicilina.¹³¹ Pouretedal e Sadegh (2014) sugerem que o aumento da eficiência de adsorção com o aumento da temperatura após 24 horas em

antibióticos, pode ser atribuída a expansão dos sítios ativos e torná-los mais favoráveis para o adsorvato.⁷²

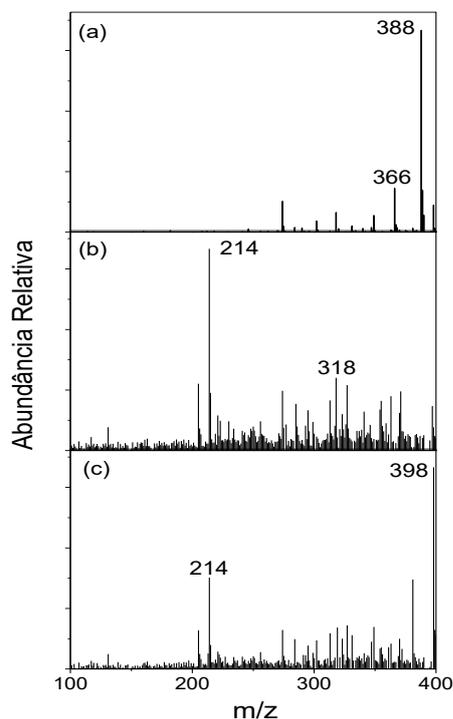


Figura 3.14- Espectros de massa ESI da amoxicilina (a) 25 °C (b) 50 °C e (c) 80 °C após 24 horas.

Verificou-se que o CAG pode ser reutilizado para o processo de adsorção dos contaminantes emergentes **Figura 3.15**. Para o EE, o material foi reutilizado cinco vezes com alta eficiência e sem perda significativa de eficiência após 5 ciclos de reutilização, tornando este material promissor para a remoção de contaminantes em solução aquosa, permitindo a redução de custos operacionais em grande escala. Para o BFA observa-se uma pequena perda na adsorção em cada ciclo, mas após 5 ciclos o material ainda mostra uma adsorção de 60%. Esta diminuição na adsorção de BFA, e especialmente para AMX pode estar relacionada à presença de contaminante que não foi completamente removido durante o processo de lavagem.

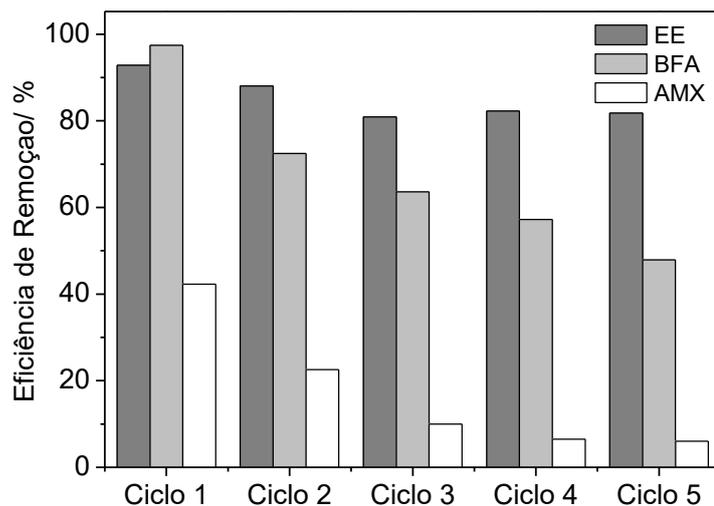


Figura 3.15- Reutilização do CAG na adsorção de BFA, EE e AMX em 5 ciclos de uso. Condições: 100 mg do CAG, 10 mL soluções individuais de BFA (100 mg L^{-1}), EE (100 mg L^{-1}) e AMX (500 mg L^{-1}), agitação: 250 rpm, pH 5,5, temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato 24 horas.

3.2 Conclusões parciais

Foi desenvolvido um carvão ativado granular a partir de macaúba, um insumo de baixíssimo custo e grande abundância, utilizando o método de ativação química, resultando em um material de alta área superficial, e obtido em forma granular, o que facilita todas as etapas de manipulação e aplicação.

Além disso, o carvão ativado granular pode ser aplicado eficientemente na adsorção de moléculas relativamente grandes, como é o caso dos contaminantes emergentes, que têm grande acesso aos mesoporos do material desenvolvido. O material pode ser aplicado com sucesso como um adsorvente para diferentes contaminantes emergentes com alta capacidade de adsorção e pode ser muito promissor para a remoção desses contaminantes de efluentes líquidos.

CAPÍTULO 4

Modificação da superfície do carvão ativado granular obtido da macaúba e aplicação na adsorção de elementos traços

4. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR SINTETIZADO UTILIZANDO ENDOCARPO DA MACAÚBA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

Neste capítulo será apresentado o estudo da modificação da superfície do carvão ativado granular produzido a partir endocarpo de macaúba (CAG), mostrado no **Capítulo 3** com a caracterização dos materiais funcionalizados utilizando diferentes técnicas, posteriormente, será avaliado a aplicação destes materiais no processo de adsorção dos metais Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa, avaliando diversos efeitos no processo de adsorção, dentre eles pH, temperatura e tempo de reação.

A **Tabela 4.1** resume o tratamento realizado em todos os materiais obtidos e os nomes utilizados ao longo deste trabalho.

Tabela 4.1- Resumo das amostras de CAG funcionalizados.

| Tratamento na amostra | Nome da amostra |
|--|------------------------|
| Carvão ativado granular | CAG |
| CAG após refluxo em HNO_3 por 60 min | CAG-R60 |
| CAG após refluxo em HNO_3 por 180 min | CAG-R180 |
| CAG após fluxo de NH_3 | CAG/N |
| CAG após processo CVD utilizando acetonitrila | CAG-CVD/ACN |
| CAG após refluxo em HNO_3 180 min seguido de fluxo de NH_3 | GAC-R180/N |

4.1 Resultados e Discussões

4.1.1 Caracterização dos materiais funcionalizados

A **Tabela 4.2** mostra os resultados de análise elementar para os materiais estudados. Foi possível observar diferenças nos resultados da análise elementar, onde os valores de nitrogênio são maiores para as amostras modificadas comparada a quantidade presente no material CAG. Estes resultados sugerem que todos os tratamentos foram capazes de introduzir grupos funcionais nitrogenados no carvão ativado.

Tabela 4.2- Composição elementar e área superficial BET das amostras de carvão ativado granular modificadas.

| <i>Amostra</i> | <i>Composição Elementar (% massa)</i> | | <i>Área BET (m² g⁻¹)</i> |
|----------------|---------------------------------------|----------|--|
| | C | N | |
| CAG | 76,85 | 0,56 | 907,0 |
| CAG-R60 | 86,43 | 1,39 | 700,6 |
| CAG-R180 | 73,87 | 1,49 | 492,9 |
| CAG-CVD/ACN | 42,63 | 4,45 | 647,9 |
| CAG/N | 83,52 | 4,53 | 553,2 |
| CAG-R180/N | 74,43 | 6,14 | 423,2 |

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que o conteúdo de nitrogênio dos CAGs aumentou de 0,56% em massa (CAG puro) para 4,53% em massa (CAG-N) após o tratamento com fluxo de gás amônia. Mais grupos contendo nitrogênio foram incorporados no CAG quando o material foi oxidado usando ácido nítrico antes do tratamento com gás NH₃ de CAG-R180/N com 6,14% em massa e o tratamento usando CVD utilizando acetonitrila, mostrou um aumento para 4,45% em massa do teor de nitrogênio.

El-Hendawy (2003) avaliou a influência do tratamento com HNO₃ na estrutura dos materiais carbonáceos e sugeriu que este método de funcionalização promove o surgimento dos grupos C-O e N-O nas estruturas dos materiais.¹³² Assim, pode-se concluir que a oxidação em fase líquida, especialmente quando realizada em condições ácidas severas e maiores tempos de reação, como relatado neste trabalho, leva à fixação de grupos contendo oxigênio e nitrogênio na superfície do carbono, com a destruição parcial simultânea ou degradação da estrutura porosa dos carbonos ativados, observado pela diminuição significativa da área superficial do material modificado utilizando HNO₃ a quente por 3 horas, CAG-R180.

A **Tabela 4.2** apresenta também a área superficial dos materiais após a modificação da superfície dos materiais. É possível observar uma diminuição da área superficial de todos os materiais comparado ao CAG original, indicando que os tratamentos realizados promoveram a destruição e/ou alargamento dos poros existentes no material utilizado inicialmente para síntese. Destaca-se que os carvões funcionalizados utilizando ácido nítrico por 3 horas (CAG-R180) e o mesmo material seguido por etapa de fluxo com gás NH₃ (CAG-R180/N) foram os que apresentaram maior diminuição da área superficial.

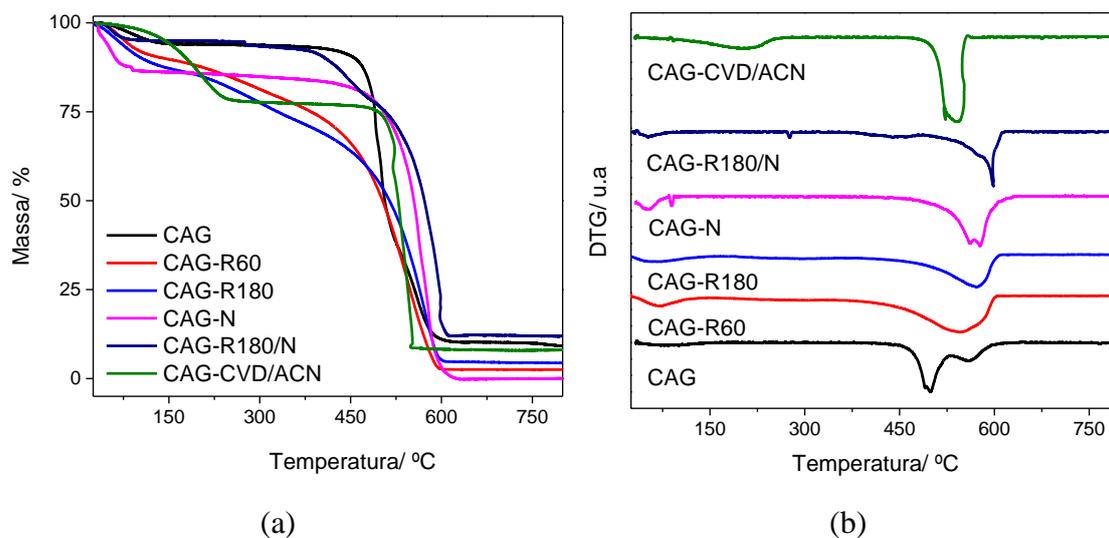


Figura 4.1- (a) Curvas TG e (b) DTG dos carvões ativados granulares modificados obtidas em atmosfera de ar sintético.

A **Figura 4.1(a)** mostra as perdas de massa dos materiais modificados por análises de TG sob atmosfera de ar sintético. Todos os materiais apresentaram uma perda de massa acentuada após 480 °C, relacionada à oxidação de estruturas de carbono do carvão ativado.¹³³ Na **Figura 4.1(b)** é possível observar com clareza dois eventos de perda de massa diferentes para o CAG, possivelmente devido as diferentes estruturas de carbono presentes na amostra, com diferentes estabilidades.

Uma primeira perda de massa em 500 °C, referente a forma desorganizada do carbono e outra em 560 °C referente à oxidação de carbono mais organizado, portanto mais estável. Observa-se que houveram mudanças nas temperaturas e no perfil de perda de massa no evento relacionado à oxidação do carbono nos materiais modificados em relação ao CAG original. Xiong e colaboradores (2014) sugerem que a presença dos átomos de nitrogênio e oxigênio nos materiais, se organizam à estrutura de carbono, tornando os materiais mais estáveis que a rede de carbono puro, promovendo as mudanças observadas.¹³⁴ Observa-se, também, que os materiais CAG-R60 e CAG-R180, tratados com HNO₃, apresentaram perda de massa significativa na faixa de 150-450 °C. Essas perdas de massa estão relacionadas à decomposição de grupos oxigenados e nitrogenados presentes na superfície destes materiais.¹³² O material modificado em refluxo de NH₃ por 3 horas (CAG-R180) apresentou perda de massa maior nesta faixa de temperatura, comparado ao material modificado em refluxo de NH₃ por 1 hora, o que sugere que o

material que permaneceu por mais tempo em contato com o ácido quente em refluxo apresenta maior quantidade de grupos superficiais em sua estrutura.

A diferença no perfil da curva TG do carvão ativado funcionalizado CAG-R180/N comparado ao material CAG-R180, mostra a eficiência da etapa de fluxo de gás NH_3 na modificação do material. Inicialmente observa-se uma discreta perda entre 270-370 °C, provavelmente relacionada a grupos nitrogenados presentes na estrutura e apenas após 400 °C ocorre a perda semelhante ao material CAG-R180, dos grupos superficiais resultantes da etapa de refluxo de ácido nítrico quente, no entanto, ainda comparando ao material CAG-R180, ocorreu um aumento na temperatura do evento de perda de massa referente a oxidação do carbono, sugerindo que houve inserção de átomos de nitrogênio na estrutura do carvão ativado durante a etapa de fluxo de gás NH_3 , resultando em um aumento na estabilidade do material. O material modificado pelo método CVD utilizando acetonitrila (CAG-CVD/ACN), apresentou uma perda de massa entre 150-200 °C relacionada aos grupos de nitrogênio depositado na superfície do material, observados nas curvas TG e DTG.

A espectroscopia Raman foi utilizada para determinar o grau de ordenação estrutural e a presença de defeitos nos materiais após os tratamentos realizados para a modificação das superfícies dos materiais de carvão ativado. Os espectros Raman dos materiais modificados são mostrados na **Figura 4.2**.

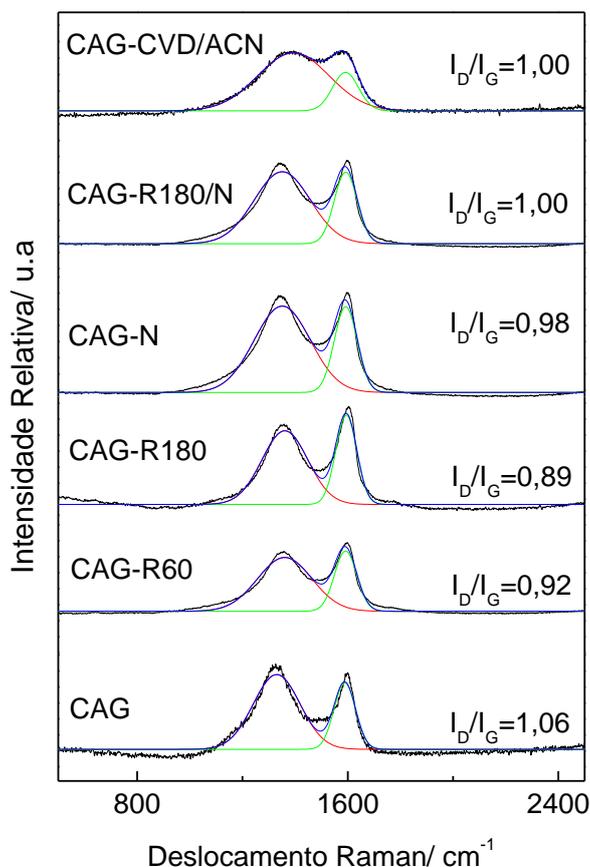


Figura 4.2- Espectro Raman dos carvões ativados granulares modificados ($\lambda=532$ nm) com razões de área para estimar o grau de desordem calculadas.

Para melhor visualização das bandas, foi realizada a deconvolução a partir do ajuste de picos por meio de curvas gaussianas, onde o primeiro pico a 1330 cm^{-1} correspondente à banda induzida pela desordem do material (banda D) e o segundo pico a 1610 cm^{-1} corresponde às estruturas gráficas mais organizadas (banda G).

A razão da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) é útil para estimar o grau de desordem do material. Ao analisar os resultados, observa-se uma diminuição do valor da razão I_D/I_G para os materiais modificados em todos os métodos de funcionalização o que indica uma diminuição do carbono amorfo para todos os materiais tratados, em comparação com o CAG original. Trabalhos da literatura relatam diminuições da razão I_D/I_G semelhantes ao deste estudo onde os autores atribuem a incorporação do nitrogênio a estrutura,^{135,136} indicando que a inserção de nitrogênio e oxigênio sugerida anteriormente, afeta diretamente a estrutura dos carvões ativados modificados.

A **Figura 4.3** mostra a curva da variação do potencial zeta de materiais funcionalizados com a mudança do pH. De acordo com o gráfico, foi possível observar que todos os métodos de funcionalização utilizados modificaram as cargas da superfície do carvão ativado.

Os materiais funcionalizados obtidos a partir do refluxo de HNO_3 em diferentes tempos de reação (CAG-R60 e CAG-R180) apresentaram o mesmo comportamento. Ambos não apresentaram ponto isoelétrico em toda a faixa de pH estudada, sugerindo que uma grande quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície favorece a presença de cargas negativas na superfície do material, não sendo influenciado pela mudança de pH.

A mudança no perfil da curva do potencial zeta do material CAG-R180/N comparado ao material CAG-R180, assim como em outras técnicas utilizadas para caracterizar os materiais, *i.e.* TG e análise elementar, indica que o tratamento térmico na presença de gás amônia realizado na amostra parece ter removido alguns grupos de superfície contendo oxigênio, como evidenciado pela baixa razão de oxigênio nos resultados da análise elementar, onde os grupos de oxigênio foram substituídos por grupos de nitrogênio. A amostra CAG-R180/N apresentou ponto isoelétrico 3,02. Os materiais CAG-CVD/ACN e CAG-N apresentaram pontos isoelétricos iguais a 3,65.

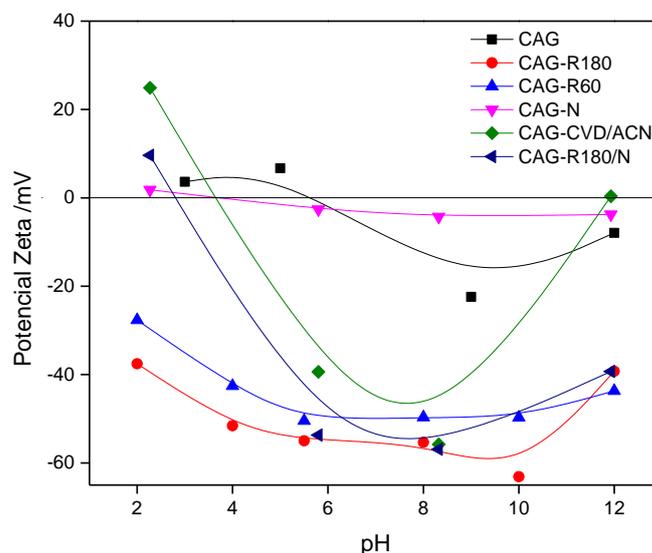


Figura 4.3- Efeito do pH sobre o potencial zeta dos materiais funcionalizados em suspensão aquosa.

Com o objetivo de fazer a análise química da superfície dos materiais e tentar avaliar as características estruturais dos mesmos, foram realizadas medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os espectros de XPS das amostras (**Figura 4.4**) apresentaram sinais com energias de ligação referentes ao carbono, oxigênio e nitrogênio. Observa-se que os sinais referentes ao oxigênio (O_{1s}) são mais intensos nas amostras CAG-R60 e CAG-R180. É possível observar também sinais pouco intensos referente ao nitrogênio (N_{1s}) nas amostras CAG-CVD/ACN, CAG-N e CAG-R180. A faixa de energia de ligação referente ao sinal nitrogênio 1s no espectro foi apresentada isoladamente na **Figura 4.5**, para melhor visualização.

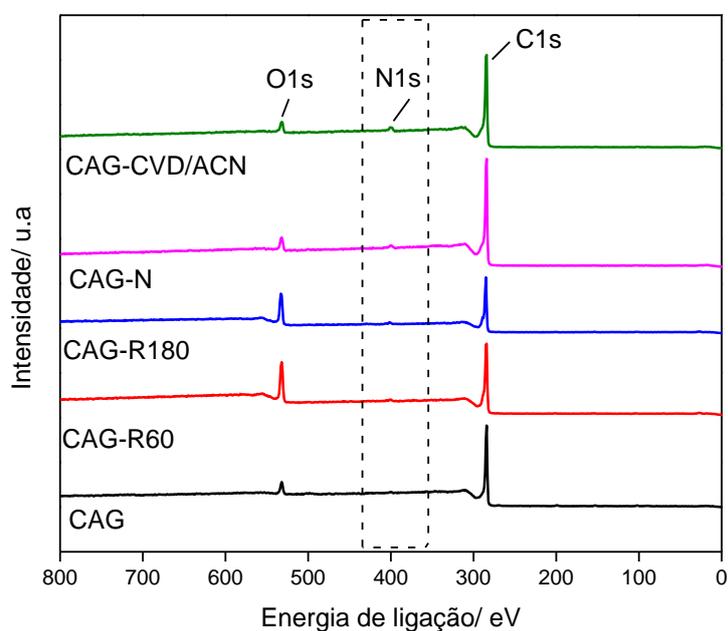


Figura 4.4- Espectros de XPS das amostras de carvão ativado granular funcionalizadas.

