

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

LÍLIAN AMARAL DE CARVALHO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ADSORVENTE
E OXIDANTE DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECOBERTAS POR CARBONO
PROVENIENTE DE POLÍMEROS**

**Belo Horizonte
2012**

**UFMG/ICEx/DQ 905^a
D 508^a**

LÍLIAN AMARAL DE CARVALHO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ADSORVENTE E
OXIDANTE DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS
RECOBERTAS POR CARBONO PROVENIENTE DE POLÍMEROS**

**Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química – Química Inorgânica.**

**Belo Horizonte
2012**

Carvalho, LÍlian Amaral de

Preparação, caracterização e avaliação do potencial adsorvente e oxidante de partículas magnéticas recobertas por carbono proveniente de polímeros / LÍlian Amaral de Carvalho. 2012.

96 f. : il.

Orientadora: Maria Helena de Araújo.

Coorientadora: Maria Domingues Vargas.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 91-96.

1. **Química Inorgânica** - Teses 2. Adsorção - Teses
3. **Polímeros** - Teses 4. **Partículas magnéticas** - Teses
5. **Oxidação** - Teses I. Araújo, Maria Helena de, Orientadora II. Vargas, Maria Domingues, Coorientadora III. Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Preparação, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorvente e Oxidante de Partículas Magnéticas Recobertas por Carbono Proveniente de Polímeros"

Lilian Amaral de Carvalho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Profa. Maria Domingues Vargas - Co-Orientadora
UFF


Prof. Geraldo Magela de Lima
UFMG


Profa. Flávia Cristina Camilo Moura
UFMG

Belo Horizonte, 23 de abril de 2012.

**Dedico esta dissertação de mestrado a minha mãe, Simone,
e a minha avó, Jacira, duas pessoas bondosas, caridosas
e que sempre fizeram tudo em função dos filhos**

Agradecimentos

- A Deus, por me guiar pelos caminhos da vida.
- A minha família, pelo apoio e incentivo ao estudo.
- Ao meu noivo Weverson, pelo amor, carinho, incentivo e apoio. Muito obrigada por tudo!
- A querida Mari, que foi muito mais que uma orientadora. Obrigada pelo apoio, paciência e amizade.
- A minha co-orientadora, Profa Maria D. Vargas, pela contribuição na idealização e realização do projeto.
- A todos que contribuíram neste trabalho, em especial ao Marcelo e a Paula, pela grande boa vontade em ajudar.
- Ao professor Luiz Carlos de Oliveira, do DQ-UFMG, e aos seus alunos pelas análises de Espectroscopia Mössbauer.
- Ao Dr José Domingos Ardisson, do CDTN, pelas análises de Difração de Raios-X.
- Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química da UFMG.

Resumo

Neste trabalho foi descrita uma maneira fácil de preparar materiais magnéticos recobertos por carbono a partir de hematita e polímeros. Também foi estudado o potencial adsorvente e oxidante dos materiais recobertos frente a azul de metileno (corante), dibenzotiofeno (molécula sulfurada), quinolina (molécula nitrogenada), cloranfenicol (fármaco), Pb^{2+} e Cd^{2+} (metais tóxicos). Os polímeros utilizados como fonte de carbono foram: politereftalato de etileno (PET), poliestireno expandido (PE) e carbopol (CARB).

Os materiais magnéticos recobertos por carbono proveniente de PET e carbopol possuíram grupos polares (hidroxila, ácidos carboxílicos ou ésteres) em sua superfície, tiveram alto teor de carbono e as mais altas áreas superficiais. Os materiais provenientes desses polímeros tiveram uma grande adsorção de espécies polares e conseguiram realizar reações de oxidação, mas parte do núcleo magnético foi oxidado. O material proveniente de PE não adsorveu bem nenhum dos contaminantes estudados, mas conseguiu catalisar reações de oxidação sem que ocorresse oxidação de seu núcleo magnético.

Palavras chave: materiais magnéticos recobertos por carbono, adsorção de contaminantes, degradação de contaminantes e polímeros como fonte de carbono.

Abstract

In this work we report an easy way to prepare magnetic particles coated with carbon using hematite and polymers as starting materials. We also studied the potential of these materials as oxidants and adsorbents using methylene blue (dye), dibenzothiophene (sulfur containing molecule), quinoline (nitrogen containing molecule), chloramphenicol (drug), Pb^{2+} and Cd^{2+} (toxic metals). The polymers used as carbon source were polyethylene terephthalate (PET), expanded polystyrene (EPS) and carbopol (CARB).

The materials prepared from PET and carbopol have higher carbon content and surface areas in comparison with the one obtained from EPS. The magnetic carbonaceous materials obtained from these polymers present a large adsorption of polar species and are able to perform oxidation reactions, even though part of the magnetic core was oxidized. The material obtained from EPS does not adsorb any of the contaminants studied, but was able to catalyze oxidation reactions without degradation of its magnetic core.

Keywords: magnetic materials coated with carbon, polymers as carbon source, adsorption and degradation of contaminants.

Lista de siglas e acrônimos

ABIPET - Associação Brasileira das Indústrias de politereftalato de etileno

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expandido

AE - Análises Elementares

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BET - Brunauer-Emmett-Teller

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DTG - Derivada da Termogravimetria

EAA - Espectrometria de Absorção Atômica

EDS - Detector de energia dispersiva de raios-X

EPS - Poliestireno expandido

PET - Politereftalato de etileno

h – Hora

min - Minuto

Mag@C-CARB – Partícula magnética recoberta por carbono proveniente de Carbopol

Mag@C-PET – Partícula magnética recoberta por carbono proveniente de PET

Mag@C-ISOP – Partícula magnética recoberta por carbono proveniente de EPS

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ppm – Parte por milhão (mg/g)

RE- Elétrons retroespalhados

s – segundos

SE- Elétrons secundários

TG - Termogravimetria

UV-Vis – Região do Ultra-violeta e Visível

λ_{\max} – Comprimento de onda onde a intensidade da banda é máxima

Sumário

1. Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos.....	14
1.2.1 Objetivo Geral	14
1.2.1 Objetivos Específicos	14
2. Síntese e caracterização dos materiais magnéticos recobertos por carbono	15
2.1 Metodologia	16
2.1.1 Reagentes	16
2.1.2 Preparação dos materiais.....	16
2.2 Caracterizações.....	18
2.2.1 Especificações dos Equipamentos	19
2.3 Resultados e Discussão	22
2.3.1 Síntese e caracterização dos materiais	22
2.4 Resumo do capítulo.....	44
2.5 Conclusões	46
3. Estudos de adsorção e/ou oxidação de contaminantes	47
3.1 Introdução.....	48
3.1.1 Contaminantes ambientais	48
3.1.2 Reações Fenton	52
3.2 Metodologia	55
3.2.1 Testes de adsorção e oxidação do azul de metileno	55
3.2.2 Testes de adsorção e oxidação de dibenzotiofeno	57
3.2.5 Testes de adsorção e oxidação de quinolina	59
3.2.7 Testes de adsorção e oxidação de cloranfenicol.....	61
3.2.9 Testes de adsorção de metais tóxicos	63
3.2.10 Massas dos materiais usadas nos testes de adsorção e oxidação	63
3.3 Resultados e discussão.....	64
3.3.1 Testes de adsorção de contaminantes.....	64
3.3.2 Discussão geral dos testes de adsorção de contaminantes	68

3.3.3 Testes de oxidação de contaminantes	77
3.3.4 Resultados dos testes de oxidação de contaminantes e dos testes de estabilidade dos materiais	83
3.4 Resumo do capítulo.....	86
3.5 Conclusões parciais.....	87
4. Conclusões finais	88
4.1 Conclusões finais.....	89
5. Referências Bibliográficas.....	90
5.1 Bibliografia	91

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Óxidos de ferro

Óxidos de ferro são compostos encontrados em grande abundância na natureza e facilmente preparados em laboratório. Várias áreas de pesquisa utilizam esses óxidos, como ilustrado na **Figura 1**.

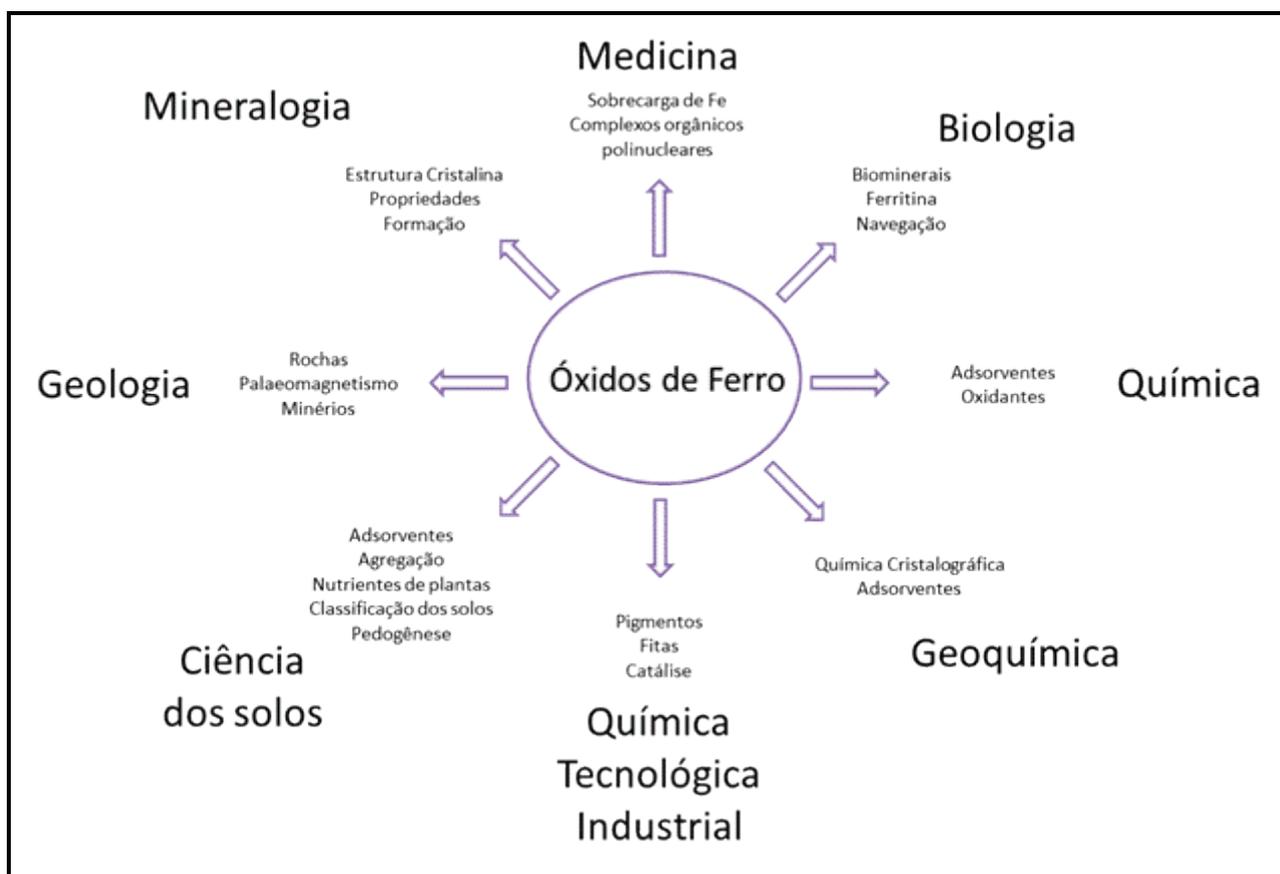


Figura 1. Natureza multidisciplinar dos óxidos de Fe (Cornell, et al., 2003).

Dentre os óxidos de ferro, a *hematita* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que está presente em grande quantidade em solos e rochas, é a mais utilizada para a preparação de outros óxidos e hidróxidos de ferro. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possui cor avermelhada, se finamente dividida, e preta ou

cinza, se cristalina, podendo se encontrar na forma hexagonal (**Figura 2**) ou romboédrica (Cornell, et al., 2003).

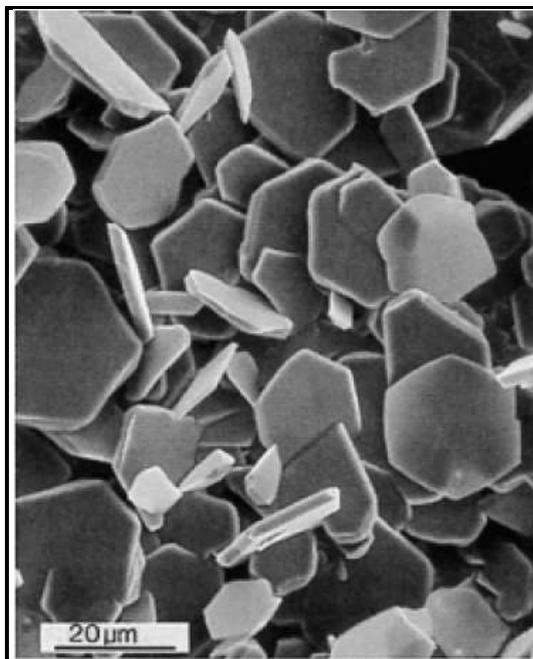
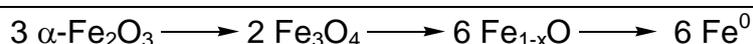


Figura 2. Cristais hexagonais de hematita (Cornell, et al., 2003).

Este óxido é fracamente ferromagnético (magnetização espontânea que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético) ou antiferromagnético (dipolos magnéticos que alinham-se antiparalelamente) e, portanto, não apresenta características magnéticas. O diagrama de redução da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está apresentado no **Esquema 1**.



Esquema 1. Diagrama de reduções da hematita

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido ferrimagnético preto contendo tanto íons Fe^{2+} quanto Fe^{3+} em sua estrutura cúbica tipo espinélio invertido (**Figura 3**). Este óxido e a titanomagnetita são os responsáveis pela propriedade magnética de rochas, o que fez deste material fonte de estudo de diversas linhas de pesquisa (Cornell, et al., 2003).

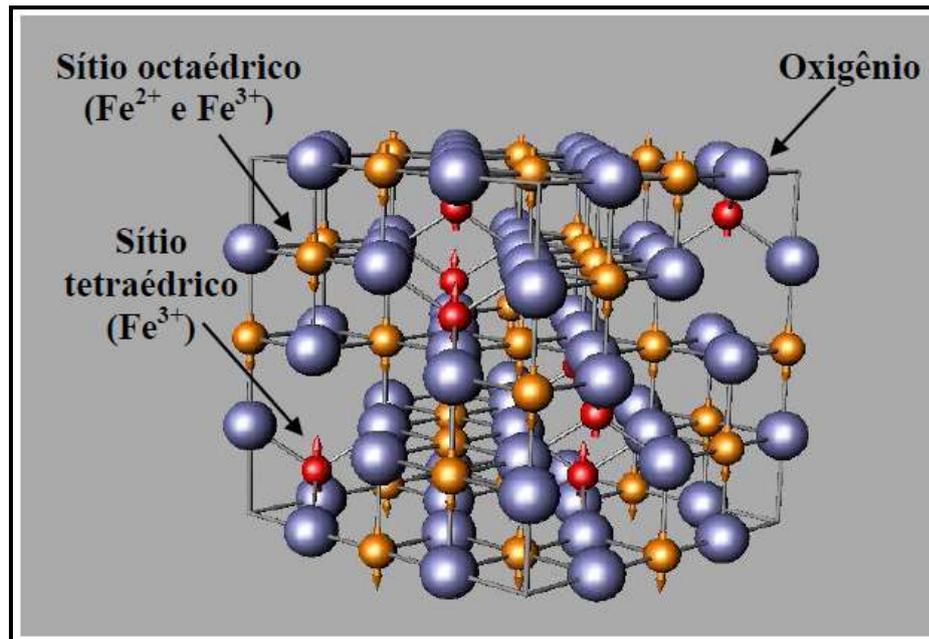


Figura 3. Estrutura cristalina da magnetita (Tristão, et al., 2010).

Materiais Magnéticos

A preparação de materiais magnéticos utilizando-se principalmente Fe₃O₄ e/ou Fe⁰ tem sido tema de inúmeros trabalhos descritos na literatura. O grande interesse nessa área de pesquisa deve-se, principalmente, a facilidade com que esses compostos são separados do meio reacional.

Os materiais magnéticos são facilmente separados do meio de reação, o que faz com que tenham grande aplicabilidade, especialmente nas áreas de catálise e biotecnologia. Nessas áreas, são principalmente utilizados como suporte de catalisadores os compostos magnéticos são utilizados para separação de catalisadores, resíduos nucleares, produtos bioquímicos, e células (Lu, et al., 2007; Feng, et al., 2010).

Materiais magnéticos recobertos por carbono:

Devido aos bons resultados de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos por carvões simples e ativados (Gomes, 2010; Gimba, et al., 2009; Bueno, et al., 2007; Fungaro, et al., 2002), houve um grande interesse no uso deste material para recobrir materiais magnéticos. Estes materiais apresentaram excelente capacidade de adsorção de corantes (Ai, et al., 2011; Chang, et al., 2011), metais (Chen, et al., 2009; Faulconer, et al., 2012), hormônio (Purceno, et al., 2012), entre outros. Estudos demonstraram que diferentes materiais podem ser usados como fonte de carbono para o recobrimento de partículas magnéticas, tais como sacarídeos (Meng, et al., 2010; Sevilla, et al., 2009; Mendonça, et al., 2011), óleos e compostos organometálicos (Huo, et al., 2004), metano (Dong, et al., 1998; Tristão, et al., 2011), gelatina (Gaihre, et al., 2009), etanol (Tristão, et al., 2010), etc.

Nesta dissertação foram utilizados três polímeros como fontes de carbono: politereftalato de etileno (PET), poliestireno expandido (EPS) e carbopol.

Politereftalato de etileno

O Poli(etilenotereftalato) (PET) é um polímero termoplástico formado a partir do ácido tereftalático (AT) e do etilenoglicol (EG) (**Figura 4**).

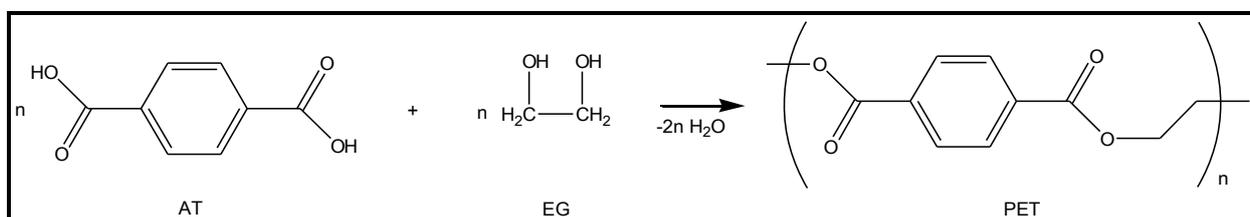


Figura 4. Estrutura Química do PET.

Esse polímero possui alta resistência mecânica e química e grande resistência à passagem de gases e odores, características, que o levou a ser um dos plásticos mais utilizados em todo o mundo. PET é usado para armazenar refrigerantes, águas, sucos,

óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, entre outros. A **Figura 5** mostra a distribuição da utilização deste polímero entre os anos de 2005 e 2008 (ABIPET).

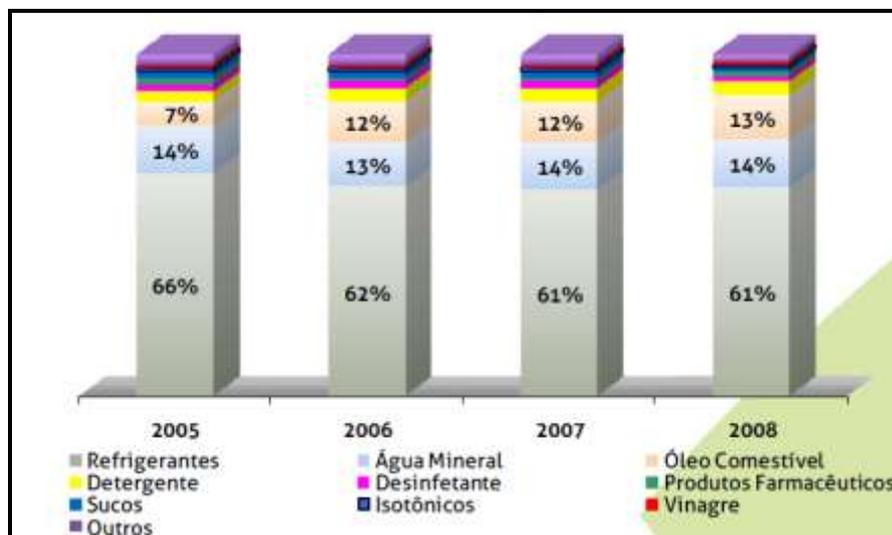


Figura 5. Distribuição da utilização do PET entre os anos de 2005 e 2008 (ABIPET).

A indústria de PET do Brasil empregou, em 2009, mais de 40.000 trabalhadores e a reciclagem, que inclui coleta e separação, foi feita por cerca de 800.000 catadores de recicláveis (ABIPET).

O consumo aparente (Produção Interna+Importação–Exportação) de PET no Brasil no ano de 2009 foi de 521,8 kton, sendo que 90% (471 kton) desse total foram utilizados para engarrafamento de água, refrigerante e óleo. A **Figura 6** mostra o crescimento do consumo aparente de PET no Brasil entre os anos de 2000 e 2009 (ABIPET).

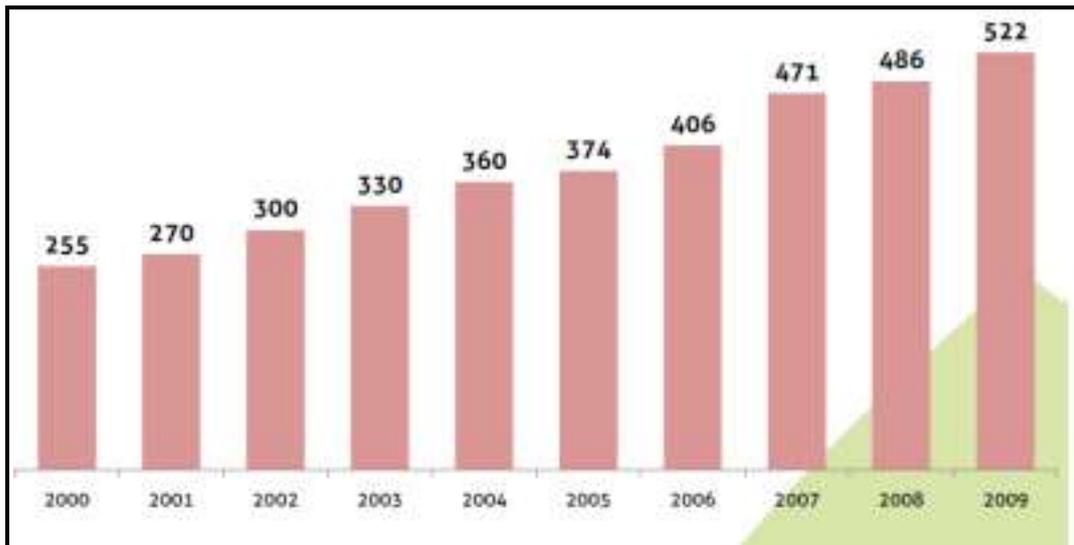


Figura 6. Consumo aparente de PET no Brasil entre os anos de 2000 e 2009 (ABIPET).

Em 2009 a capacidade produtiva da indústria de PET no Brasil foi de 550 kton (ABIPET). Para o corrente ano (2012) está prevista uma capacidade produtiva igual a 850 kton.

Reciclagem do PET

A reciclagem do PET alcança os três pilares do desenvolvimento sustentável e provoca benefícios sociais, econômicos e ambientais (ABIPET):

- **Benefício social:** gera grande número de empregos.
- **Benefício econômico:** a Indústria de reciclagem do PET gera impostos, empregos, rendas e todos os benefícios de uma empresa sólida. Cerca de 1/3 do faturamento de toda a Indústria PET no Brasil provém da reciclagem.
- **Benefício ambiental:** o reaproveitamento do PET economiza recursos naturais, água, energia, entre outros.

Em 2010 foi realizado, pela Noûs Consulting (Brasil), o “Sétimo Censo da Reciclagem de PET no Brasil”. Nesse ano, 55,8 % do PET foi reciclado e em 2009 esse valor foi de 55,6%. A distribuição do uso final do PET reciclado, em 2010, está mostrada na **Figura 7** (ABIPET).

