

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

Fernanda Gomes Mendonça do Pim

**Valorização de coprodutos das cadeias produtivas de
biocombustíveis: bio-óleo e biodiesel**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1313^a

T. 597^a

Fernanda Gomes Mendonça do Pim

**Valorização de coprodutos das cadeias produtivas de
biocombustíveis: bio-óleo e biodiesel**

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

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

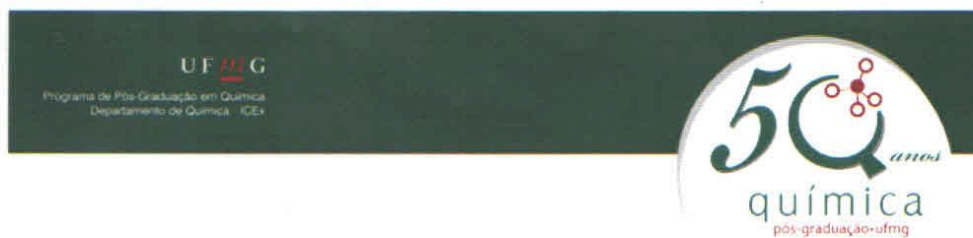
P644v Pim, Fernanda Gomes Mendonça do
2019 Valorização de coprodutos das cadeias produtivas de
T biocombustíveis [manuscrito] : bio-óleo e biodiesel /
Fernanda Gomes Mendonça do Pim. 2019.
[xviii], 139 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Biodiesel - Teses
3. Biocombustíveis - Teses 4. Glicerina - Teses 5.
Carvão - Reaproveitamento - Teses I. Lago, Rochel
Montero, Orientador II. Título.

CDU 043



"Valorização de Coprodutos das Cadeias Produtivas de Biocombustíveis: Bio-Óleo e Biodiesel"

Fernanda Gomes Mendonça do Pim

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG


Prof. Fabrício Vieira de Andrade
UNIFEI


Profa. Ana Claudia Bernardes Silva
UFSJ


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG


Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 04 de fevereiro de 2019.

“Nothing in life is to be feared,
it is only to be understood.”

Marie Curie

Agradecimentos

A Deus, agradeço pelo dom da vida, por ter me dado disposição para continuar, força e fé para nunca desistir.

Aos meus pais, Cláudio e Carla, à minha irmã Ana Cláudia, e a todos os meus familiares, agradeço por todo o apoio, por entenderem minha ausência e os fins de semana de trabalho.

Ao Wallace, meu esposo, companheiro nesta e em tantas outras jornadas, agradeço por ser sempre o melhor abraço e os melhores sorrisos. Agradeço por ser meu estímulo diário e por me fazer acreditar que tudo daria certo.

Ao professor Rochel, agradeço pela confiança depositada em mim durante estes anos. É muito gratificante trabalhar ao seu lado! Não tenho como descrever o quanto cresci pessoal e profissionalmente durante o tempo que trabalhamos juntos. Sou muito grata por tantos ensinamentos e pelo apoio em todos os momentos.

À professora Juliana Tristão por ter me acolhido como sua aluna de iniciação científica há 8 anos e por ter me aberto o horizonte da pesquisa. Grande parte da paixão pelo que faço foi motivada por ela. Agradeço pelo convívio que se transformou em uma amizade que espero levar para o resto da vida.

Às amigas que a Química me deu: Tayline, Tamyris, Paula, Ingrid e Regiane. Minhas flores, que alegram meus dias e que me fazem rir quando a vontade mesmo é de chorar. Obrigada por serem minha rede de apoio, por serem amigas e não apenas colegas, por estarem sempre presentes, mesmo que virtualmente.

Ao Bituca, por ser sempre o companheiro de cafés e cervejas, agradeço pela amizade tão sincera e acolhedora.

Aos alunos de iniciação científica Edenilson, Izadora e Philipe, agradeço por toda a contribuição ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas do GruTAM pela convivência diária, cafés e risadas. À Tati, agradeço pela amizade durante esses anos e por colorir nossas vidas com a Maria Clara. À Sara, agradeço pelas conversas e conselhos, cheios de sabedoria e doçura. Agradeço também a todos aqueles que já passaram pelo GruTAM e deixaram sua contribuição para que eu me tornasse uma pessoa e uma pesquisadora melhor.

À UFMG, instituição que foi como minha casa por dez anos, agradeço por todo o aprendizado e oportunidades. Um lugar plural, que me fez compreender mais sobre o mundo e sobre mim mesma.

Aos colegas do CEFET-MG, instituição que me ensinou a ensinar, agradeço pelo convívio nestes últimos dois anos. A todos aqueles que foram meus alunos, agradeço por me tornarem uma professora cada dia mais apaixonada pela profissão.

Às funcionárias da pós-graduação, Alessandra, Lilian, Fabiana, Mirlene e Natália, por toda a ajuda nos momentos burocráticos e por compartilharem da alegria das nossas conquistas.

Ao Departamento de Química da UFMG, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho, e aos técnicos que realizaram as análises de absorção atômica, difração de raios X e análise elementar.

Ao professor Ricardo Soares (UFU), por fornecer a fração aquosa ácida e o biocarvão utilizados neste trabalho. Ao Dr. Alexandre Bertoli pelo tempo disponibilizado na elaboração de algumas figuras. Ao Centro de Microscopia da UFMG pela aquisição das imagens.

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

Resumo

Neste trabalho foram investigadas rotas para a valorização de coprodutos das cadeias de diferentes biocombustíveis: a fração aquosa ácida (FAA) e o biocarvão obtidos na produção de bio-óleo e a glicerina formada na obtenção do biodiesel.

O Capítulo 2 apresenta os resultados da recuperação de ácidos carboxílicos do meio aquoso com o objetivo de aplicar este método na FAA do bio-óleo utilizando a argila montmorilonita (Mt). Titulações e COT mostraram que esses ácidos podem ser adsorvidos em grandes quantidades pela argila Mt, chegando próximo de $50 \text{ mmol g}_{\text{argila}}^{-1}$. Análises por DRX sugeriram que parte das moléculas dos ácidos é intercalada no espaço interlamelar da Mt. TG-MS e BET indicaram que os ácidos acético e propanoico podem ser facilmente recuperados da Mt, levando a uma delaminação da mesma, com a formação de mesoporos e aumento da área superficial. Experimentos utilizando uma amostra real da FAA do bio-óleo indicaram que a Mt pode ser usada na remoção e recuperação de pequenos ácidos orgânicos presentes nesta mistura complexa.

No Capítulo 3 foi investigada a aplicação de compósitos de Fe/C obtidos a partir da combinação da FAA com um rejeito rico em ferro em reações de foto-Fenton. Devido à sua elevada acidez, a FAA é capaz de extrair Fe^{3+} de rejeitos da mineração e, após tratamento térmico, levar à formação de compósitos. Todos os compósitos mostraram-se ativos em reações de foto-Fenton para a oxidação de azul de metileno, apresentando elevadas atividades mesmo em meio neutro.

O Capítulo 4 trata do estudo dos efeitos do tratamento térmico no biocarvão, que foram analisados com relação a mudanças na área superficial, grupos funcionais e reatividade. As caracterizações mostraram que o tratamento térmico levou ao aumento da área superficial com a modificação de grupos superficiais do biocarvão. Os materiais foram estudados para a adsorção de corantes e oxidação de sulfeto em meio aquoso.

O Capítulo 5 mostra estudos envolvendo a combinação da glicerina, coproduto do biodiesel, com ácido oleico e ácido cítrico para obtenção de novos materiais, sendo obtidos produtos líquidos e sólidos. Os líquidos apresentaram propriedade de formação e quebra de emulsões com a variação do pH; já os sólidos mostraram-se géis poliméricos reticulados com capacidade de absorção de água e de adsorção de diferentes espécies, sendo capazes de reduzir espécies oxidantes que podem estar presentes em meio aquoso.

Palavras-chave: fração aquosa ácida do bio-óleo; biocarvão; glicerina

Abstract

Valorization of byproducts of biofuels chains: bio-oil and biodiesel

In this work it was investigated routes for the use of byproducts of different biofuels chains: aqueous acid fraction (AAF) and biochar obtained in bio-oil production, and glycerin obtained as byproduct of biodiesel.

Chapter 2 presents the results on the recovery of carboxylic acids from aqueous medium aiming to apply this method in AAF from bio-oil using montmorillonite clay (Mt). Titrations and TOC analyses showed that these acids can be adsorbed in high amounts by Mt clay, close to 50 mmol g_{clay}⁻¹. XRD analyses suggested that a portion of acid molecules is intercalated in the interlayer space of Mt. TG-MS and BET indicated that acetic and propionic acids can be easily recovered from Mt, leading to a delamination of the clay, with mesopores formation and an increase of surface area. Experiments using AAF from bio-oil indicated that Mt can be used in the removal and recovery of small organic acids present in this complex mixture.

Chapter 3 shows the results on the application of Fe/C composites obtained from AAF combined to an iron-rich waste in photo-Fenton reactions. Due to its high acidity, AAF is capable to extract Fe³⁺ of mining wastes and, after a thermal treatment, take to the formation of composites. All the obtained composites showed efficiency in photo-Fenton reactions to oxidize methylene blue, presenting high activities even in neutral medium.

Chapter 4 presents the study on the effects of thermal treatment of biochar, which were analyzed considering changes on surface area, functional groups and reactivity. Characterizations showed that thermal treatment improved the surface area, modifying surface groups of biochar. The obtained materials were studied in adsorption of dyes and also in reactions of oxidation of aqueous sulfide.

Chapter 5 shows the studies on the combination of glycerin, biodiesel byproduct, with a fatty acid commonly present in different vegetable oils, oleic acid, to obtain new materials. Citric acid was used in the reactions as an interconnecting agent, and solid and liquid products were obtained. Liquid products presented the property to form and to break emulsions with pH variation. The solid products showed to be like a reticulated polymeric gel with high capacity to absorb water and other different species, being able to reduce oxidizing species that can be present in aqueous medium.

Keywords: aqueous acid fraction from bio-oil; biochar; glycerin

Lista de Abreviaturas

- AM – Azul de metileno
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- C₁₀E₃ – Trietilenoglicol monodeciléter
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- d₀₀₁ – Espaço interplanar do plano 001.
- DRX – Difração de raios X
- DTG – Derivada primeira da curva termogravimétrica
- EDS – Microanálise por Espectroscopia Dispersiva de Energia
- FAA – Fração aquosa ácida
- FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
- GruTAm – Grupo de Tecnologia Ambiental
- IC – Índigo carmim
- INCT-Midas – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Midas
- IV – Infravermelho
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mt – Argila montmorilonita
- pH – Potencial hidrogeniônico
- POAs – Processos oxidativos avançados
- ppm – Partes por milhão
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- TG – Termogravimetria
- TG-MS – Análise Térmica acoplada à Espectrometria de Massas
- UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
- UFU – Universidade Federal de Uberlândia
- UV – Ultravioleta
- UV-Vis – Ultravioleta-visível

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema dos produtos obtidos na pirólise rápida da biomassa e seus rendimentos médios. Adaptado de Bridgwater. ²¹	4
Figura 1.2. Diagrama esquemático de um reator de pirólise rápida de biomassa. Adaptado de Santos e colaboradores. ²⁷	4
Figura 2.1. Representação estrutural da montmorilonita. Adaptado de Ghadiri e colaboradores. ⁷⁷	11
Figura 2.2. Esquema proposto para adsorção/intercalação de ácidos orgânicos na argila montmorilonita e sua posterior recuperação.....	14
Figura 2.3. Planta piloto de pirólise rápida localizada na UFU, Campus do Pontal, Ituiutaba, MG.....	16
Figura 2.4. Esquema dos procedimentos realizados para a adsorção de ácido acético com argila Mt, separação e caracterização dos produtos obtidos.....	21
Figura 2.5. Perfis de adsorção do ácido acético, em mmol por grama de Mt, para diferentes concentrações de equilíbrio de HAc.	22
Figura 2.6. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético e valores de d_{001} calculados para cada material. Detalhe: ampliação dos picos utilizados nos cálculos de d_{001}	23
Figura 2.7. Representação esquemática dos cátions estruturais da Mt, como Al^{3+} e Mg^{2+} , e os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar. Adaptado de Ghadiri e colaboradores. ⁷⁷	25
Figura 2.8. Espectros na região do IV obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético.	26
Figura 2.9. Representação esquemática da protonação das ligações Si-O na Mt a partir da interação com o ácido acético.....	27
Figura 2.10. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a argila Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético.....	28
Figura 2.11. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para Mt e M_{4Ac} , áreas superficiais calculadas pelo método BET e esquema das camadas de argila antes e após interação com ácido acético; (b) Distribuição de diâmetros de poros para Mt e M_{4Ac} , obtidas pelo método BET.	29
Figura 2.12. Imagens de MEV obtidas para Mt e M_{4Ac}	30
Figura 2.13. Espectros de EDS para (a) Mt pura e (b) para o material M_{4Ac}	31

Figura 2.14. Representação estrutural dos ácidos (a) propanoico, (b) cítrico e (c) láctico.	31
Figura 2.15. Curvas dos perfis de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico, em mmol por grama de Mt, para diferentes concentrações de equilíbrio.	32
Figura 2.16. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a argila Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético (M_{4Ac}), propanoico (M_{4Prop}), cítrico (M_{2Cit}) e láctico (M_{4Lat}).	33
Figura 2.17. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico, e valores de d_{001} calculados para cada material.	34
Figura 2.18. Comparação do padrão de difração de raios X da estrutura cristalina do ácido cítrico anidro com o padrão obtido para o material M_{2Cit} . O padrão de DRX do ácido cítrico foi simulado no programa Mercury®.	35
Figura 2.19. Espectros na região do IV obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico.	36
Figura 2.20. Imagens de MEV e espectros de EDS obtidos para os materiais M_{4Prop} e M_{2Cit}	38
Figura 2.21. Representação esquemática da adsorção interlamelar de H^+ através de troca catiônica na argila Mt.	39
Figura 2.22. Representação esquemática da adsorção interlamelar dos ácidos carboxílicos e delaminação da argila Mt.	40
Figura 2.23. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimento com a FAA (M_{FAA}).	41
Figura 2.24. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a Mt pura e após experimento com a FAA.	42
Figura 2.25. Curvas TG e evolução de ácidos monitorada por TG-MS para (a) FAA pura e (b) M_{FAA} . Foram monitoradas as razões m/z 46 = ácido fórmico; 60 = ácido acético; 74 = ácido propanoico.	43
Figura 3.1. Foto do subdistrito de Bento Rodrigues devastado pela onda de lama que saiu da barragem do Fundão. ¹³⁶	46
Figura 3.2. Esquema representando a extração de ferro da laterita pela fração aquosa ácida (FAA) para produzir compósitos Fe/C com potencial para aplicações ambientais.	49
Figura 3.3. (a) Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e (b) padrões de difração de raios X obtidos para a mistura $Fe^{3+}_{extraído}/FAA$ e para os compósitos Fe/C ₅₀₀ , Fe/C ₆₅₀ e Fe/C ₈₀₀ . ¹³¹	51

Figura 3.4. Curvas de cinética de descoloração de AM em reações de foto-Fenton na presença dos compósitos Fe/C ₅₀₀ , Fe/C ₆₅₀ e Fe/C ₈₀₀ , em pH 6 e [H ₂ O ₂] = 0,23 mol L ⁻¹ . Para o compósito Fe/C ₆₅₀ também são mostrados os resultados das cinéticas das reações do tipo Fenton (adição de H ₂ O ₂ , ausência de luz) e fotólise (presença de luz UV, ausência de H ₂ O ₂).	52
Figura 3.5. Curvas de cinética de descoloração do azul de metileno em reações de foto-Fenton catalisadas pelo compósito Fe/C ₆₅₀ . Foram investigados diferentes pH e diferentes concentrações de H ₂ O ₂ no meio reacional.	53
Figura 3.6. Representação esquemática do mecanismo proposto para as reações de foto-Fenton utilizando os compósitos Fe/C preparados.	54
Figura 4.1. Curvas de TG-MS obtidas para B, B400, B600 e B800 em atmosfera dinâmica de argônio para <i>m/z</i> (a) 18, relativo à H ₂ O e (b) 44, relativo ao CO ₂	63
Figura 4.2. Teores de carbono e oxigênio (obtido por diferença entre o teor de CHN e cinzas) determinados por análise elementar das amostras.	65
Figura 4.3. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para B, B400, B600 e B800.	66
Figura 4.4. Espectros obtidos na região do IV para os materiais B, B400, B600 e B800. Detalhe: deconvolução das bandas entre 2200-700 cm ⁻¹ para B e B400.	67
Figura 4.5. Espectros Raman obtidos para os materiais estudados com razões I _D /I _G calculadas e tamanhos de cristalito estimados (em nanômetros).	68
Figura 4.6. Imagens MEV obtidas por elétrons secundários para B, B400, B600 e B800.	70
Figura 4.7. Quantidades adsorvidas dos corantes azul de metileno (AM ⁺) e índigo carmim (IC ²⁻), em mmol por grama de cada material.	71
Figura 4.8. Representação esquemática da adsorção dos corantes AM e IC pelo biocarvão contendo grupos oxigenados superficiais.	72
Figura 4.9. Espectro de UV-Vis obtido em 35 minutos de reação de Na ₂ S _(aq) na presença do material B800 (linha tracejada). As linhas cheias representam o espectro após deconvolução. Detalhe: fotos da solução no início da reação e após 40 minutos.	73
Figura 4.10. Perfis cinéticos de oxidação de sulfetos para os materiais B400, B600 e B800, monitorados para a absorção em 277 nm relacionada com a formação de S ₂ ²⁻ , com as respectivas constantes de velocidade.	74
Figura 4.11. Curvas dos perfis cinéticos de oxidação de sulfetos para os materiais B400, B600 e B800, monitorados para a absorção em 277 nm relacionada com a formação de S ₂ ²⁻ , normalizadas pelas respectivas áreas superficiais.	75

Figura 4.12. Esquema proposto para a decomposição de estruturas amorfas orgânicas durante o tratamento térmico a 800 °C.	76
Figura 5.1. Representação estrutural do ácido oleico.	78
Figura 5.2. Representação esquemática da obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação catalisada por base.	79
Figura 5.3. Representação estrutural do ácido cítrico.	80
Figura 5.4. (a) Valores calculados para a conversão de ácido oleico, em porcentagem, em função do tempo de reação; (b) Espectros obtidos na região do IV para alíquotas da reação em função do tempo de reação.	84
Figura 5.5. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio para o produto R1.	85
Figura 5.6. Representação esquemática da síntese dos materiais e produtos obtidos. ...	86
Figura 5.7. Fórmula estrutural proposta para o produto da primeira etapa da reação, R1.87	
Figura 5.8. Fórmula estrutural proposta para o produto líquido da segunda etapa da reação, a esterificação entre o monoacilglicerol e o ácido cítrico.	87
Figura 5.9. Fórmula estrutural proposta para o produto líquido da segunda etapa da reação, diacilglicerol.	87
Figura 5.10. Fórmula estrutural do possível monômero do produto sólido da segunda etapa da reação. Em destaque, parte da estrutura proveniente da glicerina.	88
Figura 5.11. Espectros na região do IV obtidos para os materiais sólidos (a) e para os materiais líquidos, comparados com o espectro do produto R1 (b).	89
Figura 5.12. Espectro de RMN de ¹ H obtido para o líquido L1.4, utilizando clorofórmio-d como solvente e TMS como referência interna. Detalhe: representação estrutural do produto.90	
Figura 5.13. Espectro de RMN de ¹³ C obtido para o líquido L1.4, utilizando clorofórmio-d como solvente. Detalhe: representação estrutural do produto.	91
Figura 5.14. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio para os produtos sólidos (a) e líquidos (b) formados nas reações.	92
Figura 5.15. Curvas de três ciclos de adições com medidas potenciométricas realizadas para suspensão 0,1% m/v do material L1.4. As imagens mostram a aparência da mistura nos diferentes pHs.	93
Figura 5.16. Imagens do teste de formação e quebra de emulsão promovida pelo material L1.4 em diferentes pHs.	94
Figura 5.17. Representação esquemática do mecanismo proposto para a quebra e formação de emulsão óleo em água, governada pelo pH na presença do material L1.4.	95

Figura 5.18. Curvas de variação de massa de cada sólido, em porcentagem, referente à absorção de água variando-se o pH.	96
Figura 5.19. Imagens do material S1.4 antes e após contato com água. Detalhe: possível estrutura proposta para o sólido.....	97
Figura 5.20. Fórmula estrutural dos corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC).	97
Figura 5.21. Curvas de cinética de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) pelos materiais sólidos S1.2 e S1.4, em quantidade de corante adsorvida (mg) por grama de material. Detalhe: fotos do material S1.2 após 24h em contato com as soluções corantes.98	
Figura 5.22. Representação esquemática da redução do corante índigo carmim, formando o leucoíndigo carmim.	99
Figura 5.23. (a) Curvas de absorbância na região do UV-Visível para a solução de KMnO_4 antes e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4. Detalhe: padrão de difração de raios X obtido para o material S1.4 após 24h em contato com a solução de KMnO_4 e imagem do material marrom escuro obtido após a reação; (b) representação esquemática da adsorção do MnO_4^- pelos materiais com posterior redução pelo grupo citrato.	100
Figura 5.24. (a) Curvas de absorbância na região do UV-Visível para a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) antes e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4; (b) espectros na região do IV obtidos para os materiais S1.4 antes e após 24h em contato com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.101	
Figura 5.25. Imagens das soluções após contato com ácido cítrico puro: (a) KMnO_4 e (b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	102

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Exemplos de aplicações da argila montmorilonita relatadas na literatura..	12
Tabela 2.2. Conjunto de experimentos de adsorção de ácidos pela Mt, nomeados de acordo com a concentração inicial de cada ácido.....	15
Tabela 2.3. Teores em mmol/g e em porcentagem de cálcio, alumínio e magnésio lixiviados da argila em cada experimento.....	25
Tabela 2.4. Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em porcentagem, obtidos para a Mt pura e para o material M _{4Ac}	29
Tabela 2.5. Quantidades de cálcio, alumínio e magnésio lixiviadas da argila em cada experimento	35
Tabela 4.1. Valores de H ₂ O e CO ₂ adsorvidos em cada um dos materiais, em mmol por grama, calculados a partir dos resultados de TG-MS.....	64
Tabela 4.2. Áreas superficiais BET e volumes de micro e mesoporos obtidos para B e para os biocarvões modificados termicamente	70
Tabela 5.1. Reações realizadas e proporções molares de glicerina, ácido oleico e ácido cítrico utilizadas.....	80
Tabela 5.2. Teores de carbono, hidrogênio e outros, em porcentagem, obtidos para os materiais sintetizados	86

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas.....	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Justificativa	1
1.2. Revisão bibliográfica	2
1.2.1. <i>Biomassa</i>	2
1.2.2. <i>Conversão de biomassa em energia</i>	2
1.2.3. <i>Produtos da pirólise da biomassa</i>	5
1.2.4. <i>Biodiesel</i>	6
1.3. Objetivos.....	8
1.3.1. <i>Objetivo Geral</i>	8
1.3.2. <i>Objetivos Específicos</i>	8
2. CAPTURA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA ÁCIDA DO BIO- ÓLEO PELA ARGILA MONTMORILONITA	10
2.1. Introdução	10
2.2. Parte experimental	14
2.2.1. <i>Experimentos de adsorção de ácidos orgânicos</i>	15
2.2.2. <i>Obtenção da fração aquosa ácida (FAA)</i>	16
2.2.3. <i>Caracterizações</i>	17
<i>Titulações ácido-base</i>	17
<i>Titulações potenciométricas</i>	17
<i>Carbono orgânico total (COT)</i>	18
<i>Espectrometria de absorção atômica</i>	18
<i>Difração de raios X (DRX)</i>	18
<i>Análise térmica (TG)</i>	19
<i>Análise elementar (CHN)</i>	19
<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV)</i>	19
<i>Área superficial BET</i>	20
<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS)</i>	20

<i>Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)</i>	20
2.3. Resultados e discussão.....	21
2.3.1. <i>Adsorção de ácido acético</i>	21
2.3.2. <i>Adsorções dos ácidos propanoico, cítrico e láctico</i>	31
2.3.3. <i>Possíveis mecanismos de interação dos ácidos carboxílicos com a argila Mt</i> 38	
2.3.4. <i>Aplicação da argila Mt na remoção seletiva de pequenos ácidos da fração aquosa ácida do bio-óleo</i>	40
2.4. Conclusões parciais.....	44
3. USO DA FRAÇÃO AQUOSA ÁCIDA PARA A PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS Fe/C PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS	45
3.1. Introdução.....	45
3.1.1. <i>Rejeitos da mineração</i>	45
3.1.2. <i>Uso da fração aquosa ácida para extração de ferro de rejeitos da mineração</i> 47	
3.1.3. <i>Processos oxidativos avançados (POAs)</i>	47
3.2. Parte experimental.....	49
3.2.1. <i>Aplicação dos compósitos em reações do tipo Fenton</i>	49
3.3. Resultados e discussão.....	50
3.3.1. <i>Reações foto-Fenton</i>	51
3.4. Conclusões parciais.....	55
4. TRATAMENTO TÉRMICO DO BIOCÁRVÃO: EFEITOS NA ÁREA SUPERFICIAL E GRUPOS FUNCIONAIS	56
4.1. Introdução.....	56
4.1.1. <i>Biocarvão</i>	56
4.1.2. <i>Oxidação de sulfetos em meio aquoso</i>	57
4.2. Parte experimental.....	58
4.2.1. <i>Obtenção do biocarvão</i>	58
4.2.2. <i>Pré-tratamento do biocarvão</i>	58
4.2.3. <i>Tratamentos térmicos</i>	58
4.2.4. <i>Caracterizações</i>	59
<i>Análise térmica (TG)</i>	59
<i>Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)</i>	59
<i>Análise elementar (CHN)</i>	59
<i>Difração de raios X (DRX)</i>	59
<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV)</i>	60

<i>Espectroscopia Raman</i>	60
<i>Área superficial BET</i>	60
<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS)</i>	61
<i>Potencial Zeta</i>	61
4.2.5. <i>Estudos de adsorção utilizando moléculas corantes</i>	61
4.2.6. <i>Reações de oxidação de sulfeto em meio aquoso</i>	61
4.3. Resultados e discussão.....	62
4.3.1. <i>Estudos de adsorção usando moléculas corantes</i>	71
4.3.2. <i>Reações de oxidação de sulfetos</i>	72
4.4. Conclusões parciais.....	76
5. USO DE GLICERINA E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES ORIUNDOS DA CADEIA DO BIODIESEL PARA A OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	77
5.1. Introdução	77
5.1.1. <i>Biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais – O problema dos ácidos graxos livres</i> 77	
5.1.2. <i>Glicerina, subproduto do biodiesel</i>	78
5.2. Parte experimental	80
5.2.1. <i>Síntese dos materiais</i>	80
5.2.2. <i>Caracterizações</i>	80
<i>Titulações ácido-base</i>	80
<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV)</i>	81
<i>Análise térmica (TG)</i>	81
<i>Análise elementar (CHN)</i>	81
<i>Titulações potenciométricas</i>	82
<i>Difração de raios X (DRX)</i>	82
5.2.3. <i>Testes de formação e quebra de emulsão</i>	82
5.2.4. <i>Estudos de absorção de água</i>	82
5.2.5. <i>Estudo cinético da adsorção de corantes</i>	83
5.2.6. <i>Estudo da propriedade redutiva dos materiais</i>	83
5.3. Resultados e discussão.....	83
5.3.1. <i>Testes de formação e quebra de emulsão</i>	94
5.3.2. <i>Estudos de absorção de água pelos produtos sólidos</i>	96
5.3.3. <i>Estudo cinético da adsorção de corantes</i>	97
5.3.1. <i>Estudo da propriedade redutiva dos materiais</i>	100

5.4. Conclusões parciais.....	103
6. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS.....	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
8. ANEXOS.....	126
8.1. Síntese dos compósitos Fe/C	126
8.2. Figuras	126
8.3. Tabelas	133
8.4. Produção científica relacionada ao projeto de Doutorado	135
8.5. Produção científica não relacionada ao projeto de Doutorado	137

Capítulo 1

Introdução geral

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Justificativa

A busca por novas fontes de energia renovável alternativas aos combustíveis fósseis tem sido cada vez mais intensa na última década. Os biocombustíveis têm se mostrado a alternativa mais promissora para a produção de energia a partir de biomassa. Neste contexto, as três cadeias mais importantes são o bio-óleo/biocarvão, o biodiesel e bioetanol. No entanto, todos esses processos levam à formação de diferentes coprodutos. Esse trabalho tem foco na valorização dos seguintes coprodutos obtidos nessas cadeias de biocombustíveis:

- fração aquosa ácida obtida na pirólise da biomassa;
- biocarvão obtido na pirólise da biomassa;
- glicerina do biodiesel e ácidos graxos livres de óleos vegetais.

A obtenção de bio-óleo a partir da biomassa é considerada atualmente uma potencial base importante para as biorrefinarias. No entanto, devido ao alto teor de oxigênio e grupos ácidos, este material ainda não é utilizado diretamente na produção de biocombustíveis e outros derivados. No processo de pirólise rápida da biomassa, outros coprodutos além do bio-óleo são obtidos: a fração aquosa ácida e o biocarvão. Alguns usos na agricultura têm sido sugeridos para o biocarvão, mas a fração aquosa ácida é considerada um grande problema na produção de bio-óleo. A busca por processos de valorização dessas frações do bio-óleo é de grande importância para a sustentabilidade dessa cadeia.

No caso do biodiesel, o alto custo associado à sua produção e à geração de coprodutos como a glicerina o tornam pouco competitivo com o diesel de petróleo. Além disso, a acidez dos óleos vegetais também dificulta o processo de produção do biodiesel. Dessa forma, a transformação desses subprodutos em materiais de maior valor agregado deve contribuir muito para a competitividade do biodiesel com combustíveis fósseis.

1.2. Revisão bibliográfica

1.2.1. Biomassa

Do ponto de vista energético, denomina-se biomassa todo o recurso renovável que provém de matéria orgânica, seja de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizado na produção de energia.¹ Segundo a última edição do Atlas de Energia Elétrica do Brasil, elaborado em 2008 pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a biomassa corresponde a 31% da matriz energética do país, sendo a segunda principal fonte de energia, superada apenas pelo petróleo e derivados.²

De acordo com sua origem, a biomassa pode ser florestal (madeira), agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, etc.) ou proveniente de rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo). A produção atual de energia elétrica e de biocombustíveis a partir da biomassa está relacionada principalmente com a biomassa agrícola e à utilização de tecnologias eficientes. A partir da existência de uma agroindústria forte e com grandes plantações de soja, arroz, milho ou cana-de-açúcar, por exemplo, pode-se obter biomassa do processamento dos resíduos dessas culturas.²⁻⁵

A biomassa apresenta vantagens como fonte de energia, podendo-se citar o fato de ser uma matéria-prima renovável, de baixo custo e que permite o aproveitamento de resíduos.⁶ A partir da biomassa pode-se obter, além de biocombustíveis, materiais que podem ter diversas aplicações. Trabalhos na literatura mostram o uso de materiais derivados de biomassa como adsorventes de substâncias tóxicas e corantes em solução aquosa,⁷⁻¹⁰ fertilizantes¹¹⁻¹³ e aditivos de materiais de construção.^{14, 15}

1.2.2. Conversão de biomassa em energia

A biomassa pode ser convertida em energia por meio de diversos processos, que dão origem a diferentes derivados e se encontram em níveis distintos do ponto de vista tecnológico.

Os dois processos bioquímicos mais utilizados são a digestão anaeróbica e a fermentação da biomassa. A digestão anaeróbica consiste na decomposição de matéria orgânica complexa como carboidratos, proteínas e lipídios pela ação de bactérias na ausência de oxigênio.^{2, 16} O processo é realizado em grande escala em biodigestores, onde há umidade e aquecimento controlados.¹ O produto da digestão anaeróbica é um gás,

denominado biogás, que consiste em uma mistura de metano e dióxido de carbono contendo pequenas quantidades de outros gases como o sulfeto de hidrogênio.¹⁷⁻¹⁹ O biogás pode ser usado diretamente em motores a combustão e em turbinas.

A fermentação também é um processo anaeróbico no qual microrganismos, usualmente leveduras, convertem os açúcares de plantas como batata, milho, beterraba e cana-de-açúcar em etanol.^{1, 17} O etanol obtido é então purificado por destilação, podendo ser utilizado como combustível puro ou adicionado à gasolina. Considerando a fermentação da biomassa lignocelulósica (madeira e folhas, por exemplo) como forma de obtenção de energia, trata-se de um processo mais complexo devido à presença de cadeias longas de polissacarídeos com um número bem maior de ligações químicas.²⁰

Dentre os processos termoquímicos, pode-se citar a combustão e a pirólise. A combustão é o método mais simples e pode ser usada na geração direta de calor em aplicações industriais e domésticas, como caldeiras e fogões.^{2, 17, 21}

A pirólise, por sua vez, consiste na decomposição térmica de um combustível sólido na ausência de oxigênio.^{17, 21-23} A pirólise da biomassa dá origem a uma matriz sólida (biocarvão), além de gases, os quais podem ser parcialmente condensados para produzir uma mistura líquida de duas fases, denominadas de bio-óleo (fase orgânica) e fração aquosa ácida.

Dependendo da temperatura e do tempo de pirólise da biomassa, ela pode receber quatro denominações diferentes. A pirólise realizada a baixas temperaturas durante um longo tempo de residência é chamada de carbonização e favorece a produção de carvão. Utilizando-se temperaturas elevadas e um longo tempo de residência tem-se a gaseificação, que aumenta a conversão da biomassa em gás. A pirólise rápida trabalha sob temperaturas moderadas e tempos de residência curtos, o que favorece a produção de líquidos. A pirólise rápida também pode ser utilizada quando o produto de maior interesse é o líquido, aplicando uma temperatura moderada e um tempo de residência muito curto, de alguns poucos segundos.^{21, 24-26}

A Figura 1.1 mostra um esquema dos produtos obtidos na pirólise rápida da biomassa, com seus respectivos rendimentos médios em porcentagem mássica.

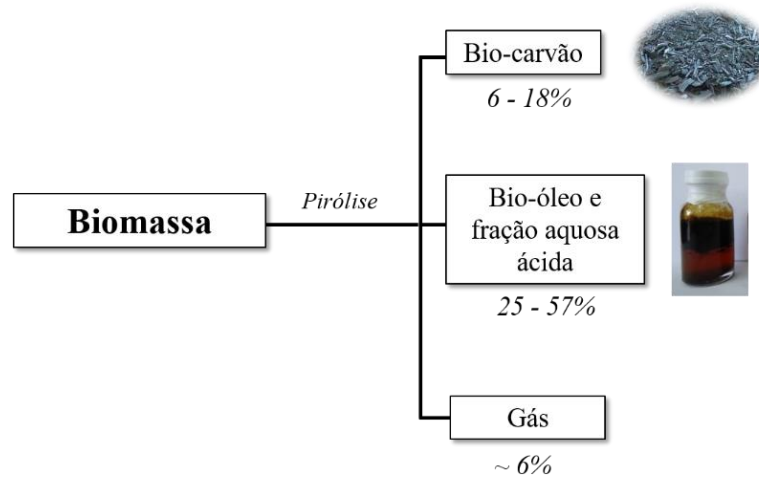


Figura 1.1. Esquema dos produtos obtidos na pirólise rápida da biomassa e seus rendimentos médios. Adaptado de Bridgwater.²¹

A Figura 1.2 mostra, esquematicamente, um reator utilizado na pirólise rápida de biomassa. Em uma planta típica, uma parte da biomassa é queimada para fornecer calor enquanto outra parte é pirolisada. Geralmente o biocarvão é recuperado em um ciclone, enquanto as frações líquidas (bio-óleo e fração aquosa ácida) são recuperadas em um condensador de gases. Os gases não-condensáveis são queimados em uma câmara de combustão.²⁷

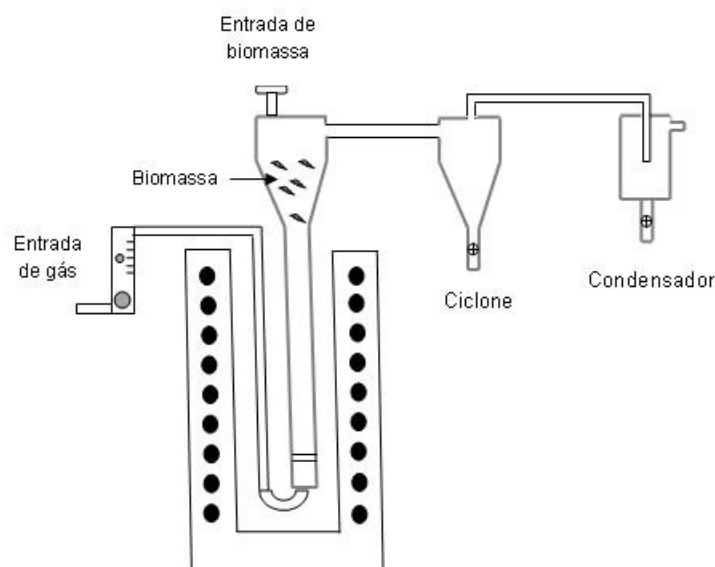


Figura 1.2. Diagrama esquemático de um reator de pirólise rápida de biomassa. Adaptado de Santos e colaboradores.²⁷

1.2.3. Produtos da pirólise da biomassa

O bio-óleo, a fração aquosa ácida (FAA), o biocarvão e os gases não-condensáveis são produtos da pirólise da biomassa.

O bio-óleo é um líquido viscoso de coloração marrom escura e odor característico de fumaça. É uma mistura complexa de compostos oxigenados, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos.²⁸ A sua composição depende do tipo de biomassa pirolisada, das condições de processamento, do equipamento e da eficiência da separação do carvão e da condensação.²⁹

Os compostos oxigenados presentes no bio-óleo incluem ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, fenóis, dentre outros.^{23, 30, 31} Essa mistura de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina.²⁴

A acidez do bio-óleo deve-se principalmente à presença de ácidos carboxílicos em concentrações que podem chegar a quase 20%.^{32, 33} Por ser altamente oxigenado, o bio-óleo também é muito reativo, o que limita sua utilização direta como biocombustível. Diversos trabalhos na literatura investigam materiais e processos que possam reduzir o teor de oxigênio e de espécies ácidas no bio-óleo, chamado de *upgrade*, para que o mesmo possa apresentar características aceitáveis para um combustível como, por exemplo, um elevado poder calorífico. A hidrodessoxigenação é um dos processos de *upgrade* mais relatados na literatura, no qual catalisadores à base de metais como níquel, rutênio e platina são capazes de reduzir o teor de oxigênio do bio-óleo.^{34, 35}

A fração aquosa ácida do bio-óleo (FAA) é um líquido escuro, composto por aproximadamente 84% de água e 16% de compostos orgânicos. Segundo a literatura, esta fase aquosa é rica em ácido acético, além de conter compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular, como aldeídos, cetonas, fenóis e furfural.³⁶⁻⁴⁰ A obtenção da fração aquosa ácida é vista como uma desvantagem no processo pirolítico, desta forma, trabalhos na literatura investigam diferentes condições de pirólise para reduzir a formação desta fração.⁴¹⁻⁴⁴ Outros trabalhos, no entanto, mostram que é possível obter moléculas de interesse como hidrocarbonetos líquidos e álcoois a partir da hidrodessoxigenação da FAA na presença de catalisadores metálicos.^{38, 39}

O biocarvão é o produto sólido obtido na pirólise da biomassa. É composto basicamente por substâncias orgânicas não convertidas durante a pirólise e resíduos

carbonáceos produzidos a partir da decomposição dos componentes da biomassa, além de conter uma fração mineral.^{23, 45}

Diversos trabalhos na literatura relatam aplicações para biocarvões obtidos a partir de diferentes resíduos de culturas agrícolas na adsorção de íons de metais tóxicos em solução aquosa como Pb(II), Cd(II) e Hg(II),^{46, 47} na adsorção de contaminantes farmacêuticos como tetraciclina, etinilestradiol e carbamazepina,⁴⁸⁻⁵⁰ e no melhoramento do solo.^{51, 52} Com relação a esta última aplicação, a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) publicou, no ano de 2015, uma nota técnica relacionando as potencialidades do uso do biocarvão como condicionador de solos no Brasil,⁵³ na qual relata uma grande expectativa quanto ao desenvolvimento de tecnologias de produção de biocarvão no país. Os pesquisadores apontam vantagens no uso do biocarvão em solos, como o aumento da produtividade, aumento da retenção de água no solo e redução de emissões de gases de efeito estufa. Atualmente, o biocarvão obtido a partir de biomassa de resíduos de culturas agrícolas está disponível comercialmente em países como Estados Unidos, Reino Unido e Japão.⁵⁴⁻⁵⁶

1.2.4. Biodiesel

Uma outra forma de obtenção de energia através de biomassa é a esterificação ou transesterificação dos óleos obtidos a partir da prensagem de oleaginosas, com a produção de biodiesel. O Brasil, por apresentar uma grande variedade de oleaginosas, favorece o uso de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biodiesel. Dentre as espécies vegetais que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel pode-se citar a soja, canola, palma, milho, amendoim, tucumã e mamona.⁵⁷⁻⁵⁹

O Brasil ocupa lugar de destaque mundial na produção de biodiesel. Desde 2004, quando foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) pelo Governo Federal, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, sendo obrigatória a sua mistura ao diesel fóssil em percentuais crescentes ao longo dos anos.⁶⁰ A partir de março de 2018 foi estabelecido o percentual de 10% de biodiesel no diesel fóssil.⁶¹

A produção de biodiesel mostra atualmente dois desafios: a presença de altos teores de ácidos graxos livres nos óleos vegetais e a formação de grandes quantidades de glicerina.^{62, 63}

Algumas oleaginosas de alta produtividade e alto potencial para a produção de biodiesel são palma, pinhão manso e macaúba. No entanto, esses óleos vegetais apresentam, com frequência, a presença de ácidos graxos livres que pode chegar a 70% da composição do óleo.⁶⁴ A presença destes ácidos em concentrações que ultrapassem os 2% já inviabiliza a produção de biodiesel pelo processo clássico catalisado por base, devido à desativação do catalisador e à formação de emulsões estáveis que dificultam o processo de purificação.⁶⁵

No caso da glicerina, a cada tonelada de biodiesel são gerados cerca de 100 kg deste subproduto. De acordo com a literatura, esta glicerina contém impurezas como água, álcool, óleo, ácidos graxos livres e resíduos de catalisador.^{66, 67}

Diversos trabalhos estudam a conversão da glicerina em produtos de maior valor agregado como hidrogênio, etanol e CO_x,⁶⁸⁻⁷⁰ metanol,⁷¹ álcool alílico,⁷² supressor de poeira,⁷³ 1,2-propanodiol e ácido propanoico.^{74, 75} Apesar das vastas possibilidades de obtenção de produtos de interesse, nestes casos a glicerina deve passar por uma série de reações complexas e dispendiosas. Com a crescente demanda de biodiesel pelo mercado e o consequente aumento na produção de glicerina, uma possibilidade de uso direto deste subproduto na obtenção de novos produtos torna-se, portanto, de grande interesse.

Neste trabalho serão investigadas novas rotas para a valorização de subprodutos provenientes das cadeias de biocombustíveis que estão descritas nos seguintes capítulos:

- Fração aquosa ácida obtida na pirólise da biomassa: separação e recuperação de ácidos carboxílicos através da intercalação na estrutura da argila montmorilonita (Capítulo 2);
- Fração aquosa ácida para a extração de ferro de rejeitos e obtenção de compósitos Fe/C para aplicações em reações de foto-Fenton (Capítulo 3);
- Biocarvão obtido na pirólise da biomassa: estudo dos grupos oxigenados ácidos superficiais, sua decomposição e efeito nas propriedades de adsorção e catálise (Capítulo 4);
- Glicerina do biodiesel e ácidos graxos livres de óleos vegetais combinados para a obtenção de novos materiais para aplicações em processos formação/quebra de emulsões, absorção de água, adsorção e redução de moléculas corantes (Capítulo 5).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Estudar novas rotas para o reaproveitamento e valorização de subprodutos das cadeias de biocombustíveis: bio-óleo e biodiesel.

1.3.2. Objetivos Específicos

- *Capítulo 2*
 - ✓ Estudo da recuperação de ácidos carboxílicos presentes na fração aquosa ácida pela argila montmorilonita através de estudos com moléculas modelo (ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico) utilizando titulação, carbono orgânico total, DRX, absorção atômica, TG, análise elementar, espectroscopia IV, BET, TG-MS, MEV e EDS;
 - ✓ Estudo da interação da argila montmorilonita com a fração aquosa ácida do bio-óleo para redução de sua acidez, utilizando titulação potenciométrica, DRX, TG e TG-MS.

- *Capítulo 3*
 - ✓ Estudo da aplicação de compósitos Fe/C obtidos a partir da fração aquosa ácida do bio-óleo e de um rejeito da mineração em reações de foto-Fenton heterogêneo.

- *Capítulo 4*
 - ✓ Tratamento térmico do biocarvão e caracterização dos materiais obtidos por TG, TG-MS, espectroscopias IV e Raman, análise elementar, DRX, BET, potencial Zeta, MEV e EDS;
 - ✓ Estudo da aplicação dos biocarvões produzidos em adsorção de corantes e oxidação de sulfetos, utilizando espectroscopia na região do UV-Vis.

- *Capítulo 5*
 - ✓ Uso da glicerina do biodiesel, ácido oleico e ácido cítrico para a síntese de novos materiais caracterizados por titulação, TG, espectroscopia IV, análise elementar e RMN;
 - ✓ Estudo da aplicação dos materiais obtidos na formação e quebra de emulsões, absorção de água, adsorção e redução de moléculas corantes.

Capítulo 2

Captura de ácidos orgânicos da fração
aquosa ácida do bio-óleo pela argila
montmorilonita

2. CAPTURA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA ÁCIDA DO BIO-ÓLEO PELA ARGILA MONTMORILONITA

Neste capítulo foi investigado o uso da argila montmorilonita (Mt) como uma “armadilha” para recuperar ácidos carboxílicos do meio aquoso, com o objetivo de aplicar este método utilizando-se a fração aquosa ácida do bio-óleo. Análises de carbono orgânico e titulação mostraram que a argila é capaz de adsorver valores iguais a 46, 49, 9 e 16 mmol g⁻¹ dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico, respectivamente. Estes valores equivalem a uma adsorção de ácidos entre 1,4 e 3,6 g por grama de argila. DRX, TG-MS e BET indicaram que os ácidos acético e propanoico podem ser facilmente recuperados da montmorilonita, levando a uma delaminação da mesma, com a formação de mesoporos e aumento da área superficial. A remoção dos ácidos cítrico e láctico, pouco voláteis, também foi possível utilizando-se a argila Mt. Embora o mecanismo de adsorção/interação entre os ácidos e a argila ainda não tenha sido totalmente esclarecido, resultados de DRX e IV indicam uma possível intercalação que afeta a camada tetraédrica de Si-O da Mt. Foram realizados experimentos utilizando a fração aquosa ácida do bio-óleo, que indicaram que a Mt pode ser usada na remoção e recuperação de ácidos orgânicos de menor massa molar presentes nesta complexa mistura.

