



UFAM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE FERRO E
CARVÃO ATIVADO DO OURIÇO (MESOCARPO) DA
CASTANHA-DO-BRASIL PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL
DE METILENO EM MEIO AQUOSO**

ROSANGELA VIANA DE LIMA DUARTE

MANAUS – AM

Abril/2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

D812p	<p>Duarte, Rosangela Viana de Lima Preparação de compósitos de óxido de ferro e carvão ativado do ouriço (mesocarpo) da castanha-do-Brasil para remoção de corante azul de metileno em meio aquoso / Rosangela Viana de Lima Duarte. 2017 110 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Compósito. 2. Castanha-do-Brasil. 3. Carvão ativado. 4. Óxido de ferro. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	---

**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO
ATIVADO DO OURIÇO (MESOCARPO) DA CASTANHA-DO-BRASIL PARA
REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ROSANGELA VIANA DE LIMA DUARTE

Mestranda

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO

Orientador

MANAUS – AM

Abril/2017

**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO
ATIVADO DO OURIÇO (MESOCARPO) DA CASTANHA-DO-BRASIL PARA
REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO**

Apresentação pública e defesa da dissertação de mestrado em 27/04/2017.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Presidente (PPGCEM/UFAM)

Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês
Membro (PPGCEM/UFAM)

Profa. Dra. Neila de Almeida Braga
Membro (DQ/UFAM)

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Ivonite Viana, por ter me educado e ajudado a crescer.

A minha avó, Iraci Silva, em memória por ter sido uma avó maravilhosa.

A minha família que amo, que teve que lidar com minha ausência.

A meu orientador Prof. Paulo Couceiro, que ajudou a alcançar os meus objetivos.

Aos amigos que me apoiaram e incentivaram nos momentos que desejei parar, não citarei nomes, pois são muitos.

Aos colegas do Laboratório de Físico-Química que mesmo tão diferentes uns dos outros ajudaram com apoio nas dificuldades. A todos os professores e amigos que convivi neste período: Raimundo Passos, Leandro Pocrifka, Walter Brito, Genilson Santana, Waldir Júnior, Daniela Menegon, Sérgio Michielon, Consuelo Frota, Virginia, Renato Souza, Larissa Wiedemann e Edgar Sanches.

Em especial aos professores Luiz Padilha (ITA), Liana Rodrigues (USP), Ricardo Oliveira (UFPE) e Renan Figueiredo (UNIT), Querem Hapuque (UFOPA).

Aos técnicos Jackieline Veras (INPA), Alfredo Alexandrino (UFAM), Leandro Padro (UNIT).

Ao coordenador do PPGCEM, prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu.

Ao laboratório de Eletroquímica e Energia-LEEN/UFAM da PPGQ, uso da mufla.

Ao laboratório da Geociência (UFAM) onde foi realizado análise de DRX.

Ao laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (INPA) onde foi realizado análise de SEM.

Ao laboratório Aéreo Espacial do ITA onde foi realizado análise de TGA/DTG.

Ao laboratório de Analítica da Universidade de Tiradentes (UNIT), pela análise de adsorção/dessorção de N₂.

Ao laboratório da Química Analítica (UFAM) onde foram feitos os PCZ.

Ao laboratório de Química (UFPE) foi realizada Análise Elementar (CHNS).

Ao laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais/UFAM uso do moinho de facas.

Ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia em materiais (PPGCEM).

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todas as meninas da limpeza, como a Rose Mary sempre sorridente e gentil.

Enfim a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, os carvões ativados produzidos de resíduos agroindustriais e/ou do extrativismo tem sido o foco de inúmeras pesquisas na remediação de ambientes aquáticos poluídos, por serem materiais renováveis de baixo custo e ser dado destino adequado ao seu descarte. Os carvões ativados quando combinados com óxidos metálicos resultam em compósitos que são considerados novos materiais mais eficientes do que os seus precursores isolados. Com este intuito, nesta pesquisa foram produzidos compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro sintético em diferentes temperaturas e proporções em massas. Do resíduo do extrativismo da castanha-do-Brasil, mesocarpo do fruto (ouriço), foram produzidos carvões ativados pôr pirólise em mufla, impregnados com $ZnCl_2$ a 400 e 500 °C, respectivamente. O óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi sintetizado por decomposição térmica do nitrato férrico a 400 °C. Os compósitos, por sua vez, foram preparados nas proporções de 2:1, 1:1 e 1:2 dos seus componentes e calcinados em forno mufla a 400 e 500 °C, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por TGA, CHNS, DRX, SEM e adsorção/dessorção de N_2 . Todos os compósitos apresentaram fase da hematita, mas o CP521 (proporção 2:1 e 500 °C) apresentou característica magnética devido a ocorrência de magnetita. Os valores de ASE_{BET} dos compósitos variaram de 274 a 630 $m^2 g^{-1}$ (CP411), e 1236 $m^2 g^{-1}$ para CA25 (método 2 e 500 °C). Os dados de cinética de adsorção e/ou degradação do azul de metileno para todos os materiais foram melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com $R^2 > 0,971$. Os materiais frente ao azul de metileno mostram comportamento mais significativo para a isoterma de Langmuir, em que o CA25 teve $q_e = 181 mg g^{-1}$ ($R^2 = 0,960$) e CP511 teve $q_e = 127 mg g^{-1}$ ($R^2 = 0,895$), respectivamente. No geral, o ouriço da castanha-do-Brasil apresenta-se como um material promissor para produção de carvões ativados e compósitos a base de óxidos de ferro para mediação de corantes de sistemas aquosos poluídos.