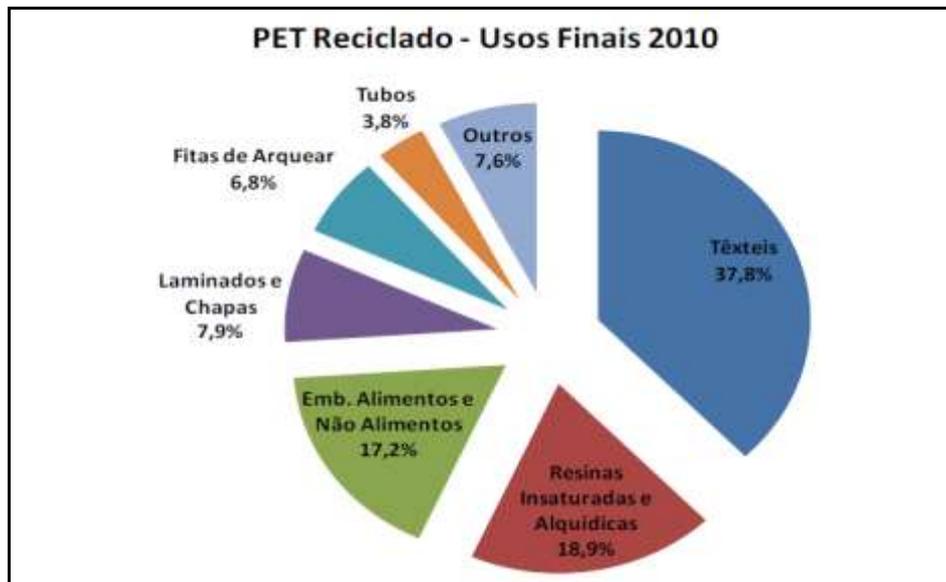


Figura 7. Distribuição do uso do PET reciclado em 2010 (ABIPET).

A reciclagem do PET pode ser física ou química. A reciclagem física é feita basicamente através de uma remoldagem (Unnafibra; Setor-Reciclagem). A reciclagem química pode ser, por exemplo, através da despolimerização do PET (Petretec), na qual se obtém os reagentes de partida utilizados para a preparação do PET ou através da hidrólise parcial deste polímero que produziu uma resina de troca catiônica (Rosmaninho, et al., 2009; Rosmaninho, et al., 2006).

A indústria têxtil, principal consumidora do PET reciclado, utiliza muito fibras de poliéster formadas a partir da reciclagem física deste polímero. Abaixo se encontra o processo de remoldagem do PET para a formação das fibras de poliéster (Unnafibra; Setor-Reciclagem).

➤ *Processo de geração de fibras de poliéster a partir de PET reciclado*

Primeiramente as garrafas de PET são separadas por cor, lavadas e moídas. Os rótulos e tampas são separados através de diferença de densidade.

Em seguida os resíduos de PET são novamente moídos e lavados com produtos químicos para a retirada de resíduos de cola.

Na fase final deste processo os flocos de PET são fundidos a 300 °C e extrusados (são forçados mecanicamente a passarem por um buraco de diâmetro que varia de acordo com o fim). Os filamentos são resfriados e lavados com uma emulsão óleo em água para que o material tenha propriedades anti-estáticas e lubrificantes, obtendo-se, assim, as fibras de poliéster.

➤ *Processo Tecnologia de Regeneração de Poliéster (Petretec) de despolimerização do PET*

Na **Figura 8** encontra-se o esquema da despolimerização do PET feita pela Petretec.

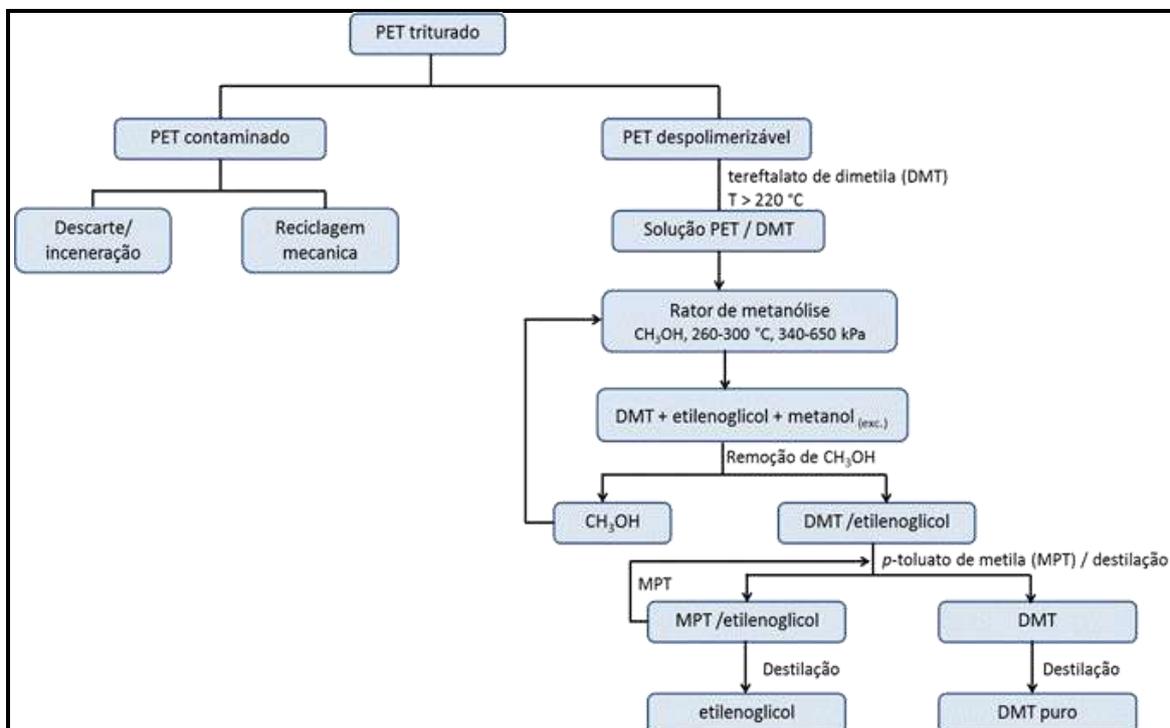


Figura 8. Esquema da despolimerização do PET.

Poliestireno expandido

O Poliestireno expandido (EPS), conhecido no Brasil como Isopor[®], é um polímero termoplástico de baixo custo que possui as seguintes características: baixa condutividade térmica, baixa densidade, resistência mecânica, baixa absorção de água, facilidade de manuseio, versatilidade, resistência ao envelhecimento, absorção de choques e resistência à compressão. O EPS é formado por cerca de 98% de ar e apenas 2% de poliestireno. A estrutura química do poliestireno está mostrada na **Figura 9**.

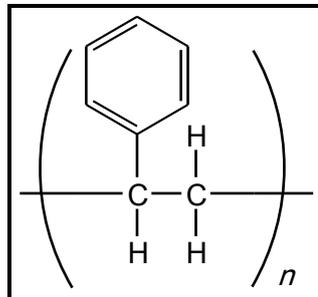


Figura 9. Estrutura química do poliestireno.

O EPS é usado em embalagens industriais, artigos de consumo (caixas térmicas, pranchas, porta-gelo, *etc.*), construção civil e agricultura, mas, dentre estes, é na construção civil que sua utilização é mais difundida. Nesse ramo, ele é utilizado como enchimento de lajes e formas para concreto, isolamento térmico (lajes industrializadas, telhados, dutos de ar condicionado, tubulações, reservatórios, câmaras frigoríficas), isolante acústico, piso flutuante, *etc* (ABRAPEX).

O EPS participa do mercado de embalagens do Brasil com 18 mil toneladas por ano. A utilização destas embalagens apresenta muitas vantagens, como, por exemplo, proteção eficiente durante o transporte, manuseio, armazenamento e distribuição das mercadorias o que gera uma redução de custos e um aumento de produtividade industrial (ABRAPEX).

O mercado de artigos de consumo absorve cerca de 4 mil toneladas de EPS por ano. As caixas térmicas, por exemplo, são leves, não vazam e são isolantes térmicos, o que as torna uma ótima opção para o acondicionamento de bebidas e alimentos (ABRAPEX).

Em 2007 foram produzidos 55 mil toneladas de EPS e importados mais 2 mil toneladas. O presidente da Abrapex na época, Albano Schmidt, diz que metade da produção anual do isopor vai para o ramo das construções e fica incorporado à obra. Ele diz não ter dados concretos, mas estima que apenas cerca de 5 mil toneladas (18,2%) do EPS reciclável é reciclado por ano (Kalaf, 2008).

Reciclagem

O isopor também pode ser reciclado através de processos físicos e químicos. O processo físico baseia-se na remoldagem deste material e os processos químicos possuem grande variedade de reações, obtendo-se diferentes produtos. Dentre os processos químicos pode-se citar a sulfonação do PS, obtendo-se um material superabsorvente de água e com atividade catalítica para esterificação de ácido oleico com etanol (Grossi, et al., 2010) e a fabricação de um impermeabilizante a partir deste polímero (Lago, et al., 2006).

Abaixo se encontram os passos da reciclagem física do isopor (VidaSustentável), a forma mais utilizada para reciclar este material.

Reciclagem física do isopor

Primeiramente o isopor é partido em pedaços menores e aglutinado através de exposição ao calor e atrito. Em seguida, ele é fundido, homogeneizado e extrusado. Os filetes são resfriados, secos e picotados em grânulos. Este material pode ser novamente moldado e reutilizado.

A única recicladora dedicada ao poliestireno no Brasil é a Pró-Eco que, apesar de ter capacidade de processar 600 toneladas de EPS por mês, não ultrapassa as 100 toneladas mensais devido à baixa conscientização da população e das empresas produtoras de EPS. Outro fator importante relacionado à reciclagem deste material é que este é pouco denso, o que leva a uma desvantagem em relação a outros produtos com possibilidade de reciclagem.

Carbopol

O Carbopol é um polímero que possui ácido carboxivinílico com grande uso na formação de géis hidrofílicos. Define-se como gel uma preparação semi-sólida formada por partículas coloidais que não se sedimentam (Corrêa, et al., 2005). Sua estrutura está apresentada na **Figura 10**.

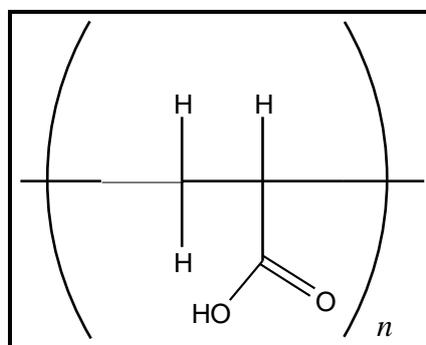


Figura 10. Estrutura química do carbopol.

Os géis hidrossolúveis são muito utilizados em produtos cosméticos e como base dermatológica devido às suas características, tais como, fácil espalhamento, não serem gordurosos e poderem veicular substâncias hidrossolúveis e lipossomas (Corrêa, et al., 2005).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi o estudo do uso de partículas magnéticas recobertas com carbono como adsorvente e/ou oxidante de corantes, moléculas sulfuradas, moléculas nitrogenadas, fármacos e metais tóxicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar materiais magnéticos hidrofobizados a partir da redução da α - Fe_2O_3 na presença de três diferentes polímeros: PET, EPS e carbopol.
- Caracterizar todos os materiais obtidos.
- Estudar a adsorção de azul de metileno, dibenzotiofeno, quinolina, cloranfenicol, Pb^{2+} e Cd^{2+} .
- Estudar a oxidação do azul de metileno, dibenzotiofeno, quinolina e cloranfenicol.

Capítulo 2

Preparação e Caracterização dos Materiais Magnéticos Recobertos com Carbono (MMRC)

2.1 Metodologia

2.1.1 Reagentes

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Veter), carbopol (Pharmanostra) e acetato de etila (J. T. Baker) foram comprados e utilizados sem purificação prévia. Poliestireno expandido e politereftalato de etileno foram obtidos de embalagens feitas a partir desses polímeros.

2.1.2 Preparação dos materiais

Hematita

Aqueceu-se $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, um sólido branco acinzentado (42 g, 0,104 mol) até sua fusão (47 °C). O aquecimento e a agitação magnética foram mantidos até a formação de um sólido úmido de cor avermelhada. Esse sólido foi colocado dentro de um tubo de quartzo, e levado a um forno elétrico tubular e aquecido a $15^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 450 °C. Manteve-se essa temperatura por 3 h e, em seguida, o material foi lentamente resfriado até a temperatura ambiente. Obteve-se 7,83 g de um sólido avermelhado, que foi macerado, caracterizado e utilizado na preparação dos outros compostos.

Para a preparação dos materiais magnéticos recobertos por carbono, primeiramente a hematita foi homogeneizada com a fonte de carbono e, em seguida, a mistura foi levada a um forno, para aquecimento, sob atmosfera de N_2 , para reduzir a hematita e formar a camada de carbono, como ilustrado na **Figura 11**.

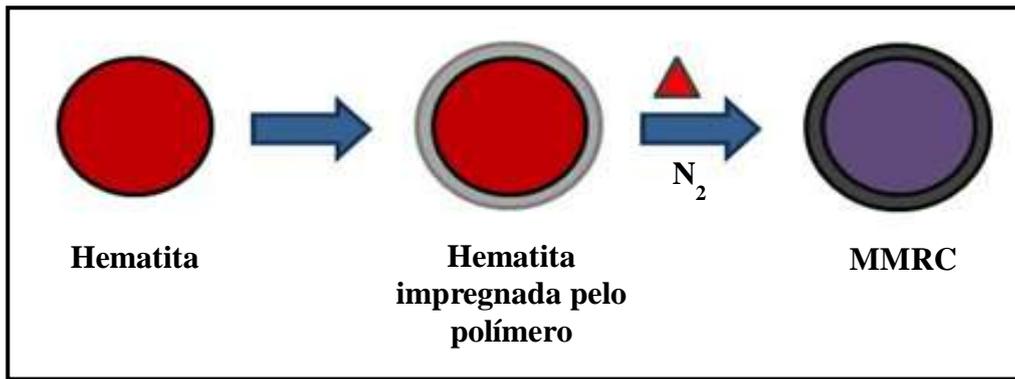


Figura 11. Esquema de preparação dos materiais magnéticos recobertos por carbono.

Material magnético recoberto por carbono proveniente de EPS (Mag@C-ISOP)

1. *Impregnação da hematita com PS*: Dissolveu-se o isopor[®] (100 g) em acetato de etila (400 mL) (Lago, et al., 2006), a essa solução foi adicionado 25 g de hematita. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida, forte agitação magnética e aquecimento (100 °C). O sólido hematita/PS foi macerado e guardado.

2. *Preparação do carvão magnético*: 2 gramas do sólido hematita/PS foi colocado em uma barca de quartzo, e aquecido sob atmosfera de nitrogênio a 10 °C min⁻¹ até 800 °C. Manteve-se a temperatura de 800 °C por 30 min. Após o término do aquecimento, o forno foi resfriado à temperatura ambiente mantendo-se a atmosfera de N₂. Obteve-se um sólido preto. Este procedimento foi repetido até a obtenção de 2g de material carbonáceo magnético, que foi macerado para a obtenção de um sólido homogêneo, que foi caracterizado e utilizado para os testes de adsorção.

Material magnético recoberto por carbono proveniente de PET (Mag@C-PET)

1. *Impregnação da hemática com PET*: Fundiu-se 2 gramas de PET, em um béquer aquecido em bico de Bunsen (≈ 270 °C), misturou-se 0,5 g de hematita. A mistura ainda

quente foi despejada sobre uma placa de Petri, de modo a se obter um filme fino após ser resfriada à temperatura ambiente. Este filme foi cortado, obtendo-se pequenos pedaços.

2. *Preparação do carvão magnético*: 2 gramas do sólido hematita/PET foi colocado em uma barca de quartzo, e aquecido sob atmosfera de nitrogênio a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Manteve-se a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. Após o término do aquecimento, o forno foi resfriado à temperatura ambiente mantendo-se a atmosfera de N_2 . Obteve-se um sólido preto. Este procedimento foi repetido até a obtenção de 2g de material carbonáceo magnético, que foi macerado para a obtenção de um sólido homogêneo, que foi caracterizado e utilizado para os testes de adsorção.

Material magnético recoberto por carbono proveniente de Carbopol (Mag@C-CARB)

Adicionou-se 256 mL de água a uma misturou-se sólida de hematita (2 g) e carbopol (8 g). Misturou-se bem até a obtenção de um gel. Pequenas porções desse gel (ca. 10 g) foram colocadas sobre uma barca de quartzo e aquecidas sob atmosfera de nitrogênio a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Manteve-se a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. Após o término do aquecimento, o forno foi resfriado à temperatura ambiente mantendo-se a atmosfera de N_2 . Obteve-se um sólido grafite brilhante. Este procedimento foi repetido até a obtenção de 2g de material carbonáceo magnético, que foi macerado para a obtenção de um sólido homogêneo, que foi caracterizado e utilizado para os testes de adsorção.

2.2 Caracterizações

Os sólidos obtidos foram caracterizados por: Espectroscopia Raman e na região do Infravermelho, Medidas da Área Superficial e de Tamanhos de Poros *via* BET, Difração de

Raios-X, Termogravimetria, Microscopia de Varredura e Transmissão, Espectroscopia Mössbauer e Dosagem Elementar CHN e Fe.

2.2.1 Especificações dos Equipamentos

Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker Senterra do Grupo de Tecnologias Ambientais – GTA do DQ-UFMG, usando um laser neon de hélio na linha de 633 nm (potência de 2 mW) como fonte de excitação e um detector CCD. Este espectrômetro tem um microscópio óptico OLYMOUS BX51 (aumento de 20x) que coleta os raios retro-propagados com uma resolução típica de 1 cm^{-1} para 10 acumulação de 30s.

Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X de pó foram obtidos em um equipamento Rigaku Geigerflex usando Cu K α e varredura de 2-75 ° a uma velocidade de 4° min^{-1} , no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo Dr. José Domingos Ardisson.

Microscopias Eletrônicas

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Quanta 200 FEG da FEI, e as de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas em um G2-20-Espírita Tecnai FEI. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Medida de área superficial e tamanho de poros

As medidas de área superficial e tamanho de poros foram realizadas em um equipamento Autosorb Quantachrome 1 do Laboratório do GTA do DQ-UFMG, através de 22 ciclos de adsorção e dessorção de N₂ em condições criogênicas (T = -196 °C). Obtidas as isotermas de adsorção, o software do equipamento calcula a área superficial específica multiponto pela teoria de BET (Brunnauer, Emmett e Teller, 1938).

Análises térmicas

As análises térmicas (TG e DTG) foram realizadas em um DTG Shimadzu 60 com um fluxo de ar de 50 mL min⁻¹ a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com temperatura máxima de 1000 °C. Essas análises foram obtidas no Laboratório do GTA-DQ/UFMG.

Espectroscopia Mössbauer

As análises por espectroscopia Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente, em modo de transmissão, utilizando um espectrômetro CMTE modelo MA250, usando uma fonte de cobalto-57 em matriz de ródio (⁵⁷Co/Rh) e α-Fe (ferro alfa) como referência. Os espectros obtidos foram ajustados utilizando-se o programa Normos-90 (Normos-90). Essas análises foram feitas no laboratório do Prof. Luiz Carlos de Oliveira, no DQ-UFMG.

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR System do DQ-UFMG, na região de 4000-650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras para cada amostra. Os espectros foram obtidos pelo modo de reflectância total

atenuada (ATR), ou por transmitância, utilizando pastilhas de KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando-se uma prensa Perkin-Elmer (7 toneladas), diluindo a amostra de interesse em KBr, na proporção de 1:100.

Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis foram obtidos no GTA-DQ/UFMG, utilizando-se um espectrômetro Shimadzu UV 2550, interfaceado com um microcomputador. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas entre 190 e 800 nm.

Dosagem de ferro

As análises por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama foram realizadas em um espectrômetro Varian AA240FS do DQ/UFMG, empregando uma chama composta por uma mistura de ar-acetileno.

Dosagem de carbono

As dosagens de carbono foram realizadas em um analisador CHN Perkin-Elmer do DQ/UFMG.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização dos materiais magnéticos recobertos por carbono

Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer obtido para a hematita sintetizada (**Figura 12**) apresentou um sexteto atribuído a uma única fase de ferro, identificada como sendo hematita (α - Fe_2O_3).

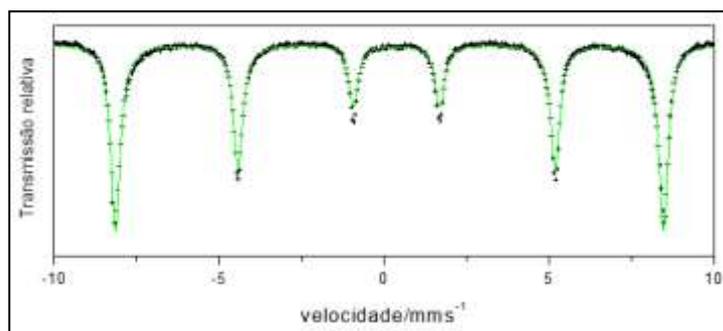


Figura 12. Espectro Mössbauer da hematita sintetizada.

No espectro obtido para o compósito MAG@C-ISOP (**Figura 13**) foram identificadas as fases da Wustita (singleto, linha verde) e Magnetita. Para esta última observa-se dois sextetos, o primeiro deles, pode ser associado ao sítio octaédrico da magnetita (linha azul escuro), o qual possui átomos de ferro tanto divalentes quanto trivalentes, pois apresenta deslocamento isomérico (δ) de $0,66 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,01 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $45,96 \text{ mm s}^{-1}$, característicos dessa fase de ferro. O segundo sexteto, associado ao sítio tetraédrico da magnetita (que possui apenas átomos de ferro trivalentes), apresentou um valor de deslocamento isomérico (δ) igual a $0,28 \text{ mm s}^{-1}$, um desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,03 \text{ mm s}^{-1}$ e um campo hiperfino (B_{hf}) de $49,13 \text{ mm s}^{-1}$ (linha azul claro). A razão entre as áreas relativas dos sítios octaédricos e tetraédricos observados foi de cerca de 2,1 (próximo do

valor teórico para uma magnetita sem defeitos, que seria de 2,0), indicando que a magnetita obtida pela redução da hematita possui poucos defeitos.

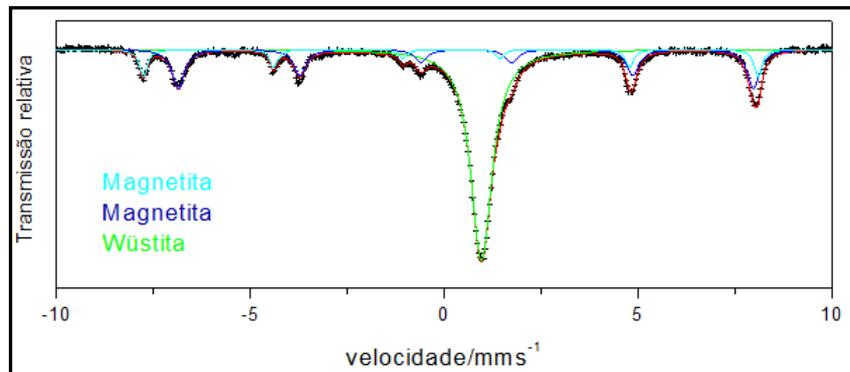


Figura 13. Espectro Mössbauer de Mag@C-ISOP.

Para a amostra Mag@C-PET (**Figura 14**) foi observado, através da espectroscopia Mössbauer, as fases de carbeto de ferro (Fe_3C – sexteto, linha azul escuro), com proporção de cerca de 25% e de hematita superparamagnética. A fase superparamagnética pode ser atribuída à presença de partículas nanométricas de hematita altamente dispersas no material (duplete, linha rosa). Além disso, também foi observada a fase α -Fe (sexteto, linha verde) e δ -Fe (singleto, linha azul claro), como teor de ca. 45 e 10%, respectivamente.

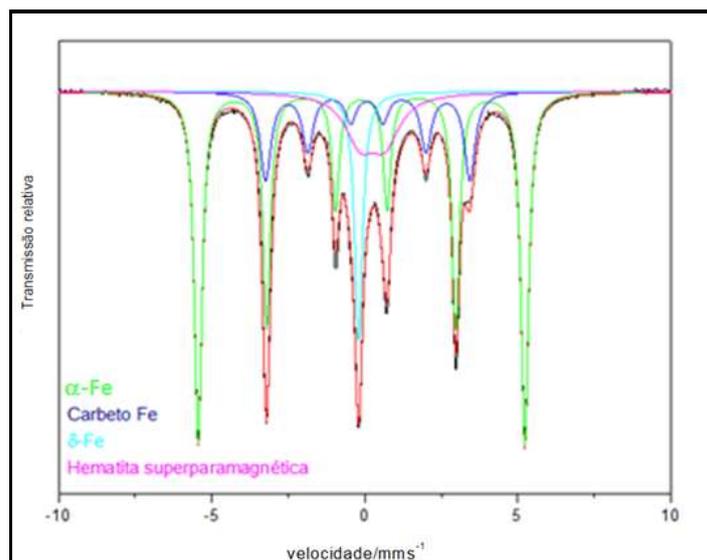


Figura 14. Espectro Mössbauer de Mag@C-PET.