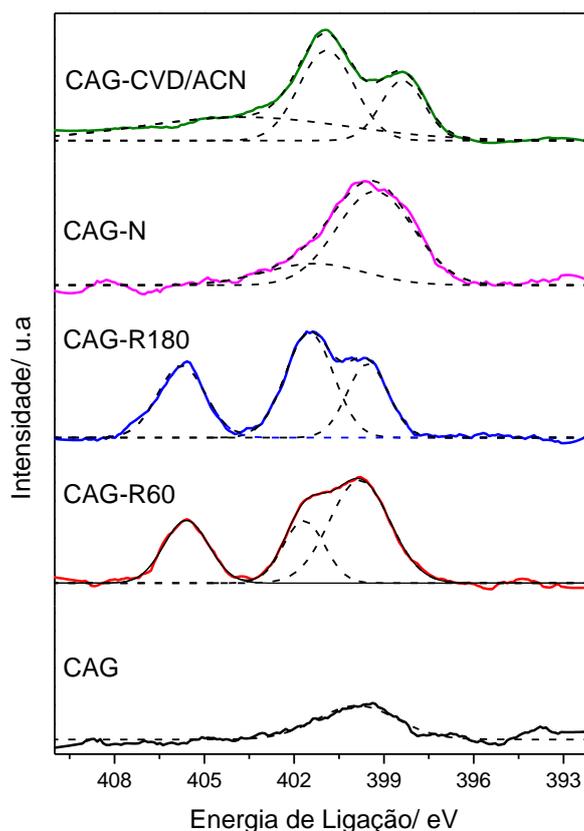


Figura 4.5- Espectro XPS de N_{1s} para os materiais funcionalizados.

Nos espectros XPS de N_{1s}, **Figura 4.5**, é possível observar que todos os materiais apresentaram picos em 399 eV associados na literatura a grupos piridínicos e amina.¹³⁷ O material CAG-N apresentou sinal de N_{1s} semelhante para o CAG puro, porém com intensidade maior, indicando que a modificação da superfície do carvão ativado utilizando gás amônia resulta em um aumento de grupos piridínicos e/ou grupos amina (**Figura 4.6(a-b)**) no material. Outro pico observado nos carvões ativados CAG-R60, CAG-R180 e CAG-CVD/ACN próximo a 400 eV pode estar associado a grupos pirrólicos (**Figura 4.6(c)**).⁴⁰

Além disso, é possível observar um pico em 405 eV nos materiais CAG-R60 e CAG-R180. Liu e colaboradores (2009) atribuíram este pico a grupos piridínicos com nitrogênio oxidados (**Figura 4.6(d-e)**) presente nas camadas do carbono,¹³⁸ coerente ao método de funcionalização empregado na modificação superficial dos carvões.

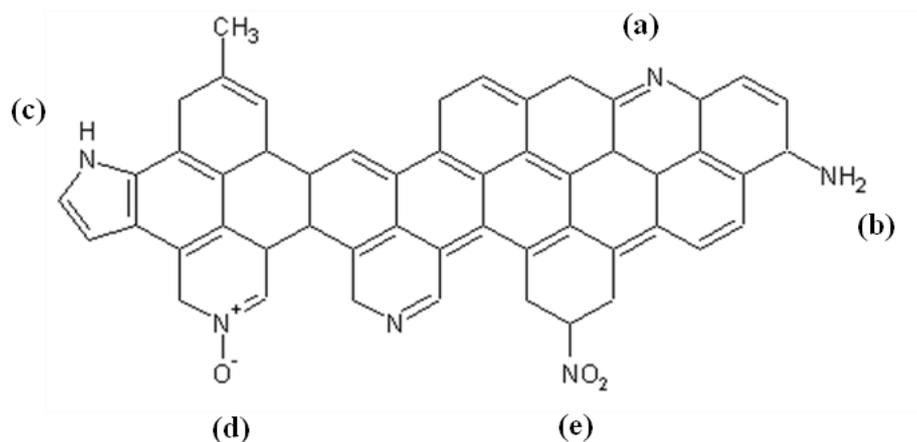


Figura 4.6- Grupos funcionais nitrogenados presentes nos materiais funcionalizados: (a) Piridina, (b) Amina (c) Pirrólico (d) Piridínico N-oxidados e (e) nitro.

A **Tabela 4.3** apresenta os valores de energia de ligação dos elementos C, N e O. Normalmente, a ligação C-C em materiais gráfiticos, apresentam sinais em 284,5 eV.¹³⁸ Os valores de energia de ligação obtidos para os materiais modificados referentes ao carbono apresentam valores de energia deslocados. De acordo a literatura, esse deslocamento pode estar relacionado a presença de dopantes, como o nitrogênio, nas estruturas gráficas. Esse deslocamento acontece devido à transferência de carga eletrônica do C para o N.¹³⁸

Tabela 4.3- Valores de energia de ligação para C, O e N obtidas pelo XPS para os materiais modificados.

| Amostra | Elemento | Energia (eV) |
|-------------|----------|--------------|
| CAG | C1s | 284,39 |
| | O1s | 532,11 |
| | N1s | 400,09 |
| CAG-R60 | C1s | 285,02 |
| | O1s | 532,28 |
| | N1s | 400,05 |
| CAG-R180 | C1s | 285,37 |
| | O1s | 532,91 |
| | N1s | 401,12 |
| CAG-N | C1s | 284,98 |
| | O1s | 532,27 |
| | N1s | 400,09 |
| CAG-CVD/ACN | C1s | 285,01 |
| | O1s | 531,98 |
| | N1s | 400,62 |

4.1.2 Aplicação dos materiais modificados na adsorção de elementos traços em solução aquosa

Os carvões ativados tratados por diferentes métodos para modificação da suas superfícies foram utilizados para avaliar a capacidade de remoção dos elementos traços Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa.

O efeito da variação das concentrações iniciais dos íons foi avaliado na remoção por processo de adsorção nos diferentes materiais mostrado na **Figura 4.7**.

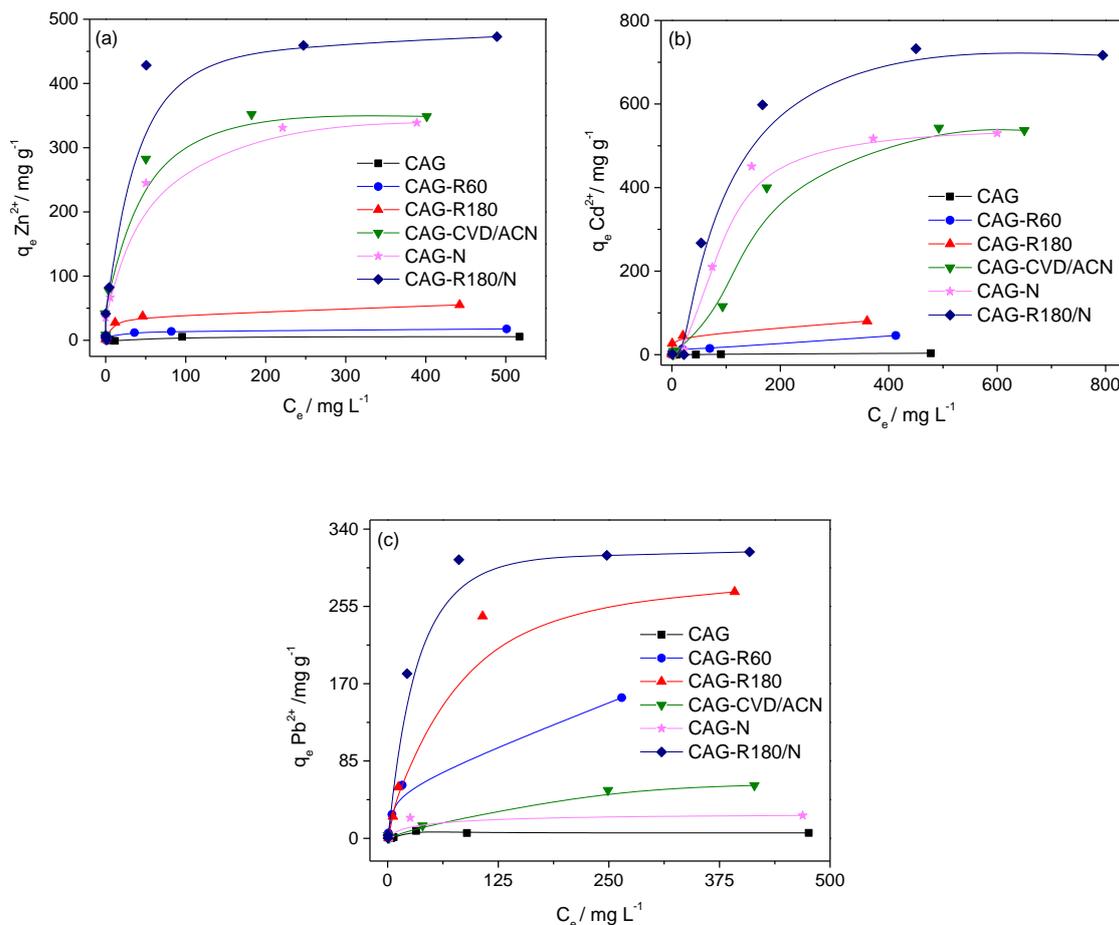


Figura 4.7- Isothermas de adsorção de metais (a) Zn²⁺ (b) Cd²⁺ e (c) Pb²⁺ em carvões ativados granulares modificados. Condições: 15 mg material, 10 mL de soluções individuais de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ (Concentração inicial 2-500 mg L⁻¹), pH 5,5, 250 °C por 24 horas em temperatura ambiente.

Os resultados mostram que o carvão ativado granular não funcionalizado (CAG) não apresentou boa capacidade de remoção para todos os íons metálicos estudados, por outro lado, ocorreu adsorção de metais em todos os materiais modificados. Estudos da literatura mostram que a presença de grupos funcionais na superfície de materiais a base de carbono, tais como grupos carboxílicos e fenólicos, favorecem a remoção de cátions metálicos.⁸⁵

Os materiais funcionalizados com maior quantidade de grupos contendo nitrogênio menos oxidados na sua superfície, por exemplo grupos piridínicos, (CAG- R180/N, CAG- N e CAG-CVC/ACN) apresentaram grande atividade para a adsorção, principalmente de Cd²⁺ e Zn²⁺. Além disso, observa-se que os carvões ativados que apresentaram maior capacidade de adsorção destes metais não apresentaram no XPS

picos com energia de ligação N1s o pico referente a óxidos de nitrogênio na estrutura carbonácea. Estes dados indicam que a presença de grupos contendo nitrogênio ligados a átomos de oxigênio na superfície dos materiais desfavorece a adsorção de cátions de zinco e cádmio.

Zhu e colaboradores (2012) sugerem que as diferenças no índice covalente podem ser a razão do aumento da adsorção de Pb (II), Cd (II) e Zn (II).⁷⁷ O índice de covalência diminuiu na seguinte ordem: Pb (6,41) > Cd (5,20) > Zn (2,04), sugerindo que Pb (II) sofre uma atração mais forte do que Cd (II) e Zn (II) e Da'na (2017) sugere a formação de complexos entre átomos de oxigênio e átomos de nitrogênio dos materiais e elementos adsorvidos, justificando o aumento da adsorção nos materiais funcionalizados em relação ao material não funcionalizado.⁸⁵

Ao avaliar os resultados obtidos de potencial zeta para os adsorventes de carbono observa-se que o aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos em carbonos funcionalizados com nitrogênio não pode ser explicado por interações eletrostáticas. Os resultados sugerem que grupos piridínicos de superfície em carbonos ativados modificados atuam como sítios de adsorção de espécies de íons de metais de transição em solução aquosa por um mecanismo de coordenação. Jia e colaboradores (2002) e Zhu e colaboradores (2012) em estudos na remoção de diferentes cátions metálicos mostraram resultados semelhantes aos deste estudo, propondo que o mecanismo de remoção destes íons é devido a ligação covalente com átomos de nitrogênio do material^{77,114}.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais das isotermas de adsorção e mostrados na **Tabela 4.4**. O modelo de isoterma de Langmuir é expressa como (**Equação 4.1**):

$$q_e = \frac{abc_e}{(1+bc_e)} \quad \text{Equação 4.1}$$

e a isoterma de Freundlich é representada por (**Equação 4.2**):

$$q_e = K_f(C_e)^{1/n} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde para a equação de Langmuir, q_e é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), b é uma constante relacionada à energia livre de adsorção (L mg^{-1}) e a é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}). A constante de Freundlich (K_f) indica a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}) e $(1/n)$ é a intensidade de adsorção (adimensional).

Tabela 4.4- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação dos materiais funcionalizados na adsorção de elementos traços.

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------|------------|---------------------------------|-------|
| | q_{\max} (mg g^{-1}) | B (L mg^{-1}) | R^2 | n | K_f (L mg^{-1}) | R^2 |
| Zn²⁺ | | | | | | |
| CAG | 5,26 | -0,027 | 0,943 | 1,769 | 0,253 | 0,897 |
| CAG-R60 | 14,09 | 0,462 | 0,996 | 3,049 | 3,767 | 0,914 |
| CAG-R180 | 58,82 | 0,083 | 0,999 | 2,066 | 4,764 | 0,900 |
| CAG-N | 344,83 | 0,116 | 0,996 | 3,702 | 68,502 | 0,922 |
| CAG-R180/N | 476,19 | 0,174 | 0,998 | 3,556 | 43,581 | 0,398 |
| CAG-CVD-ACN | 357,14 | 0,156 | 0,996 | 1,499 | 12,252 | 0,854 |
| Cd²⁺ | | | | | | |
| CAG | 30,30 | 0,000 | 0,020 | 1,022 | 0,009 | 0,972 |
| CAG-R60 | 14,92 | 4,188 | 0,999 | 2,809 | 3,767 | 0,658 |
| CAG-R180 | 83,33 | 0,194 | 0,998 | 2,309 | 10,023 | 0,808 |
| CAG-N | 625,00 | 0,009 | 0,9729 | 0,592 | 0,038 | 0,918 |
| CAG-R180/N | 769,23 | 0,028 | 0,9818 | 0,947 | 0,916 | 0,719 |
| CAG-CVD-ACN | 1428,57 | 0,001 | 0,2943 | 1,255 | 3,903 | 0,971 |
| Pb²⁺ | | | | | | |
| CAG | 6,423 | 0,030 | 0,945 | 1,880 | 0,398 | 0,657 |
| CAG-R60 | 200,00 | 0,019 | 0,911 | 1,200 | 6,223 | 0,994 |
| CAG-R180 | 500,00 | 0,004 | 0,184 | 1,072 | 3,228 | 0,982 |
| CAG-N | 27,47 | 0,023 | 0,937 | 1,937 | 1,242 | 0,585 |
| CAG-R180/N | 322,58 | 0,087 | 0,999 | 1,109 | 3,193 | 0,881 |
| CAG-CVD-ACN | 77,519 | 0,007 | 0,736 | 1,298 | 0,663 | 0,933 |

Os dados de carvão ativado granular não funcionalizado (CAG) não apresentaram bons coeficientes de correlação em nenhum dos modelos estudados devido as baixas capacidades de adsorção do material para os três elementos traços estudados.

A adsorção do íon Zn^{2+} apresentou melhor ajuste no modelo de Langmuir para todos os materiais funcionalizados. A adsorção de cádmio apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com exceção do material CAG-CVD/ACN, em que o melhor ajuste foi no modelo de Freundlich, indicando que o processo de adsorção neste material ocorreu em multicamadas.

No entanto, na adsorção de Pb^{2+} ocorreu melhor ajuste no modelo de Langmuir para os materiais CAG-N e CAG-R180/N. Os carvões ativados modificados CAG-R60, CAG-R180 e CAG-CVD/ACN apresentaram melhores ajustes para o modelo de Freundlich, indicando adsorção em multicamadas nestes materiais, o que corrobora com a maior capacidade de adsorção em comparação aos demais materiais estudados.¹³⁹ Esses resultados sugerem que os mecanismos de adsorção de chumbo nesses dois grupos de materiais são diferentes.

As capacidades de adsorção dos carvões ativados modificados foram determinadas em função da área superficial desses materiais (**Figura 4.8**). Ao normalizar os resultados pela área superficial específicas, observa-se a influência da área superficial dos materiais na capacidade de adsorção dos elementos traços, observando a relação direta entre o aumento da capacidade de adsorção à área superficial específica dos materiais.

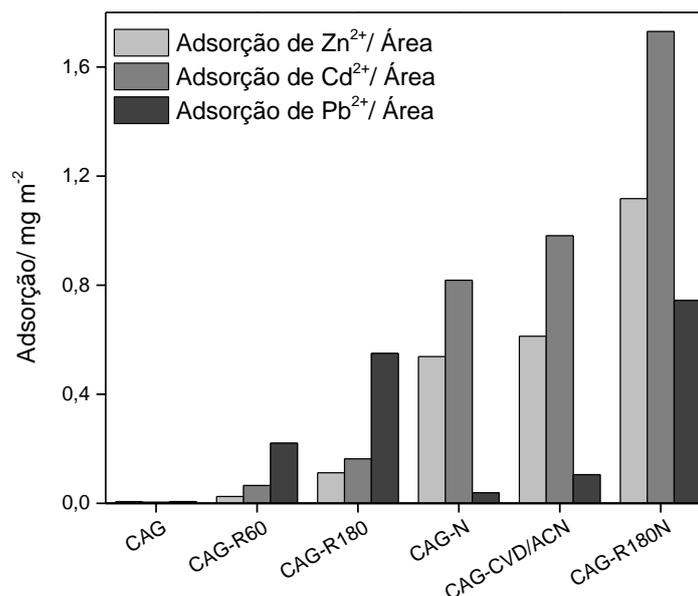


Figura 4.8- Capacidades de adsorção dos metais Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} normalizadas pela área superficial dos materiais modificados.

As curvas cinéticas para a adsorção dos metais estão mostradas na **Figura 4.9**. É possível observar a baixa adsorção dos metais no carvão ativado não funcionalizado (CAG), e após 24 horas ocorreu a dessorção dos metais. Verifica-se também que após 3 horas ocorreu o equilíbrio nos materiais funcionalizados para todos os metais estudados. A rápida adsorção inicial dos íons metálicos quando há grandes sítios ativos na superfície

do adsorvente e seguidos por uma taxa mais lenta de captação quando os locais ativos são preenchidos.

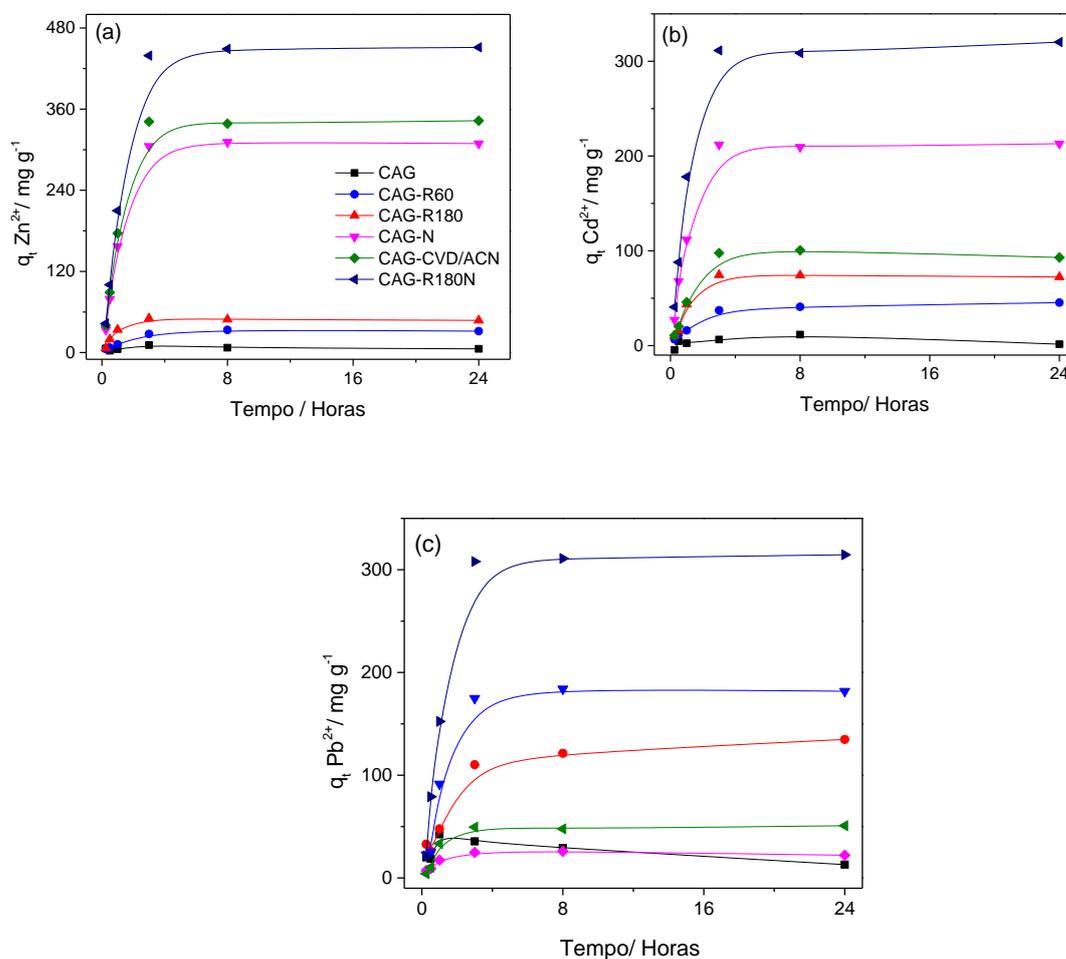


Figura 4.9- Curvas cinéticas de adsorção para (a) Zn^{2+} (250 mg L^{-1}) (b) Cd^{2+} (250 mg L^{-1}) e (c) Pb^{2+} (500 mg L^{-1}) em temperatura ambiente e pH 5,5.