2.1. Introdução

A montmorilonita é um argilomineral pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1. Sua estrutura consiste em duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio (Figura 2.1). Este arranjo também é conhecido como TOT, já que a camada octaédrica se encontra entre duas camadas tetraédricas.⁷⁶ As camadas negativamente carregadas são atraídas por espécies catiônicas, como H⁺, Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, o que as mantém unidas. Estas camadas organizam-se de forma paralela, formando pilhas de espaçamento interlamelar regular.⁷⁶

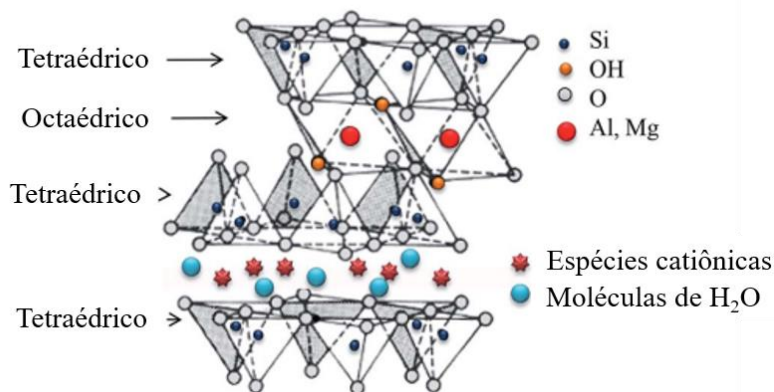


Figura 2.1. Representação estrutural da montmorilonita. Adaptado de Ghadiri e colaboradores.⁷⁷

A montmorilonita apresenta a fórmula geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, na qual “M” representa um cátion monovalente e “x” o grau de substituição isomórfica, e capacidade de troca catiônica de aproximadamente 0,1 mmol g⁻¹.⁷⁸ Esta elevada capacidade de troca catiônica indica que os cátions interlamelares da montmorilonita podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa, sem modificações em sua estrutura cristalina.⁷⁹

A literatura relata inúmeras aplicações da argila montmorilonita em diferentes áreas. Alguns exemplos destas aplicações estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Exemplos de aplicações da argila montmorilonita relatadas na literatura

Aplicação	Referência
Modificação da montmorilonita com sais quaternários de imidazólio para desinfecção de águas para consumo humano.	Kleyi <i>et al.</i> ⁸⁰
Adsorção de hormônio nas cavidades de montmorilonita hidrofobizada.	Burgos <i>et al.</i> ⁸¹
Nanocompósitos produzidos a partir de montmorilonita modificada e ácido lático para a fabricação de parafusos de ancoragem ortodônticos.	Nakanishi <i>et al.</i> ⁸²
Uso da montmorilonita como aditivo para aumentar a densidade de carga de uma solução de polímero levando à produção de nanofibras com menores diâmetros.	Sachin Kumar <i>et al.</i> ⁸³
Combinação de montmorilonita com quitosana para obter um suporte de catalisadores metálicos, evitando a perda do metal ao longo das reações e aumentando o número de ciclos catalíticos.	Zeng <i>et al.</i> ⁸⁴
Síntese de resinas fenólicas na presença de catalisadores à base de montmorilonita.	Huskić e Žagar ⁸⁵
Preparo de nanofibras de montmorilonita e carbono para serem aplicadas como aditivos do polietileno de ultra alto peso molecular, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas.	Silva <i>et al.</i> ⁸⁶
Síntese de nanocompósito de montmorilonita-goethita e aplicação como catalisador em reação do tipo Fenton heterogêneo para a oxidação de fármacos.	Sétifi <i>et al.</i> ⁸⁷
Preparo de nanocompósitos de montmorilonita e nano@lignocelulose para adsorção de Mn(II) de soluções aquosas.	An <i>et al.</i> ⁸⁸

Dado que a carga das camadas formadoras da montmorilonita é negativa, a interação de substâncias catiônicas com a argila é bastante facilitada via interação eletrostática. Esta característica é usada com sucesso, por exemplo, na obtenção de

montmorilonitas pilarizadas por meio da intercalação de clusters de Fe^{3+} e Al^{3+} ,⁸⁹⁻⁹¹ Ti^{4+} ,⁹² e Cr^{3+} ,⁹³ que podem ser usadas em processos catalíticos.

Diferentes espécies orgânicas carregadas positivamente também podem ser intercaladas pela montmorilonita, como cátions quaternários de amônio e fosfônio, *i.e.* cetiltrimetilamônio, tetrabutylamônio, dimetildistearilamônio e tetradeciltrihexilfosfônio,^{81, 94-96} além de espécies catiônicas provenientes de líquidos iônicos como 1-hexadecil-3-metilimidazólio, 1-octil-3-metilimidazólio e 1-butyl-2,3-dimetilimidazólio.^{97, 98} Nestes casos, as intercalações levam ao aumento no espaço interlamelar da argila, o que depende do tamanho e da quantidade de substância intercalada.

A argila montmorilonita também mostra boa interação com corantes catiônicos como rodamina B, amarelo básico 2 e violeta de metila,⁹⁹⁻¹⁰¹ o que torna possível o uso da Mt em aplicações ambientais.

Por outro lado, poucos trabalhos na literatura relatam a interação da argila Mt com moléculas orgânicas neutras. O trabalho de Cosultchi e colaboradores, por exemplo, descreveu o uso de montmorilonita natural para adsorver substâncias orgânicas presentes no petróleo, como parafínicos e aromáticos.¹⁰² Os resultados mostraram que os alcanos são preferencialmente difundidos pelo espaço interlamelar da argila e que a maioria das moléculas complexas presentes no petróleo são impossibilitadas de ocupar o espaço interlamelar da argila devido ao impedimento estérico.

Thiebault e colaboradores avaliaram a adsorção de uma associação de compostos farmacêuticos pela montmorilonita natural.¹⁰³ Observou-se que a adsorção dependia basicamente da natureza da substância, sendo que os compostos catiônicos foram quase que completamente adsorvidos devido à força diretora que força sua adsorção através da troca com os cátions interlamelares da argila. Já no caso dos compostos aniônicos e neutros observou-se que houve preferencialmente a adsorção na superfície da argila, através de interações do tipo íon-dipolo e van der Waals.

No caso da interação entre a argila Mt e ácidos orgânicos, Parker e Frost mostraram que misturas contendo ácido propanoico formaram carboxilatos com cátions metálicos presentes no espaço interlamelar da argila.¹⁰⁴ Nestas condições não foi observada a ativação ou delaminação da Mt, já que a argila manteve sua cristalinidade e morfologia após a adsorção do ácido. A interação entre os ácidos fórmico e acético com a argila montmorilonita foi investigada por Akbar e colaboradores.¹⁰⁵ Utilizando soluções aquosas desses ácidos e Mt modificada com Li, os resultados mostraram um aumento do espaçamento interlamelar da argila, sugerindo que ligações de hidrogênio foram formadas

entre os ácidos e as camadas da argila. Ambos os estudos foram realizados à temperatura ambiente e sob agitação por aproximadamente uma hora.

Quando as reações entre a argila Mt e ácidos orgânicos são realizadas em condições de temperatura elevada (50-100 °C) e longos tempos (24h), os ácidos promovem um ataque à estrutura da argila, com a dissolução parcial das camadas tetraédricas e octaédricas, desprendendo cátions metálicos estruturais.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹

Neste capítulo foi estudado o potencial da argila montmorilonita para capturar ácidos carboxílicos de tamanhos moleculares menores a partir de soluções aquosas através de adsorção/intercalação (Figura 2.2). Isto tornaria possível a remoção e recuperação dos ácidos menores presentes em frações aquosas ácidas (FAA) obtidas como subproduto da pirólise de biomassa como, por exemplo, a fração aquosa ácida da produção de bio-óleo. Os ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico foram testados, e suas interações com a argila foram estudadas usando diferentes técnicas. O estudo com uma amostra real de FAA também foi realizado, demonstrando que a argila Mt pode funcionar como uma armadilha para remover e recuperar pequenos ácidos carboxílicos de frações ácidas obtidas como subproduto da pirólise de materiais lignocelulósicos.

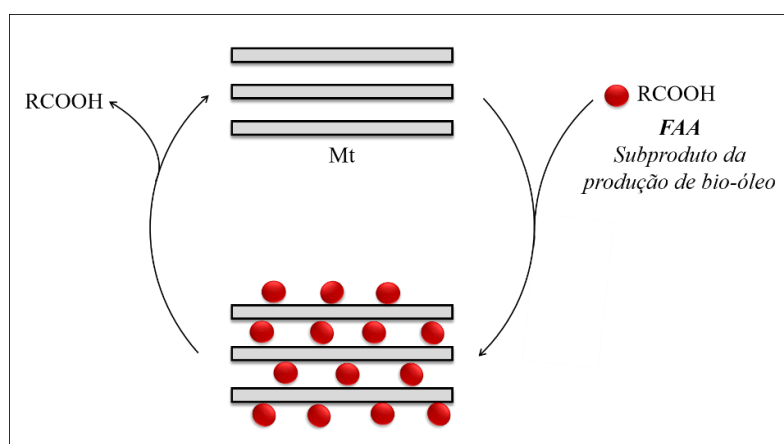


Figura 2.2. Esquema proposto para adsorção/intercalação de ácidos orgânicos na argila montmorilonita e sua posterior recuperação.

2.2. Parte experimental

A argila montmorilonita utilizada neste trabalho é originária da Patagônia (Argentina), com a seguinte composição química: 54,72% SiO₂; 16,45% Al₂O₃; 4,52% Fe₂O₃; 3,12% MgO; 3,26% Na₂O; 0,80% TiO₂; 0,26% CaO; 0,08% K₂O e 0,03% MnO,

com fórmula estrutural $[(\text{Si}_{7,99}\text{Al}_{0,01})_4(\text{Al}_{2,72}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,50}\text{Ti}_{0,09}\text{Mn}_{0,003})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_{0,90}]$. Apresenta ponto de carga zero (PCZ) igual a 7,98 e capacidade de troca catiônica igual a 0,89 mmol g^{-1} , contendo 0,53 mmol g^{-1} de Na^+ e aproximadamente 0,18 mmol g^{-1} de Ca^{2+} .¹¹⁰

2.2.1. Experimentos de adsorção de ácidos orgânicos

Os experimentos de adsorção dos ácidos acético glacial (Quimex, 99,7%), propanoico (Sigma-Aldrich, 99%), cítrico (Dinâmica, P.A.) e láctico (Powers Weightman Rosengarden, 99%) foram realizados com 50 mg de argila montmorilonita pura e 10 mL das soluções dos ácidos em diferentes concentrações. Os experimentos foram nomeados segundo a concentração inicial da solução de ácido utilizada, como apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Conjunto de experimentos de adsorção de ácidos pela Mt, nomeados de acordo com a concentração inicial de cada ácido

[ácido] _i / mol L ⁻¹	Mt + Ácido Acético	Mt + Ácido Propanoico	Mt + Ácido Cítrico*	Mt + Ácido Láctico**
0,25	M _{0,25Ac}	M _{0,25Prop}	M _{0,25Cit}	-
0,50	M _{0,5Ac}	M _{0,5Prop}	M _{0,5Cit}	-
1,00	M _{1Ac}	M _{1Prop}	M _{1Cit}	M _{1Lat}
1,50	M _{1,5Ac}	M _{1,5Prop}	M _{1,5Cit}	-
2,00	M _{2Ac}	M _{2Prop}	M _{2Cit}	M _{2Lat}
3,00	M _{3Ac}	M _{3Prop}	-	M _{3Lat}
4,00	M _{4Ac}	M _{4Prop}	-	M _{4Lat}
5,00	M _{5Ac}	M _{5Prop}	-	-

*Concentração máxima estudada foi igual a 2 mol L⁻¹ devido à solubilidade do ácido cítrico em água; **Apenas algumas concentrações foram estudadas para o ácido láctico de acordo com o que foi observado para os demais ácidos.

A argila foi colocada em contato com as soluções dos ácidos em frascos vedados. Estas misturas ficaram sob agitação por 12 horas em uma mesa agitadora a 180 rpm, à temperatura ambiente. Após agitação, as misturas foram centrifugadas e os sobrenadantes foram separados da argila, que foram secas à temperatura ambiente por cinco dias.

Experimentos de controle foram realizados com as soluções aquosas dos ácidos na ausência de Mt, além de uma mistura da Mt com água destilada.

O mesmo procedimento foi realizado para uma amostra da fração aquosa ácida (FAA) proveniente da produção do bio-óleo (detalhes de sua obtenção estão descritos no item 2.2.2). Neste experimento utilizaram-se 50 mg de Mt e 10 mL de FAA.

2.2.2. Obtenção da fração aquosa ácida (FAA)

A fração aquosa ácida (FAA) utilizada nesta etapa do trabalho foi obtida durante a pirólise rápida de uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar, realizada na planta piloto mostrada na Figura 2.3. Esta planta está localizada na Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, em Ituiutaba, MG, e foi projetada para processar 10 kg h^{-1} de biomassa.



Figura 2.3. Planta piloto de pirólise rápida localizada na UFU, Campus do Pontal, Ituiutaba, MG.

As condições de temperatura e alimentação foram mantidas a 550°C e 10 kg h^{-1} , respectivamente. A planta de pirólise trabalha em leito fluidizado, queimando uma pequena parte do material de partida para fornecer calor enquanto outra parte é pirolisada, usando a energia da queima para produzir biocarvão, bio-óleo, fração aquosa ácida e gás. Esta planta é constituída por um reator de pirólise modular com sistema de alimentação

contínua, ciclone para recuperação de biocarvão, condensador para recuperação do bio-óleo e da fração aquosa ácida, e câmara de combustão para queima dos gases.

Os produtos líquidos da pirólise, bio-óleo e fração aquosa ácida, são obtidos a partir dos vapores condensáveis formados durante o processo. A partir de uma lavagem dos gases por contato direto entre as fases, a fração aquosa ácida é separada do bio-óleo por afinidade química entre as fases. O rendimento de fração aquosa ácida está na faixa de 5-15% dos produtos da pirólise.

2.2.3. Caracterizações

Titulações ácido-base

Para a determinação da concentração de ácido nas soluções antes e após os experimentos de adsorção, titulações ácido-base foram realizadas em triplicata, utilizando-se uma solução padronizada de NaOH 0,312 mol L⁻¹ como titulante e fenolftaleína em solução alcoólica como indicador. As titulações foram realizadas no laboratório de trabalho, 141 do Departamento de Química da UFMG.

As quantidades de ácido adsorvidas em cada experimento foram calculadas a partir da diferença entre as concentrações inicial e final de ácido em solução. Sabendo-se a massa de argila Mt usada em cada experimento, foi possível então determinar a quantidade de ácido adsorvida por grama de argila.

Titulações potenciométricas

No caso do experimento realizado com a fração aquosa ácida (FAA), devido à sua coloração escura, não foi possível a realização de titulação ácido-base em que se utiliza um indicador para visualizar o ponto final. Desta forma, foram realizadas titulações potenciométricas indiretas da FAA antes e após o experimento de adsorção (0,5 mL) adicionada de 35,0 mL de uma solução padronizada de KOH 0,089 mol L⁻¹, utilizando-se uma solução padronizada de HCl 0,089 mol L⁻¹ como titulante. O potencial durante as titulações foi medido em um pHmetro PHS-3C Bench. As titulações foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Para obtenção do ponto de equivalência das titulações foi utilizado o método da segunda derivada das curvas de pH *versus* volume de titulante adicionado. A curva da

segunda derivada indica um valor nulo no ponto em que o coeficiente angular da curva da titulação for máximo, indicando o ponto de equivalência da titulação.¹¹¹

Carbono orgânico total (COT)

Para determinar o teor de carbono orgânico das soluções antes e após os experimentos de adsorção, referente à concentração de moléculas de ácido em solução, utilizou-se um equipamento Shimadzu TOC-V CPH. Na mesma análise são determinados também os teores de carbono inorgânico e carbono total da amostra. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Espectrometria de absorção atômica

As análises de espectrometria de absorção atômica das soluções ácidas antes e após os experimentos de adsorção foram realizadas em um espectrômetro Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi, localizado no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Utilizou-se o método de rotina com curvas de calibração para os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} .

Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X de pó foram adquiridos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ com varredura de 4 a 80° e velocidade de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG.

A partir dos dados obtidos nos padrões de difração de raios X foi possível realizar cálculos para a obtenção do espaçamento interlamelar da Mt antes e após os experimentos, além do cálculo de tamanho de cristalito.

Para o cálculo do valor do espaçamento interlamelar da argila, d_{001} , foi utilizada a Lei de Bragg (Equação 2.1), em que n é igual a 1, λ é o comprimento de onda da radiação $\text{K}\alpha$ da fonte utilizada (0,154 nm para Cu) e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado, o qual foi determinado a partir do valor de 2θ do pico referente ao plano 001 da argila.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação 2.1}$$

Para o cálculo de tamanho de cristalito foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 2.2), em que L é o diâmetro médio das partículas, em nanômetros, K é uma constante que depende do formato das partículas (considerou-se a constante para partículas esféricas, igual a 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação $K\alpha$ da fonte utilizada (0,154 nm para Cu), β é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. O pico mais intenso observado do padrão de difração de raios X foi utilizado como modelo para a realização deste cálculo.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2.2}$$

Análise térmica (TG)

As curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança DTG-60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de ar comprimido ou nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25-800 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,0 mg, colocadas em cadinhos de alumina. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Análise elementar (CHN)

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador CHN Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento IRPrestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com 128 varreduras para cada amostra no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*, ou Reflectância Total Atenuada).

As análises foram realizadas no Departamento de Química do CEFET-MG, em Belo Horizonte.

Área superficial BET

As medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de N₂ pelo método BET, em um equipamento Autosorb 1 Quantachrome. As degaseificações foram realizadas a temperatura de 200 °C por 8 horas antes das análises. Foram realizados 25 ciclos de adsorção e 15 ciclos de dessorção. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

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

As imagens de MEV foram obtidas no equipamento FIB - Quanta FEG 3D FEI. Análises por EDS foram realizadas no mesmo equipamento, submetendo as amostras a uma tensão igual a 10 keV. Para a aquisição das imagens, as amostras foram colocadas sob fita de carbono com revestimento duplo e metalizadas com ouro. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

As análises TG-MS foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. O espectrômetro de massas possui fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolar. Para cada análise foram usados entre 10 e 20 mg de amostra, em atmosfera dinâmica de argônio, com fluxo de 20 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25-900 °C e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Adsorção de ácido acético

A interação dos ácidos orgânicos com a argila montmorilonita foi investigada inicialmente com soluções aquosas de ácido acético em uma faixa de concentração entre 0,25 e 5,0 mol L⁻¹. A Figura 2.4 esquematiza os procedimentos realizados nos experimentos de adsorção de ácido acético. Os mesmos procedimentos foram realizados para os demais ácidos estudados neste capítulo.

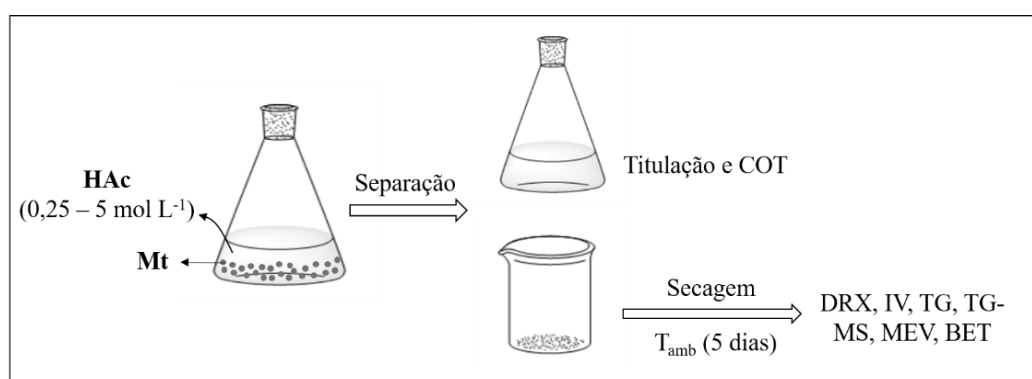


Figura 2.4. Esquema dos procedimentos realizados para a adsorção de ácido acético com argila Mt, separação e caracterização dos produtos obtidos.

A Figura 2.5 mostra a quantidade de ácido adsorvida, em mmol por grama de Mt, nos experimentos de adsorção de ácido acético. Os resultados mostrados no gráfico de cor preta foram obtidos com base nas titulações ácido-base das soluções após os experimentos de adsorção. Já os resultados exibidos no gráfico em vermelho foram obtidos nas análises de COT (Carbono Orgânico Total) realizadas para as mesmas soluções.

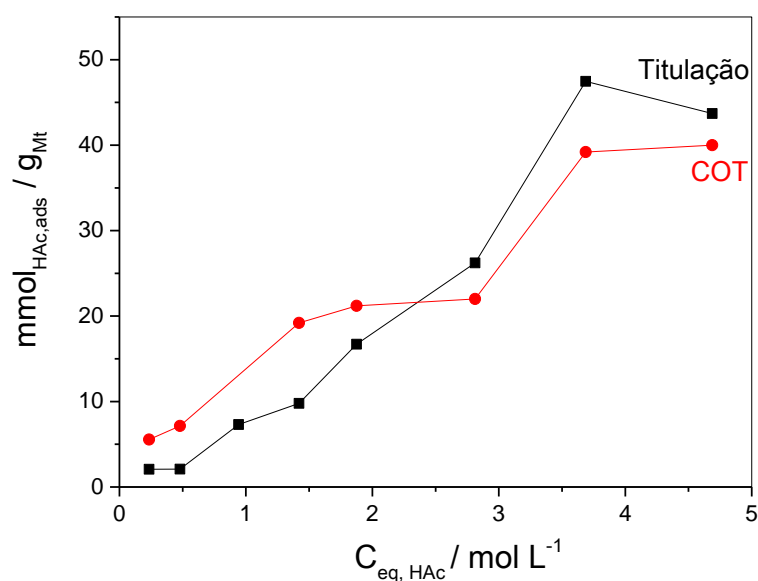


Figura 2.5. Perfis de adsorção do ácido acético, em mmol por grama de Mt, para diferentes concentrações de equilíbrio de HAc.

Os resultados mostram que a Mt consegue remover uma quantidade considerável de ácido acético do meio, sendo que o experimento realizado com a solução de concentração inicial igual a 4 mol L^{-1} apresentou a maior adsorção de ácido acético (47 mmol g^{-1}). As análises de COT mostraram uma diminuição no teor de carbono das soluções quando comparadas com as soluções originais, o que mostra que não houve somente a abstração do próton do ácido pela argila, mas que a molécula do ácido acético como um todo foi adsorvida pela Mt.

Vale ressaltar que a maior remoção de ácido acético encontrada nos experimentos, 47 mmol g^{-1} , equivale a $2,8 \text{ g}$ de ácido removido por grama de Mt, o que mostra o potencial interessante da argila para remover ácido acético de soluções aquosas. Esse valor equivale à remoção de 6% do ácido acético presente em solução. Levando em consideração a concentração de ácidos presentes na fração aquosa ácida do bio-óleo, que está em torno de 3 mol L^{-1} ,¹¹² espera-se que este processo de remoção de pequenos ácidos orgânicos também possa ser aplicado para esta fração, com a posterior recuperação dos ácidos removidos.

O experimento de controle realizado apenas com ácido acético na ausência da argila mostrou uma diminuição muito pequena, igual a 1% em número de mol com

relação à solução de ácido inicial. Esta diminuição pode indicar uma pequena perda de ácido por evaporação ou erros aleatórios durante o experimento.

Outro indício da adsorção de ácido acético pela Mt foi mostrado nos padrões de difração de raios X obtidos para as argilas antes e após os experimentos. A Figura 2.6 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para cada material e o valor do espaçamento entre as lâminas (d_{001}) calculado pela Lei de Bragg (Equação 2.1), conforme descrito na Parte Experimental. A linha tracejada indica o valor de 2θ , em graus, correspondente à reflexão 001 para a Mt pura.

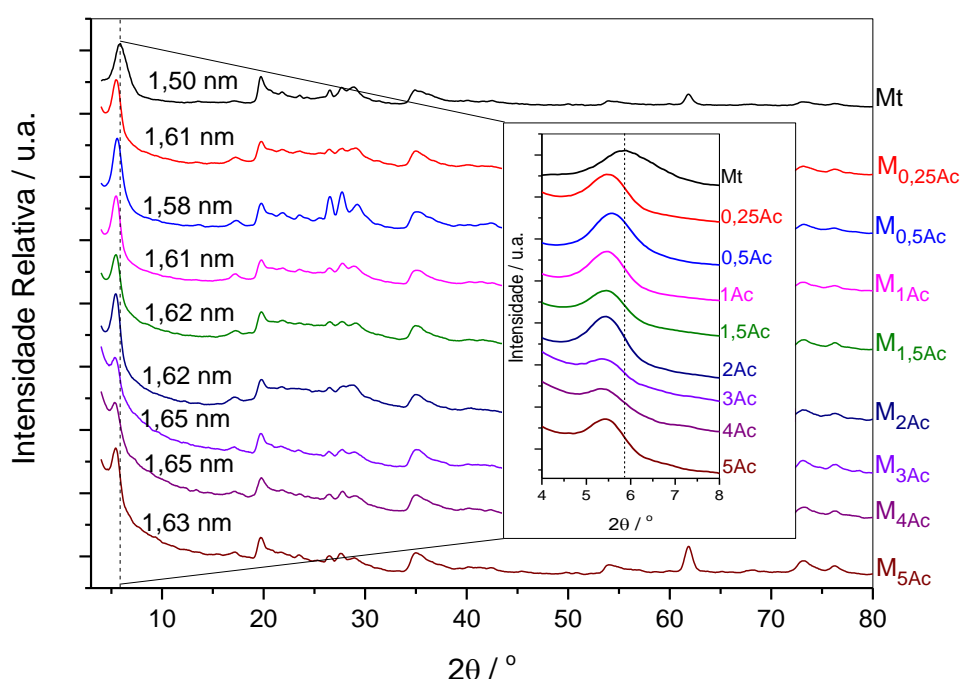


Figura 2.6. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético e valores de d_{001} calculados para cada material. Detalhe: ampliação dos picos utilizados nos cálculos de d_{001} .

Os padrões de difração de raios X mostram que quando o ácido acético é adsorvido pela Mt o pico correspondente à reflexão 001 desloca-se para valores de 2θ menores, o que indica a expansão interlamelar da estrutura em até 0,15 nm. É interessante observar que o valor de d_{001} apresenta, em geral, um ligeiro aumento com o aumento da concentração da solução inicial, o que corrobora os resultados obtidos nas titulações.

A literatura reporta a expansão do espaçamento entre as lâminas (d_{001}) na intercalação de diversas moléculas na argila Mt. A interação da molécula relativamente

grande do surfactante não-iônico C₁₀E₃ com a montmorilonita, por exemplo, levou a um aumento de 0,28 nm no d₀₀₁ da argila após a intercalação.¹¹³ Já no caso da adsorção de n-heptano pela montmorilonita, o espaço interlamelar da argila que antes era igual a 1,24 nm chegou a 1,31 nm, ou seja, 0,07 nm, valor próximo ao encontrado para o ácido acético.¹⁰² No caso da molécula de ácido acético, cujo diâmetro cinético é igual a 0,44 nm (menor do que as moléculas anteriormente citadas),¹¹⁴ espera-se que ocorra também um ligeiro aumento em d₀₀₁ devido à adsorção interlamelar do ácido. Este aumento foi observado nos padrões apresentados na Figura 2.6.

Para fins de comparação, um experimento foi realizado com Mt e água destilada. A argila resultante deste experimento também foi submetida à análise por difração de raios X. Observa-se, de acordo com o padrão de difração obtido (Figura A.1, em anexo), que o valor de d₀₀₁ aumentou de 1,50 nm na argila pura para 1,54 nm após o contato com água. Este aumento é menor do que aquele observado após os experimentos de adsorção de ácido acético pela Mt, o que confirma a hipótese da adsorção por intercalação do ácido pela argila. Os padrões de difração também mostraram uma diminuição na intensidade relativa da reflexão 001, o que provavelmente indica uma leve delaminação das camadas da Mt.¹¹⁵

Para avaliar a ocorrência de lixiviação de metais da argila pelo ácido, análises de espectrometria de absorção atômica foram realizadas monitorando-se os elementos cálcio, alumínio e magnésio presentes em solução. Considerando a proporção de cada metal na argila (0,26% CaO; 16,45% Al₂O₃; 3,12% MgO) e a massa de Mt utilizada em cada experimento, foi possível calcular a quantidade lixiviada de cada um dos elementos analisados. A Tabela 2.3 apresenta as quantidades de cálcio, alumínio e magnésio lixiviadas durante os experimentos em mmol por grama de argila e em porcentagem mássica de cada elemento.

Tabela 2.3. Teores em mmol/g e em porcentagem de cálcio, alumínio e magnésio lixiviados da argila em cada experimento

Material	Ca lixiviado	Al lixiviado	Mg lixiviado
	mmol / gargila (% lixiviada)	mmol / gargila (% lixiviada)	mmol / gargila (% lixiviada)
M_{0,25Ac}	0,10 (52)	0,06 (3)	0,02 (2)
M_{0,5Ac}	0,11 (58)	0,03 (1)	0,01 (1)
M_{1Ac}	0,10 (52)	0,03 (1)	0,01 (1)
M_{1,5Ac}	0,12 (63)	0,03 (1)	0,01 (1)
M_{2Ac}	0,12 (63)	0,03 (1)	0,01 (1)
M_{3Ac}	0,18 (95)	0,06 (3)	0,02 (2)
M_{4Ac}	0,17 (89)	0,06 (3)	0,01 (1)
M_{5Ac}	0,19 (100)	0,06 (3)	0,02 (2)

Os cálculos mostram que a lixiviação de alumínio e magnésio ocorreu em muito pouca extensão. Isso deve estar relacionado ao fato desses cátions estarem presentes na estrutura das lâminas da argila (Figura 2.7).

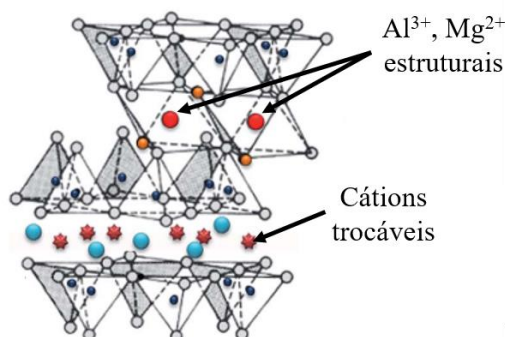
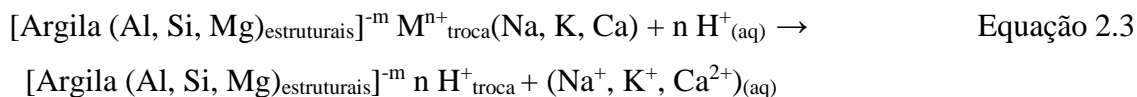


Figura 2.7. Representação esquemática dos cátions estruturais da Mt, como Al^{3+} e Mg^{2+} , e os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar. Adaptado de Ghadiri e colaboradores.⁷⁷

Já no caso do cálcio, elevadas porcentagens de lixiviação foram observadas, chegando a 100% do metal presente na argila. A liberação de íons Ca^{2+} está provavelmente relacionada com o processo de troca catiônica que normalmente ocorre nas argilas, onde o próton H^+ se intercala levando à saída do Ca^{2+} para o meio aquoso.¹¹⁶ Além do Ca^{2+} , a argila natural pode conter outros cátions, tais como Na^+ , K^+ e o próprio

H^+ . A Equação 2.3 resume o processo que provavelmente está ocorrendo durante o contato da argila Mt com o ácido acético, considerando-se a troca catiônica com a intercalação de H^+ .



A análise por espectroscopia na região do IV é uma técnica bastante utilizada no estudo das propriedades químicas e estruturais de argilas. Os espectros obtidos na região do IV para a Mt pura e após os experimentos de adsorção de ácido acético estão apresentados na Figura 2.8. Para a Mt pura, a banda situada em 3625 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de grupos OH estruturais, ligados aos cátions Al^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Já as bandas em 1653 e 1626 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento de grupos OH de hidratação da argila. Em aproximadamente 1040 cm^{-1} nota-se a presença da banda relacionada ao estiramento de ligações Si-O. As bandas localizadas em aproximadamente 914 e 520 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de deformação das ligações O-H e Al-O-Si, respectivamente.^{104, 115, 117-119}

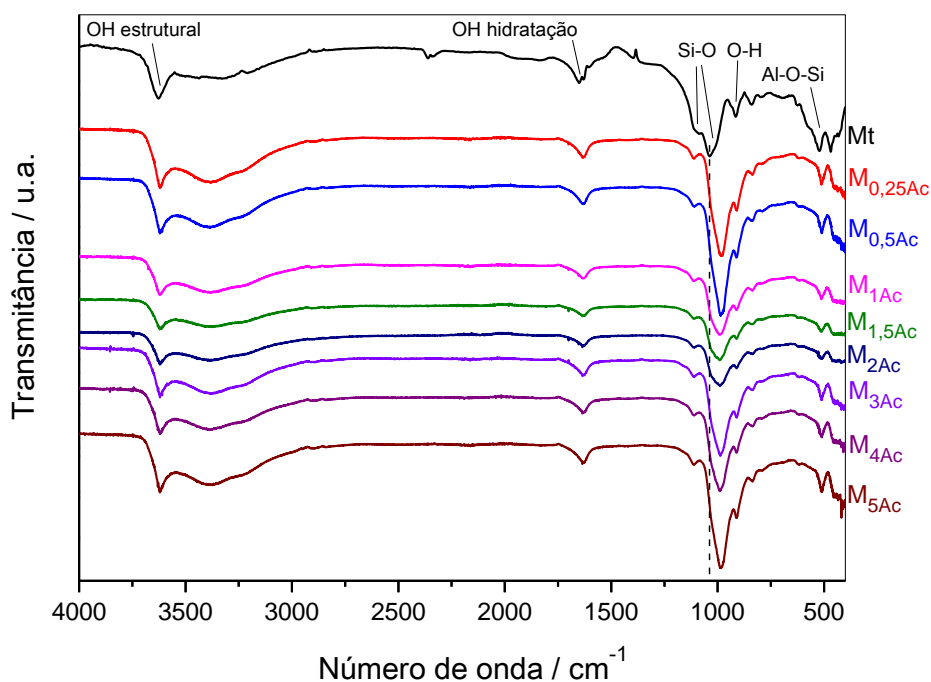


Figura 2.8. Espectros na região do IV obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético.

No caso dos materiais obtidos após os experimentos com ácido acético pode-se observar uma banda mais larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} , que está relacionada com a absorção de água pela sílica livre presente na argila.¹²⁰ As bandas referentes ao estiramento Al-O-Si aparentemente não foram afetadas, o que sugere que o ácido acético não é capaz de atacar significativamente os sítios octaédricos (mais internos) da Mt.¹²¹ Além disso, observa-se um deslocamento da banda de estiramento Si-O para números de onda menores após o contato da Mt com o ácido, o que indica que houve modificações nas camadas tetraédricas da argila. Este deslocamento indica a protonação dos grupos SiO da argila, sem que ocorra uma destruição total das folhas tetraédricas com formação de sílica amorfa.¹²⁰ A Figura 2.9 mostra, esquematicamente, este processo.

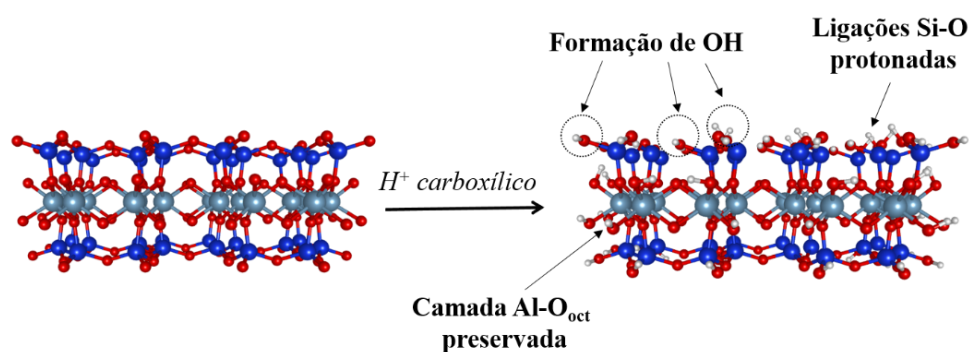


Figura 2.9. Representação esquemática da protonação das ligações Si-O na Mt a partir da interação com o ácido acético.

Por outro lado, a ausência de bandas fortes características da presença de ácido acético nos materiais (banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} , referente à $C=O$ de ácido carboxílico), indica que a quantidade de moléculas do ácido presente na argila é baixa. De fato, como será observado por várias análises a seguir, a maior parte do ácido acético é perdida à temperatura ambiente durante a secagem dos materiais.

Os materiais foram submetidos à análise TG e as curvas obtidas estão mostradas da Figura 2.10. Observa-se que a argila Mt pura apresentou uma perda de massa de aproximadamente 12% até perto de $150\text{ }^\circ\text{C}$, relacionada com a presença de águas de hidratação. Já as argilas obtidas após os experimentos em diferentes concentrações de ácido acético mostraram perdas de massa similares, chegando no máximo a 15% de perda de massa nesta mesma faixa de temperatura ($150\text{ }^\circ\text{C}$).

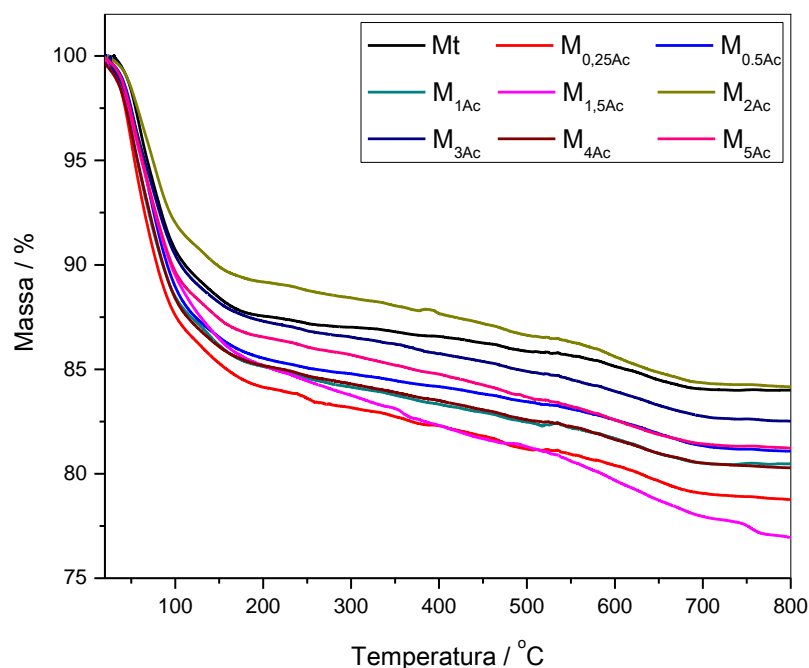


Figura 2.10. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a argila Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido acético.

Analisando-se as curvas, não é possível fazer uma relação direta entre a quantidade de ácido que estaria adsorvida na argila e as perdas de massa observadas. Uma análise termogravimétrica foi realizada com o ácido acético puro, nas mesmas condições das análises anteriores (Figura A.2, em anexo). De acordo com a curva obtida, a perda de massa relacionada ao ácido acético estaria em torno de 55 °C, o que não foi observado claramente para os materiais.

Além disso, as perdas de massa não condizem com os resultados obtidos nas titulações e COT. O material M_{4Ac} , por exemplo, que removeu 2,8 g de ácido por grama de Mt (resultados de titulação e COT), deveria apresentar uma perda de massa de aproximadamente 70% relativa à perda de ácido acético. No entanto, a perda de massa observada foi de aproximadamente 4% quando comparada à Mt pura, o que indica que a etapa de secagem dos materiais a temperatura ambiente levou à perda por volatilização da maior parte do ácido acético adsorvida na argila.

Os resultados obtidos por análise elementar para a Mt e o material M_{4Ac} (Tabela 2.4) mostram que o teor de carbono aumentou após a interação da argila com o ácido, no entanto este aumento também não concorda com os resultados obtidos por titulação e

COT, já que o teor de carbono esperado para o material M_{4Ac} seria igual a 29%. Os resultados obtidos por análise elementar são mais um indício de que o ácido removido da solução foi perdido durante o processo de secagem da argila.

Tabela 2.4. Teores de carbono e hidrogênio, em porcentagem, obtidos para a Mt pura e para o material M_{4Ac}

Material	C / %	H / %
Mt	0,25	1,17
M_{4Ac}	2,93	1,29

As áreas superficiais específicas da Mt pura e do material M_{4Ac} , determinadas pelo método BET, mostraram um aumento de $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a argila após interação com o ácido acético. As isotermas de adsorção, apresentadas na Figura 2.11(a), são do Tipo IV, típicas de materiais mesoporosos com tamanho de poros entre 3 e 7 nm.¹²² A distribuição de diâmetro de poros está apresentada na Figura 2.11(b). Estes resultados sugerem que houve o processo de delaminação da Mt, o que corrobora a diminuição da intensidade da reflexão 001 observada nos padrões de difração de raios X. Essa delaminação aparentemente resultaria em um aglomerado de camadas da argila que levaria à formação de mesoporos no espaço entre as diferentes lâminas.

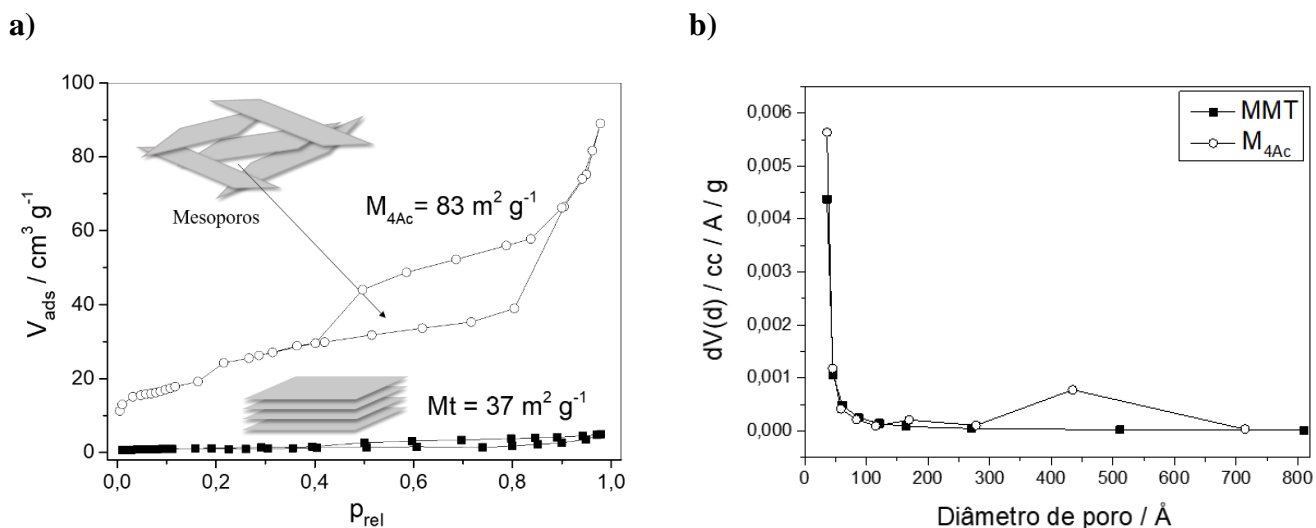


Figura 2.11. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para Mt e M_{4Ac} , áreas superficiais calculadas pelo método BET e esquema das camadas de argila antes e após interação com ácido acético; (b) Distribuição de diâmetros de poros para Mt e M_{4Ac} , obtidas pelo método BET.

O aumento da área superficial da argila Mt após tratamento ácido já foi relatado na literatura. Este aumento acontece durante a chamada “ativação ácida”, que consiste na reação da argila com soluções de ácidos minerais, como H_2SO_4 , HNO_3 e HCl , substituindo os cátions interlamelares por prótons e aumentando a área superficial, porosidade e acidez da Mt.^{120, 123} A ativação da argila Mt com ácidos inorgânicos fortes dá origem a materiais com elevadas áreas superficiais, chegando a valores próximos a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que depende diretamente da concentração de ácido utilizada.^{115, 117-119, 124} Durante a ativação ácida, os prótons atacam os grupos OH estruturais da argila, lixiviando os cátions metálicos das camadas tetraédricas e octaédricas, levando à delaminação e perda total da estrutura original da argila.^{123, 124}

No caso do ácido acético, não foi observada a perda total da estrutura original da Mt. Pode-se propor que o ácido acético é adsorvido pela argila e leva à delaminação parcial da mesma, sendo perdido durante a etapa de secagem à temperatura ambiente e aumentando a área superficial da Mt.

As imagens MEV obtidas para a Mt antes e após a interação com ácido acético ($\text{M}_{4\text{Ac}}$) estão apresentadas na Figura 2.12. Estas imagens aparentemente indicam uma esfoliação/delaminação da argila após contato com o ácido, passando a apresentar bordas mais expostas na superfície das camadas.

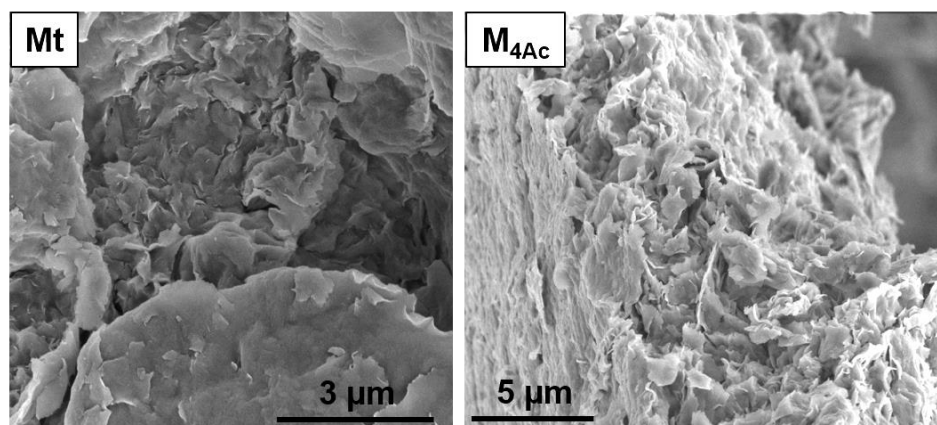


Figura 2.12. Imagens de MEV obtidas por elétrons secundários para Mt e $\text{M}_{4\text{Ac}}$.

Espectros de EDS também foram coletados durante as análises de MEV (Figura 2.13). Observa-se que, após o contato com as soluções de ácido acético, os espectros mostram uma diminuição significativa dos sinais de Na e Ca, que também indicam processos de troca iônica de Na^+ e Ca^{2+} por prótons durante a adsorção do ácido. Os sinais

relativos à presença de Au nas amostras está relacionado à metalização que foi feita nas amostras para a aquisição das imagens.

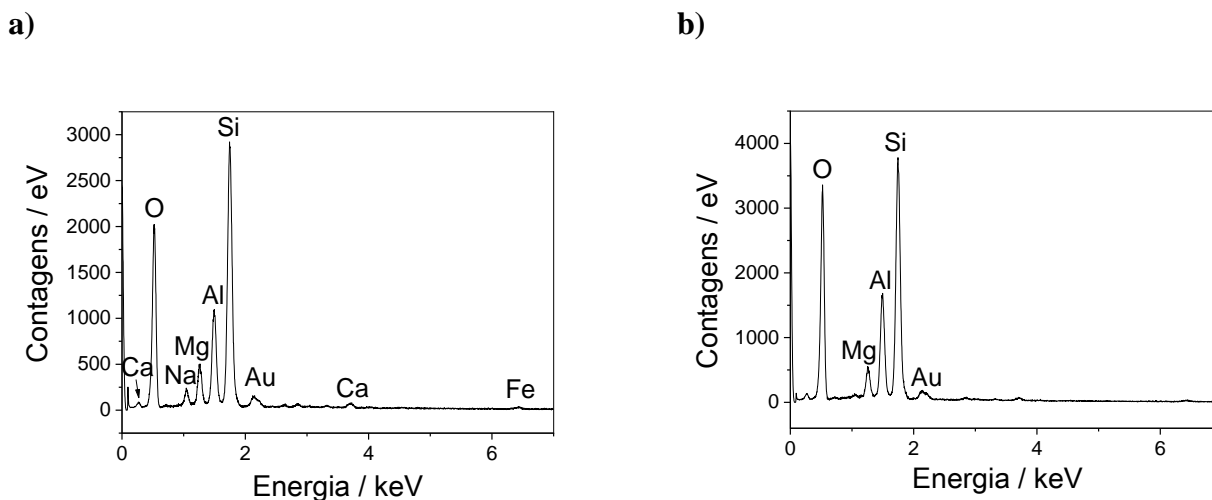


Figura 2.13. Espectros de EDS para (a) Mt pura e (b) para o material M_{4Ac}.