Para a amostra Mag@C-CARB (**Figura 15**) foi observado, através da espectroscopia Mössbauer, que a hematita foi totalmente convertida a Fe_3C (sexteto, linha azul escuro), α -Fe (sexteto, linha verde) e δ -Fe (singleto, linha azul claro), como teores de ca. 30, 68 e 2%, respectivamente.

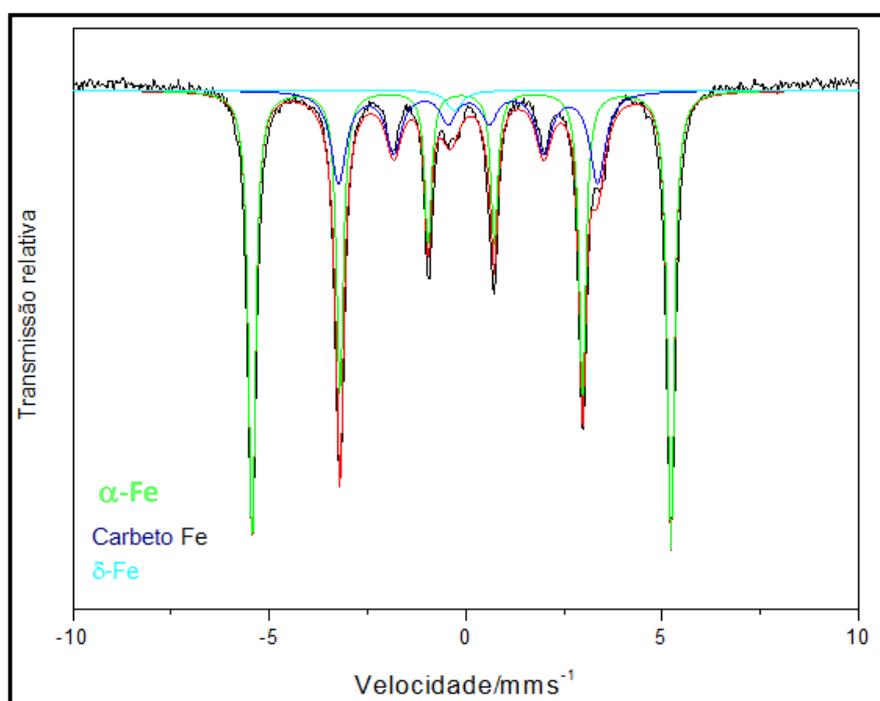


Figura 15. Espectro Mössbauer de Mag@C-CARB.

A **Tabela 1** a seguir resume os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer, mostrando as fases observadas e os parâmetros Mössbauer, bem como as Áreas Relativas (AR), determinados para cada uma destas fases.

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente.

Amostra	Sítio ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	Largura de linha
Hematita	Hematita (Fe_2O_3)	0,37	-0,21	51,46	100,0	0,35
Mag@C-ISOP	Wüstita (FeO)	1,06	0,22	-----	61,5	0,64
	{Magnetita} (Fe_3O_4)	0,66	-0,01	45,96	26,4	0,38
Mag@C-PET	[Magnetita] (Fe_3O_4)	0,28	-0,03	49,13	12,1	0,25
	α - Fe	0,00	0,00	33,10	55,0	0,29
	Carbeto de Ferro (Fe_3C)	0,20	0,03	20,70	19,0	0,42
	δ -Fe	-0,09	-----	-----	11,0	0,32
Mag@C-CARB	hematita superparamagnetica	0,36	0,82	-----	14,0	1,18
	α - Fe	-0,11	0,01	33,00	68,0	0,21
	Carbeto de Ferro	0,07	-0,02	20,00	30,0	0,47
	δ -Fe	-0,28	-----	-----	2,0	-----

δ – deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; ε – deslocamento quadrupolar; Δ – desdobramento quadrupolar; B_{hf} – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa; [] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico.

Para os compostos recobertos por carbono, as porcentagens das fases de Fe obtidas através da espectroscopia Mössbauer estão descritas na **Figura 16**.

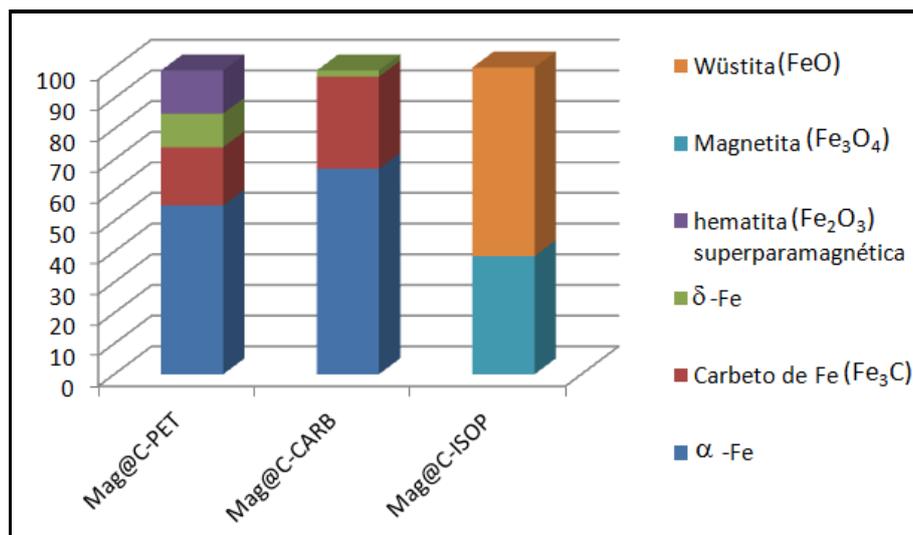


Figura 16. Fases de Fe obtidas através de Espectroscopia Mössbauer.

Os materiais Mag@C-PET e Mag@C-CARB, apresentam as fases mais reduzidas de ferro, δ -Fe, α -Fe e Fe_3C , em comparação com Mag@C-ISOP no qual observa-se fases mais oxidadas de ferro FeO e Fe_3O_4 . Pode-se propor que a quantidade de material polimérico de isopor (PS) não foi suficiente para promover uma maior redução do óxido de ferro (III) durante a sua reação de oxidação para produzir carbono na superfície do material.

Difração de Raios-X

Os resultados obtidos na análise de difração de raios X estão apresentados na **Figura 17** e estão de acordo com aqueles encontrados através da Espectroscopia Mössbauer.

Observa-se no difratograma da hematita apenas uma fase cristalina, indicando a pureza do material sintetizado. Nas amostras Mag@C-PET e Mag@C-CARB, observa-se, além dos picos referentes ao Fe e ao Fe_3C , a presença de carbono grafítico. Na amostra Mag@C-ISOP observa-se apenas Wüstita e Magnetita, ou seja, não foi observado carbono grafítico no material. Além disso, não foi observado hematita superparamagnética

no material Mag@C-PET, o que está de acordo com a proposta de que esta fase é formada por partículas nanométricas de hematita altamente dispersas.

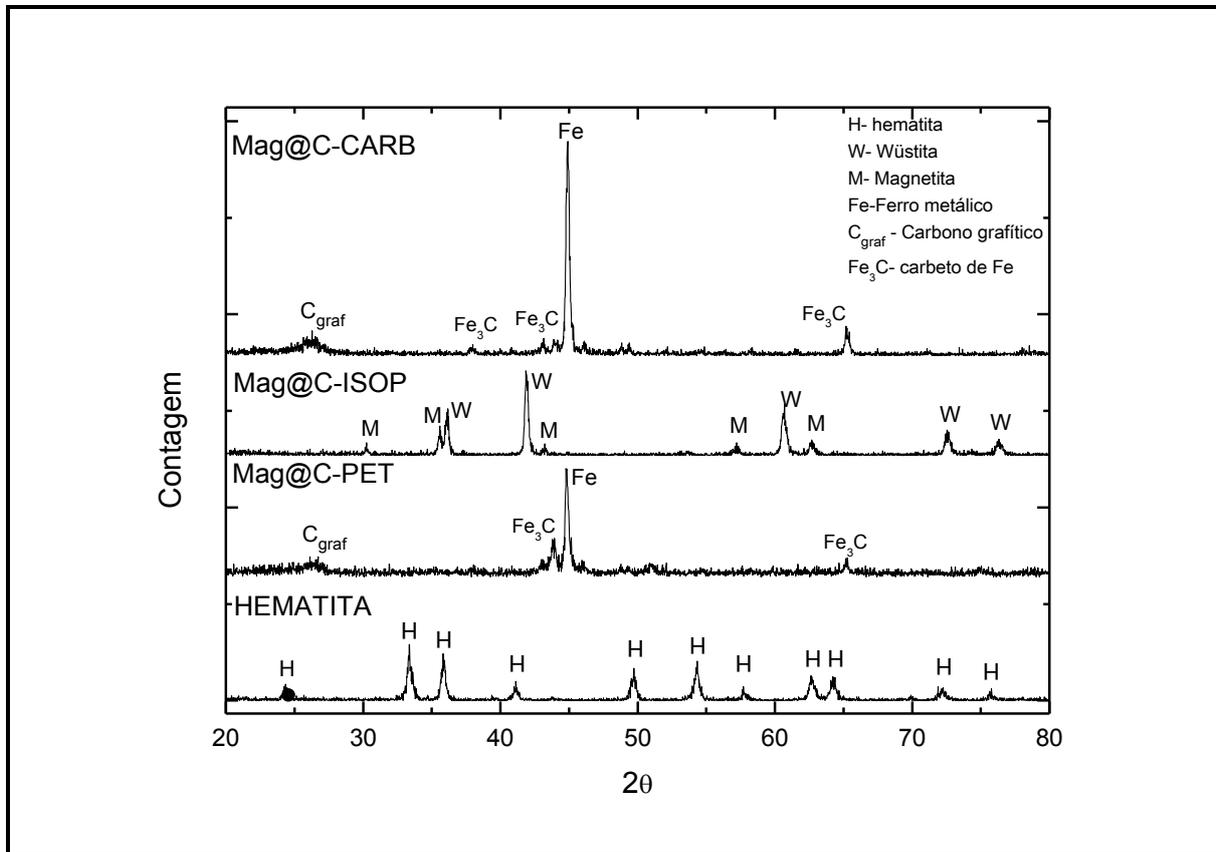


Figura 17. Resultados obtidos através da técnica de difração de raios-X.

Análise Térmica

As curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos Mag@C-CARB, Mag@C-PET e Mag@C-ISOP são mostradas nas **Figuras 18 a 20**.

Analisando-se a curva TG da amostra Mag@C-CARB (**Figura 18**) observa-se um ganho de massa entre ca. 350 e 500 °C, que pode estar associado à oxidação das fases de ferro metálico e carbeto de ferro, presentes na amostra. Observa-se ainda uma perda de massa entre ca. 500 e 690 °C, possivelmente associada à oxidação de carvão, que atinge perto de 30% de massa.

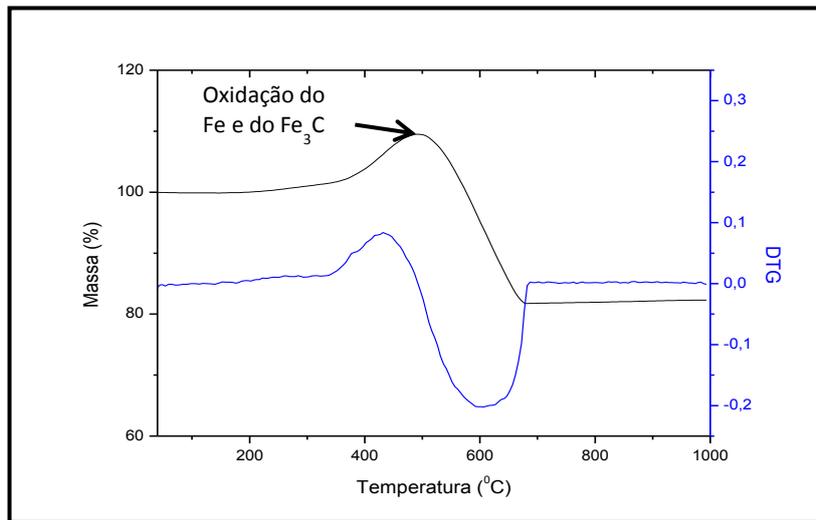


Figura 18. Análise termogravimétrica da amostra Mag@C-CARB em atmosfera de ar.

Analisando-se a curva TG da amostra Mag@C-ISOP (**Figura 19**) observa-se dois ganhos de massa entre ca. 200 e 500 °C, que pode estar associado à oxidação das fases de magnetita e wüstita presentes na amostra. Não foi possível identificar a oxidação do carbono devido à baixa quantidade deste na amostra.

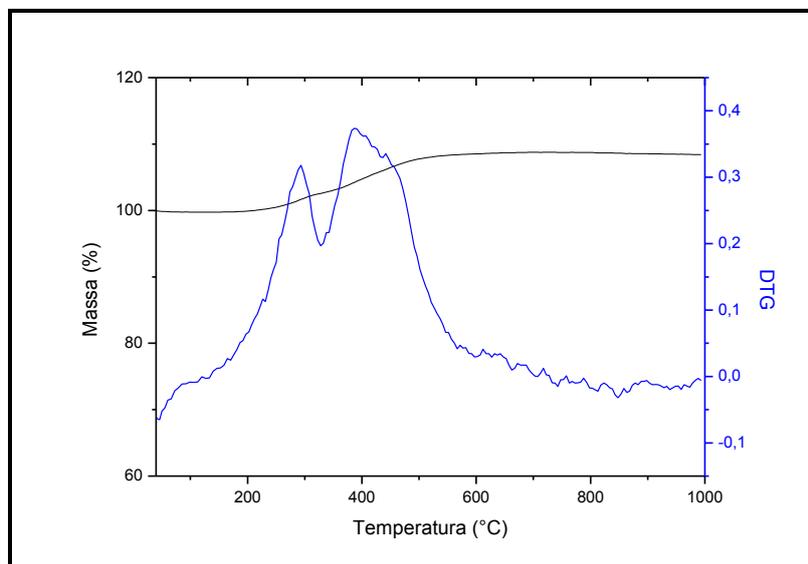


Figura 19. Análise termogravimétrica da amostra Mag@C-ISOP em atmosfera de ar.

Analisando-se a curva TG da amostra Mag@C-PET (**Figura 20**) observa-se pequenos ganhos de massa entre ca. 200 e 450 °C, que pode estar associado à oxidação

das fases de ferro metálico e carbeto de ferro presentes na amostra. A oxidação do carbono foi observada entre 300 e 620 °C, cuja perda de massa se aproxima a 38%.

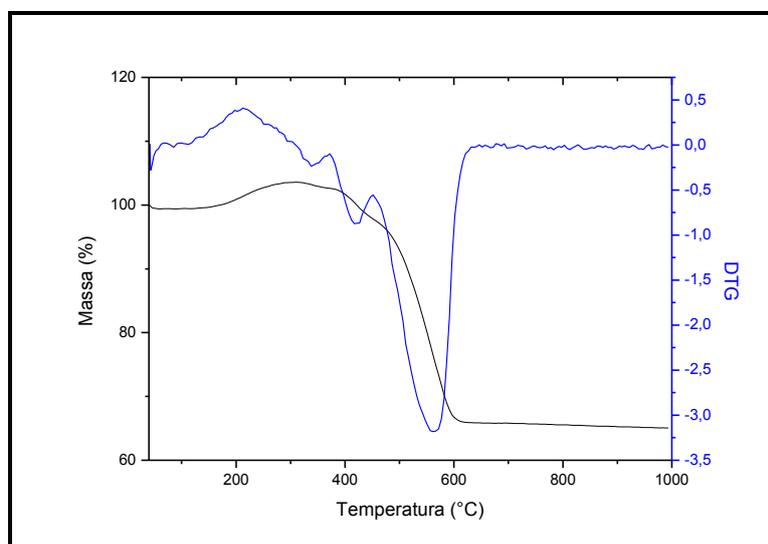


Figura 20. Análise termogravimétrica da amostra Mag@C-PET em atmosfera de ar.

Os resultados das dosagens de carbono e ferro por análises elementares (CHN e Espectrometria de Absorção Atômica, respectivamente) e Termogravimétricas (TG) estão listados na **Tabela 2**. O cálculo da quantidade de Fe via TG foi feito considerando-se que o resíduo final corresponde a Fe_2O_3 .

Tabela 2. Dosagens de C e Fe por Análises Elementares e Termogravimétricas (TG).

Composto	C (CHN %)	Fe (EAA %)	Fe (TG %)
Mag@C-ISOP	0,4	75,6	75,8
Mag@C-PET	44,0	53,0	46,4
Mag@C-CARB	33,4	56,9	57,5

Os valores encontrados para a dosagem de carbono via CHN se assemelham aos valores das perdas de massa observadas na Análise térmica. A dosagem de Fe via EAA e TG também obtiveram valores bem semelhantes.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

As micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, por espalhamento de elétrons e por elétrons retroespalhados (MEV – ES e ER) e Microscopia de Transmissão (MET) (**Figura 21**) indicam que houve um recobrimento de carbono nos compósitos magnéticos Mag@C-PET, Mag@C-ISOP e Mag@C-CARB quando comparados com a micrografia da hematita.

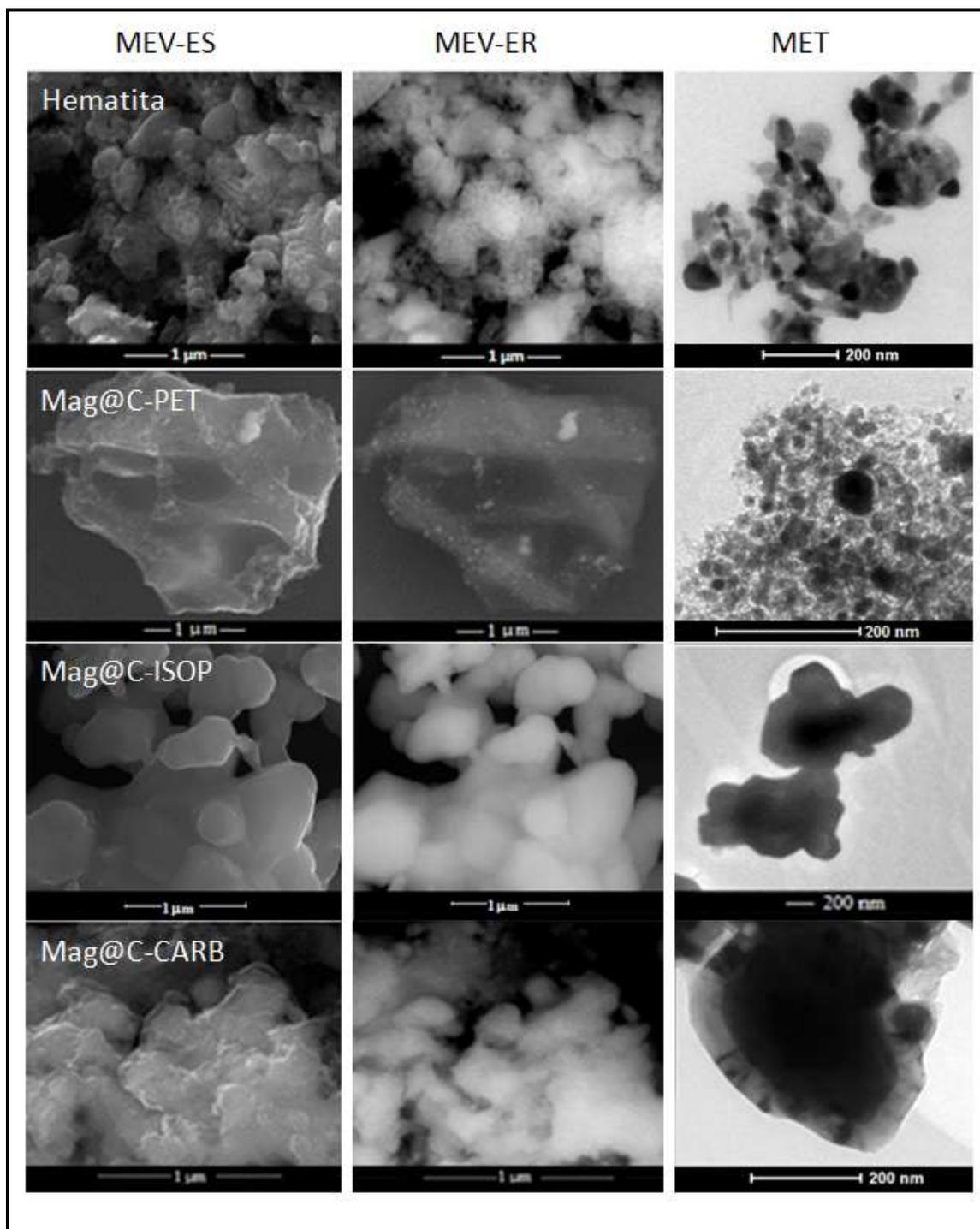


Figura 21. Imagens de MEV (ES e ER) e MET para a hematita, Mag@C-PET, Mag@C-ISOP e Mag@C-CARB

As amostras Mag@C-CARB e Mag@C-PET apresentam as partículas magnéticas, de tamanhos que variam entre 30-1000 nm, incrustadas em blocos micrométricos de

carbono. Já o material Mag@C-ISOP é formado por partículas magnéticas de tamanho entre 100 e 1000 nm que estão aglomeradas.

Através das micrografias obtidas por MEV (ES e ER) e das análises de EDS (detector de energia dispersiva de raios-X), de uma parte da amostra do compósito Mag@C-ISOP apresentadas nas **Figuras 22 e 23**, pode-se propor que as partes mais claras das amostras sejam os óxidos de ferro e as partes mais escuras o material carbonáceo

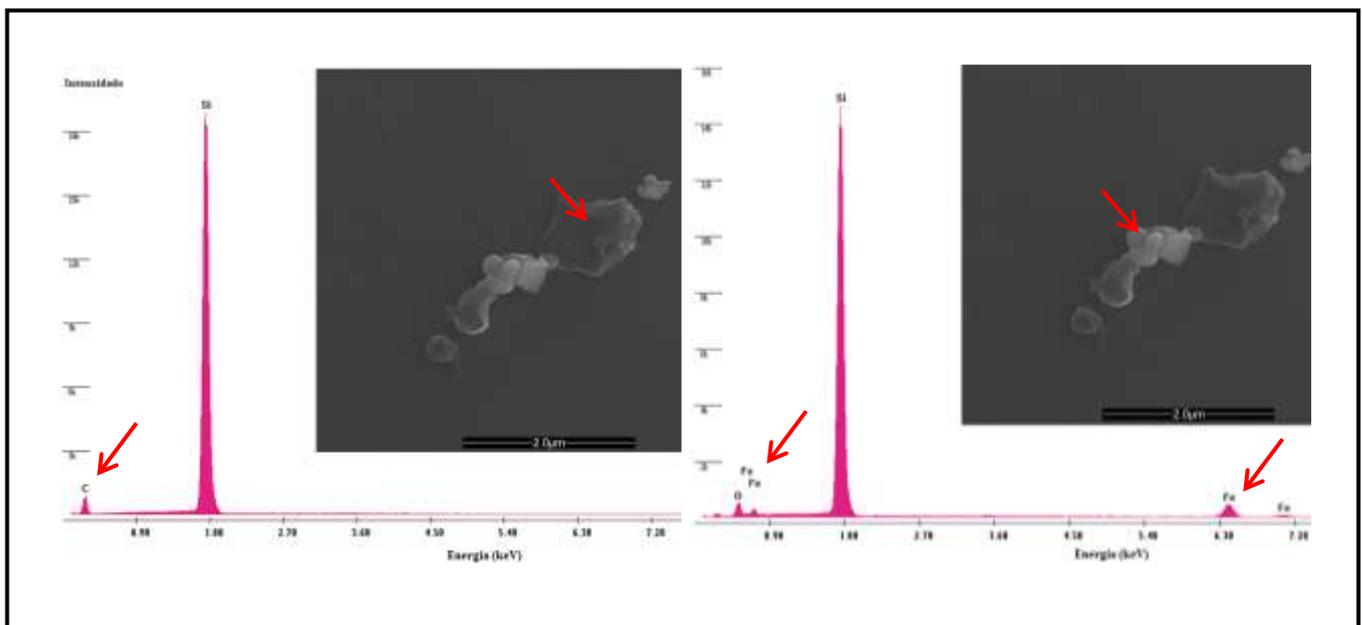


Figura 22. Imagens de MEV (ES) e o resultado do EDS sobre a área cinza (a), (b) branca, de uma parte da amostra de Mag@C-ISOP.



Figura 23. Imagens de MEV (ES e ER) de uma parte da amostra de Mag@C-ISOP.

Observando-se algumas micrografias (MET) obtidas para o compósito magnético Mag@C-CARB é possível propor que o núcleo magnético de ferro está completamente recoberto por uma camada de carbono. No detalhe apresentado na **Figura 24**, pode-se contar 20 camadas.