Palavras-chave: Compósitos, Castanha-do-Brasil, Carvão ativado, óxido de ferro.

ABSTRACT

In the last years, the activated carbons produced from agro-industrial and/or extractive waste, has been the focus of numerous researches on the remediation of polluted aquatic environments, because they renewable materials are low economic value and given proper destination for disposal. Activated carbons when combined with metal oxides result in composites that are the most efficient new materials than their precursors. For this purpose, this research was produced composites of activated carbon and synthetic iron oxide at different temperatures and mass proportions. The extractive residue of Brazil nuts, mesocarp of the fruit (hedgehog), was produced in muffle by pyrolysis, impregnated with $ZnCl_2$ at 400 and 500 °C, respectively. Iron oxide ($\alpha-Fe_2O_3$) was synthesized by thermal decomposition of the ferric nitrate at 400 °C. The composites, in turn, were prepared in proportions of 2:1, 1:1 and 1:2 of their components and calcined in a muffle furnace at 400 and 500 °C, respectively. The materials were characterized by TGA, CHNS, DRX, SEM and adsorption/desorption of N_2 . All composites presented phases of hematite, but CP521 (ratio 2:1 and 500 °C) presented a magnetic characteristic due to the occurrence of magnetite. The ASE_{BET} values of the composites varied from 274 to 630 $m^2 g^{-1}$ (CP411), and 1236 $m^2 g^{-1}$ for CA25 (method 2 and 500 °C). The kinetic data of adsorption and/or degradation of methylene blue for all materials were best fitting by the kinetic model of pseudo-second order, with $R^2 > 0,971$. Materials against methylene blue show more significant behavior for Langmuir isotherm, where the CA25 $q_e = 181 mg g^{-1}$ ($R^2 = 0,960$) and CP 5 11 $q_e = 127 mg g^{-1}$ ($R^2 = 0,895$), respectively. In general, the Brazil nut hedgehog presents itself as a promising material to produce iron oxide-based coals and composites for the mediation of dyes from polluted.

Key words: Composites, Brazil nut, activated coal, iron oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da hematita, α -Fe ₂ O ₃ , adaptado de Alvarez e colaboradores (2015).	25
Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita, onde são indicados os Fe _{tet} (Fe ³⁺) e Fe _{oct} (Fe ²⁺ e Fe ³⁺), respectivamente (ARNDT <i>et al.</i> , 2016).....	25
Figura 3. Estrutura cristalina da maghemita, onde são indicados os Fe _{tet, adic} (Fe ³⁺) e as vacâncias octaédricas (ARNDT <i>et al.</i> , 2016).	27
Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de impregnação de resíduo por agente química e posterior pirólise e ativação.	28
Figura 5. Microimagem de carvão ativado com uma morfologia de superfície onde é possível inferir a existência de poros de diferentes tamanhos.....	31
Figura 6. Estrutura com poros abertos e fechados adaptado de Rouquerol e colaboradores (1999).....	32
Figura 7. Ilustração esquemática dos planos basais (plano da folha) e vertical (plano perpendicular à folha) de superfícies carbonáceas adaptado de Souza (1997).....	33
Figura 8. Comportamento das curvas de isotermas de adsorção adaptado de Oliveira e colaboradores (2011).	36
Figura 9. (a) Sólido não poroso, baixa área superficial e (b) sólido poroso, alta superfície de contato.	40
Figura 10. Despejos de poluentes em igarapés de Manaus sem nenhum tratamento prévio, afetam seus Bairros (Foto: Nathalie Brasil/Acervo em matéria de jornal AMAZÔNIA/MEIO AMBIENTE).	40
Figura 11. Rio Capibaribe – PE e os efluentes das lavanderias (Foto: Eduardo Irineu em matéria no blog do Ferdinando de Sousa).	42
Figura 12. Fórmula estrutural de corante azul de metileno (ROYER <i>et al.</i> , 2009).....	44
Figura 13. Esquerda - Exemplar da castanheira, <i>Bertholletia excelsa</i> Humboldt & Bonpland, no estacionamento da Faculdade de Educação Física da UFAM. Direita – Fruto da castanheira (ouriço).....	46
Figura 14. Exemplar de um ouriço com detalhe morfológico do epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas.....	47