2.3.2. Adsorções dos ácidos propanoico, cítrico e láctico

Os experimentos de adsorção dos ácidos propanoico, cítrico e láctico (Figura 2.14) pela Mt foram realizados seguindo os mesmos procedimentos adotados para o ácido acético. Estes resultados estão agrupados neste tópico, bem como a comparação dos resultados encontrados para todos os quatro ácidos carboxílicos estudados.

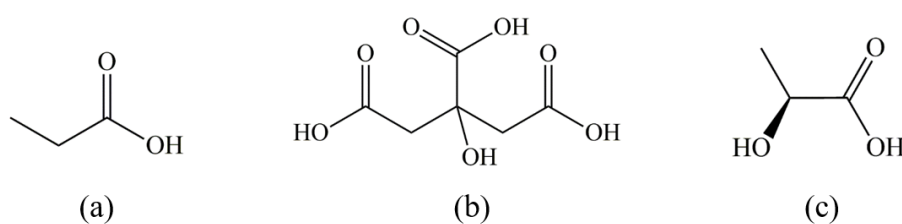


Figura 2.14. Representação estrutural dos ácidos (a) propanoico, (b) cítrico e (c) láctico.

A Figura 2.15 mostra a quantidade de ácido adsorvida pela Mt para os quatro ácidos carboxílicos. Esta quantidade foi calculada com base nos resultados das titulações realizadas para os sobrenadantes após cada experimento.

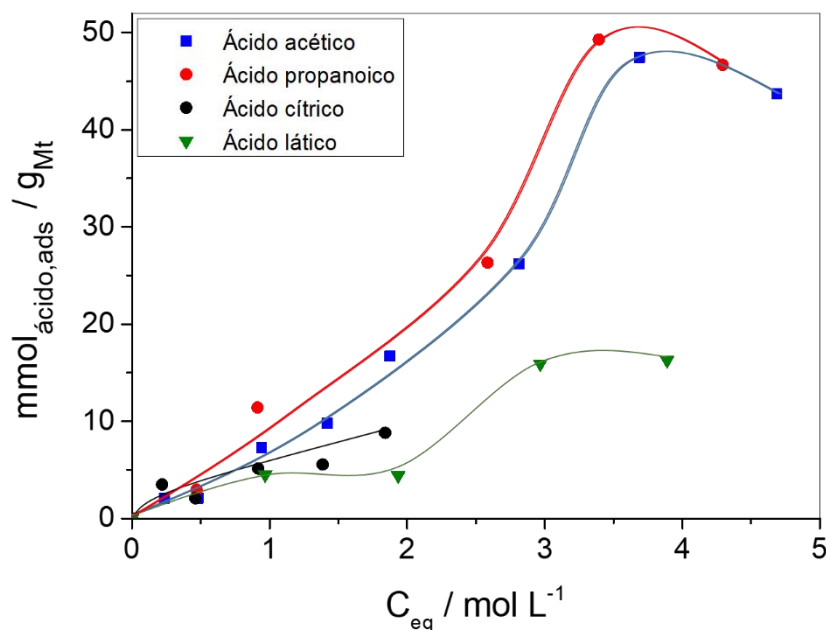


Figura 2.15. Curvas dos perfis de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico, em mmol por grama de Mt, para diferentes concentrações de equilíbrio.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a capacidade de remoção dos quatro ácidos pela Mt em solução aquosa aumentou com o aumento das concentrações. No caso do ácido propanoico, os resultados indicaram uma adsorção máxima de 49 mmol g^{-1} de argila, valor bem próximo do encontrado para o ácido acético (46 mmol g^{-1}), enquanto as adsorções máximas de ácido cítrico e láctico foram iguais a 9 e 16 mmol g^{-1} , respectivamente. Estes valores indicam uma adsorção em massa de 3,6; 1,7 e $1,4 \text{ g}_{\text{ácido}} \text{ g}_{\text{argila}}^{-1}$, respectivamente, o equivalente a 7% do ácido propanoico e 3% dos ácidos cítrico e láctico presentes em solução.

As maiores quantidades de ácido adsorvido pela Mt foram encontradas nos experimentos $M_{4\text{Prop}}$, $M_{2\text{Cit}}$ e $M_{4\text{Lat}}$, como observado na Figura 2.15. Para uma melhor discussão, serão mostrados os resultados obtidos nestes experimentos, comparando-se com o melhor resultado obtido para o ácido acético ($M_{4\text{Ac}}$).

É importante salientar que valores de adsorção de ácidos orgânicos como os encontrados nestes experimentos não foram descritos na literatura. Não foram encontrados estudos anteriores que tenham trabalhado com concentrações acima de 2 mol L^{-1} ,^{125, 126} desta forma, não se pode fazer uma comparação direta dos valores encontrados neste estudo com valores da literatura.

As curvas TG obtidas para os materiais M_{4Prop} , M_{2Cit} e M_{4Lat} estão apresentadas na Figura 2.16, bem como as curvas referentes à Mt pura e ao material M_{4Ac} .

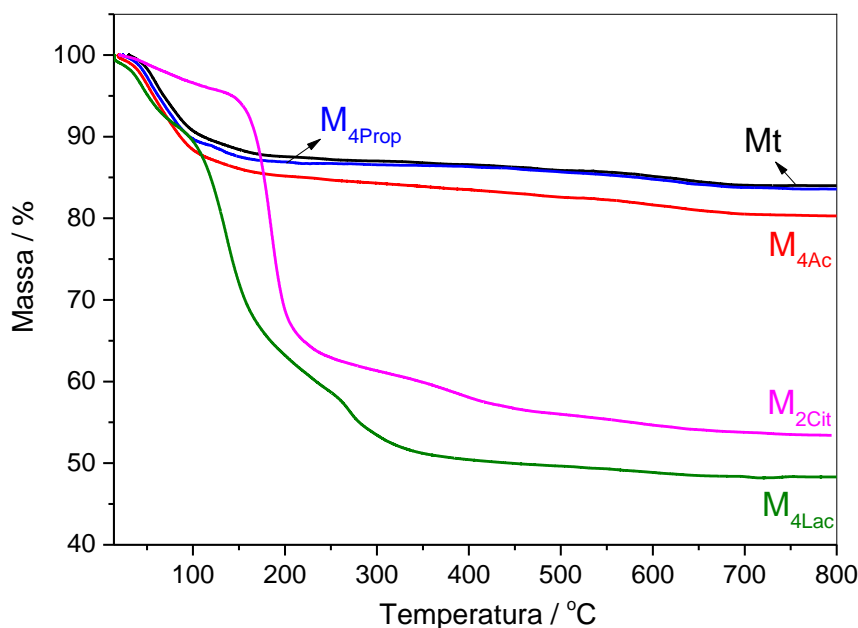


Figura 2.16. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a argila Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético (M_{4Ac}), propanoico (M_{4Prop}), cítrico (M_{2Cit}) e láctico (M_{4Lat}).

Observando-se as curvas, no caso do material obtido após adsorção do ácido propanoico, pode-se afirmar que, assim como ocorreu com o ácido acético, a etapa de secagem dos materiais a temperatura ambiente levou à perda por volatilização da maior parte do ácido adsorvido na argila.

Já para os materiais obtidos após adsorção dos ácidos cítrico e láctico, foram observadas perdas de massa que possivelmente são referentes à decomposição dos respectivos ácidos. Por serem menos voláteis, foi possível fazer a determinação da quantidade aproximada dos ácidos cítrico e láctico adsorvidos pela argila também por análise térmica. Estes cálculos foram feitos descontando-se a perda de massa referente à argila pura.

De acordo com as perdas de massa relacionadas ao ácido cítrico na análise TG, foi possível determinar que houve a adsorção de 5 mmol do ácido por grama de argila no experimento M_{2Cit} . No caso do ácido láctico, de acordo com as perdas de massa relacionadas ao mesmo, foram adsorvidos 12 mmol ácido g_{argila}^{-1} . Estes valores, ainda que

ligeiramente diferentes dos valores obtidos nas titulações, confirmam a adsorção dos ácidos cítrico e láctico pela argila.

A análise por difração de raios X das argilas após os experimentos de adsorção (Figura 2.17; Figuras A.3-A.5, em anexo) mostrou o deslocamento do pico correspondente à reflexão 001 para valores de 2θ menores em todos os casos, indicando a expansão interlamelar da estrutura da Mt. No caso do ácido propanoico, assim como observado para o ácido acético, a expansão foi relativamente pequena, partindo de 1,50 nm na argila pura para 1,62 nm. Também foi observada a diminuição da intensidade relativa da reflexão 001, provavelmente relacionada à delaminação das camadas da Mt.¹¹⁵ Para as argilas obtidas após contato com os ácidos cítrico e láctico, os valores de d_{001} foram iguais a 1,77 e 1,88 nm, respectivamente, indicando que uma parte desses ácidos que foi adsorvida pela Mt possivelmente estaria ocupando o espaço interlamelar da argila.

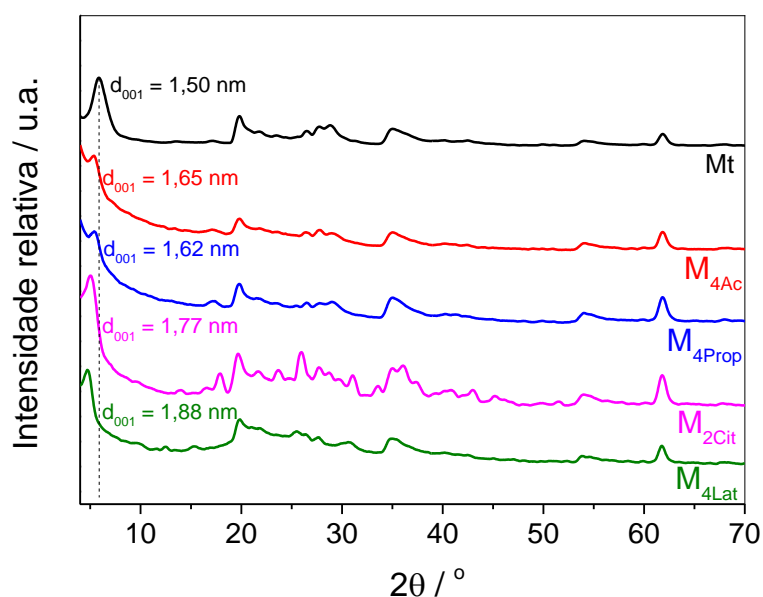


Figura 2.17. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e láctico, e valores de d_{001} calculados para cada material.

Um olhar mais atento ao padrão de difração obtido para o material M_{2Cit} permite observar a presença de novos picos na região de 2θ entre 10 e 50°. A Figura 2.18 compara o padrão de DRX do material M_{2Cit} com o padrão simulado para o ácido cítrico anidro no programa Mercury®. Observa-se que os novos picos que surgiram no padrão do M_{2Cit} coincidem com os picos do padrão simulado para o ácido cítrico. Pode-se afirmar,

portanto, que após os experimentos de adsorção do ácido cítrico pela Mt há a formação de microcristais do ácido durante o processo de secagem da argila. O cálculo do tamanho médio de cristalito do ácido cítrico presente no material, obtido através da equação de Scherrer (Equação 2.2), foi igual a 16 nm.

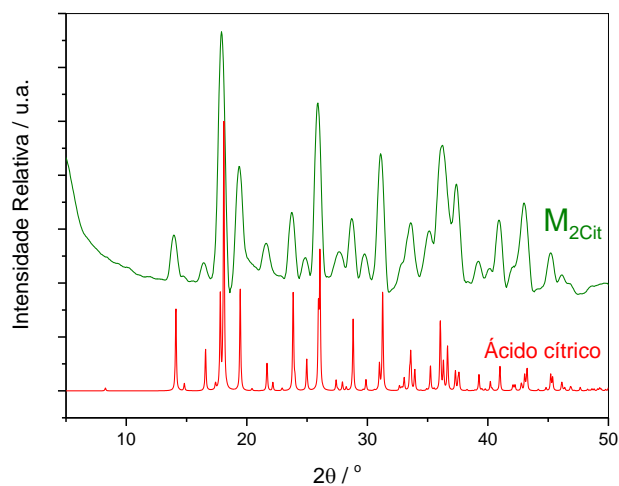


Figura 2.18. Comparação do padrão de difração de raios X da estrutura cristalina do ácido cítrico anidro com o padrão obtido para o material M_{2Cit} . O padrão de DRX do ácido cítrico foi simulado no programa Mercury®.

As quantidades lixiviadas de Ca, Al e Mg para as soluções ácidas, estão apresentadas na Tabela 2.5 (para os dados de todos os experimentos, ver Tabela A.1 em anexo). Os valores apresentados foram obtidos a partir dos resultados das análises de absorção atômica feitas para as soluções.

Tabela 2.5. Quantidades de cálcio, alumínio e magnésio lixiviadas da argila em cada experimento

Experimento	Ca / % ^a	Al / %	Mg / %
	(mmol/gargila) ^b	(mmol/gargila)	(mmol/gargila)
M_{4Ac}	89 (0,17)	3 (0,06)	1 (0,01)
M_{4Prop}	64 (0,06)	3 (0,06)	2 (0,02)
M_{2Cit}	89 (0,16)	3 (0,06)	12 (0,11)
M_{4Lac}	40 (0,04)	1 (0,01)	2 (0,02)

^aquantidade de metal(%) lixiviada da Mt

^bmmol de cada metal lixiviado por grama de Mt

Pode-se observar, para todos os experimentos, que a maior parte dos íons Ca^{2+} da argila Mt (entre 64 e 89%) foi lixiviada durante o contato com a solução ácida, assim como foi observado para os experimentos com ácido acético. É importante salientar que a quantidade de Ca^{2+} lixiviada variou entre 0,05 e 0,15 $\text{mmol g}_{\text{argila}}^{-1}$, enquanto a adsorção de ácido foi mais do que 1000 vezes maior (10-43 $\text{mmol}_{\text{ácido}} \text{g}_{\text{argila}}^{-1}$). Deve-se considerar também que a troca catiônica de Na^+ presente na argila (0,53 mmol g^{-1}) não explica totalmente a quantidade de ácido adsorvida simplesmente considerando-se uma troca iônica.

A literatura relata que quando ácidos inorgânicos fortes são usados na ativação da argila Mt, os prótons penetram nas camadas da argila atacando os grupos estruturais, com o consequente desprendimento dos íons das camadas tetraédrica e octaédricas.^{117, 124} Esta ativação resulta em uma argila parcialmente destruída, além de observar-se a lixiviação dos cátions estruturais, como Mg e Al. A análise de Al^{3+} e Mg^{2+} indicou que apenas 2-3% desses íons foi lixiviada pelos ácidos orgânicos estudados (Tabela 2.5), sugerindo que as camadas estruturais (mais internas) da argila não foram significativamente afetadas.

Os espectros obtidos na região do IV para a Mt antes e após os experimentos de adsorção com os quatro ácidos estudados estão apresentados na Figura 2.19.

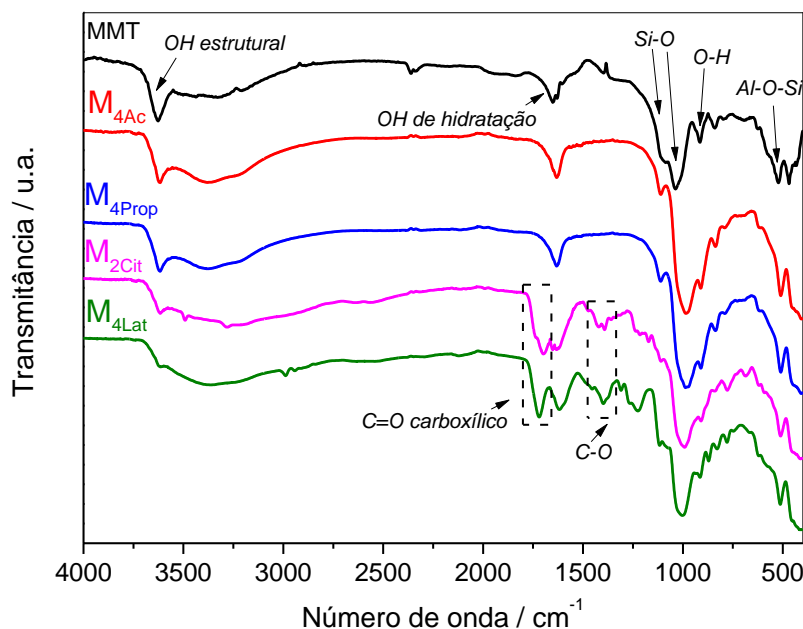


Figura 2.19. Espectros na região do IV obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e lático.

Assim como foi observado após os experimentos com ácido acético, a banda larga situada em aproximadamente 3400 cm^{-1} está relacionada com a absorção de água pela sílica livre presente na argila.¹²⁰ Para os experimentos com os ácidos propanoico, cítrico e láctico também não houve modificações nas bandas referentes ao estiramento Al-O-Si. Já o deslocamento da banda de estiramento Si-O foi observado para todos os materiais, o que indica a protonação dos grupos SiO da argila sem destruição total das folhas tetraédricas da mesma.¹²⁰

O espectro do material $M_{4\text{Prop}}$, assim como ocorreu com os materiais após o contato com ácido acético, não mostrou a banda característica ao estiramento C=O em aproximadamente 1700 cm^{-1} que seria referente à presença de ácido propanoico no material. Desta forma, pode-se concluir que a maior parte do ácido propanoico também é perdida à temperatura ambiente durante a secagem do material, o que estaria de acordo com o observado na curva de análise térmica.

No caso dos materiais $M_{2\text{Cit}}$ e $M_{4\text{Lac}}$, as bandas destacadas entre 1740 e 1620 cm^{-1} estão associadas ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, indicando a presença de ácido cítrico e ácido láctico nos respectivos materiais. Outras bandas observadas entre 1435 e 1150 cm^{-1} também estão relacionadas com a presença dos ácidos carboxílicos, como por exemplo as bandas relacionadas ao estiramento de ligações C-O.¹²⁷

As imagens de MEV e os espectros de EDS obtidos para os materiais $M_{4\text{Prop}}$ e $M_{2\text{Cit}}$ estão apresentados na Figura 2.20. A morfologia observada para as camadas da argila após interação com os ácidos propanoico e cítrico aparenta ser bem semelhante ao material obtido após interação com ácido acético, sendo possível observar a estrutura laminar da Mt. No caso do material $M_{2\text{Cit}}$, a magnitude das imagens não permitiu observar a presença dos cristais de ácido cítrico que foram identificados nos padrões de raios X do material. Os espectros de EDS obtidos não apresentaram os sinais de Na e Ca antes presentes na argila pura (Figura 2.13), indicando a ocorrência de processos de troca iônica de Na^+ e Ca^{2+} por H^+ durante a interação da argila com os ácidos. Para o material $M_{4\text{Lat}}$ não foi realizada a aquisição de imagens de MEV, no entanto, espera-se um comportamento semelhante ao observado para os demais materiais.

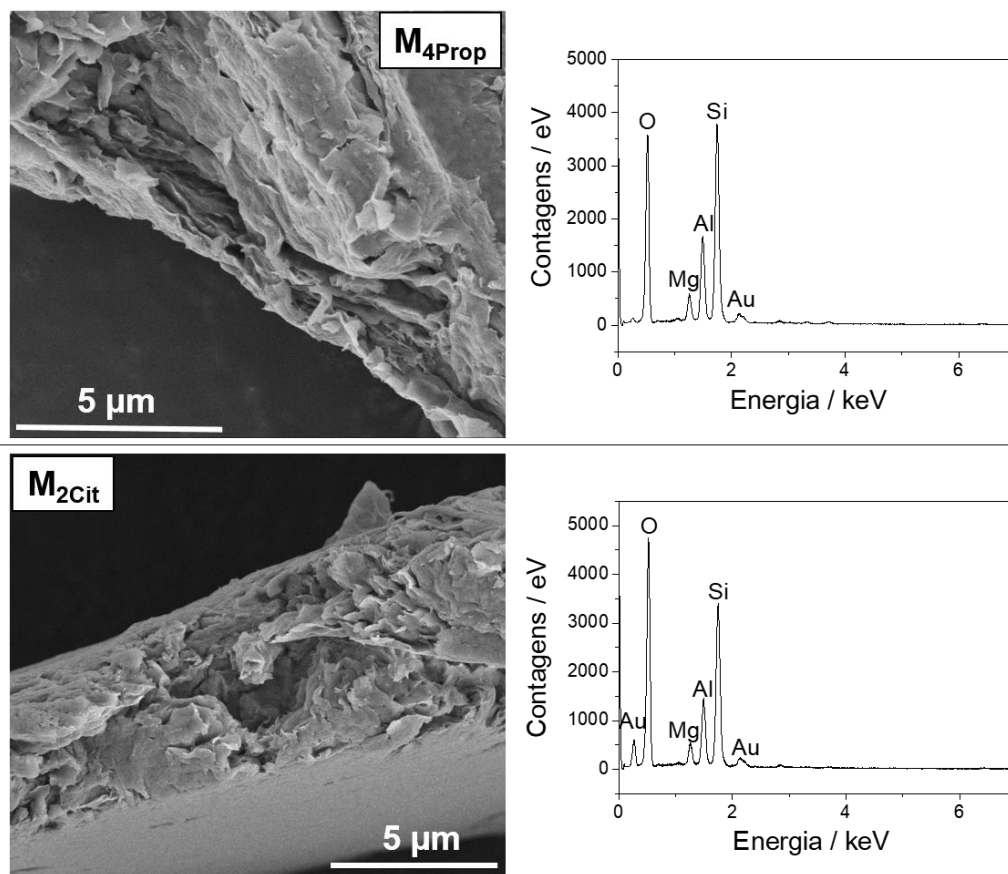


Figura 2.20. Imagens de MEV obtidas por elétrons secundários e espectros de EDS obtidos para os materiais M_{4Prop} e M_{2Cit}.

2.3.3. Possíveis mecanismos de interação dos ácidos carboxílicos com a argila Mt

Os resultados mostrados neste capítulo permitem fazer algumas considerações acerca dos mecanismos de interação dos ácidos carboxílicos com a argila Mt. Levando-se inicialmente em conta o valor de capacidade de troca catiônica total da argila utilizada nos experimentos, igual a 0,89 mmol g⁻¹,¹¹⁰ tem-se aproximadamente 1 mmol de cátions trocáveis por grama da argila. Ou seja, apenas 1 mmol de cátions da argila está em condição permutável, provavelmente localizados no espaço interlamelar da argila.

Os experimentos realizados mostraram valores de adsorção de ácidos que chegaram a aproximadamente 50 mmol g⁻¹. Desta forma, uma adsorção governada pela troca catiônica, na qual o cátion interlamelar da argila é trocado por um íon H⁺ (Figura 2.21) ou por uma molécula do ácido não pode ser unicamente responsável pelas adsorções observadas. Outro fator a ser considerado é que as diversas caracterizações realizadas

indicaram que a estrutura original da argila não foi perdida após interação com os ácidos carboxílicos estudados neste capítulo.

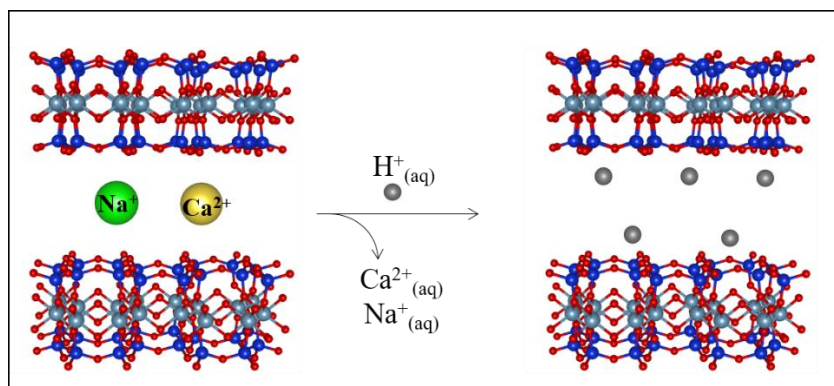


Figura 2.21. Representação esquemática da adsorção interlamelar de H^+ através de troca catiônica na argila Mt.

Pode-se então propor para os ácidos acético e propanoico que há uma adsorção destes pela Mt, sendo esta adsorção em parte interlamelar e majoritariamente superficial. Estes ácidos são perdidos durante o processo de secagem dos materiais, que foi realizado à temperatura ambiente, causando uma delaminação parcial e aumentando a área superficial da Mt. Já no caso dos ácidos cítrico e láctico, estes também são adsorvidos mas não são perdidos durante a secagem, permanecendo adsorvidos no espaço interlamelar e na superfície da argila. Estas propostas estão representadas esquematicamente apenas para a adsorção interlamelar na Figura 2.22. Para a construção destes esquemas, levou-se em consideração que a interação das moléculas neutras dos ácidos com as camadas da argila ocorre via ligações de hidrogênio, conforme relatado na literatura.¹⁰⁵

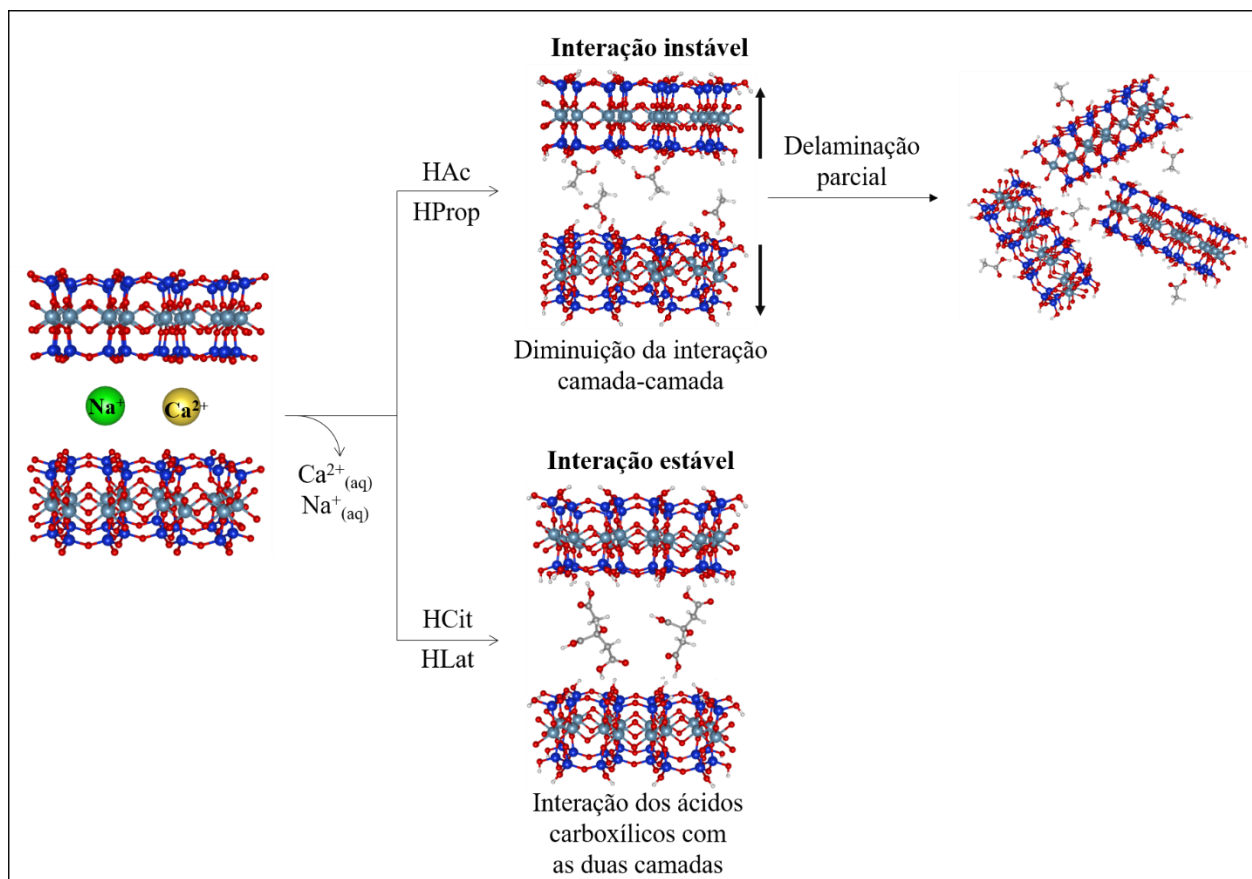


Figura 2.22. Representação esquemática da adsorção interlamelar dos ácidos carboxílicos e delaminação da argila Mt.

2.3.4. Aplicação da argila Mt na remoção seletiva de pequenos ácidos da fração aquosa ácida do bio-óleo

Uma das potenciais aplicações investigadas para a argila Mt neste capítulo foi a adsorção e posterior recuperação de ácidos carboxílicos da fração aquosa ácida (FAA) obtida como subproduto na produção de bio-óleo a partir da pirólise de biomassa.

Conforme descrito na Revisão Bibliográfica deste trabalho, a pirólise da biomassa é um processo que permite a obtenção de biocombustíveis de uma maneira eficiente.¹²⁸ A produção de bio-óleo na pirólise tem sido intensivamente investigada nos últimos anos como uma alternativa promissora para as biorefinarias.^{129, 130} O principal produto da pirólise rápida ou *flash* da biomassa é o bio-óleo, sendo que a fração aquosa ácida é obtida como um dos subprodutos.

A FAA utilizada nesta etapa do trabalho era um líquido de coloração escura, apresentando uma elevada acidez ($[\text{H}^+] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$), com teor de carbono que

representa em torno de 15% em massa, com aproximadamente 70% de água. A análise elementar da FAA seca mostrou 45% de oxigênio, sugerindo a presença de moléculas altamente oxigenadas. RMN de ^1H e espectros na região do IV apresentaram sinais relacionados com a presença de átomos de carbono alifáticos e aromáticos, além de hidrogênios ligados a C-O, relacionados com grupos fenólicos e carboxílicos.¹¹²

O experimento realizado com 50 mg de argila Mt e 10 mL de FAA pura mostrou, através dos resultados obtidos por titulação potenciométrica, uma adsorção igual a 29 mmol de ácido por grama de Mt. Este valor equivale a uma adsorção de aproximadamente 8% dos ácidos presentes na FAA.

O padrão de difração de raios X obtido para a Mt após contato com a FAA, material denominado por M_{FAA} , está apresentado na Figura 2.23. A comparação do padrão obtido para o material M_{FAA} com o padrão da Mt pura mostra que a estrutura da argila sofreu um forte ataque pela FAA, provavelmente devido a uma severa delaminação.

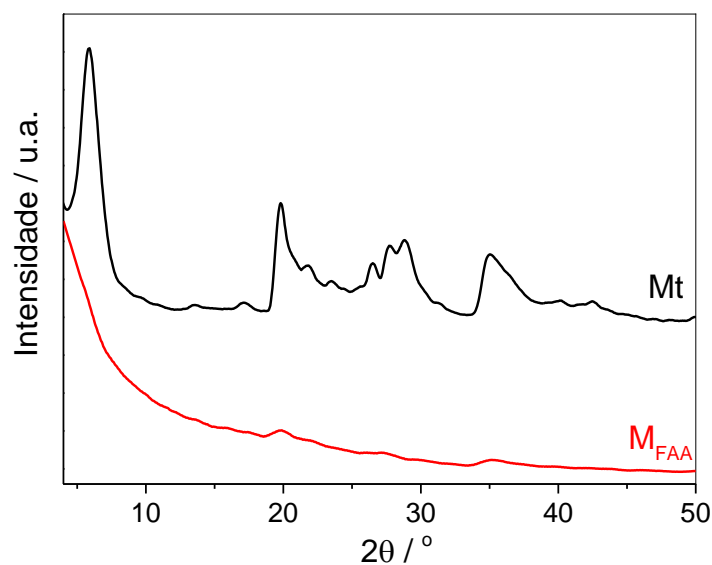


Figura 2.23. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimento com a FAA (M_{FAA}).

A curva TG obtida para o material M_{FAA} (Figura 2.24) mostra uma perda de massa significativa na faixa de temperatura entre 150 e 400 °C, relacionada com a decomposição térmica das moléculas orgânicas que foram adsorvidas pela Mt durante o experimento.

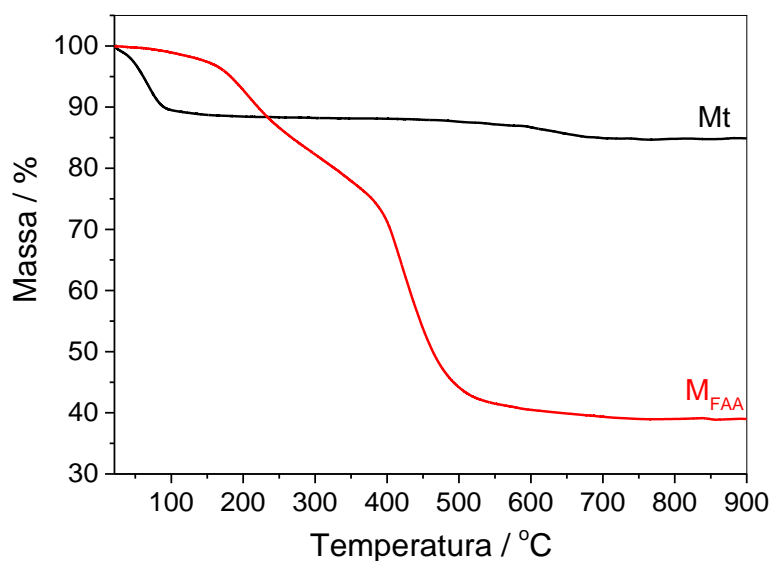


Figura 2.24. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para a Mt pura e após experimento com a FAA.

Foram realizadas análises de TG-MS em atmosfera inerte para a FAA pura e para o material M_{FAA} monitorando-se a evolução dos ácidos fórmico (m/z 46), acético (m/z 60) e propanoico (m/z 74). As curvas TG e os perfis de m/z detectados durante as análises estão apresentados na Figura 2.25. Esta análise seria capaz de confirmar se houve a adsorção desses ácidos pela Mt e se o tratamento térmico da argila contendo os ácidos adsorvidos seria uma opção para a recuperação destes ácidos.

A curva TG obtida para a FAA pura em atmosfera dinâmica de argônio (Figura 2.25(a)) mostra uma perda de massa inicial em temperaturas abaixo de 100 °C relacionada à perda de água e compostos orgânicos voláteis. Em temperaturas acima de 100 °C observam-se pelo menos mais dois eventos de perda de massa. Fazendo uma relação entre os resultados da TG com os sinais obtidos simultaneamente na análise de espectrometria de massas, observa-se que as perdas que ocorrem no intervalo entre 100 e 300 °C estão relacionadas com a evolução dos três ácidos monitorados, dentre outras substâncias orgânicas (não monitoradas), sendo que o ácido acético apresentou o sinal mais intenso.

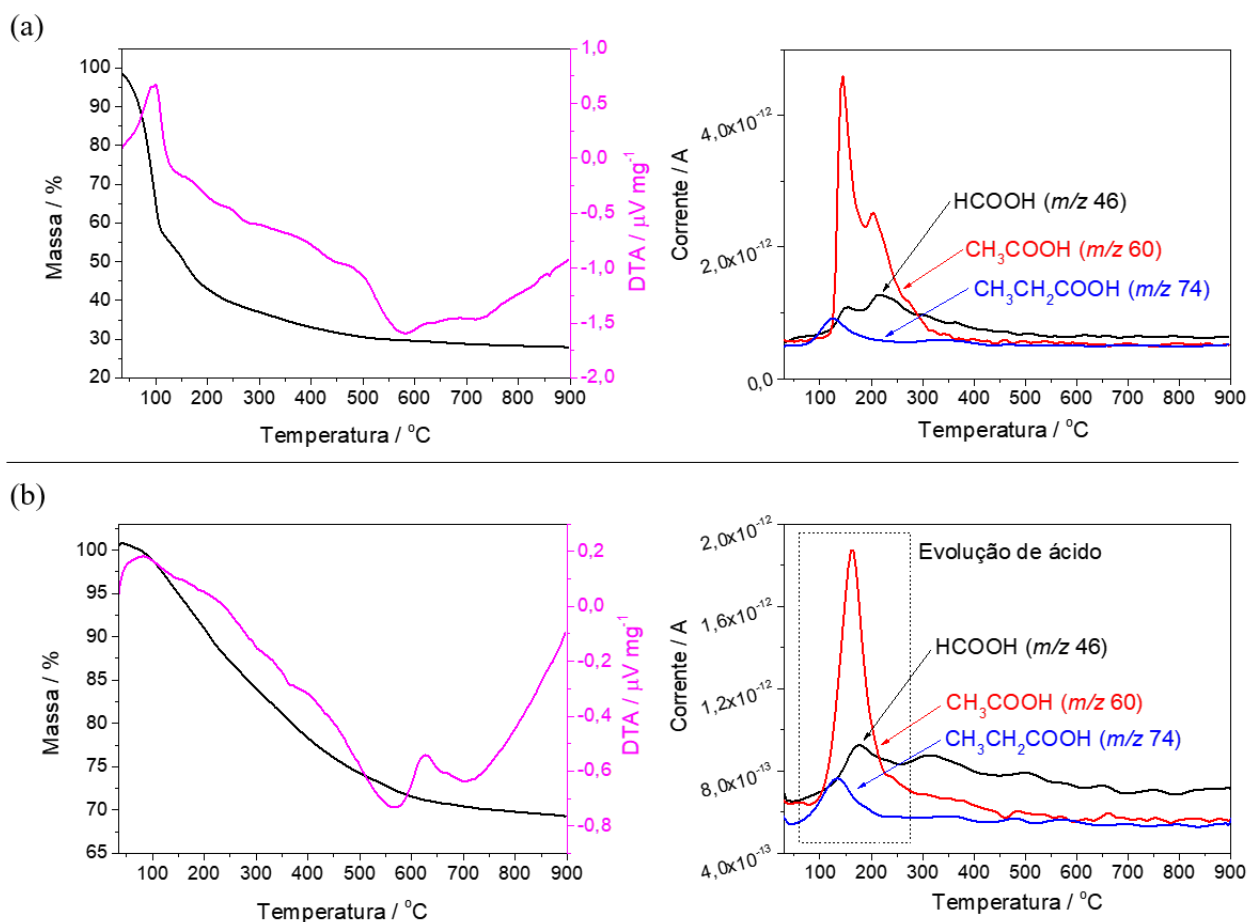


Figura 2.25. Curvas TG e evolução de ácidos monitorada por TG-MS para (a) FAA pura e (b) M_{FAA} . Foram monitoradas as razões m/z 46 = ácido fórmico; 60 = ácido acético; 74 = ácido propanoico.

A curva TG obtida para o material M_{FAA} em atmosfera dinâmica de argônio (Figura 2.25(b)) mostra uma perda de massa contínua de cerca de 30% da massa inicial do material, o que está relacionado com a perda e decomposição dos compostos adsorvidos na argila. As curvas de TG-MS confirmam que os ácidos carboxílicos monitorados foram adsorvidos pela argila, sendo detectados no intervalo entre 100-300 °C. Este resultado sugere que a remoção de pequenos ácidos carboxílicos da FAA usando a Mt é possível, sendo possível também sua recuperação.

2.4. Conclusões parciais

O estudo conduzido neste capítulo mostrou que a argila natural montmorilonita (Mt) é eficiente na adsorção de pequenos ácidos orgânicos em meio aquoso, sendo capaz de adsorver 46, 49, 9 e 16 mmol g⁻¹ dos ácidos acético, propanoico, cítrico e lático, respectivamente. Neste processo a argila funciona como uma “armadilha” para o ácido que pode, posteriormente, ser removido através de tratamento térmico a temperaturas relativamente baixas.

Os resultados obtidos sugerem que uma parte desses ácidos é intercalada na estrutura lamelar da argila, protonando a camada tetraédrica de Si-O, enquanto outras moléculas dos ácidos permanecem na superfície da Mt. Os ácidos acético e propanoico, por serem mais voláteis, levaram a uma delaminação/esfoliação das camadas da argila, dando origem a mesoporos. Já os ácidos cítrico e lático permaneceram intercalados na Mt, o que foi evidenciado por um aumento mais pronunciado nos valores de d_{001} .

Um estudo de uma potencial aplicação para este método foi realizado para avaliar a interação da Mt com a fração aquosa ácida (FAA) obtida como subproduto no processo de pirólise de biomassa, uma mistura complexa de ácidos e outras substâncias oxigenadas. Os resultados mostraram que há interação da Mt com os ácidos da FAA, que são adsorvidos, como demonstrado pela redução da acidez da fração. Estes ácidos podem, posteriormente, ser recuperados através de um tratamento térmico do material.

Capítulo 3

Uso da fração aquosa ácida para a produção de compósitos Fe/C para aplicações ambientais

3. USO DA FRAÇÃO AQUOSA ÁCIDA PARA A PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS Fe/C PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Este capítulo trata do estudo de sistemas ativos para reações de foto-Fenton heterogêneo, obtidos a partir da laterita, um rejeito da mineração de ferro, e da fração aquosa ácida (FAA), subproduto da pirólise de biomassa. A FAA, que apresenta uma elevada acidez (aproximadamente $3 \text{ mol}_{\text{H}^+} \text{ L}^{-1}$) foi utilizada em trabalhos preliminares¹³¹ na extração eficiente de Fe^{3+} presente no rejeito da laterita. Após a extração, a mistura de Fe^{3+} e FAA foi seca e tratada termicamente para a obtenção de compósitos reativos Fe/C. Os compósitos produzidos foram então testados como catalisadores heterogêneos na reação de foto-Fenton para a oxidação do corante azul de metileno, modelo para contaminantes em efluentes. Diversos estudos cinéticos foram realizados em diferentes condições, sendo que os compósitos se mostraram pouco ativos em condições de reações de Fenton, na ausência de radiação, ou fotólise, na ausência de H_2O_2 . Os compósitos mostraram elevadas atividades nas reações de foto-Fenton, mesmo em meio neutro

3.1. Introdução

3.1.1. Rejeitos da mineração

A atividade da mineração está relacionada com a extração, tratamento ou beneficiamento de recursos minerais para transformá-los em benefícios econômicos e sociais. O desenvolvimento tecnológico que ocorreu principalmente após a Revolução Industrial levou ao aumento na demanda de insumos minerais o que, conseqüentemente, proporcionou um aumento da habilidade de mineração de substâncias com baixo teor mineral para beneficiamento, produzindo cada vez mais rejeitos. A partir do século XX, as indústrias passaram a investir na construção de barragens para a contenção dos rejeitos do processo de beneficiamento. Estas barragens contêm, quase sempre, rejeitos das operações de britagem e peneiramento com lavagem, formando a chamada lama.¹³²

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), em um documento divulgado em 2016, as informações acerca das barragens de contenção de rejeitos no Brasil eram contraditórias.¹³² O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) tinha 264 barragens cadastradas no país, enquanto a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM/MG) relatava 450 barragens de rejeitos somente no

Estado de Minas Gerais. Este fato demonstra uma dificuldade em se dimensionar a real situação da segurança de barragens no país.

O acondicionamento de uma grande quantidade de rejeitos da mineração nas barragens muitas vezes leva ao rompimento das mesmas, o que causa danos ambientais irreparáveis às áreas atingidas. No mundo todo, desde 1960, mais de 100 acidentes com barragens foram registrados, sendo que oito destes ocorreram no Brasil.¹³³ O acidente mais desastroso ocorreu em 5 de novembro de 2015, em Mariana – MG, quando houve o rompimento da barragem de Fundão, pertencente à mineradora Samarco. Este acontecimento é considerado o maior desastre socioambiental do país no setor de mineração, que lançou cerca de 45 milhões de metros cúbicos de rejeitos no meio ambiente, soterrando o subdistrito de Bento Rodrigues (Figura 3.1) e causando a morte de 19 pessoas.^{134, 135}



Figura 3.1. Foto do subdistrito de Bento Rodrigues devastado pela onda de lama que saiu da barragem do Fundão.¹³⁶

No dia 25 de janeiro de 2019 houve o rompimento de uma outra barragem, desta vez pertencente à mineradora Vale, na cidade de Brumadinho – MG. Os rejeitos da barragem da Mina Córrego do Feijão atingiram a área administrativa da companhia, incluindo um refeitório, e parte de uma comunidade rural da cidade.¹³⁷ O dano ambiental causado pela lama de rejeitos, até onde se sabe, foi menor do que em 2015, já que o volume que esta barragem comportava era menor (cerca de 12 milhões de metros cúbicos). No entanto, mais de 300 pessoas que trabalhavam na mina ou moravam nas proximidades perderam suas vidas neste desastre.¹³⁸

Diante do problema que as grandes quantidades de rejeito de mineração representam, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos visando aplicações tecnológicas para estes rejeitos. Alguns exemplos são aplicações na construção civil na forma de concreto e ladrilhos,^{139, 140} síntese de catalisadores para obtenção de produtos de maior valor agregado a partir do bio-óleo¹⁴¹⁻¹⁴³ e obtenção de catalisadores anfífilos que possam ser usados em reações bifásicas.¹⁴⁴

3.1.2. *Uso da fração aquosa ácida para extração de ferro de rejeitos da mineração*

Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido processos de extração eficientes que usam resíduos ácidos afim de recuperar o ferro presente em rejeitos.¹¹² Um destes resíduos ácidos é a fração aquosa ácida (FAA) obtida durante a pirólise rápida da biomassa. A FAA é uma mistura complexa que contém entre 15 e 20% de matéria orgânica altamente ácida, como descrito previamente na Revisão Bibliográfica.

A laterita é um dos rejeitos da mineração de ferro, formada por óxido de ferro hidratado, geralmente associado à alumina e sílica, derivada do intemperismo de rochas e materiais superficiais.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ A concentração de óxido de ferro na laterita é de aproximadamente 40%, principalmente na forma de Fe_2O_3 . Este elevado teor de ferro já motivou algumas investigações da aplicação da laterita como adsorvente de diferentes contaminantes e herbicidas.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Como o óxido de ferro presente na laterita está fortemente ligado a partículas de sílica e alumina, uma separação mecânica ou física eficiente do ferro é bastante dificultada.

3.1.3. *Processos oxidativos avançados (POAs)*

Processos oxidativos avançados (POAs) como reações do tipo Fenton têm sido intensivamente estudados nos últimos anos.¹⁵¹⁻¹⁵³ A maior parte dos POAs utiliza sistemas que sejam capazes de produzir o radical hidroxil (HO^\bullet), uma das espécies mais reativas em solução aquosa. Este radical reage com a maioria das substâncias orgânicas com pouca ou nenhuma seletividade, oxidando-as ou degradando-as.¹⁵⁴

As reações do tipo Fenton são as mais amplamente estudadas e empregadas para o tratamento de efluentes industriais.¹⁵⁵ A reação de Fenton envolve a oxidação do Fe(II) pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), gerando um radical HO^\bullet e um complexo de Fe(III) ,

como mostra a Equação 3.1. O Fe(II) é então regenerado a partir do Fe(III) pelo próprio H₂O₂ ou outras espécies de oxigênio reativas.^{152, 156}



No caso da reação de foto-Fenton, a regeneração do Fe(II) ocorre através da redução do aquacomplexo de Fe(III) na presença de radiação UV, resultando na produção de outro radical HO[•] (Equação 3.2).¹⁵²



O processo Fenton tradicional, ou homogêneo, opera em um pH ótimo igual a 3 e necessita de quantidades estequiométricas de Fe²⁺ em relação ao H₂O₂. Após a reação o efluente deve ser neutralizado, o que gera uma quantidade significativa de lodo.¹⁵⁷ Isto representa uma limitação do processo, devido ao problema da disposição deste lodo no ambiente.