Dois modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (**Equação 4.3**) e pseudo-segunda ordem (**Equação 4.4**), são aplicados na tentativa de entender melhor o processo de adsorção. As equações correspondentes a estes modelos são descritas da seguinte forma: ¹⁰⁵

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde Q_e e Q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção dos materiais modificados para elementos traços em equilíbrio e tempo t (min), respectivamente; K_1 (min^{-1}) e K_2 (g/ mg min) são as constantes de velocidade relacionadas, respectivamente.

Os dados experimentais foram ajustados utilizando a regressões lineares para modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Os valores calculados de vários parâmetros são apresentados na **Tabela 4.5**. Pode-se verificar que os dados de todas as adsorções de metais puderam ser melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, diferentemente do pseudo-primeira ordem assume que a etapa determinantes da velocidade compreende o mecanismo de interação do metal com o adsorvente sendo dependente das interações físico-químicas entre adsorvente-adsorvato, descrevendo um processo de quimissorção.¹⁴⁰ Logo, tais resultados indicaram que a adsorção foi relacionada à quimissorção e a taxa de adsorção é principalmente controlada pelo processo de difusão intrapartícula interna dos poros, próximo às condições de equilíbrio.^{139,141}

Tabela 4.5- Parâmetros do modelo cinético de remoção de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por diferentes materiais modificados.

| Adsorvente | Zn^{2+} | | Cd^{2+} | | Pb^{2+} | | | | | | | |
|-------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| | Pseudo-primeira ordem | Pseudo-segunda ordem | Pseudo-primeira ordem | Pseudo-segunda ordem | Pseudo-primeira ordem | Pseudo-segunda ordem | | | | | | |
| CAG-R60 | K_1 | 0,00177 | K_2 | 0,00040 | K_1 | 0,00472 | K_2 | 0,00023 | K_1 | 0,00460 | K_2 | 0,00008 |
| | R^2 | 0,81520 | R^2 | 0,99439 | R^2 | 0,87489 | R^2 | 0,99847 | R^2 | 0,87660 | R^2 | 0,99624 |
| CAG-R180 | K_1 | 0,00175 | K_2 | 0,00056 | K_1 | 0,00242 | K_2 | 0,41926 | K_1 | 0,00266 | K_2 | 0,00005 |
| | R^2 | 0,49249 | R^2 | 0,99570 | R^2 | 0,41926 | R^2 | 0,99359 | R^2 | 0,72104 | R^2 | 0,98493 |
| CAG-N | K_1 | 0,00293 | K_2 | 0,63191 | K_1 | 0,00895 | K_2 | 0,52970 | K_1 | 0,00066 | K_2 | 0,11640 |
| | R^2 | 0,00004 | R^2 | 0,99352 | R^2 | 0,00008 | R^2 | 0,99617 | R^2 | 0,00535 | R^2 | 0,99465 |
| CAG-CVD/ACN | K_1 | 0,03383 | K_2 | 0,97626 | K_1 | 0,00129 | K_2 | 0,26659 | K_1 | 0,00586 | K_2 | 0,52007 |
| | R^2 | 0,00004 | R^2 | 0,99481 | R^2 | 0,00015 | R^2 | 0,98958 | R^2 | 0,00020 | R^2 | 0,98743 |
| CAG-R180/N | K_1 | 0,01147 | K_2 | 0,89955 | K_1 | 0,00242 | K_2 | 0,41926 | K_1 | 0,00968 | K_2 | 0,78736 |
| | R^2 | 0,00002 | R^2 | 0,99168 | R^2 | 0,00022 | R^2 | 0,99359 | R^2 | 0,00003 | R^2 | 0,98343 |

Avaliando os resultados obtidos é possível observar que as modificações nas superfícies promoveram aumento na capacidade de adsorção dos elementos traços utilizando os carvões ativados com superfície modificada.

Sabe-se que mecanismos de adsorção de contaminantes são complexos e podem ter contribuição de diferentes fatores. Acredita-se que neste estudo, o mecanismo que contribui majoritariamente para a capacidade de adsorção de elementos traços nos materiais funcionalizados é a complexação química entre o metal e os grupos funcionais adicionados a superfície durante os tratamentos realizados, como representado na **Figura 4.10**.^{141,142}

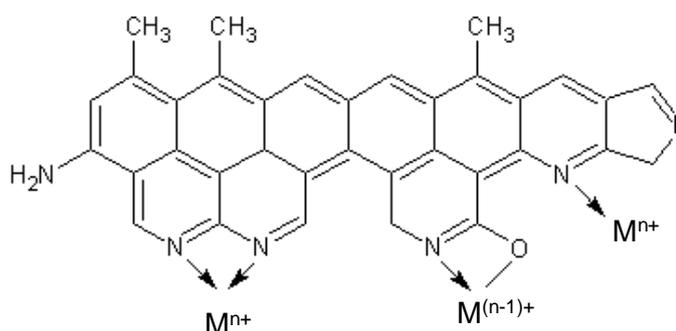


Figura 4.10-Diagrama esquemático de possíveis interações dos grupos funcionais nitrogenados da superfície do carvão ativado funcionalizado e os íons metálicos.

Os mecanismos de troca iônica, difusão intrapartícula e interação eletrostática entre os cátions e a superfície do material são propostos como os possíveis mecanismos secundários responsáveis pela alta capacidade de adsorção obtida comparado a outros estudos mostrados na literatura em materiais baseados em carvões ativados.^{143,144}

Fang e colaboradores (2017) e Sherlala (2018) sugerem que grupos de oxigênio fornecem mais sítios ativos para a adsorção de Pb (II),^{139,145} resultado similar ao obtido neste trabalho.

A reutilização de materiais é importante no desenvolvimento de adsorventes para o tratamento de águas residuais, pois um bom adsorvente deve ser estável e capaz de sofrer um número apropriado de reutilizações, mantendo algum nível de sua capacidade.⁹⁰

A **Figura 4.11** mostra uma excelente capacidade de reutilização dos carvões ativados funcionalizados após 4 usos. Todos foram reutilizados para a adsorção dos três elementos traços quatro vezes com alta eficiência entre 75% para Pb²⁺ e 99 % para Cd²⁺ e Zn²⁺ e sem perda de eficácia após os ciclos de reutilização. A regeneração dos

adsorventes após cada uso envolveu um procedimento de dessorção utilizando solução de ácido nítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para dessorção dos íons metálicos, que se mostrou eficiente e possibilitou a reutilização dos materiais.

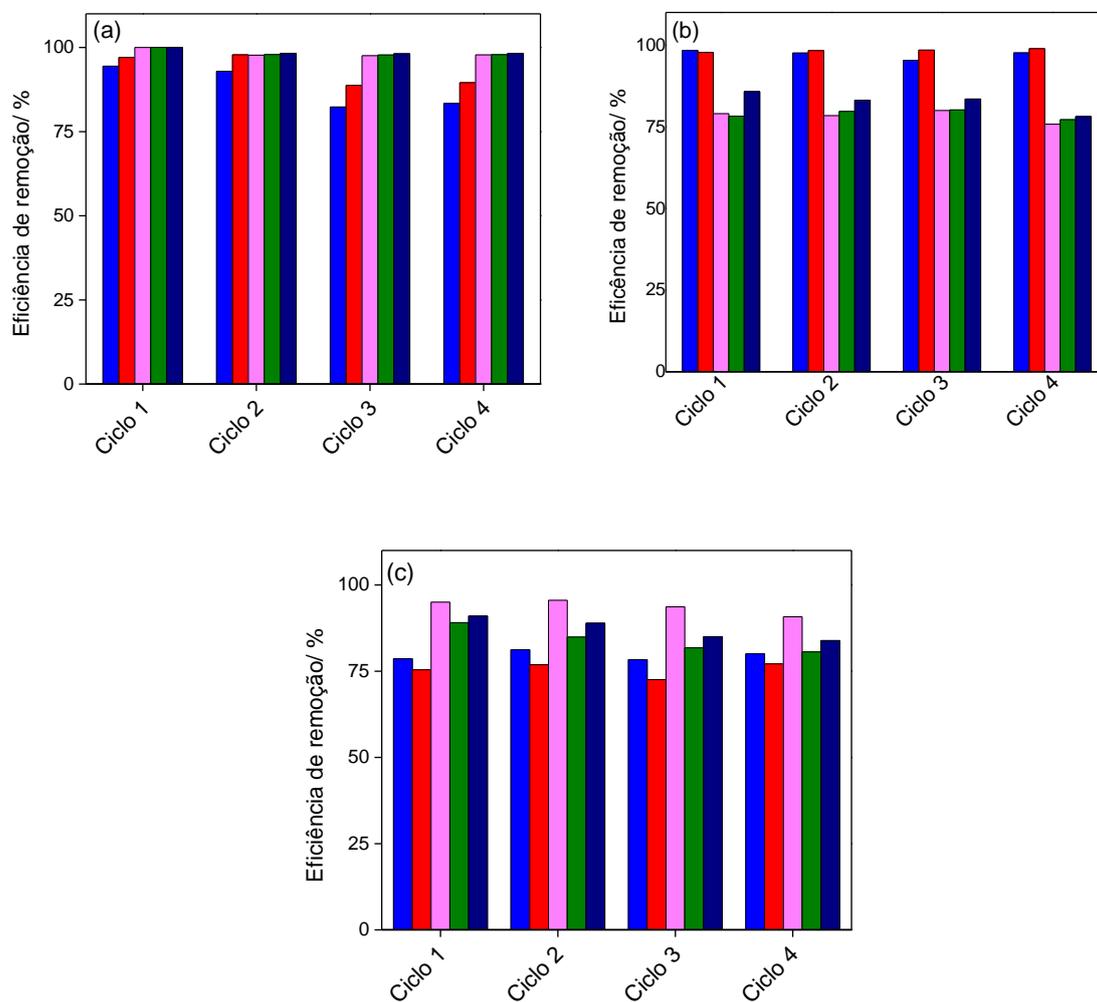


Figura 4.11- Estudo da reutilização dos carvões ativados funcionalizados CAG-R60 (azul), CAG-R180 (vermelho), CAG-N (rosa), CAG-CVD/ACN (verde) e CAG-R180/N (azul escuro) na remoção dos elementos traços (a) Zn^{2+} (b) Cd^{2+} e (c) Pb^{2+} por adsorção em temperatura ambiente e pH 5,5.

4.2 Conclusões Parciais

O estudo conduzido neste capítulo mostrou que os métodos utilizados para funcionalização do carvão ativado granular produzido do endocarpo da Macaúba foram eficientes para modificação da superfície dos materiais.

Utilizando de diferentes técnicas de caracterização, foi possível observar que os diferentes métodos aplicados para a modificação da superfície do material promoveram a inserção de diferentes grupos oxigenados e nitrogenados da superfície do carvão ativado granular de macaúba, indicando a influência do método aplicado ao grupo superficial inserido.

Durante a aplicação dos materiais como adsorventes na remoção dos elementos traços Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , percebeu-se alta capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos comparado ao CAG pura e a materiais apresentados em trabalhos da literatura que utilizam diferentes adsorventes na remoção de elementos traços, mostrando promissor a utilização dos materiais modificados neste capítulo para esta aplicação.

Ao avaliar a capacidade de adsorção dos elementos, observou-se também a adsorção preferencial dos cátions Zn^{2+} e Cd^{2+} aos materiais modificados contendo grupos piridínicos, amina e pirrólicos, por outro lado, a adsorção de Pb^{2+} foi favorecida quando utilizado os materiais contendo grupos nitrogenados ligados a átomos de oxigênio, como grupos piridínicos-N-oxidados e nitro em sua superfície.

CAPÍTULO 5

Compósitos C/Fe baseados em carvão ativado de macaúba e resíduo de minério de ferro para remoção de contaminantes ambientais

5. COMPÓSITOS C/Fe BASEADOS EM CARVÃO ATIVADO DE MACAÚBA E RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Neste capítulo será mostrado o estudo da síntese, caracterização e aplicação de compósitos de carbono com ferro (C/Fe) obtido a partir do carvão ativado produzido do endocarpo de macaúba, mostrado no **Capítulo 3**, e resíduo de mineração como fonte de óxidos de ferro. Os compósitos foram obtidos através da mistura mecânica do carvão ativado com o resíduo calcinado, seguido por tratamento térmico a 300, 500 e 800 °C (C/R300, C/R500 e C/R800) sob atmosfera inerte. Os efeitos deste tratamento térmico foram analisados e os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer e difração de raios X mostraram que o aumento da temperatura do tratamento térmico promoveu a formação de diferentes fases de ferro reduzidas, destacando o compósito tratado a 800 °C (C/R800) em que se observou uma mistura de óxidos de ferro reduzidos, incluindo a formação de uma fase de Fe⁰.

Estes compósitos foram utilizados em um processo combinado de adsorção/fotocatálise na remoção da amoxicilina, promovendo a remoção de até 93% do contaminante utilizando o material C/R800, comparada à remoção de 35% utilizando o resíduo de mineração puro e 55% utilizando o carvão ativado do endocarpo de macaúba. A formação de possíveis intermediários de reação foi monitorada por espectrometria de massa com injeção via electrospray (ESI-MS) e proposto um mecanismo de degradação.

Serão apresentados também os estudos dos processos de adsorção de fosfato em solução aquosa utilizando os compósitos C/Fe. Os experimentos foram conduzidos de forma a avaliar o impacto de vários parâmetros na adsorção, incluindo tempo de reação, temperatura e pH. Os resultados mostraram que a adsorção de PO₄³⁻ aumentou com o tempo de reação, enquanto diminuiu com o aumento da temperatura e o pH da solução. Os materiais apresentaram também potencial de regeneração e reutilização no processo de adsorção de fosfato em soluções aquosas. Os dados de isoterma de adsorção mostraram boa concordância com o modelo de Freundlich, com a capacidade máxima de adsorção de 40,3 mg g⁻¹ para o compósito C/R800 e observou-se que as capacidades de adsorção obtidas para todos os materiais foram superiores aos da literatura para materiais sintetizados similares aos deste trabalho.

5.1 Resultados e Discussão

5.1.1 Caracterização dos compósitos baseados em carvão ativado e resíduo de minério de ferro

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para avaliar as fases de ferro presentes nos compósitos sintetizados. É possível notar pelos espectros apresentados na **Figura 5.1**, que o material sintetizado em temperatura mais baixa (300 °C) possui um perfil semelhante ao do resíduo puro (RP) utilizado na síntese dos materiais. Enquanto que o material sintetizado a temperatura mais alta (C/R800) possui maior distinção ao resíduo puro, utilizado como material de partida para a síntese dos compósitos.

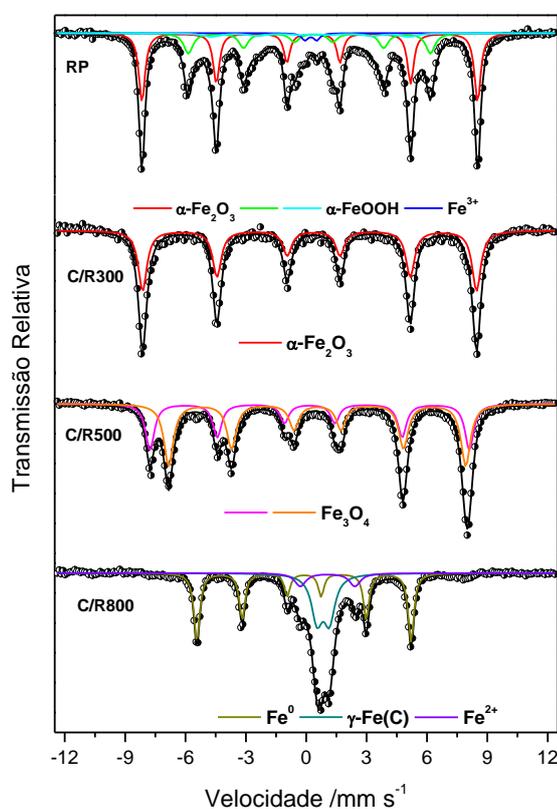


Figura 5.1- Espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe obtidos a 298K para os compósitos sintetizados a partir de carvão ativado e resíduo de mineração em diferentes temperaturas.

A análise Mössbauer para o resíduo puro mostrou um sexteto ($B_{hf} = 51,7$ T; $\delta = 0,36$ mm s⁻¹ e $\Delta = -0,18$ mm s⁻¹) relacionado à fase hematita com 49% de área relativa e ainda outros dois sextetos com área relativa total de 51% referente à fase de ferro

hidratada, FeOOH. Após a mistura com o carvão e o tratamento a 300 °C o óxido de ferro é desidratado formando hematita com área relativa de 100%, de acordo com o sexteto observado, ($B_{hf} = 51,4T$; $\delta = -0,36 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta = -0,20 \text{ mms}^{-1}$) característico deste óxido de ferro. Os valores mostrados no espectro para a fase estão em conformidade com a literatura.¹²¹ O espectro do material C/R500 é composto por dois sextetos característicos da fase magnetita ($B_{hf} = 49,2$ e $45,9T$; $\delta = 0,27$ e $0,66 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta = 0,00 \text{ mms}^{-1}$), indicando a completa redução da hematita presente no resíduo em magnetita. Para o material C/R800, um sexteto é observado, relativo a ferro metálico (Fe^0) ($B_{hf} = 33,1T$; $\delta = 0,0 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta = 0,0 \text{ mms}^{-1}$), com 39% de área relativa e dois dupletos relativos à fases de Fe^{2+} disperso no material ($\delta = 0,94 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta = 0,61 \text{ mms}^{-1}$) e ($\delta = 1,10 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta = 2,7 \text{ mms}^{-1}$). Estes resultados mostram que óxido de ferro inicialmente usado na preparação dos compósitos sofre uma redução progressiva pelo carvão à medida que a temperatura de tratamento aumenta. Os demais parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer estão apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1- Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os compósitos sintetizados a partir de carvão ativado e resíduo de mineração em diferentes temperaturas.

| Amostra | Fase | Espécie | δ (mms ⁻¹) ($\pm 0,05$) | Δ (mms ⁻¹) ($\pm 0,05$) | B_{hf} (T) (0,5) | Área relativa (%) (± 1) |
|-----------------|--|------------------------------------|---|---|-----------------------|-------------------------------------|
| Resíduo Puro | α -Fe ₂ O ₃ | Fe ³⁺ | 0,36 | -0,18 | 51,7 | 49 |
| | α -FeOOH | Fe ³⁺ | 0,35 | -0,21 | 37,2 | 49 |
| | | Fe ³⁺ | 0,32 | 0,58 | - | 2 |
| C/R300 | α -Fe ₂ O ₃ | Fe ³⁺ | 0,36 | -0,20 | 51,4 | 100 |
| C/R500 | Fe ₃ O ₄ | Fe ³⁺ | 0,27 | 0,00 | 49,2 | 39 |
| | | Fe ³⁺ +Fe ²⁺ | 0,66 | 0,00 | 45,9 | 61 |
| | α -Fe | Fe ⁰ | 0,0 | 0,0 | 33,1 | 39 |
| C/R800 | Fe(II) | Fe ²⁺ | 0,94 | 0,61 | - | 47 |
| | Fe(II) | Fe ²⁺ | 1,10 | 2,7 | - | 14 |

δ - Deslocamento isométrico relativo a α -Fe;

Δ - Desdobramento quadrupolar;

B_{hf} - Campo hiperfino magnético

Outra técnica utilizada para caracterizar as fases formadas nos compósitos foi a difração de raios X (DRX). Os padrões de DRX obtidos estão apresentados na **Figura 5.2** e, de forma geral, corroboram com os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer. Os picos foram identificados por meio de comparação com fichas do banco de dados do *software Crystallographica-Search Match*.