Figura 15. Fluxograma da metodologia de preparação, caracterização e teste de adsorção/degradação dos materiais, frente ao azul de metileno.....	48
Figura 16. Exemplar de mesocarpo do ouriço de castanha-do-Brasil, em destaque a parte fragmentada.	49
Figura 17. Geometria da reflexão de Bragg em analogia à difração de raios X de um cristal, adaptado de Reynolds Jr (1989).	55
Figura 18. Carvões ativados preparados pelos métodos: 1 - (a) CA14 e (b) CA15; 2 - (c) CA24 e (d) CA25.....	60
Figura 19. Amostra do OFS preparada pelo método adaptado de Tristão e colaboradores (2011).	61
Figura 20. Amostras dos compósitos preparados a 400 °C (CP411, CP412 e CP421) e 500 °C (CP511, CP512 e C521) nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1, respectivamente.....	62
Figura 21. Compósito CP521, em meio aquosa, sendo atraído pelo imã de mão, demonstrando o caráter magnético do material.....	63
Figura 22 Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K das amostras de carvões ativados e OFS.....	64
Figura 23 Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K das amostras dos compósitos.....	65
Figura 24. Resultados de ASE e Vp das amostras de carvões ativados, óxidos de ferro e compósitos. As linhas na horizontal referem-se aos valores de ASE e Vp do CAC.....	66
Figura 25 Microimagens de SEM das amostras carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e óxidos de ferro sintético (OFS).	68
Figura 26. Microimagens de SEM das amostras de compósitos: CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP421.....	69
Figura 27. Curva de TGA e DTG das amostras IN-30, carvões ativados e compósitos.....	71
Figura 28. Difratomogramas de raios X das amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25), OFS e compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521). Fases identificadas: Cg – grafite; Hm - Hematita, Mh – Maghemita e Mt – Magnetita.	75
Figura 29 Dados experimentais de difração de raios X e refinamento Rietveld das amostras CA25, OFS, CP421 e CP521, respectivamente.	79
Figura 30. Representação gráfica dos dados de pH _{final} versus pH _{inicial} e o ponto de carga zero (pHPCZ) da amostra CA25.	82

Figura 31. Eficiência de adsorção/degradação do AM em contato com as amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521).	84
Figura 32. Dados cinéticos experimentais e os resultados dos ajustes de PPO (Equação 23) e PSO (Equação 25) das amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e os compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521) para adsorção/degradação de azul de metileno sobre carvão ativado.	87
Figura 33. Isotermas de adsorção ou degradação do AM para as amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e OFS ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.	89
Figura 34. Isotermas de adsorção/degradação do AM pelas amostras de compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521) ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais óxidos de ferro de interesse nos processos industriais e tecnológicos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).	23
Tabela 2. Interconversões entre as fases de óxido de ferro (SCHWET, 1998).	27
Tabela 3. Classificação dos poros de acordo com o tamanho do diâmetro de cada poro.	30
Tabela 4. Diferenças entre a adsorção física e química.....	34
Tabela 5. Definições para cada tipo de isoterma de acordo com o comportamento da curva de adsorção.	36
Tabela 6 Perdas de massas (%) de umidade, voláteis e resíduos em função da variação de temperatura das amostras de IN-30, carvões ativados e compósitos.....	72
Tabela 7. Teores de C, H, N e S em porcentagens (% m m ⁻¹) e as razões C/H e C/N... 73	
Tabela 8. Dados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de carvões ativados, OFS e compósitos.	81
Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção/degradação remoção de azul de metileno pelas amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e os compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521).	88
Tabela 10. Parâmetros de adsorção do AM para as amostras CAC, CA14, CA15, CA24, CA25, OFS, CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521.	92