O processo de Fenton heterogêneo, no qual as espécies solúveis de Fe²⁺ são substituídas por sólidos contendo diferentes fases de ferro, sem a necessidade de operar em baixo pH, tornou-se uma alternativa mais atraente. Além disso, em alguns casos, o catalisador pode ser facilmente separado do meio utilizando-se de suas propriedades magnéticas.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

A literatura reporta o uso de diferentes sólidos contendo ferro na reação de Fenton como, por exemplo, Fe₃O₄, Fe⁰/Fe₃O₄ e Fe_{3-x}M_xO₄.^{157, 160-163} O uso de rejeitos ricos em ferro em reações do tipo Fenton também já foi estudado para lama vermelha, areia de fundição, vermiculita e poeira de alto forno.¹⁶⁴⁻¹⁶⁷

Neste capítulo do trabalho, compósitos Fe/C obtidos a partir da fração aquosa ácida (FAA) e da laterita foram testados em reações de foto-Fenton para a oxidação do contaminante modelo azul de metileno. Estes compósitos foram produzidos por decomposição térmica de uma mistura de Fe³⁺/FAA, resultando em nanopartículas de óxido de ferro dispersas na superfície de um suporte de carbono (Figura 3.2). Os compósitos produzidos apresentaram elevada atividade para reações de foto-Fenton em pH próximo ao neutro.

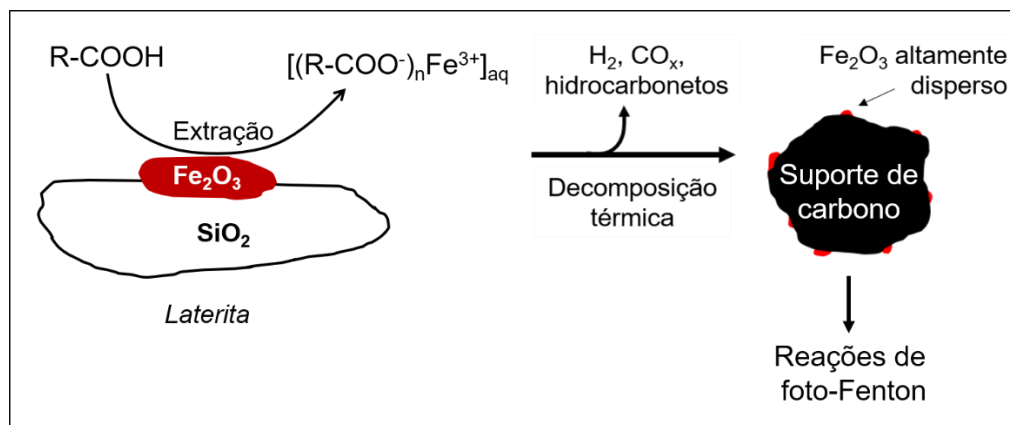


Figura 3.2. Esquema representando a extração de ferro da laterita pela fração aquosa ácida (FAA) para produzir compósitos Fe/C com potencial para aplicações ambientais.

3.2. Parte experimental

A síntese e caracterização destes compósitos foi realizada durante o mestrado da doutoranda e uma breve discussão acerca dos mesmos está apresentada no item 3.3. A síntese dos materiais está descrita detalhadamente nos Anexos, Capítulo 8. Três compósitos foram sintetizados e nomeados de acordo com a temperatura na qual foram produzidos: Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀.¹³¹

3.2.1. Aplicação dos compósitos em reações do tipo Fenton

10 mg de cada um dos compósitos foram adicionados a 20 mL de uma solução a 50 ppm do corante azul de metileno. Os materiais foram colocados em contato com a solução corante por 24 horas para que qualquer efeito de adsorção fosse eliminado. Após este período, diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (H₂O₂; Anidrol, 35% v/v) foram adicionadas ao meio reacional, sendo iguais a 0,15; 0,23 e 0,30 mol L⁻¹. As misturas foram então colocadas em um reator UV que possuía uma lâmpada de vapor de Hg de 15 W (160 μW cm⁻²) como fonte de radiação. As reações foram realizadas sob agitação magnética à temperatura ambiente, em pH 2 e 6.

A absorbância das soluções foi monitorada por oito horas usando um espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV 2550, em cubetas de quartzo, no comprimento de onda igual a 570 nm, característico do corante azul de metileno.

Experimentos de controle foram realizados sem a adição de H₂O₂ (fotólise) e na ausência de radiação UV (Fenton) para o compósito Fe/C₆₅₀.

3.3. Resultados e discussão

Como já explicitado, a obtenção e a caracterização dos compósitos foi realizada durante o mestrado da doutoranda. O rejeito da mineração utilizado foi a laterita, com teor de ferro de aproximadamente 42%, determinado por espectrometria de absorção atômica.¹³¹ A hematita (Fe₂O₃) era a fase de ferro presente no rejeito, identificada por espectroscopia Mössbauer e difração de raios X. Estes resultados, em conjunto com MEV/EDS, sugeriram que o óxido de ferro está altamente disperso na superfície de partículas de sílica e alumina, e não pode ser separado por simples processos mecânicos ou físicos.

Desta forma, estudou-se inicialmente a extração do Fe³⁺ da laterita usando a fração aquosa ácida obtida na pirólise rápida da biomassa. Os resultados mostraram que até 40% do ferro presente na laterita é extraído pela fração aquosa ácida. Após o experimento de extração, a mistura Fe³⁺_{extraído}/FAA foi centrifugada e o sobrenadante foi seco a 100 °C, sendo posteriormente tratado termicamente em N₂ em 500, 650 e 800 °C, obtendo-se assim os compósitos Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀, respectivamente, com cerca de 40% de rendimento. Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas,¹³¹ dentre elas a espectroscopia Mössbauer, que mostrou que os compósitos Fe/C₅₀₀ e Fe/C₆₅₀ apresentaram principalmente uma fase de Fe³⁺ superparamagnética altamente dispersa (Figura 3.3(a)). Por outro lado, o material obtido a 800 °C apresentou, além da fase de Fe³⁺ (61% de área relativa), fases de Fe⁰ e γ -Fe(C). Os parâmetros hiperfinos obtidos para os materiais estão apresentados em anexo, na Tabela A.2. Os padrões de difração de raios X confirmaram a presença destas fases (Fe₂O₃, PDF 1-1053; Fe⁰, PDF 3-1050 e γ -Fe(C), PDF 31-619), além de carbono pouco organizado (PDF 26-1077; Figura 3.3(b)). O teor de carbono, estimado por análise elementar, foi igual a 74, 78 e 80% para os materiais Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀, respectivamente, sendo que temperaturas mais elevadas de tratamento levaram à formação de estruturas de carbono mais estáveis.¹³¹

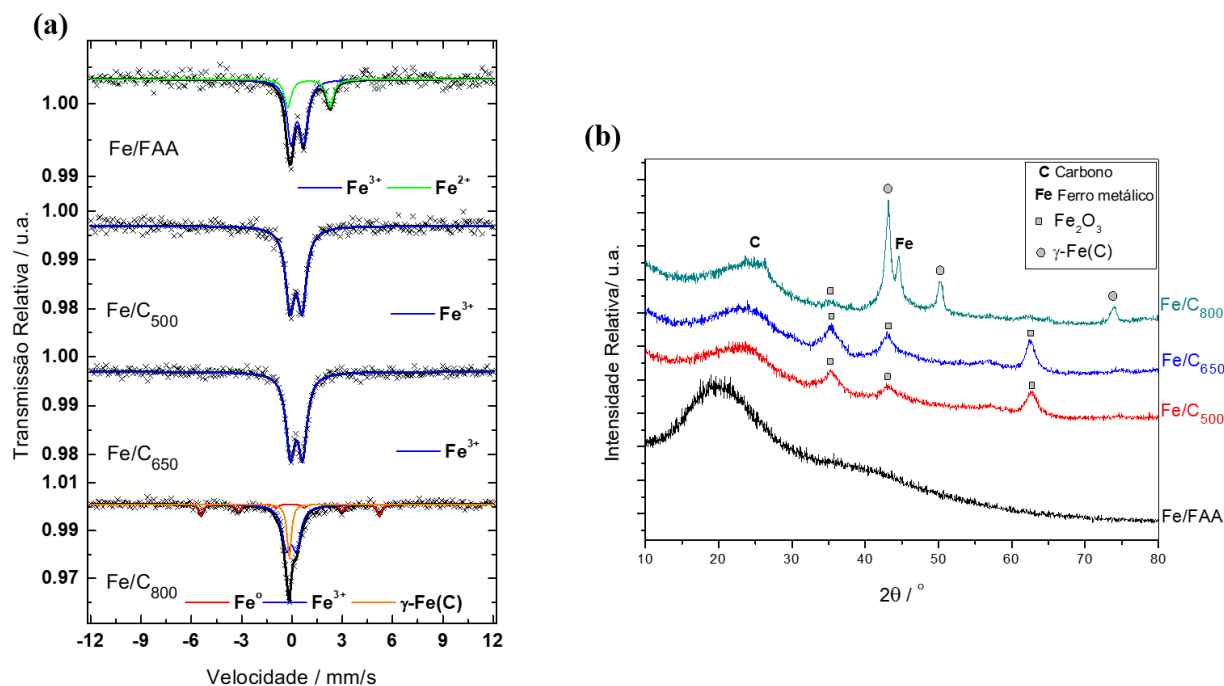


Figura 3.3. (a) Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e (b) padrões de difração de raios X obtidos para a mistura Fe³⁺_{extraído}/FAA e para os compósitos Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀.¹³¹

3.3.1. Reações foto-Fenton

Os compósitos obtidos foram testados em reações de foto-Fenton usando o corante azul de metileno como contaminante modelo. A Figura 3.4 mostra os resultados das cinéticas de descoloração para os três compósitos, em termos da razão entre a concentração de azul de metileno medida, [AM], e a concentração inicial do corante, [AM]_i. Estas reações foram realizadas em pH 6 e [H₂O₂] = 0,23 mol L⁻¹. Os compósitos e a solução corante foram colocados em contato 24 horas antes do início das reações, na ausência de radiação UV, para monitorar uma possível adsorção ou processos de redução.

De acordo com a Figura 3.4, pode-se observar que os compósitos Fe/C₅₀₀ e Fe/C₆₅₀ não foram ativos para a descoloração na ausência de luz UV e H₂O₂ (primeiras 24 horas). Já o material Fe/C₈₀₀ levou a uma descoloração de cerca de 20% da solução corante, provavelmente devido à adsorção pela matriz carbonácea combinada com processos de redução da molécula do corante pelo Fe⁰ presente neste material.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰

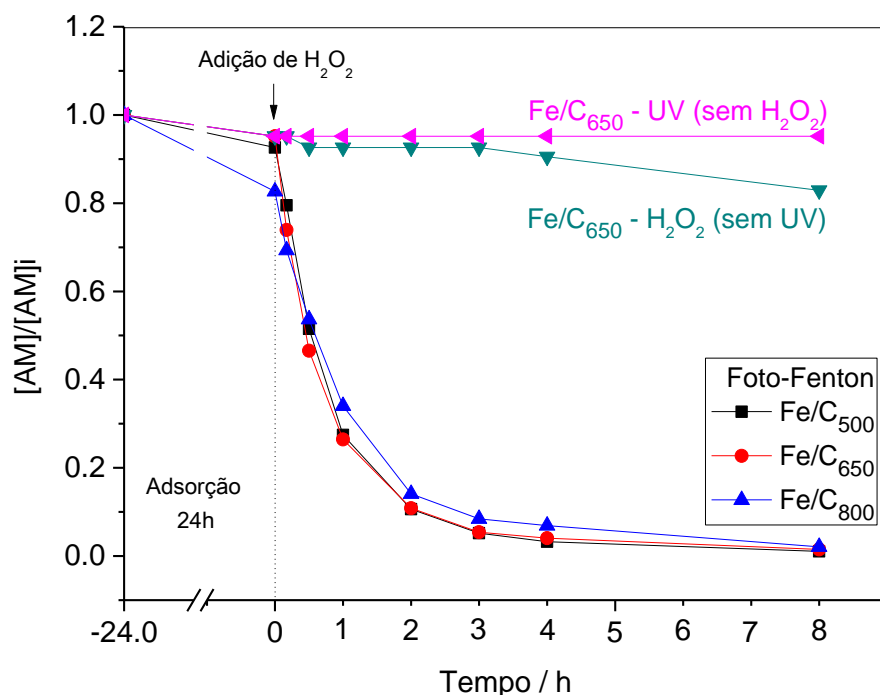


Figura 3.4. Curvas de cinética de descoloração de AM em reações de foto-Fenton na presença dos compósitos Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀, em pH 6 e [H₂O₂] = 0,23 mol L⁻¹. Para o compósito Fe/C₆₅₀ também são mostrados os resultados das cinéticas das reações do tipo Fenton (adição de H₂O₂, ausência de luz) e fotólise (presença de luz UV, ausência de H₂O₂).

Após 24 horas, a solução de H₂O₂ foi adicionada ao meio reacional e o mesmo foi colocado na presença de radiação UV. Observa-se que a reação de fotólise empregando o material Fe/C₆₅₀ não produziu nenhuma descoloração. A reação usando H₂O₂ com o mesmo compósito na ausência de luz UV levou a menos de 20% de descoloração, indicando que uma reação do tipo Fenton ocorre em pequena extensão. Um teste foi realizado na ausência dos compósitos (corante + H₂O₂ + radiação UV) e nenhuma degradação considerável foi detectada após 4 horas de reação.

Na presença dos compósitos, H₂O₂ e radiação UV, uma rápida descoloração da solução corante foi observada, indicando a oxidação do azul de metileno. Os três compósitos foram ativos nas reações de foto-Fenton, com rápida descoloração nos primeiros minutos da reação.

O material Fe/C₆₅₀ foi testado como catalisador em reações de foto-Fenton em pH 6 empregando-se diferentes concentrações de H₂O₂: 0,15; 0,23 e 0,30 mol L⁻¹. Outras

reações também foram realizadas variando-se a concentração de H_2O_2 em pH 2, a fim de investigar o efeito do pH na reação e uma possível lixiviação do Fe^{3+} . A Figura 3.5 mostra as curvas cinéticas obtidas para estes experimentos, em termos da razão entre a concentração de azul de metileno medida, $[\text{AM}]$, e a concentração inicial do corante, $[\text{AM}]_i$.

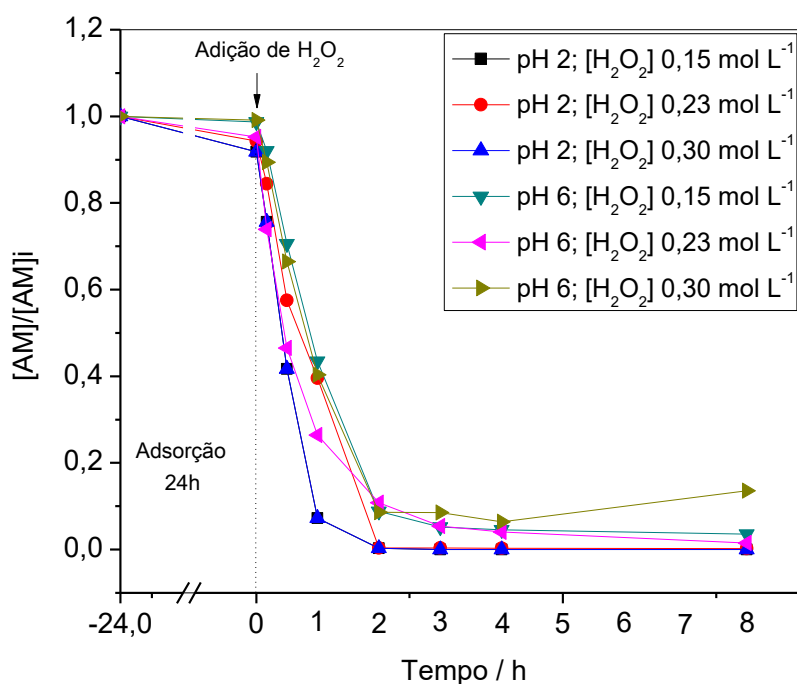


Figura 3.5. Curvas de cinética de descoloração do azul de metileno em reações de foto-Fenton catalisadas pelo composto Fe/C_{650} . Foram investigados diferentes pH e diferentes concentrações de H_2O_2 no meio reacional.

Observa-se que a descoloração do azul de metileno não é influenciada pela concentração de H_2O_2 tanto no pH 2 quanto no pH 6. Somente a reação realizada em pH 2 empregando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou uma cinética de descoloração ligeiramente mais rápida.

Os teores de ferro das soluções resultantes após as reações de foto-Fenton foram determinados por espectrometria de absorção atômica para verificar uma possível lixiviação do ferro dos compostos. Após as reações de foto-Fenton realizadas na presença do composto Fe/C_{650} , a concentração de ferro detectada nas soluções de pH 2 foi próxima de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ e menor do que $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para as soluções em pH 6, o que equivale a menos de 1% do teor de ferro presente no composto. Trabalhos recentes na literatura

indicam que as condições típicas para reações de foto-Fenton homogêneas usam concentrações de Fe que variam entre 20 e 100 mg L⁻¹, com valores ótimos próximos a 60 mg L⁻¹.^{171, 172} Estes resultados sugerem que o mecanismo da descoloração aparentemente não envolve uma participação significativa de espécies solúveis (homogêneas) de ferro.

Embora o mecanismo destas reações com os compósitos Fe/C ainda não esteja totalmente claro, pode-se afirmar que as partículas de óxido de ferro estão desempenhando um papel importante na reação de foto-Fenton. Trabalhos na literatura relatam o uso de partículas de óxido de ferro suportadas em matrizes carbonáceas na degradação de bisfenol A,¹⁷³ vermelho ácido B,¹⁷⁴ azul de metileno¹⁷⁵ e efluentes têxteis.¹⁷⁶ Nestes estudos, o pH ótimo encontrado para as reações de foto-Fenton foi de aproximadamente 3.

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho sugerem que reações homogêneas promovidas por espécies de ferro lixiviadas não estão exercendo um papel importante na descoloração do azul de metileno.

Baseando-se em outros sistemas foto-Fenton promovidos por óxidos de ferro, pode-se afirmar que espécies superficiais Fe³⁺(OH⁻) podem absorver a luz UV para produzir radicais HO• e Fe²⁺ (Equação 3.3; Figura 3.6). As espécies Fe²⁺_{sup} geradas podem então reagir com o H₂O₂ em um processo do tipo Fenton, formando Fe³⁺(OH⁻)_{sup} e HO• (Figura 3.6), como observado na literatura.^{151, 157, 163}

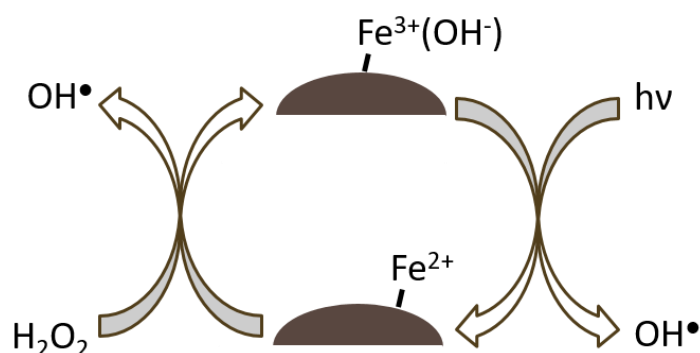


Figura 3.6. Representação esquemática do mecanismo proposto para as reações de foto-Fenton utilizando os compósitos Fe/C preparados.

É importante considerar que os compósitos Fe/C poderiam apresentar duas potenciais desvantagens para a reação de foto-Fenton. A primeira está relacionada com a absorção UV-Vis eficiente do suporte de carbono, de cor preta, que compete com a absorção de radiação pelas espécies de ferro, descrita na Equação 3.3. O segundo problema é que a matriz carbonácea pode competir com o corante pela reação com os radicais HO[•].¹⁷⁷ Apesar destes processos competitivos, os compósitos sintetizados mostraram boas atividades, sugerindo que a matriz de carbono não absorveu toda a radiação UV e que grande parte dos radicais HO[•] formados não reagiu com a superfície do carbono, difundindo-se pela solução para oxidar o corante azul de metileno.

Pode-se considerar também que a elevada dispersão e o pequeno tamanho de cristalito do óxido de Fe(III) (10 nm, determinado pela equação de Scherrer)¹³¹ desempenha um importante papel na reação. Partículas volumosas e bem cristalinas de Fe₂O₃ apresentam uma superfície muito estável formada por ligações Fe=O e Fe-O-Fe. Com a diminuição do tamanho de partícula, a superfície torna-se mais defeituosa e as espécies Fe³⁺(OH)_{sup} expostas, ativas durante a reação foto-Fenton, estão presentes em maiores concentrações.¹⁷⁸

3.4. Conclusões parciais

Um sistema ativo para reação de foto-Fenton foi obtido a partir de dois rejeitos: laterita (rejeito da mineração rico em Fe) e a fração aquosa ácida (FAA), subproduto da pirólise rápida da biomassa. Devido à sua elevada acidez, a FAA é capaz de extrair Fe³⁺ da laterita e, após tratamento térmico em temperaturas entre 500 e 800 °C, compósitos de Fe/C foram obtidos. Estes compósitos apresentaram resultados promissores na oxidação do contaminante modelo azul de metileno em reações de foto-Fenton. Os compósitos mostraram atividade em pH próximo ao neutro, com pouca ou nenhuma participação de espécies de ferro homogêneas nas reações.

O uso de dois resíduos para produzir materiais à base de ferro e carbono abre novas aplicações em diferentes campos, como a remediação de efluentes aquosos através de processos foto-Fenton, adsorção, catálise e também na indústria siderúrgica.

Capítulo 4

Tratamento térmico do biocarvão: efeitos
na área superficial e grupos funcionais

4. TRATAMENTO TÉRMICO DO BIOCARVÃO: EFEITOS NA ÁREA SUPERFICIAL E GRUPOS FUNCIONAIS

Neste capítulo será mostrado o estudo do tratamento térmico do biocarvão obtido como subproduto da pirólise da biomassa. Os efeitos deste tratamento foram analisados principalmente com relação às mudanças na área superficial, grupos funcionais e reatividade do biocarvão. Análises de TG-MS, CHN, espectroscopias Raman e IV, BET, MEV e potencial Zeta sugeriram que o tratamento térmico levou à decomposição de fases orgânicas complexas e fases amorfas, produzindo microporos baseados em nanoestruturas de carbono, além de um aumento na área superficial do biocarvão, que passou de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 30, 408 e $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando tratado a 400, 600 e 800 °C, respectivamente. O tratamento térmico também levou a uma diminuição no teor de oxigênio de 27 para 14% após tratamento a 800 °C devido à decomposição de grupos funcionais superficiais que modificaram propriedades superficiais do biocarvão como potencial Zeta e adsorção de espécies aniônicas e catiônicas. Também foi observado um aumento da atividade para oxidação de sulfetos em meio aquoso com o tratamento térmico realizado a temperaturas mais elevadas, o que é discutido em termos do aumento da área superficial e da presença de grupos quinona redox superficiais.

4.1. Introdução

4.1.1. Biocarvão

A produção de bio-óleo a partir da pirólise da biomassa é considerada uma rota promissora para converter resíduos de biomassa em combustíveis e matérias-primas para processos em biorrefinarias.¹⁷⁹ O biocarvão é o produto sólido obtido na pirólise da biomassa, composto principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e metais como Ca, K e Mg, apresentando grupos funcionais oxigenados que são responsáveis por suas propriedades superficiais.¹⁸⁰⁻¹⁸² O número e a natureza dos grupos superficiais oxigenados varia de acordo com a temperatura de pirólise, diminuindo para os carvões obtidos a temperaturas mais elevadas devido à decomposição térmica.¹⁸²⁻¹⁸⁵

As principais aplicações do biocarvão exploradas na literatura estão relacionadas ao seu uso direto na agricultura para melhoramento do solo.^{51, 186-189} Mais recentemente,

o uso do biocarvão proveniente de resíduos agrícolas em aplicações ambientais tem sido investigado como, por exemplo, na adsorção de íons de metais pesados,^{47, 190-192} adsorção de fosfato e amônio¹⁹³ e contaminantes farmacêuticos.¹⁹⁴ No entanto, estas aplicações em adsorção estão limitadas pela pequena área superficial do biocarvão.

4.1.2. *Oxidação de sulfetos em meio aquoso*

A presença de sulfeto de hidrogênio aquoso em águas residuais é tóxica para o sistema aquático e corrosivo mesmo em concentrações muito baixas.¹⁹⁵ Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e de baixo custo para a remoção de sulfetos da fase aquosa é de considerável interesse. Diferentes métodos de remoção têm sido investigados nos últimos anos, como a bio-oxidação em biofilmes microbianos,¹⁹⁶ oxidação eletrocatalítica em eletrodos modificados¹⁹⁷ e oxidação/adsorção em carvões ativados.^{198, 199}

Estudos recentes mostram o desenvolvimento de três famílias de catalisadores ativos para a oxidação de sulfetos: ferritas,²⁰⁰ carvões funcionalizados^{201, 202} e compósitos de ferrita e carbono.²⁰³ A característica em comum que estes materiais apresentam é a presença de grupos funcionais redox superficiais e de estruturas condutoras de elétrons. No caso dos catalisadores baseados em carbono, estes trabalhos sugerem que os grupos oxigenados superficiais têm um papel importante na reação com o sulfeto, removendo um elétron que será disperso nas estruturas condutoras grafíticas.

O fato dos biocarvões apresentarem diferentes grupos funcionais oxigenados como hidroxila, carboxila e carbonila em sua superfície^{204, 205} pode indicar uma potencial atividade destes materiais em reações de oxidação de sulfetos. Um dos objetivos deste capítulo foi a investigação do efeito do tratamento térmico na presença de grupos oxigenados no biocarvão, além de outros fatores como área superficial e estrutura carbonácea, que podem afetar a oxidação de sulfetos.

Neste capítulo foi realizado um estudo sistemático no efeito do tratamento térmico nos grupos oxigenados e na área superficial do biocarvão. Os biocarvões obtidos foram inicialmente estudados como adsorventes de moléculas corantes e como catalisadores de reações de oxidação de sulfeto em meio aquoso.

4.2. Parte experimental

4.2.1. Obtenção do biocarvão

O biocarvão utilizado nesta etapa do trabalho foi obtido durante a pirólise rápida de uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar, realizada na planta piloto já apresentada na Figura 2.3. Esta planta está localizada na Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, em Ituiutaba, MG, e foi projetada para processar 10 kg h^{-1} de biomassa.

Durante a pirólise, as partículas de biocarvão são arrastadas pelos gases para um ciclone, onde são separadas, evitando assim a contaminação dos produtos líquidos. O rendimento de biocarvão está na faixa de 15-25% em massa dos produtos da pirólise.

4.2.2. Pré-tratamento do biocarvão

O biocarvão passou por um pré-tratamento para remover metais, utilizando HCl concentrado (Cromato Produtos Químicos, 37%) sob refluxo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Após este tratamento, o biocarvão foi extensivamente lavado com uma solução de NaOH a 1 mol L^{-1} , uma solução de NaHCO_3 a 1 mol L^{-1} e água destilada, até que a água de lavagem atingisse o pH 6. O material foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12h e denominado por **B**.

4.2.3. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em três temperaturas, 400, 600 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$, usando 3 g de **B** sob fluxo de N_2 (50 mL min^{-1}), em um tubo de quartzo em um forno horizontal (BLUE M. Lindberg) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo a temperatura final por uma hora. Desta forma, três materiais foram preparados, além de **B**, nomeados por B400, B600 e B800.

4.2.4. Caracterizações

Análise térmica (TG)

As curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança DTG-60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de ar comprimido ou nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25-900 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,0 mg, colocadas em cadinhos de alumina. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

As análises TG-MS foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. Para cada análise foram usados entre 10 e 20 mg de amostra, em atmosfera dinâmica de argônio, com fluxo de 20 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25-900 °C e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

O espectrômetro de massas possui fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolar. As análises foram realizadas no modo MID (*multiple ion detection*), no qual apenas as razões *m/z* selecionadas são detectadas. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Análise elementar (CHN)

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador CHN Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X de pó foram adquiridos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação Cu K α com varredura de 4 a 80° e velocidade

de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Bruker ALPHA, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 varreduras para cada amostra no modo DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*, ou Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier). As amostras foram maceradas com KBr na proporção de 1:100 e as misturas foram analisadas. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

As deconvoluções dos espectros foram realizadas a partir do ajuste de picos múltiplos, fixando-se os picos a serem ajustados com curvas Gaussianas.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo Senterra, com um detector CCD acoplado a um microscópio óptico Olympus BX51. Foi utilizado um laser de comprimento de onda igual a 633 nm com potência de 5 mW , realizando 10 acumulações de 10 segundos cada, em 5 diferentes pontos da amostra. O espectro de cada amostra foi obtido realizando-se uma média desses pontos. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Para a estimativa da dimensão das estruturas de grafeno presentes nos materiais, o ajuste dos espectros Raman foi realizado através de deconvolução das curvas, de acordo com o protocolo detalhado por Ribeiro-Soares e colaboradores.²⁰⁶ As deconvoluções foram realizadas a partir de quatro componentes, duas Lorentzianas e outras duas Gaussianas. As Gaussianas introduzidas no ajuste estão relacionadas a áreas desordenadas e devem ser consideradas especialmente quando a amostra apresenta pequenos tamanhos de cristalito.

Área superficial BET

As medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de N_2 pelo método BET, em um equipamento LMAcorp, com 25 ciclos de adsorção e 15 ciclos de

dessorção. As desgaseificações foram realizadas a temperatura de 250 °C por 4 horas antes das análises. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados do Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Alicante, Espanha.

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

As imagens de MEV foram obtidas no equipamento FIB - Quanta FEG 3D FEI. Análises por EDS foram realizadas no mesmo equipamento, submetendo as amostras a uma tensão igual a 10 keV. Para a aquisição das imagens, foram feitas suspensões das amostras em água e uma gota de cada suspensão foi colocada sob fita de carbono com revestimento duplo. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

Potencial Zeta

As medidas de potencial Zeta foram realizadas com os materiais dispersos em soluções de pHs variando de 2 a 12, em um equipamento Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments). As medidas foram realizadas no laboratório 175 do Departamento de Química da UFMG.

4.2.5. Estudos de adsorção utilizando moléculas corantes

10 mg de cada material foram adicionados a 10 mL de uma solução aquosa de azul de metileno a 25 ppm e deixados em contato por 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado com uma solução de índigo carmim a 25 ppm. Após 24 horas, as concentrações dos corantes nas misturas foram determinadas por espectroscopia na região do UV-Vis, em um equipamento Shimadzu UV 2550 em interface com um computador, nos comprimentos de onda de 570 nm para o azul de metileno e 610 nm para o índigo carmim. Os testes foram realizados em triplicata.

4.2.6. Reações de oxidação de sulfeto em meio aquoso

Os estudos da cinética de oxidação de sulfeto em meio aquoso foram realizados com 20 mg de cada material suspenso em 6 mL de uma solução de Na₂S.9H₂O (Synth) a

8 g L⁻¹ em um tubo Falcon. As suspensões foram manualmente agitadas por 30 segundos e centrifugadas por um minuto a 2400 rpm. O sobrenadante foi removido, colocado em uma cubeta de quartzo e inserido no espectrômetro UV-Vis (Shimadzu UV 2550). Baseado em Lemos et al.,²⁰¹ os estudos cinéticos foram realizados monitorando-se a reação no comprimento de onda de 277 nm para a espécie S₂²⁻. Após cada medida, o sobrenadante foi colocado de volta ao tubo Falcon, e a mistura foi novamente agitada manualmente, centrifugada e introduzida na cubeta. Este procedimento foi repetido até que se completassem 40 minutos de medidas.

4.3. Resultados e discussão

O biocarvão obtido a partir da pirólise rápida de uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar passou por um pré-tratamento com HCl concentrado com o objetivo de remover metais solúveis e outras impurezas. Análises de EDS realizadas antes e após o tratamento ácido sugerem a lixiviação de diversos elementos como Al, P, Ti, K, Ca e Fe (Figura A.6, em anexo). Após este tratamento, o material foi denominado **B**.

A análise térmica de B em atmosfera dinâmica de N₂ mostrou uma perda de massa inicial de 5% devido à água adsorvida (Figura A.7, em anexo). Uma segunda perda de massa gradual de aproximadamente 50% também foi observada, relacionada com a decomposição de estruturas orgânicas e grupos superficiais presentes no biocarvão. Com base neste resultado, o tratamento térmico do material B foi realizado nas temperaturas iguais a 400, 600 e 800 °C por uma hora em atmosfera de N₂, e os materiais obtidos foram então denominados B400, B600 e B800, respectivamente. O rendimento dos tratamentos térmicos diminuiu com o aumento da temperatura, conforme esperado, sendo igual a 41% para B400, 36% para B600 e 29% para B800.

A Figura 4.1 apresenta as curvas de TG-MS de todos os materiais, realizadas monitorando os sinais *m/z* 18 (H₂O) e 44 (CO₂). As curvas TG obtidas nas análises estão apresentadas em anexo, na Figura A.8.

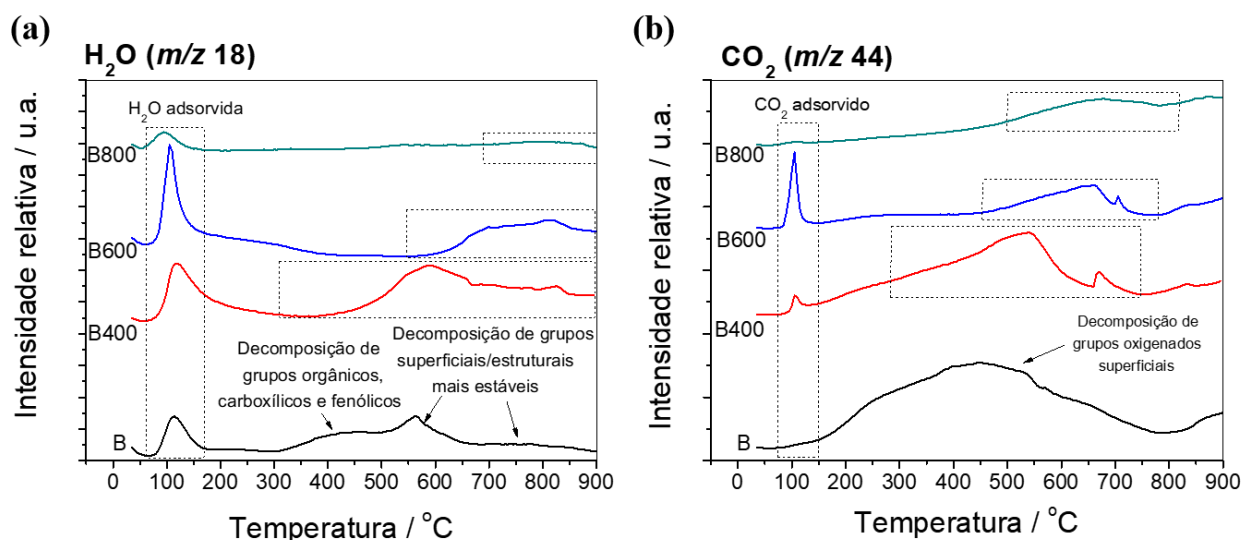


Figura 4.1. Curvas de TG-MS obtidas para B, B400, B600 e B800 em atmosfera dinâmica de argônio para m/z (a) 18, relativo à H₂O e (b) 44, relativo ao CO₂.

Pode ser observado para a amostra B uma perda de H₂O próxima a 100 °C, que está relacionada a moléculas de água adsorvidas no material. Entre 300-500 °C, o pico largo observado está provavelmente relacionado com a decomposição de diferentes moléculas orgânicas complexas presentes/impregnadas no biocarvão, além de grupos superficiais mais ácidos como grupos carboxila.²⁰⁷ Em temperaturas mais altas que 550 °C, grupos superficiais mais estáveis ou grupos oxigenados estruturais, como cetonas e fenóis, se decompõem.^{184, 185, 207}

No caso do material B400, a maior parte do sinal relativo a m/z 18 entre 300-500 °C desapareceu. Isto pode indicar que o tratamento a 400 °C levou à decomposição da maior parte dos grupos funcionais mais reativos. No entanto, um importante sinal centrado próximo a 600 °C sugere a presença de uma quantidade relativamente elevada de grupos contendo O e H, como grupos carboxílicos e fenólicos. Os tratamentos a 600 e 800 °C, B600 e B800 respectivamente, levaram à perda dos grupos mais reativos, sendo que apenas pequenas quantidades de grupos mais estáveis, como quinonas, permanecem nos materiais. Estes resultados sugerem que o tratamento térmico em diferentes temperaturas pode, gradualmente, eliminar grupos funcionais oxigenados presentes no biocarvão.

Os perfis de TG-MS obtidos para m/z 44, relacionado com CO₂, apresentaram resultados semelhantes (Figura 4.1(b)). A decomposição térmica de matéria orgânica e

grupos oxigenados superficiais a CO_2 pode ser observada em uma longa faixa de temperatura, entre 200 e 700 °C. Com o tratamento térmico do biocarvão em temperaturas mais elevadas, a formação de CO_2 decresce gradualmente, indicando a perda de grupos oxigenados.

Analisando-se as curvas de TG-MS obtidas, são observados picos bem definidos relacionados à perda de H_2O e CO_2 em uma temperatura próxima de 100 °C. Como estes materiais foram expostos ao ar após o tratamento térmico, estes picos podem estar relacionados com H_2O e CO_2 adsorvidos. A intensidade destes picos aumentou consideravelmente com os tratamentos a 400 e 600 °C. Por outro lado, o tratamento a 800 °C levou a uma diminuição de H_2O e CO_2 adsorvidos.

A partir da integração dos sinais de MS e das perdas observadas nas curvas de TG, foram realizados cálculos para determinar a quantidade de H_2O e CO_2 adsorvidos nos materiais (Tabela 4.1). Os resultados indicam claramente que o tratamento térmico influencia diretamente na capacidade de adsorção dos carvões. As maiores adsorções de H_2O e CO_2 observadas a 400 e 600 °C podem estar relacionadas com o desenvolvimento de poros e aumento de área superficial combinados com a presença de grupos oxigenados superficiais e bordas defeituosas,²⁰⁸ que interagem com moléculas de H_2O e CO_2 . O tratamento a 800 °C pode também ter aumentado a área superficial, no entanto as adsorções de H_2O e CO_2 diminuíram. Isto provavelmente está relacionado com a perda de grupos oxigenados, que aparentemente são importantes na adsorção destas moléculas.

Tabela 4.1. Valores de H_2O e CO_2 adsorvidos em cada um dos materiais, em mmol por grama, calculados a partir dos resultados de TG-MS

Material	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} / \text{mmol g}^{-1}$	$\text{CO}_{2\text{ads}} / \text{mmol g}^{-1}$
B	3,1	0,13
B400	5,5	0,12
B600	5,3	0,71
B800	1,1	0,03

A análise elementar CHN dos materiais (Figura 4.2) também sugeriu que o teor estimado de oxigênio diminuiu de aproximadamente 45% (biomassa original) para 13% para B800, indicando um forte processo de desoxigenação. Por outro lado, o teor de

carbono relativo aumentou de 43 para 72%. A Tabela A.3, em anexo, apresenta o resultado completo da análise elementar.

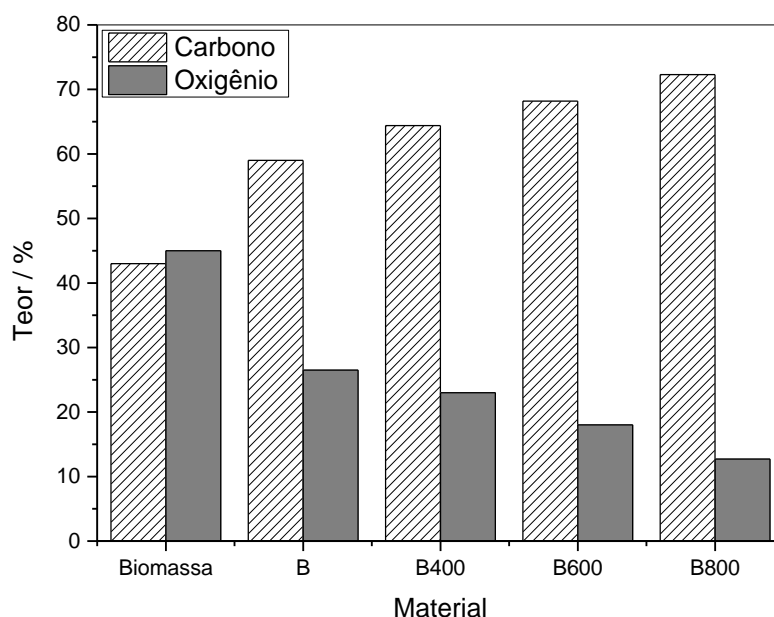


Figura 4.2. Teores de carbono e oxigênio (obtido por diferença entre o teor de CHN e cinzas) determinados por análise elementar das amostras.

As curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar estão apresentadas na Figura 4.3. É possível observar que todos os materiais mostraram perdas de massa relacionadas com a perda de água em temperaturas de até 100 °C. Entre 100 e 350 °C, observa-se que os materiais tratados a temperaturas mais elevadas, B600 e B800, não mostraram perdas de massa significativas. Nesta faixa de temperatura ocorrem perdas de massa relacionadas à degradação de grupos funcionais oxigenados,²⁰⁹ o que corrobora os menores teores de oxigênio determinados para estes materiais através da análise elementar, conforme mostrado anteriormente na Figura 4.2.

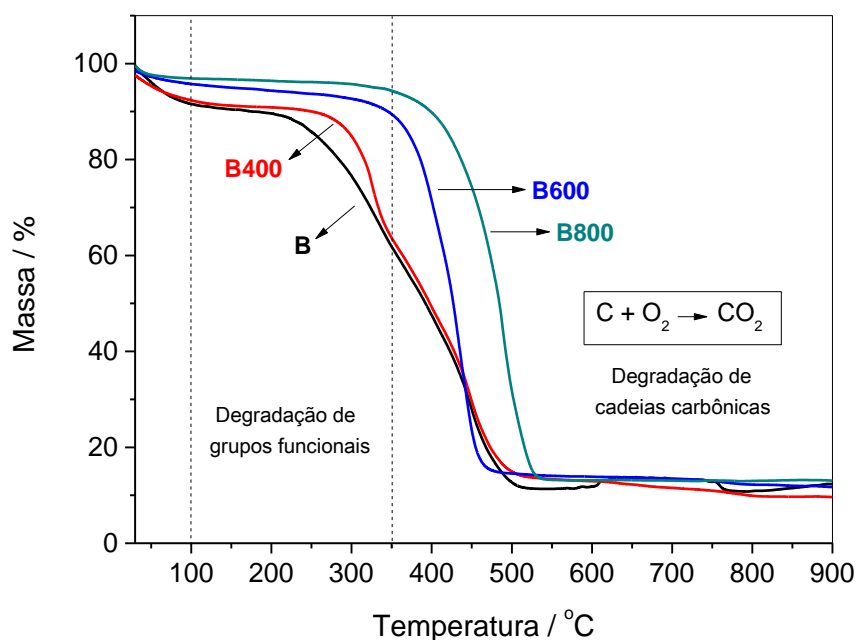


Figura 4.3. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para B, B400, B600 e B800.

As perdas de massa observadas em temperaturas superiores a 350 °C estão relacionadas com a oxidação das cadeias carbônicas.²⁰⁹ Esta degradação das cadeias ocorre em temperaturas menores tanto para B quanto B400, o que provavelmente indica que estes materiais possuem estruturas de carbono mais suscetíveis à oxidação. Para B600 e B800 as perdas de massa se iniciam em temperaturas mais elevadas, indicando que o tratamento térmico realizado a 600 e 800 °C levou à perda de voláteis originais de B que provavelmente resultaram na formação de estruturas de carbono mais estáveis e, portanto, menos suscetíveis à oxidação. Estes resultados também mostram um ganho de estabilidade térmica para o material B800 comparado aos demais materiais.

Os padrões de difração de raios X obtidos para os materiais B, B400, B600 e B800 (Figura A.9, em anexo) mostraram apenas um pico largo e de baixa intensidade em 2θ aproximadamente igual a 25°, relacionado a carbono amorfo contendo estruturas gráficas com ordenamento bidimensional.²¹⁰

Os espectros obtidos na região do IV para os materiais são apresentados na Figura 4.4. Observa-se no espectro de B bandas intensas e complexas entre 1800-800 cm^{-1} . A deconvolução do espectro nesta região mostrou que o tratamento térmico a 400 °C removeu compostos cujas bandas características estão próximas a 1700 cm^{-1} , relacionadas

ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos,²¹¹ 1250 cm⁻¹, possivelmente relacionadas com o estiramento C-H de estruturas aromáticas e 1060 cm⁻¹ de estiramento C-O alifático.²¹² Este resultado sugere que houve um processo de desoxigenação durante o tratamento térmico, provavelmente relacionado com a decomposição térmica de moléculas orgânicas complexas e grupos funcionais presentes no biocarvão. As bandas em 1600 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento C=C, próximas a 1440 cm⁻¹ devido ao estiramento CH₂ e em 1154 cm⁻¹ devido ao estiramento C-C²¹³ ainda estão presentes na amostra B400. No entanto, o tratamento a 600 e 800 °C levou ao desaparecimento destas bandas. Resultados similares foram reportados por Luo e colaboradores,²¹⁴ sendo relacionados à decomposição térmica de compostos aromáticos contendo grupos funcionais oxigenados em biocarvões, originando estruturas aromáticas condensadas.

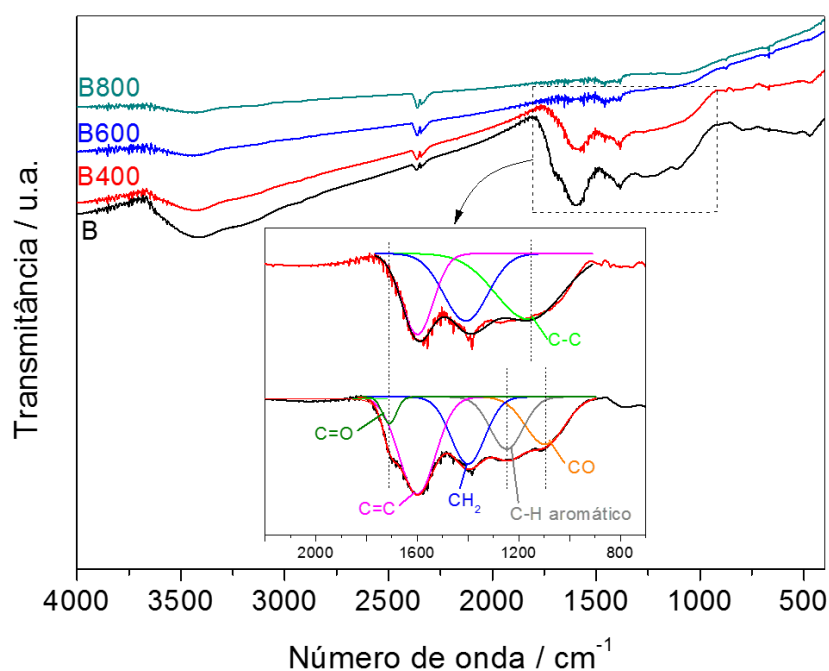


Figura 4.4. Espectros obtidos na região do IV para os materiais B, B400, B600 e B800. Detalhe: deconvolução das bandas entre 2200-700 cm⁻¹ para B e B400.