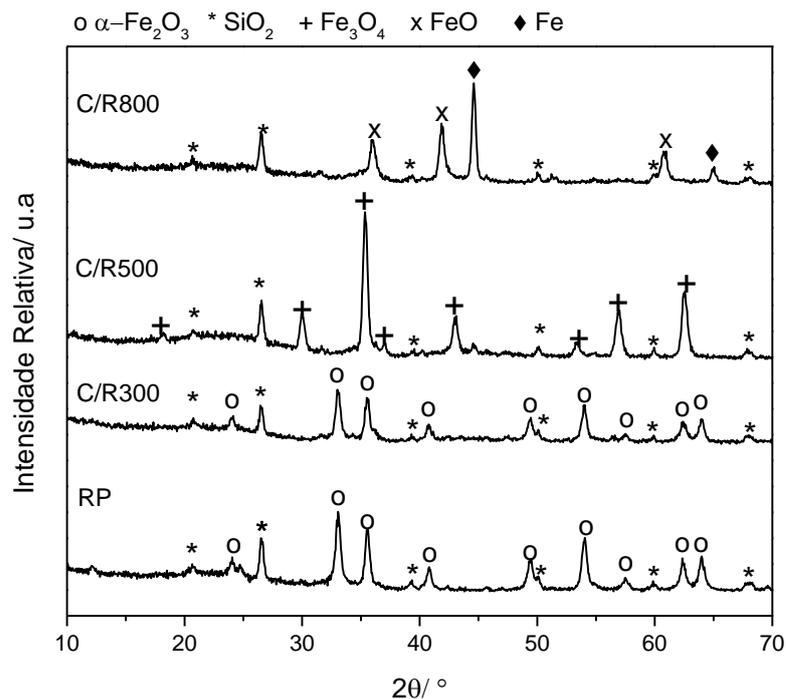


Figura 5.2- Padrões de difração de raios X obtidos para o resíduo de minério puro (RP) e os compósitos C/R sintetizados.

Para o resíduo de mineração puro (RP) os principais picos de reflexão observados foram atribuídos à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 24-72), e SiO_2 (JCPDS 46-1045). A presença destes óxidos era esperada por serem os principais óxidos que compõe o minério de ferro.

Para os compósitos sintetizados, observou-se a redução das fases de ferro após aquecimento em atmosfera inerte na presença de carvão ativado produzido a partir do endocarpo de macaúba. Em 300 °C (C/R300), foram observados sinais semelhantes aos do resíduo de minério puro, indicando que a temperatura utilizada para tratamento foi insuficiente para auxiliar na redução das fases de ferro pelo carvão (carbono).

Para os materiais tratados nas temperaturas de 500 e 800 °C, C/R500 e C/R800, respectivamente, foi possível perceber a mudança das fases de ferro nos difratogramas com o aumento da temperatura de síntese dos materiais. Em 500 °C (C/R500), ocorre a formação da fase magnetita (JCPDS 19-629). O compósito C/R800, sintetizado a 800 °C mostra que ocorre a redução da magnetita à wüstita, FeO (JCPDS 6-615) e à fase ferro metálico, Fe^0 (JCPDS 6-696). Nenhum pico de reflexão foi observado referente ao carbono por se tratar de um material muito amorfo.

Os materiais foram caracterizados por redução à temperatura programada (RTP) a fim de se observar a reatividade do óxido frente à reação com H_2 . O perfil de RTP pode ainda confirmar a presença das fases de ferro presentes, corroborando com os resultados de DRX e espectroscopia Mössbauer.

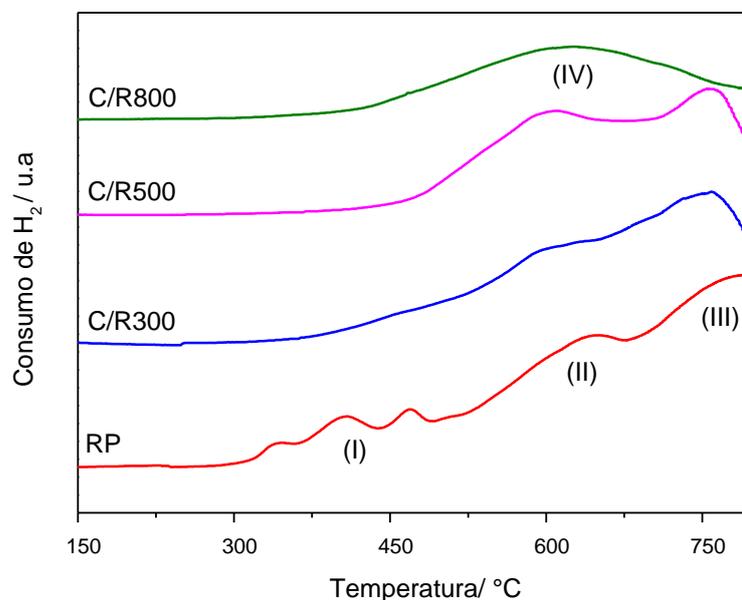


Figura 5.3- Perfis de TPR obtidos para o resíduo de minério puro (RP) e os compósitos C/R sintetizados.

O perfil de redução apresentado na **Figura 5.3** mostra para a amostra de resíduo de minério puro (RP) três bandas consecutivas entre 300 e 500°C (I) relatados na literatura como sendo referentes à conversão térmica da goethita (α -FeOOH) a hematita (Fe_2O_3) na presença de hidrogênio com a consequente liberação de água.¹⁴⁶ As amostras RP, C/R300 e C/R500 mostram uma banda em 650 °C (II) referente a redução da hematita (Fe_2O_3) à magnetita (Fe_3O_4). Em seguida, uma banda próximo a 730 °C (III) correspondente à formação de FeO pela redução da magnetita (Fe_3O_4) formada anteriormente. O compósito C/R800 apresenta apenas uma banda referente a redução de Fe^{2+} a Fe^0 (IV), por não apresentar outras fases mais oxidadas de ferro, de acordo com os dados de Mössbauer e DRX. Foram observadas variações na temperatura de redução das fases comparado a perfis de redução de ferro apresentados na literatura. E estudos sugerem que a presença de materiais carbonáceos nos óxidos de ferro promovem tais variações o que pode ser influenciado por vários fatores como o tamanho das partículas de óxido de ferro e sua interação com o carbono.¹⁴⁷

Os materiais foram submetidos à análise termogravimétrica e as curvas TG obtidas estão mostradas na **Figura 5.4**.

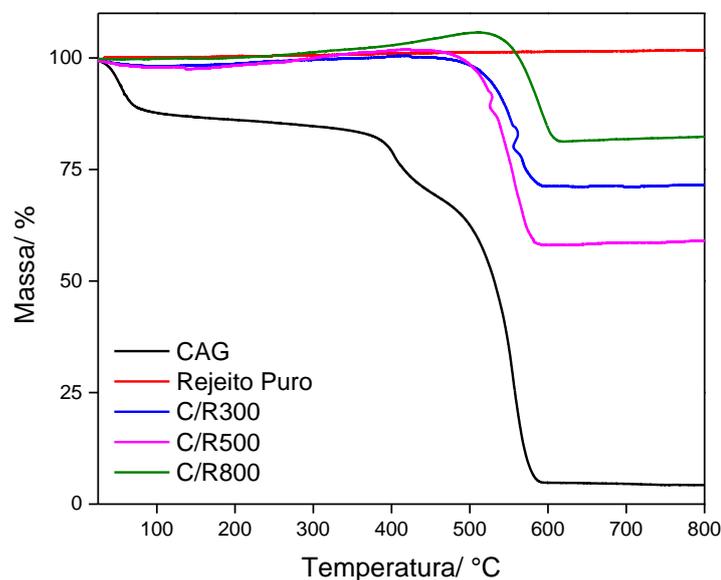


Figura 5.4- Curvas TG obtidas em atmosfera de ar, dos compósitos sintetizados, resíduo e carvão ativo (CAG) puros.

Foi observado que apenas o carvão ativado obtido do endocarpo de macaúba puro apresentou perda significativa de massa próximo a 100 °C, relacionada à perda da água adsorvida no material. Na curva TG obtida para o material sintetizado a 800 °C, (C/R800) observou-se ganho de massa a partir de 250 °C relacionados à oxidação de espécies reduzidas de ferro, Fe^{2+} e especialmente Fe^0 (**Equação 5.1**), formadas durante a síntese:



Era esperado que o material tratado a 500 °C (C/R500) apresentasse ganho de massa pela presença de espécies reduzidas de ferro no material, porém, provavelmente o ganho não foi observado devido ao baixo teor desta fase comparada ao alto teor de carvão presente na amostra.

As curvas TG de todos os materiais apresentaram perdas de massa entre 350 – 600 °C, relacionadas à oxidação de estruturas de carbono exceto a amostra de resíduo puro que não contém carbono (**Equação 5.2**).



Medidas de área superficial foram realizadas por adsorção/dessorção de N_2 pelo método BET para os compósitos produzidos com CAG e resíduo da mineração de ferro (RP). As isotermas de adsorção são mostradas na **Figura 5.5**.

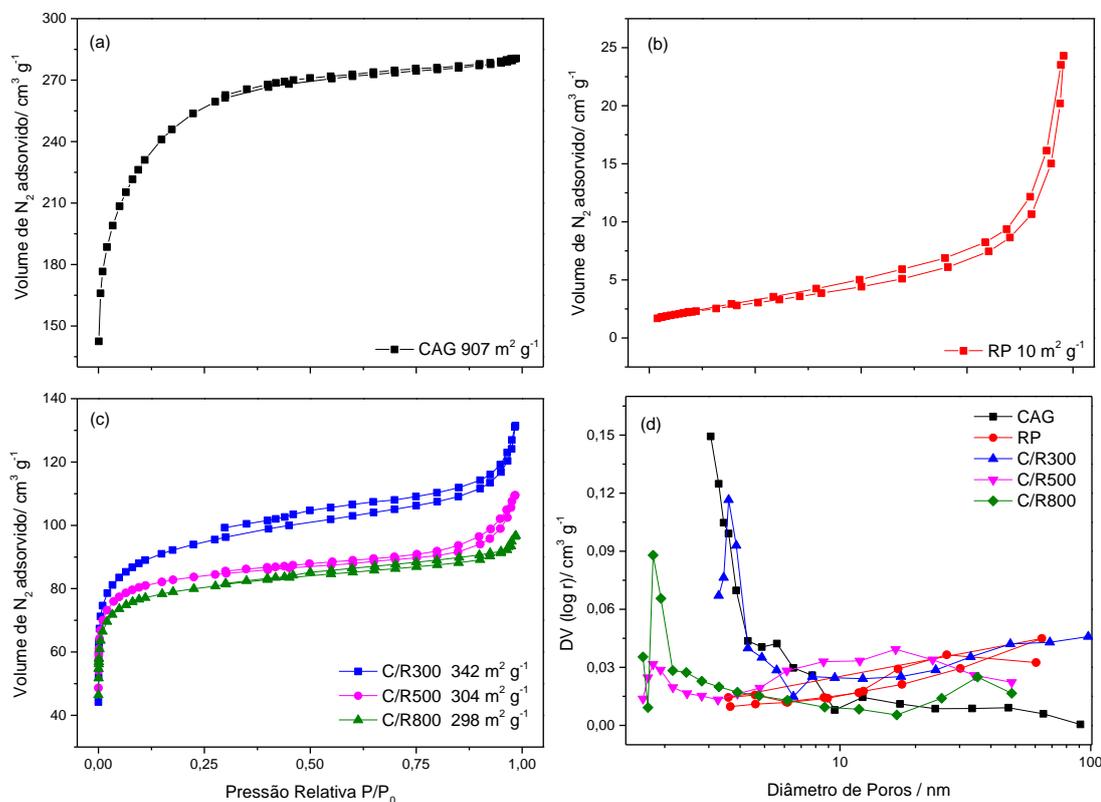


Figura 5.5- Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 obtidos para os materiais: CAG (a), RP (b) compósitos C/R300, C/R500, C/R800 (c) e distribuição de poros dos materiais (d).

A isoterma obtida para o CAG é do tipo I(b), típica de materiais com faixa ampla de distribuição de poros, em sua maioria, microporos mais largos e mesoporos estreitos.¹¹⁶ O resíduo de minério puro (**Figura 5.5(b)**), apresenta isoterma do tipo III, características de materiais não porosos, uma vez que não há adsorção significativa de N_2 em pressões relativas menores que 0,9.¹⁴⁸ Os compósitos sintetizados apresentam isotermas do tipo IV(a), característico de sólidos com presença de microporos associados à mesoporos, onde a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), sendo esse fenômeno relacionado a condensação capilar nos mesoporos, podendo ser atribuída também à adsorção em mono e multicamadas, ocorrência comum em carvões ativados.¹⁴⁹

Os compósitos sintetizados nas temperaturas 500 e 800°C (C/R500 e C/R800) apresentaram áreas superficiais semelhantes e menores (304 e 298 m² g⁻¹, respectivamente) que o C/R300 (342 m² g⁻¹). A junção do CAG e resíduo de minério de ferro com posterior tratamento térmico promoveu uma diminuição de aproximadamente 3 vezes na área superficial dos materiais resultantes comparado ao CAG (907 m² g⁻¹), como também a modificação do perfil dos materiais, mostrados nas isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

A curva de potencial zeta do CAG em função do pH é apresentada na **Figura 5.6** e mostra a relação da carga na superfície dos compósitos sintetizados quando correlacionada com o pH da solução. Os compósitos C/Fe apresentaram curvas com perfis semelhantes e o pH de carga zero (pH_{pcz}) iguais a 2,5, 1,9 e 3,1 para os materiais C/R300, 500 e 800, respectivamente. Deste modo, a superfície do material é carregada positivamente quando o pH da solução é inferior a pH_{pcz} e é negativamente carregado quando o pH da solução é maior.

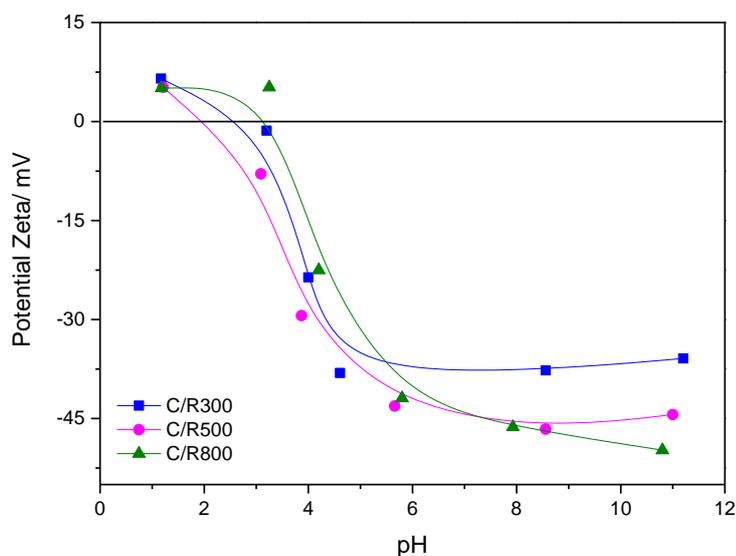


Figura 5.6- Efeito do pH no potencial zeta dos compósitos C/Fe em solução aquosa.

5.1.2 Aplicação dos compósitos C/Fe produzidos na remoção do fármaco amoxicilina em solução aquosa

Os compósitos sintetizados, e os precursores, resíduo de minério de ferro puro e carvão ativado puros foram utilizados para avaliar a capacidade de remoção do antibiótico amoxicilina em solução aquosa. Para isso, foram combinados os processos de adsorção e

fotocatálise. Na **Figura 5.7** são mostrados os resultados de remoção da amoxicilina durante o processo combinado.

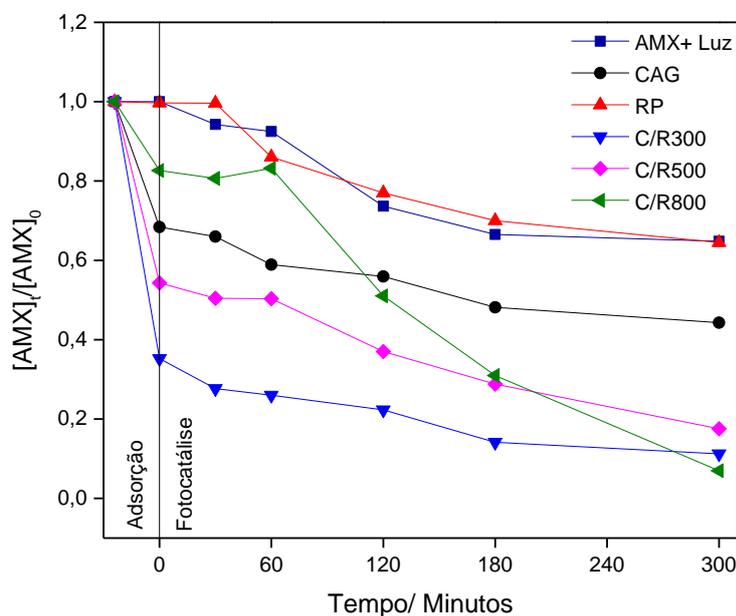


Figura 5.7- Remoção de amoxicilina usando compósitos C/Fe. Condições: 10 mL; $C_0 = 250 \text{ mg L}^{-1}$; temperatura ambiente; dosagem de catalisador: $3,0 \text{ g L}^{-1}$; pH 5,5; Tempo de adsorção: 24 h e Tempo de fotocatálise: 5 horas.

Inicialmente os materiais foram deixados em contato com a solução de AMX por um período de 24h para avaliar os efeitos de adsorção. Após 24 horas do processo de adsorção, foi observado que o carvão puro foi capaz de remover aproximadamente 35% de amoxicilina, nas condições de reação estudada. O resíduo puro não apresentou atividade para a adsorção do contaminante. No entanto, os compósito C/Fe obtidos nas temperaturas de 300 e 500 °C apresentaram atividades superiores, de 65 e 47%, respectivamente. Observa-se que o compósito C/R800 adsorveu quantidade inferior ao carvão ativado granular puro (CAG), resultado esperado devido a menor quantidade de carbono no material, mostrado nas análises TG, e menor área superficial comparado aos demais compósitos sintetizados.

No entanto, os cromatogramas obtidos após a etapa de adsorção (**Figura 5.8**) com as amostras C/R300 e C/R500, mostram claramente 2 outros sinais, com menores tempos de retenção e expressiva intensidade sugerindo que, além da remoção por adsorção, ocorreu a degradação de parte das moléculas do antibiótico, mesmo na ausência de luz, corroborando com os resultados da **Figura 5.7**.

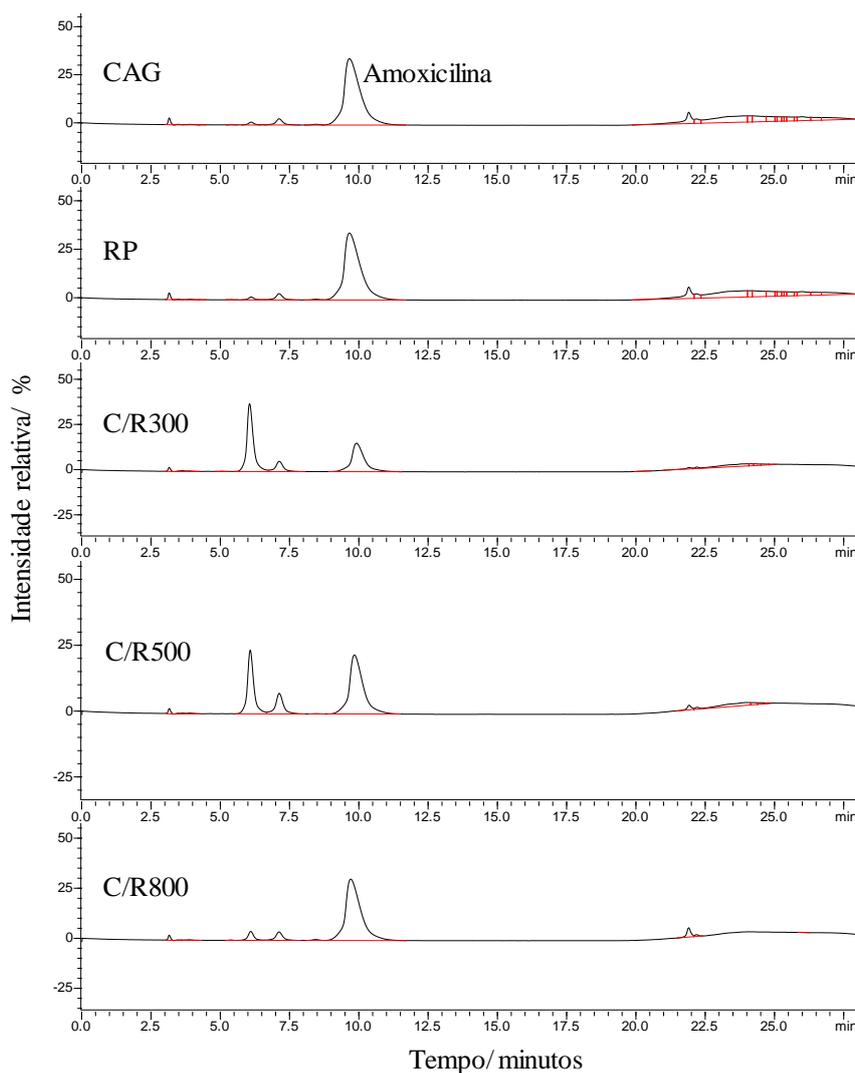


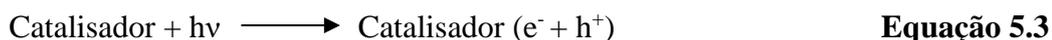
Figura 5.8- Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida com detector UV/VIS das soluções de amoxicilina concentração inicial 250 mg L^{-1} após 24 horas de adsorção.

Após a incidência de luz UV foi observada, para a amoxicilina pura, uma baixa remoção de aproximadamente 36% após 5 horas de reação. Sugere-se que esta remoção está relacionada ao efeito de fotólise do antibiótico, relatado anteriormente na literatura.⁵⁷ Não foi observada adsorção do fármaco utilizando o resíduo de minério puro, justificado pela baixa área superficial do RP. Após a incidência de luz UV foi observado a mesma remoção de 36%. Resultado semelhante ao procedimento realizado na ausência de catalisador, sugerindo novamente apenas a fotólise do composto.