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

- AM - Azul de Metileno
- ASE - Área Superficial Específica
- BET - Brunnauer, Emmett e Teller
- CA - Carvão Ativado
- CA14 - Carvão Ativado com $ZnCl_2$ a 400 C preparado pelo método 1
- CA15 - Carvão Ativado com $ZnCl_2$ a 500 C preparado pelo método 1
- CA24 - Carvão Ativado com $ZnCl_2$ a 400 C preparado pelo método 2
- CA25 - Carvão Ativado com $ZnCl_2$ a 500 C preparado pelo método 2
- CAC - Carvão Ativado Comercial
- CHNS - Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CP411 - Compósito obtido na proporção 1:1 a 400 °C
- CP412 - Compósito obtido na proporção 1:2 a 400 °C
- CP421 - Compósito obtido na proporção 2:1 a 400 °C
- CP511 - Compósito obtido na proporção 1:1 a 500 °C
- CP512 - Compósito obtido na proporção 1:2 a 500 °C
- CP521 - Compósito obtido na proporção 2:1 a 500 °C
- DRX - Difração de Raios X
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- INPA - Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- NBR - Norma Brasileira Registrada
- OFS - Óxido de Ferro Sintético
- PCZ - Ponto de Carga Zero
- POA - Processos de oxidação avançada
- q_e - Quantidade de soluto adsorvida na superfície sólida em equilíbrio com a quantidade de soluto na fase líquida
- R^2 - Fator de determinação
- SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)
- TGA/DTG - Análise Termogravimétrica/Derivada da Termogravimetria
- UV-Vis - Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível
- λ - Comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	19
2.1.	Geral.....	19
2.2.	Específicos	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	Compósitos	20
3.2.	Óxidos de Ferro.....	22
3.2.1.	<i>Hematita</i> (α -Fe ₂ O ₃)	24
3.2.2.	<i>Magnetita</i> (Fe ₃ O ₄)	25
3.2.3.	<i>Maghemita</i> (γ -Fe ₂ O ₃)	26
3.3.	Carvão Ativado	27
3.3.1.	<i>Tipo de Ativação</i>	28
3.3.2.	<i>Características Físico-Químicas</i>	30
3.4.	Adsorção	33
3.4.1.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	35
3.4.2.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	37
3.4.3.	<i>Isoterma de Freundlich</i>	38
3.4.4.	<i>Método de BET</i>	39
3.5.	Ambiente <i>versus</i> corantes	40
3.5.1.	<i>Corantes Têxteis</i>	43
3.5.2.	Corante Azul de Metileno	44
3.6.	Resíduos Sólidos.....	44
3.6.1.	<i>Castanha-do-Brasil (matéria-prima)</i>	45
4.	METODOLOGIA	48
4.1.	Matéria-Prima	49
4.2.	Preparação de Carvões Ativados	50
4.3.	Síntese de Óxidos de Ferro	51
4.4.	Preparação dos Compósitos	51
4.5.	Caracterização dos Materiais	52
4.5.1.	<i>Adsorção/Dessorção de N₂ - Área Superficial Específica</i>	52
4.5.2.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	53
4.5.3.	<i>Análise Elementar (CHNS)</i>	54
4.5.4.	<i>Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	54

4.5.5.	<i>Difração de Raios X (DRX), método do pó</i>	55
4.6.	Ensaio para Adsorção/Degradação.....	56
4.6.1.	<i>Ponto de Carga Zero (pHPCZ)</i>	56
4.6.2.	<i>Efeito do Tempo de Contato</i>	57
4.6.3.	<i>Efeito da Concentração (isotemas)</i>	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1.	Aspectos dos Materiais.....	60
5.2.	Caracterização dos materiais.....	63
5.2.1.	<i>Área Superficial Específica e Porosidade</i>	63
5.2.2.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	67
5.2.3.	<i>Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	70
5.2.4.	<i>Análise Elementar (CHNS)</i>	73
5.2.5.	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	75
5.3.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	82
5.4.	Efeito do Tempo de Contato.....	83
5.5.	Isotermas de Adsorção/Degradação.....	88
6.	CONCLUSÃO.....	95
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	97
8.	REFERÊNCIAS.....	98

1. INTRODUÇÃO

O uso do ouriço da castanha-do-Brasil como matéria-prima na preparação de carvão ativado com $ZnCl_2$ pirolisado e ativado em forno mufla, é de grande relevância, pois não há relato na literatura do uso deste na preparação de carvão ativado nem como suporte para óxidos de ferro na produção de compósitos.

O agravamento no nível de poluição mundial é decorrente do crescimento da população e conseqüente aumento do consumo, implicando na produção de mais produtos industriais, que de forma direta ou indireta descartam seus resíduos gerados no ecossistema (MONTEIRO, 2001, NAMASIVAYAM e SANGEETHA, 2006).

Entre as indústrias, encontra-se a indústria têxtil, que é uma das que tem bom percentual para economia de muitos países emergentes ou desenvolvidos. Nessas indústrias o consumo d' água é acentuado, em especial nos processos de tingimento, que ocasionam efluentes com uma elevada coloração que precisam ser adequadamente tratados para não causar danos ao meio ambiente (DANTAS *et al.*, 2006; MACEDO *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2009; PINTO *et al.*, 2012;). Várias técnicas de tratamento de efluentes vêm sendo usadas incluindo precipitação química, troca iônica, adsorção, oxidação, entre outras, que possibilitam o reaproveitamento deste recurso natural, mas são caras (MIERZWA *et al.*, 2005).