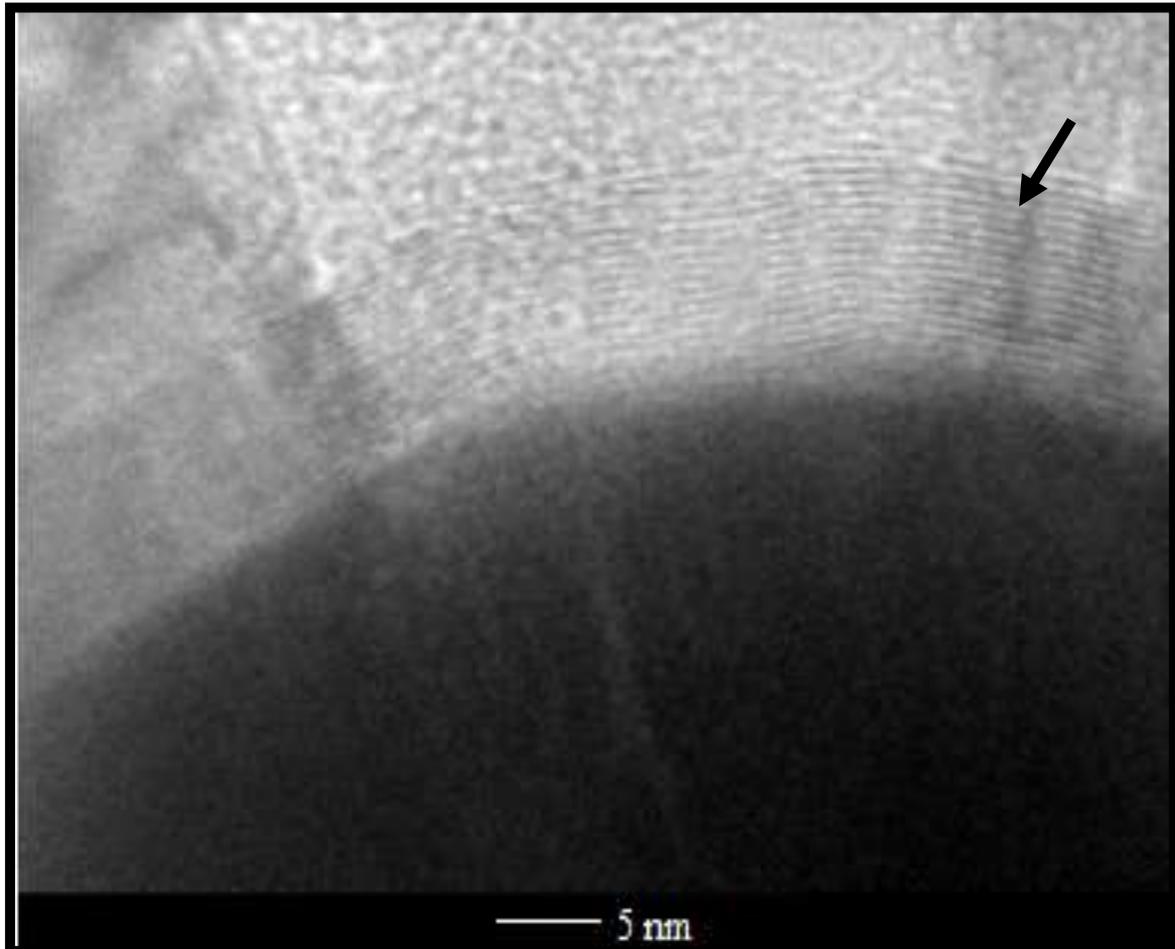


Figura 24. Camadas gráficas recobrindo o núcleo magnético de Mag@C-CARB.

Já em algumas partes da amostra do compósito Mag@C-ISOP foi possível observar pelo MET planos com tamanho próximo a 26 Å, que podem ser atribuídos aos óxidos de ferro presentes neste material: FeO ($d=2,48$, $2\theta=36,12$) ou Fe₃O₄ ($d=2,52$, $2\theta=35,58$), além de uma fina camada de carbono (**Figura 25**).

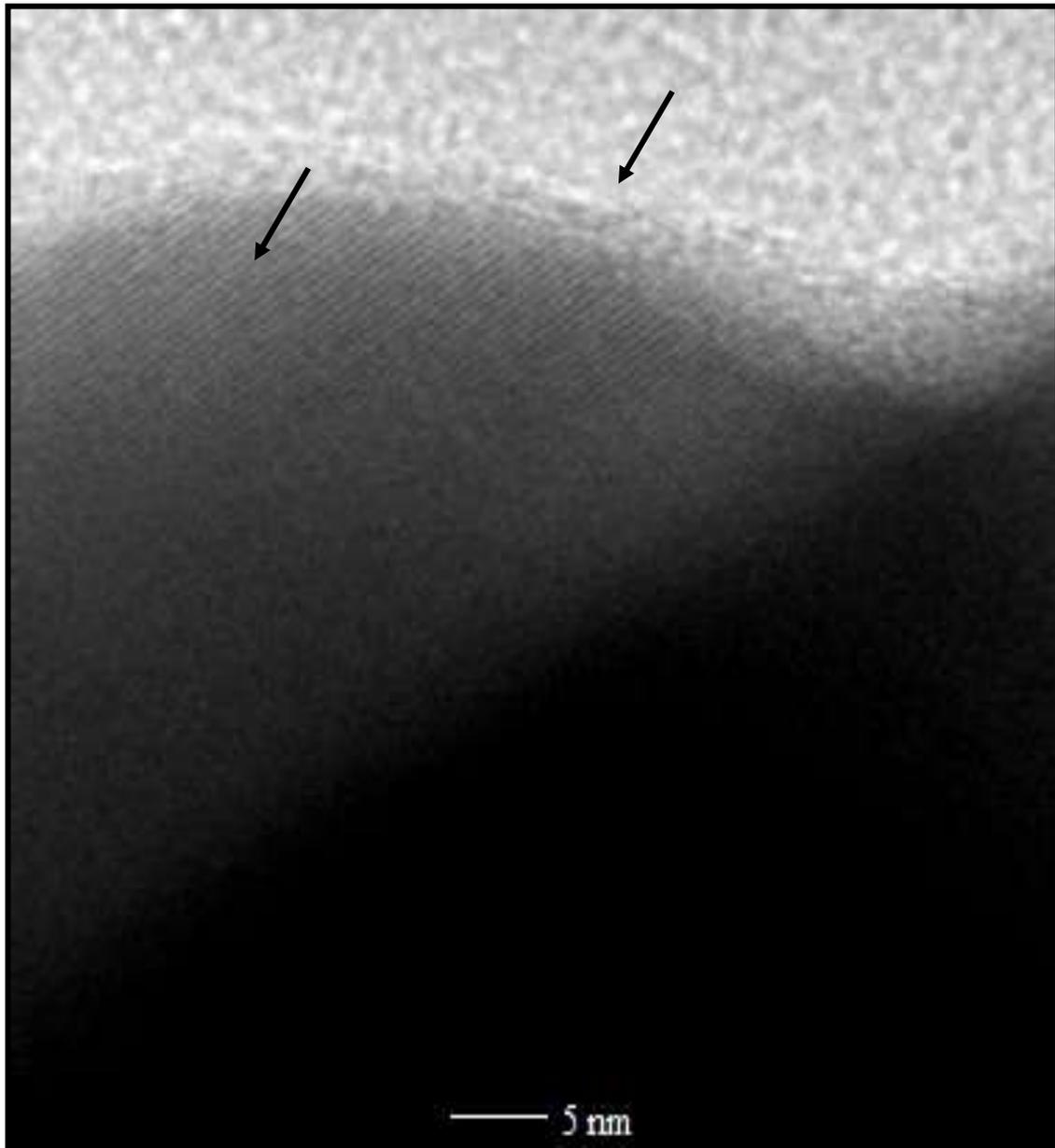


Figura 25. Planos atômicos na amostra Mag@C-ISOP.

Os resultados de EDS (Detector de energia dispersiva de raios X), equipamento acoplado ao MEV, dos compostos estão nas **Figuras 26 a 29**. Através dos resultados de

EDS pode-se observar que a amostra Mag@C-ISOP possui grande quantidade de ferro e oxigênio, mas pouca quantidade de carbono. Observa-se também que as amostras Mag@C-PET e Mag@C-CARB possuem grande quantidade de ferro e de carbono, e que a hematita é composta por ferro e oxigênio. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos das análises de TG, CHN, Mössbauer e difração de raios X. No entanto, as análises de EDS são obtidas em pontos escolhidos da amostra, não sendo possível mapear toda a amostra.

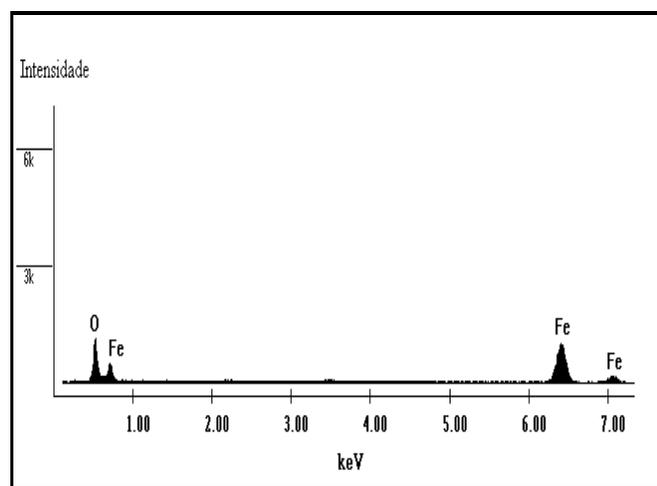


Figura 26. Resultado EDS da hematita sintetizada.

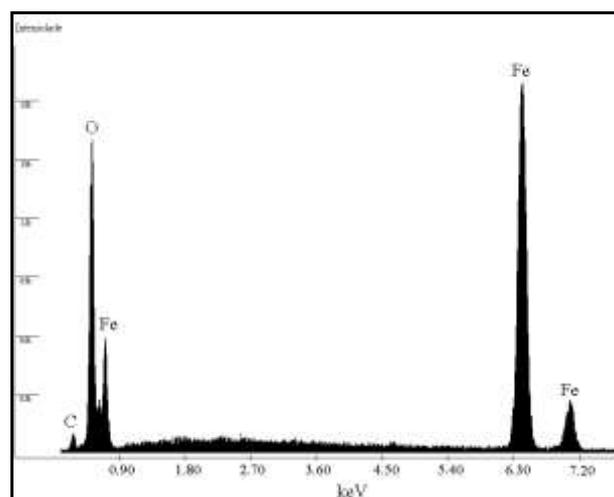


Figura 27. Resultado EDS do composto Mag@C-ISOP.

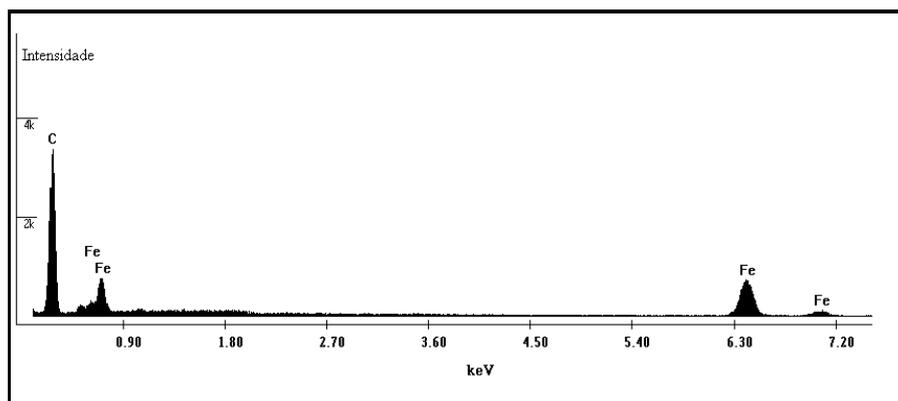


Figura 28. Resultado EDS da amostra Mag@C-PET.

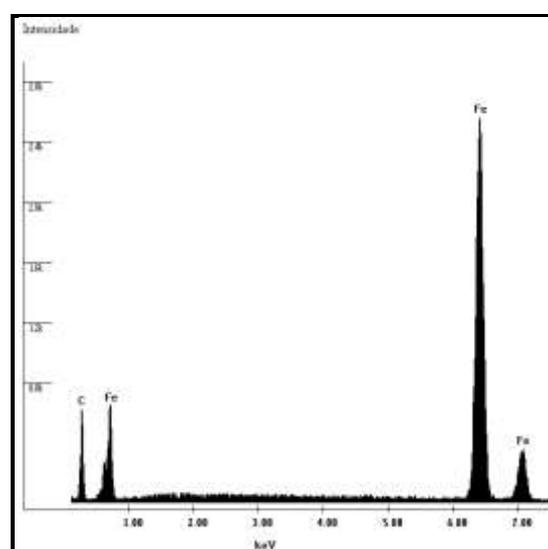


Figura 29. Resultado EDS da amostra Mag@C-CARB.

Espectroscopia Raman

Nos espectros Raman apresentados na **Figura 30**, observa-se as bandas D e G que são características de material carbonáceo. A banda D ($1300-1400\text{ cm}^{-1}$) surge da vibração de material de C desordenado (amorfo), e a banda G ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) surge do estiramento C-C tangencial de material grafitizado (Shimada, et al., 2005). Os espectros Raman indicam que nos compósitos Mag@C-CARB e Mag@C-PET há carbono grafitico (1585 e 1586 cm^{-1} , respectivamente) e amorfo (1323 e 1333 cm^{-1} , respectivamente) recobrando o núcleo magnético. Já no espectro da amostra Mag@C-ISOP observa-se

bandas características da hematita, o que não foi observado anteriormente nas análises de Mössbauer e de Difração de raios-X, discutidas nos itens anteriores. Pode-se propor que estas fases de ferro sejam resultado da oxidação da magnetita e da wüstita, pelo laser, durante a obtenção dos espectros Raman (Faria, et al., 1997). Acredita-se que esta oxidação ocorreu devido à pequena camada de material carbonáceo que estava recobrando o material inicialmente, deixando desta forma, os óxidos de ferro, magnetita e da wüstita, mais expostos para sofrerem oxidação.

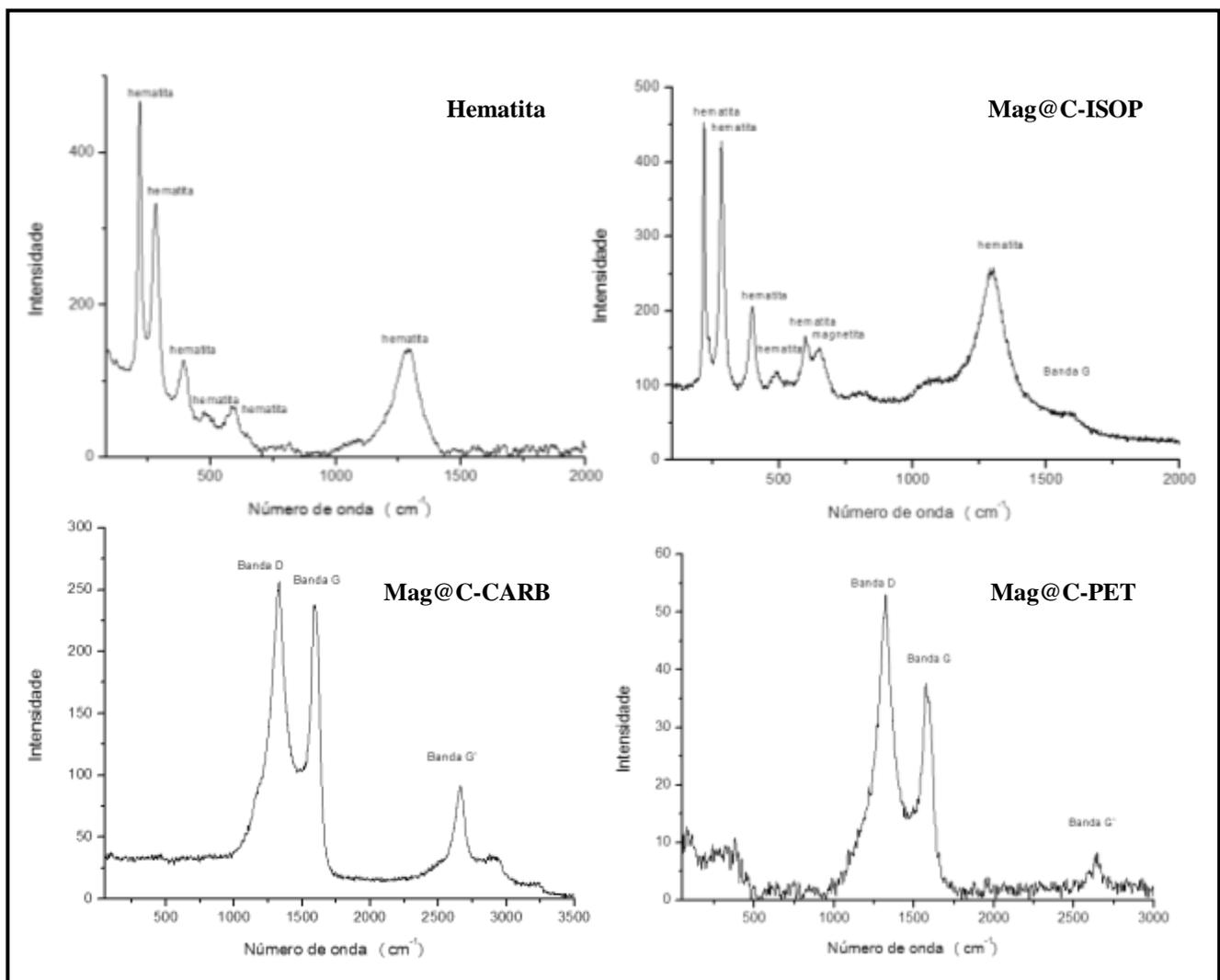


Figura 30. Espectro Raman das amostras de hematita, Mag@C-ISOP, Mag@C-CARB e Mag@C-PET

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras Mag@C-CARB e Mag@C-PET estão apresentados nas **Figuras 31** e **32**, respectivamente. Já para o compósito Mag@C-ISOP não observou-se bandas na região do infravermelho, o que pode indicar baixa concentração de grupos funcionais na superfície do material, o que está de acordo com a pequena quantidade de material carbonáceo que recobre o núcleo magnético. Observam-se no espectro na região do infravermelho da amostra Mag@C-CARB bandas referentes aos grupos: hidroxila ($\nu(\text{O-H})$ em 3434 cm^{-1} e $\nu(\text{C-O})$ entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), ácidos carboxílicos ($\nu(\text{C=O})$ em 1709 cm^{-1} e $\nu(\text{C-O})$ entre $1300\text{-}1000$) e alquenos ($\nu(\text{C=C})$ em 1640 cm^{-1}), o que significa que ainda há resíduo de carbono oxidado no material. A banda próxima a 2370 cm^{-1} é referente ao CO_2 presente no ar.

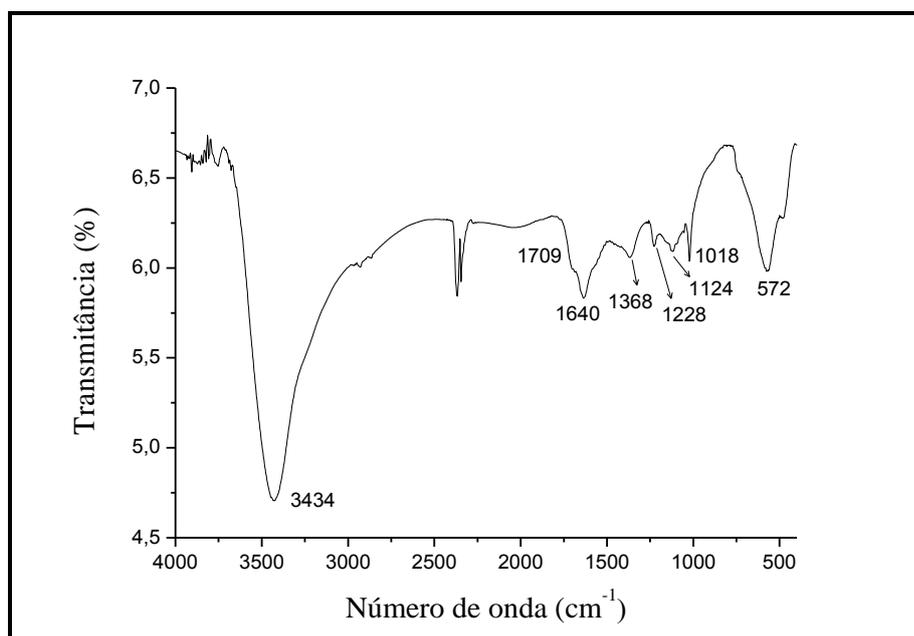


Figura 31. Espectro na região do Infravermelho da amostra Mag@C-CARB.

Observam-se no espectro do compósito Mag@C-PET bandas referentes aos grupos: hidroxila ($\nu(\text{O-H})$ em 3404 e 3550 cm^{-1} e $\nu(\text{C-O})$ entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), ácido

carboxílico ou éster ($\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1740 cm^{-1} e $\nu(\text{C}-\text{O})$ entre $1300-1000$) e alquenos ($\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1642 cm^{-1}), o que significa também que há resíduo de carbono oxidado neste material.

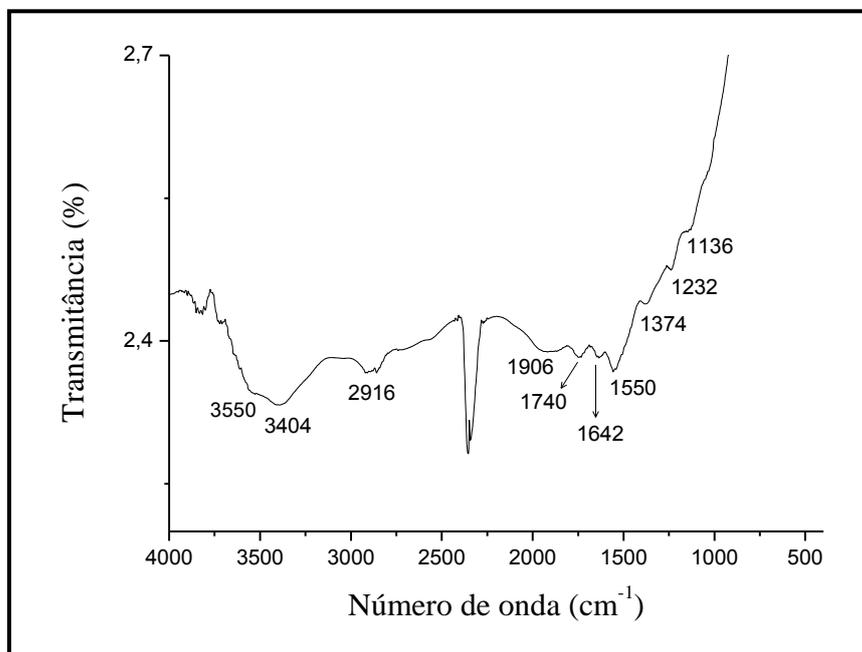


Figura 32. Espectro na região do Infravermelho da amostra Mag@C-PET.

Área Superficial utilizando o método B.E.T.

Os resultados obtidos na medida da área superficial e do tamanho médio de poros via BET encontram-se na **Tabela 3**.

Tabela 3. Resultados das medidas de área superficial e tamanho de poros.

Composto	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de poros médio (Å)
Mag@C-CARB	97,39	38
Mag@C-PET	194,90	48
Mag@C-ISOP	2,07	273
Hematita	25,64	269

A hematita possui uma distribuição de poros com diâmetros variados e possui diâmetro de poros médio igual a 269 Å e área superficial desta é igual a 25,64 m² g⁻¹. Observa-se que após a reação com PET houve um grande aumento da área superficial (194,90 m² g⁻¹) e uma diminuição no diâmetro de poros, sendo Mag@C-PET formado por grande parte de poros com diâmetro próximo a 38 Å, mas também há certa quantidade de poros com diâmetros em torno de 70 Å, resultando num volume de poros médio igual a 48 Å.

A reação da hematita com o carbopol também foi resultou no aumento da área superficial (97,39 m² g⁻¹) e na diminuição no diâmetro de poros médio (38 Å).

No caso da amostra Mag@C-ISOP foi observada diminuição na área superficial (2,07 m² g⁻¹) e uma distribuição de poros com diâmetros variados, com média igual a 273 Å.

O aumento na área superficial de Mag@C-PET e Mag@C-CARB se deve à alta quantidade de material carbonáceo presente nestes. Todos os materiais preparados são formados basicamente por mesoporos (20 a 500 Å).