A Figura 4.5 apresenta os espectros Raman obtidos para os materiais. Estes espectros mostraram duas bandas principais: a banda D, situada entre 1300 e 1400 cm⁻¹, relacionada com a presença de defeitos na estrutura carbonácea, e a banda G, situada entre 1500 e 1600 cm⁻¹, relacionada com estruturas de carbono mais organizadas e com menos defeitos.²¹⁵

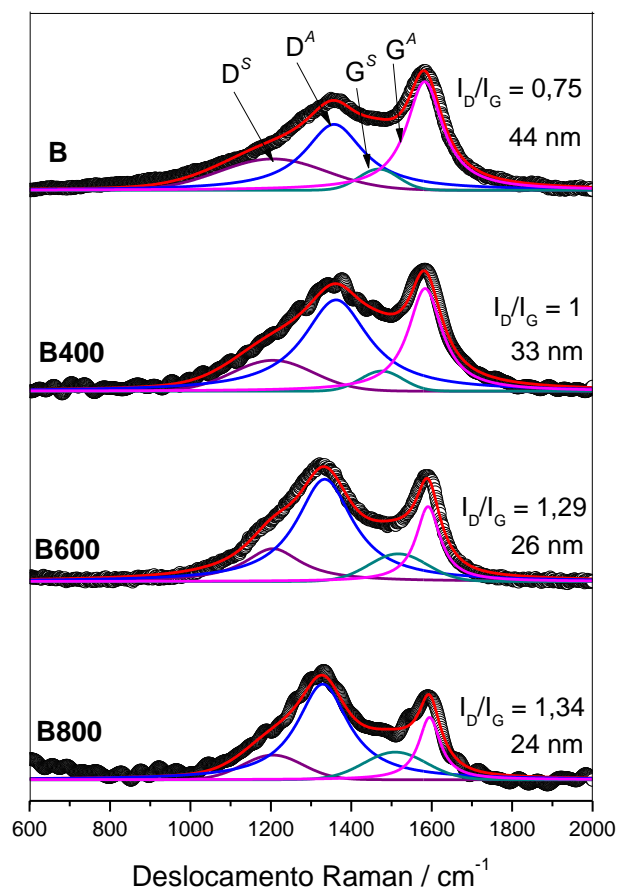


Figura 4.5. Espectros Raman obtidos para os materiais estudados com razões I_D/I_G calculadas e tamanhos de cristalito estimados (em nanômetros).

As razões I_D/I_G foram calculadas usando a Equação 4.1, em que I_D^S e I_G^S são as intensidades das Gaussianas e I_D^A e I_G^A são as intensidades das Lorentzianas obtidas após o ajuste dos espectros Raman. Este ajuste foi realizado usando quatro componentes: duas Lorentzianas (picos D_A e G_A) e outras duas Gaussianas (picos D_S e G_S).²⁰⁶ Os picos D_S e G_S introduzidos no ajuste estão relacionados a áreas desordenadas e devem ser considerados especialmente quando a amostra apresenta pequenos tamanhos de cristalito.

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{I_D^S + I_D^A}{I_G^S + I_G^A} \quad \text{Equação 4.1}$$

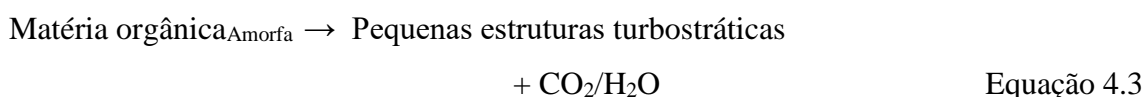
Os valores obtidos mostram um ligeiro aumento do valor de I_D/I_G para o biocarvão tratado a temperaturas mais elevadas (Figura 4.5). Estes valores indicam que a razão entre

estruturas desorganizadas/organizadas aumentou. As estruturas mais desorganizadas e grafeno defeituoso provavelmente foram formadas com a decomposição de estruturas orgânicas amorfas (antes invisíveis ao Raman) durante os tratamentos térmicos. Os trabalhos de Guizani²¹⁶ e Zhao²¹⁷ reportam um comportamento semelhante, com maiores valores de I_D/I_G para biocarvões obtidos em temperaturas mais elevadas.

Para a estimativa da dimensão das estruturas gráficas presentes nos biocarvões, os cálculos de tamanho de cristalito foram realizados usando a Equação 4.2, em que L_a é a dimensão aproximada das estruturas de grafeno e E_L é a energia do laser utilizado nas medidas (633 nm = 1,96 eV).

$$L_a \approx \frac{(490 \pm 100)}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{Equação 4.2}$$

Os resultados obtidos indicam que os tamanhos médios dos domínios gráficas, igual a 44 nm para o biocarvão original (B), diminuíram para 33 nm (B400), 26 nm (B600) e 24 nm (B800). Essa diminuição no tamanho dos cristalitos pode ser discutida em termos da formação de uma grande quantidade de novas estruturas bidimensionais defeituosas a partir da decomposição térmica da matéria orgânica amorfa (Equação 4.3), que ao ser liberada cria defeitos e distorções, levando a uma estrutura turbostrática.



A Tabela 4.2 mostra os valores de áreas superficiais BET e os volumes de micro e mesoporos obtidos para os materiais. A área superficial dos materiais aumentou substancialmente com as temperaturas de tratamento, atingindo $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o material obtido a 800 °C, principalmente devido à criação de microporos. Este aumento está relacionado com a decomposição de estruturas amorfas orgânicas ao longo da estrutura de carbono, levando à formação de poros ou paredes baseadas em estruturas de carbono aromáticas defeituosas.²¹⁸

Tabela 4.2. Áreas superficiais BET e volumes de micro e mesoporos obtidos para B e para os biocarvões modificados termicamente

Material	Área superficial BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro, BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
B	3	0,0001	0,0069
B400	30	0,016	0,012
B600	400	0,163 (91%)	0,015 (9%)
B800	590	0,231 (86%)	0,038 (14%)

As imagens de MEV obtidas para os materiais (Figura 4.6) mostram, para o biocarvão, a presença de estruturas que aparentam ser folhas distorcidas ou dobradas apresentando certa rugosidade. O tratamento a 400, 600 e 800 °C, no entanto, não causou mudanças significativas na textura carbonácea. Este resultado indica que a decomposição observada deve-se majoritariamente a estruturas orgânicas e amorfas superficiais, sendo que a estrutura principal de carbono não é significativamente afetada.

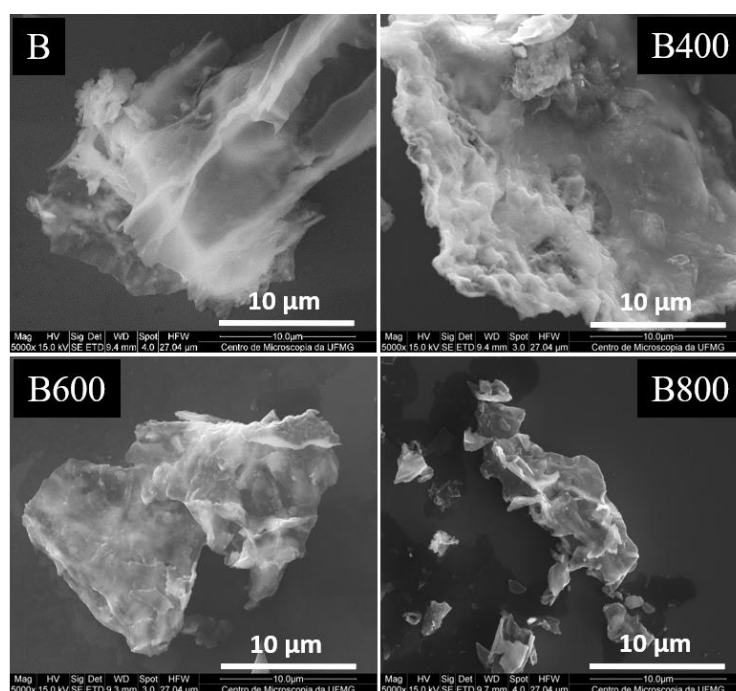


Figura 4.6. Imagens MEV obtidas por elétrons secundários para B, B400, B600 e B800.

Medidas de potencial Zeta indicaram potenciais iguais a 1,6 mV para o material B400, 2,5 mV para B600 e 4.4 mV para B800. Estes resultados indicam que B400 possui grupos ácidos responsáveis pelas cargas negativas superficiais neste material. Com o aumento da temperatura de tratamento estes grupos ácidos se decompõem levando a um

aumento do potencial Zeta. A medida para o material B não foi realizada devido à solubilização de matéria orgânica deste material, o que compromete os resultados da análise.

4.3.1. Estudos de adsorção usando moléculas corantes

Os estudos de adsorção de corantes com os materiais foram realizados com o corante catiônico azul de metileno (AM^+) e o corante aniônico índigo carmim (IC^{2-}) como moléculas modelo. Estas moléculas corantes podem ser usadas como modelos de águas residuais contaminadas por indústrias têxteis, além de funcionarem como sondas para investigar o efeito de cargas superficiais de materiais carbonáceos e efeitos eletrostáticos envolvidos durante a adsorção. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos.

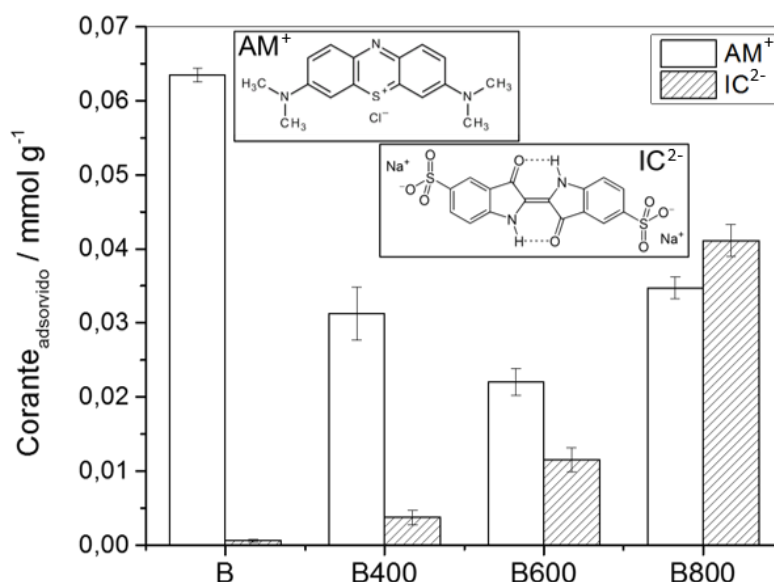


Figura 4.7. Quantidades adsorvidas dos corantes azul de metileno (AM^+) e índigo carmim (IC^{2-}), em mmol por grama de cada material.

Pode ser observado um decréscimo na capacidade de adsorção de AM com o aumento da temperatura de tratamento do biocarvão. Este comportamento pode estar relacionado com a decomposição dos grupos oxigenados na superfície do biocarvão, que ocorre nas temperaturas mais elevadas.²¹⁹ Como estes grupos oxigenados são carregados negativamente (por exemplo, carboxilatos COO^- e fenolatos O^-), a interação entre o biocarvão e o corante catiônico AM é significativamente reduzida. Por outro lado, para o

material B800 a adsorção de AM aumentou ligeiramente, o que pode estar relacionado com a maior área superficial e porosidade deste material, além da interação entre os elétrons π deslocalizados nas estruturas de carbono com o corante catiônico.

Para o corante aniônico IC, o comportamento oposto é observado, sendo que a maior adsorção de IC foi observada para o material B800. Considerando-se uma interação eletrostática entre o corante e os materiais, a perda de grupos oxigenados com o aumento da temperatura de tratamento aumenta a interação entre o material e o corante. Conforme as medidas de potencial Zeta mostraram, o material B400 apresenta a maior quantidade de cargas negativas superficiais, o que corrobora os resultados obtidos nas adsorções.

A Figura 4.8 mostra, esquematicamente, as possíveis interações entre os corantes AM e IC e os materiais estudados.

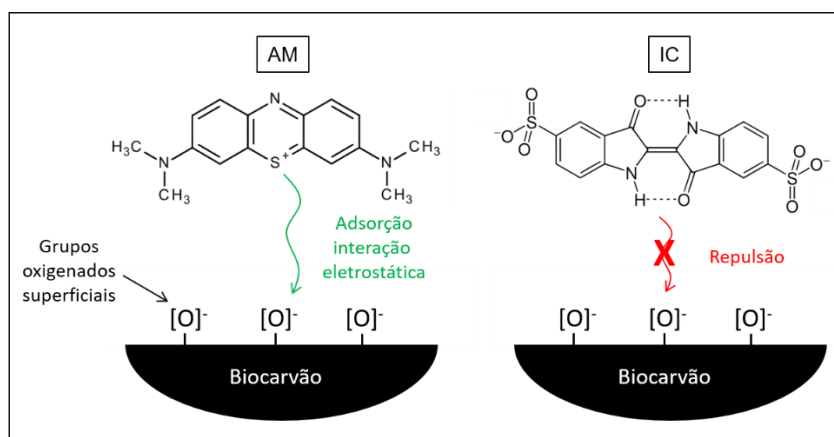


Figura 4.8. Representação esquemática da adsorção dos corantes AM e IC pelo biocarvão contendo grupos oxigenados superficiais.

4.3.2. Reações de oxidação de sulfetos

A oxidação de sulfeto aquoso promovida por carvões ativados e outros catalisadores já foi previamente estudada.^{220, 221} O mecanismo de oxidação ainda não está totalmente esclarecido, mas acredita-se que envolve a interação da espécie $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ com grupos redox oxigenados na superfície do carvão, formando espécies de enxofre oxidadas intermediárias. Nesta etapa, há transferência de elétrons na estrutura do carvão. As espécies de enxofre oxidadas podem então reagir com outra espécie S^{2-} , produzindo dissulfetos ou polissulfetos (Equação 4.4). Os elétrons envolvidos na reação podem ser recebidos pelo carvão e dispersar-se em sua estrutura.



Equação 4.4

A Figura 4.9 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis em 35 minutos de reação utilizando-se o material B800. A banda em 277 nm, relacionada com as espécies S_2^{2-} , foi usada para avaliar a eficiência catalítica dos materiais.²²² Bandas de absorção em 315 e 375 nm também foram observadas, relacionadas com a formação de S_3^{2-} .²²³ Para melhor visualização das bandas, foi realizada a deconvolução do espectro a partir do ajuste de picos múltiplos, fixando-se os picos a serem ajustados com curvas Gaussianas. A formação das espécies oxidadas é evidenciada pela coloração amarelada que a solução apresenta ao longo da reação (Figura 4.9, detalhe).

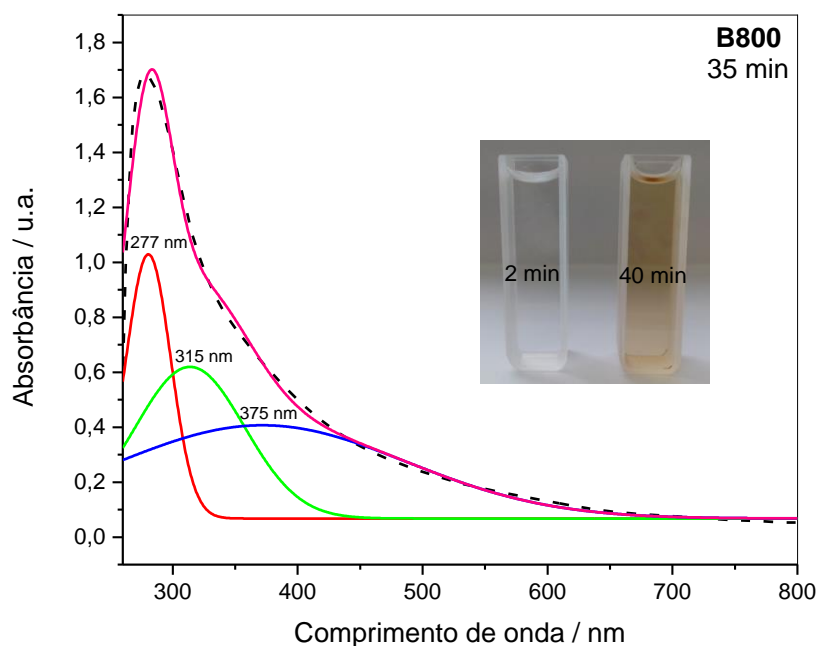


Figura 4.9. Espectro de UV-Vis obtido em 35 minutos de reação de $Na_2S_{(aq)}$ na presença do material B800 (linha tracejada). As linhas cheias representam o espectro após deconvolução. Detalhe: fotos da solução no início da reação e após 40 minutos.

A Figura 4.10 mostra os perfis cinéticos resultantes das medidas da absorbância em 277 nm da solução ao longo do tempo para os diferentes materiais estudados, bem como os valores calculados para as constantes de velocidade. O material B foi

inicialmente testado nestas reações mas apresentou uma intensa descoloração no pH da reação, comprometendo a reação e as medidas espectroscópicas.

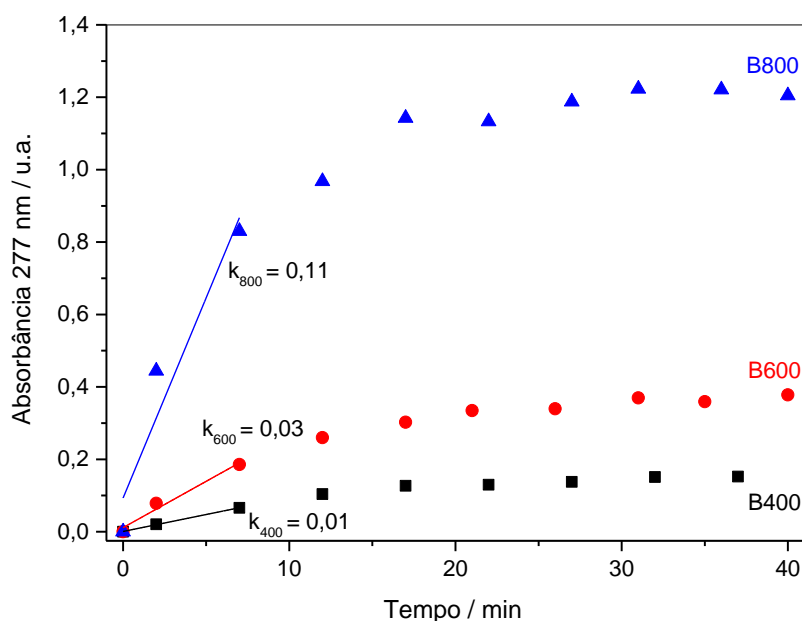


Figura 4.10. Perfis cinéticos de oxidação de sulfetos para os materiais B400, B600 e B800, monitorados para a absorção em 277 nm relacionada com a formação de S_2^{2-} , com as respectivas constantes de velocidade.

Observa-se que o material B800 apresentou elevada atividade na oxidação de sulfetos considerando-se a formação de S_2^{2-} , com uma reação inicial de pseudo ordem zero e constante de velocidade igual a $0,11 \text{ min}^{-1}$, comparada a $0,03 \text{ min}^{-1}$ para B600 e $0,01 \text{ min}^{-1}$ para B400. Estes resultados devem ser discutidos considerando-se as diferentes características físico-químicas dos biocarvões, como a área superficial e a natureza e concentração dos grupos oxigenados superficiais. Trabalhos anteriores mostram que a área superficial e a estrutura de poros têm um papel importante na oxidação de sulfetos por materiais carbonáceos e, por outro lado, a presença de grupos superficiais oxigenados redox também é crítica para a atividade catalítica na oxidação de sulfetos.²⁰¹ Grupos carboxílicos não seriam ativos para a oxidação de sulfetos e devem ter um efeito negativo devido à repulsão entre as cargas superficiais negativas ($-\text{COO}^-$) e os adsorbatos (S^{2-} e HS^-). A presença de outros grupos redox mais básicos como quinonas, no entanto, já foi descrita como responsável pela atividade de materiais na oxidação de sulfetos.²⁰¹ Desta forma, a maior atividade observada para o material B800 está provavelmente relacionada

à presença de alguns grupos funcionais redox oxigenados acoplados a estruturas de carbono mais organizado presentes no material.

Uma análise da atividade dos materiais frente à oxidação de sulfetos normalizada pelas respectivas áreas superficiais (Figura 4.11) mostra que o material mais ativo, considerando-se metros quadrados, foi B400, seguido de B800 e B600. Este resultado deve-se possivelmente à presença de concentrações maiores de grupos oxigenados redox superficiais, especialmente quinonas e hidroquinonas, ativas para a oxidação de sulfetos no material B400. Estes grupos mostram boa estabilidade térmica a 400 °C, mas se decompõem em temperaturas próximas a 600 °C.²²⁴

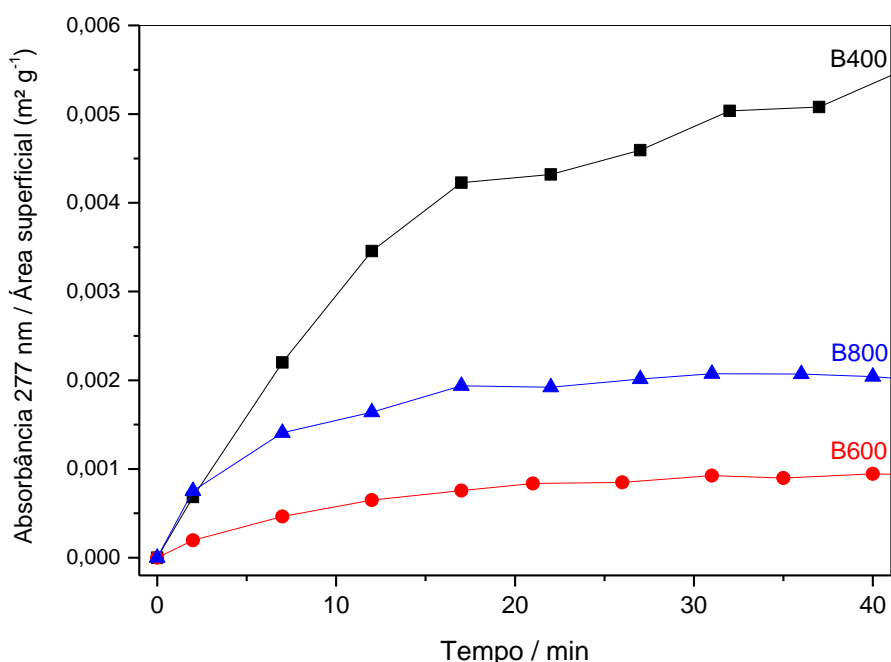


Figura 4.11. Curvas dos perfis cinéticos de oxidação de sulfetos para os materiais B400, B600 e B800, monitorados para a absorção em 277 nm relacionada com a formação de S_2^{2-} , normalizadas pelas respectivas áreas superficiais.

A Figura 4.12 mostra uma ideia geral do que pode estar acontecendo com o biocarvão tratado termicamente a temperaturas mais elevadas. A decomposição térmica leva a uma diminuição no teor de oxigênio de 27% no biocarvão para 14% no material obtido a 800 °C, restando somente os grupos oxigenados superficiais mais estáveis, como éter, cetona e quinona. Combinados com a elevada área superficial e poucas cargas

negativas superficiais, estes grupos redox são responsáveis pela atividade observada para oxidação de sulfetos.

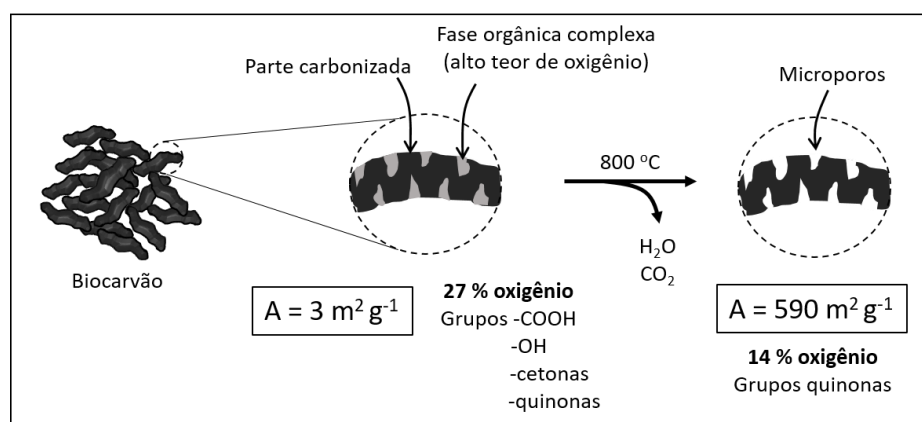


Figura 4.12. Esquema proposto para a decomposição de estruturas amorfas orgânicas durante o tratamento térmico a 800 °C.

4.4. Conclusões parciais

O biocarvão obtido na pirólise rápida da biomassa foi termicamente ativado a 400, 600 e 800 °C e caracterizado por diferentes técnicas. O tratamento térmico pode ser usado para modificar a superfície do biocarvão com relação à área superficial e porosidade, grupos oxigenados funcionais e reatividade. Os tratamentos térmicos levaram à decomposição de fases orgânicas complexas presentes no biocarvão, com o desenvolvimento de microporos e uma diminuição gradual no teor de oxigênio, como observado por TG-MS, análise elementar, espectroscopia na região do IV e área superficial BET.

Como resultado, as propriedades superficiais como adsorção e reatividade foram modificadas. Os diferentes comportamentos observados nas adsorções de moléculas corantes permitiram confirmar a perda de grupos oxigenados nos materiais tratados a temperaturas mais elevadas. No caso da reação de oxidação de sulfetos em meio aquoso, o aumento na área superficial e a presença de grupos superficiais redox, provavelmente quinonas, favoreceu o desempenho do material obtido a uma maior temperatura, B800.

Capítulo 5

Uso de glicerina e ácidos graxos livres oriundos da cadeia do biodiesel para a obtenção de novos materiais para aplicações tecnológicas

5. USO DE GLICERINA E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES ORIUNDOS DA CADEIA DO BIODIESEL PARA A OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Neste capítulo serão mostrados os resultados do estudo da combinação da glicerina obtida como subproduto no processo de síntese do biodiesel com o ácido graxo comumente encontrado em diferentes óleos vegetais, o ácido oleico, utilizando ácido cítrico como agente de reticulação para a obtenção de novos materiais. As reações foram realizadas em duas etapas: (i) esterificação envolvendo a glicerina e o ácido oleico seguida de (ii) reação com o ácido cítrico. Foram obtidos dois produtos, um líquido e um sólido e, por meio das análises de CHN, espectroscopia na região do IV e RMN de ^1H e ^{13}C , foi possível propor fórmulas estruturais para os produtos obtidos, sendo que os líquidos são compostos pelo diacilglicerol formado por glicerina e ácido oleico, e os sólidos apresentam composição semelhante a um polímero formado, em sua maior parte, por glicerina e ácido cítrico. Os produtos líquidos apresentaram propriedades de um *switch* anfifílico com a capacidade de formar e quebrar emulsões do tipo óleo/água com a variação do pH, podendo ser aplicados em diferentes processos bifásicos que envolvem a estabilização e quebra de emulsões. Já os produtos sólidos mostraram-se géis poliméricos reticulados com capacidade de absorção de água e de adsorção de diferentes espécies tais como MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Esses géis mostraram também uma propriedade de oxirredução provavelmente associada à presença do ácido cítrico na estrutura do polímero.

5.1. Introdução

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, hoje já bem estabelecida principalmente no Brasil, ainda apresenta desafios relacionados à otimização do processo, ao uso de novas matérias primas e à destinação de subprodutos.^{62, 63}

5.1.1. Biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais – O problema dos ácidos graxos livres

Hoje no Brasil, a matéria prima mais utilizada na obtenção do biodiesel é o óleo de soja.⁶⁰ Quanto ao uso de outros óleos vegetais como matéria prima, o principal

problema está relacionado com o elevado teor de ácidos graxos livres que esses óleos apresentam. A utilização de catalisadores básicos homogêneos na transesterificação dos óleos vegetais, método convencional para a obtenção do biodiesel, torna inviável uma porcentagem maior do que 2% de ácidos graxos livres nos óleos. A presença de quantidades maiores de ácidos graxos livres afeta diretamente a reação de transesterificação, pois os ácidos reagem com o catalisador básico formando sabão, o que dificulta as etapas posteriores.⁶⁵

Os ácidos graxos são constituídos por um grupo carboxila ligado a cadeias contendo entre 4 e 22 átomos de carbono, C4 a C22. Os ácidos graxos contendo 18 átomos de carbono são os mais comuns em óleos e gorduras,²²⁵ sendo o ácido oleico um exemplo de C18 monoinsaturado (Figura 5.1).

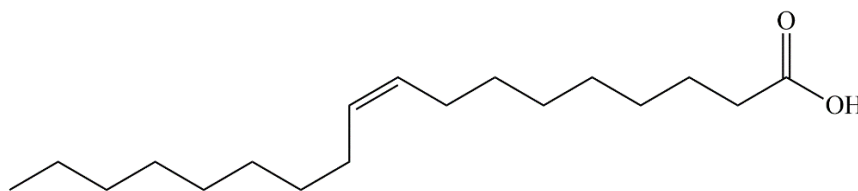


Figura 5.1. Representação estrutural do ácido oleico.

Os óleos vegetais são compostos principalmente por glicerídeos,²²⁶ mas reações de hidrólise levam ao aumento do teor de ácidos graxos livres nesses óleos, o que depende de variáveis como a cultura, o processamento e o armazenamento dos óleos.²²⁷ As culturas de palma, macaúba e pinhão manso, por exemplo, produzem uma quantidade de óleo superior à soja (considerando-se o rendimento de óleo por hectare plantado), além de serem plantas resistentes que não competem diretamente com culturas alimentares.^{228, 229} No entanto, o teor de ácidos graxos livres nestes óleos pode chegar a 70%, o que dificulta muito o processo tradicional de produção de biodiesel a partir destas oleaginosas.

5.1.2. Glicerina, subproduto do biodiesel

O biodiesel é geralmente obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com um álcool (metanol, por exemplo), geralmente catalisada por uma base, conforme esquematizado na Figura 5.2. Juntamente com o biodiesel, uma quantidade de glicerina é obtida na transesterificação, sendo esta considerada um subproduto.

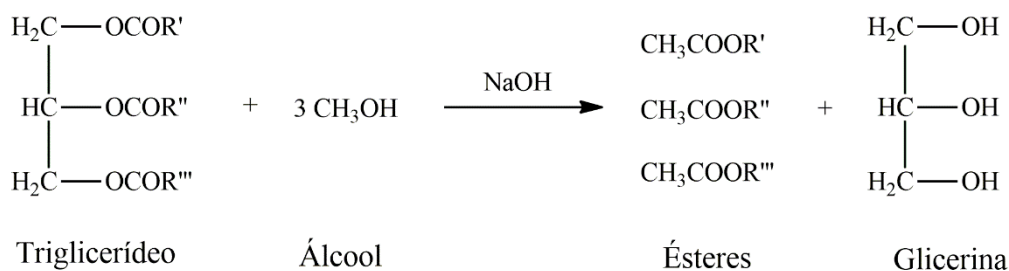


Figura 5.2. Representação esquemática da obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação catalisada por base.

A crescente demanda por biodiesel não só no Brasil mas em todo o mundo leva, conseqüentemente, a um aumento na produção de glicerina. Estima-se que cada tonelada de biodiesel produzida gere 100 kg de glicerina, o que representa 10% em massa. As projeções de produção de biodiesel para 2020 no Brasil indicam aproximadamente 14 bilhões de litros, o que resultaria em 1,4 bilhões de litros de glicerina.²³⁰

A indústria farmacêutica é uma das maiores consumidoras de glicerina, que é utilizada na composição de cápsulas e emolientes para cremes e pomadas, por exemplo.²³¹ No entanto, as indústrias necessitam da glicerina com elevado grau de pureza, não consumindo o excedente obtido na produção de biodiesel, que apresenta impurezas.²³¹ Como os métodos de purificação em sua maioria são dispendiosos, a glicerina é destinada como subproduto na produção do biodiesel.

Desta forma, torna-se interessante o desenvolvimento de materiais de maior valor agregado a partir desses subprodutos, o que pode contribuir para aumentar a competitividade do biodiesel frente aos combustíveis fósseis.

Neste capítulo, portanto, será estudada a combinação da glicerina do biodiesel com ácidos graxos livres de óleos vegetais para a obtenção de novos materiais. O ácido graxo utilizado no estudo foi o ácido oleico, cuja longa cadeia apolar será importante para conferir a propriedade anfifílica desejada ao produto final, já que a glicerina é uma substância polar.

O ácido cítrico (Figura 5.3) será adicionado ao produto obtido da reação entre a glicerina e o ácido oleico e, diferente deste, é uma substância polar que pode reagir com mais de uma molécula de glicerina, permitindo a reticulação dos produtos formados.

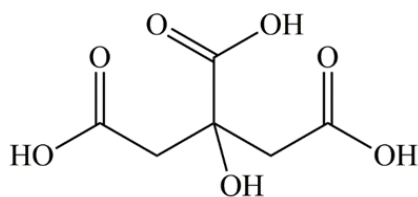


Figura 5.3. Representação estrutural do ácido cítrico.

5.2. Parte experimental

5.2.1. Síntese dos materiais

A síntese dos materiais ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa, uma mistura de glicerina (Synth, P.A.) e ácido oleico (Synth, P.A.) em uma razão molar 1:0,8 foi aquecida a 160 °C por 5h, sob agitação. A mistura obtida nesta etapa foi denominada **R1**. Na segunda etapa, com duração de duas horas, a temperatura da reação foi diminuída para 140 °C e ácido cítrico (Dinâmica, P.A.) foi lentamente adicionado em duas razões molares, 1 **R1** : 0,2 ácido cítrico e 1 **R1** : 0,4 ácido cítrico.

A Tabela 5.1 apresenta as reações realizadas de acordo com as proporções molares utilizadas de cada um dos reagentes.

Tabela 5.1. Reações realizadas e proporções molares de glicerina, ácido oleico e ácido cítrico utilizadas

Reação	Proporções / mol		
	Glicerina	Ácido Oleico	Ácido Cítrico
R1	1	0,8	-
R1.2	1	0,8	0,2
R1.4	1	0,8	0,4

5.2.2. Caracterizações

Titulações ácido-base

Para a determinação da quantidade de ácido oleico consumido na primeira etapa da reação foram realizadas titulações ácido-base de alíquotas da reação em tempos

definidos, utilizando uma solução padronizada de NaOH 0,5 mol L⁻¹ como titulante e fenolftaleína em solução alcoólica como indicador. As titulações foram realizadas no laboratório de trabalho, 141 do Departamento de Química da UFMG.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer Frontier Single Range, no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*, ou Reflectância Total Atenuada), na região de 4000 a 550 cm⁻¹ e 16 varreduras para cada amostra. As análises foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG.

Análise térmica (TG)

As curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança DTG-60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25-800 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,0 mg colocadas em cadinhos de alumina. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Análise elementar (CHN)

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador CHN Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker DPX-200 Avance operando a 200 MHz, utilizando clorofórmio-d como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os espectros foram

obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução do Departamento de Química da UFMG.

Titulações potenciométricas

As titulações potenciométricas foram realizadas com 50,0 mL de uma suspensão aquosa a 0,1% m/v das amostras, utilizando soluções padronizadas de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e HCl (0,25 mol L⁻¹) como titulantes. O potencial durante as titulações foi medido em um pHmetro PHS-3C Bench. As titulações foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X de pó foram adquiridos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação Cu K α com varredura de 4 a 70° e velocidade de 4° min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG. As fases presentes nos materiais analisados foram identificadas utilizando os Arquivos de Padrões de Difração (*Pattern Diffraction Files*, PDF).

5.2.3. Testes de formação e quebra de emulsão

Os testes de formação e quebra de emulsão foram realizados com a adição de 1 mL de óleo de soja comercial a 5 mL de uma suspensão aquosa a 0,1% m/v do material. Esta mistura foi agitada manualmente e no vórtex, para verificar a formação de emulsão. Posteriormente, adicionaram-se 2 mL de NaOH a 0,25 mol L⁻¹ e agitou-se a mistura novamente no vórtex. Após esta etapa, procedeu-se à adição de 3 mL de HCl a 0,25 mol L⁻¹, agitando a mistura no vórtex, de modo a variar o pH do sistema.

5.2.4. Estudos de absorção de água

Os testes de absorção de água foram realizados segundo o procedimento descrito por Franklin e Guhanathan,²³² em diferentes valores de pH (2-10) e a temperatura ambiente. Os sólidos secos e previamente pesados foram imersos em 10 mL das soluções

aquosas e, após uma hora, foram removidos, secos em papel de filtro e pesados. Estes testes foram realizados no laboratório 141 do Departamento de Química da UFMG.

5.2.5. *Estudo cinético da adsorção de corantes*

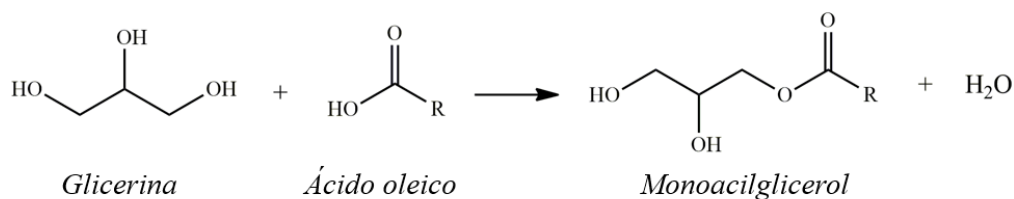
50 mg de cada material foram adicionados a 10 mL de uma solução aquosa de azul de metileno a 50 ppm. O mesmo procedimento foi realizado com uma solução de índigo carmim a 50 ppm. As concentrações dos corantes nas misturas foram medidas em tempos determinados, até totalizar 24 horas de cinética. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 2550 em interface com um computador, nos comprimentos de onda de 570 nm para o azul de metileno e 610 nm para o índigo carmim.

5.2.6. *Estudo da propriedade redutiva dos materiais*

A capacidade dos materiais em atuarem como agentes redutores foi testada em duas reações em solução aquosa. Cerca de 100 mg de material foram colocados em 10 mL de uma solução de KMnO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e deixados em contato por 24h. O mesmo procedimento foi realizado para uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após 24 horas, as concentrações das soluções foram determinadas por espectroscopia na região do UV-Vis, em um equipamento Shimadzu UV 2550 em interface com um computador, no modo de varredura nos comprimentos de onda de 800 a 200 nm.

5.3. **Resultados e discussão**

A mistura inicial, obtida na primeira etapa da reação entre a glicerina (incolor) e o ácido oleico (amarelado) apresentava-se bifásica. Com o aquecimento durante a reação, esta mistura adquiriu coloração âmbar e apresentou somente uma fase. O objetivo desta etapa era a obtenção de um intermediário éster monoacilglicerol, de acordo com a equação simplificada abaixo (Equação 5.1).



Equação 5.1

O consumo do ácido oleico nesta primeira etapa foi monitorado através de titulações realizadas para alíquotas da reação que foram retiradas em tempos determinados. Os resultados das titulações destas alíquotas mostram que houve o consumo de pouco mais de 60% do ácido oleico presente na mistura reacional (Figura 5.4(a)).

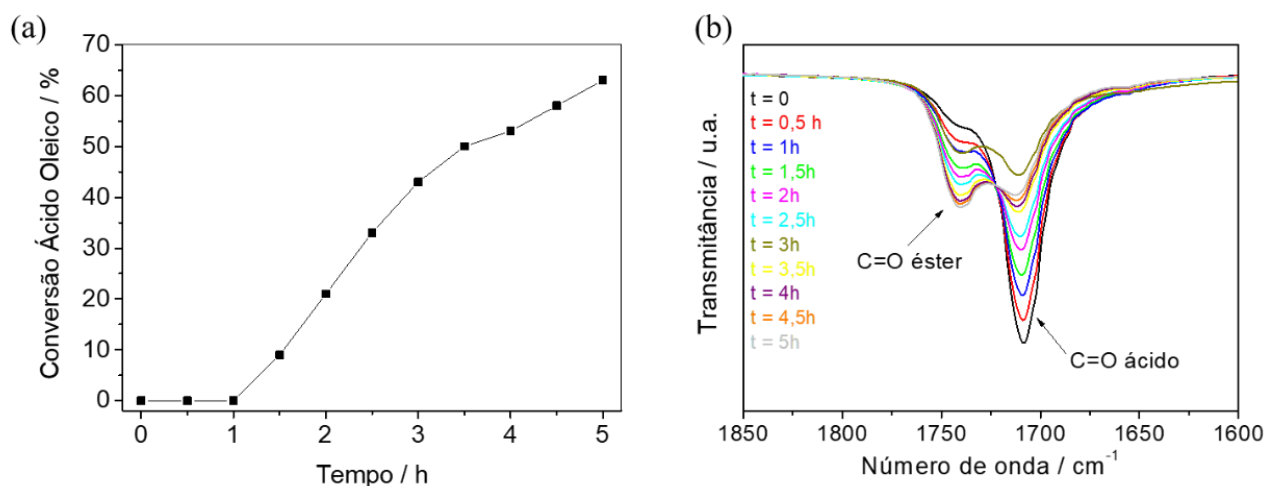


Figura 5.4. (a) Valores calculados para a conversão de ácido oleico, em porcentagem, em função do tempo de reação; (b) Espectros obtidos na região do IV para alíquotas da reação em função do tempo de reação.

Espectros na região do IV feitos para estas mesmas alíquotas (Figura 5.4(b)) mostram a diminuição gradual da banda próxima a 1710 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos,^{233, 234} e o aparecimento da banda em 1737 cm^{-1} , característica do estiramento de ligações C=O de ésteres,^{235, 236} o que indica a formação do produto desejado, monoacilglicerol. Outros coprodutos também foram identificados no meio reacional por espectrometria de massas devido à desidrogenação e oxidação da cadeia do ácido oleico e desidratação do glicerol.²³⁷

As curvas TG/DTG obtidas para a mistura reacional desta primeira etapa da reação, R1, estão apresentadas na Figura 5.5. A curva DTG mostra 4 eventos mais

evidentes, relacionados com perdas de massa que ocorrem em temperaturas próximas a 156, 256, 340 e 394 °C. O primeiro evento provavelmente está relacionado com a desidratação do produto. Já a perda de massa centrada em 256 °C está relacionada com a perda de ácido oleico livre presente no material. As perdas de massa observadas em 340 e 394 °C estão relacionadas com o monoacilglicerol e o diacilglicerol, respectivamente, indicando que ocorre a formação do diacilglicerol como coproduto da reação.

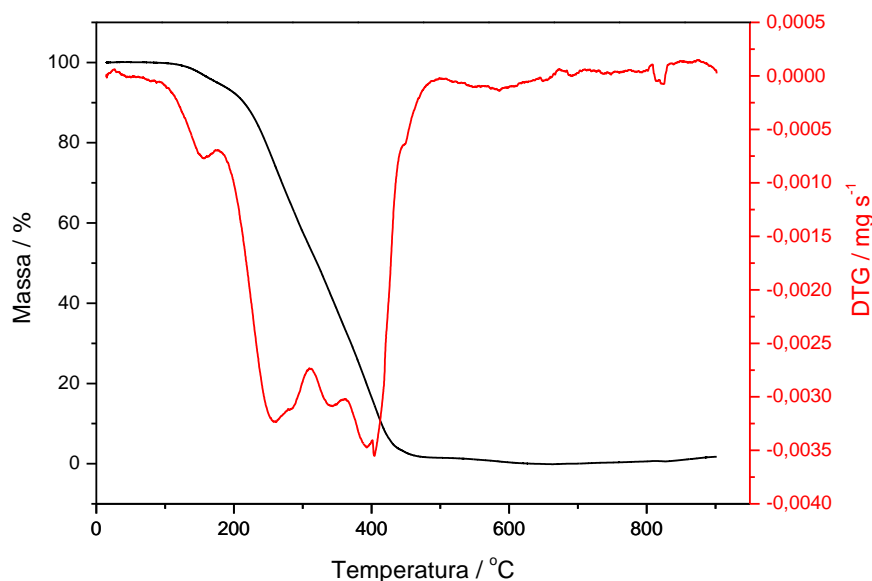
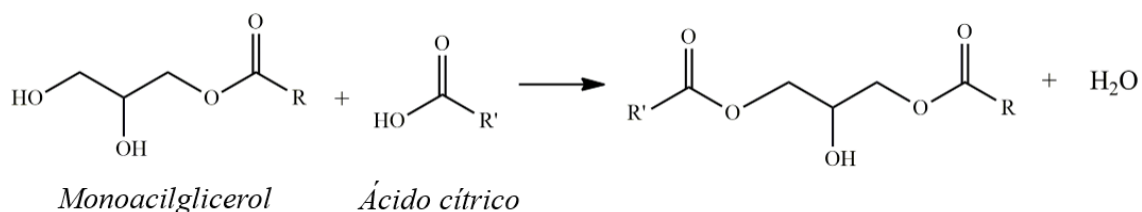


Figura 5.5. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio para o produto R1.

Na segunda etapa da reação, o ácido cítrico foi adicionado à mistura obtida na primeira etapa. O objetivo era a formação de ligações do tipo éster com o derivado monoacilglicerol, de acordo com o processo simplificado na Equação 5.2.



Equação 5.2

A adição do ácido cítrico ao meio reacional levou à formação de dois produtos, um segundo líquido de cor âmbar e um sólido esbranquiçado, de aparência polimérica.

Estes produtos foram separados para posterior caracterização. A Figura 5.6 mostra, esquematicamente, as observações feitas durante a síntese dos materiais.

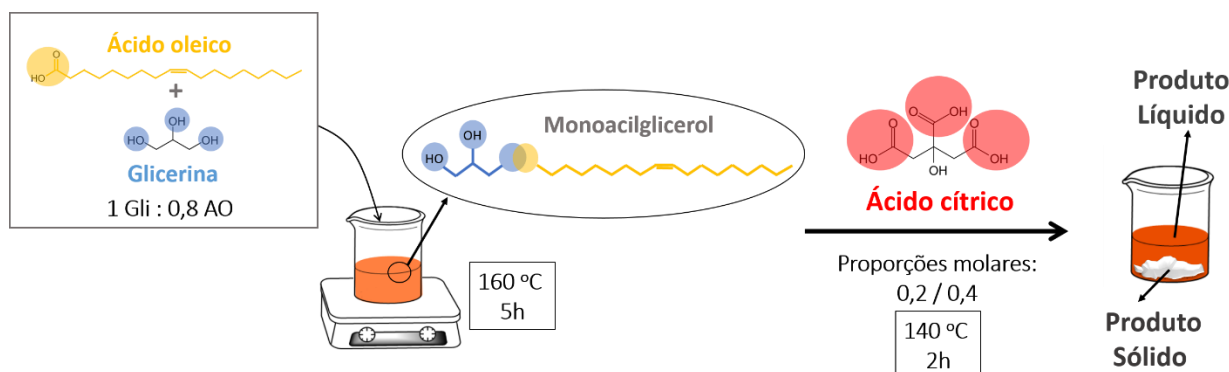


Figura 5.6. Representação esquemática da síntese dos materiais e produtos obtidos.

Os produtos líquidos e sólidos foram então denominados de acordo com a reação na qual foram obtidos. Na reação **R1.2**, em que foi usada a proporção molar 1 R1 : 0,2 ácido cítrico, os produtos líquido e sólido foram nomeados, respectivamente, **L1.2** e **S1.2**. Já os produtos obtidos na reação **R1.4** (1 R1 : 0,4 ácido cítrico) foram denominados por **L1.4** e **S1.4**.