Sendo assim, o conhecimento de novas tecnologias que utilizem materiais resíduos agroindustriais para apropriar-se das propriedades agregadas aos mesmos podem trazer benefícios ambientais e econômicos (ROYER *et al.*, 2009). Na atualidade estes resíduos sólido agroindustriais, têm grande relevância referente ao seu aproveitamento, possibilitando aglutinar valor econômico (NABAIS *et al.*, 2011). Esses resíduos como matéria-prima, na produção de novos materiais em diversas áreas

tecnológicas como por exemplo, de carvão ativado (ANGIN, 2014; PEZOTI JUNIOR, *et al.*, 2014), de fibra de carbono (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005; YAO *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2013) e compósitos (OLIVEIRA *et al.*, 2002; DUARTE *et al.*, 2013).

Os resíduos do extrativismo das castanhas-do-Brasil, frutos Amazônicos, tem sido alvo de pesquisa por possuir um bom teor carbonáceo, o ouriço (mesocarpo) é indicado para a produção de carvão ativado (CRUZ JR, 2010).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos de alta área superficial e porosidade desenvolvida, que possuem uma forma não cristalina com sítios ativos disponíveis em sua superfície (OKADA *et al.*, 2003). Conforme a literatura, os carvões ativados são comumente usados como adsorventes de efluentes contaminados, mas atualmente também são utilizados como suporte para metais na produção de catalisadores heterogêneos (ANDREOZZI *et al.*, 2003; DANTAS *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2015).

No campo das tecnologias, os óxidos de ferro têm demonstrado ser um excelente material para produzir compósitos, suportados em matriz de carvão ativado, uma vez que estes apresentam propriedades oxidativas, são fáceis de sintetiza-los, além de existirem em abundância na crosta terrestre (DANTAS, *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2013; TSENG *et al.*, 2011). Compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro são uma das alternativas viáveis na remoção de contaminantes de meio aquoso (GONÇALVES *et al.*, 2013). Esses materiais agregam propriedades adsortivas dos carvões ativados e oxidativas dos óxidos, amplamente estudado no tratamento de efluentes contaminados por metais traços (MARIANO e COUCEIRO, 2015) e/ou corantes (DANTAS *et al.*, 2006) oriundos de diferentes atividades industriais (CASTRO *et al.*, 2009a; CASTRO *et al.*, 2009b; CASTRO *et al.*, 2009c).

Diante desse panorama, o presente trabalho teve como principal proposta a preparação de compósitos de óxidos de ferro e carvão ativado, produzido a partir de resíduos (ouriço/mesocarpo) da castanha-do-Brasil, e a investigação de sua capacidade de adsorção/degradação frente ao corante azul de metileno em meio aquoso.

A atividade de degradação dos compósitos não foi avaliada isoladamente e sim a capacidade de adsorção/degradação frente ao corante azul de metileno (AM). Todos os materiais preparados neste trabalho foram devidamente caracterizados por análises de TGA, DRX, SEM, CHNS e adsorção/dessorção de N₂.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Preparar e caracterizar compósitos de óxidos de ferro suportados em carvão ativado obtido de resíduo do fruto (mesocarpo) da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) para aplicação na remoção e/ou degradação do corante de azul de metileno em meio aquoso.

2.2. Específicos

- ✓ Preparar carvão ativado a partir de resíduos do fruto (mesocarpo) da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) utilizando o $ZnCl_2$ como agente ativante.
- ✓ Sintetizar óxido(s) de ferro (Fe_xO_y) via tratamento térmico do nitrato férrico nonahidratado, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, como precursor.
- ✓ Preparar compósitos em diferentes proporções em massas de carvão ativado e óxido(s) de ferro, a 400 e 500 °C.
- ✓ Caracterizar os materiais preparados mediante as técnicas analíticas de Análise Elementar – CHNS; Termogravimétrica – TGA/DTG; Difração de Raios X, método do pó – DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM e Adsorção/dessorção de N_2 – ASE.
- ✓ Investigar o Ponto de Carga Zero – PCZ, a cinética e a capacidade de adsorção/degradação dos materiais frente à molécula de azul de metileno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos

Compósitos são materiais que agregam propriedades nitidamente distintas de dois ou mais constituintes, apresentando assim propriedades melhores que seus constituintes separados (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Estes compósitos podem ser constituídos por diversos tipos de materiais, em que, tanto a matriz e/ou o reforço podem ser oriundos de materiais sintéticos e/ou naturais. Na atualidade, os materiais de fontes renováveis são utilizados no desenvolvimento de compósitos, visando a sustentabilidade (VILAPLANA *et al.*, 2010).