Os derivados de Carbopol e PET obtiveram altas áreas superficiais se comparados a dados de compostos semelhantes na literatura. Compostos anfífilos magnéticos provenientes de lama vermelha, recobertos por nanotubos de carbono, possuíram áreas superficiais iguais a 48 e 79 m² g⁻¹ (Oliveira, et al., 2010). Vermiculitas expandidas recobertas por carbono de glicerol possuem áreas superficiais que variaram entre 3 e 4 m² g⁻¹ (Medeiros, et al., 2010). Hematita recoberta por carbono proveniente de sacarose possui área superficial menor que 6 m² g⁻¹ (Tristão, et al., 2011). Compostos magnéticos proveniente de lama vermelha recobertos por carbono de etanol possuíram áreas

superficiais menores que $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e, após uma ativação com CO_2 , foi possível obter um composto com área igual a $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Oliveira, et al., 2011).

As isotermas (adsorção e dessorção de N_2) e a distribuição de tamanho de poros, obtidas para os materiais, encontram-se nas **Figuras 33 a 36**.

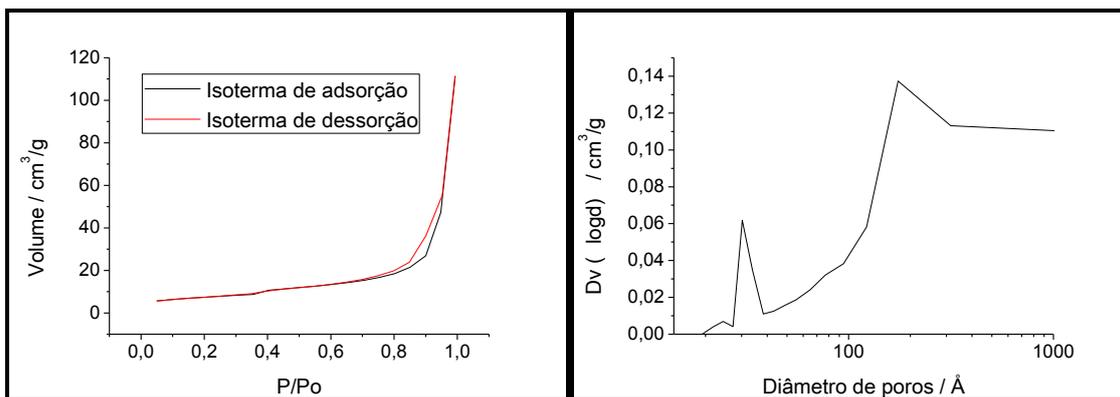


Figura 33. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra e distribuição do diâmetro de poros da hematita.

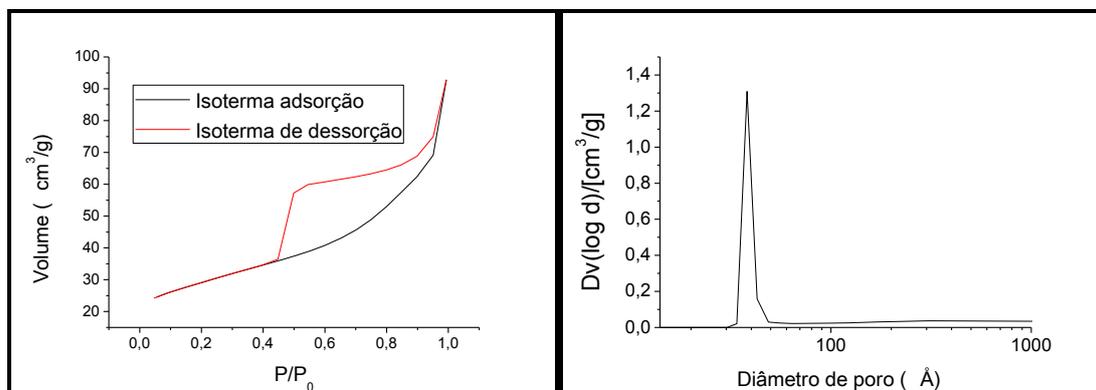


Figura 34. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra e distribuição do diâmetro de poros de Mag@C-CARB.

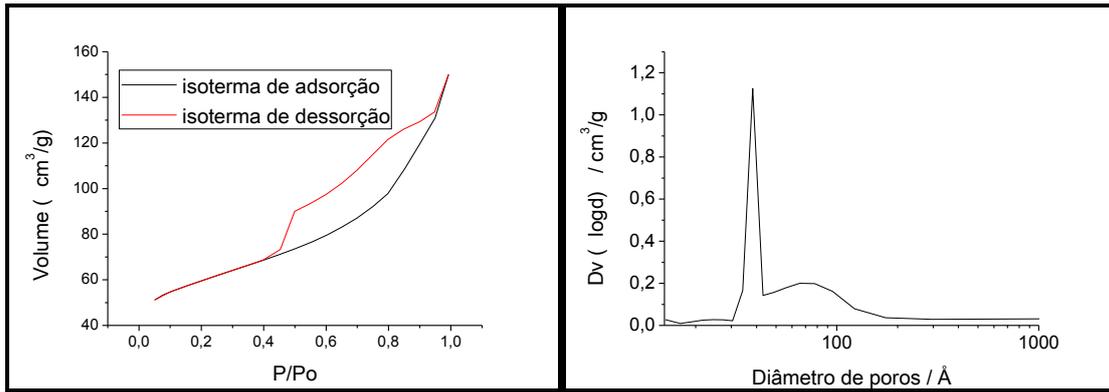


Figura 35. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra e distribuição do diâmetro de poros de Mag@C-PET.

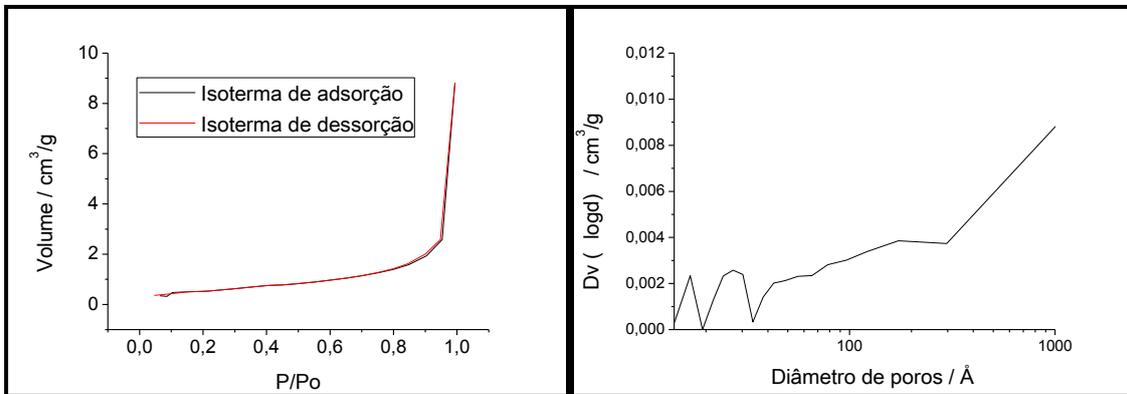


Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra e distribuição do diâmetro de poros de Mag@C-ISOP.

Comprovou-se que todos os compostos são bastante atraídos por um ímã. Como exemplo, na **Figura 37** encontra-se o material Mag@C-ISOP disperso na solução após agitação e atraído pelo ímã, logo em seguida.

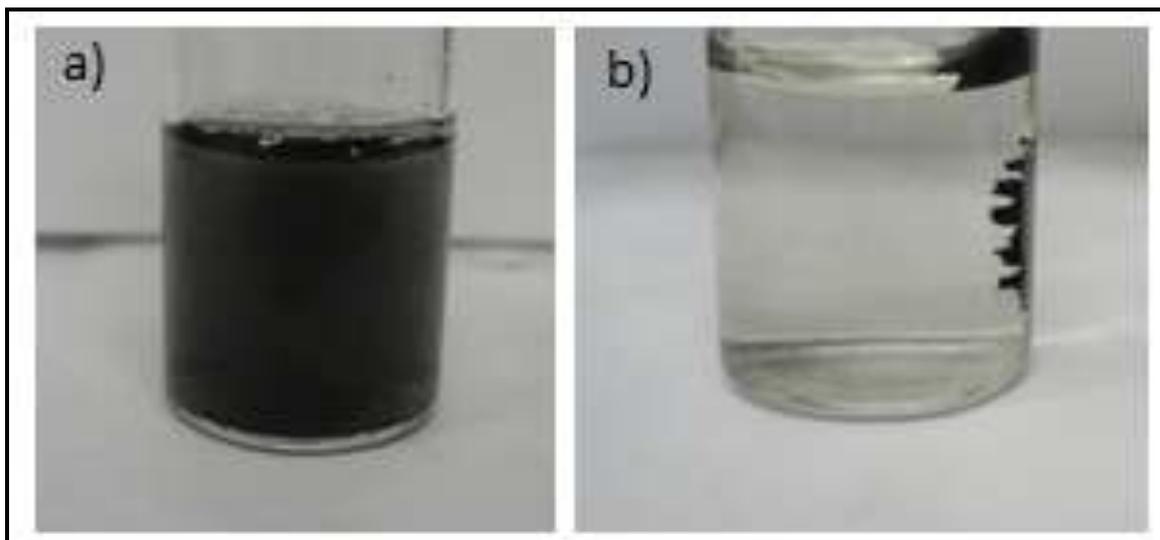


Figura 37. (a) Sólido Mag@C-ISOP disperso em solução de cloranfenicol. **(b)** sólido sendo atraído pelo ímã logo após a agitação.

2.4 Resumo do capítulo

- O método utilizado para a síntese da hematita se mostrou eficiente, com a formação de partículas que foram completamente caracterizadas.
- Todos os materiais recobertos com carbono foram fortemente atraídos pelo ímã, o que possibilitou separar os sólidos das soluções, tanto em meio aquoso, quanto em meio apolar.
- Mag@C-PET possui núcleo magnético formado por Fe metálico (55 %), carbeto de ferro (19 %), δ -Fe (11 %) e Fe_2O_3 superparamagnética (14 %). Este material possui cerca de 41% de carbono, distribuídos em carbono organizado e não organizado. Pelos resultados das microscopias/EDS foi possível observar que o núcleo se encontra recoberto pelo carbono e que as partículas magnéticas possuem tamanho variado entre 30 e 1000 nm, e se encontram incrustadas em blocos de carbono com tamanhos na ordem de micrometros. Este material possuiu alta área superficial, igual a 194,9 m^2/g .
- Mag@C-CARB possui núcleo magnético formado por ferro metálico (67 %), carbeto de ferro (30 %) e δ -Fe (2 %). Este material possui cerca de 28% de carbono, distribuídos em carbono organizado e não organizado. Pelos resultados das microscopias/EDS é possível observar que o núcleo se encontra recoberto pelo material carbonáceo e que as partículas magnéticas possuem tamanho variado entre 50 e 1000 nm e estão incrustadas em blocos de carbono de tamanhos na ordem de micrometros. Este material possuiu área superficial relativamente grande, igual a 97,4 m^2/g .

- Mag@C-ISOP possui núcleo magnético formado por wustita (61,5 %) e magnetita (38,5 %). Este material possui cerca de 0,4% de carbono. Apresenta baixa área superficial, igual a 2,1 m²/g, e é formado por partículas de tamanho entre 100 e 1000 nm, que se aglomeram.

2.5 Conclusões parciais

Todos os compostos foram sintetizados de uma maneira simples, e caracterizados por métodos analíticos, espectroscópicos, por difração de raios-X em pó e por microscopia.

Compostos magnéticos recobertos com alto teor de carbono são obtidos usando-se PET ou carbopol como fontes de carbono, entretanto, a obtenção do material a partir do carbopol foi mais fácil, tendo em vista de que não foi necessário efetuar o aquecimento na etapa de preparação da amostra pré-forno. Porém, caso o objetivo seja obter material com alta área superficial, a melhor alternativa é usar o PET. Por outro lado, caso se deseje obter compostos magnéticos recobertos com uma fina camada de carbono pode-se usar o isopor como fonte de carbono.

Os materiais feitos a partir de Carbopol e PET tiveram o núcleo magnético composto basicamente por ferro metálico e carbetto de ferro.

Capítulo 3-

Estudos de adsorção e oxidação de contaminantes

3.1 Introdução

3.1.1 Contaminantes Ambientais

Ao serem descartados diretamente no meio ambiente, muitos compostos causam danos que prejudicam humanos, animais e plantas. Mesmo com a rigorosa política de proteção ambiental atual, várias indústrias insistem em burlar as leis e lançam rejeitos diretamente no ambiente sem o devido tratamento prévio. Do mesmo modo, o lixo doméstico acaba nos lixões ou aterros municipais e diversas substâncias tóxicas são levadas pelo chorume, espalhadas pela terra e contaminam rios, nascentes e lençóis freáticos (Celere, et al., 2007).

Dentre os diversos contaminantes, serão avaliados neste trabalho: um corante, uma molécula sulfurada, uma molécula nitrogenada, um fármaco e dois metais tóxicos.

Escolha dos contaminantes

- ✓ O azul de metileno foi escolhido por ser um corante orgânico catiônico solúvel em água, tendo em vista o problema de contaminação de águas por corantes de indústrias têxteis (Ehrampoush, et al., 2011; Ai, et al., 2011).
- ✓ A quinolina foi escolhida por ser uma molécula orgânica nitrogenada solúvel em meios orgânicos e que pode ser degradada microbiologicamente a nitrato (Dynia, et al., 2006).
- ✓ O dibenzotiofeno foi escolhido por ser uma molécula orgânica sulfurada solúvel em meios orgânicos e semelhante a moléculas presentes no petróleo e nos combustíveis (Cerutti, 2007; Gomes, 2010; Malvesti, et al., 2009).

- ✓ O cloranfenicol foi escolhido por ser um fármaco muito administrado na piscicultura, causando contaminação das águas e sedimentos (Bila, et al., 2003).
- ✓ Pb^{2+} e Cd^{2+} foram escolhidos devido às suas propriedades bioacumulativas e por provocarem diversas doenças. O Pb afeta principalmente os ossos e o Cd pode causar diabetes, hipertensão, osteoporose, leucemia e câncer em vários órgãos, como rins, bexiga, pâncreas e próstata (Satarug, et al., 2003; Freire, et al., 2012; Moreira, et al., 2004; Moreira, et al., 2004).

▪ **Corantes**

Corantes estão presentes em rejeitos de indústrias têxteis e frequentemente poluem águas por serem lançados diretamente sem prévia purificação (Ai, et al., 2011). Os corantes são, em sua maioria, moléculas orgânicas complexas que resistem à luz, lavagens e micro-organismos. Portanto, eles não são decompostos facilmente. Por estas razões o estudo de técnicas para a sua remoção das águas é de grande importância.

O corante utilizado neste trabalho foi o azul de metileno, uma molécula orgânica catiônica cuja estrutura química está representada na **Figura 38**.

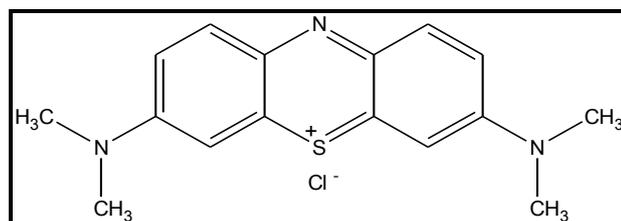


Figura 38. Estrutura do corante azul de metileno

▪ **Moléculas Sulfuradas**

Os compostos sulfurados encontram-se no petróleo e nos combustíveis, e causam a corrosão de equipamentos em refinarias, danos nos motores dos automóveis e a

redução de seu desempenho. Ao serem queimados estes compostos também causam a poluição do ar (Cerutti, 2007; Gomes, 2010; Malvesti, et al., 2009).

A hidrodessulfurização (**Figura 39**) é o método convencional para remover o enxofre. Esse processo necessita de temperaturas que variam entre 300 a 450 °C e pressões que chegam a 2×10^7 Pa, o que reduz a octanagem da gasolina e gasta muita energia (Cerutti, 2007).

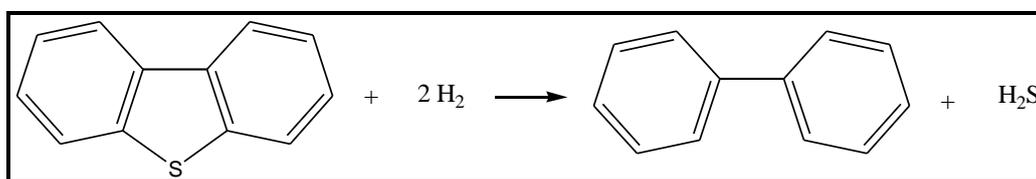


Figura 39. Reação de hidrodessulfurização.

Atualmente, o teor máximo de enxofre permitido na gasolina é de 800 ppm (ANP, 2011). A partir de 1° de janeiro de 2014, este teor será igual a 50 ppm (ANP, 2009). Com isso, métodos efetivos para a remoção do enxofre, fáceis de serem utilizados e de baixo custo precisam ser desenvolvidos.

Neste trabalho foi utilizado como modelo de molécula sulfurada o dibenzotiofeno, cuja estrutura química está ilustrada na **Figura 40**.

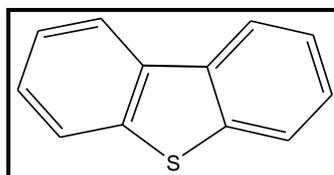


Figura 40. Estrutura do dibenzotiofeno.

▪ **Moléculas nitrogenadas**

Compostos nitrogenados degradáveis a nitrato são muito utilizados na agronomia e seu excesso pode causar a contaminação de corpos de águas superficiais e sub-superficiais. Se houver a ingestão de água contaminada pelo nitrato (Dynia, et al., 2006),

este será convertido a nitritos no sistema digestivo, causando a intoxicação de crianças e animais jovens (Boeira, et al., 2009). A molécula nitrogenada usada neste trabalho é a quinolina, cuja fórmula está apresentada na **Figura 41**.

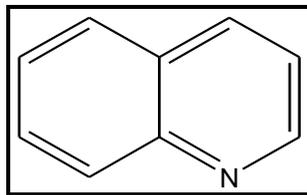


Figura 41. Estrutura da Quinolina.

▪ **Fármacos**

Os fármacos são desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas tempo suficiente para servirem a um propósito terapêutico. Mas entre 50 a 90% da quantidade administrada é excretada inalterada ao meio ambiente, contaminando águas e produtos derivados de leite (Bila, et al., 2003; Fan, et al., 2010).

Entre os grupos de fármacos residuais, merecem atenção especial os antibióticos, pois são usados em grande quantidade na medicina humana e veterinária. Neste trabalho será usado, como modelo de antibiótico, o cloranfenicol, cuja estrutura está apresentada na **Figura 42**. A busca por métodos capazes de remover cloranfenicol de águas tem sido feita por diversos grupos de pesquisa, o que demonstra a importância de trabalhos nessa área (Fan, et al., 2010; Kim, et al., 1987).

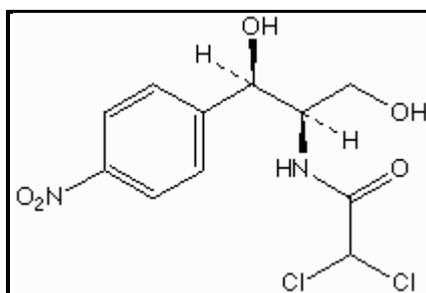


Figura 42. Estrutura do cloranfenicol.

- **Metais tóxicos**

Muitos metais são micronutrientes de muitos seres vivos, porém, em baixas concentrações, como o Ni, Cr, Cu e Zn. Em altas concentrações, aproximadamente 10 vezes acima do essencial, são prejudiciais, pois podem apresentar características biocumulativas (Bueno, et al., 2007; Jimenez, et al., 2004). Metais estão presentes em rejeitos industriais e lixo doméstico que são descartados de forma inadequada e acabam contaminando águas, prejudicam a saúde de humanos, animais e plantas (Feng, et al., 2010; Celere, et al., 2007). O chumbo é um destes metais tóxicos, que se acumula no organismo se ingerido, sendo que os ossos são os mais afetados, possuindo cerca de 95% do Pb total presente no organismo (Moreira, et al., 2004). O cádmio é outro metal que causa sérios danos a saúde humana, pois ele compete com o zinco na coordenação com as enzimas, podendo levar a diabetes, hipertensão, osteoporose, leucemia e câncer em vários órgãos, como rins, bexiga, pâncreas e próstata (Satarug, et al., 2003; Freire, et al., 2012).

A portaria 518/2004 do Ministério da Saúde regulamenta que, para a água ser considerável potável, ela deverá possuir concentração máxima de Pb e Cd de 0,01 e 0,005 mg L⁻¹, respectivamente (MS, 2004).

3.1.2 Reações Fenton

A reação Fenton é uma reação de formação de radicais [•]OH (Costa, et al., 2008). Essa reação é conhecida há mais de um século, (Barbusinski, 2009) mas seu emprego para decompor contaminantes orgânicos só se iniciou após os anos 60. Através dessa reação consegue-se destruir aminas aromáticas, corantes, pesticidas, surfactantes, explosivos, rejeitos industriais tóxicos, substâncias não biodegradáveis e várias outras.

Na reação Fenton Clássica íons Fe^{2+} são oxidados pelo peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila (**Reação 1**). Esses radicais formados irão reagir com a molécula orgânica, oxidando-a, como mostra a **Reação 2** (Aguiar, et al., 2007). Esta reação requer pH baixo para evitar a precipitação do Fe e aumentar a sua eficiência (Araujo, 2008).



Devido à sua alta reatividade o radical hidroxila não é seletivo e pode reagir com Fe^{2+} , gerando Fe^{3+} e hidroxila (**Reação 3**). Essa reação compete com a reação desejada, não sendo favorável, já que consome o radical, diminuindo a eficiência do processo. Assim, nesse caso, o íon Fe^{2+} , nesse caso, atua como agente sequestrante de radicais hidroxila. Outras espécies, como o próprio peróxido, também podem atuar como agente sequestrante, como mostra a **Reação 4** (Araujo, 2008).



Parte do Fe^{2+} utilizado nas reações Fenton pode ser regenerado a partir da reação entre Fe^{3+} e as seguintes espécies: H_2O_2 (**Reação 5**), $\text{HO}_2\cdot$ (**Reação 6**) e $\text{R}\cdot$ (**Reação 7**). A **Reação 5** é conhecida como tipo-Fenton, já que também forma radicais, mas ocorre de forma mais lenta que a reação Fenton (Aguiar, et al., 2007; Araujo, 2008).



Como a reação Fenton homogênea é estequiométrica, e é realizada em meio ácido (H_2SO_4) é necessário uma neutralização após o término da reação, desta forma, é produzido grande quantidade de lodo, composto basicamente de hidróxido de ferro, o que gera despesas de tratamento (Araujo, 2008). O baixo preço dos sais de Fe^{3+} e a alta abundância deste íon fazem com que o emprego da reação tipo-Fenton seja viável para degradar matéria orgânica, apesar de o radical formado nesse caso não ser tão reativo quanto o radical hidroxila (Aguiar, et al., 2007).

Na reação conhecida como Fenton heterogênea compostos de Fe insolúveis catalisam reações de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio. Para essa reação já foram usados: ferro metálico, óxidos de ferro (hematita, goetita, magnetita, entre outros), óxidos de Fe substituídos, partículas de sílica contendo Fe e, carvão ou zeólitas impregnadas com ferro (Costa, et al., 2006; Costa, et al., 2008). Nessa reação pode se utilizar pHs próximos de 7 e ocorre menor formação de lodo (Moura, et al., 2006).

A grande vantagem dos processos Fenton heterogêneo é que o catalisador pode ser reciclado (Costa, et al., 2008) e os compostos orgânicos são de fato destruídos e não apenas são trocados de fase, o que ocorre em diversos tratamentos (Araujo, 2008).

3.2 Metodologia

Em nenhum dos testes de adsorção e oxidação realizados se tomou cuidado em relação à presença ou ausência de luz.

3.2.1 Testes de adsorção e oxidação do azul de metileno

❖ Curva de calibração

Foi preparada uma solução mãe solubilizando azul de metileno (AM) de modo que se obteve concentração igual a 100 mg/L (ppm) do corante. A partir desta solução foram preparadas soluções aquosas de concentrações iguais a 1, 5, 10, 25, 45 e 50 ppm, que foram utilizadas para gerar uma curva de calibração (**Figura 43**), empregada para as medidas feitas em um espectrofotômetro UV-VIS, usando-se água deionizada como branco. Somente foi medida a absorbância no comprimento de onda igual a 611 nm. Foi escolhido este comprimento de onda por não serem necessárias diluições durante as medidas. A **Figura 43** também mostra o espectro de uma solução aquosa de azul de metileno na região estudada.