Os resultados da análise elementar realizada para os produtos sólidos e líquidos, bem como para o produto da primeira etapa da reação (R1), estão apresentados na Tabela 5.2. O teor de nitrogênio foi igual ou muito próximo de zero para todos os materiais e, desta forma, foi omitido.

Tabela 5.2. Teores de C, H e O, em porcentagem, obtidos para os materiais sintetizados

Material	C / %	H / %	O / %*
R1	70,86	11,69	17,45
L1.2	73,42	11,91	14,67
L1.4	74,12	11,84	14,04
S1.2	44,90	5,60	49,50
S1.4	43,47	5,35	51,18

*valores obtidos por diferença [100 - (C+H)]

Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio encontrados para o produto da primeira etapa da reação, R1, são condizentes com o monoacilglicerol formado através

da reação do glicerol com uma molécula de ácido oleico, conforme estrutura apresentada na Figura 5.7, a qual apresenta porcentagens de C, H e O iguais a 70,74; 11,31 e 17,95%, respectivamente.

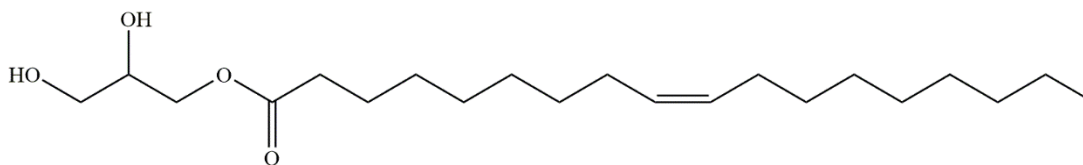


Figura 5.7. Fórmula estrutural proposta para o produto da primeira etapa da reação, R1.

Para os produtos líquidos, L1.2 e L1.4, foi observado um pequeno aumento no teor de carbono com a adição do ácido cítrico na segunda etapa da reação. Estes valores, no entanto, não indicariam a formação do produto da reação entre o monoacilglicerol e o ácido cítrico (Figura 5.8), que apresentaria porcentagens de C, H e O iguais a 61,11; 8,74 e 30,15%, respectivamente.

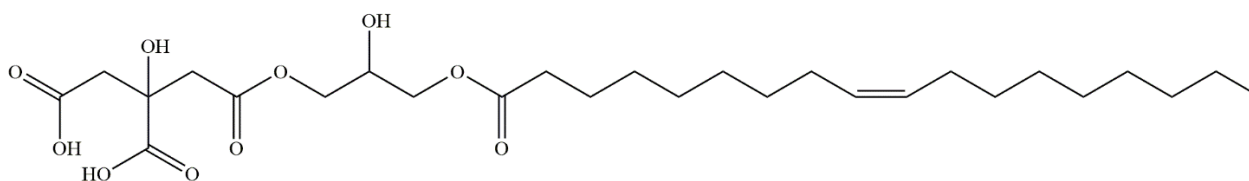


Figura 5.8. Fórmula estrutural proposta para o produto líquido esperado da segunda etapa da reação, a esterificação entre o monoacilglicerol e o ácido cítrico.

Por outro lado, o produto diacilglicerol, formado entre glicerina e ácido oleico (Figura 5.9) indica, no entanto, teores de C, H e O iguais a 75,43, 11,69 e 12,88%, respectivamente, o que estaria de acordo com o observado na análise elementar. A formação do diacilglicerol na segunda etapa da reação levaria então a um ligeiro aumento no teor de carbono e a uma pequena redução do teor de oxigênio com relação ao produto R1.

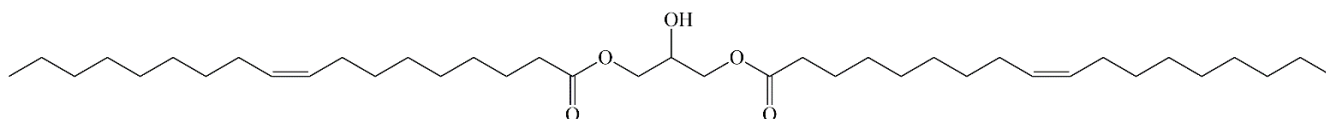


Figura 5.9. Fórmula estrutural proposta para o produto líquido da segunda etapa da reação, diacilglicerol.

No caso dos produtos sólidos, S1.2 e S1.4, foram obtidos menores teores de carbono e hidrogênio, com um aumento pronunciado no teor de oxigênio, o que indica que a maior parte do ácido cítrico estaria presente nos sólidos. Levando-se em conta a característica de gel polimérico apresentada por esses produtos, diversas propostas foram feitas para possíveis estruturas. A estrutura que mais se aproximou dos teores de carbono, hidrogênio e oxigênio encontrados para S1.2 e S1.4 está representada simplificada na Figura 5.10. Esta estrutura consiste em moléculas de glicerina ligadas ao ácido cítrico em uma razão molar 1:1 através de ligações do tipo éster, com teores de carbono, hidrogênio e oxigênio iguais a 48,09; 6,15 e 45,76%, respectivamente.

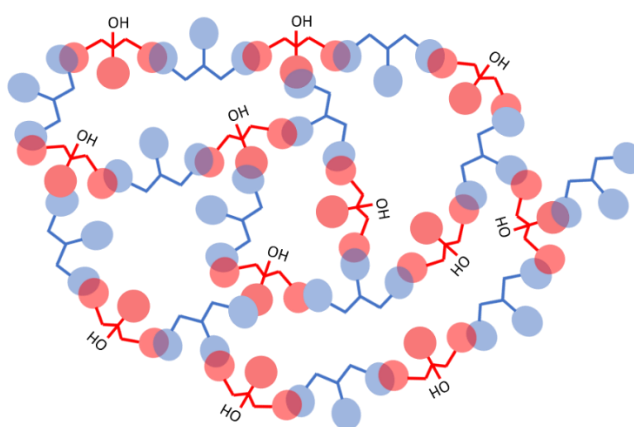


Figura 5.10. Fórmula estrutural proposta para o produto sólido da segunda etapa da reação. Em azul estão representados os fragmentos provenientes da glicerina e em vermelho os fragmentos provenientes do ácido cítrico.

Os materiais sólidos e líquidos foram submetidos à análise por espectroscopia na região do IV e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 5.11. Para os produtos sólidos (Figura 5.11(a)), observam-se bandas características do estiramento de ligações O-H em aproximadamente 3500 cm^{-1} , além das bandas em 2900 e 2800 cm^{-1} , associadas ao estiramento de ligações C-H de carbonos do tipo sp^3 . Também foram observadas duas bandas na região entre 1750 - 1700 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento de ligações C=O de ésteres e ácidos carboxílicos, respectivamente, indicando a presença de ligações do tipo éster entre a glicerina e o ácido cítrico, além dos grupos carboxila livres do ácido. As bandas em 1461 e 1167 se referem à deformação assimétrica de ligações C-H no grupo metila e ao estiramento de ligações C-O de ésteres, respectivamente. A banda observada em 750 cm^{-1} está associada ao estiramento C-H em quatro ou mais grupos CH_2 em uma

cadeia aberta longa.²³⁸ A presença desta banda, mais perceptível no espectro do material S1.2, é um indício da presença do ácido oleico, mesmo que em pequena quantidade, podendo indicar uma contaminação deste material.

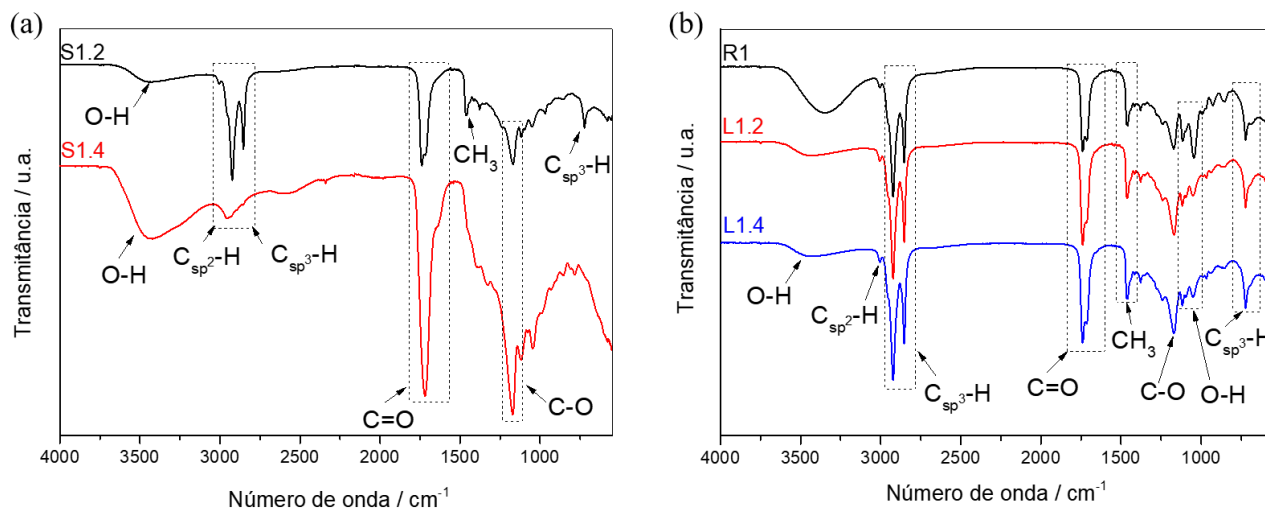


Figura 5.11. Espectros na região do IV obtidos para os materiais sólidos (a) e para os materiais líquidos, comparados com o espectro do produto R1 (b).

Os espectros obtidos na região do IV para os produtos líquidos mostraram-se semelhantes ao espectro do produto obtido na primeira etapa da reação, R1 (Figura 5.11(b)). As bandas identificadas estão nas mesmas regiões daquelas observadas para os materiais sólidos, diferindo-se na presença de bandas na região entre 1050-1100 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento C-O de ligações COH provenientes dos grupos livres da glicerina.^{127, 238} Observa-se que a intensidade destas bandas diminuiu para os materiais L1.2 e L1.4 com relação ao material R1, o que pode indicar que nos produtos líquidos houve a formação de uma segunda ligação do tipo éster entre a glicerina e o ácido oleico, levando à formação do diacilglicerol. Além disso, observa-se uma intensidade maior para a banda associada ao estiramento C-H em grupos CH₂ em uma cadeia longa (750 cm⁻¹), indicando a presença de ácido oleico nestes materiais em maior quantidade.

O espectro de RMN de ¹H obtido para o líquido L1.4 (Figura 5.12) apresenta pouco mais de dez sinais. A atribuição dos sinais foi feita e, conforme pode ser observado na Figura 5.12, a maioria destes sinais foi associada ao produto diacilglicerol. Os hidrogênios da cadeia carbônica alifática, que não apresentam uma letra correspondente, foram atribuídos aos sinais em 1,30 e 1,27 ppm. O sinal do solvente deuterado, CDCl₃-d₁, aparece em 7,26 ppm e foi omitido da figura para melhor visualização.

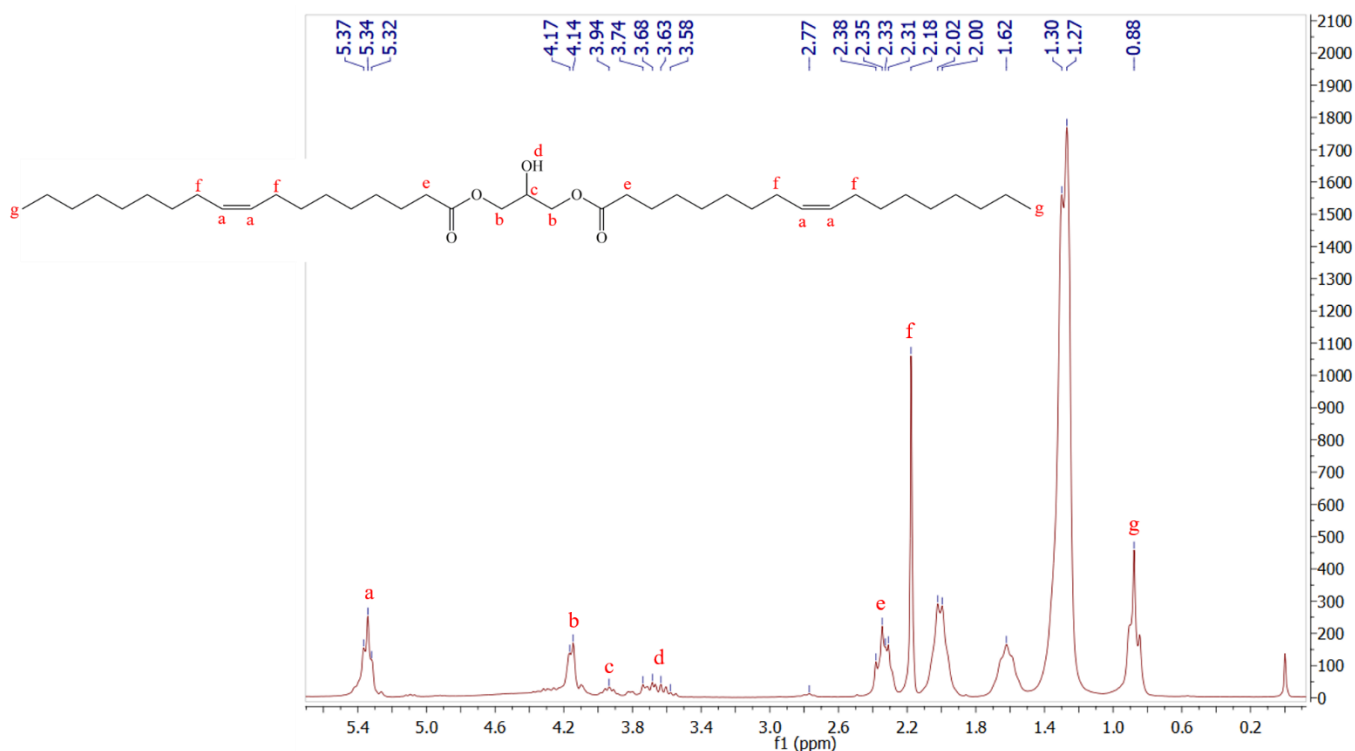


Figura 5.12. Espectro de RMN de ^1H obtido para o líquido L1.4, utilizando clorofórmio-d como solvente e TMS como referência interna. Detalhe: representação estrutural do produto.

A atribuição também foi feita no espectro de RMN de ^{13}C do líquido L1.4 (Figura 5.13), que apresentou pouco mais de quinze sinais, sendo também associados ao diacilglicerol. Os três sinais observados em 77,60; 76,97 e 76,33 ppm são atribuídos ao solvente, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$.²³⁸ Já o sinal observado em 178,33 ppm é referente ao carbono do grupo carboxílico do ácido oleico livre, ainda presente no produto líquido.

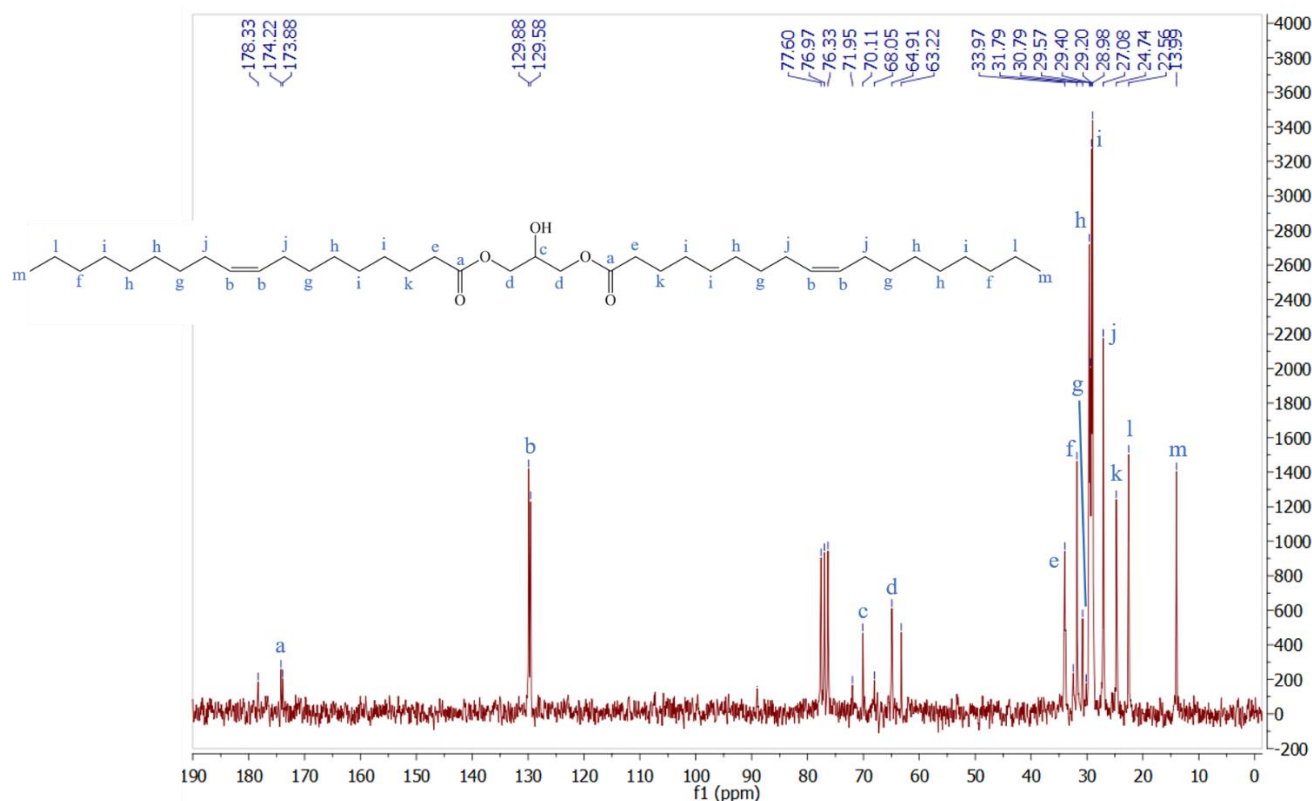


Figura 5.13. Espectro de RMN de ^{13}C obtido para o líquido L1.4, utilizando clorofórmio-d como solvente. Detalhe: representação estrutural do produto.

Os espectros de RMN obtidos para o material L1.2 foram bem semelhantes e estão apresentados em anexo (Figuras A.10 e A.11).

As curvas TG/DTG obtidas para os produtos sólidos e líquidos estão apresentadas na Figura 5.14. As curvas TG mostram perfis semelhantes para os sólidos (Figura 5.14(a)), sendo que o material S1.2 apresenta a primeira perda de massa ocorrendo a uma temperatura ligeiramente menor do que o material S1.4. A análise das curvas DTG obtidas para estes materiais apresentou eventos relacionados com três perdas de massa para o material S1.2 (241, 326 e 393 °C) e duas perdas de massa para o material S1.4 (318 e 393 °C), que referem-se à decomposição de estruturas de diferentes complexidades formadas nos produtos devido às quantidades de ácido cítrico adicionadas.

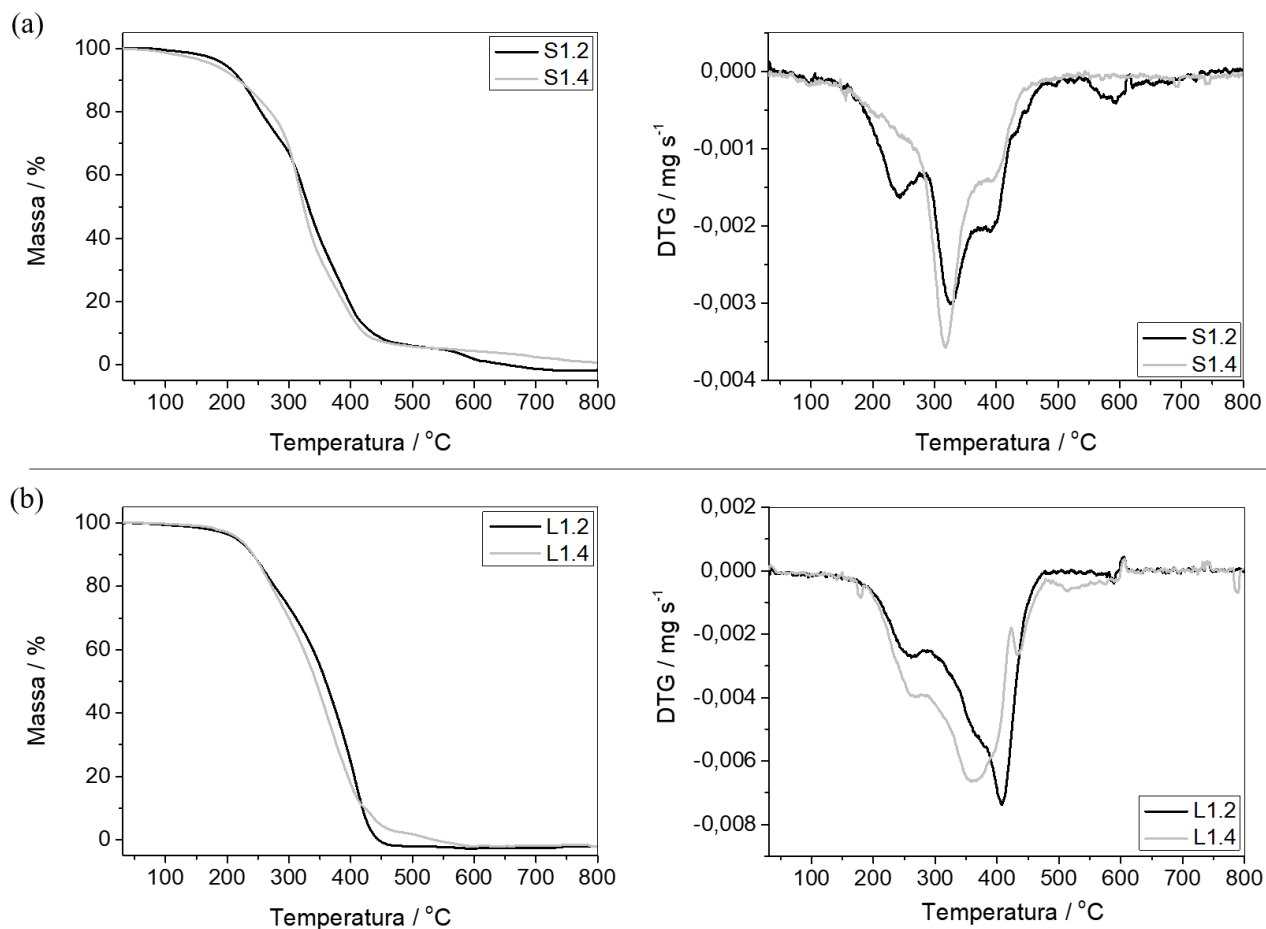


Figura 5.14. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio para os produtos sólidos (a) e líquidos (b) formados nas reações.

No caso dos produtos líquidos, as curvas TG também apresentaram perfis semelhantes, sendo que a DTG mostrou três eventos de perda de massa para o material L1.2 (262, 363 e 407 °C) e também três eventos associados à perda de massa para o material L1.4 (262, 360 e 434 °C). Ambos os líquidos apresentam estabilidades térmicas próximas, com algumas poucas diferenças nas curvas DTG, que podem estar relacionadas a diferentes estruturas formadas nas sínteses.

Analisando-se as curvas DTG para os sólidos e líquidos e fazendo uma comparação com as temperaturas de perda de massa dos reagentes puros (Figura A.12, em anexo), acredita-se que há ácido oleico livre no material S1.2, conforme perda de massa observada em 241 °C, provavelmente indicando uma contaminação do material sólido.

Uma investigação acerca do comportamento dos produtos líquidos em diferentes pHs foi realizada por meio de titulações potenciométricas. Estas titulações foram realizadas com os materiais em suspensão aquosa a 0,1% m/v em três ciclos: (i) adição de NaOH 0,25 mol L⁻¹ até a estabilização do pH; (ii) adição de HCl 0,25 mol L⁻¹ à mistura obtida até que o pH se estabilizasse novamente, e (iii) novo ciclo de adição de NaOH 0,25 mol L⁻¹ à mistura até a estabilização do pH. A Figura 5.15 mostra as curvas obtidas para o material L1.4 nos três ciclos.

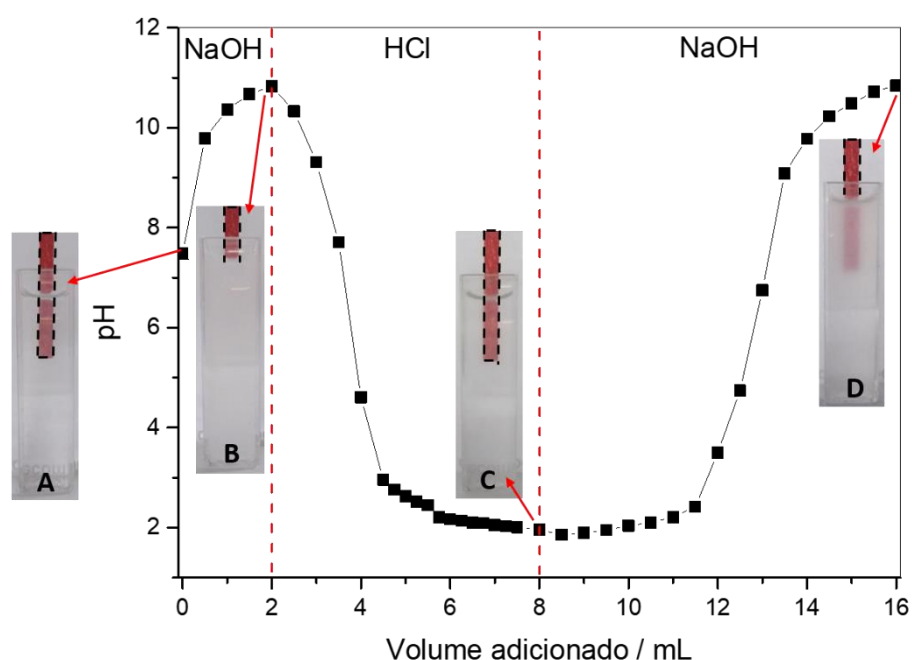


Figura 5.15. Curvas de três ciclos de adições com medidas potenciométricas realizadas para suspensão 0,1% m/v do material L1.4. As imagens mostram a aparência da mistura nos diferentes pHs.

Observou-se que inicialmente a suspensão apresentava-se relativamente límpida, sendo possível a visualização de gotículas do material L1.4 ocupando a parte superior da mistura (cubeta A). A adição de pequenos incrementos de base levou a alterações bruscas no pH da mistura, que se estabilizou em 11, após a adição de 2,0 mL da solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹. Este aumento do pH foi acompanhado do aparecimento de uma cor branca leitosa na mistura que estava sendo titulada, indicando que o material L1.4 é capaz de formar uma emulsão com adição de base ao sistema, conforme pode ser visualizado na imagem da mistura em pH 11 (Figura 5.15, cubeta B). A adição subsequente de HCl 0,25

mol L⁻¹ (6,0 mL) levou à quebra da emulsão em pH próximo a 2, como mostra a imagem da mistura neste pH, que se apresentou novamente límpida (cubeta C). Uma nova adição de NaOH até o pH 11 levou, novamente, à formação da emulsão (cubeta D). Este mesmo ciclo de titulações foi realizado para o material L1.2, que apresentou o mesmo comportamento frente às adições de base e ácido (Figura A.13, em anexo).

5.3.1. Testes de formação e quebra de emulsão

Após as observações feitas nas titulações potenciométricas, um teste foi realizado para verificar a propriedade dos materiais líquidos de formar e quebrar emulsões de acordo com o pH, utilizando uma suspensão do material L1.4 em água (0,1% m/v) e óleo de soja. A Figura 5.16 mostra as imagens das etapas do teste realizado.

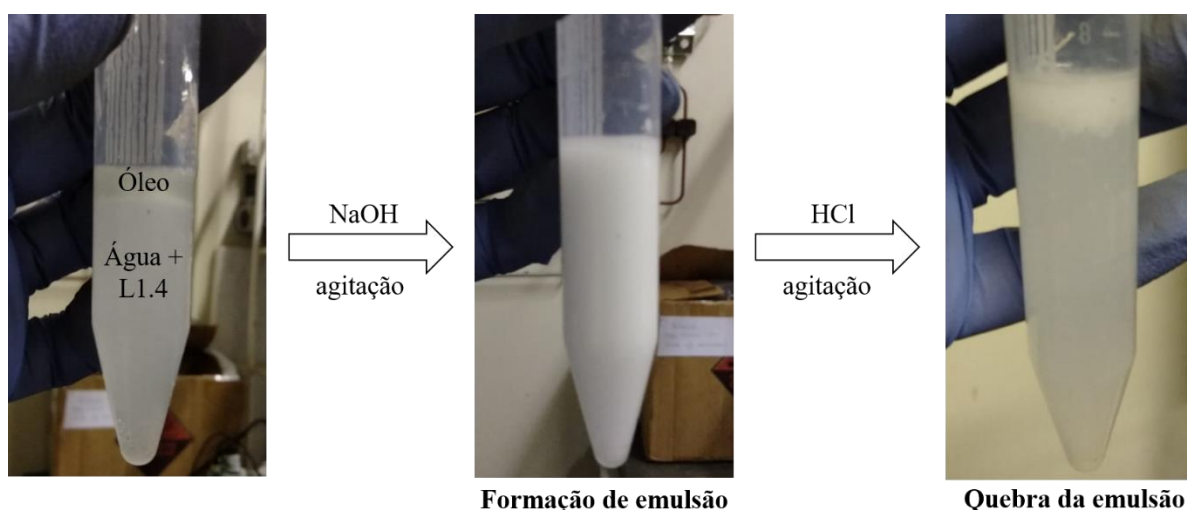


Figura 5.16. Imagens do teste de formação e quebra de emulsão promovida pelo material L1.4 em diferentes pHs.

Inicialmente o óleo não se mistura com a suspensão, mesmo depois de agitação manual ou agitação no vórtex. A adição de NaOH 0,25 mol L⁻¹ ao sistema com posterior agitação no vórtex levou ao aparecimento de uma mistura branca e leitosa, evidenciando a formação da emulsão óleo-água. A adição subsequente de HCl 0,25 mol L⁻¹ à emulsão seguida de agitação levou à quebra desta, como pode ser observado pelo aparecimento de duas fases no sistema.

Considerando-se que os produtos líquidos são formados pelo diacilglicerol, pode-se propor que estes materiais funcionem como agente emulsificantes. Neste caso, os

grupos OH livres da glicerina funcionam como a parte polar deste agente emulsificante, e as cadeias carbônicas provenientes do ácido oleico são responsáveis pela parte apolar. A Figura 5.17 representa, esquematicamente, um mecanismo proposto para a quebra e a formação das emulsões observadas para os materiais e governada por mudanças no pH.

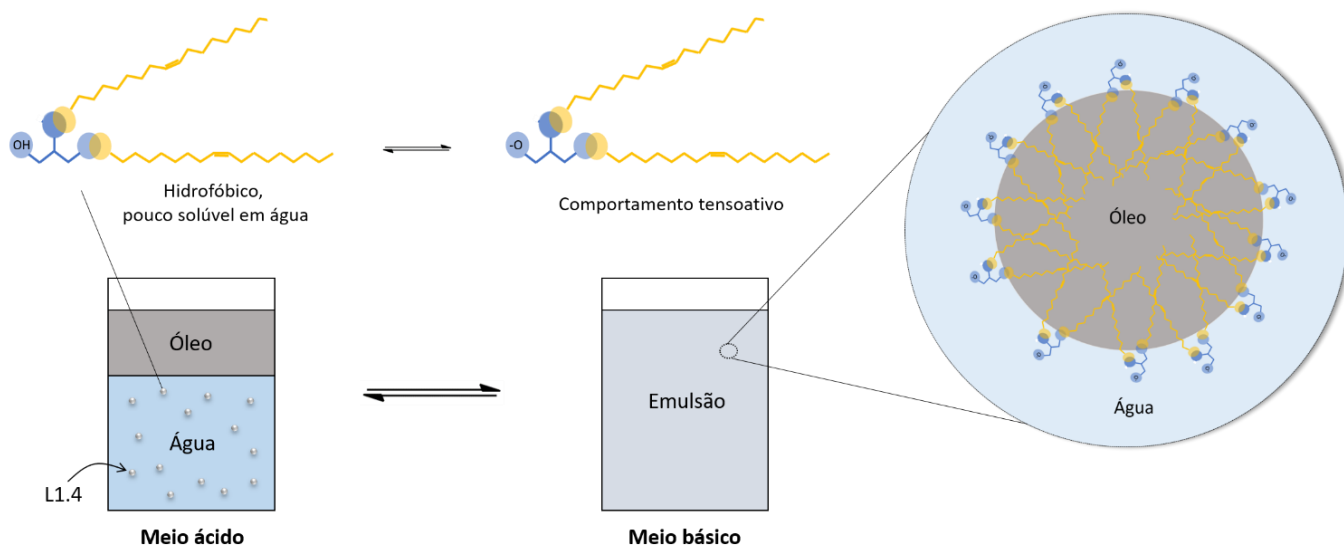


Figura 5.17. Representação esquemática do mecanismo proposto para a quebra e formação de emulsão óleo em água, governada pelo pH na presença do material L1.4.

Inicialmente, o material se encontraria majoritariamente na forma protonada, sendo que as fases aquosa e oleosa permanecem imiscíveis. Na Etapa I, com a adição de base ao sistema, os grupos -OH livres da glicerina seriam desprotonados, formando então grupos negativamente carregados. Isto levaria a um aumento da polaridade nesta extremidade do material, o que favorece a formação da emulsão das gotículas do óleo em água, conforme demonstrado na Etapa II. Na Etapa III, uma adição subsequente de ácido à emulsão leva à quebra desta devido à protonação dos carboxilatos, o que faz com que o sistema volte à configuração inicial.

Com base nas observações feitas durante os ciclos de titulação potenciométrica e no teste de formação e quebra de emulsão óleo/água, pode-se propor que os produtos líquidos obtidos na síntese funcionam como *switches* sensíveis ao pH, sendo capazes de formar emulsões em meios básicos e promover a quebra destas emulsões quando em pHs menores. Esta formação e quebra de emulsões é reversível, sendo que a emulsão quebrada pode ser novamente regenerada pela adição de base ao sistema. Este comportamento evidencia o potencial de aplicação destes materiais em processos bifásicos que envolvam

a formação e posterior quebra de uma emulsão como, por exemplo, a oxidação de contaminantes nitrogenados do petróleo.²³⁹

5.3.2. Estudos de absorção de água pelos produtos sólidos

Durante o desenvolvimento desta parte do trabalho, observou-se que os produtos sólidos eram capazes de aumentar de tamanho, ou expandir, ao entrar em contato com água, demonstrando a propriedade de absorção de água. Desta forma, testes de absorção de água foram realizados para os sólidos a temperatura ambiente e em diferentes valores de pH (2-10). A Figura 5.18 mostra as curvas obtidas a partir da variação de massa devido à absorção de água para cada sólido, em porcentagem, de acordo com o pH. Observa-se, em geral, uma mesma tendência nos sólidos em aumentar a quantidade de água absorvida com a elevação do pH.

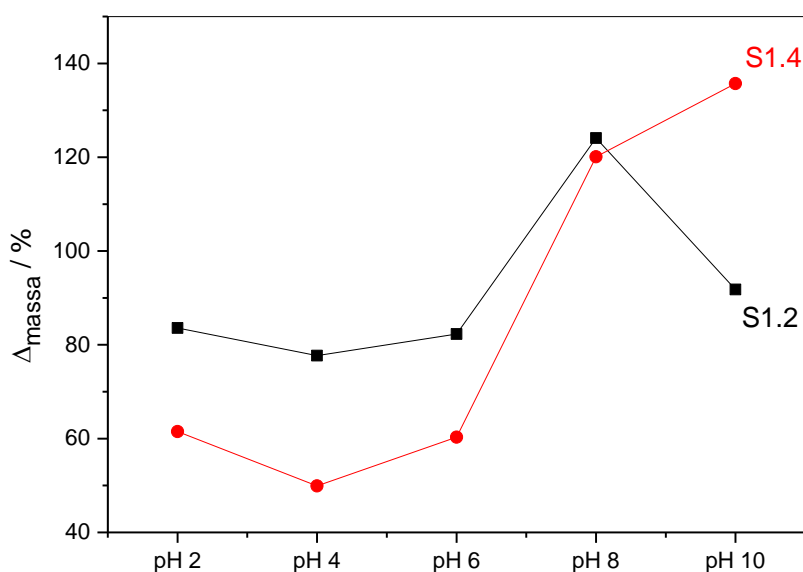


Figura 5.18. Curvas de variação de massa de cada sólido, em porcentagem, referente à absorção de água variando-se o pH.

As caracterizações destes sólidos indicam que eles são formados, em sua maior parte, por glicerol e ácido cítrico, contendo uma pequena porção de oleato, dando origem a um material reticulado com aspecto de gel, conforme pode ser observado na primeira imagem apresentada na Figura 5.19. A adição de água ao sólido leva à expansão deste,

sendo que a absorção de água pelo material aumenta com a elevação do pH do meio. Considerando-se que a estrutura dos sólidos seja algo semelhante ao esquematizado na Figura 5.19, este comportamento se deve, possivelmente, à desprotonação dos grupos COOH dos materiais que ocorre nos pHs mais elevados, o que torna o material mais polar e, portanto, com maior afinidade pela água. Após secagem, os materiais voltam a apresentar coloração e forma iniciais.

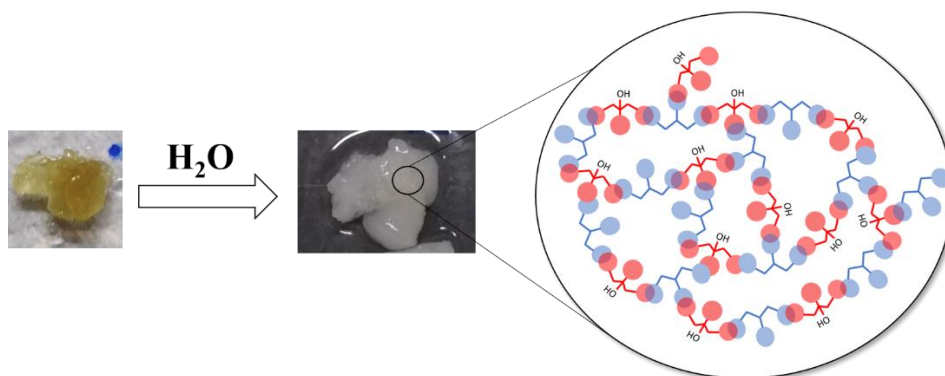


Figura 5.19. Imagens do material S1.4 antes e após contato com água. Detalhe: possível estrutura proposta para o sólido.

É importante salientar que o teste de absorção de água também foi realizado em pH 12, porém houve a solubilização dos materiais. Este fato corrobora a estrutura proposta para os sólidos, uma vez que o pH mais elevado levou a um aumento da polaridade dos materiais que foi suficiente para que estes se solubilizassem no meio.

5.3.3. Estudo cinético da adsorção de corantes

Os materiais sólidos também foram submetidos a um teste cinético de adsorção de corantes, sendo testados os corantes azul de metileno (AM^+) catiônico e índigo carmim (IC^{2-}) (Figura 5.20).

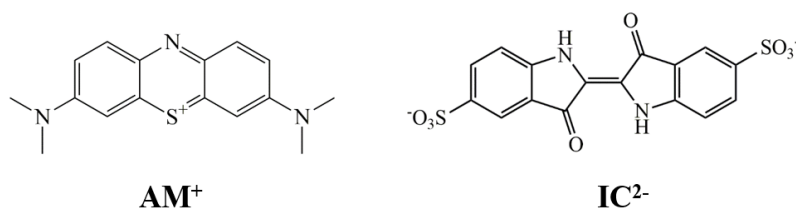


Figura 5.20. Fórmula estrutural dos corantes azul de metileno (AM^+) e índigo carmim (IC^{2-}).

A Figura 5.21 mostra as curvas obtidas nas cinéticas de adsorção dos dois corantes utilizando-se os materiais S1.2 e S1.4. Os resultados foram expressos em quantidade de corante adsorvida em miligramas por grama de material.

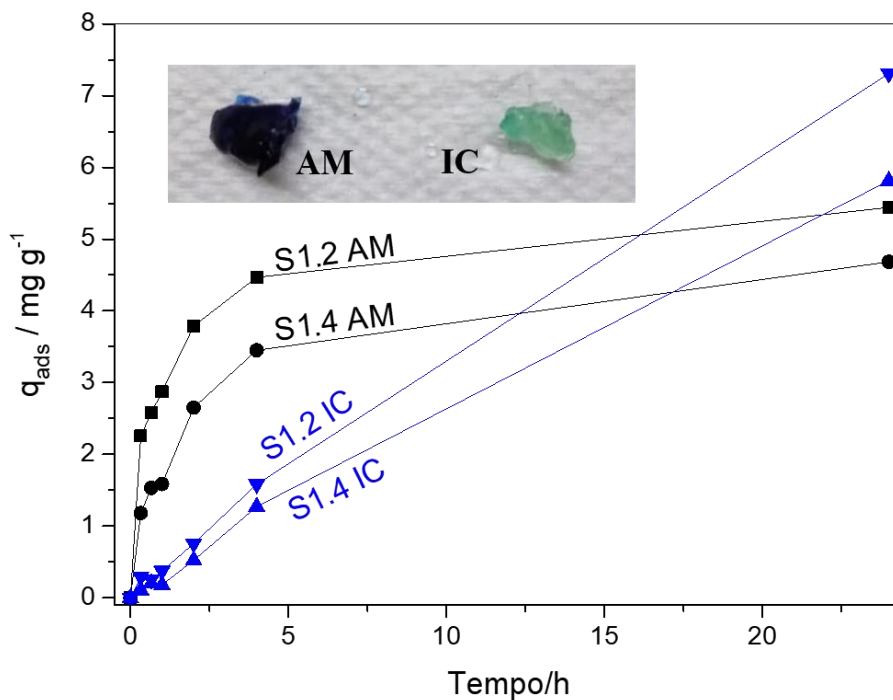


Figura 5.21. Curvas de cinética de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) pelos materiais sólidos S1.2 e S1.4, em quantidade de corante adsorvido (mg) por grama de material. Detalhe: fotos do material S1.2 após 24h em contato com as soluções corantes.

Observa-se que os materiais apresentaram perfis de adsorção semelhantes para um mesmo corante. Nas primeiras horas, a cinética de adsorção do azul de metileno mostrou-se mais rápida tanto para o S1.2 quanto para o S1.4, chegando a 5,4 mg de corante adsorvido por grama de material, o que equivale a 60% do corante em solução. Esta quantidade de corante adsorvido, no entanto, não pode ser considerada elevada, já que na literatura materiais de composição semelhante apresentaram uma adsorção cerca de 30 vezes maior para o azul de metileno.²²⁹

Na primeira hora do teste cinético com a solução de azul de metileno observou-se um aumento de tamanho dos materiais, que absorveram a solução corante e expandiram-se. Essa adsorção mais acelerada provavelmente tem relação com interações da carga

positiva do corante AM e cargas negativas de grupos citratos no interior do polímero. Os materiais que ficaram em contato com a solução de AM se tornaram azuis escuros, como mostrado no detalhe da imagem na Figura 5.21.

Já a cinética de adsorção do índigo carmim foi mais lenta nas primeiras horas, provavelmente devido à menor interação das cargas negativas do corante e do polímero. Após 24h, a quantidade de corante adsorvida por grama de material chegou a 7,3 mg, o que equivale a 76% do corante em solução. Ao contrário do que foi observado para os sólidos em contato com a solução de AM, neste caso não foi observado um inchaço dos materiais, e estes não adquiriram coloração azul escura (detalhe, Figura 5.21). Este fato causou, inicialmente, alguma estranheza, já que as adsorções observadas para o IC foram maiores do que para o AM, sendo que os sólidos não incharam nem mudaram bruscamente sua cor, tornando-se visualmente azuis claros com tons amarelados.

Uma pesquisa na literatura mostrou que o corante índigo carmim, de coloração azul, passa a apresentar coloração verde-amarelada quando reduzido.^{240, 241} Desta forma, acredita-se que os sólidos estariam adsorvendo e reduzindo o corante IC, levando à formação do produto verde-amarelado, o leucoíndigo carmim. A Figura 5.22 mostra, esquematicamente, a redução do índigo carmim que leva à formação da espécie reduzida.

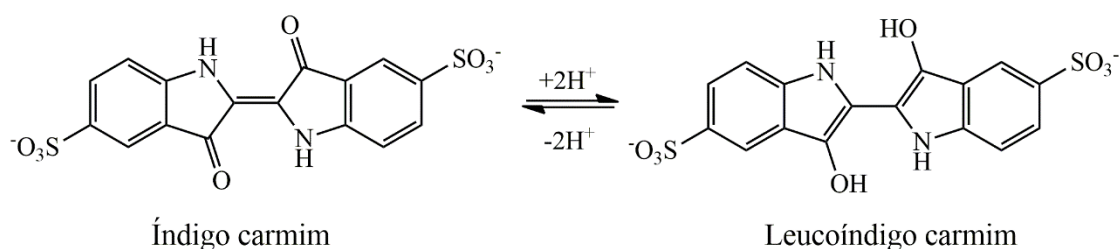


Figura 5.22. Representação esquemática da redução do corante índigo carmim, formando o leucoíndigo carmim.

O ácido cítrico é usualmente aplicado como agente redutor em reações como, por exemplo, redução de metais em síntese coloidal e reações catalíticas.²⁴²⁻²⁴⁸ Desta forma, acredita-se que os grupos carboxila livres provenientes do ácido cítrico que estão presentes na estrutura dos sólidos desempenhem o papel de agentes redutores no caso observado para o índigo carmim.

5.3.1. Estudo da propriedade redutiva dos materiais

Diante do exposto, decidiu-se investigar a propriedade redutiva dos sólidos em reações conhecidas de oxirredução, em que o material atua como agente redutor. Foram investigadas as reações de redução do manganês(VII) usando uma solução de KMnO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e redução do cromo(VI) a partir de uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estas reações foram escolhidas principalmente devido à mudança de cor perceptível que ocorre nas soluções quando há mudança no estado de oxidação das espécies de interesse.

A Figura 5.23(a) mostra as curvas de absorvância obtidas para a solução inicial de KMnO_4 e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4. Após contato com os sólidos, observa-se claramente o desaparecimento das bandas entre 450 e 600 nm (referentes à transferência de carga tipo ligante-metal do MnO_4^-) apresentadas anteriormente pela solução de KMnO_4 , sendo um primeiro indício de que houve mudança no estado de oxidação do manganês(VII). Visualmente, a solução inicialmente roxa, apresentou-se marrom bem escura.