A fabricação a partir de tecnologia tradicional, como a extrusão, injeção e moldagem por compressão no processamento para a obtenção de compósitos resultam em diferentes propriedades, as quais influenciam no desempenho desses materiais (FARUK *et al.*, 2012). Na última década, vem crescendo as técnicas de preparação de compósitos estimulada pela melhora ou até mesmo por novas tecnologias de processamento de resíduos sólidos em materiais de valor agregado. Entre estes compósitos, os de óxidos metálicos e carvão ativado tem ganhado destaque na comunidade científica (MOURÃO *et al.*, 2011). Em particular os de óxidos de ferro dispersos em carvão ativado.

Uma das propriedades apresentada pelos compósitos de óxidos de ferro e carvão ativado é a grande área superfície específica dos carvões, onde estes óxidos estão dispersos (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). Quando uma das fases se apresenta em escala nanométrica, esta passa a ser denominado nanocompósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

A capacidade de adsorção do carvão ativado e as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro, ao serem combinadas em um compósito, podem ser utilizadas como adsorventes para uma vasta gama de contaminantes em água e, posteriormente, ser removido através de um simples procedimento magnético (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Por meio de processos de oxidação avançada (POA), os compósitos de óxidos de metais dispersos em carvão ativado são usados na degradação de contaminantes orgânicos, tais como corantes (PEREIRA *et al.*, 2011). Magalhães e colaboradores (2009) prepararam compósitos de carbono/Fe reativos a partir de alcatrão usado como uma fonte de carbono, e óxido de ferro sintético (α -Fe₂O₃) na redução de Cr (VI).

Os compósitos magnéticos de carvão ativado e óxido de ferro, por sua vez, podem ser utilizados para a remoção de contaminantes a partir de soluções aquosas; após aplicação (adsorção), pode ser separado do meio por um processo magnético simples (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Na literatura, há relatos de compósitos preparados a partir de carvão ativado em uma solução de FeCl₃ e de FeSO₄ a 70 °C e solução de NaOH, calcinados a 100 °C por 3 h (OLIVEIRA *et al.*, 2002), bem como compósitos de óxidos de ferro e carvão ativado preparados separadamente por impregnação de carvão ativado com cloreto de ferro (FeCl₃•6H₂O), o oxalato de ferro [Fe(C₂O₄)•2H₂O] e o ferro de trisbenzohidroxamato [Fe(C₇H₆O₂N)₃•3H₂O] em soluções (KADIROVA *et al.*, 2013) e compósitos de carvão ativado e hematita (MAGALHÃES *et al.*, 2009; MARIANO e COUCEIRO, 2015).

Estes compósitos de óxidos de ferro e carvão ativado podem combinar propriedades de adsorção dos carvões ativados com a capacidade oxidativa dos óxidos

dispersos em sua superfície (CASTRO *et al.*, 2009), podendo ser utilizados para remoção de arsênio em solução aquosa (ZHANG *et al.*, 2007).

Com o advento das novas tecnologias, os compósitos estão sendo alvo de estudo para diversos fins. Os óxidos de ferro suportados em carvão ativado é um exemplo destes compósitos (OLIVEIRA *et al.*, 2002; CASTRO *et al.*, 2009, MARIANO e COUCEIRO, 2015). Os compósitos a base de carvão ativado/óxidos de ferro possuem propriedades de adsorção e/ou degradação que favorecem a remoção de contaminantes da fase líquida por manter a fase ativa do fotocatalisador em um estado altamente disperso na elevada área superficial e porosa do carvão ativado (DANTAS *et al.*, 2006; CASTRO *et al.*, 2009).

Em vista do apelo ambiental, tem-se intensificado as pesquisas na preparação e aplicação de materiais compósitos, baseados, entre outros, em carvão ativado/óxidos de ferro para remoção e/ou degradação de compostos orgânicos como os corantes de rejeitos de efluentes das indústrias causadores de inúmeros impactos ambientais (CASTRO *et al.*, 2009).

3.2. Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são compostos encontrados em abundância na crosta terrestre, em que o ferro se apresenta na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície a Fe^{3+} . Podem ser facilmente sintetizados em laboratório e apresentam baixo custo. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Por apresentarem propriedades redox e possuir baixa toxicidade são utilizados em aplicações tecnológicas de diversos processos industriais. Esses óxidos apresentam uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas,

físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA *et al.*, 2013; MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Os óxidos de ferro geralmente apresentam uma área de superfície muito pequena, mas sua atividade catalítica pode ser melhorada por meio da sua dispersão sobre um suporte inerte (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Tabela 1. Principais óxidos de ferro de interesse nos processos industriais e tecnológicos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Composto	Fórmula	Teor de Fe/%	Sistema Cristalográfico
Akaganeita	β -FeOOH	62,8	Monoclínico
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58,1	Hexagonal
Goethita	α -FeOOH	62,8	Ortorrômbico
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	69,9	Hexagonal (romboédrico)
Lepidocrocita	γ -FeOOH	62,8	Ortorrômbico
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	69,9	Cúbico
Magnetita	Fe ₃ O ₄ (Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄)	72,3	Cúbico
Wustita	FeO	77,8	Cúbico

Os óxidos de ferro mais conhecidos são apresentados na Tabela 1, e nesta consta a respectiva fórmula, teor de ferro e sistema cristalográfico. Dentre eles se destacam a hematita, maghemita e magnetita, sendo esses dois últimos magnéticos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Estes três óxidos são promissores e conhecidos devido ao seu polimorfismo envolvendo transição de fase induzida pela temperatura. Cada um destes óxidos de ferro tem propriedades bioquímicas, magnéticas, catalíticas únicas e outras que proporcionam adequação para aplicações técnicas e biomédicas específicas (WU *et al.*, 2015).