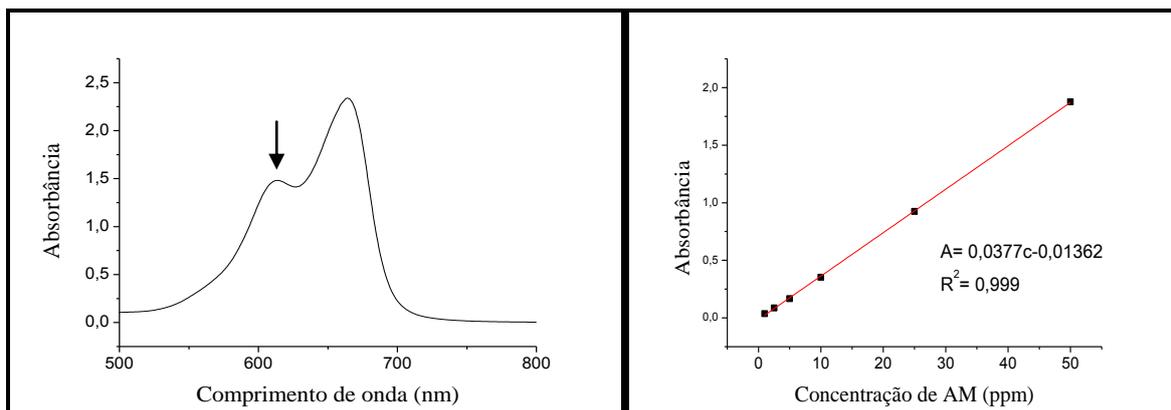


Figura 43. Espectro de uma solução aquosa contendo 13 ppm de AM e curva de calibração usada para a dosagem deste contaminante.

❖ *Testes de adsorção de azul de metileno usando Mag@C-ISOP*

A uma solução aquosa (10 mL) contendo 47 ppm de azul de metileno foram adicionados 30,0 mg de Mag@C-ISOP. A mistura foi agitada manualmente por 30 s e, em seguida, deixada em repouso. Foram feitas medidas da absorbância da solução após 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min. Para a realização das medidas o sólido foi separado com o auxílio de um ímã. Parte da solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e foi feita a medida da absorbância na região UV-Vis. O frasco contendo a mistura foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Também foi feita uma solução branco contendo 10,00 mL da solução contendo 47 ppm de azul de metileno, cuja absorção no visível foi medida sempre que se media a absorção da solução do frasco em teste.

❖ *Testes de oxidação de azul de metileno usando Mag@C-ISOP*

Foram adicionados 0,300 mL de uma solução 33% de água oxigenada à solução usada para adsorção, após 2 dias de repouso, para saturação da adsorção. Foram feitas medidas após 50 min e 24 h da adição do peróxido de hidrogênio. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Foi feito outro teste de oxidação adicionando-se, além da água oxigenada, 0,300 mL de ácido fórmico concentrado. Foi feita apenas uma medida, após 3 h. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Foram feitas duas soluções branco: uma contendo 10,00 mL de AM 47 ppm + 0,300 mL de peróxido de hidrogênio e a outra contendo 10,00 mL de AM 47 ppm + 0,300 mL de peróxido de hidrogênio + 0,300 mL de ácido fórmico. A concentração de AM foi medida da mesma maneira que nos testes de adsorção.

3.2.2 Testes de adsorção e oxidação de dibenzotiofeno

❖ Curva de calibração

A partir de uma solução em cicloexano contendo 100 ppm de S presente em dibenzotiofeno (100 ppm S-DBT), foram preparadas soluções em cicloexano de concentrações iguais a 1, 5, 10, 25, 45 e 60 ppm S-DBT, que foram utilizadas para o preparo de uma curva de calibração em um espectrofotômetro UV-VIS (**Figura 44**), usando-se cicloexano como branco e fazendo a medida da absorbância em 326 nm, pois nesse comprimento de onda não foi necessário fazer diluição. A **Figura 44** também mostra o espectro de uma solução de dibenzotiofeno em cicloexano na região estudada.

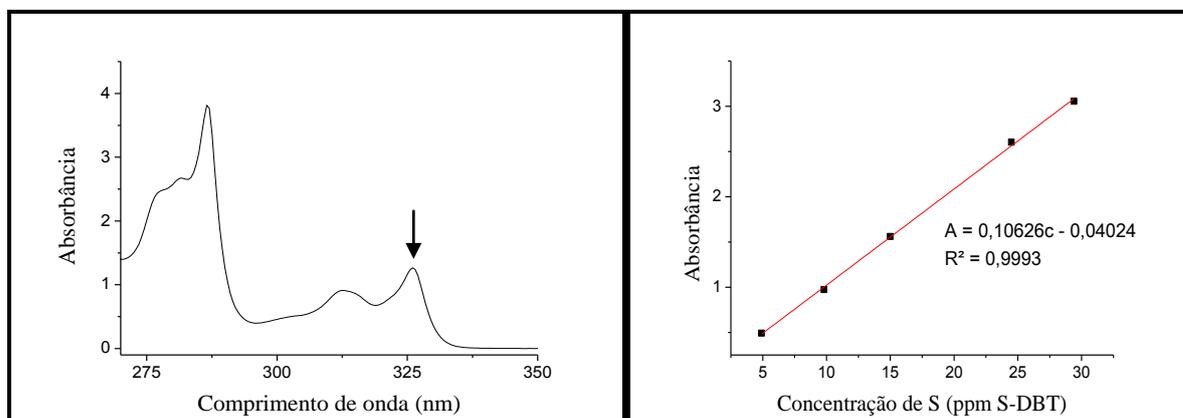


Figura 44. Espectro de uma solução em cicloexano contendo 12,3 ppm de S-DBT e curva de calibração em cicloexano usada para a dosagem deste contaminante

❖ Testes de adsorção de dibenzotiofeno usando Mag@C-ISOP

Foram preparadas soluções em cicloexano contendo 60 e 495 ppm S-DBT. Em seguida, 20,0 mg do sólido foram adicionados a 2 frascos. Em um dos frascos foram adicionados 5,00 mL da solução de 60 ppm S-DBT e no outro, 5,00 mL de uma solução 495 ppm S-DBT. As soluções foram agitadas manualmente por 30 s. Foram feitas medidas da absorbância da solução contendo, inicialmente, 60 ppm S-DBT, após 3 e 24 h. Para as soluções contendo, inicialmente, 495 ppm S-DBT, a concentração de S foi avaliada após 3 h de contato com o sólido. Os frascos foram mantidos fechados à

temperatura ambiente durante todo o experimento. Para a quantificação de S-DBT na solução com concentração inicial de 60 ppm S-DBT o sólido foi separado com o auxílio de um ímã, parte da solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e foi feita a medida da absorvância em um espectrofotômetro na região UV-Vis. Para a quantificação de S-DBT na solução com concentração inicial de 495 ppm S-DBT o sólido foi separado com o auxílio de um ímã, 0,200 mL da solução foi retirado, adicionado a um balão volumétrico de 5 mL e o volume completado com cicloexano. Em seguida, parte da solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e foi feita a medida da absorvância em um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 326 nm. As soluções branco foram compostas de 5,00 mL de soluções de 60 ou 495 ppm S-DBT em cicloexano.

❖ *Testes de oxidação de dibenzotiofeno usando Mag@C-ISOP*

Para a realização dos testes de oxidação foram adicionados aproximadamente 20 mg do material magnético a três frascos. Em seguida a um dos frascos foram adicionados 5,00 mL de uma solução contendo 495 ppm S-DBT e, nos outros dois, foram adicionados 5,00 mL de solução de 60 ppm de S-DBT. Os frascos foram fechados, agitados manualmente por 30 s e deixados em repouso por 48 h. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante esse período. A uma das soluções contendo, inicialmente, 60 ppm de S-DBT, após as 48 h de repouso foram adicionados 0,150 mL de ácido de fórmico e 0,150 mL de água oxigenada 33%. À outra adicionou-se somente 0,150 mL de água oxigenada. Foram feitas medidas após 3 h. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. À solução contendo, inicialmente, 495 ppm de S-DBT, após as 48 h de repouso foram adicionados 0,500 mL de ácido de fórmico e 0,500 mL de água oxigenada 33%. Foi medida a absorvância da solução após 3 h. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Foram

feitas três soluções branco: uma contendo 5,00 mL de solução 60 ppm de S-DBT + 0,150 mL de peróxido de hidrogênio, outra contendo 5,00 mL de solução 495 ppm de S-DBT + 0,150 mL de peróxido de hidrogênio + 0,150 mL de ácido fórmico e uma última contendo 5,00 mL de solução 60 ppm de S-DBT + 0,500 mL de peróxido de hidrogênio + 0,500 mL de ácido fórmico. Medidas das absorvâncias das soluções branco foram realizadas sempre que se mediam as absorções das soluções dos testes. O preparo para a realização das medidas foi feito da mesma forma que os testes de adsorção de dibenzotiofeno. Foi usada a mesma curva de calibração que a do teste de adsorção.

3.2.3 Testes de adsorção e oxidação de quinolina

❖ *Curva de calibração*

A partir de uma solução contendo 50 ppm de N presentes em quinolina (50 ppm N-QNL), foram preparadas soluções em cicloexano de concentrações iguais a 20, 10, 8, 6, 4, e 2 ppm de N-QNL. Essas soluções foram utilizadas para o preparo de uma curva de calibração para medida no comprimento de onda de 313 nm (**Figura 45**), utilizando-se de um Espectrofotômetro na região do UV-VIS e cicloexano como referência. A **Figura 45** também mostra um espectro de uma solução de quinolina em cicloexano na região estudada.

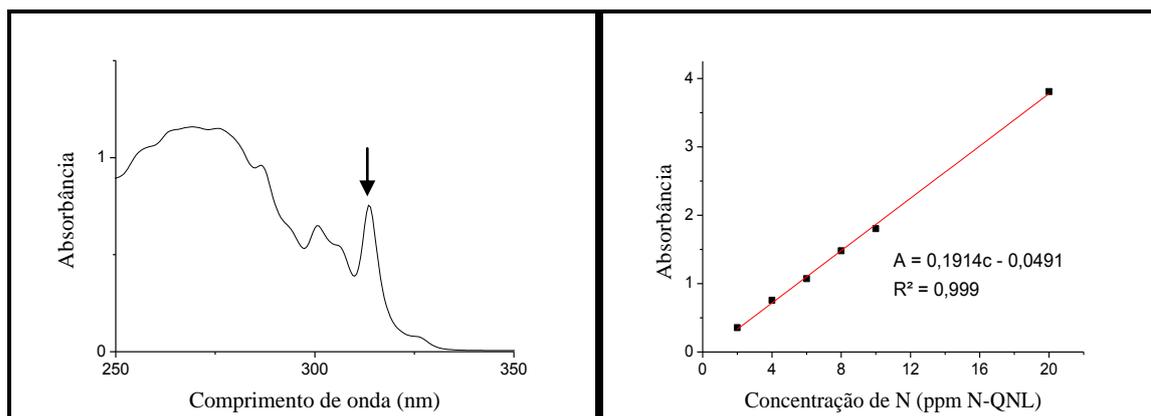


Figura 45. Espectro de uma solução em cicloexano contendo 4 ppm de N-QNL e curva de calibração em cicloexano usada para a dosagem deste contaminante.

❖ *Testes de adsorção de quinolina usando Mag@C-ISOP*

Para a realização dos testes de adsorção foi preparada uma solução em cicloexano com concentração igual a 460 ppm de N-QNL, que foi diluída 50 vezes e lida em espectrofotômetro para confirmação da concentração. Em seguida, foram adicionados 21,4 mg do material magnético a um frasco. O frasco foi fechado e agitado manualmente por 30 s.

Foram feitas medidas das absorbâncias das soluções após 3 e 24 h para medir a concentração de N-QNL presente na solução. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Para a realização da medida, o sólido foi separado com o auxílio de um ímã. 0,100 mL da solução foram retirados, adicionados a um balão volumétrico de 5 mL e o volume completado com cicloexano. Parte dessa solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e a absorbância, medida em um espectrofotômetro na região UV-Vis. A solução branco usada continha 5,00 mL de solução 460 ppm N-QNL.

❖ *Testes de oxidação de quinolina usando Mag@C-ISOP*

Para a realização dos testes de oxidação, a 5,00 mL da solução de 460 ppm de N-QNL foram adicionados 21,4 mg do material magnético e a mistura foi deixada em repouso por 48 h. Em seguida foram adicionados 0,500 mL de ácido fórmico e 0,500 mL de água oxigenada. Foram feitas medidas da absorbância da solução após 3 h para medir a concentração de N-QNL na solução. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. O preparo para a realização das medidas foi feito da mesma forma que os testes de adsorção de quinolina. Também foi feita outra solução branco contendo 5,00 mL de solução 460 ppm de N-QNL + 0,150 mL de peróxido de hidrogênio + 0,150 mL de ácido fórmico. Foi usada a mesma curva de calibração do teste de adsorção.

3.2.4 Testes de adsorção e oxidação de cloranfenicol

❖ *Curva de calibração*

A partir de uma solução aquosa 200 ppm de cloranfenicol (CLR), foram preparadas soluções aquosas de concentrações iguais a 10, 20, 40, 60, 80, 100 ppm do fármaco, que foram utilizadas para preparar uma curva de calibração para medida em um espectrofotômetro na região do UV-VIS (**Figura 46**), usando-se água como referência. A curva de calibração foi feita utilizando-se medidas no comprimento de onda igual a 278 nm. A **Figura 46** também mostra um espectro de uma solução aquosa de cloranfenicol na região estudada.

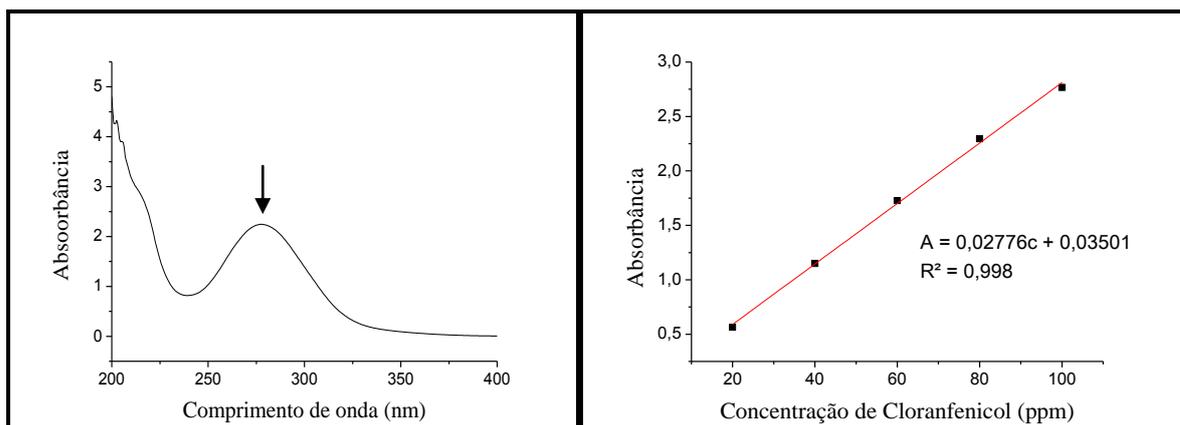


Figura 46. Espectro de uma solução aquosa contendo 80 ppm de CLR e curva de calibração usada para a dosagem deste contaminante.

❖ *Testes de adsorção de cloranfenicol usando Mag@C-ISOP*

Para a realização do teste de adsorção, 20,5 mg do material foram adicionados a 5 mL de solução aquosa com concentração de cloranfenicol igual a 76 ppm. A quantidade de fármaco presente na solução foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-Vis, sendo feitas medidas da absorbância das soluções após 3 e 24 h para análise da concentração de fármaco presente na solução. O frasco foi mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. Para a realização da medida o sólido foi separado com o auxílio de um ímã, parte da solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e a absorbância, medida na região UV-Vis. A solução branco usada era composta de 5,00 mL de solução aquosa contendo 76 ppm de cloranfenicol.

❖ *Testes de oxidação de cloranfenicol usando Mag@C-ISOP*

Foram adicionados 0,230 mL de uma solução 33% de água oxigenada e 0,230 mL de ácido fórmico concentrado à mesma solução usada para o teste de adsorção, mas deixando-se 2 dias sob repouso para saturação da adsorção. Foram feitas medidas em espectrofotômetro após 3 h da adição de água oxigenada e ácido fórmico. O frasco foi

mantido fechado à temperatura ambiente durante todo o experimento. O preparo da solução para leitura foi feita da mesma maneira que o teste de adsorção deste fármaco.

Foi feita uma solução branco contendo 5,00 mL de solução 76 ppm de cloranfenicol + 0,230 mL de peróxido de hidrogênio + 0,230 mL de ácido fórmico.

3.2.5 Testes de adsorção de metais tóxicos

Para a realização dos testes de adsorção foram preparadas soluções aquosas de concentrações de Pb^{2+} e Cd^{2+} (7,6 ppm de Pb^{2+} e 4,5 ppm de Cd^{2+}) próximas a 800 vezes o limite permitido pelo Ministério da Saúde. Em seguida, foram adicionados cerca de 20,0 mg de *Mag@C-ISOP* a dois frascos. Em um deles foram adicionados 10,00 mL da solução de 7,6 ppm Pb e no outro, 10,00 mL da solução de 4,5 ppm Cd. A quantidade de metal presente na solução após 24 h de adsorção foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama.

3.2.6 Massas dos materiais usadas nos testes de adsorção e oxidação

A massa de cada material que foi usada em cada um dos testes está na **Tabela 4**.

Tabela 4. Massas utilizadas para a realização dos testes de adsorção/oxidação.

Contaminante	Concentração do contaminante (ppm)	Massas utilizadas (mg)		
		Mag@C-PET	Mag@C-CARB	Mag@C-ISO
Azul de metileno	46,5	30,0	30,0	30,0
Dibenzotiofeno	60,0	19,8	19,7	20,0
Dibenzotiofeno	495,0	19,9	20,7	20,3
Cloranfenicol	76,0	20,0	19,9	20,5
Quinolina	460,0	21,5	21,9	21,4
Pb^{2+}	10,0	20,3	20,2	20,3
Cd^{2+}	5,0	21,2	21,5	20,6

3.3 Resultados e Discussão

Abaixo encontram-se os resultados obtidos nos testes de adsorção/oxidação. Os resultados dos testes de oxidação são dados em função da concentração encontrada após saturação da adsorção (48 h).

3.3.1 Testes de adsorção de contaminantes

Testes de adsorção de azul de metileno:

O composto Mag@C-ISOP não apresentou adsorção significativa de azul de metileno. Para os compostos Mag@C-PET e Mag@C-CARB, que tiveram alta adsorção, foi feita a medida da adsorção em diferentes tempos, sendo os resultados apresentados na **Figura 47**.

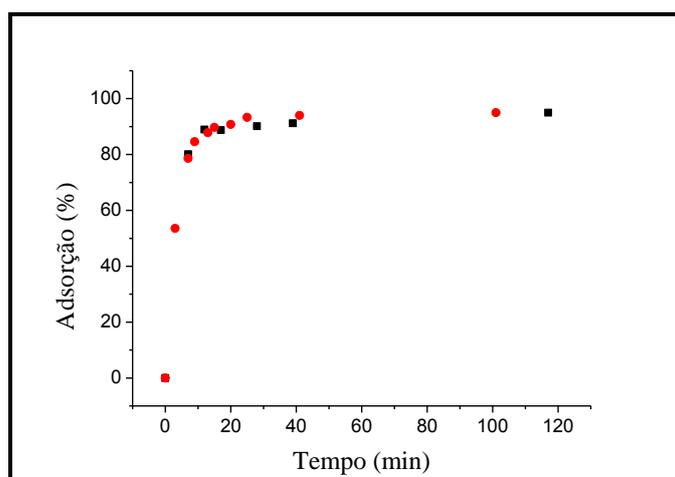


Figura 47. Adsorção de azul de metileno pelos materiais Mag@C-CARB (vermelho) e Mag@C-PET (preto).

Mag@C-PET e Mag@C-CARB adsorveram cerca de 90% do AM em 20 min e curvas de adsorção semelhantes foram obtidas, apesar das diferenças nas áreas superficiais e na quantidade de carbono.

Observou-se o aparecimento de sólido alaranjado sobre os materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET após 24 h de contato, indicando a oxidação do Fe a FeOOH.

Teste de adsorção de dibenzotiofeno:

Os resultados obtidos para a adsorção de dibenzotiofeno estão listados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Resultados dos testes de adsorção de dibenzotiofeno (DBT).

Material Mag@C	Quantidade adsorvida (mg S/g de Mag@C)					
	% adsorvida			% adsorvida		
	60 ppm S-DBT		495 ppm S-DBT	60 ppm S-DBT		495 ppm S-DBT
	3 h	24 h	3h	3 h	24 h	3h
Mag@C-PET	26,6	33,6	14,2	4,0	5,0	17,7
Mag@C-CARB	23,6	28,2	11,9	3,5	4,2	14,2
Mag@C-ISOP	8,7	8,8	7,6	1,3	1,3	9,2

Nos testes de adsorção de dibenzotiofeno, Mag@C-PET foi o melhor adsorvente em todas as situações experimentais. Observa-se que, para a concentração de 60 ppm S-DBT e tempo de contato igual a 3h, não mais que 4 mg de S-DBT foi adsorvido pelo sólido (4 mg S/g Mag@C-PET). Com o aumento no tempo para 24h de contato, avaliando-se os materiais magnéticos provenientes de PET e carbopol ($C_i = 60$ ppm S-DBT), aumentou em cerca de 20% a quantidade adsorvida em relação ao teste de 3h. Já o aumento na concentração de DBT trouxe um aumento maior que 3 vezes na adsorção de S-DBT.

Foi observada uma adsorção significativa de dibenzotiofeno por Mag@C-ISOP nas duas situações, possivelmente devido ao fato de este material ter uma superfície carbônica apolar que interagiria melhor com substâncias pouco polares. Verificou-se, também, que a quantidade adsorvida por este material não variou tanto mudando-se o tempo de contato e a concentração do contaminante, o que indica saturação da adsorção.

Teste de adsorção de quinolina

Os resultados obtidos para os testes de adsorção de quinolina listados na **Tabela**

6.

Tabela 6. Adsorção de quinolina ($C_i = 460$ ppm N-QNL) pelos materiais após 3 h de contato.

Material Mag@C	% adsorvida após 3h	Quantidade adsorvida
		(mg N/g de Mag@C) após 3 h
Mag@C-PET	6,9	7,4
Mag@C-CARB	6,8	7,2
Mag@C-ISOP	1,6	1,7

Observaram-se valores bem próximos de adsorção de quinolina por Mag@C-PET e Mag@C-CARB, apesar das diferenças nas áreas superficiais (194,9 e 97,4 m²/g, respectivamente, veja Tabela 3) e nas quantidades de carbono (44 e 33,4 %, respectivamente, veja Tabela 2), ficando os valores de adsorção próximos a 7 mg N-QNL/g Mag@C. Já Mag@C-ISOP teve baixa adsorção de quinolina.

Teste de adsorção de cloranfenicol

Os resultados do experimento de adsorção estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Adsorção de cloranfenicol ($C_i = 76$ ppm) pelos materiais após 3 e 24 h.

Material Mag@C	% adsorvida		Quantidade adsorvida	
			(mg contaminante/g de Mag@C)	
	3 h	24 h	3 h	24 h
Mag@C-PET	67,1	94,8	12,7	18,0
Mag@C-CARB	53,8	90,8	10,2	17,3
Mag@C-ISOP	0,0	0,0	0,0	0,0

Novamente Mag@C-PET possui maior potencial de adsorção (18 mg/ g Mag@C), porém Mag@C-CARB atingiu valores próximos, principalmente com tempo de adsorção igual a 24h. O aumento no tempo de contato causou um aumento superior a 40% na quantidade adsorvida em relação ao tempo de 3 h.

Observou-se a formação de um sólido amarelo-alaranjado na superfície dos materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET após poucas horas de contato com a solução. Essa cor provavelmente se deve à oxidação do Fe metálico a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$ – amarelo) ou hematita (Fe_2O_3 – vermelho), sendo os dois últimos os óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente (Cornell, et al., 2003). A **Figura 48** mostra uma foto obtida após 1 semana de contato dos três materiais com a solução de cloranfenicol.



Figura 48. Mistura resultante após 1 semana de adsorção de cloranfenicol.

Teste de adsorção de metais tóxicos:

Os resultados obtidos após 24 h de adsorção estão listados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Adsorção de Pb^{2+} ($C_i = 7,6$ ppm) e Cd^{2+} ($C_i = 4,5$ ppm) pelos materiais após 24 horas de contato.

Material	% adsorvida - 24 h		Quantidade adsorvida (ug/g) - 24 h	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Mag@C-PET	98,2	97,4	1,8	1,0
Mag@C-CARB	95,7	93,8	1,8	1,0
Mag@C-ISOP	9,6	0,8	0,2	0,0

Observou-se a adsorção de quase totalidade dos metais por Mag@C-CARB e Mag@C-PET. Já Mag@C-ISOP absorveu pouco, com preferência por Pb²⁺.

3.3.2 Discussão geral dos testes de adsorção dos contaminantes

Na **Tabela 9** e na **Figura 49** encontra-se um resumo dos resultados obtidos nos testes de adsorção dos contaminantes após 3 h de contato para os contaminantes orgânicos e 24 h para os inorgânicos.