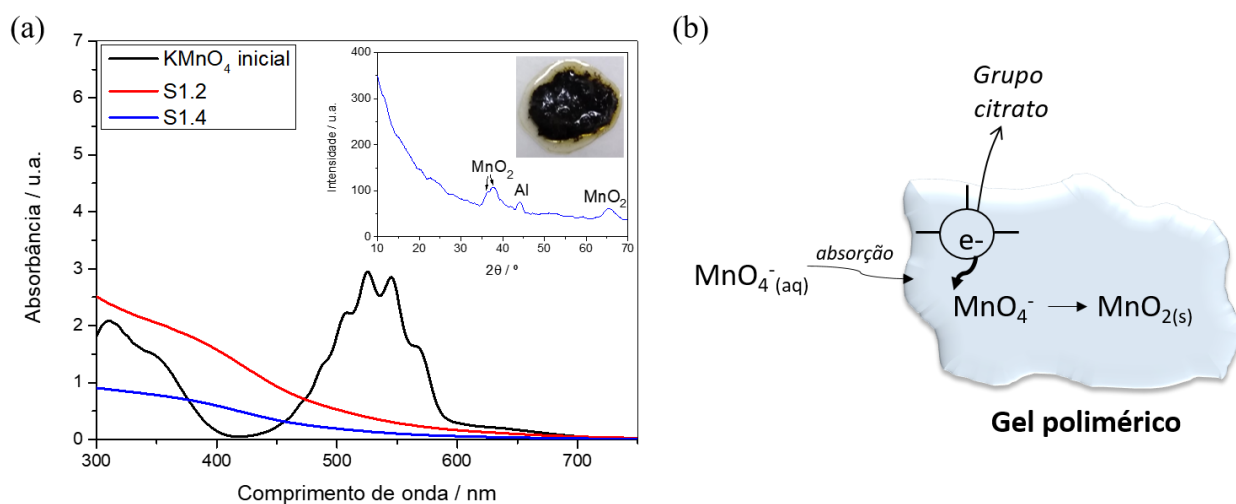


Figura 5.23. (a) Curvas de absorvância na região do UV-Visível para a solução de KMnO_4 antes e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4. Detalhe: padrão de difração de raios X obtido para o material S1.4 após 24h em contato com a solução de KMnO_4 e imagem do material marrom escuro obtido após a reação; (b) representação esquemática da adsorção do MnO_4^- pelos materiais com posterior redução pelo grupo citrato.

O material sólido obtido após a reação de S1.4 com a solução de KMnO_4 (detalhe, Figura 5.23(a)) foi enviado para análise por difração de raios X e o padrão obtido está apresentado na Figura 5.23(a). Apesar do padrão indicar que o material é amorfo, com picos pouco definidos, foi possível identificar dois sinais relacionados à presença de MnO_2 (PDF 44-141) no material, o que mostra a redução do Mn(VII) a Mn(IV). O alumínio detectado na análise (PDF 4-787) provém do porta-amostras utilizado pelo operador.

Estes resultados indicam que, inicialmente, ocorre a adsorção dos íons em solução pelo gel polimérico S1.4. A presença de grupos carboxila/carboxilato provenientes do ácido cítrico/citrato neste material estão atuando como agentes redutores do íon MnO_4^- (aq), levando à formação do MnO_2 , conforme representado esquematicamente na Figura 5.23(b).

No caso do teste realizado com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, as curvas de absorvância obtidas para a solução inicial e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4 mostraram uma diminuição de cerca de 20% na intensidade da banda de transferência de carga ligante-metal do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ próxima a 360 nm (Figura 5.24(a)). Concomitantemente, os sólidos aumentaram de volume e depois de uma coloração amarelada adquiriram uma coloração marrom escura.

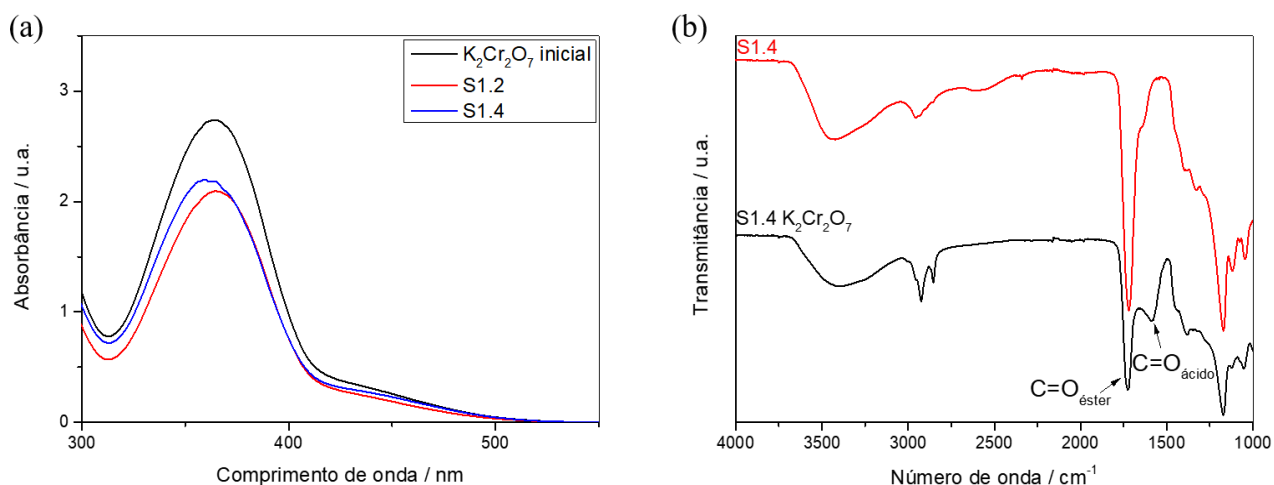


Figura 5.24. (a) Curvas de absorvância na região do UV-Visível para a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) antes e após 24h em contato com os sólidos S1.2 e S1.4; (b) espectros na região do IV obtidos para os materiais S1.4 antes e após 24h em contato com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

O sólido obtido após a reação de S1.4 com a solução de $K_2Cr_2O_7$ foi analisado por espectroscopia na região do IV e seu espectro foi comparado ao espectro do sólido inicial (Figura 5.24(b)). O espectro do sólido S1.4 após contato com a solução de $K_2Cr_2O_7$, em preto, mostrou um deslocamento da banda de estiramento de C=O de ácidos carboxílicos quando comparado com o espectro de S1.4 puro. No material puro esta banda estava centrada em 1645 cm^{-1} e após contato com a solução de $K_2Cr_2O_7$ foi deslocada para número de onda igual a 1587 cm^{-1} . Este deslocamento está relacionado com a complexação de espécies de cromo aos grupos carboxila livres presentes na estrutura dos sólidos,²⁴⁹ provenientes do ácido cítrico. Estes resultados não permitem, no entanto, determinar se o Cr(VI) foi reduzido ou apenas adsorvido pelos materiais.

Foram realizados testes de redução de $KMnO_4$ e $K_2Cr_2O_7$ usando ácido cítrico puro. O teste com $KMnO_4$ mostrou inicialmente a liberação de bolhas devido à produção de CO_2 a partir da oxidação do ácido cítrico, levando à descoloração da solução em cerca de 30 minutos, que passou a apresentar coloração amarelada (Figura 5.25(a)). Já para a solução de $K_2Cr_2O_7$ foi observada a liberação de pequenas bolhas após 10 minutos, também formadas pelo CO_2 produto da oxidação do ácido cítrico, sendo que a solução manteve praticamente a sua coloração inicial, com uma fração mais escura no fundo do recipiente (Figura 5.25(b)).

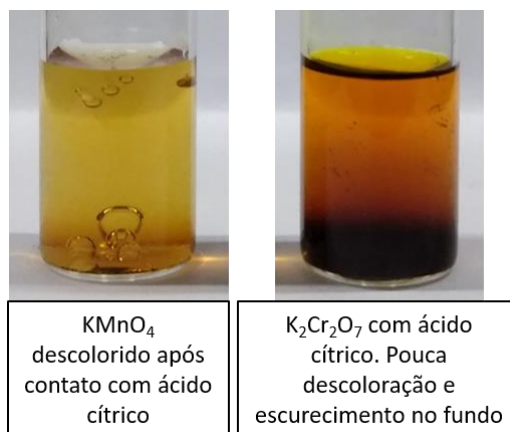


Figura 5.25. Imagens das soluções após contato com ácido cítrico puro: (a) $KMnO_4$ e (b) $K_2Cr_2O_7$.

Estes resultados demonstram que o fato de os materiais sólidos atuarem como agentes redutores está relacionado com os grupos carboxila livres em sua estrutura, provenientes do ácido cítrico, como mostrado na proposta apresentada na Figura 5.10.

Nestes testes foi observado que as mudanças macroscópicas ocorreram mais rapidamente do que quando os materiais S1.2 e S1.4 foram utilizados, o que está relacionado ao fato de que o ácido cítrico puro aumenta a acidez do meio, o que também favorece a redução dos íons.

O trabalho de Hashem e colaboradores²⁵⁰ mostra que o permanganato de potássio é sensível a reagentes complexantes como os grupos COOH do ácido cítrico, levando à redução do Mn(VII) com a consequente formação do MnO₂. A redução do Cr(VI) a Cr(III) em soluções aquosas pelo ácido cítrico também já foi relatada na literatura, sendo que esta redução é mais efetiva quando o ácido está adsorvido/suportado em uma matriz.²⁵¹ Especificamente no trabalho de Zhang e colaboradores,²⁴⁸ foi usada uma proporção de ácido cítrico cerca de 6 vezes maior do que os testes realizados nesta parte do trabalho, evidenciando o potencial dos sólidos obtidos em aplicações para redução de íons como o Cr(VI) em solução aquosa.

5.4. Conclusões parciais

A partir da combinação da glicerina com ácido oleico e ácido cítrico foram obtidos materiais líquidos e sólidos que apresentaram potenciais aplicações. Os produtos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas, que mostraram que os líquidos são compostos por glicerina e ácido oleico, e os sólidos apresentam composição semelhante a um gel polimérico formado, em sua maior parte, por glicerina e ácido cítrico.

Os produtos líquidos apresentaram a capacidade de atuar como moléculas anfifílicas sensíveis ao pH, que podem funcionar como *switches* na formação e quebra de emulsões. Os materiais obtidos mostraram-se capazes de formar emulsões estáveis, sendo que a quebra destas emulsões é governada pelo pH. A reversibilidade das emulsões com o pH também foi observada, o que abre caminhos para a aplicação destes materiais em diversos processos bifásicos.

Os produtos sólidos, por sua vez, mostraram atividade frente a reações de oxirredução, em que atuam como agentes redutores. Este comportamento mostra um potencial aplicação destes sólidos como “armadilha” e eliminação de espécies oxidantes perigosas que podem estar presentes em água. Especificamente no caso da redução do Cr(VI) a Cr(III) em meio aquoso, esta aplicação tem um grande apelo ambiental devido à toxicidade conhecida do Cr(VI).

Capítulo 6

Conclusão geral e perspectivas

6. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram investigados novos processos para a utilização e valorização de subprodutos das cadeias de biocombustíveis. A valorização da fração aquosa ácida (FAA) obtida na pirólise da biomassa foi investigada em duas frentes, sendo (i) remoção de ácidos orgânicos presentes nesta fração pela argila montmorilonita (Mt), e (ii) seu uso para a obtenção de compósitos Fe/C para aplicações ambientais, como reações do tipo Fenton.

A Mt mostrou-se eficiente para a remoção dos ácidos acético, propanoico, cítrico e lático em meio aquoso, apresentando valores de adsorção elevados se comparados à literatura. Estudos com a FAA também mostraram a capacidade da argila em remover ácidos desta fração. Os ácidos adsorvidos podem ser recuperados posteriormente por meio de tratamento térmico, sendo possível obter insumos importantes para a indústria a partir da FAA que hoje é considerada um resíduo. A recuperação dos ácidos adsorvidos na Mt deve ser melhor investigada para que este sistema possa ser utilizado em larga escala, abrindo perspectivas para aplicações em frações ácidas reais. A determinação do mecanismo que descreve as adsorções/interações pode ser feita com o auxílio de experimentos realizados em diferentes temperaturas. Estudos cinéticos para avaliar a dessorção dos ácidos pela argila também podem ser conduzidos com o objetivo de se definir como os ácidos adsorvidos podem ser reaproveitados industrialmente.

No caso dos compósitos Fe/C obtidos a partir da FAA e de um rejeito da mineração, esses mostraram-se sistemas ativos para a reação de foto-Fenton, oxidando o contaminante modelo azul de metileno em pH próximo ao neutro. A partir de dois materiais considerados rejeitos pôde-se obter compósitos com valor agregado e que podem ser investigados em aplicações ambientais como a remediação de efluentes aquosos reais, como a indústria têxtil, por exemplo. O uso destes compósitos como insumo na indústria siderúrgica também pode ser estudado.

O segundo subproduto investigado neste trabalho foi o biocarvão também obtido na pirólise rápida de uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar. O biocarvão passou por tratamento térmico em temperaturas variando de 400 a 800 °C, sendo observado um aumento em sua área superficial, com modificações em sua composição que dependeram da temperatura na qual o material foi obtido. Além disso, os materiais produzidos apresentaram potencial para aplicação em adsorção de corantes e em reações de oxidação de sulfetos em meio aquoso. Estudos futuros podem ser conduzidos

aplicando estes materiais em efluentes reais que apresentam elevadas concentrações de sulfeto, como efluentes de curtumes.

Por fim, foram realizados estudos da combinação da glicerina obtida como subproduto do biodiesel com ácido oleico e ácido cítrico. Os materiais líquidos obtidos nas reações mostraram a interessante capacidade de reversibilidade de emulsão dependendo do pH. Esta propriedade abre caminhos para a aplicação destes materiais para aumentar o rendimento de diversos processos bifásicos, como a própria obtenção do biodiesel e a oxidação de contaminantes do petróleo. Nas reações também foram obtidos sólidos, que apresentaram a consistência de um gel polimérico. Estes materiais mostraram a capacidade de absorção reversível de água, além de serem capazes de absorver e reduzir espécies como Mn(VII) e Cr(VI), o que tem uma importância para a área ambiental. Este fato faz com que sejam necessários estudos quantitativos mais aprofundados acerca da possibilidade de aplicação destes materiais na remediação de efluentes contaminados por estas espécies.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Biomassa, em: Atlas de Energia Elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 2. ed. - Brasília : ANEEL, 2005.
2. Biomassa, em: Atlas de Energia Elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. - Brasília : ANEEL, 2008.
3. Kumar, S.; Paritosh, K.; Pareek, N.; Chawade, A.; Vivekanand, V., De-construction of major Indian cereal crop residues through chemical pretreatment for improved biogas production: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *90*, 160-170.
4. Zhang, M.; Song, L.; Jiang, H.; Li, S.; Shao, Y.; Yang, J.; Li, J., Biomass based hydrogel as an adsorbent for the fast removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (7), 3434-3446.
5. Paixão, S. M.; Ladeira, S. A.; Silva, T. P.; Arez, B. F.; Roseiro, J. C.; Martins, M. L. L.; Alves, L., Sugarcane bagasse delignification with potassium hydroxide for enhanced enzymatic hydrolysis. *RSC Advances* **2016**, *6* (2), 1042-1052.
6. Vassilev, S. V.; Vassileva, C. G.; Vassilev, V. S., Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel* **2015**, *158*, 330-350.
7. Kim, S.; Yun, Y.-S.; Choi, Y.-E., Development of waste biomass based sorbent for removal of cyanotoxin microcystin-LR from aqueous phases. *Bioresource Technology* **2018**, *247*, 690-696.
8. Yu, J.; Zhang, X.; Wang, D.; Li, P., Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Science and Technology* **2018**, *77* (5), 1303-1312.
9. Chen, H.; Dou, J.; Xu, H., Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption. *Applied Surface Science* **2017**, *425*, 728-735.
10. Song, Y.; Xu, H.; Ren, J., Adsorption study for removal of sunset yellow by ethylenediamine-modified peanut husk. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57* (37), 17585-17592.
11. Kim, J. A.; Vijayaraghavan, K.; Reddy, D. H. K.; Yun, Y.-S., A phosphorus-enriched biochar fertilizer from bio-fermentation waste: A potential alternative source for phosphorus fertilizers. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *196*, 163-171.
12. Glaser, B.; Wiedner, K.; Seelig, S.; Schmidt, H.-P.; Gerber, H., Biochar organic fertilizers from natural resources as substitute for mineral fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development* **2015**, *35* (2), 667-678.

13. Zhou, Y.; Berruti, F.; Greenhalf, C.; Tian, X.; Henry, H. A. L., Increased retention of soil nitrogen over winter by biochar application: Implications of biochar pyrolysis temperature for plant nitrogen availability. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **2017**, *236*, 61-68.
14. Doudart de la Grée, G. C. H.; Florea, M. V. A.; Keulen, A.; Brouwers, H. J. H., Contaminated biomass fly ashes – Characterization and treatment optimization for reuse as building materials. *Waste Management* **2016**, *49*, 96-109.
15. Asadi Zeidabadi, Z.; Bakhtiari, S.; Abbaslou, H.; Ghanizadeh, A. R., Synthesis, characterization and evaluation of biochar from agricultural waste biomass for use in building materials. *Construction and Building Materials* **2018**, *181*, 301-308.
16. Robles, G.; Nair, R. B.; Kleinstauber, S.; Nikolausz, M.; Sárvári Horváth, I., Biogas Production: Microbiological Aspects. In *Biogas: Fundamentals, Process, and Operation*, Tabatabaei, M.; Ghanavati, H., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 163-198.
17. McKendry, P., Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* **2002**, *83* (1), 47-54.
18. Kumar, A.; Kumar, N.; Baredar, P.; Shukla, A., A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 530-539.
19. Weiland, P., Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2010**, *85* (4), 849-860.
20. Luterbacher, J. S.; Martin Alonso, D.; Dumesic, J. A., Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chemistry* **2014**, *16* (12), 4816-4838.
21. Bridgwater, A. V., Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91* (2-3), 87-102.
22. Bridgwater, T., Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2006**, *86* (12), 1755-1768.
23. Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J., Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1126-1140.
24. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044-4098.
25. Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C., Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, *4* (1), 1-73.
26. Dhyani, V.; Bhaskar, T., A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* **2018**, *129*, 695-716.
27. Santos, N. A. V.; Vieira, S. S.; Mendonça, F. G.; Napolitano, M. N.; Nunes, D. M.; Ferreira, R. A. R.; Soares, R. R.; Magriotis, Z. M.; Araujo, M. H.; Lago, R. M., Rejeitos de

Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de Bio-óleo e Subprodutos *Revista Virtual de Química* **2017**, 9 (1), 52-72.

28. Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R., Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 105 (0), 55-74.

29. Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W., Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry* **2014**, 16 (2), 384-406.

30. Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. d. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B., Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. *Fuel Processing Technology* **2012**, 101 (0), 35-43.

31. Montoya, J. I.; Valdés, C.; Chejne, F.; Gómez, C. A.; Blanco, A.; Marrugo, G.; Osorio, J.; Castillo, E.; Aristóbulo, J.; Acero, J., Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 112, 379-387.

32. Demirbas, A., The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology* **2007**, 88 (6), 591-597.

33. Wang, S.; Guo, Z.; Cai, Q.; Guo, L., Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass & Bioenergy* **2012**, 45, 138-143.

34. Jahromi, H.; Agblevor, F. A., Hydrodeoxygenation of pinyon-juniper catalytic pyrolysis oil using red mud-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 236, 1-12.

35. Shakya, R.; Adhikari, S.; Mahadevan, R.; Hassan, E. B.; Dempster, T. A., Catalytic upgrading of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology* **2018**, 252, 28-36.

36. Boucher, M. E.; Chaala, A.; Roy, C., Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass & Bioenergy* **2000**, 19 (5), 337-350.

37. Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z., Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology* **2005**, 96 (5), 545-550.

38. Jahromi, H.; Agblevor, F. A., Hydrodeoxygenation of Aqueous-Phase Catalytic Pyrolysis Oil to Liquid Hydrocarbons Using Multifunctional Nickel Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, 57 (39), 13257-13268.

39. Sanna, A.; Vispute, T. P.; Huber, G. W., Hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of bio-oil with Ru/C and Pt/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 165, 446-456.

40. Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Arami-Niya, A.; Ali, B. S.; Sahu, J. N., Recovery of Liquid Fuel from the Aqueous Phase of Pyrolysis Oil Using Catalytic Conversion. *Energy & Fuels* **2014**, 28 (5), 3074-3085.
41. Chen, H.; Wang, G.; Chen, G., Step Collection of Bio-oil from Pyrolysis of Steam Exploded Sumac Marc and Activated Carbon Prepared from Pyrolysis Residues. *Energy & Fuels* **2013**, 27 (12), 7432-7438.
42. Yao, C.; Dong, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Li, Q.; Xu, G.; Gao, S.; Yi, B.; Yang, J., Fluidized bed pyrolysis of distilled spirits lees for adapting to its circulating fluidized bed decoupling combustion. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92 (12), 2312-2319.
43. Uzun, B. B.; Sarioglu, N., Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90 (5), 705-716.
44. Mettler, M. S.; Vlachos, D. G.; Dauenhauer, P. J., Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (7), 7797-7809.
45. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, 106 (9), 4044-4098.
46. Zhao, H.-t.; Ma, S.; Zheng, S.-y.; Han, S.-w.; Yao, F.-x.; Wang, X.-z.; Wang, S.-s.; Feng, K., β -cyclodextrin functionalized biochars as novel sorbents for high-performance of Pb²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 362, 206-213.
47. Ding, Y.; Liu, Y.; Liu, S.; Li, Z.; Tan, X.; Huang, X.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Zheng, B.; Cai, X., Competitive removal of Cd(ii) and Pb(ii) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. *RSC Advances* **2016**, 6 (7), 5223-5232.
48. Zhou, Y.; He, Y.; He, Y.; Liu, X.; Xu, B.; Yu, J.; Dai, C.; Huang, A.; Pang, Y.; Luo, L., Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: Site energy distribution consideration. *Science of The Total Environment* **2019**, 650, 2260-2266.
49. Kim, S.; Park, C. M.; Jang, A.; Jang, M.; Hernández-Maldonado, A. J.; Yu, M.; Heo, J.; Yoon, Y., Removal of selected pharmaceuticals in an ultrafiltration-activated biochar hybrid system. *Journal of Membrane Science* **2019**, 570-571, 77-84.
50. Jung, C.; Park, J.; Lim, K. H.; Park, S.; Heo, J.; Her, N.; Oh, J.; Yun, S.; Yoon, Y., Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 263, 702-710.
51. Zhao, L.; Cao, X.; Zheng, W.; Scott, J. W.; Sharma, B. K.; Chen, X., Copyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers To Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**.
52. El-Naggar, A.; Lee, S. S.; Rinklebe, J.; Farooq, M.; Song, H.; Sarmah, A. K.; Zimmerman, A. R.; Ahmad, M.; Shaheen, S. M.; Ok, Y. S., Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma* **2019**, 337, 536-554.

53. Teixeira, W.; Maia, C.; Carvalho, M.; Rezende, F. Nota Técnica: Potencialidades do uso do biocarvão como condicionador de solo no Brasil - Embrapa.
54. US Biochar Initiative. Disponível em <http://biochar-us.org/>. Acesso em 04 nov. 2018.
55. Carbon Gold. Disponível em <https://www.carbongold.com/>. Acesso em 04 nov. 2018.
56. Japan Biochar Association. Disponível em <https://biochar-international.org/regional/japan/>. Acesso em 04 nov. 2018.
57. Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; Nadaleti, W. C.; de Rossi, E.; Feiden, A.; de Camargo, M. P.; Cremonez, F. E.; Klajn, F. F., Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 415-428.
58. Takahashi, F.; Ortega, E., Assessing the sustainability of Brazilian oleaginous crops - possible raw material to produce biodiesel. *Energy Policy* **2010**, *38* (5), 2446-2454.
59. Bergmann, J. C.; Tupinamba, D. D.; Costa, O. Y. A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F., Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 411-420.
60. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - Ministério do Desenvolvimento Agrário. Disponível em http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf. Acesso em 04 nov. 2018.
61. Biodiesel - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 04 nov. 2018.
62. D'Angelo, S.; Dall'Ara, A.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J.; Papadokonstantakis, S., Techno-Economic Analysis of a Glycerol Biorefinery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**.
63. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A., Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova* **2009**, *32* (3), 776-792.
64. Kuss, V. V.; Kuss, A. V.; Rosa, R. G. d.; Aranda, D. A. G.; Cruz, Y. R., Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 1013-1020.
65. Gerpen, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86* (10), 1097-1107.
66. Zhang, M.; Wu, H., Effect of major impurities in crude glycerol on solubility and properties of glycerol/methanol/bio-oil blends. *Fuel* **2015**, *159*, 118-127.
67. Chatzifragkou, A.; Papanikolaou, S., Effect of impurities in biodiesel-derived waste glycerol on the performance and feasibility of biotechnological processes. *Applied Microbiology And Biotechnology* **2012**, *95* (1), 13-27.
68. Mangayil, R.; Karp, M.; Santala, V., Bioconversion of crude glycerol from biodiesel production to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (17), 12198-12204.

69. Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, N., Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2005**, *100* (3), 260-265.
70. de Paula, F. G. F.; Rosmaninho, M. G.; Teixeira, A. P. d. C.; de Souza, P. P.; Lago, R. M., Alcoxycle: A novel route for glycerol reform into H₂ and CO_x in separate stages. *Catalysis Today* **2017**, *289*, 127-132.
71. Haider, M. H.; Dummer, N. F.; Knight, D. W.; Jenkins, R. L.; Howard, M.; Moulijn, J.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. J., Efficient green methanol synthesis from glycerol. *Nature Chemistry* **2015**, *7* (12), 1028-1032.
72. Konaka, A.; Tago, T.; Yoshikawa, T.; Nakamura, A.; Masuda, T., Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *146*, 267-273.
73. Medeiros, M. A.; Leite, C. M. M.; Lago, R. M., Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *180*, 364-369.
74. Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X., Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (18), 7088-7092.
75. Ruhul, R.; Aggarwal, S.; Choudhury, B., Suitability of crude glycerol obtained from biodiesel waste for the production of trehalose and propionic acid. *Green Chemistry* **2011**, *13* (12), 3492-3498.
76. Davies, J. E. D., Spectroscopic studies on organic molecules intercalated into clays. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1996**, *24* (1), 133-147.
77. Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Rohanizadeh, R., Biomedical applications of cationic clay minerals. *RSC Advances* **2015**, *5* (37), 29467-29481.
78. Sinha Ray, S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (11), 1539-1641.
79. Teixeira-Neto, É.; Teixeira-Neto, Â. A., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova* **2009**, *32*, 809-817.
80. Kleyi, P. E.; Ray, S. S.; Abia, A. L. K.; Ubomba-Jaswa, E.; Wesley-Smith, J.; Maity, A., Preparation and evaluation of quaternary imidazolium-modified montmorillonite for disinfection of drinking water. *Applied Clay Science* **2016**, *127-128*, 95-104.
81. Burgos, A. E.; Ribeiro-Santos, T. A.; Lago, R. M., Adsorption of the harmful hormone ethinyl estradiol inside hydrophobic cavities of CTA⁺ intercalated montmorillonite. *Water Science and Technology* **2016**, *74* (3), 663-671.
82. Nakanishi, K.; Yamagata, S.; Akasaka, T.; Abe, S.; Yoshida, Y.; Iida, J., Development of Poly(L-lactic acid)/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites for the Fabrication

of Orthodontic Anchoring Screws. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *16* (9), 9292-9297.

83. Sachin Kumar, B.; Prakrthi, A. N.; Senthil, T.; Udaya Bhat, K.; Anandhan, S., Organoclay enabled nanofiber formation from a polyolefin elastomer. *Advances in Polymer Technology* **2016**, n/a-n/a.

84. Zeng, M.; Wang, Y.; Liu, Q.; Yuan, X.; Zuo, S.; Feng, R.; Yang, J.; Wang, B.; Qi, C.; Lin, Y., Encaging Palladium Nanoparticles in Chitosan Modified Montmorillonite for Efficient, Recyclable Catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**.

85. Huskić, M.; Žagar, E., Catalytic activity of mineral montmorillonite on the reaction of phenol with formaldehyde. *Applied Clay Science* **2017**, *136*, 158-163.

86. Silva, C. R.; Lago, R. M.; Veloso, H. S.; Patricio, P. S. O., Use of Amphiphilic Composites based on Clay/Carbon Nanofibers as Fillers in UHMWPE. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, *29*, 278-284.

87. Sétifi, N.; Debbache, N.; Sehili, T.; Halimi, O., Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *370*, 67-74.

88. An, Y.; Zhang, X.; Wang, X.; Chen, Z.; Wu, X., Nano@lignocellulose intercalated montmorillonite as adsorbent for effective Mn(II) removal from aqueous solution. *Scientific Reports* **2018**, *8* (1), 10863.

89. Li, D.; Li, C.; Suzuki, K., Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science* **2013**, *77-78*, 56-60.

90. Guz, L.; Curutchet, G.; Torres Sánchez, R. M.; Candal, R., Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (4), 2344-2351.

91. Zhang, S.; Liang, S.; Wang, X.; Long, J.; Li, Z.; Wu, L., Trinuclear iron cluster intercalated montmorillonite catalyst: Microstructure and photo-Fenton performance. *Catalysis Today* **2011**, *175* (1), 362-369.

92. González, B.; Trujillano, R.; Vicente, M. A.; Rives, V.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Korili, S. A.; Gil, A., Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal. *Environmental Chemistry* **2017**, *14* (5), 267-278.

93. Georgescu, A.-M.; Nardou, F.; Zichil, V.; Nistor, I. D., Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays. *Applied Clay Science* **2018**, *152*, 44-50.

94. Açışlı, Ö.; Karaca, S.; Gürses, A., Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science* **2017**, *142*, 90-99.

95. Shah, K. J.; Pan, S.-Y.; Shukla, A. D.; Shah, D. O.; Chiang, P.-C., Mechanism of organic pollutants sorption from aqueous solution by cationic tunable organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *529*, 90-99.
96. He, W.-T.; Liao, S.-T.; Xiang, Y.-S.; Long, L.-J.; Qin, S.-H.; Yu, J., Structure and Properties Study of PA6 Nanocomposites Flame Retarded by Aluminium Salt of Diisobutylphosphinic Acid and Different Organic Montmorillonites. *Polymers* **2018**, *10* (3), 312.
97. Fiscal-Ladino, J. A.; Obando-Ceballos, M.; Rosero-Moreano, M.; Montaña, D. F.; Cardona, W.; Giraldo, L. F.; Richter, P., Ionic liquids intercalated in montmorillonite as the sorptive phase for the extraction of low-polarity organic compounds from water by rotating-disk sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *953*, 23-31.
98. Díez, A. M.; Sanromán, M. A.; Pazos, M., Fenton-based processes for the regeneration of catalytic adsorbents. *Catalysis Today* **2018**, *313*, 122-127.
99. Bhattacharyya, K. G.; SenGupta, S.; Sarma, G. K., Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science* **2014**, *99*, 7-17.
100. Sözüdoğru, O.; Fil, B. A.; Boncukcuoğlu, R.; Aladağ, E.; Kul, S., Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Particulate Science and Technology* **2016**, *34* (1), 103-111.
101. Khankhasaeva, S. T.; Dashinamzhilova, E. T.; Badmaeva, S. V.; Bardamova, A. L., Adsorption of Triarylmethane Dye on Ca-Montmorillonite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Colloid Journal* **2018**, *80* (4), 453-458.
102. Cosultchi, A.; Bosch, P.; Lara, V. H., Adsorption of petroleum organic compounds on natural Wyoming montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *243* (1-3), 53-61.
103. Thiebault, T.; Boussafir, M.; Le Forestier, L.; Le Milbeau, C.; Monnin, L.; Guegan, R., Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances* **2016**, *6* (69), 65257-65265.
104. Parker, R. W.; Frost, R. L., The application of DRIFT spectroscopy to the multicomponent analysis of organic chemicals adsorbed on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44* (1), 32-40.
105. Akbar, S.; Pukala, M.; Walton, K. S., Adsorptive interaction studies of aqueous carboxylic acids with smectites, kaolin and their Li-exchanged forms. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2008**, *30* (4), 546-558.
106. Taxiarchou, M.; Douni, I., The effect of oxalic acid activation on the bleaching properties of a bentonite from Milos Island, Greece. *Clay Minerals* **2014**, *49* (4), 541-549.
107. Ptáček, P.; Nosková, M.; Šoukal, F.; Opravil, T.; Havlica, J.; Brandštetr, J., *Activation of Bentonite and Talc by Acetic Acid as a Carbonation Feedstock for Mineral Storage of CO₂*. IntechOpen: Lahore, 2012.

108. Zhang, C.; Zhang, Z.; Tan, Y.; Zhong, M., The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. *Ceramics International* **2017**, *43* (1, Part B), 1466-1471.
109. Aung, L.; Tertre, E.; Suksabye, P.; Worasith, N.; Thiravetyan, P., Effect of Alumina Content and Surface Area of Acid-Activated Kaolin on Bleaching of Rice Bran Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)* **2015**, *92* (2), 295-304.
110. Jalil, M. E. R.; Vieira, R. S.; Azevedo, D.; Baschini, M.; Sapag, K., Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science* **2013**, *71*, 55-63.
111. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*. 7. ed.; LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2008.
112. Mendonça, F. G.; Gomes, J. P. M.; Tristão, J. C.; Ardisson, J. D.; Soares, R. R.; Lago, R. M., Novel reductive extraction process to convert the bio-oil aqueous acid fraction into fuels with the recovery of iron from wastes. *Fuel* **2016**, *184*, 36-41.
113. Guégan, R., Intercalation of a Nonionic Surfactant (C10E3) Bilayer into a Na-Montmorillonite Clay. *Langmuir* **2010**, *26* (24), 19175-19180.
114. Bowen, T. C.; Noble, R. D.; Falconer, J. L., Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science* **2004**, *245* (1-2), 1-33.
115. Zhao, Y. H.; Wang, Y. J.; Hao, Q. Q.; Liu, Z. T.; Liu, Z. W., Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt. *Fuel Processing Technology* **2015**, *136*, 87-95.
116. Huang, W. H.; Keller, W. D., Dissolution of Clay Minerals in Dilute Organic Acids at Room Temperature. *American Mineralogist* **1971**, *56* (5-6), 1082-1095.
117. Santos, S. S. G.; Silva, H. R. M.; de Souza, A. G.; Alves, A. P. M.; da Silva, E. C.; Fonseca, M. G., Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. *Applied Clay Science* **2015**, *104*, 286-294.
118. Toor, M.; Jin, B.; Dai, S.; Vimonses, V., Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 653-661.
119. Kooli, F.; Liu, Y.; Al-Faze, R.; Al Suhaimi, A., Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Applied Clay Science* **2015**, *116*, 23-30.
120. Kooli, F.; Jones, W., Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. *Clay Minerals* **1997**, *32* (4), 633-643.
121. Madejová, J.; Bujdák, J.; Janek, M.; Komadel, P., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54* (10), 1397-1406.

122. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark Alexander, V.; Olivier James, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing Kenneth, S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 2015; Vol. 87, p 1051.
123. Narayanan, S.; Deshpande, K., Acid activation of montmorillonite : Effect on structural and catalytic properties. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Rao, T. S. R. P.; Dhar, G. M., Eds. Elsevier: 1998; Vol. 113, pp 773-778.
124. Komadel, P., Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science* **2016**, *131*, 84-99.
125. Martias, C.; Villandier, N.; Thune, E.; Glomot, A.; Gloaguen, V.; Smith, A., Binding and setting of kaolin based materials with natural organic acids. *Applied Clay Science* **2015**, *114*, 609-616.
126. Kang, S.; Xing, B. S., Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by in situ ATR-FTIR and ex situ DRIFT. *Langmuir* **2007**, *23* (13), 7024-7031.
127. Lopes, W. A.; Fascio, M., Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova* **2004**, *27*, 670-673.
128. Khosravanipour Mostafazadeh, A.; Solomatnikova, O.; Drogui, P.; Tyagi, R. D., A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2018**, *8* (3), 739-773.
129. Zheng, J.-L.; Zhu, Y.-H.; Zhu, M.-Q.; Sun, G.-T.; Sun, R.-C., Life-cycle assessment and techno-economic analysis of the utilization of bio-oil components for the production of three chemicals. *Green Chemistry* **2018**, *20* (14), 3287-3301.
130. Rezaei, M.; Mehrpooya, M., Investigation of a new integrated biofuel production process via fast pyrolysis, co-gasification and hydrougrading. *Energy Conversion and Management* **2018**, *161*, 35-52.
131. Mendonça, F. G., Uso da fração aquosa ácida do bio-óleo na extração redutiva de ferro de rejeito da mineração. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais* **2015**.
132. Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração. Instituto Brasileiro de Mineração. 1. ed. - Brasília: IBRAM, 2016.
133. Chronology of major tailings dam failures. Disponível em <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>. Acesso em 05 nov. 2018.
134. Rompimento da Barragem de Fundão: Documentos relacionados ao desastre da Samarco em Mariana/MG. Disponível em <https://www.ibama.gov.br/cites-e-comercio-externo/cites?id=117> Acesso em 05 nov. 2018.
135. Rompimento da barragem de Fundão. Disponível em <https://www.samarco.com/rompimento-da-barragem-de-fundao/> Acesso em 05 nov. 2018.

136. O que se sabe sobre o rompimento das barragens em Mariana (MG). Disponível em <https://noticias.bol.uol.com.br/ultimas-noticias/brasil/2015/11/06/o-que-se-sabe-sobre-o-rompimento-das-barragens-em-mariana-mg.htm> Acesso em 05 nov. 2018.
137. Barragem da Vale se rompe em Brumadinho, MG. Disponível em <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/01/25/bombeiros-e-defesa-civil-sao-mobilizados-para-chamada-de-rompimento-de-barragem-em-brumadinho-na-grande-bh.ghtml> Acesso em 21 fev. 2019.
138. Número de mortos identificados da tragédia de Brumadinho sobe para 171. Disponível em <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/02/20/numero-de-mortos-identificados-da-tragedia-de-brumadinho-sobe-para-171.ghtml> Acesso em 21 fev. 2019.
139. Zuccheratte, A. C. V.; Freire, C. B.; Lameiras, F. S., Synthetic gravel for concrete obtained from sandy iron ore tailing and recycled polyethyltherephtalate. *Construction and Building Materials* **2017**, *151*, 859-865.
140. Cicek, B.; Karadagli, E.; Duman, F., Valorisation of boron mining wastes in the production of wall and floor tiles. *Construction and Building Materials* **2018**, *179*, 232-244.
141. Weber, J.; Thompson, A.; Wilmoth, J.; Batra, V. S.; Janulaitis, N.; Kastner, J. R., Effect of metal oxide redox state in red mud catalysts on ketonization of fast pyrolysis oil derived oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *241*, 430-441.
142. Jahromi, H.; Agblevor, F. A., Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *558*, 109-121.
143. Weber, J.; Thompson, A.; Wilmoth, J.; Gulotty, R. J.; Kastner, J. R., Coupling Red-Mud Ketonization of a Model Bio-Oil Mixture with Aqueous Phase Hydrogenation Using Activated Carbon Monoliths. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (9), 9529-9541.
144. Oliveira, A. A. S.; Teixeira, I. F.; Christofani, T.; Tristão, J. C.; Guimarães, I. R.; Moura, F. C. C., Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 144-151.
145. Davy, R.; Elansary, M., Geochemical Patterns in the Laterite Profile at the Boddington Gold Deposit, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration* **1986**, *26* (2), 119-144.
146. Narayanaswamy, S.; Ghosh, S. K., Laterization of Gabbro-Granophyre Rock Units of the Ezhimala Complex of North Kerala, India. *Chemical Geology* **1987**, *60* (1-4), 251-257.
147. Schellmann, W., Geochemical Differentiation in Laterite and Bauxite Formation. *Catena* **1994**, *21* (2-3), 131-143.
148. Aredes, S.; Klein, B.; Pawlik, M., The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* **2012**, *29-30*, 208-213.

149. Osei, J.; Gawu, S. K. Y.; Schäfer, A. I.; Atipoka, F. A.; Momade, F. W. Y., Impact of laterite characteristics on fluoride removal from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2015**.
150. Ghosh, R. K.; Singh, N., Adsorption-desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. *Environmental Monitoring and Assessment* **2013**, *185* (2), 1833-1845.
151. Teixeira, A. P. C.; Tristao, J. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, L. C. A.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Amorim, C. C.; Lago, R. M., Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23* (9), 1579-1593.
152. Jack, R. S.; Ayoko, G. A.; Adebajo, M. O.; Frost, R. L., A review of iron species for visible-light photocatalytic water purification. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22* (10), 7439-7449.
153. Nidheesh, P. V.; Gandhimathi, R.; Ramesh, S. T., Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20* (4), 2099-2132.
154. Machulek, A., Jr.; Quina, F. H.; Gozzi, F.; Silva, V. O.; Friedrich, L. C.; Moraes, J. E. F., *Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants*. Intech: 2012; p 271-292.
155. Munoz, M.; de Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J., Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *176–177*, 249-265.
156. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A. d.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C. d., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova* **2007**, *30*, 400-408.
157. Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M., Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83* (1–2), 131-139.
158. Wan, Z.; Wang, J., Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₃O₄/reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst. *Journal of Hazardous Materials*.
159. Tristão, J. C.; de Mendonça, F. G.; Lago, R. M.; Ardisson, J. D., Controlled formation of reactive Fe particles dispersed in a carbon matrix active for the oxidation of aqueous contaminants with H₂O₂. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22* (2), 856-863.
160. Magalhaes, F.; Pereira, M. C.; Botrel, S. E. C.; Fabris, J. D.; Macedo, W. A.; Mendonca, R.; Lago, R. M.; Oliveira, L. C. A., Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: The role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. *Applied Catalysis a-General* **2007**, *332* (1), 115-123.

161. Costa, R. C. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M., Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_3\text{-xM}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *129* (1-3), 171-178.
162. He, J.; Yang, X.; Men, B.; Yu, L.; Wang, D., EDTA enhanced heterogeneous Fenton oxidation of dimethyl phthalate catalyzed by Fe_3O_4 : Kinetics and interface mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *408*, 179-188.
163. Moura, F. C. C.; Araujo, M. H.; Costa, R. C. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Lago, R. M., Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites. *Chemosphere* **2005**, *60* (8), 1118-1123.
164. Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Oliveira, P. E. F.; Magalhães, F.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M., Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). *Chemosphere* **2010**, *78* (9), 1116-1120.
165. Oliveira, P. E. F.; Oliveira, L. D.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M., Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *194*, 393-398.
166. Purceno, A. D.; Teixeira, A. P. C.; Souza, A. B.; Ardisson, J. D.; de Mesquita, J. P.; Lago, R. M., Ground vermiculite as catalyst for the Fenton reaction. *Applied Clay Science* **2012**, *69*, 87-92.
167. Amorim, C. C.; Leão, M. M. D.; Dutra, P. R.; Tristão, J. C.; Magalhães, F.; Lago, R. M., Use of tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. *Chemosphere* **2014**, *109*, 143-149.
168. Lemos, B. R. S.; Soares, É. A. R.; Teixeira, A. P. C.; Ardisson, J. D.; Fernandez-Outon, L. E.; Amorim, C. C.; Lago, R. M.; Moura, F. C. C., Growth of carbon structures on chrysotile surface for organic contaminants removal from wastewater. *Chemosphere* **2016**, *159*, 602-609.
169. Pereira, W. S.; Freire, R. S., Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova* **2005**, *28*, 130-136.
170. O'Carroll, D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, C., Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* **2013**, *51*, 104-122.
171. Manenti, D. R.; Soares, P. A.; Silva, T.; Modenes, A. N.; Espinoza-Quinones, F. R.; Bergamasco, R.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P., Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22* (2), 833-845.
172. Silva, T. F. C. V.; Ferreira, R.; Soares, P. A.; Manenti, D. R.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P., Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the

oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. *Journal of Environmental Management* **2015**, *164*, 32-40.

173. Cleveland, V.; Bingham, J.-P.; Kan, E., Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. *Separation and Purification Technology* **2014**, *133*, 388-395.

174. Lan, H.; Wang, A.; Liu, R.; Liu, H.; Qu, J., Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *285*, 167-172.

175. Kim, J. R.; Kan, E., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 644-652.

176. Sheydaei, M.; Aber, S.; Khataee, A., Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *392*, 229-234.

177. Oliveira, L. C. A.; Silva, C. N.; Yoshida, M. I.; Lago, R. M., The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon* **2004**, *42* (11), 2279-2284.

178. Chan, J. Y. T.; Ang, S. Y.; Ye, E. Y.; Sullivan, M.; Zhang, J.; Lin, M., Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α -Fe₂O₃){104}, {113} and {001} surface facets. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (38), 25333-25341.

179. Bridgwater, A. V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68-94.

180. Stutter, M. I., The composition, leaching, and sorption behavior of some alternative sources of phosphorus for soils. *Ambio* **2015**, *44*, S207-S216.

181. Yargicoglu, E. N.; Sadasivam, B. Y.; Reddy, K. R.; Spokas, K., Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Management* **2015**, *36* (0), 256-268.

182. Huang, D.; Wang, Y.; Zhang, C.; Zeng, G.; Lai, C.; Wan, J.; Qin, L.; Zeng, Y., Influence of morphological and chemical features of biochar on hydrogen peroxide activation: implications on sulfamethazine degradation. *RSC Advances* **2016**, *6* (77), 73186-73196.

183. Usman, A. R. A.; Abduljabbar, A.; Vithanage, M.; Ok, Y. S.; Ahmad, M.; Ahmad, M.; Elfaki, J.; Abdulazeem, S. S.; Al-Wabel, M. I., Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *115*, 392-400.

184. Kim, P.; Johnson, A.; Edmunds, C. W.; Radosevich, M.; Vogt, F.; Rials, T. G.; Labbé, N., Surface Functionality and Carbon Structures in Lignocellulosic-Derived Biochars Produced by Fast Pyrolysis. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (10), 4693-4703.

185. Mukherjee, A.; Zimmerman, A. R.; Harris, W., Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma* **2011**, *163* (3–4), 247-255.
186. Beesley, L.; Moreno-Jimenez, E.; Gomez-Eyles, J. L.; Harris, E.; Robinson, B.; Sizmur, T., A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* **2011**, *159* (12), 3269-3282.
187. Schmidt, H.-P.; Kammann, C.; Niggli, C.; Evangelou, M. W. H.; Mackie, K. A.; Abiven, S., Biochar and biochar-compost as soil amendments to a vineyard soil: Influences on plant growth, nutrient uptake, plant health and grape quality. *Agriculture Ecosystems & Environment* **2014**, *191*, 117-123.
188. Brennan, A.; Moreno Jiménez, E.; Albuquerque, J. A.; Knapp, C. W.; Switzer, C., Effects of biochar and activated carbon amendment on maize growth and the uptake and measured availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially toxic elements (PTEs). *Environmental Pollution* **2014**, *193*, 79-87.
189. Kim, P.; Hensley, D.; Labbe, N., Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. *Geoderma* **2014**, *232*, 341-351.
190. Jin, H.; Hanif, M. U.; Capareda, S.; Chang, Z.; Huang, H.; Ai, Y., Copper(II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4* (1), 365-372.
191. Liu, P.; Ptacek, C. J.; Blowes, D. W.; Landis, R. C., Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *308*, 233-242.
192. Qian, L.; Zhang, W.; Yan, J.; Han, L.; Gao, W.; Liu, R.; Chen, M., Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology* **2016**, *206*, 217-224.
193. Takaya, C. A.; Fletcher, L. A.; Singh, S.; Anyikude, K. U.; Ross, A. B., Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere* **2016**, *145*, 518-527.
194. Shan, D.; Deng, S.; Zhao, T.; Wang, B.; Wang, Y.; Huang, J.; Yu, G.; Winglee, J.; Wiesner, M. R., Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *305*, 156-163.
195. Burgess, J. E.; Parsons, S. A.; Stuetz, R. M., Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advances* **2001**, *19* (1), 35-63.
196. Tang, K.; An, S.; Nemati, M., Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (21), 8109-8118.