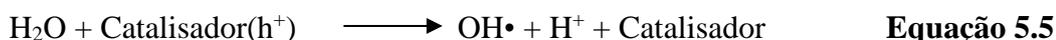
A incidência de luz nas reações contendo os materiais obtidos após tratamento térmico em baixas temperatura, C/R300 e C/R500, promoveu uma remoção adicional de AMX de aproximadamente 20%. Pode ser observado que o compósito C/R800 apresentou

uma atividade fotocatalítica superior aos demais materiais, removendo adicionalmente ao processo de adsorção 77% da AMX após 5 horas de reação de fotocatalise.

De acordo com o princípio da fotocatalise heterogênea, um fotocatalisador semicondutor pode ser ativado por uma fonte de luz, cuja energia seja suficiente para superar sua energia de *bandgap*, promovendo os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas positivas na banda de valência (h^+) e cargas negativas (elétrons) na banda de condução (e^-), **Equação 5.3**.



Essas lacunas são altamente oxidantes e apresentam potenciais de oxidação altos o suficiente para oxidar os compostos orgânicos diretamente adsorvidos em sua superfície (mecanismo direto - **Equação 5.4**) ou ainda podem reagir com outras espécies presentes no meio, como por exemplo a água utilizada como solvente gerando radicais hidroxila, como OH^\bullet , que são altamente oxidantes, capazes de promover a oxidação de uma variedade de compostos presentes em solução (mecanismo indireto - **Equações 5.5 e 5.6**).⁵⁷



A utilização de catalisadores heterogêneos é altamente desejável por oferecer rotas de baixa energia para a formação dos produtos, facilitando ainda a recuperação do catalisador para minimizar a geração de resíduos.

A combinação dos processos de adsorção e fotocatalise possibilitou uma remoção superior a 83% do antibiótico para todos os compósitos sintetizados. Apesar dos compósitos C/R300 e C/R500 apresentarem menores atividades fotocatalíticas, após o processo combinado apresentaram remoção total de acima de 80%, mostrando que a etapa de adsorção é importante, pois promove a concentração do contaminante na superfície do material.

Os cromatogramas obtidos após a etapa de fotocatalise indicam a degradação do contaminante após esta etapa utilizando os compósitos (**Figura 5.9**).

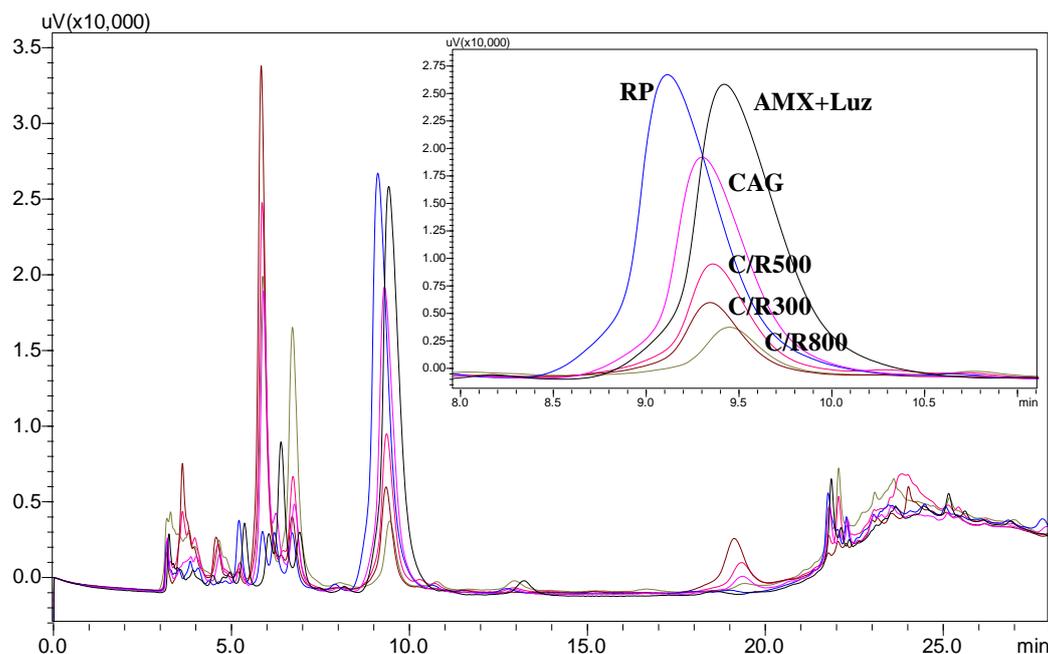


Figura 5.9- Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida com detector UV/VIS das soluções de amoxicilina após 24 horas de adsorção e 5 horas de fotocatalise.

Após as etapas de oxidação as fases líquidas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para avaliar se houve lixiviação do ferro dos materiais durante as reações, mostrado na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2- Lixiviação de ferro dos compósitos após processo combinado adsorção/fotocatalise (mg L^{-1})

| Amostra | Lixiviação de Ferro (mg L^{-1}) |
|---------|--|
| C/R300 | 0,233 |
| C/R500 | 0,084 |
| C/R800 | 0,865 |

Os materiais apresentaram perda de apenas 0,01, 0,00 e 0,04% de sua composição total de ferro nos catalisadores C/R300, C/R500 e C/R800, respectivamente, durante as reações. A não lixiviação de ferro para a solução indica que o processo está ocorrendo em fase heterogênea e garante também uma boa estabilidade do material. Esse resultado mostra a possibilidade de reaproveitar o material, já que cerca de 99,9% do catalisador ainda permanece na estrutura dos materiais mesmo após as reações. Os testes de reutilização dos catalisadores foram realizados em etapa posterior.

A fim de estudar a cinética da reação com cada um dos catalisadores, as reações de fotocatalise foram consideradas, por efeito de simplificação, como reações de pseudo-primeira ordem, dependendo essencialmente da concentração do contaminante. A lei de velocidade para essa reação pode ser expressa como (**Equação 5.7**):

$$\frac{-d[AMX]}{dt} = k[AMX] \quad \text{Equação 5.7}$$

Integrando a variação da concentração [AMX] em toda a faixa de concentração entre a concentração inicial [AMX]₀ e a concentração [AMX] no instante t, obtém-se a **Equação 5.8**. As curvas foram tratadas e as linearizações estão apresentadas na **Figura 5.10**.

$$\ln \frac{[AMX]_t}{[AMX]_0} = -kt \quad \text{Equação 5.8}$$

Através do gráfico de $\ln[AMX]_t/[AMX]_0$ em função do tempo t (**Figura 5.10**), foi possível obter, pela inclinação das retas, as constantes de velocidade k das reações com os diferentes materiais.

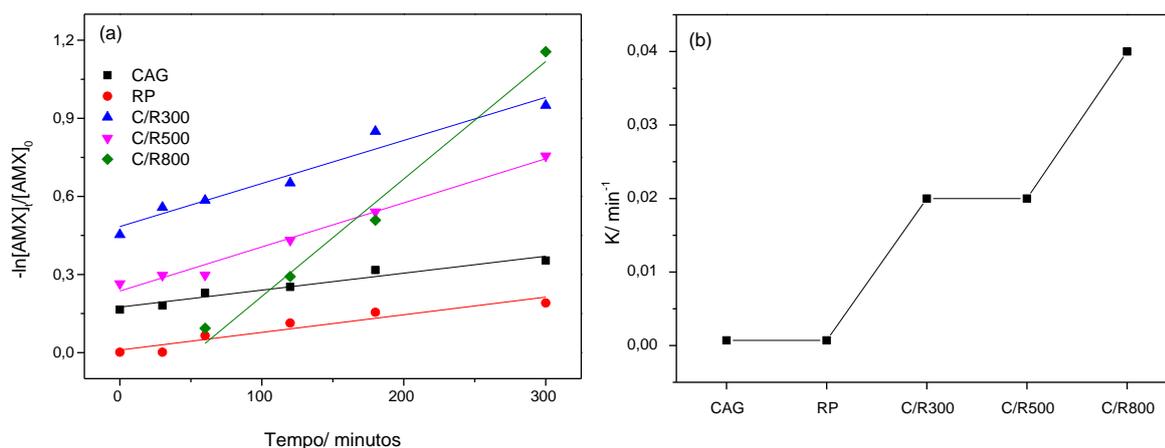


Figura 5.10-(a) Cinética da degradação da amoxicilina pelos materiais estudados, 30 mg de material, 10 mL de AMX concentração inicial 250 mg L⁻¹, 5 horas de fotocatalise, (b) constante de velocidade obtida para degradação da AMX utilizando os diferentes materiais.

A linearização gerou retas com coeficientes de determinação maiores que 0,98, considerando todo o intervalo de tempo, o que mostra que o modelo de reação de pseudo-primeira ordem se ajusta bem aos dados experimentais. A degradação da amoxicilina exibiu constantes de velocidade baixas e semelhantes para o CAG e o resíduo de mineração puro (0,0007 min⁻¹), semelhantes e intermediárias para os

compósitos C/R300 e C/R500 ($0,02 \text{ min}^{-1}$) e constante de velocidade aproximadamente 2 vezes maior para o compósito C/R800 ($0,04 \text{ min}^{-1}$).

Com o objetivo de avaliar o reuso dos materiais, a atividade catalítica dos mesmos foi avaliada após vários ciclos reacionais na remoção de amoxicilina. A **Figura 5.11** mostra os resultados do reuso dos catalisadores quando submetidos a três ciclos reacionais para o processo de remoção combinada de adsorção/fotocatálise.

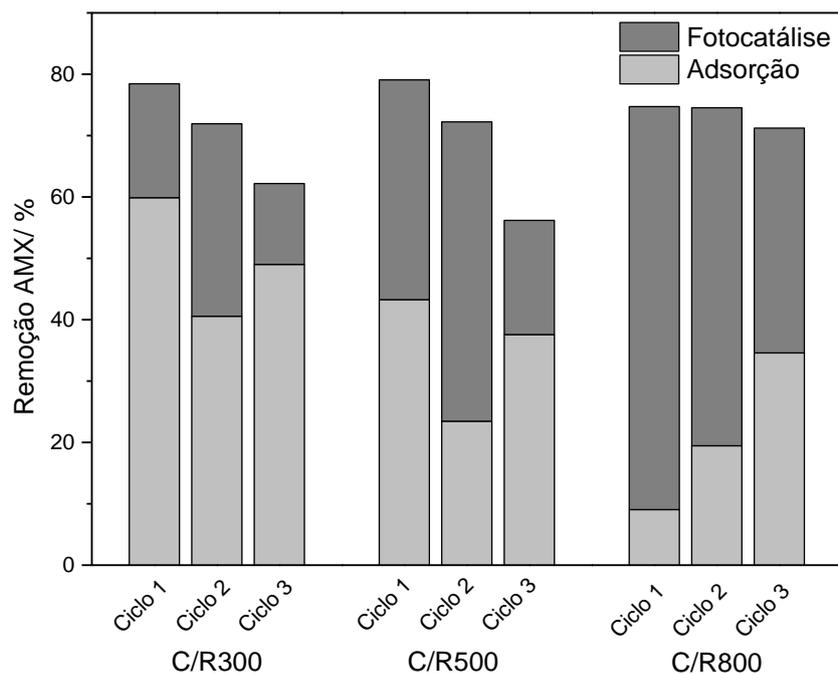


Figura 5.11- Avaliação da capacidade catalítica dos compósitos em três ciclos reacionais para processo combinado adsorção/fotocatálise para remoção da amoxicilina.

É possível notar uma perda de aproximadamente 15% na remoção da amoxicilina do primeiro para o terceiro ciclo para os materiais C/R300 e C/R500. No entanto, para o material C/R800 não houve perda significativa na atividade de remoção da amoxicilina após o processo combinado, apesar da diminuição da atividade fotocatalítica em cada ciclo, houve o aumento da adsorção indicando que o processo de lavagem do material após cada uso promoveu a desobstrução dos poros no material e favoreceu a adsorção do contaminante.

As amostras também foram analisadas pela técnica ESI-MS, no modo positivo, ESI(+)-MS, na tentativa de se detectar possíveis produtos e intermediários reacionais formados nas condições utilizadas. O monitoramento total das razões m/z após 5 horas de

fotocatálise estão apresentados na **Figura 5.12** e os espectros de massa ESI(+)-MS em faixa m/z reduzida, mostrados na **Figura 5.13**.

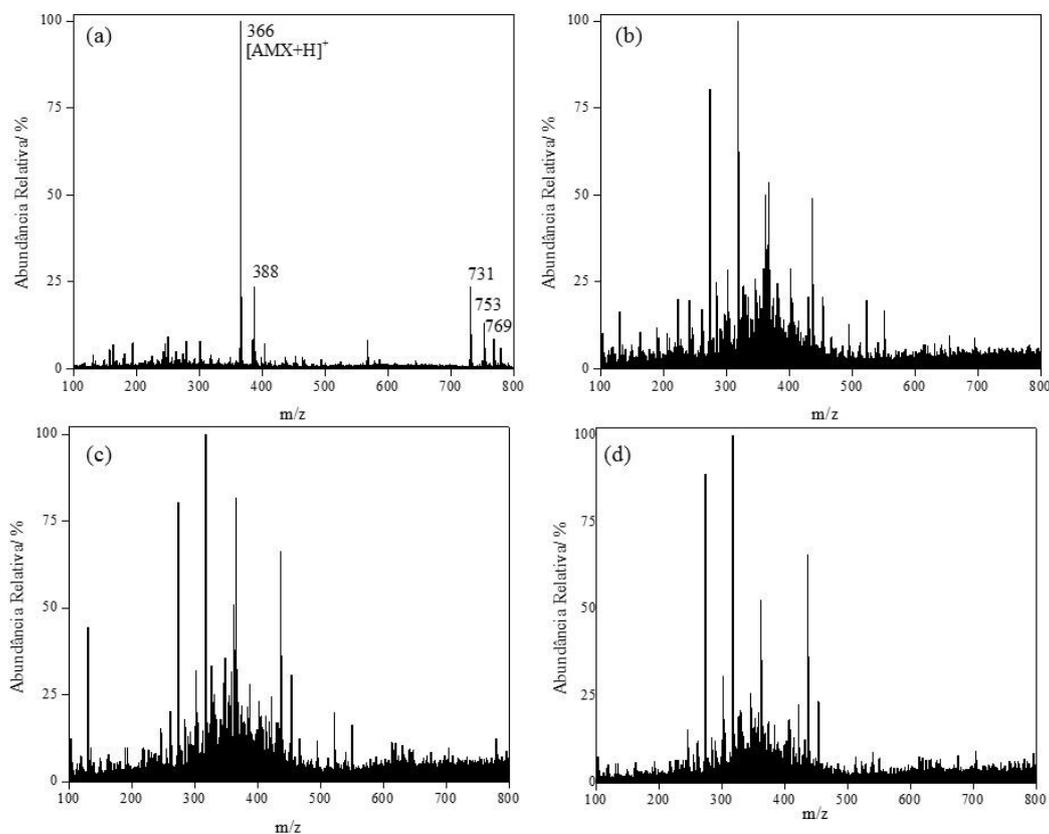


Figura 5.12- Monitoramento total das razões m/z após 5 horas de fotocatalise por ESI(+)-MS da solução de (a) amoxicilina e após fotocatalise para (b) C/R300, (c) C/R500 e (d) C/R800.

O espectro de massa do ESI da amoxicilina (**Figura 5.13(a)**) apresentou os íons m/z 366, 388, 731, 753 e 769 correspondendo a $[AMX+H]^+$, $[AMX+Na]^+$, $[2AMX+H]^+$, $[2AMX+Na]^+$ e $[2AMX+K]^+$, respectivamente.¹³¹ Os espectros de massa do ESI após fotocatalise com os diferentes compósitos, apresentaram perfis de degradação semelhantes (**Figura 5.13(b-d)**), no entanto, observa-se menor remoção do antibiótico utilizando o material C/R500 e remoção total da amoxicilina na presença do compósito C/R800, indicado pela ausência do íon m/z 366.

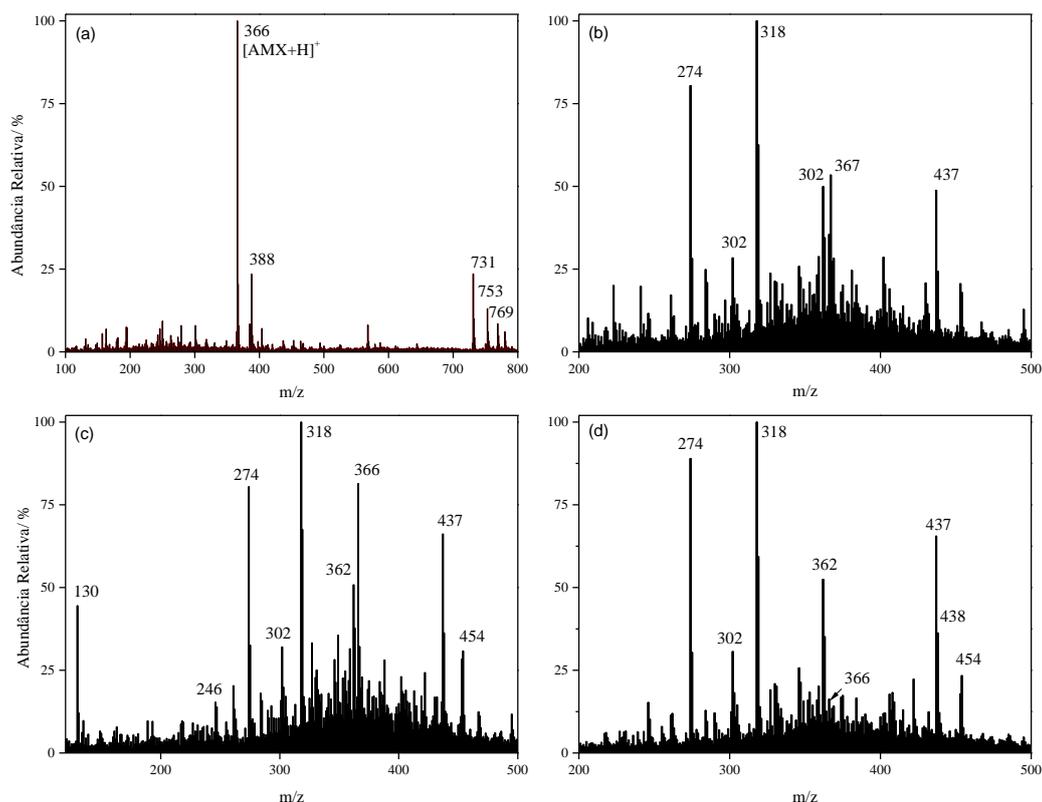


Figura 5.13- ESI(+)-MS da solução de (a) amoxicilina e após fotocatalise para (b)C/R300, (c)C/R500 e (d)C/R800.

As **Figuras 5.14 a 4.16** apresentam, em partes, a proposta de mecanismo de degradação da amoxicilina através dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise da amoxicilina. Observa-se que houve a formação de diferentes adutos de sódio nos produtos de degradação, estes adutos possivelmente foram formados pela presença de quantidade significativa de sódio na composição química do resíduos de mineração.²¹

Por meio de uma hidrólise seguida de duas descarboxilações pode-se explicar os sinais em m/z 362 e 318, como apresentado na **Figura 5.14**.

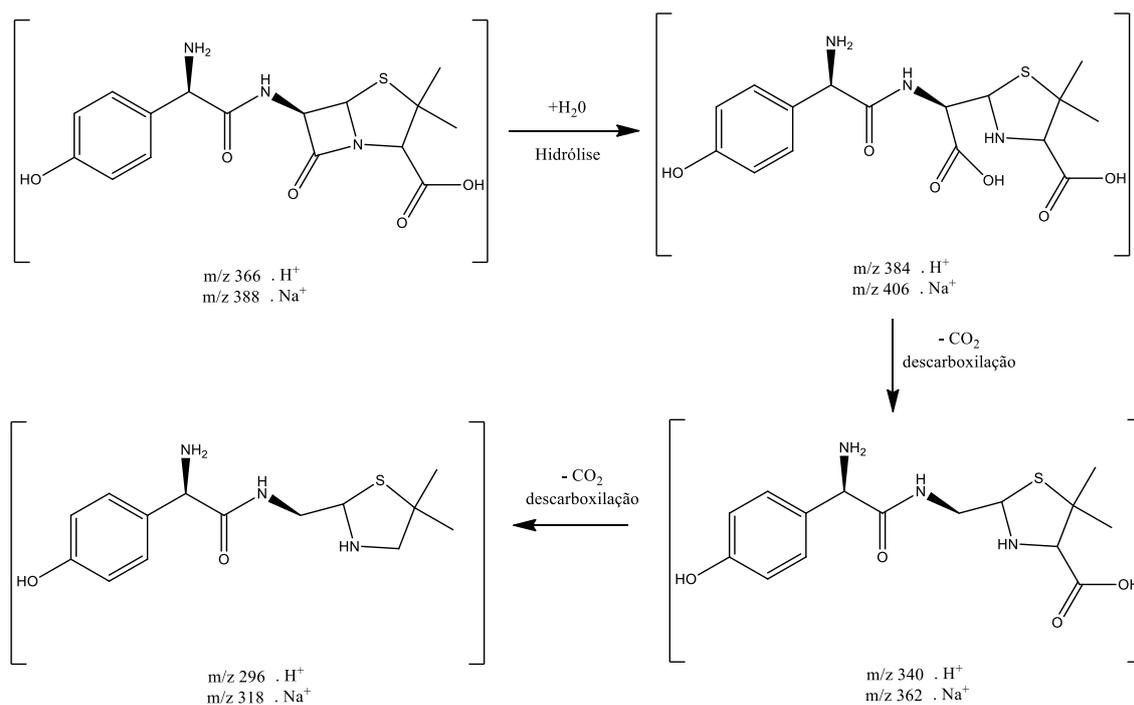


Figura 5.14- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 1.