Tabela 9. Adsorção de contaminantes pelos materiais sintetizados

Dados dos contaminantes		Quantidade adsorvida (mg/g de Mag@C)		
Contaminante	Concentração (ppm)	Mag@C-PET	Mag@C-CARB	Mag@C-ISOP
Azul de metileno	46,5	15,2	15,2	-
Dibenzotiofeno	60,0	4,0	3,6	1,3
Dibenzotiofeno	495,0	17,7	14,2	9,2
Cloranfenicol	76,0	12,7	10,2	0,0
Quinolina	460,0	7,4	7,2	1,7
Pb ²⁺	7,6	1,8	1,8	0,2
Cd ²⁺	4,5	1,0	1,0	0,0

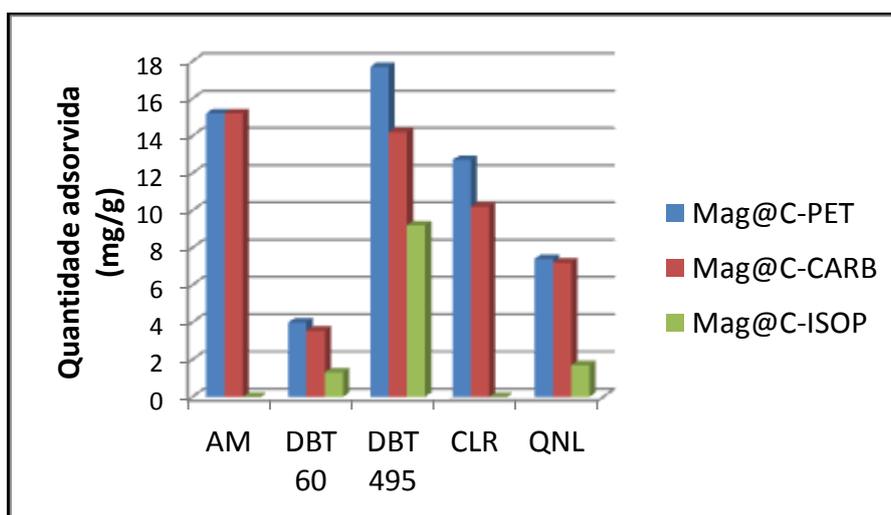


Figura 49. Resultados obtidos nos testes de adsorção dos contaminantes orgânicos (AM = azul de metileno; DBT 60 = Solução contendo 60 ppm de S presente em dibenzotiofeno; DBT 495 = Solução contendo 6495 ppm de S presente em dibenzotiofeno; CLR = Cloranfenicol; QNL = Quinolina).

A adsorção de espécies polares (azul de metileno, cloranfenicol e cátions metálicos) nos materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET foi mais eficiente que a dos contaminantes pouco polares (dibenzotiofeno e quinolina). Esses resultados podem ser explicados devido ao fato de as superfícies desses materiais possuírem grupos polares, tais como hidroxilas, ácidos carboxílicos e ésteres, o que faz com que a interação com espécies polares seja mais favorável. Além disto, esses materiais possuem alta área superficial, o que aumenta a superfície de contato entre o carbono e o contaminante. Entretanto, não foi observada relação entre a quantidade adsorvida e a área superficial ou quantidade de carbono para os materiais Mag@C-PET e Mag@C-CARB.

A baixa adsorção de todos os contaminantes pelo Mag@C-ISOP deve-se provavelmente ao fato de este material ter baixíssima quantidade de carbono (**Tabela 2**), que é o responsável pela maior parte da adsorção.

A eficiência da adsorção dos contaminantes foi maior quando se aumentou o tempo de contato ou sua concentração.

A concentração dos metais Pb^{2+} e Cd^{2+} inicialmente era cerca de 800 vezes o permitido pelo Ministério da Saúde. Após contato das soluções dos metais com Mag@C-PET a concentração desses metais passou para, respectivamente, 14 e 24 vezes o permitido. Após o contato das soluções dos metais com Mag@C-ISOP esses valores foram de, respectivamente, 33 e 55 vezes o permitido.

O aumento em cerca de 10 vezes na concentração de dibenzotiofeno resultou no aumento em cerca de 4 vezes da quantidade adsorvida do contaminante (mg) por grama de Mag@C-PET e Mag@C-CARB.

❖ *Comparação com a literatura:*

Azul de metileno

Diversos trabalhos foram encontrados na literatura sobre uso de carvões como adsorventes de contaminantes. Para a adsorção de azul de metileno (AM), Medeiros e colaboradores (2012) preparou carvões provenientes de glicerol, que, após ativados, apresentaram áreas superficiais (AS) de 249, 410 e 1630 m²/g. Após 170 minutos de contato com uma solução contendo 50 ppm de AM, as adsorções observadas foram de, respectivamente, 6,8, 8,3 e 9,0 mg AM/g CA (Medeiros, et al., 2012). Já Dural e colaboradores (2011) prepararam carvão a partir de folhas de *Posidonia oceânica*, que foram ativados. A área superficial obtida para o carvão não ativado (CNA) foi de 38,9 m²/g. Após ativação (CA), o valor encontrado foi de 1483,3 m²/g. O experimento foi feito sob agitação e avaliou a adsorção usando-se soluções de concentrações de AM iguais a 250, 500 ou 750 ppm. As quantidades de AM adsorvidas pelo CA (t= 25 min) nas soluções foram iguais a, respectivamente, 50, 100 e 150 mg AM/g CA (Dural, et al., 2011). Ai e colaboradores preparam compósitos contendo carvão, ferrita de cobalto e alginato (CFeCo – AS = 463 m²/g), que foram utilizados para adsorver AM (C= 17 a 85 ppm, t= 200 min), sendo obtido a adsorção de 18 mg AM/g CFeCo usando-se a concentração de 51 ppm AM (Ai, et al., 2011). Ao se comparar os resultados de adsorção de azul de metileno apresentados nesta dissertação com os presentes na literatura, observa-se que, para concentração de AM semelhante à utilizada, os compostos Mag@C-PET e Mag@C-CARB obtiveram resultados muito bons, já que adsorveram quase todo o azul de metileno presente na solução. Ao se comparar com experimentos utilizando altas concentrações de AM, a quantidade adsorvida foi menor que a da literatura. Isso ocorreu porque o aumento da concentração causa um aumento na quantidade adsorvida, como mostram os

resultados obtidos por Dural e colaboradores. Testes com maiores concentrações de azul de metileno e/ou com maiores volumes devem ser feitos para se avaliar a capacidade adsortiva máxima que os compostos preparados possuem, já que adsorveram quase todo o azul de metileno presente na solução.

Pb²⁺ e Cd²⁺

Para a adsorção de Pb²⁺, Chowdhury e colaboradores (2012) obtiveram carvão proveniente da casca de *Mangostana garcinia* (CNA – AS= 1 m²/g) e o ativaram (CA- AS = 312 m²/g). O teste de adsorção foi feito com o CA e soluções de Pb²⁺ com concentrações iguais a 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm, obtendo-se quantidades de Pb²⁺ adsorvidas próximas de, respectivamente, 10, 12, 14, 16, 17 e 18 mg Pb²⁺/g CA (Chowdhury, et al., 2012). Outro trabalho sobre adsorção de Pb²⁺ foi feito por Li e colaboradores (2002). Neste trabalho foi testado a adsorção deste cátion metálico (C= 2 a 14 ppm, t= até o equilíbrio) em nanotubos de carbono ativados por HNO₃ (NTCA) e não ativados (NTCNA). A adsorção de Pb²⁺ para o NTCNA a saturação ocorreu com adsorção de 1 mg Pb²⁺/g NTCNA. Já para o NTCA, capacidade adsortiva máxima obtida foi de 15,6 mg Pb²⁺/g NTCA (Li, et al., 2002). Já Machida e colaboradores (2012) testaram a capacidade adsortiva de carvões simples (CNA- AS = 1320 m²/g) e carboxilados (CCOOH-1220 m²/g) frente soluções de Pb²⁺ (45,6 ppm) e Cd²⁺ (24,7 ppm). As capacidades adsortivas máximas de Pb²⁺ e Cd²⁺ obtida para CNA foram de, respectivamente, 10 e 2 mg/g. Já para CCOOH esta passou a valores próximos de, respectivamente, 40 e 11 mg/g (Machida, et al., 2012). Perez-Aguilar e colaboradores (2010) realizaram um trabalho sobre a adsorção de Pb²⁺ e Cd²⁺ em nanotubos de carbono de camadas múltiplas oxidados (NTCOx). A quantidade adsortiva máxima encontrada foi de 28,8 mg Pb²⁺ /g NTCOx e 9,3 mg Cd²⁺ /g NTCOx (Perez-Aguilar, et al., 2010). Hydari e

colaboradores (2012) preparam um compósito de carbono ativado e quitosana (CA/CH- AS = 362 m²/g), que teve a capacidade adsorptiva testada frente a Cd²⁺ (50 ppm), obtendo-se uma capacidade adsorptiva de 52,6 mg/g (Hydari, et al., 2012). Os testes de adsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺ apresentados na literatura usavam maiores concentrações dos cátions e/ou maiores volumes de soluções dos metais, o que aumenta a quantidade dos metais em soluções. Mesmo assim, os resultados obtidos são melhores que os obtidos por Li e Colabores para adsorção de Pb²⁺ em nanotubos de carbono não ativados e comparáveis aos resultados obtidos por Machida e colaboradores para a adsorção de Cd²⁺. Os materiais preparados nesta dissertação adsorveram quase todo Pb²⁺ e Cd²⁺ presente na solução. Novos testes deverão ser feitos avaliando-se maiores concentrações dos metais a fim de complementar os resultados obtidos.

Cloranfenicol

Já para a adsorção de cloranfenicol, Kim e colaboradores (1987) prepararam uma coluna com carbono grafítico e eluíram 5 mL de uma solução 1 ppm de cloranfenicol, 93,2% (1,55 mg/g carbono) do cloranfenicol ficou retido na coluna (Kim, et al., 1987). Fan e colaboradores (2010) realizaram testes de adsorção (C= 20 ppm) em bambu não tratado e em bambus modificados com base ou ácido. A quantidade do fármaco adsorvida foi igual a 2 mg/g para o bambu tratado com NaOH, 1,5 mg/g para o bambu tratado com H₂SO₄ e 0,5 mg/g para o bambu não tratado (Fan, et al., 2010). Os resultados de adsorção de cloranfenicol obtidos por Mag@C-CARB e Mag@C-PET foram bem melhores que os observados por Fan e colaboradores, provavelmente pela melhor interação entre a superfície carbônica do que com a superfície do bambu.

Dibenzotiofeno

Seredych e colaboradores (2012) usaram poliestireno sulfonado como fonte de carbono. O carvão obtido foi fosforado, ativado (CP – 1854 m²/g) e testados frente a um modelo de combustível contendo 20 ppm S. Foram adsorvidos 17,7 mg S-DBT/g CP (Seredych, et al., 2012). Seredych & Badosz (2012) também realizaram a remoção de dibenzotiofenos em um modelo de diesel (20 ppm S) usando carvões não funcionalizado (CNA- AS = 624 m²/g) e funcionalizados com enxofre (CS - área 604 m²/g) ou oxigênio (CO - área 521 m²/g). Neste experimento foi feito uma coluna (4 mm diâmetro x 55 mm altura) com os diferentes carvões e o modelo de diesel foi passado com um fluxo de 8,3 mL/h. A quantidade de S presente em dibenzotiofenos adsorvida pelos materiais CN, CS e CO foram iguais a, respectivamente, 7,8, 8,3, 10,95 e 9,94 mg S-DBT/g carvão (Seredych, et al., 2012). Fallah & Azizian (2012) prepararam diferentes carvões ativados com a superfície modificada (áreas superficiais próximas de 1000 m²/g) e testou a adsorção de DBT (C=100 ppm S-DBT) nesses materiais. Foram obtidos valores de adsorção que variaram entre 25,8 e 35,1 mg S-DBT/g carvão ativado (Fallah, et al., 2012). Vilarrasa-García e colaboradores (2010) impregnaram PdCl₂ em diferentes tipos de carvões (áreas superficiais variaram entre 487 e 906 m²/g) e testaram a adsorção de DBT (500 ppm), obtendo-se valores entre 4,16 e 5,44 mg S-DBT (Vilarrasa-García, et al., 2010).

A quantidade de dibenzotiofeno adsorvida pelos carvões preparados por Seredych & Badosz e Seredych e colaboradores foi cerca de duas vezes maior que a observada em Mag@C-CARB e Mag@C-PET, quando foi usada a concentração de DBT igual a 60 ppm S-DBT. Já nos testes feitos usando-se altas concentrações, os resultados obtidos por Mag@C-PET e Mag@C-CARB foram superiores ao encontrados por Vilarrasa-García e inferiores aos de Fallah & Azizian. A menor adsorção observada pelos materiais preparados nesta dissertação se deve ao fato de os materiais preparados pelos grupos de

pesquisa citados possuem modificações superficiais que causam um aumento de interação com o DBT, o que aumenta a capacidade adsortiva.

Quinolina

No trabalho feito por Almarri e colaboradores (2009) foram avaliados diferentes carbonos ativados (áreas superficiais variaram entre 650 e 2320 m²/g) para a adsorção de N em um modelo de diesel (280 ppm N), obtendo-se capacidade adsortiva máxima próxima a 19 mg N/ g carvão (Almarri, et al., 2009). Li e colaboradores testaram a adsorção de quinolina (280 ppm N) por uma série de carvões ativados (áreas superficiais variaram entre 650 e 2320 m²/g), obtendo-se o valor máximo de 14,3 mg N-QNL/ g carvão (Li, et al., 2011). Rameshrajá e colaboradores testaram a atividade adsortiva de carvão ativado granular (174 m²/g) frente a quinolina (108 ppm N-QNL), obtendo-se adsorção máxima de 8,4 mg N-QNL/ a carvão (Rameshrajá, et al., 2012).

A adsorção de quinolina observados pelos materiais preparados nesta dissertação foi baixa, já que nos trabalhos publicados na literatura a concentração de N-QNL usado nas soluções foram menores que as usadas nesta e os carvões usados na literatura adsorveu quantidades maiores de N-QNL. Novamente os resultados mostram que carbonos ativados apresentam melhores capacidades adsortivas.

Comparação geral dos resultados com a literatura

Os resultados obtidos por Mag@C-CARB e Mag@C-PET foram bons ao serem comparados com carvões não ativados e alguns ativados presentes na literatura. Mas, a maioria dos carvões ativados apresentaram melhores resultados que Mag@C-CARB e Mag@C-PET devido ao fato da ativação produzir carbonos funcionalizados e com

grandes áreas superficiais. Uma ativação nos compostos produzidos poderia gerar maiores áreas superficiais e maiores quantidade de grupos funcionais na superfície, aumentando, assim, a capacidade adsortiva dos materiais.

3.3.3 Testes de oxidação de contaminantes

Os testes de oxidação dos contaminantes foram feitos baseando-se na determinação da concentração do contaminante, através de espectrofotometria na região do UV-VIS, após a reação de oxidação. Os produtos da oxidação não foram caracterizados. Os resultados apresentados só levam em consideração a oxidação causada pelo MMRC em função da concentração inicial do contaminante, subtraindo-se o valor de oxidação observado na solução branco.

Teste de oxidação do azul de metileno pelo Mag@C-ISOP:

Este contaminante não foi oxidado significativamente usando-se somente água oxigenada. Já na presença de 0,300 mL de ácido fórmico além da água oxigenada, o material oxidou 16,7% do corante em 3 h. Esse aumento se deve ao fato de o potencial de oxidação do radical hidroxila ser maior em meio ácido com a formação de radicais derivados do ácido fórmico. Nesse experimento, a solução branco (sem Mag@C-ISOP) foi oxidada em 6,5% após 3 h.

Teste de oxidação de dibenzotiofeno

Nos testes de oxidação feitos na ausência de ácido fórmico não foi observada a oxidação de dibenzotiofeno pelos materiais.

Os resultados obtidos estão listados na **Tabela 10**. No experimento feito com $C_i = 60$ ppm de S-DBT houve oxidação de 2,5% na solução branco após 3h de reação. Para o experimento feito com $C_i = 495$ ppm de S-DBT houve oxidação de 13,5% na solução branco.

Tabela 10. Oxidação de dibenzotiofeno pelos materiais na presença de água oxigenada e ácido fórmico (t= 3h).

Material	% Oxidada		Quantidade oxidada (mg contaminante/g amostra)	
	60 ppm S presente DBT	495 ppm S presente DBT	60 ppm S presente DBT	495 ppm S presente DBT
Mag@C-PET	10,3	40,1	1,1	44,3
Mag@C-CARB	0	15	0	16,6
Mag@C-ISOP	12,6	29,1	1,7	32,8

Observa-se um aumento significativo na oxidação de DBT com o aumento da concentração deste contaminante.

Houve aparecimento de cor alaranjada após a adição de ácido fórmico nas soluções aquosas de Mag@C-CARB (principalmente) e Mag@C-PET (em menor quantidade).

Teste de oxidação de quinolina

Os resultados destes experimentos estão listados na **Tabela 11**. Neste experimento, é importante ressaltar que houve grande oxidação na solução branco de 65,6%.

Tabela 11. Oxidação de quinolina pelos materiais (t= 3 h).

Material	% oxidada	Quantidade oxidada (mg contaminante/grama do material)
Mag@C-PET	20,5	23,2
Mag@C-CARB	22,0	23,1
Mag@C-ISOP	16,8	21,0

Todos os materiais tiveram comportamento semelhante na presença de QNL, promovendo a oxidação de mais de 20 mg N-QNL/g Mag@C. Também houve aparecimento de cor alaranjada após a adição de ácido fórmico às soluções aquosas de Mag@C-CARB (principalmente) e Mag@C-PET (em menor quantidade).

Teste de oxidação do cloranfenicol pelo Mag@C-ISOP.

Tendo em vista que o branco absorve intensamente na mesma região que o cloranfenicol (**Figura 50**), não foi possível realizar os testes de oxidação deste composto com a metodologia adotada.

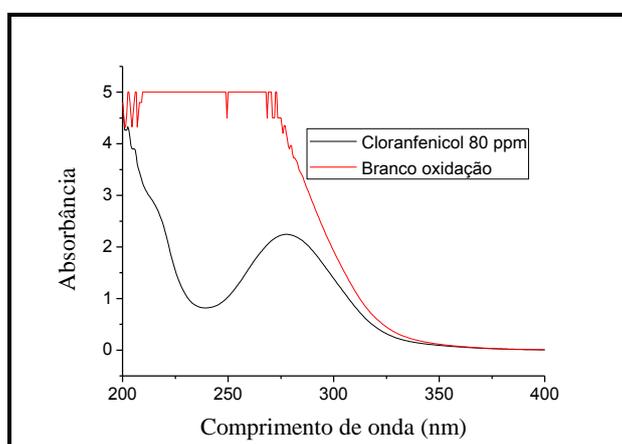


Figura 50. Espectros do branco de oxidação (3h) e de uma solução 80 ppm de cloranfenicol.

Teste de estabilidade dos materiais em água e solução oxidante

Devido às observações de oxidação do núcleo de ferro de Mag@C-PET e Mag@C-ISOP durante os testes de adsorção e oxidação dos contaminantes, foi realizado um teste para analisar a estabilidade dos compostos em água e em soluções oxidantes ($H_2O_2/HCOOH$).

Para a realização destes testes com os três materiais Mag@C (**Figura 51**) foram utilizados 4 frascos contendo cerca de 20 mg do material em estudo e 5 mL de água deionizada. O primeiro e o segundo frasco foram utilizado para avaliação da oxidação e

lixiviação de Fe do material na presença de água (2 e 4h de contato). O terceiro frasco foi utilizado para avaliar a oxidação de Fe após 3 h de contato com uma solução contendo 0,150 mL de H₂O₂ e HCOOH. O quarto frasco foi usado para avaliar a oxidação de Fe após 3 h de contato com uma solução contendo 0,500 mL de H₂O₂ e HCOOH. A metodologia usada está descrita abaixo.

Após 3 h de repouso, 0,150 mL de ácido fórmico e 0,150 mL de água oxigenada (Solução oxidante 1) foram adicionados ao frasco de número 3 de cada material. Pode-se observar a formação de bolhas em todos os frascos (O₂), mas com pouca intensidade em Mag@C-ISOP, e uma coloração amarela (Fe³⁺) na parte líquida do frasco de Mag@C-CARB. A quantidade de ferro em cada uma das soluções foi determinada (veja abaixo)

Ao frasco de número 4 de cada material, foram adicionados 0,500 mL de água oxigenada e, após 30 segundos de repouso, adicionaram-se também 0,500 mL de ácido fórmico (Solução oxidante 2). Após a adição da água oxigenada, observou-se a formação de gases em todos os frascos (O₂), mas sem mudança de cor; após a adição do ácido fórmico, observou-se forte borbulhamento, mas com menor intensidade em Mag@C-ISOP, com espalhamento do sólido, e a formação de um anel amarelado na parte superior da solução de Mag@C-CARB, que foi se alargando até chegar ao fundo do frasco.

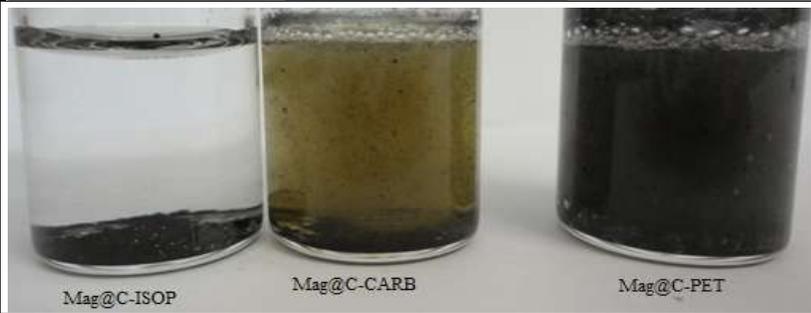
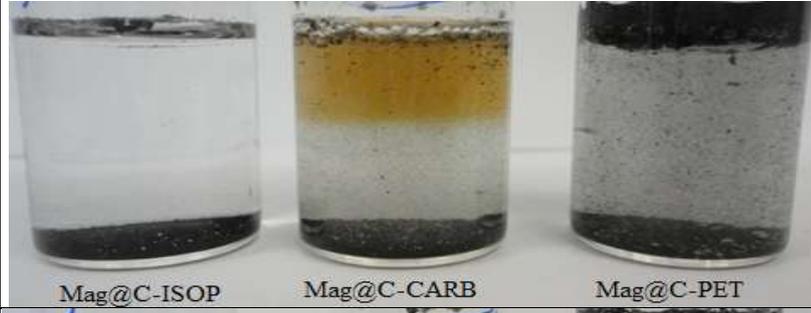
	<p>Início do experimento 20 mg de Mag@C /5 mL H₂O</p>
	<p>30 s após a adição de 0,150 mL de H₂O₂/H₂CO₂ a 20 mg de Mag@C /5 mL H₂O</p> <p>Frasco 3</p>
	<p>30 s após a adição de 0,500 mL de H₂O₂ a 20 mg de Mag@C /5 mL H₂O</p> <p>Frasco 4</p>
	<p>Adição de 0,500 mL de ácido fórmico à mistura acima contendo H₂O₂</p> <p>Frasco 4</p>
	<p>2 min após adição de 0,500 mL de ácido fórmico às misturas contendo água oxigenada</p> <p>Frasco 4</p>
	<p>4 h após o início do experimento (branco: 20mg material + 5 mL água).</p> <p>Frasco 2</p>

Figura 51. Testes de estabilidade dos materiais em água e soluções oxidantes.

Os resultados da dosagem de Fe nas soluções aquosas, feitas através de Absorção Atômica com Chama, estão listados nas **Tabelas 12 e 13** e resumidos na **Figura 52**. Também foi feita a dosagem de Fe na solução resultante após uma semana do teste de adsorção de cloranfenicol (**Tabela 12**).

Tabela 12. Concentrações de Fe presentes nas soluções.

Material	Dosagem de Fe nas soluções (ppm)				
	H ₂ O após 2 h	H ₂ O após 4 h	Solução oxidante 1 após 3h	Solução oxidante 2 após 3 h	Cloranfenicol após 1 semana
Mag@C-PET	0,28	0,30	39,7	1301,9	1,96
Mag@C-CARB	1,35	0,63	1404,6	1763,2	5,30
Mag@C-ISOP	0,10	<0,08	5,03	5,77	-

Tabela 13. Quantidade de Fe lixiviada por grama de material.