3.2.1. Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita é um mineral encontrado em abundância na crosta terrestre e tem baixa toxicidade, pode ser facilmente sintetizada em laboratório por diferentes vias de obtenção a baixo custo (ZHANG *et al.*, 2007; COELHO, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2011; TRISTÃO *et al.*, 2011).

Possui coloração vermelha e forma cristalina termodinamicamente estável, a sua estrutura consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\frac{2}{3}$ dos sítios ocupados por Fe³⁺; o restante é arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (LIAN *et al.*, 2009), de grupo espacial $R\bar{3}c$ de célula hexagonal constante $a = b = 0,5038$ nm e $c = 1,3772$ nm conforme mostrada na Figura 1 (BLAKE *et al.*, 1966). É um semicondutor de tipo *n* com um *band gap* de 2,3 eV, onde a banda de condução (CB) é composta por orbitais d vazios de Fe³⁺ e a banda de valência (VB) consiste em orbitais de campo de cristal 3d ocupados de Fe³⁺ com alguma adição a partir dos orbitais não ligantes de O (ZHANG *et al.*, 2007).

Estas características permitem que a hematita (α -Fe₂O₃) seja mais estável em condições ambientais, sendo amplamente utilizada em catalisadores, pigmentos e sensores de gás devido ao seu baixo custo e alta resistência à corrosão. Também é utilizada como material de partida para a síntese de magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃), que têm sido alvo de interesses tanto científicos quanto para aplicações tecnológicas nas últimas décadas (WU *et al.*, 2010). Pode ser obtida por co-precipitação de soluções de nitrato férrico (COELHO, 2008) ou tratamento térmico do nitrato férrico (TRISTÃO *et al.*, 2011).

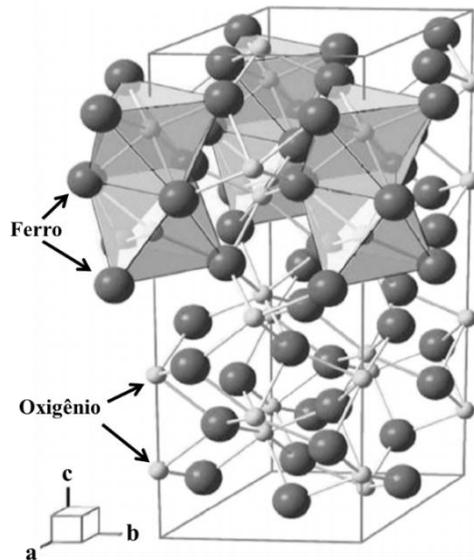


Figura 1. Estrutura cristalina da hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, adaptado de Alvarez e colaboradores (2015).

Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido amplamente estudada em duas reações fotocatalíticas: degradação de contaminantes em meio aquoso e via clivagem fotocatalítica da água na produção de H_2 (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.2.2. Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é o mineral ferromagnético presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Ela é um óxido misto, uma vez que o ferro apresenta estados de oxidação +2 e +3, $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}\text{O}_4$, distribuídos em sítios octaédrico { } e tetraédrico []. A cela unitária é composta por sítios tetraédricos A e sítios octaédricos B

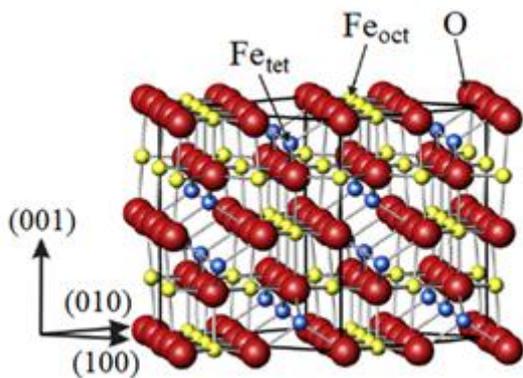


Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita, onde são indicados os Fe_{tet} (Fe^{3+}) e Fe_{oct} (Fe^{2+} e Fe^{3+}), respectivamente (ARNDT *et al.*, 2016).