Os sinais de maior m/z são obtidos por meio da oxidação do produto hidrolisado, de acordo com a **Figura 5.15**.

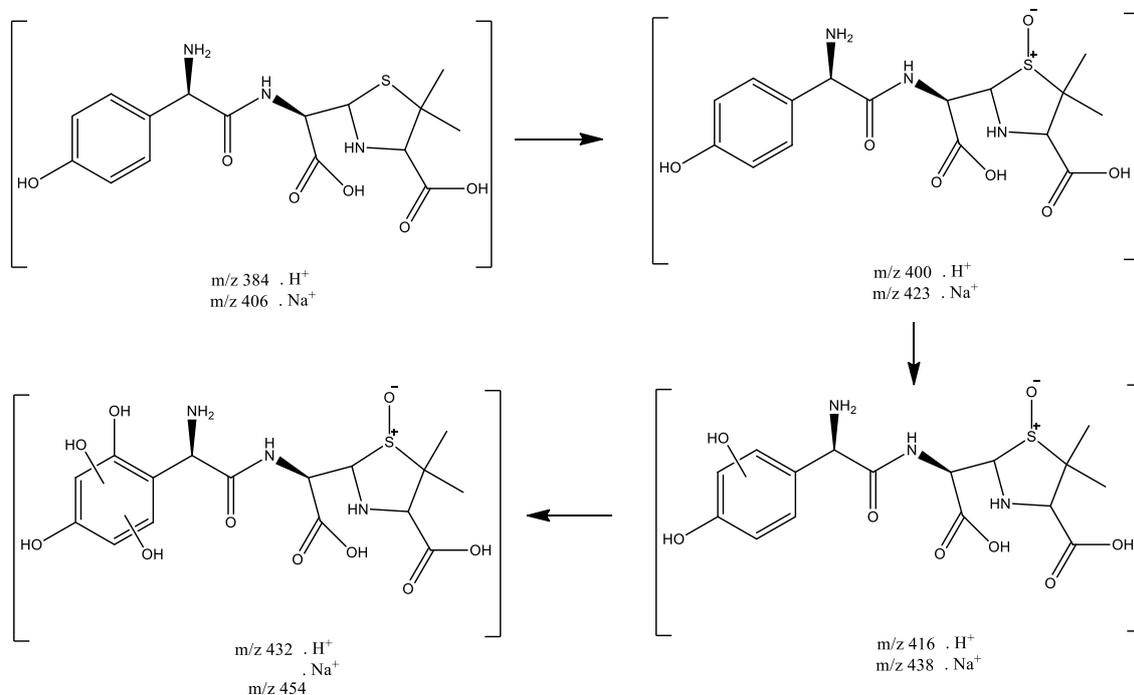


Figura 5.15- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 2.

Por se tratar do sinal mais intenso, o m/z 318 foi utilizado como molécula inicial para proposta dos demais sinais observados. Os sinais de menor massa/carga podem ser explicados por meio das reações envolvendo o produto de cujo sinal é o mais intenso (m/z 318). Começando pela oxidação do átomo de enxofre m/z 312. Em seguida, sugere-se a perda de dois grupos metila seguido de uma oxidação, gerando outro produto de m/z 318 (este pode ser um dos motivos do sinal m/z 318 ser tão intenso). O produto de m/z 274 é obtido por meio de uma dessulfonação, seguido de uma perda de monóxido de carbono e finalmente uma oxidação. O produto m/z 274 por meio de uma descarboxilação seguido de uma oxidação leva ao m/z 246 (**Figura 5.16**).

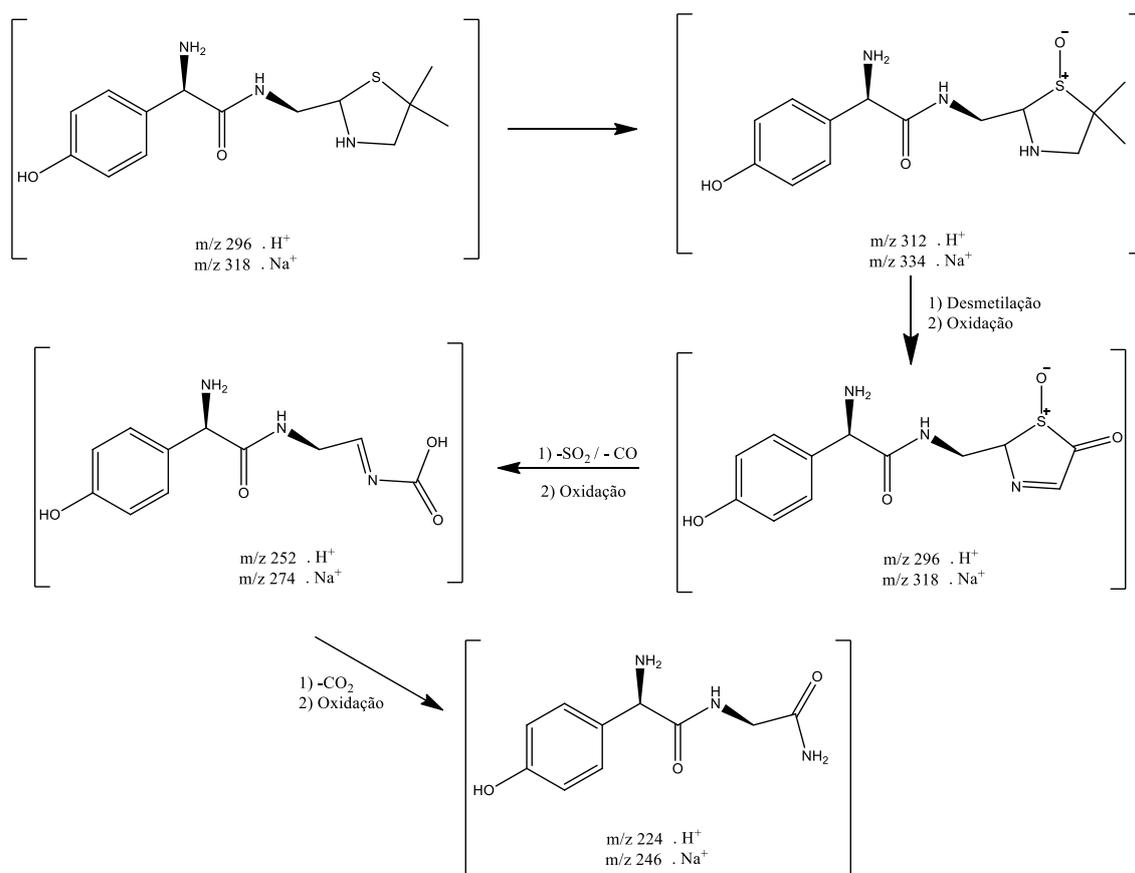


Figura 5.16- Proposta da formação dos produtos obtidos utilizando o catalisador C/R800 na reação de fotocatalise do antibiótico amoxicilina- parte 3.

Com base no mecanismo proposto por Vasconcelos (2011)¹⁵⁰ e na presença de íons ferro, sugere-se que além das rotas apresentadas anteriormente, há uma rota para a formação dos compostos m/z 437 e m/z 457 onde, o íon ferro reage com o composto $C_{16}H_{19}N_3O_6S$ e radicais hidroxila presentes na reação, formando os intermediários indicados.

5.1.3 Aplicação dos compósitos C/Fe na adsorção de fosfato em solução aquosa

Os compósitos C/Fe, também foram avaliados na adsorção de fosfato, um importante contaminante ambiental. Foram realizados experimentos iniciais utilizando solução 50 mg L^{-1} de fosfato por um período de 24 horas. As isotermas de adsorção utilizando os compósitos C/Fe foram realizados variando a concentrações de fosfato entre 2 e 100 mg L^{-1} e os resultados estão apresentados na **Figura 5.17(a)**. A capacidade de adsorção de fosfato utilizando os materiais C/Fe e os materiais de partida puros (CAG e RP) estão apresentados na **Figura 5.17(b)**.

Os testes indicam baixas capacidade de remoção para o CAG ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) e o resíduo de mineração ($4,2 \text{ mg g}^{-1}$). A eficiência de adsorção dos compósitos C/Fe foi muito superior e observou-se um aumento na remoção de PO_4^{3-} com o aumento da temperatura de tratamento térmico realizado na síntese dos materiais.

Devido ao melhor desempenho no processo de adsorção de fosfato comparado ao carvão ativado granular de endocarpo de macaúba puro e o resíduo de mineração, os compósitos C/Fe sintetizados foram selecionados para estudos posteriores para avaliar a influência de diferentes parâmetros de adsorção de fosfato.

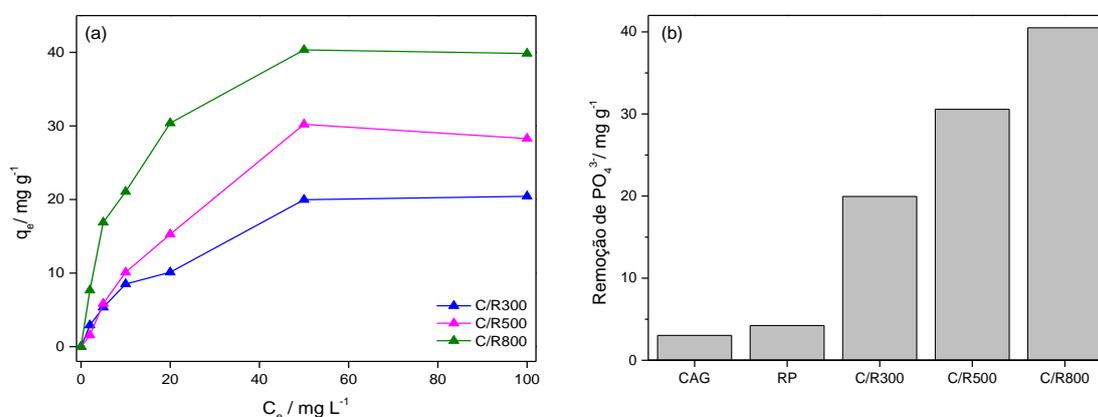


Figura 5.17- (a) Isotermas de adsorção de fosfato em solução aquosa utilizando os compósitos C/Fe. Condições: 10 mg adsorvente, 10 mL solução concentração inicial entre 2 e 100 mg L^{-1} , 24 horas de adsorção em temperatura ambiente e pH 5,5; (b) Capacidade de adsorção de fosfato em solução aquosa ($\text{mg}_{\text{fosfato}} \text{ g}^{-1}$) utilizando CAG, resíduo de mineração e os compósitos C/Fe obtidos em 300, 500 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se que o material C/R800 apresentou elevada capacidade de adsorção (40 mg g^{-1}) comparado aos compósitos sintetizados em temperaturas menores, C/R300 (20 mg g^{-1}) e C/R500 (28 mg g^{-1}). Os resultados das capacidades de adsorção de fosfato,

junto às informações obtidas na caracterização dos materiais, sugerem que a mudança das fases de ferro durante a síntese dos compósitos, como também a modificação da estrutura de poros do carvão ativado, afetaram significativamente a captura do contaminante pelos adsorventes.¹⁵¹

Podemos observar que a presença de fases Fe^{2+} formadas durante o tratamento térmico a 500 e 800 °C (C/R500 e C/R800) favoreceram o aumento da remoção de fosfato por estes materiais. Wang e colaboradores (2012) realizaram a síntese de carvões ativados dopados com ferro em diferentes estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}) para remoção de fosfato e obtiveram uma capacidade de adsorção máxima, q_{max} iguais a 14,12 e 8,13 mg g^{-1} para os materiais AC/FeII e AC/FeIII, respectivamente.¹⁵¹ Os autores atribuem a maior capacidade de adsorção pelos materiais contendo espécies de Fe^{2+} comparada ao Fe^{3+} à maior energia de ligação das espécies de Fe^{2+} ao fosfato. Parfitt e colaboradores (1975) em estudo do mecanismo de fixação de fosfato em óxidos de ferro, sugerem que óxidos contendo fases de Fe^{3+} necessitam romper ligações mais fortes comparado a óxidos (hidróxidos) com fases de Fe^{2+} , resultando em uma lenta taxa de troca de ligante com as espécies de fosfato, desfavorecendo a adsorção em materiais de Fe^{3+} .¹⁰¹

Chen e colaboradores (2011) confirmam as diferentes capacidades de adsorção em diferentes óxidos de ferro, como também, sugerem que esta variação pode estar relacionada com a localização dos óxidos no material suporte, por exemplo, na superfície ou encapsulado no carvão ativado. Os autores sugerem que esta mudança na localização dos óxidos de ferro pode ser grandemente influenciada pela temperatura de síntese.⁹²

Outro fator que possivelmente contribuiu para o aumento da capacidade de adsorção nos compósitos C/Fe tratados termicamente foi a eliminação de grupos superficiais oxigenados presentes da superfície do carvão ativado de macaúba com o aumento da temperatura de síntese. A presença destes grupos pode provocar repulsão eletrostática com as espécies de PO_4^{3-} , diminuindo a adsorção na superfície do material.

Outros trabalhos da literatura com aplicação de óxidos de ferro na remoção de fosfato mostraram capacidades de adsorção inferiores comparados aos obtidos pelos compósitos C/Fe sintetizados neste trabalho como observado na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3- Análise comparativa da capacidade de adsorção de fosfato do presente estudo com estudos anteriores.

| Material | q (mg g ⁻¹) | Referência |
|---|-------------------------|---|
| GAC revestido com óxido de ferro | 10,8 | Suresh <i>et al.</i> (2017) ⁹³ |
| Resíduo de óxido de ferro | 12,65 | Zeng <i>et al.</i> (2004) ³¹ |
| CA dopado com Fe ²⁺ | 14,12 | Wang <i>et al.</i> (2012) ¹⁵¹ |
| Pellet de escória de aço e minério de ferro | 2,73 | Wang <i>et al.</i> (2015) ¹⁵² |
| Turfa | 8,91 | Xiong e Mahmood (2010) ⁹⁵ |
| Compósito C/Fe tratado a 800°C (C/R800) | 40,26 | Este estudo |

Além das fases de ferro obtidas a partir do tratamento térmico dos materiais e a elevada área superficial do carvão ativado, que auxiliam no processo de adsorção de fosfato, uma vantagem da utilização de resíduo de mineração na síntese dos compósitos C/Fe é a presença de cátions no resíduo, tais como alumínio e cálcio, pois estas espécies também contribuem na remoção do fosfato através da precipitação.³¹

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais de isotermas de adsorção de fosfato, a fim de verificar qual o modelo é mais adequado para representar os dados, e mostrados na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4- Constantes de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação dos compósitos C/Fe na adsorção de fosfato.

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---------------|---|----------------------------|----------------|------------|---|----------------|
| | q _{max} (mg g ⁻¹) | B (L mg ⁻¹) | R ² | n | K _f (L mg ⁻¹) | R ² |
| C/R300 | 24,33 | 0,077 | 0,983 | 2,02 | 2,74 | 0,998 |
| C/R500 | 46,51 | 0,03 | 0,857 | 1,69 | 4,45 | 0,994 |
| C/R800 | 40,65 | 0,54 | 0,988 | 7,10 | 21,59 | 0,991 |

Observa-se que o modelo de Freundlich ajustou melhor aos resultados experimentais, com coeficientes de correlação variando entre 0,991 e 0,998. O ajuste modelo de Freundlich ao processo de adsorção indica que os sítios de adsorção nos adsorventes são heterogêneos, e que o fosfato se liga inicialmente aos sítios ativos mais fortes, com a afinidade de ligação diminuindo gradualmente quando os locais estão sendo ocupados.^{153,154}

Os valores da constante n , estimados para adsorção de fosfato, e obtidos a partir desse modelo indicam a interação entre o adsorvente e os íons fosfato. Valores de $n > 1$ indica que o processo de adsorção é favorável. A elevada capacidade de adsorção de fosfato possivelmente está relacionada ao alto teor de óxidos e hidróxidos de ferro, como também a grande quantidade de poros e grupos funcionais do carvão ativado que servem como locais adsorventes de fosfato.⁹⁵

As curvas de cinética de adsorção de fosfato são mostradas na **Figura 5.18**.

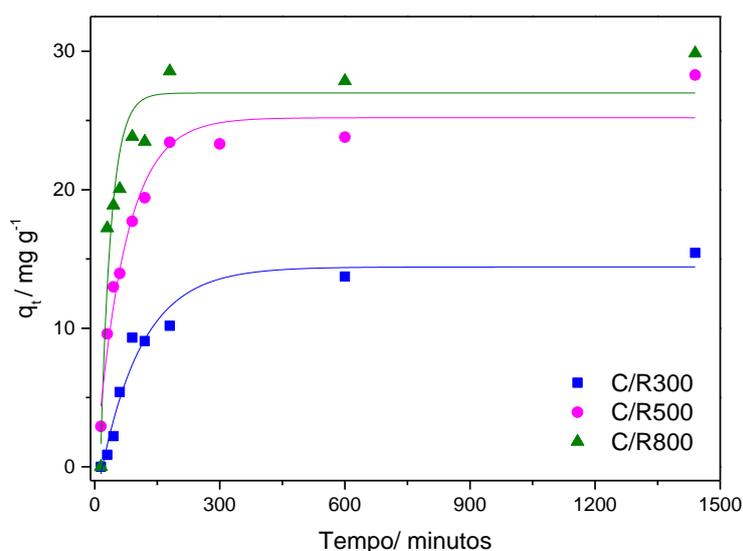


Figura 5.18- Cinética de adsorção de fosfato para os compostos C/Fe. Condições: 10 mg adsorvente, 10 mL solução $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$, em temperatura ambiente em pH 5,5.

O processo de adsorção de fosfato foi composto por dois estágios, sendo um estágio de reação rápida e outra lenta. O estágio de reação rápida foi completado em aproximadamente 90 minutos, no qual a adsorção de fosfato ocorreu rapidamente principalmente através da adsorção na superfície do material. O estágio de reação lenta estendeu até 180 minutos, no qual a taxa na adsorção de fosfato no material diminuiu.

Os dados experimentais foram utilizados para ajuste em modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para avaliar em qual mecanismo de adsorção os resultados se adequam melhor, e os resultados estão apresentados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5- Parâmetros cinéticos para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de fosfato.

| | C/R300 | | C/R500 | | C/R800 | |
|--|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|
| | K | R² | K | R² | K | R² |
| Pseudo-1^a ordem (min ⁻¹) | 0,0036 | 0,874 | 0,0027 | 0,642 | 0,0037 | 0,482 |
| Pseudo-2^a ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,0005 | 0,999 | 0,0005 | 0,994 | 0,0012 | 0,999 |

Verifica-se que para os três compósitos estudados o coeficiente de correlação, R^2 , sugere que o modelo de pseudo-segunda ordem foi melhor ajustado aos dados experimentais em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem. A adequação do modelo de pseudo-segunda ordem implica que a adsorção ocorre principalmente via quimissorção, que concorda com os resultados da isoterma, pois o modelo de Freundlich também assume que o mecanismo de adsorção é determinado por quimissorção.¹⁰⁰ Resultados de estudos cinéticos semelhantes em outros adsorventes para remoção de fosfato foram relatados por Xiong e colaboradores (2017),¹⁵⁵ Wang e colaboradores (2012),¹⁵¹ Ye e colaboradores (2015),⁹⁶ Almasri e colaboradores (2019).¹⁵⁴

Xiong e Mahmood (2010) realizaram o estudo da remoção de fosfato por processo de adsorção, utilizando turfa como precursor na síntese do adsorvente. Os autores mostraram que a cinética de adsorção foi realizada em duas etapas, uma etapa rápida e uma lenta, e que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor ao processo realizado, resultado semelhante ao deste estudo. Os autores atribuem a etapa lenta do processo ao mecanismo de difusão dos contaminantes na superfície interna dos poros do adsorvente.⁹⁵

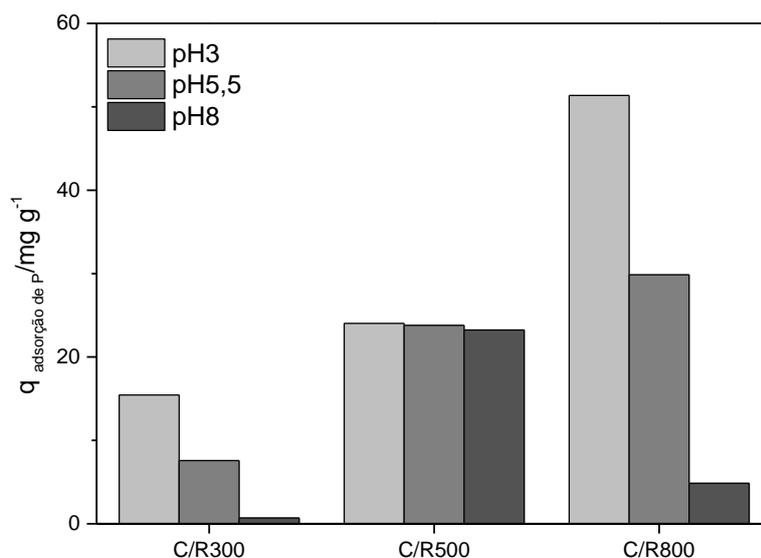
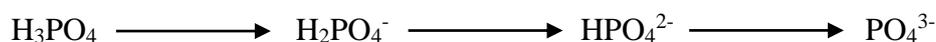


Figura 5.19- Adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe em diferentes pHs. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$, em temperatura ambiente.