Material	Quantidade de Fe lixiviada (µg Fe/g de material)				
	H ₂ O 2 h	H ₂ O 4 h	Solução oxidante 1 - 3 h	Solução oxidante 2 - 3 h	Cloranfenicol 1 semana
Mag@C-PET	68,8	71,3	9540,1	312962,7	491,0
Mag@C-CARB	335,3	151,4	339275,4	421818,2	1330,4
Mag@C-ISOP	24,3	19,4	1214,3	1387,7	-

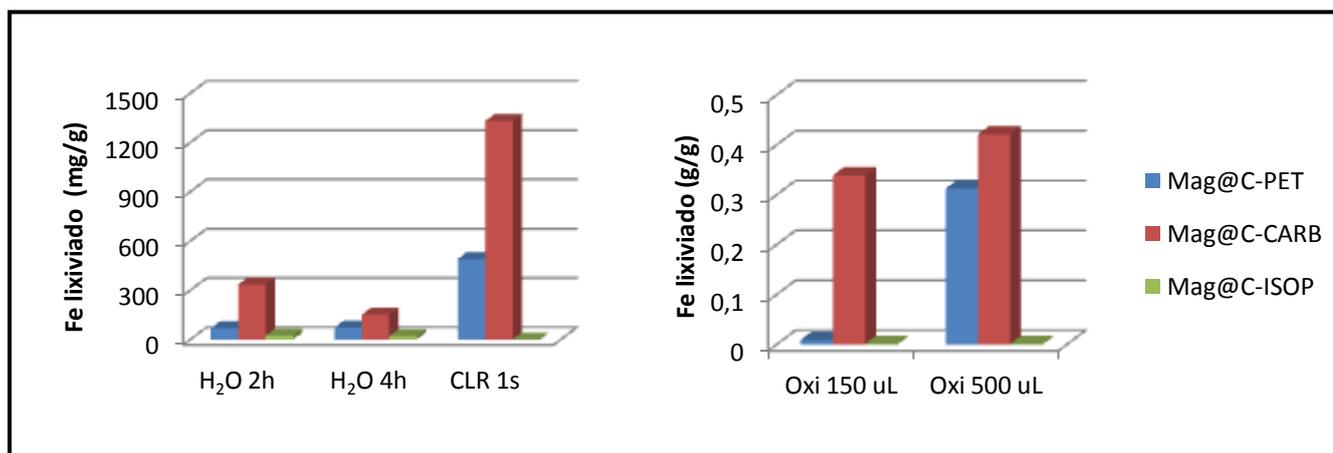


Figura 52. Lixiviação de Fe em soluções aquosas e oxidantes (CLR 1s – solução resultante após 1 semana do teste de adsorção de cloranfenicol; Oxi X uL- Solução contendo X µL de H₂O₂ e H₂CO₂).

Para efeito de comparação, foi feita a Tabela 14, que contém um resumo dos resultados de dosagem de Fe e de distribuição das fases de Fe presentes nos materiais.

Tabela 14. Teor de Fe e distribuição das fases de Fe presentes nos materiais.

Amostra	Teor de Fe (%)	Fases	Porcentagem da fase
Mag@C-CARB	57,2	Fe	70,0
		Fe ₃ C	30,0
Mag@C-PET	49,7	Fe	66,0
		Fe ₃ C	19,0
		Fe ₂ O ₃	14,0
Mag@C-ISOP	75,7	FeO	61,5
		Fe ₃ O ₄	38,5

Praticamente todo o ferro metálico presente em Mag@C-CARB (originalmente 40 mg em 100 mg do material) foi oxidado e/ou lixiviado após 3h de contato com ambas as soluções oxidantes. Na presença de Mag@C-PET (originalmente 32,8 mg de Fe⁰ em 100 mg do material) este mesmo fenômeno ocorreu apenas quando se usou uma solução oxidante mais concentrada (solução oxidante 2). Essa lixiviação pode ter ocorrido por esses compostos possuírem camada carbônica muito porosa, o que permite à solução entrar em contato com o núcleo magnético e oxidá-lo (**Figura 53**). É possível também que algumas partes deste material tenham ficado sem recobrimento, permitindo, assim, a oxidação do núcleo magnético. Já Mag@C-ISOP não apresentou lixiviação de Fe significativa em nenhuma das situações.

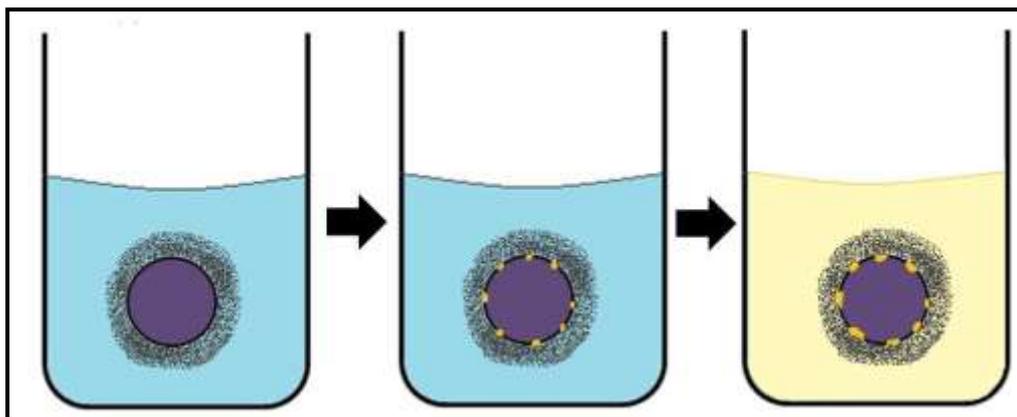


Figura 53. Esquema proposto para a oxidação do núcleo magnético.

3.3.4 Resultados dos testes de oxidação dos contaminantes e dos testes de estabilidade dos materiais

Na **Tabela 15** e na **Figura 54** encontram-se um resumo dos resultados dos testes de oxidação após 3 h de oxidação dos contaminantes.

Tabela 15. Resultados encontrados nos testes de oxidação de contaminantes

Dados dos contaminantes		Quantidade oxidada (mg/g)- 3 h		
Contaminante	Concentração (ppm)	Mag@C-PET	Mag@C-CARB	Mag@C-ISO
Azul de metileno	46,5	-	-	1,7
Dibenzotiofeno	60,0	1,1	-	1,7
Dibenzotiofeno	495,0	44,3	16,6	32,8
Quinolina	460,0	23,2	23,1	21,0

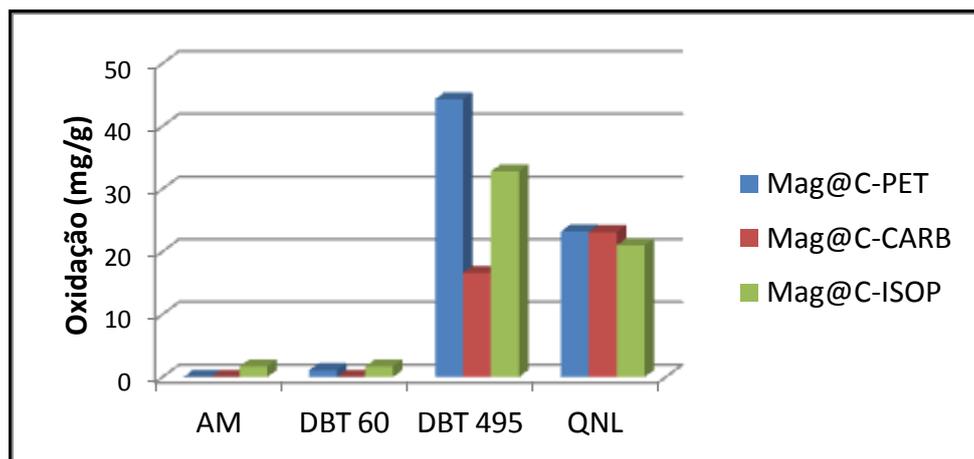


Figura 54. Resultados dos testes de oxidação de contaminantes orgânicos. (AM = azul de metileno; DBT 60 = Solução contendo 60 ppm de S presente em dibenzotiofeno; DBT 495 = Solução contendo 6495 ppm de S presente em dibenzotiofeno; CLR = Cloranfenicol; QNL =Quinolina).

Observou-se oxidação e/ou lixiviação do núcleo metálico de Mag@C-CARB e Mag@C-PET principalmente em soluções oxidantes. Já para Mag@C-ISOP não se observou oxidação do centro metálico nem na presença dos agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio e ácido fórmico), o que indica que o núcleo magnético está protegido.

Devido à alta quantidade de Fe lixiviado para a solução, o mecanismo de oxidação de Mag@C-PET e Mag@C-CARB provavelmente é Fenton homogêneo (Fenton Clássica e tipo-Fenton). Observou-se que os contaminantes presentes em alta concentração (460 ppm N-QNL e 495 ppm S-DBT) foram os que mais sofreram oxidação, o que indica que os materiais são mais adequados para promover a oxidação de contaminantes em alta concentração.

Mag@C-ISOP apresentou função oxidativa na presença de água oxigenada e ácido fórmico, mas não apresentou esta função na ausência deste último. Isso ocorreu porque em meio ácido ocorre maior degradação de peróxido de hidrogênio, formando maior quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$. Outro fator é que em meio ácido o potencial de oxidação do radical hidroxila é 2,80 V, maior que em meios básicos e neutros (Araujo,

2008). Além disso o próprio ácido fórmico forma radicais, auxiliando na oxidação dos compostos orgânicos.

A baixa quantidade de Fe lixiviada de Mag@C-ISOP até mesmo na presença de soluções oxidantes faz com que a reação oxidativa possível seja do tipo Fenton heterogêneo. Todas as soluções dos testes de lixiviamento de Fe para este composto apresentaram valores abaixo de 6 ppm, o que torna possível o descarte das soluções sem necessidade de tratamento para a retirada de Fe.

A resolução CONAMA nº 37 de 2005 limita a quantidade de ferro solúvel em 15 ppm para descarte no meio ambiente. Assim, usando-se a mesma proporção feita nos experimentos de oxidação, seria necessário um tratamento prévio das soluções de Mag@C-PET e Mag@C-CARB antes de descartá-la ao ambiente. Já em solução aquosa, mesmo após 1 semana de contato com a água não houve oxidação significativa do núcleo magnético de nenhum dos materiais, o que faz com que seja viável a utilização desses materiais para fins adsorventes diretamente em rios e lagos.

Não foi possível realizar o teste de oxidação do fármaco cloranfenicol com a metodologia utilizada, pois as bandas de adsorção do branco ($H_2O_2 + H_2CO_2$), largas e intensas, encobrem as do fármaco. Para realizar este teste será necessário usar outro meio para medir a oxidação do cloranfenicol.

3.4 Resumo do capítulo

- Os materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET adsorveram bem o azul de metileno, cloranfenicol e íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , todos elas, espécies polares. Já os contaminantes dibenzotiofeno e quinolina, pouco polares, não foram bem adsorvidos por nenhum dos sólidos magnéticos, indicando que os materiais preparados interagem melhor com espécies polares.
- Nenhum dos contaminantes foi bem adsorvido pelo Mag@C-ISOP provavelmente devido à baixa quantidade de carbono presente neste material e também pelo fato de este não apresentar grupos polares na superfície carbônica.
- Em todos os casos testados não houve oxidação significativa na ausência de meio ácido.
- Os materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET possuíram certa atividade catalítica oxidativa para quinolina e dibenzotiofeno, mas se mostraram instáveis no meio reacional, com o núcleo magnético sofrendo oxidação.
- O material Mag@C-ISOP foi capaz de catalisar a oxidação de todos os contaminantes avaliados, sem a ocorrência de lixiviação do núcleo magnético.
- Os materiais Mag@C-CARB e Mag@PET se mostraram instáveis em soluções oxidantes e acima de 7 horas de contato com soluções aquosas.
- A metodologia utilizada é inadequada para verificar a oxidação do cloranfenicol.

3.5 Conclusões parciais

Mag@C-CARB e Mag@C-PET se mostraram bons adsorventes de espécies polares e provavelmente podem ser utilizados para a adsorção de moléculas semelhantes às avaliadas. Eles também mostraram atividade catalítica para oxidação de dibenzotiofeno e quinolina, mas com grande lixiviação de Fe. Para esses compostos a proposta é que a oxidação esteja ocorrendo através de reações Clássica-Fenton e tipo-Fenton.

Mag@C-ISOP se manteve estável em soluções aquosas e soluções oxidantes por vários dias sem que ocorresse a oxidação do núcleo magnético a Fe^{3+} , o que sugere que este núcleo esteja protegido pela camada carbônica. Este material se mostrou ineficiente para adsorção de todos os contaminantes avaliados.

Dibenzotiofeno e quinolina não foram bem adsorvidos pelos materiais Mag@C-CARB e Mag@C-PET devido à baixa polaridade desses contaminantes. Caso o objetivo seja a adsorção desses contaminantes deve-se mudar a fonte de carbono de forma a formar uma camada carbônica mais apolar.

Capítulo 4

Conclusões finais

4.1 Conclusões finais

Compostos magnéticos recobertos com alto teor de carbono são obtidos usando-se PET ou Carbopol como fontes de carbono. A metodologia que emprega o Carbopol é menos laboriosa, já que não foi necessário realizar o aquecimento na etapa de preparação da amostra pré-forno. Entretanto, se o objetivo é obter material com alta área superficial, o PET deverá ser utilizado preferencialmente ao Carbopol. Já para obtenção de compostos magnéticos recobertos com uma fina camada de carbono pode-se usar como fonte de carbono o isopor[®].

Ambos os compostos Mag@C-PET e Mag@C-CARB apresentaram camada carbônica polar, com grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos na superfície, responsáveis pelo alto grau de adsorção das espécies polares investigadas (azul de metileno, cloranfenicol, Pb^{2+} e Cd^{2+}). Já Mag@C-ISOP não apresentou boa adsorção de nenhum dos contaminantes avaliados devido à baixa quantidade de carbono que este material possui.

Mag@C-ISOP apresentou atividade oxidativa e manteve-se estável após 1 semana de contato com soluções oxidantes de H_2O_2 e $HCOOH$, podendo ser utilizado sem que haja contaminação do ambiente com Fe. A alta porosidade da camada carbônica de Mag@C-PET e Mag@C-CARB permitiu o contato entre o núcleo magnético e as soluções, o que causou grande lixiviamento de Fe em soluções oxidantes.

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

5.1 Referências Bibliográficas:

ABIPET. Associação das Indústrias de PET. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br>>. Acesso em: 07 de janeiro de 2012.

ABRAPEX. Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br> >. Acesso em: 08 de janeiro de 2012.

Aguiar, A., et al. Mecanismo e aplicações das Reações de Fenton assistidas por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*. 2007, Vol. 30, 3, p. 623-628.

Ai, L., et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, Vol. 198, p. 282– 290.

Ai, L., Li, M. e Li, L. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *J Chemical and Engineering Data*. 2011, Vol. 56, p. 3475-34863.

Almarri, M., Ma, X. e Song, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, Vol. 48, p. 951–960.

ANP. Resolução ANP Nº 38 - Resolução ANP Nº 2- Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2012.

ANP. Resolução ANP Nº 57- Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 07 de janeiro de 2012.

Araujo, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. *Tese de Doutorado*. Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

Barbusinski, K. Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry And Engineerings*. 2009, Vol. 16, 3, p. 347-358.

Bila, D. M. e Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, 4, p. 523-530.

Boeira, R. C. e Maximiliano, V. C. B. Mineralização de compostos nitrogenados de lodos de esgoto na quinta aplicação em latossolo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 2009, Vol. 33, p. 711-722.

Bueno, C. I. M. e Carvalho, W. A. Remoção de chumbo(ii) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor. *Química Nova*. 2007, Vol. 30, 8, p. 1911-1918.

- Celere, M. S., et al.** Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, esua relevancia para a saúde pública. *Caderno de Saúde Pública*. 2007, Vol. 23, 4, p. 939-947.
- Cerutti, M. L. M. N.** Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “γ” trocadas com cobre. *Tese de doutorado*. Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- Chang, P. R., et al.** Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, Vol. 186, p. 2144–2150.
- Chen, C., et al.** Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol. 164, p. 923–928.
- Chowdhury, Z. Z., et al.** Batch and fixed bed adsorption studies of lead (II) cations from aqueous solutions onto granular activated carbon derived from Mangostana Garcinia shell. *BioResources*. 2012, Vol. 7, 3, p. 2895-2915.
- Cornell, R. M. e Schwertmann, U.** *The Iron Oxides* : WILEY-VCH, 2003.
- Corrêa, N. M., et al.** Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. 2005, Vol. 41, 1, p. 73-78.
- Costa, R. C. C., et al.** Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, Vol. 83, p. 131–139.
- Costa, R. C. C., et al.** Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xMxO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials B129*. 2006, Vol. B129, p. 171–178.
- Dong, X. L., et al.** Characterization of ultrafine c-Fe(C), a-Fe(C) and Fe₃C particles synthesized by arc-discharge in methane. *Journal of Materials Science*. 1998, Vol. 33, p. 1915D1919.
- Dural, M. U., et al.** Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2011, Vol. 168, p. 77-85.
- Dynia, J.F., Souza, M.D. e Boeira, R.C.** Lixiviação de nitrato em Latossolo cultivado com milho após aplicações sucessivas de lodo de esgoto. *Pesq. Agropec. Bras.* 2006, Vol. 41, p. 855-862.
- Ehrampoush, M. H., et al.** Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and tio₂ photocatalytic process. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 1, 2011, Vol. Vol. 8, p. 35-40 .
- Fallah, R. N. e Azizian, S.** Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. *Fuel Processing Technology*. 2012, Vol. 93, p. 45–52.
- Fan, Y., et al.** Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*. 2010, Vol. 101, p. 7661–7664.

- Fan, Y., et al.** Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*. 2010, Vol. 101, 19, p. 7661-7664.
- Faria, D. L. A., Silva, S. V. e Oliveira, M. T.** Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxy. *Journal Of Raman Spectroscopy*. 1997, Vol. 28, p. 873-878.
- Faulconer, E. K., Reitzenstein, N. V. H. V. e Mazyck, D. W.** Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II). *Journal of Hazardous Materials*. 2012, Vols. 199-200, p. 9-14.
- Feng, Y., et al.** Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic. *Chemical Engineering Journal*. 2010, Vol. 162, p. 487-494.
- Freire, J. E., et al.** Disponível em:
<http://eduep.uepb.edu.br/biofar/v4n2/ESTUDO_DA_OCORRENCIA_DE_CADMIO_EM_ROTULOS_DE_GARRAFAS_PET.htm>. *ESTUDO DA OCORRÊNCIA DE CÁDMIO EM RÓTULOS DE GARRAFAS PET*. Acesso em 1 de março de 2012.
- Fungaro, D. A. e Silva, M. G.** Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*. 2002, Vol. 25, 6B, p. 1081-1085.
- Gaihre, B., et al.** Bioactivity of gelatin coated magnetic iron oxide nanoparticles: in vitro evaluation. *J Mater Sci: Mater Med*. 2009, Vol. 20, p. 573-581.
- Gimba, C. E., et al.** New raw material for activated carbon. I. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Khaya senegalensis fruits. *Ciencia e Investigación Agraria*. 2009, Vol. 36, 1, p. 107-114.
- Gomes, L. L.** Adsorção como alternativa para dessulfurização profunda da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno. *Monografia*. Fortaleza : Universidade Federal do Ceará, 2010.
- Grossi, C. G., et al.** Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties. 2010, Vol. 89, p. 257-259.
- Huo, J., Song, H. e Chen, X.** Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene. *Carbon*. 2004, Vol. 42, p. 3177-3182.
- Hydari, S., et al.** A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chemical Engineering Journal*. 2012, Vols. 193-194, p. 276-282.
- Jimenez, R. S., Bosco, S. M. D. e Carvalho, W. A.** Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*. 2004, Vol. 27, 5, p. 734-738.
- Kalaf, F. UOL.** Disponível em:
<<http://noticias.uol.com.br/ultnot/cienciaesaude/ultnot/2008/05/19/isopor-tambem-pode-ser-reciclado.jhtm>>. Acesso em: 08 de janeiro de 2012.

- Kim, K. R., et al.** Solid-phase extraction of chloramphenicol with graphitized carbon black. *Journal of chromatography*. 1987, Vol. 400, p. 285-291.
- Kim, K. R., Lee, Y. J. e Lee, H. S.** Solid-phase extraction of chloramphenicol with graphitized carbon black. *J. Chromatography*. 1987, Vol. 400, p. 285-291.
- Lago, R. M., Araújo, M. H. e Castro, M. C. R.** *Impermeabilizante, resina, verniz e hidrorrepelente a partir de dejetos de poliestireno e processo para sua produção. PI 0402230-0 A.* Brasil, 24 de 01 de 2006. Produtos Tecnológicos.
- Li, N., et al.** The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. *New Carbon Materials*. 2011, Vol. 26, 6, p. 470–478.
- Li, Y., et al.** Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2002, Vol. 357, p. 263–266.
- Lu, A., Salabas, E. L. e Schuth, F.** Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, Vol. 46, p. 1222 – 1244.
- Machida, M., et al.** Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon. *Applied Surface Science*. 2012, Vol. 258, p. 7389–7394.
- Malvesti, A. L., et al.** Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Química Nova*. 2009, Vol. 32, 6, p. 1491-1494.
- Medeiros, M. A., et al.** Combined processes of glycerol polymerization/carbonization/activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants (No prelo). *J Chemical Technology and Biotechnology*.. 2012.
- Medeiros, M. A., et al.** Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent. *J Chem Technol Biotechnol ; 85*:. 2010, Vol. 85, p. 447–452.
- Mendonça, F. G., et al.** Mössbauer study of carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis. *Hyperfine Interact.* 2011.
- Meng, X., et al.** Synthesis and Application of Carbon–Iron Oxide Microspheres' Black Pigments in Electrophoretic Displays. *Nanoscale Res Lett.* 2010, Vol. 5, p. 1664-1668.
- Moreira, F. R e Moreira, J. C.** A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*. 2004, Vol. 4, 1, p. 167-181.
- Moreira, F. R. e Moreira, J. C.** Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health*. 2004, Vol. 15, 2, p. 119-129.
- Moura, F. C. C., et al.** Investigation of reaction mechanisms by electrospray ionization mass spectrometry: characterization of intermediates in the degradation of phenol by a novel

iron/magnetite/hydrogen peroxide heterogeneous oxidation system. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006, Vol. 20, p. 1859–1863.

MS. PORTARIA N.º 518 - Ministério da Saúde. Disponível em:
<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf>. Acesso em: 07 de janeiro de 2012.

Normos-90. Disponível em:
<<http://www.uniuisburg.de/FB10/LAPH/Keune/englisch/brand/r.a.brand.homepage.htm#Normos>>.

Oliveira, A. A. S., et al. Production of nanostructured magnetic composites based on FeO nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2011, Vol. 105, p. 163–170.

Perez-Aguilar, N. V., et al. Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics. *J Nanoparticles Research.* 2010, Vol. 12, p. 467–480.

Petretec. Disponível em:
<<http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/industrialchemistry/industrialchemistrymoduleport.html>>. Acesso em: 20 de março de 2012.

Purceno, A. D., et al. Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynilestradiol (in press). *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012.

Rameshraj, D., et al. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal.* 2012, Vols. 181-182, p. 343– 351.

Rosmaninho, M. G., et al. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. *Quim. Nova.* 2009, Vol. 32, 6, p. 1673-1676.

Rosmaninho, M. G., et al. Surface hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate to produce adsorbents for cationic contaminants. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006, Vol. 102, p. 5284–5291.

Satarug, S., et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. *Toxicology Letters.* 2003, Vol. 137, p. 65-83.

Seredych, M. e Bandoz, T. J. Investigation of the enhancing effects of sulfur and/or oxygen functional groups of nanoporous carbons on adsorption of dibenzothiophenes. *Carbon.* 2012, Vol. 49, p. 1216-1224.

Seredych, M., et al. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel.* 2012, Vol. 92, p. 318–326.

Setor-Reciclagem. Disponível em:

<<http://www.setorreciclagem.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=323>>.

Acesso em: 20 de março de 2012.

Sevilla, M. e Fuertes, A. B. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chem. Eur. J.* 2009, Vol. 15, p. 4195 – 4203.

Shimada, T., et al. Origin of the 2450 cm⁻¹ Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon.* 5, 2005, Vol. 43, p. 1049-1054.

Tristão, J. C. e Lago, R. M. Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações. *Tese de doutorado.* s.l. : Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

Tristão, J. C., et al. Facile preparation of carbon coated magnetic Fe₃O₄ particles by a combined reduction/CVD process. *Materials Research Bulletin.* 2011, Vol. 46, p. 748–754.

Tristão, J. C., et al. Reduction of hematite with ethanol to produce magnetic nanoparticles of Fe₃O₄, Fe_{1-x}O or Fe₀ coated with carbon. *Hyperfine Interact.* 2010, Vol. 195, p. 15-19.

Unnafibra. Disponível em: <<http://www.unnafibras.com.br/site/ecofibra.php> >. Acesso em: 20 de março de 2012.

VidaSustentável. Disponível em: <<http://www.vidasustentavel.net/reciclagem/reciclagem-do-isopor-poliestireno-expandido/>>. Acesso em: 20 de março de 2012.

Vilarrasa-García, E., et al. Thiophene adsorption on microporous activated carbons impregnated with PdCl₂. *Energy Fuels.* 2010, Vol. 24, p. 3436–3442.