197. Dilgin, Y.; Kızılkaya, B.; Ertek, B.; Işık, F.; Dilgin, D. G., Electrocatalytic oxidation of sulphide using a pencil graphite electrode modified with hematoxylin. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 171-172, 223-229.
198. Monteiro de Castro, M. C.; Cunha, I. T.; Gomes de Mendonça, F.; Augusti, R.; de Mesquita, J. P.; Araujo, M. H.; Martínez Escandell, M.; Molina Sabio, M.; Lago, R. M.; Rodríguez Reinoso, F., Micromesoporous Activated Carbons as Catalysts for the Efficient Oxidation of Aqueous Sulfide. *Langmuir* **2017**, 33 (43), 11857-11861.
199. Ben Hariz, I.; Al Ayni, F.; Monser, L., Removal of sulfur compounds from petroleum refinery wastewater through adsorption on modified activated carbon. *Water Science and Technology* **2014**, 70 (8), 1376-1382.
200. Cunha, I. T.; Teixeira, I. F.; Albuquerque, A. S.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Oliveira, H. S.; Tristão, J. C.; Sapag, K.; Lago, R. M., Catalytic oxidation of aqueous sulfide in the presence of ferrites (MFe₂O₄, M = Fe, Cu, Co). *Catalysis Today* **2016**, 259, Part 1, 222-227.
201. Lemos, B. R. S.; Teixeira, I. F.; De Mesquita, J. P.; Ribeiro, R. R.; Donnici, C. L.; Lago, R. M., Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. *Carbon* **2012**, 50 (3), 1386-1393.
202. Lemos, B. R. S.; Teixeira, I. F.; Machado, B. F.; Alves, M. R. A.; de Mesquita, J. P.; Ribeiro, R. R.; Bacsa, R. R.; Serp, P.; Lago, R. M., Oxidized few layer graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1 (33), 9491-9497.
203. Cunha, I. T.; Teixeira, I. F.; Mesquita, J. P.; Ardisson, J. D.; Binatti, I.; Pereira, F. V.; Lago, R. M., Cellulose Nanocrystals Assembled on the Fe₃O₄ Surface as Precursor to Prepare Interfaced C/Fe₃O₄ Composites for the Oxidation of Aqueous Sulfide. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**.
204. Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W., Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy* **2016**, 84, 76-86.
205. Li, X.; Shen, Q.; Zhang, D.; Mei, X.; Ran, W.; Xu, Y.; Yu, G., Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ¹³C NMR Correlation Spectroscopy. *PLOS ONE* **2013**, 8 (6), e65949.
206. Ribeiro-Soares, J.; Oliveros, M. E.; Garin, C.; David, M. V.; Martins, L. G. P.; Almeida, C. A.; Martins-Ferreira, E. H.; Takai, K.; Enoki, T.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A.; Jorio, A.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A.; Cançado, L. G., Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon* **2015**, 95, 646-652.
207. Ando, T.; Fujimoto, Y.; Morisaki, S., Analysis of Differential Scanning Calorimetric Data for Reactive Chemicals. *Journal of Hazardous Materials* **1991**, 28 (3), 251-280.

208. Asai, M.; Ohba, T.; Iwanaga, T.; Kanoh, H.; Endo, M.; Campos-Delgado, J.; Terrones, M.; Nakai, K.; Kaneko, K., Marked Adsorption Irreversibility of Graphitic Nanoribbons for CO₂ and H₂O. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (38), 14880-14883.
209. Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Inyang, M., Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of The Total Environment* **2012**, *435-436*, 567-572.
210. Okolo, G. N.; Neomagus, H. W. J. P.; Everson, R. C.; Roberts, M. J.; Bunt, J. R.; Sakurovs, R.; Mathews, J. P., Chemical–structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD–carbon fraction analysis, ATR–FTIR, solid state ¹³C NMR, and HRTEM techniques. *Fuel* **2015**, *158*, 779-792.
211. Nanda, S.; Azargohar, R.; Kozinski, J. A.; Dalai, A. K., Characteristic Studies on the Pyrolysis Products from Hydrolyzed Canadian Lignocellulosic Feedstocks. *Bioenergy Research* **2014**, *7* (1), 174-191.
212. Yin, R.; Liu, R.; Mei, Y.; Fei, W.; Sun, X., Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* **2013**, *112*, 96-104.
213. Arjunan, V.; Mohan, S., Fourier transform infrared and FT-Raman spectra, assignment, ab initio, DFT and normal co-ordinate analysis of 2-chloro-4-methylaniline and 2-chloro-6-methylaniline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, *72* (2), 436-444.
214. Luo, L.; Xu, C.; Chen, Z.; Zhang, S., Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology* **2015**, *192*, 83-89.
215. Keown, D. M.; Li, X.; Hayashi, J.-I.; Li, C.-Z., Characterization of the structural features of char from the pyrolysis of cane trash using Fourier transform - Raman spectroscopy. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (3), 1816-1821.
216. Guizani, C.; Haddad, K.; Limousy, L.; Jeguirim, M., New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. *Carbon* **2017**, *119*, 519-521.
217. Zhao, L.; Cao, X.; Mašek, O.; Zimmerman, A., Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *256-257*, 1-9.
218. Inagaki, M.; Tascón, J. M. D., Pore formation and control in carbon materials. In *Interface Science and Technology*, Bandosz, T. J., Ed. Elsevier: 2006; Vol. 7, pp 49-105.
219. Li, G.; Zhu, W.; Zhang, C.; Zhang, S.; Liu, L.; Zhu, L.; Zhao, W., Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresource Technology* **2016**, *206*, 16-22.

220. Lemos, B. R. S.; Teixeira, I. F.; de, M. J. P.; Ribeiro, R. R.; Donnici, C. L.; Lago, R. M., Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. *Carbon* **2012**, *50* (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1386-1393.
221. Duan, H.; Yan, R.; Koe, L. C. C.; Wang, X., Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration. *Chemosphere* **2007**, *66* (9), 1684-1691.
222. Linkous, C. A.; Huang, C. P.; Fowler, J. R., UV photochemical oxidation of aqueous sodium sulfide to produce hydrogen and sulfur. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2004**, *168* (3), 153-160.
223. Steudel, R.; Holdt, G.; Gobel, T., Ion-Pair Chromatographic-Separation of Inorganic Sulfur Anions Including Polysulfide. *Journal of Chromatography* **1989**, *475*, 442-446.
224. Li, H.; Dong, X.; da Silva, E. B.; de Oliveira, L. M.; Chen, Y.; Ma, L. Q., Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* **2017**, *178*, 466-478.
225. Gunstone, F. D.; Harwood, J. L.; Dijkstra, A. J., *The Lipid Handbook*. 3 ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007.
226. Qi, B.; Zhang, Q.; Sui, X.; Wang, Z.; Li, Y.; Jiang, L., Differential scanning calorimetry study—Assessing the influence of composition of vegetable oils on oxidation. *Food Chemistry* **2016**, *194*, 601-607.
227. Melero, J. A.; Calleja, G.; Garcia, A.; Clavero, M.; Hernandez, E. A.; Miravalles, R.; Galindo, T., Storage stability and corrosion studies of renewable raw materials and petrol mixtures: A key issue for their co-processing in refinery units. *Fuel* **2010**, *89* (3), 554-562.
228. Rathmann, R.; Szklo, A.; Schaeffer, R., Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate. *Renewable Energy* **2010**, *35* (1), 14-22.
229. Plath, M.; Moser, C.; Bailis, R.; Brandt, P.; Hirsch, H.; Klein, A.-M.; Walmsley, D.; von Wehrden, H., A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of *Acrocomia aculeata* under current and future climate conditions. *Biomass and Bioenergy* **2016**, *91*, 186-195.
230. Glicerina - Resíduos bem-vindos. Disponível em <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>. Acesso em 30 nov. 2018.
231. Ciriminna, R.; Pina, C. D.; Rossi, M.; Pagliaro, M., Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2014**, *116* (10), 1432-1439.
232. Franklin, D. S.; Guhanathan, S., Investigation of citric acid-glycerol based pH-sensitive biopolymeric hydrogels for dye removal applications: A green approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *121*, 80-86.

233. Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D., FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *266* (1), 178-184.
234. Perígolo, D. M.; de Paula, F. G. F.; Rosmaninho, M. G.; de Souza, P. P.; Lago, R. M.; Araujo, M. H., Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate. *Catalysis Today* **2017**, *279*, 260-266.
235. Rohman, A.; Man, Y. B. C., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International* **2010**, *43* (3), 886-892.
236. Salih, N.; Salimon, J.; Yousif, E., Synthesis of oleic acid based esters as potential basestock for biolubricant production. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* **2011**, *35* (2), 115-123.
237. Gomes, M. S.; Santos, M. R. D.; Salviano, A. B.; Mendonça, F. G.; Menezes, I. R. S.; Jurisch, M.; Rodrigues, G. D.; Augusti, R.; Martins, P. S.; Lago, R. M., Biphasic reaction of glycerol and oleic acid: byproducts formation and phase transfer autocatalytic effect. *Catalysis Today, artigo aceito* **2018**.
238. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning: São Paulo, 2012.
239. do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, E. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Junior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M., A pH-triggered bistable copper(ii) metallacycle as a reversible emulsion switch for biphasic processes. *Chemical Communications* **2013**, *49* (92), 10778-10780.
240. Suzuki, H.; Abe, T.; Doi, K.; Ohshima, T., Azoreductase from alkaliphilic *Bacillus* sp. AO1 catalyzes indigo reduction. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2018**, *102* (21), 9171-9181.
241. Rajchakit, U.; Limpanuparb, T., Rapid Blue Bottle Experiment: Autoxidation of Benzoin Catalyzed by Redox Indicators. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93* (8), 1490-1494.
242. Pillai, Z. S.; Kamat, P. V., What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (3), 945-951.
243. Mani, G.; Kim, S.; Kim, K., Development of Folate-Thioglycolate-Gold Nanoconjugates by Using Citric Acid-PEG Branched Polymer for Inhibition of MCF-7 Cancer Cell Proliferation. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (8), 3257-3267.
244. Venkatesha, N. J.; Ramesh, S., Citric Acid-Assisted Synthesis of Nanoparticle Copper Catalyst Supported on an Oxide System for the Reduction of Furfural to Furfuryl Alcohol in the Vapor Phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (5), 1506-1515.

245. Simeonova, S.; Georgiev, P.; Exner, K. S.; Mihaylov, L.; Nihtianova, D.; Koynov, K.; Balashev, K., Kinetic study of gold nanoparticles synthesized in the presence of chitosan and citric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 557, 106-115.
246. Marinho, B. A.; Cristóvão, R. O.; Loureiro, J. M.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P., Solar photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe(III) in the presence of organic sacrificial agents. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 192, 208-219.
247. Yi, X.-H.; Wang, F.-X.; Du, X.-D.; Wang, P.; Wang, C.-C., Facile fabrication of BUC-21/g-C₃N₄ composites and their enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performances under simulated sunlight. *Applied Organometallic Chemistry* 0 (0), e4621.
248. Zhao, X.; Huang, S.; Liu, Y.; Liu, Q.; Zhang, Y., In situ preparation of highly stable polyaniline/W18O₄₉ hybrid nanocomposite as efficient visible light photocatalyst for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, 353, 466-475.
249. Sutton, C. C. R.; da Silva, G.; Franks, G. V., Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts. *Chemistry-a European Journal* **2015**, 21 (18), 6801-6805.
250. Hashem, A. M.; Abuzeid, H.; Kaus, M.; Indris, S.; Ehrenberg, H.; Mauger, A.; Julien, C. M., Green synthesis of nanosized manganese dioxide as positive electrode for lithium-ion batteries using lemon juice and citrus peel. *Electrochimica Acta* **2018**, 262, 74-81.
251. Zhang, Y.; Yang, J.; Zhong, L.; Liu, L., Effect of multi-wall carbon nanotubes on Cr(VI) reduction by citric acid: Implications for their use in soil remediation. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, 25 (24), 23791-23798.

Capítulo 8

Anexos

8. ANEXOS

8.1. Síntese dos compósitos Fe/C

Em uma primeira etapa, a fração aquosa ácida (FAA) do bio-óleo foi utilizada para extrair o ferro da laterita, previamente peneirada para separação das partículas de tamanhos maiores. 50 mg de laterita foram adicionados a 20 mL da FAA e a mistura foi aquecida a 90 °C em banho de óleo, sob agitação magnética, por 48 h em um frasco fechado.

A mistura obtida após a extração foi centrifugada e o sobrenadante, contendo o ferro extraído, foi aquecido a 100 °C sob agitação, para evaporar a água e formar um sólido de cor preta (Fe/FAA). Este sólido foi então tratado termicamente em três diferentes temperaturas, 500, 650 e 800 °C, usando 500 mg de material sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mantendo a temperatura final por uma hora. Os três materiais obtidos foram então denominados Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀.

8.2. Figuras

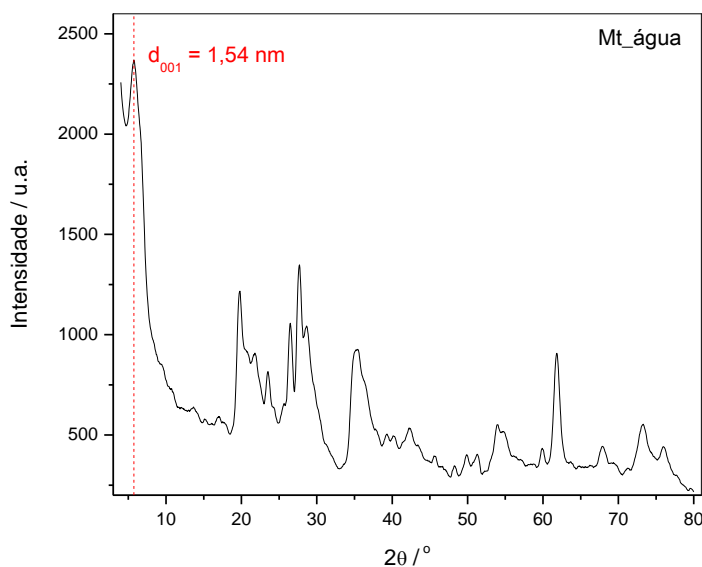


Figura A.1. Padrão de difração de raios X obtido para a Mt após contato com água destilada e valor de d_{001} calculado.

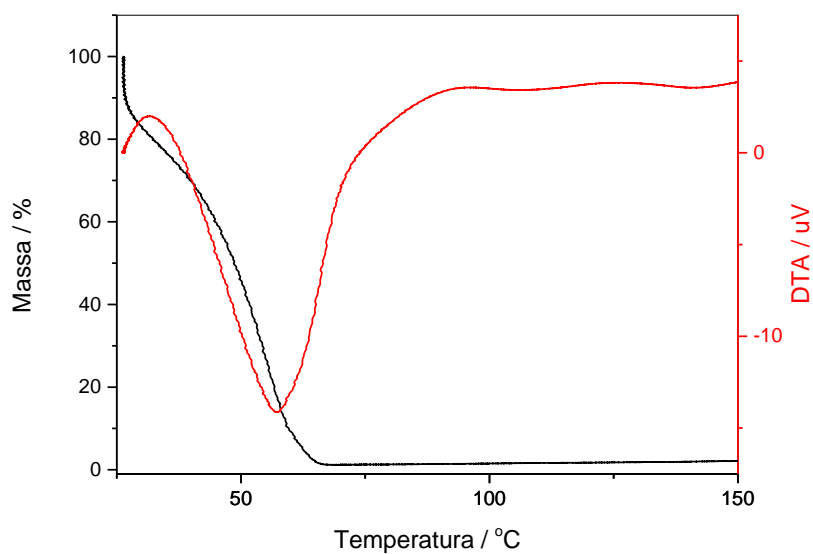


Figura A.2. Curva TG obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético para o ácido acético puro (Quimex, 99,7%).

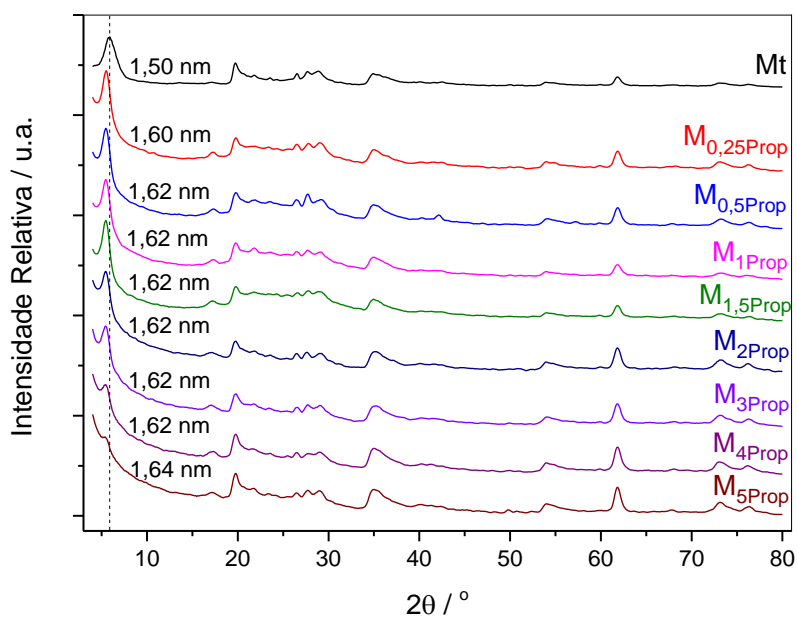


Figura A.3. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido propanoico.

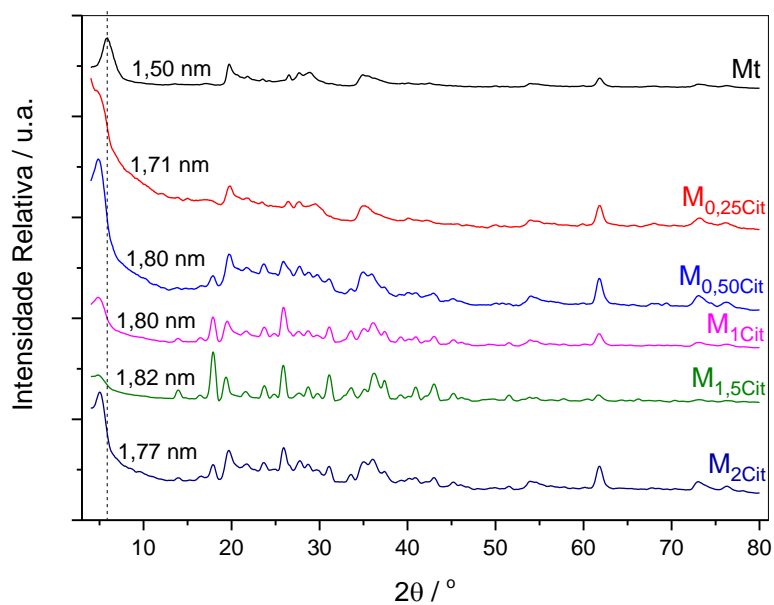


Figura A.4. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido cítrico e valores de d_{001} calculados para cada material.

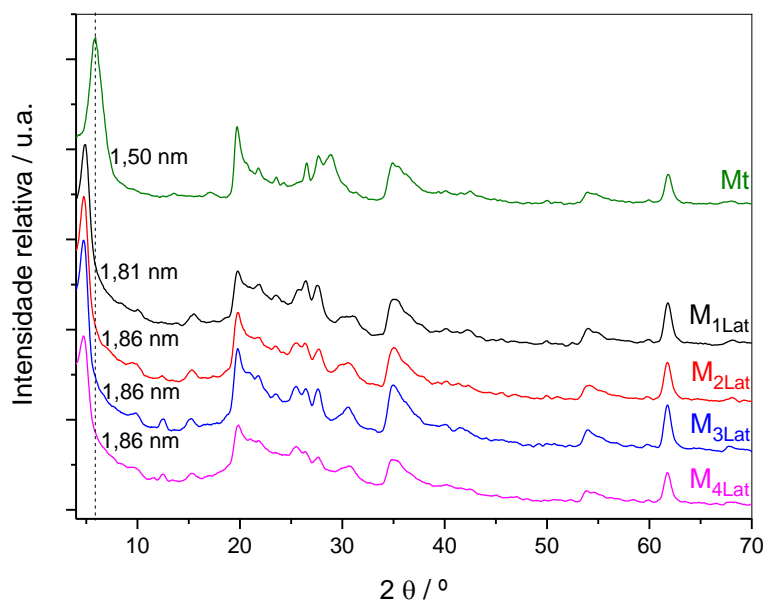


Figura A.5. Padrões de difração de raios X obtidos para a Mt pura e após experimentos de adsorção de ácido láctico e valores de d_{001} calculados para cada material.

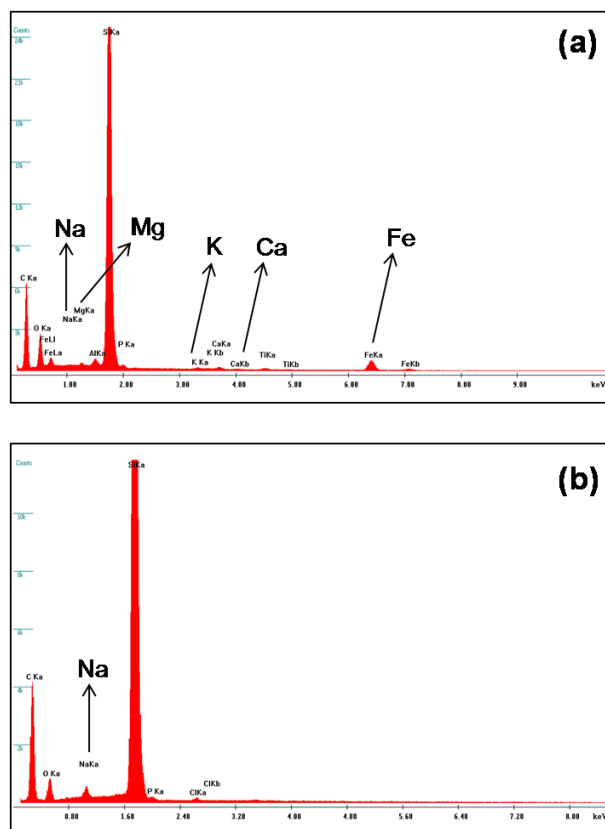


Figura A.6. Espectros de EDS obtidos para o biocarvão antes (a) e depois (b) da lavagem ácida.

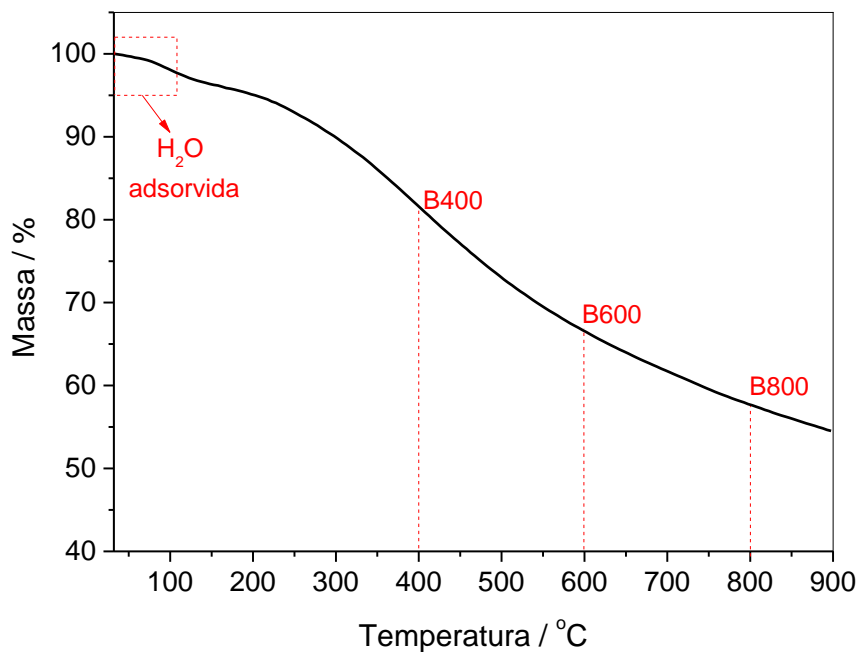


Figura A.7. Curva TG obtida em atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹) para o material B.

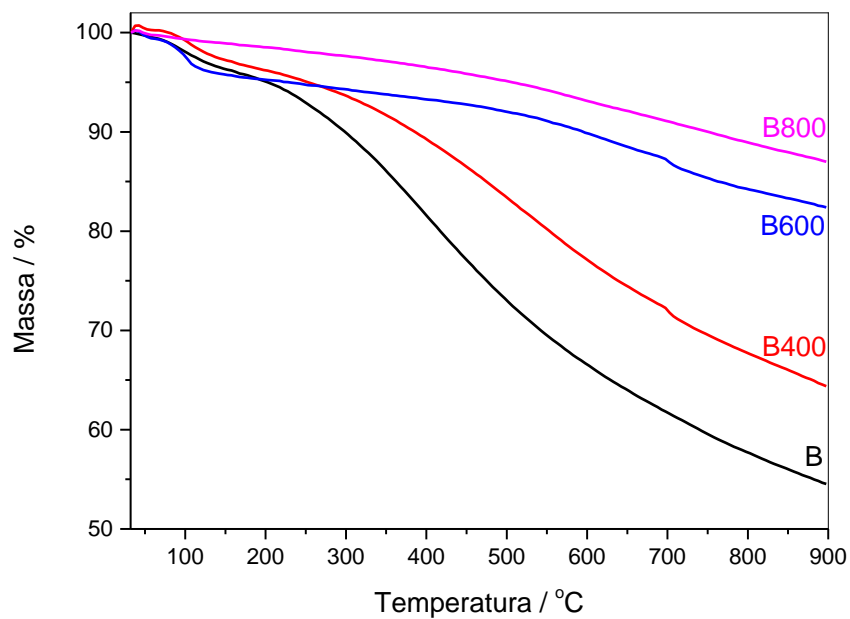


Figura A.8. Curvas TG obtidas nas análises de TG-MS em atmosfera dinâmica de argônio (20 mL min^{-1}) para os materiais B, B400, B600 e B800.

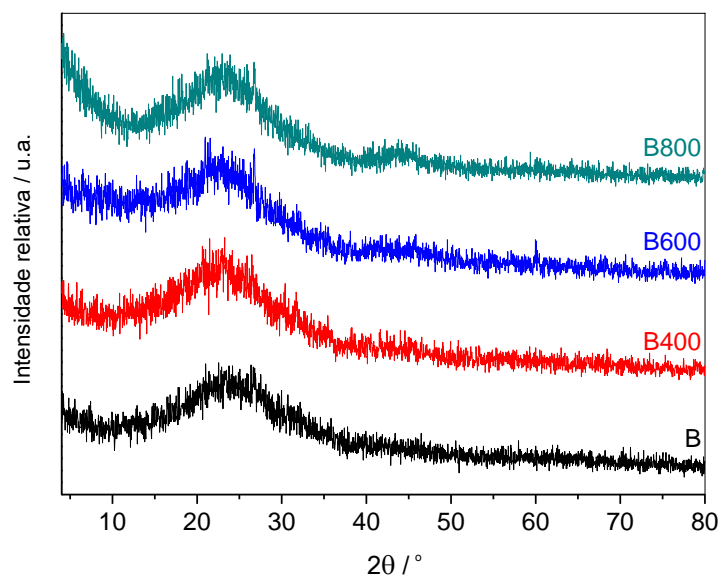


Figura A.9. Padrões de DRX obtidos para os materiais B, B400, B600 e B800.

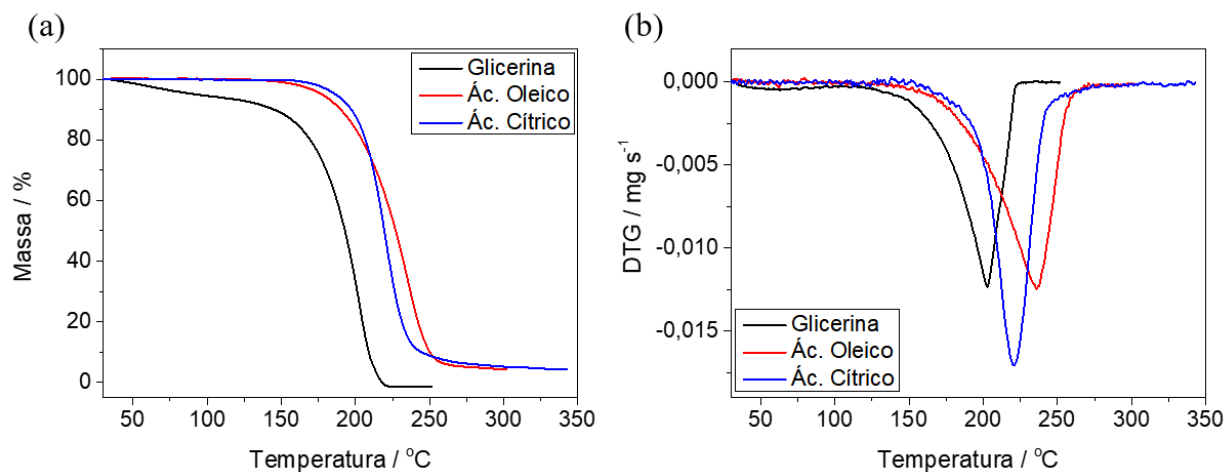


Figura A.10. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio para os reagentes utilizados na síntese dos materiais, glicerina, ácido oleico e ácido cítrico.

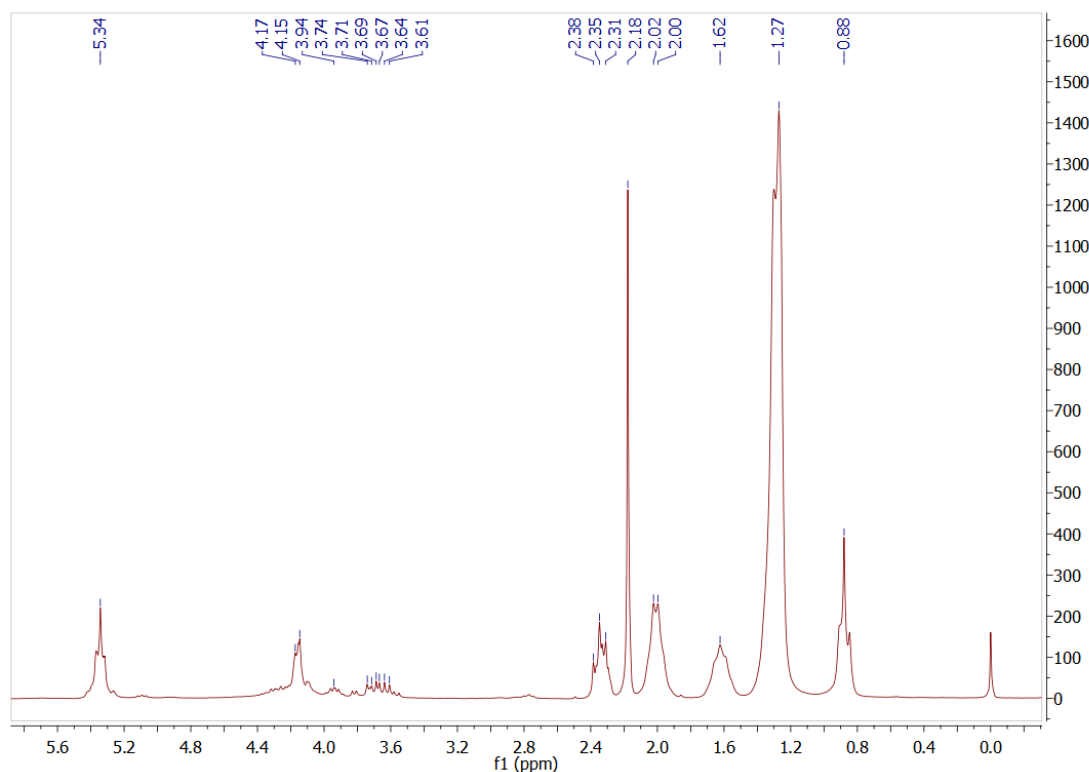


Figura A.11. Espectro de RMN de ¹H obtido para o líquido L1.2, utilizando clorofórmio-d como solvente e TMS como referência interna.

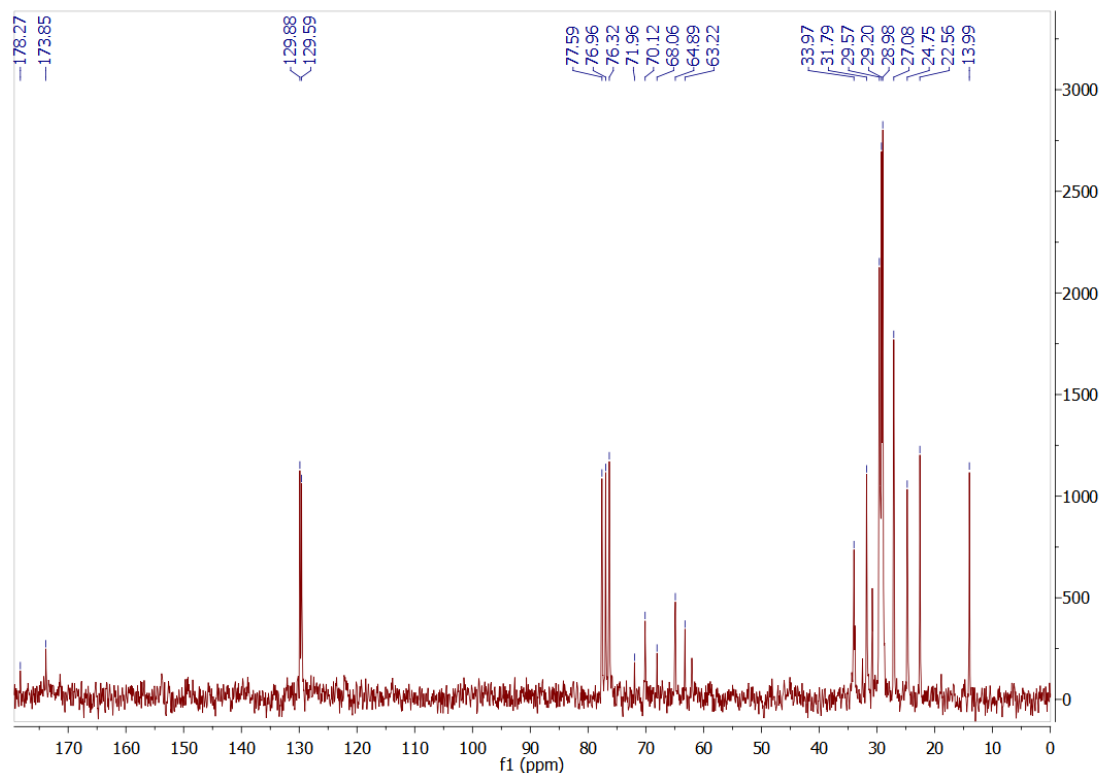


Figura A.12. Espectro de RMN de ^{13}C obtido para o líquido L1.2, utilizando clorofórmio-d como solvente.

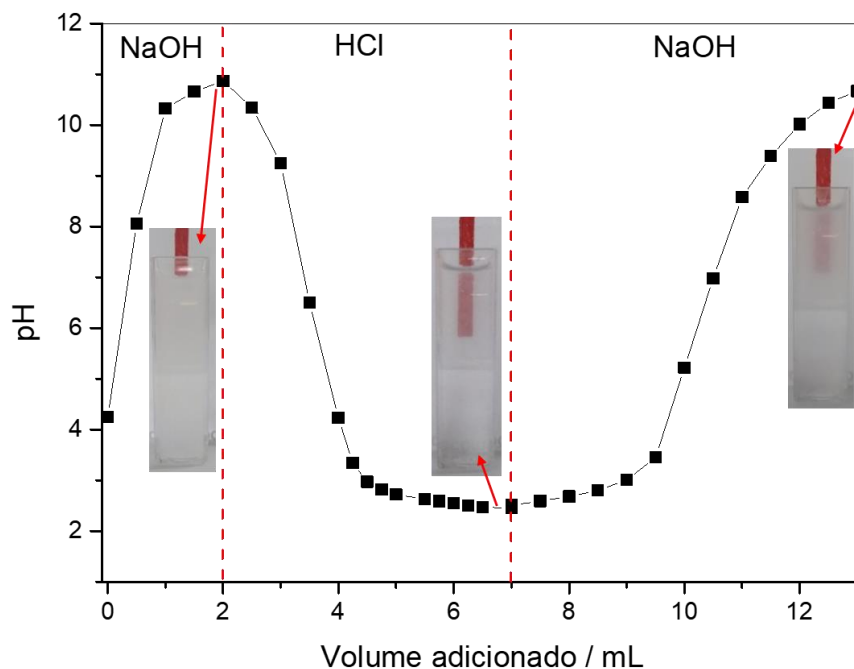


Figura A.13. Curvas de três ciclos de titulações potenciométricas realizadas para suspensão 0,1% m/v do material L1.2. As imagens mostram a aparência da mistura nos diferentes pHs.

8.3. Tabelas

Tabela A.1. Teores em mmol/g e em porcentagem de cálcio, alumínio e magnésio lixiviados da argila Mt nos experimentos com os ácidos propanoico, cítrico e láctico

Material	Ca lixiviado	Al lixiviado	Mg lixiviado
	mmol / gargila (% lixiviada)	mmol / gargila (% lixiviada)	mmol / gargila (% lixiviada)
M_{0,25Prop}	0,03 (28%)	0,09 (4%)	0,02 (2%)
M_{0,50Prop}	0,02 (25%)	0,04 (2%)	0,02 (2%)
M_{1Prop}	0,05 (50%)	0,04 (2%)	0,16 (17%)
M_{1,5Prop}	0,03 (28%)	0,03 (1%)	0,01 (1%)
M_{2Prop}	0,06 (64%)	0,05 (2%)	0,02 (2%)
M_{3Prop}	0,08 (87%)	0,06 (3%)	0,06 (6%)
M_{4Prop}	0,06 (64%)	0,06 (3%)	0,02 (2%)
M_{5Prop}	0,05 (50%)	0,06 (3%)	0,06 (6%)
M_{0,25Cit}	0,11 (58%)	0,06 (3%)	0,05 (5%)
M_{0,50Cit}	0,19 (100%)	0,06 (3%)	0,09 (9%)
M_{1Cit}	0,19 (100%)	0,08 (4%)	0,10 (11%)
M_{1,5Cit}	0,19 (100%)	0,07 (3%)	0,11 (12%)
M_{2Cit}	0,17 (89%)	0,06 (3%)	0,11 (12%)
M_{1Lat}	0,01 (12%)	0,01 (<1%)	0,01 (1%)
M_{2Lat}	0,04 (40%)	0,01 (<1%)	0,02 (2%)
M_{3Lat}	0,04 (40%)	0,02 (<1%)	0,02 (2%)
M_{4Lat}	0,04 (40%)	0,01 (<1%)	0,02 (2%)

Tabela A.2. Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente para mistura Fe³⁺_{extraído}/FAA e para os compósitos Fe/C₅₀₀, Fe/C₆₅₀ e Fe/C₈₀₀

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0,05) /$ mm s^{-1}	$\Delta/2\xi q (\pm 0,05)$ $/ \text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{HF}} (\pm 0,5)$ $/ \text{T}$	Área $\pm 1 /$ %
Fe ³⁺ /FAA	Fe ²⁺	1,11	2,51	-	29
	Fe ³⁺	0,41	0,75	-	71
Fe/C ₅₀₀	Fe ³⁺	0,36	2,51	-	100
Fe/C ₆₅₀	Fe ³⁺	0,39	0,70	-	100
Fe/C ₈₀₀	α -Fe	0,00	0,0	33,0	18
	Fe ³⁺	0,00	0,60	-	61
	γ -Fe(C)	-0,06	-	-	21

δ : Deslocamento isomérico com relação ao α -Fe; $2\xi q$: Desdobramento quadrupolar;
 B_{HF} : Campo magnético hiperfino.

Tabela A.3. Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas para os materiais através de análise elementar. A porcentagem de cinzas foi obtida por TG

Amostra	%C	%H	%N	%Cinzas	Outros
B	59,0	2,9	0,6	11,0	26,5
B400	64,4	2,4	0,6	9,6	23,0
B600	68,2	1,6	0,5	11,7	18,0
B800	72,3	1,4	0,5	13,1	12,7

8.4. Produção científica relacionada ao projeto de Doutorado

Artigos publicados:

1. **Mendonça, F.G.**; Rosmaninho, M.G.; Fonseca, P.X.; Soares, R.R.; Ardisson, J.D.; Tristão, J.C.; Lago, R.M. *Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reaction*. Environmental Science and Pollution Research, 2016.
2. **Mendonça, F.G.**; Cunha, I.T.; Soares, R.R.; Tristão, J.C.; Lago, R.M. *Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment*. Bioresource Technology, 2017.

Artigo submetido:

1. **Mendonça, F.G.**; Silva-Filho, E.J.; Bertoli, A.C.; Fernández, M.A.; Sánchez, R.M.T.; Lago, R.M. *Use of montmorillonite to recover carboxylic acids from aqueous medium*. Separation and Purification Technology, 2018.

Resumos apresentados em Congressos:

1. **VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados – Belo Horizonte, MG – 2015**

Fernanda G. Mendonça, Marcelo G. Rosmaninho, José D. Ardisson, Rochel M. Lago, Juliana C. Tristão. *Photo-Fenton reactions promoted by Fe/C composites obtained from iron rich wastes and bio-oil*. Apresentação oral.

2. **XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Belo Horizonte, MG – 2015**

Fernanda G. Mendonça, Mariela A. Fernández, Rosa M. T. Sanchez, Rochel M. Lago. *“Clay trap”: remoção de pequenos ácidos orgânicos pela montmorilonita e sua conversão em combustíveis*.

3. XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Uberlândia, MG – 2016

Mariana de S. Gomes, Philipe X. da Fonseca, Mariana R. D. Santos, Gustavo H. N. Fernandes, **Fernanda G. de Mendonça**, Adriana B. Salviano, Guilherme D. Rodrigues, Rodinei Augusti, Maria H. Araujo, Paulo S. Martins, Rochel M. Lago. *Emulsões reversíveis controladas por “switches” moleculares anfífilos sensíveis ao pH.*

4. 46th World Chemistry Congress – 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – São Paulo, SP – 2017

Fernanda G. Mendonça, Philipe X. Fonseca, Edenilson J. S. Filho, Mariela A. Fernández, Rosa M. T. Sanchez, Ricardo R. Soares, Rochel M. Lago. *Kidnapping small organic acids from aqueous wastes by intercalation in clays.*

5. 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Foz do Iguaçu, PR - 2018

Mendonça, F.G.; Menezes, I.R.S.; Fonseca, P.X.; Gomes, M.S.; Santos, M.R.D., Salviano, A.B.; Martins, P.S.; Lago, R.M. *Glycerol oleate reaction with citric acid to produce solid and liquid products for different applications.*

8.5. Produção científica não relacionada ao projeto de Doutorado

Artigos publicados:

1. **Mendonça, F.G.**; Ardisson, J.D.; Lago, R.M.; Tristão, J.C. *Selective oxidation of amorphous carbon by CO₂ to produce Fe@C nanoparticles from bulky Fe/C matrices*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 26, 2379-2383, 2015.
2. Almeida, L.A.; Castro, A.H.; **Mendonça, F.G.**; Mesquita, J.P. *Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves*. Applied Surface Science, 370, 486-495, 2016.
3. **Mendonça, F.G.**; Gomes, J.P.M.; Tristão, J.C.; Ardisson, J.D.; Soares, R.R.; Lago, R.M. *Novel reductive extraction process to convert the bio-oil aqueous acid fraction into fuels with the recovery of iron from wastes*. Fuel, 184, 36-41, 2016.
4. Santos, N.A.V.; Vieira, S.S.; **Mendonça, F.G.**; Napolitano, M.N.; Nunes, D.M.; Ferreira, R.A.R.; Soares, R.R.; Magriotis, Z.M.; Araujo, M.H.; Lago, R.M. *Rejeitos de biomassas oriundas da cadeia de biocombustíveis no Brasil: produção de bio-óleo e sub-produtos*. Revista Virtual de Química, 2016.
5. Castro, M.C.M.; Cunha, I.T.; **Mendonça, F.G.**; Augusti, R.; Mesquita, J.P.; Araujo, M.H.; Escandell, M.M.; Sabio, M.M.; Lago, R.M.; Reinoso, F.R. *Micromesoporous activated carbons as catalysts for the efficient oxidation of aqueous sulfide*. Langmuir, 33, 11857 – 11861, 2017.
6. Barrera, D.; **Mendonça, F.G.**; Castro, A.H.; Mesquita, J.P.; Lago, R.M.; Sapag, K. *Surface modified mesoporous nanocast carbon as catalyst for aqueous sulfide oxidation and adsorption of produced polysulfides*. New Journal of Chemistry, 42, 11708 – 11714, 2018.
7. **Mendonça, F.G.**; Silva, T.G.; Nascimento, G.M.; Stumpf, H.O.; Mambrini, R.V.; do Pim, W.D. *Human Hair as Adsorbent of Palladium(II) in Solution: A Precursor of Well-Dispersed Size-Controlled Pd Nanoparticles*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2018.
8. Gomes, M.S.; Santos, M.R.D.; Salviano, A.B.; **Mendonça, F.G.**; Menezes, I.R.S.; Jurisch, M.; Rodrigues, G.D.; Augusti, R.; Martins, P.S.; Lago, R.M. *Biphasic reaction of glycerol and oleic acid: byproducts formation and phase transfer autocatalytic effect*. Catalysis Today, 2019.

Patente:

1. Lago, R.M.; Gomes, M.S.; Fernandes, G.H.N.; Santos, M.R.D.; Rodrigues, G.D.; Augusti, R.; Salviano, A.B.; **Mendonça, F.G.**; Fonseca, P.X.; Araujo, M.H.; Maia, L.H.A.; Jakitsch, B.O.; Barbosa, E.E.F.; Martins, P.S. *Processo para produção de uma matriz à base de ésteres a partir de glicerina co-produto do biodiesel e matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres, produto e usos.* Número do registro: BR 1020170217698. INPI. Depósito: 10/10/2017.

Resumos apresentados em Congressos:

1. **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Águas de Lindoia, SP – 2015**

Mendonça, F.G.; Ardisson, J.D., Trsistão, J.C.; Lago, R.M. *Iron recovery from mining waste and production of Fe/C composites using acid aqueous fraction from bio-oil.* Apresentação oral.

2. **18º Congresso Brasileiro de Catálise – Arraial D’Ajuda, BA – 2015**

Jamerson Peixoto de Matos Gomes, **Fernanda Gomes de Mendonça**, Ricardo dos Reis Soares, Juliana Cristina Tristão, Rochel Montero Lago. *Iron promoted conversion of the bio-oil aqueous fraction: a combined process to recover Fe from wastes and production of fuels.*

3. **6º Congresso Brasileiro de Carbono – Vitória, ES – 2015**

Arthur Henrique Castro, Tatiana A. R. Santos, **Fernanda G. de Mendonça**, Fabiane C. Ballotin, Henrique S. de Oliveira, Luiz C. A. Oliveira, João P. Mesquita. *Efeito da temperatura de pirólise nas características estruturais e superficiais de carbonos preparados a partir de colágeno hidrolisado.*

4. **XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis – Montevideo, Uruguay – 2016**

Pinto, P.S.; **Mendonça, F.G.**; Fonseca, P.X.; Ardisson, J.D., Lago, R.M. *Catalisadores à base de sítios específicos $[FeO_x(OH)_y]_{superficial}$: síntese, caracterização e reações foto-Fenton.*

5. V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman – Campos do Jordão, SP – 2017

Pandey, S.D.; **Mendonça, F.G.**; Faria, B.P.Z.; Fernandes, L.A.; Sampaio, R.A.; Jorio, A. *Characterization of biochar produced from different feedstock in comparison to Terra Preta de Índio.*

6. XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Juiz de Fora, MG - 2018

Mendonça, F.G.; Martins, P.V.; Silva, T.G.; Nascimento, G.M.; Stumpf, H.O.; Mambrini, R.V.; do Pim, W.D. *Human Hair as Adsorbent of Palladium(II) in Solution: A Precursor of Well-Dispersed Size-Controlled Pd Nanoparticles.*