O efeito do pH na adsorção de fosfato utilizando compósitos de C/Fe em pH 3, 5,5 e 8 estão apresentados na **Figura 5.19**. Verifica-se que a adsorção de fosfato diminuiu com o aumento do pH para os materiais C/R300 e C/R800. Nota-se que o pH da solução influencia a força da atração eletrostática devido a mudanças das espécies de fosfato presentes em solução.

O pH é relacionado ao equilíbrio de dissociação de PO_4^{3-} em fase aquosa, e pode ser expresso como:



Ao levar em conta a constante de dissociação (pK_a), tem-se que $pK_{a1}=2,15$, $pK_{a2}=7,20$ e $pK_{a3}=12,33$. Quando o pH é menor que 2,15, a espécie predominante é H_3PO_4 . Em pH de 2,15 a 7,20, as principais espécies em solução são H_2PO_4^- monovalente. Quando o pH está entre 7,20 e 12,33, a espécie predominante de fosfato é HPO_4^{2-} .

Tendência semelhante foi observada em outros trabalhos na literatura para a adsorção de fosfato em óxidos de ferro³¹. Isso é provavelmente atribuído ao fato de que em pH mais altos a superfície do óxido de ferro apresenta cargas mais negativas e, assim, repele significativamente as espécies carregadas negativamente em solução. Portanto, a

menor adsorção de fosfato em valores de pH mais altos é provocado pelo aumento da repulsão eletrostática entre as espécies de PO_4^{3-} e a superfície dos compósitos.

No entanto, o material C/R500 mostrou comportamento diferente dos demais compósitos, apresentando uma capacidade de adsorção de fosfato semelhante na faixa de pH 3-8. Tal comportamento foi observado em outros estudos de adsorção de fosfato utilizando compósitos contendo óxidos de ferro, e os autores sugerem que com o aumento do pH, grupos hidroxila e carboxila presentes na superfície do material dissociam-se gradualmente e a carga desta superfície se altera, aumentando a interação dos íons ferro, que podem se ligar ao fosfato.^{18,21} Ao analisar as curvas termogravimétricas dos três compósitos, observa-se que o material C/R500 apresenta maior quantidade de carvão ativado na sua composição, seguido do C/R300, sugere-se então, que os grupos superficiais do carvão ativado desses dois materiais não foram removidos durante o tratamento térmico da síntese e que, tais grupos presentes na superfície podem estar promovendo essa influência no efeito do pH na adsorção de fosfato.

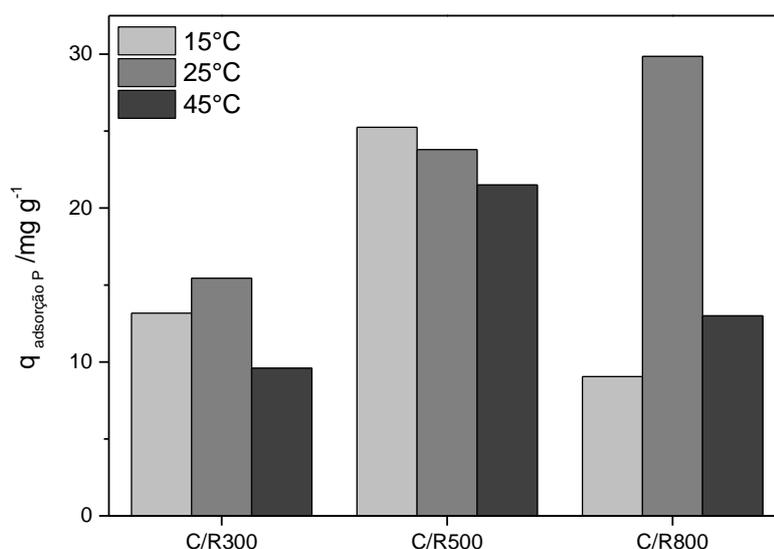


Figura 5.20- Adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe em diferentes temperaturas. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 5,5.

O efeito da variação da temperatura na adsorção de fosfato é mostrado na **Figura 5.20**. Observa-se que a capacidade de adsorção de fosfato em solução aquosa para os

compósitos C/R300 e C/R800 primeiramente aumentou com o aumento da temperatura e em seguida diminuiu.

Resultado semelhante aos deste trabalho foi relatado por Ye e colaboradores.⁹⁶ Os autores sugerem que este fenômeno pode ser explicado pelos efeitos termodinâmicos e entrópicos que ocorre em diferentes processos de adsorção. Ao avaliar a remoção de fosfato utilizando lama vermelha como adsorvente, os pesquisadores observaram que a capacidade de adsorção diminuiu após a temperatura de 40 °C. Os autores sugerem que isso pode ocorrer porque a estabilidade do adsorvente é influenciada em temperaturas mais altas, provocando a dessorção do fosfato e resultando na diminuição da capacidade de adsorção.^{31,95,96,153}

Assim como o efeito da variação do pH, o compósito C/R500 apresentou comportamento diferente aos demais compósitos sintetizados, em que o aumento da temperatura promoveu uma pequena diminuição da capacidade de adsorção de fosfato, sugerindo que o compósito C/R500 é mais instável e conseqüentemente mais afetado pelo aumento de temperatura, comparado aos demais.

A **Figura 5.21** mostra os resultados da capacidade de reutilização dos adsorventes quando submetidos a três ciclos para o processo de remoção de fosfato. Observou-se a perda de aproximadamente 3 mg g⁻¹ na adsorção de fosfato após os três ciclos de uso. Estudos indicam que a capacidade de adsorção de fosfato após a regeneração do material a base de óxidos de ferro podem ser menores devido à perda de sítios ativos de ligação¹⁰⁰ sugerindo que o fosfato adsorvido em ciclo anterior não foi completamente removido durante o processo de lavagem.

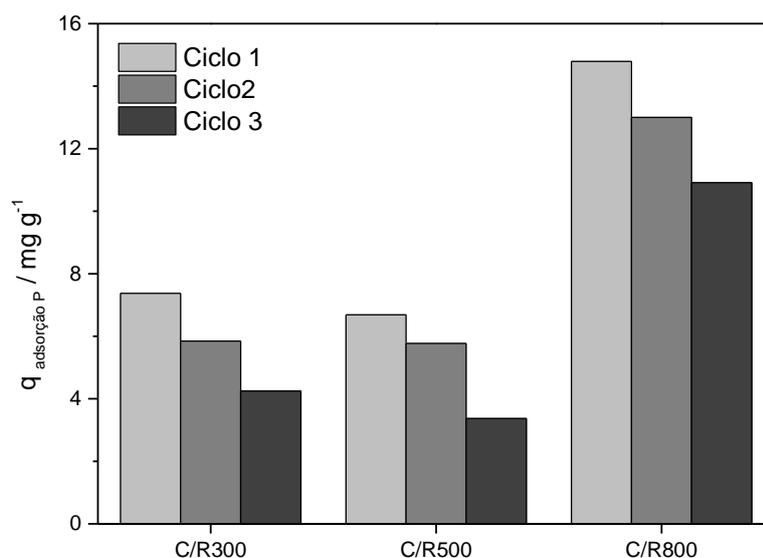


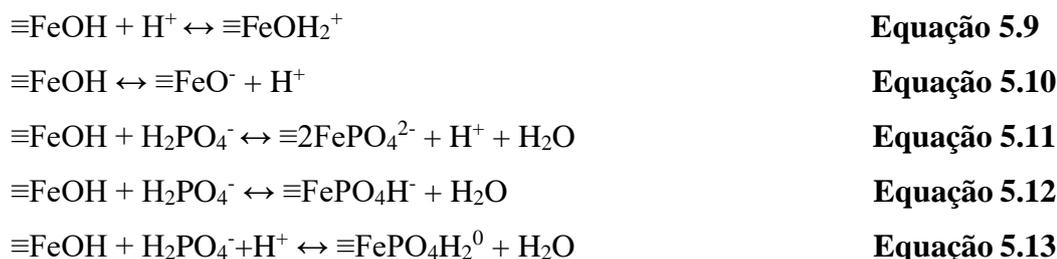
Figura 5.21- Avaliação da capacidade de reutilização dos compósitos em três ciclos para processo de adsorção de fosfato. Condições: 10 mg de compósito C/Fe, 10 mL solução $C_0=5 \text{ mg L}^{-1}$, em temperatura ambiente e pH 5,5.

A síntese de compósitos C/Fe foi um método econômico e eficiente de melhorar a capacidade de adsorção de fosfato em carvão ativado, além do aproveitamento do resíduo de mineração, agregando valor e aplicação tecnológica aos resíduos do processo de produção de biocombustível e do beneficiamento de minério de ferro. A adição do resíduo de mineração ao carvão ativado proporcionou a mudança da estrutura superficial e porosa do material carbonáceo, além da modificação das fases de ferro, tornando as propriedades dos materiais diferentes aos materiais de partida utilizados na síntese e melhorando a capacidade de adsorção de fosfato em solução aquosa.

Os resultados obtidos no processo de adsorção de fosfato, junto às características dos materiais sintetizados comparado aos trabalhos da literatura, sugerem que a remoção de fosfato ocorreu por diferentes mecanismos (**Figura 5.22**), dentre eles: (i) a complexação das espécies de fosfato as fases de ferro presentes nos compósitos. Sugere-se a possível troca de ligantes em que óxidos (hidróxidos) ligados ao ferro são substituídos pelas espécies de fosfato, formando complexos por ligações mono ou bidentadas (estudos sugerem que ambas as formas podem ocorrer na superfície),^{146,147} por meio de reações mais seletivas e de grande energia.

Diversos estudos propõem reações para formação destes complexos. Gao e Mucci em estudo por processo de adsorção de fosfato utilizando óxidos de ferro sugerem que a formação de complexos é desencadeada pela ligação de cátions formadas na superfície dos óxidos de ferro que favorecem a adsorção de ânions de fosfato. Os autores apresentam possíveis reações de equilíbrio, mostradas nas **Equações 5.9-5.13**.¹⁵⁶

Spiteri e colaboradores ao realizarem estudo do efeito da complexação superficial na adsorção de fosfato a oxihidróxidos de ferro ao longo de gradientes de pH, enfatizam que podem haver inúmeras possibilidades de complexos formados.¹⁵⁷



(ii) Outro possível mecanismo de adsorção foi o mecanismo de troca iônica.¹⁵⁸ (iii) por fim, é sugerido a influência de interações eletrostáticas apesar do efeito da variação de pH na capacidade de remoção de fosfato não ser indicada na faixa de pH estudada, visto que mudanças de cargas nas superfícies do material, como também alterações nas espécies de fosfato são fatores que podem afetar a interação entre o adsorvente e o adsorvato.¹⁰⁰

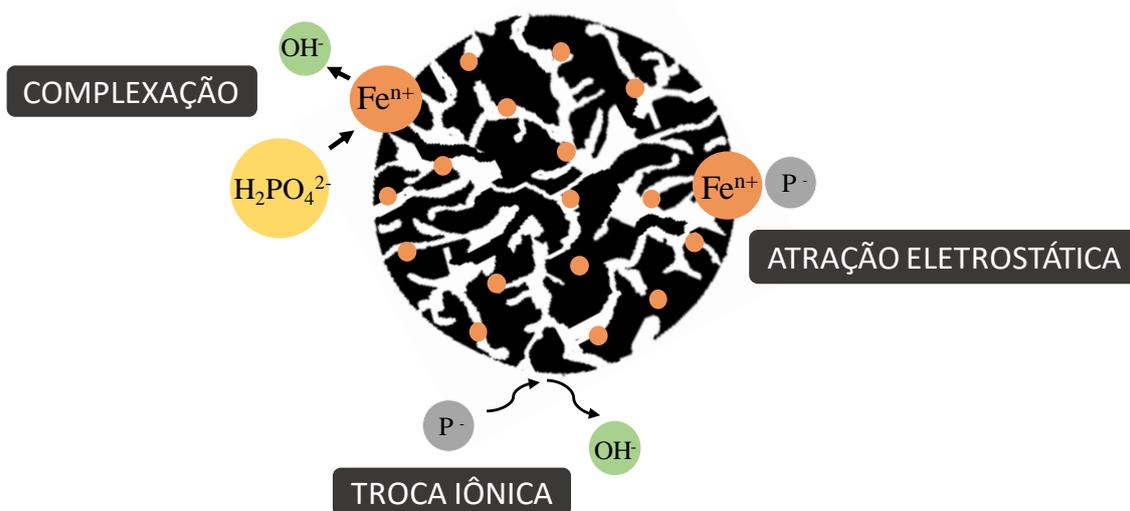


Figura 5.22- Esquema ilustrativo de possíveis mecanismos de adsorção de fosfato utilizando os compósitos C/Fe.

5.2 Conclusões Parciais

Os compósitos preparados no presente trabalho apresentaram elevada capacidade de remoção do fármaco amoxicilina do meio aquoso. O processo de remoção ocorre através da ação combinada dos processos de adsorção e foto-oxidação em um sistema heterogêneo. A formação de intermediários de reação acompanhada por ESI-MS comprova a degradação do contaminante. Análises por DRX, TPR e Mössbauer mostraram grande eficiência da redução de ferro durante a síntese dos materiais na presença de carvão ativado de macaúba, mostrando que a deposição do óxido de ferro hematita na superfície do carvão ativado, apesar de ter causado uma redução na área superficial específica dos compósitos, mostrou-se imprescindível para a oxidação da amoxicilina, maximizando a remoção do contaminante em solução pela ação combinada dos processos de adsorção e oxidação. O compósito C/R800 mostrou elevada capacidade de remoção, levado à completa remoção do contaminante, confirmado pela formação de intermediários de oxidação, mostrados pela análise ESI-MS.

A utilização destes materiais para a remoção de contaminantes emergentes é muito promissora uma vez que utiliza matérias que demandam uma aplicação mais tecnológica, como os resíduos da indústria mineradora que é gerado em enormes quantidades provocando grandes impactos ambientais e do carvão ativado preparado a partir do endocarpo da macaúba que necessita de melhores aplicações uma vez que

também é um resíduo gerado em grande quantidade pela indústria de bicomcombustível, que utiliza o óleo de macaúba para a produção de biodiesel.

Os resultados mostraram que os compósitos sintetizados neste trabalho apresentaram elevada capacidade de adsorção de PO_4^{3-} em soluções aquosas, além de potencial regeneração e reutilização. Os dados de isoterma de adsorção mostraram boa concordância com o modelo de Freundlich, com a capacidade máxima de adsorção $40,3 \text{ mg g}^{-1}$ para o compósito C/R800 e observou-se que as capacidades de adsorção obtidas para todos os materiais estudados, foram superiores aos da literatura utilizando de outros materiais. A partir dos resultados e das caracterizações realizadas, foi possível sugerir que os mecanismos de complexação por troca de ligantes, difusão e interação eletrostática foram os predominantes que favoreceram a elevada capacidade de adsorção de fosfato pelos compósitos C/Fe.

Observou-se a versatilidade dos compósitos C/Fe sintetizados neste trabalho, que puderam ser aplicados em processos distintos de remoção de diferentes contaminantes com resultados satisfatórios. Estes resultados indicam que os materiais são potenciais adsorventes para aplicações agrícolas e ambientais na remoção de fosfato, com a vantagem de serem preparados a partir de dois resíduos altamente abundantes e disponíveis no estado de Minas Gerais e que demandam pesquisas que agreguem valor a estes materiais.

CAPÍTULO 6

Conclusão geral e perspectivas

6. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram investigados processos para a utilização e valorização de dois resíduos de diferentes processos industriais. A valorização do endocarpo da macaúba foi investigada na síntese de carvão ativado granular que (i) foi utilizado para remoção de contaminantes emergentes em solução aquosa, (ii) foi modificado superficialmente por diferentes métodos para adição de grupos nitrogenados e oxigenados que favorecem a sua utilização em processo de remoção de elementos traços e (iii) foi utilizado na obtenção de compósitos C/Fe para aplicações ambientais, como reações de fotocatalise na oxidação de amoxicilina, onde também foi utilizado o resíduo de mineração como fonte de ferro.

Foram realizados estudos de síntese, caracterização e aplicação do carvão ativado na forma granular preparado a partir do endocarpo da palmeira de macaúba na remoção de contaminantes emergentes por adsorção. O estudo de adsorção de N_2 mostrou que o material apresenta microporos e estreitos mesoporos, e tem uma área superficial de $907,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A capacidade máxima de adsorção para os três contaminantes emergentes (bisfenol A, etinilestradiol e amoxicilina) é muito superior ao obtido com uso de outros adsorventes ($0,148$, $0,104$ e $0,072 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente). A influência da temperatura e do pH na adsorção também foram analisadas, permitindo uma melhor descrição do mecanismo de adsorção e apresentou valores de adsorção elevados se comparados à literatura.

Estudos do CAG modificado superficialmente com grupos nitrogenados e oxigenados também mostraram que a modificação superficial leva a uma grande capacidade em remover íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

No caso dos compósitos C/Fe obtidos a partir do CAG e do resíduo de mineração, esses mostraram-se sistemas ativos para a reação combinada de adsorção/fotocatalise, para remoção do antibiótico amoxicilina e por processo de adsorção, capaz de remover eficientemente fosfato, obtendo resultados superiores aos obtidos para remoção deste contaminante em pesquisas na literatura.

Visto o crescente interesse no tratamento de água contaminadas, torna grande as chances de aplicações de adsorventes de baixo custo no futuro próximo. Acredita-se que os materiais como os desenvolvidos neste estudo são promissores, principalmente em países que apresentam graves problemas de contaminação de águas e baixos recursos financeiros para o tratamento dos mesmos. Com isso, os novos materiais sintetizados

com processos simples e de baixo custo, podem ser utilizados em aplicações ambientais para remediação de efluentes aquosos reais, como indústrias farmacêuticas, por exemplo.

Tem-se a perspectiva do desenvolvimento de trabalhos em escalas pilotos e industriais, destacando a característica física dos materiais produzidos na forma de grãos (pelets) produzidos neste trabalho, em comparação à maioria dos trabalhos da literatura que utilizam materiais na forma de pós. Os materiais granulares facilitam sua utilização, remoção e reutilização em escalas maiores. Além do mais, devido à grande resistência mecânica do endocarpo da macaúba, o carvão ativado produzido apresentou baixa formação de grãos finos, viabilizando seu uso em processos industriais.

CAPÍTULO 7

Referências bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moura E.F., Motoike S.Y., Ventrella M.C., de Sá Júnior A.Q., Carvalho M. Somatic embryogenesis in macaw palm (*Acrocomia aculeata*) from zygotic embryos. *Scientia Horticulturae Journal* **2009**;119, 447-454.
2. Queiroz, L., Araújo T. S., Andrade MH. Macauba Pulp Oil Bleaching Using Commercial Adsorbent and Activated Carbon from Endocarp of the Own Fruit. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry*, **2016**, 2(2),57-69.
3. Silva L.N., Cardoso C.C., Pasa V.M.D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, **2016**, 166, 453-460.
4. Silva L.N., Fortes I.C.P., De Sousa F.P., Pasa V.M.D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, **2016**,164, 329-338.
5. Michelin S., Penha F.M., Sychoski M.M., *et al.*. Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil. *Renewable Energy*, **2015**, 76, 388-393.
6. Lopes D. de C., Steidle Neto A.J., Mendes A.A., Pereira D.T.V. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. *Energy Economics*, **2013**, 40,819-824.
7. Hiane P.A., Ramos M.M., Ramos M.I.L., Macedo M.L.R. Óleo Da Polpa E Amêndoa De Bocaiúva, *Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lodd. Caracterização E Composição Em Ácido Graxos. *Brazilian Journal of Food Technology*, **2005**, 8, 256-259.
8. Sanjinez-Argandoña E.J., Chuba C.A.M. Biometrical, physical and chemical characterization of bocaiuva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) lodd. *Revista Brasileira de Fruticultura*, **2011**, 33(3),1023-1028.
9. Queiroz L.A.L., Andrade M. H. C. C. Characteristics of pulp and oil from Macauba (*Acrocomia aculeata*) after different post-harvest treatments and storage. *International Journal of Environmental & Agriculture Research*, **2016**, 2(3), 46-52.
10. Dessimoni-pinto N.A.V., Silva V. M., Batista A. G., Vieira G., *et al.* Características Físico-Químicas da Amêndoa de Macaúba e seu Aproveitamento na Elaboração de Barras de Cereais. *Alimentos e Nutrição, Araraquara*, **2010**, 21(1), 77-84.

11. Brandão, E.G. Avaliação da Torta de Macaúba (*acrocomia aculeata*) como Volumoso para Ovinos. **2013**. Monografia – Universidade de Brasília, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília.
12. Lacerda, da Silva V., López-Sotelo J.B., Correa-Guimarães A., *et al.* Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, **2015**, 155,67-76.
13. Guilhen, S.N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. **2018**. Tese- Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
14. Evaristo, A. B., Martino D. C., Ferrarez, A. H., *et al.* Potencial Energético dos Resíduos do Fruto da Macaúba e sua Utilização na Produção de Carvão Vegetal. *Ciência Florestal*, **2016**, 26(2), 571-577.
15. Ferreira Filho, O. B., Equipe Técnica por Costa, M. D., *et al.* Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas. **2018**, Agência Nacional de Mineração, Brasil.
16. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Governo do Estado de São Paulo. Disponível em http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=1043. Acesso em: 26 de Março 2019.
17. Almeida C.A., Oliveira A.F., Pacheco A.A., Lopes R.P., Neves A.A., Queiroz M.H.L.R. Characterization and evaluation of sorption potencial of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. *Chemosphere*, **2018**, 209,411-420.
18. Creado E.S.J., Helmreich S. A wave of mud: the travel of toxic water, from Bento Rodrigues to the Brazilian Atlantic. *Revista do Instituto de Estudos Brasileiros*, **2018**, 69, 33-51.
19. Zhang, S., Xue, X., Liu, X., Duan, P., Yang, H., Jiang, T., Wang, D., Liu R. Current Situation and Comprehensive Utilization of Iron Ore Tailing Resources. *Journal of Mining Science*, **2006**, 42(4),403-408.
20. Shettima, A. U, Hussin, M. W., Ahmad Y., Mirza J. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete. *Construction and Building Materails*, **2016**, 120,72-79.

-
21. Huang X., Ranade R., Li V.C., Asce F. Feasibility Study of Developing Green ECC Using Iron Ore Tailings Powder as Cement Replacement. *Journal of Materails in Civil Engineering*, **2013**, 25(7), 923-931.
 22. Fontes W.C., Franco de Carvalho J.M., Andrade L.C.R., Segadães A.M., Peixoto R.A.F. Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to “brown porcelain”. *Construction and Builing Materials*, **2019**, 206, 111-121.
 23. Das S.K., Kumar S., Ramachandrarao P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Management*, **2000**, 20,725-729.
 24. Chen Y., Zhang Y., Chen T., Liu T., Huang J. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. *Construction and Building Materials*, **2013**, 38,1083-1088.
 25. Galvão, J. L. B., Andrade H. D., Brigolini G. J., Peixoto R. A. F., Mendes J. C. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production*, **2018**, 200,412-422.
 26. Giri S.K., Das N.N., Pradhan G.C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 389,43-49.
 27. Wang Y., Alejandro L., Zhang T., Mwamulima, T., Peng C. Novel Adsorbent from Iron Ore Concentration Tailings for Toxic Cationic Dye Removal from Water. In: The Minerals, Metals & Materials Series. *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*. Springer, **2017**,565-577.
 28. Yang G., Deng Y., Wang J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. *Ceramics International*, **2014**;40,7401-7406.
 29. Giri S.K., Das N.N. Visible light induced photocatalytic decolourisation of rhodamine B by magnetite nanoparticles synthesised using recovered iron from waste iron ore tailing. *Desalination and Water Treatment*, **2015**, 57(2),37-41.
 30. Augusto, T. M., Chagas P., Sangiorge D., *et al.* Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6,6545-6553.

-
31. Zeng L., Li X., Liu J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, **2004**, *38*,1318-1326.
 32. de Freitas, V. A. A., Breder S.M., Silva, F.P.C, Radino Rouse P., de Oliveira, L.C.A. Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. *Chemosphere*, **2019**, *219*,328-334.
 33. Zheng J., Gao Z., He H., Yang S., Sun C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. *Chemosphere*, **2016**, *150*,40-48.
 34. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon*, **2006**. Elsevier, Oxford, UK.
 35. Uçar S., Erdem M., Tay T., Karagöz S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, **2009**, *255*,8890-8896.
 36. Karanfil T., Kilduff J.E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science & Technology*, **1999**, *33*,3217-3224.
 37. Torrellas S.A., Lovera R.G., Escalona N., Sepúlveda C., Sotelo J.L., García J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, *279*,788-798.
 38. Niedersberg C., Ensaio de Adsorção com Carvão Ativado Produzido a Partir da Casca do Tungue (*Aleurites fordii*), Resíduo do Processo de Produção de Óleo. Dissertação de Mestrado- Departamento de Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul- UNISC, **2012**.
 39. Zhang C., Song W., Sun G., *et al.* CO₂ Capture with Activated Carbon Grafted by Nitrogenous Functional Groups. *Energy & Fuels*, **2013**, *27*, 4818-4823.
 40. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. *Characterization of Activated Carbon*, **2006**. Elsevier, Oxford, UK.
 41. Sai P.M.S., Krishnaiah K., Development of the Pore-Size Distribution in Activated Carbon Produced from Coconut Shell Char in a Fluidized-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, *44*, 51-60.
 42. Arami-Niya A., Daud W.M.A.W., Mjalli F.S. Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl₂ and physical activation for methane adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2010**, *89*, 197-203.

-
43. Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Nakagawa K., Mukai S.R. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*, **2003**, *41*,157-164.
 44. Gupta V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye — Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, *186*,891-901.
 45. Ali I., Asim M., Khan T.A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, **2012**, *113*,170-183.
 46. Bedia J., Peñas-Garzón M., Almudena G., Rodriguez J.J., Belver, C. A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. *Journal of Carbon Research*, **2018**, *4*,1-53.
 47. Corwin C.J., Summers R.S. Scaling trace organic contaminant adsorption capacity by granular activated carbon. *Environmental Science & Technology*, **2010**, *44*, 5403-5408.
 48. Aygün A., Yenisoy-Karakaş S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *66*,189-195.
 49. Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, **2014**, *72*,3-27.
 50. Secondes M.F.N., Naddeo V., Belgiorno V., Ballesteros Júnior F. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, *264*,342-349.
 51. Rizzo L., Manaia C., Merlin C., *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of the Total Environmental*, **2013**, *447*, 345-360.
 52. Rossner A., Snyder S.A., Knappe D.R.U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, **2009**, *43*, 3787-3796.
 53. Katsigiannis A., Noutsopoulos C., Mantziaras J., Gioldasi M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, *280*,49-57.

-
54. Rosenfeldt, E. J., Linden K.G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A , Ethinyl Estradiol , and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38, 5476-5483.
55. Verbinnen R.T., Nunes G.S., Vieira E.M. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. *Química Nova*, **2010**, 33, 1837-1842.
56. Ayodele O.B., Lim J.K., Hameed B.H. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 413- 414, 301-309.
57. Elmolla E.S., Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 173, 46-52.
58. Li M., Zeng Z., Li Y., *et al.* Treatment of amoxicillin by O₃/Fenton process in a rotating packed bed. *Journal of Environmental Management*, **2015**, 150,404-411.
59. Jung Y.J., Kim W.G., Yoon Y., Kang J.W., Hong Y.M., Kim H.W. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes. *Science of the Total Environment*, **2012**, 420,160-167.
60. Trovó A.G., Pupo Nogueira R.F., Agüera A., Fernandez-Alba A.R., Malato S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, **2011**, 45, 1394-1402.
61. Weng X., Sun Q., Lin S., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *Chemosphere*, **2014**, 103, 80-85.
62. Li Q., Jia R., Shao J., He Y. Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO₂ nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 209, 755-761.
63. Homem V., Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92,2304-2347.
64. Miralles-Cuevas S., Audino F., Oller I., Sánchez-Moreno R., Sánchez Pérez J.A., Malato S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology*, **2014**, 122, 515-522.

-
65. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, **2008**, *42*, 3601-3610.
66. Choi K., Kim S.G., Kim S.H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *151*, 38-43.
67. Clara M., Strenn B., Saracevic E., Kreuzinger N. Adsorption of bisphenol-A, 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere*, **2004**, *56*, 843-851.
68. Liu H., Hu Z., Liu H., *et al.* Adsorption of amoxicillin by Mn-impregnated activated carbons: performance and mechanisms. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 1454-11460.
69. Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadi S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, **2009**, *43*, 2419-2430.
70. Feng Y., Zhang Z., Gao P., Su H., Yu Y., Ren N. Adsorption behavior of EE2 (17 alpha-ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *175*, 970-976.
71. Han J., Qiu W., Cao Z., Hu J., Gao W. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: Molecular modeling and effects of water chemistry. *Water Research*, **2013**, *47*, 2273-2284.
72. Pouretedal H.R., Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, **2014**, *1*, 64-73.
73. Nazari G., Abolghasemi H., Esmaili M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, *000*, 1-9.
74. Duffus J.H. Heavy metals, a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **2002**, *74(5)*, 793-807.
75. Faur-Brasquet C., Reddad Z., Kadirvelu K., Le Cloirec P. Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models. *Applied Surface Science*, **2002**, 356-365.

-
76. Faur-Brasquet C., Kadirvelu K., Le Cloirec P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: Adsorption competition with organic matter. *Carbon*, **2002**, *40*, 2387-2392.
77. Zhu Y., Hu J., Wang J. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, *221-222*, 155-161.
78. Melo S.A.S., Trovó A.G., Bautitz I.R., Nogueira R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **2009**, *32(1)*, 188-197.
79. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. Ministério do Meio Ambiente, Diário da União, 13 de Maio de 2011.
80. Bezerra, R. dos S., Rizzo, A.C. de Lima, Azevedo B. de S.M. Utilização da Fibra da Casca de Coco Verde como Suporte para Formação de Biofilme Visando o Tratamento de Efluentes. *XVI Jornada de Iniciação Científica- CETEM*, **2008**, 236-242.
81. Fernandes L.H., Mainier F.B., Monteiro L.P.C. Remoção de Íons Cádmio de Efluentes Líquidos Através de Técnicas Eletroquímicas Utilizando Telas de Aço-Carbono como Catodo. *Engevista*, **2012**, *14*, 34-41.
82. Rosa, A. H., Fraceto, L. F., Moschini-Carlos V. Meio Ambiente e Sustentabilidade. Bookman, ed., Porto Alegre, **2012**.
83. Gabaldón C., Marzal P., Ferrer J., Seco A. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Research*, **1996**, *30*, 3050-3060.
84. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, **2011**, *92*, 407-418.
85. Da'na E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, *247*, 145-157.
86. Machida M., Fotoohi B., Amamo Y., Ohba T., Kanoh H., Mercier L. Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, *221-222*, 220-227.
87. Xu J., Cao Z., Zhang Y., *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, **2018**, *195*, 351-364.
88. Singanan M. Removal of lead(II) and cadmium(II) ions from wastewater using activated biocarbon. *ScienceAsia*, **2011**, *37*, 115-119.
-

-
89. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, **2017**, *178*, 466-478.
90. Kumar S., Nair R.R., Pillai P.B., Gupta S.N., Iyengar M.A.R., Sood A.K. Graphene Oxide – MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. *Applied Materials & Interfaces*, **2014**, *22*, 17426-17436.
91. Marzal P., Seco A., Gabaldon C. Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio. *Journal Chemical Technology & Biotechnology*, **1996**, *66*, 279-285.
92. Chen B., Chen Z., Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, **2011**, *102*, 716-723.
93. Kumar S. P., Prot T., Korving L., *et al.* Effect of pore size distribution on iron oxide coated granular activated carbons for phosphate adsorption – Importance of mesopores. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *326*, 231-239.
94. Siwek H., Bartkowiak A., Włodarczyk M. Adsorption of Phosphates from Aqueous Solutions on Alginate/Goethite Hydrogel Composite. *Water*, **2019**, *11*, 1-13.
95. Xiong J.B., Mahmood Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, **2010**, *259*, 59-64.
96. Ye J., Cong X., Zhang P., *et al.* Phosphate Adsorption onto Granular-Acid-Activated-Neutralized Red Mud: Parameter Optimization, Kinetics, Isotherms, and Mechanism Analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2015**, *226*, 306.
97. Chang-jun L., Yan-zhong L., Zhao-kun L., Zhao-yang C., Zhong-guo Z., Zhi-ping J. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences*, **2007**, *19*, 1166-1170.
98. Siwek H., Bartkowiak A., Włodarczyk M., Sobecka K. Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Alginate/Iron (III) Chloride Capsules: a Laboratory Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2016**, *227*, 427.
99. Huang W., Zhang Y., Li D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, **2017**, *193*, 470-482.
100. Ajmal Z., Muhmood A., Usman M., *et al.* Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2018**, *528*, 145-155.
-

-
101. Parfitt R.L., Atkinson R.J., Smart R.S.C. The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1975**, 39, 2-6.
 102. Ler A., Stanforth R. Evidence for Surface Precipitation of Phosphate on Goethite. *Environmental Science Technology*, **2003**, 37, 2694-2700.
 103. Yang Q., Wang X., Luo W., *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresearch Technology*, **2018**, 247, 537-544.
 104. Do, D.D, Ustinov, E.A., Do, H.D. Porous Texture Characterization from Gas-Solid Adsorption. *Adsorption by Carbons*; Elsevier, **2008**, 239-271.
 105. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **1999**, 34, 451-465.
 106. Kim J.R., Huling S.G., Kan E. Effects of temperature on adsorption and oxidative degradation of bisphenol A in an acid-treated iron-amended granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 262, 1260-1267.
 107. Pouran S. R., Raman A. A. A., Daud W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 64, 24-35.
 108. Ruales-Lonfat C., Barona J.F., Sienkiewicz A., *et al.* Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 166-167, 497-508.
 109. Boyjoo Y., Ang M., Pareek V. Light intensity distribution in multi-lamp photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, **2013**, 93, 11-21.
 110. Bansal P., Verma A. Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2017**, 342, 131-142.
 111. Luo L., Yang Y., Xiao M., *et al.* A novel biotemplated synthesis of TiO₂/wood charcoal composites for synergistic removal of bisphenol A by adsorption and photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 262, 1275-1283.
 112. Park H-S., Koduru J.R., Choo K-H., Lee B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 286, 315-324.

-
113. American Society for Testing and Materials. ASTM D3878: Standard Terminology for Composite Materials. EUA, **2015**.
114. Jia Y.F., Xiao B., Thomas K.M. Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons. *Langmuir*, **2002**, *18*, 470-478.
115. Murphy J., Riley J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, **1962**, *27*,31-36.
116. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. **2015**;87(9-10),1051-1069.
117. Deng H., Yang L., Tao G., Dai J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *166*, 1514-1521.
118. Ghani Z.A., Yusoff M.S., Zaman NQ, Zamri M.F.M.A., Andas J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, **2017**, *62*, 177-187.
119. Moura F.C.C., Tristão J.C., Lago R.M., Martel R. LaFe_xMo_yMn_zO₃ perovskite as catalyst precursors for the CVD synthesis of carbon nanotubes. *Catalysis Today*, **2008**, *133-135*,846-854.
120. Mambrini R. V., Fonseca T.L., Dias A., Oliveira L.C.A., Araujo M.H., Moura F.C.C. Magnetic composites based on metallic nickel and molybdenum carbide: A potential material for pollutants removal. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, *241-242*, 73-81.
121. Martins A.R., Salviano A.B., Oliveira A.A.S., Mambrini R.V., Moura F.C.C. Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications. *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**, *7*, 5991-6001.
122. Deng H., Zhang G., Xu X., Tao G., Dai J. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *182*, 217-224.
123. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **1906**, *57*, 385-471.
-

-
124. Barrera D., Villarroel-Rocha J., Tara J.C., Basaldella E.I., Sapag K. Synthesis and textural characterization of a templated nanoporous carbon from MCM-22 zeolite and its use as adsorbent of amoxicillin and ethinylestradiol. *Adsorption*, **2014**, *20*, 967-976.
125. Liu G., Ma J., Li X., Qin Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *164*, 1275-1280.
126. Li X., Chen S., Fan X., *et al.* Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, *447*, 120-127.
127. Li K., Feng J., Liu Y., *et al.* Adsorption removal of tetracycline from aqueous solution by anaerobic granular sludge: Equilibrium and kinetic studies. *Water Science & Technology*, **2013**, *67*, 1490-1496.
128. Malarvizhi R., Ho Y-S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. *Desalination*, **2010**, *262*, 97-101.
129. Li T., Xu X., Fu S., *et al.* Structural elucidation of stress degradation products of ampicillin sodium by liquid chromatography/hybrid triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry and liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, **2014**, *28*, 1929-1936.
130. Budi A., Stipp S.L.S., Andersson M.P. The effect of solvation and temperature on the adsorption of small organic molecules on calcite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2018**, *20*, 7140-7147.
131. Sekar R., Kailasa S.K., Chen Y-C., Wu H-F. Electrospray ionization tandem mass spectrometric studies to probe the interaction of Cu(II) with amoxicillin. *Chinese Chemical Letters*, **2014**, *25*, 39-45.
132. El-Hendawy A.A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, **2003**, *41*, 713-722.
133. Costa L.C.M, Araujo M.H., Sapag K., *et al.* High surface area functionalized carbon briquettes: A novel Adsorbent for contaminants from water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2005**, *16*, 899-902.
134. Xiong H., Motchelaho M.A., Moyo M., Jewell L.L., Coville N.J. Fischer-Tropsch synthesis: Iron-based catalysts supported on nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by post-doping. *Applied Catalysis A: General*, **2014**, *482*, 377-386.
-

-
135. Asami K., Iwasa A., Igarashi N., Takemiya S., Yamamoto K., Fujimoto K. Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalysts supported on carbon. *Catalysis Today*, **2013**, *215*, 80-85.
136. Ombaka L.M., Ndungu P.G., Omondi B., McGettrick J.D., Davies M.L., Nyamori V.O. A facile approach towards increasing the nitrogen-content in nitrogen-doped carbon nanotubes via halogenated catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, **2016**, *235*, 202-211.
137. Guellati O., Antoni F., Guerioune M., Bégin D. New doping process mode to synthesize in situ N-MWNTs in novel coaxial nanostructure. *Catalysis Today*, **2018**, *301*, 164-171.
138. Liu H., Zhang Y., Li R., *et al.* Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon*, **2010**, *48*, 1498-1507.
139. Sherlala A.I.A., Raman A.A.A., Bello M.M., Asghar A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere*, **2018**, *193*, 1004-1017.
140. Mimura, A. M. S, Vieira, T. V., Martelli, P. B., Gorgulho, H F. Aplicação da casca de arroz na adsorção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*, **2010**, *33*, 1279-1284.
141. Yang G., Tang L., Zeng G., *et al.* Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, *259*, 854-864.
142. Biniak S., Pakuła M., Szyman G.S., Swiatkowski A. Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper (II) Ions from Aqueous Solution. *Langmuir*, **1999**, *15*, 6117-6122.
143. Ihsanullah A. A., Al-Amer A.M., *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, **2016**, *157*, 141-161.
144. Liang J., Liu J., Yuan X., *et al.* Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, *273*, 101-110.
145. Fang Q., Zhou X., Deng W., Liu Z. Hydroxyl-containing organic molecule induced self-assembly of porous graphene monoliths with high structural stability and recycle performance for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *308*, 1001-1009.
-

-
146. Cornell R. M. e Schwertmann U. *The Iron Oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim and New York VCH Verlagsgesellschaft mbH). ISBN 3-527-28576-8, **1996**, 573 páginas.
147. 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 H₂O₂. *Química Nova*, **2009**, 32, 1561-1565.
148. Oliveira A.A.S. Compósitos Anfifílicos Magnéticos contendo ferro e carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações. Tese de Doutorado- Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, **2014**.
149. Bentes V.L.I. Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e de endocarpo de tucumã para aplicação ambiental. Tese de Doutorado- Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, **2017**.
150. Vasconcelos O.M.S.R. Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica. Dissertação de Mestrado, Departamento de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, **2011**.
151. Wang Z., Nie E., Li J., *et al.* Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, **2012**, 19, 2908-2917.
152. Wang H., Shen S., Liu L., Ji Y., Wang F. Effective adsorption of phosphate from wastewaters by big composite pellets made of reduced steel slag and iron ore concentrate. *Environmental Technology*, **2015**, 36, 2835-2846.
153. Liu R., Chi L., Wang X., Sui Y., Wang Y., Arandiyani H. Review of metal (hydr) oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6, 5269-5286.
154. Almasri D.A., Saleh N.B., Atieh M.A., McKay G., Ahzi S. Adsorption of phosphate on iron oxide doped halloysite nanotubes. *Scientific Reports*, **2019**, 9, 1-13.
155. Xiong W., Tong J., Yang Z., *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 493, 17-23.
156. Gao Y., Mucci A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chemical Geology*, **2003**, 199, 91-109.

157. Spiteri C., Cappellen P. Van, Regnier P. Surface complexation effects on phosphate adsorption to ferric iron oxyhydroxides along pH and salinity gradients in estuaries and coastal aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2008**, 72, 3431-3445.
158. Vikrant K., Kim K., Sik Y., *et al.* Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environmental*, **2017**, 616-617, 1242-1260.