Nos sítios A contém 8 íons de Fe^{3+} e cada um ligados a 4 íons de O^{2-} na forma de tetraedros e nos sítios B contém 8 íons de Fe^{2+} e 8 íons de Fe^{3+} , cada um íon fazendo ligações com 6 íons de O^{2-} na forma de octaedros.

Em temperatura ambiente é um óxido ferromagnético e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 - 15 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (MAGALHÃES *et al.* 2009; WU *et al.*, 2015).

A magnetita (Fe_3O_4) tem a estrutura de espinel cúbica centrada na face, com base em 32 íons O^{2-} e compactada ao longo da direção [111]. Os Fe_3O_4 diferem da maioria dos outros óxidos de ferro pelo fato de conter tanto ferro bivalente como trivalente, onde todos os íons Fe^{2+} ocupam metade dos sítios octaédricos e os Fe^{3+} estão divididos uniformemente entre os restantes sítios octaédricos e os sítios tetraédricos. É um semicondutor de tipo *n* e *p* com um pequeno *band gap* (0,1 eV).

Nos últimos anos, tem se intensificado aplicação da tecnologia de partículas magnéticas visando minimizar problemas ambientais. As partículas magnéticas quando dispersas em carvão ativado na produção de compósitos que são utilizados para adsorver contaminantes de efluentes aquosos ou gasosos, após a adsorção, podem ser separados do meio por um procedimento magnético simples (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

3.2.3. *Maghemita* ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A estrutura da maghemita apresenta-se semelhante à magnetita, com os íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos (estrutura cúbica espinélio), porém a principal diferença é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

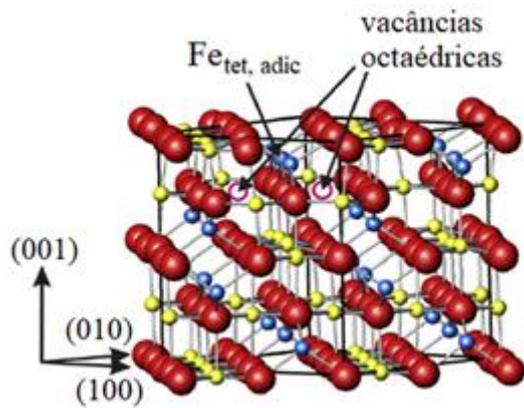
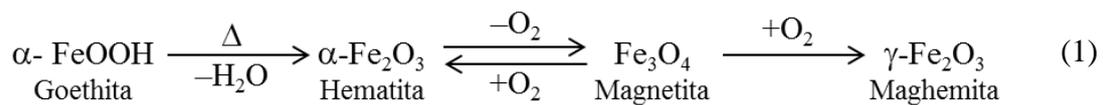


Figura 3. Estrutura cristalina da maghemita, onde são indicados os $Fe_{tet, adic}$ (Fe^{3+}) e as vacâncias octaédricas (ARNDT *et al.*, 2016).

É um óxido estável e transforma-se em hematita de modo irreversível, quando aquecido a 300 °C (MOU, 2012). Um mecanismo de rota de obtenção de maghemita está descrito na Equação 1.



Portanto, a maghemita pode ser considerada como totalmente magnetita oxidada, e é um semicondutor de tipo *n* com um *gap* de 2,0 eV. A Tabela 2 mostra as interconversões entre as fases de óxidos de ferro e seus respectivos precursores e produtos.

Tabela 2. Interconversões entre as fases de óxido de ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Precursor	Produto	Tipo de transformação
Goethita	Hematita	Tratamento termico ou desidratação
	Maghemita	Desidroxilação termica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
	Maghemita	Oxidação

3.3. Carvão Ativado

Carvão ativado é um material carbonáceo obtido através de um processo de pirólise e ativação, onde normalmente se utilizam materiais de elevado teor de carbono. O carvão ativado tem características diferentes dependendo da natureza da matéria-

prima utilizada, da natureza da ativação (física ou química), carbonização em ambiente inerte ou não e condições da metodologia de preparação aplicada (BANSAL e GOYAL, 2005; ANGIN, 2014).

3.3.1. Tipo de Ativação

Na preparação do carvão ativado a taxa de aquecimento, temperatura, o fluxo de gás de arraste e tempo de ativação são parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do carvão obtido na pirólise (KANDIYOTI *et al.*, 1984; DE CASTRO *et al.*, 2015).

O processo de ativação consiste em duas etapas, sendo:

- **pirólise** ou **carbonização** (decomposição térmica) do material carbonáceo em atmosfera inerte ou oxidante. Esta etapa remove os componentes voláteis (H_2 , CH_4 , CO e CO_2), e/ou elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico, produzindo uma massa carbônica fixa e porosa que favorece a ativação.
- **ativação** é um processo secundário responsável pelo aumento do diâmetro de poros menores, desobstrução e criação de novos poros no material conforme mostra Figura 4.

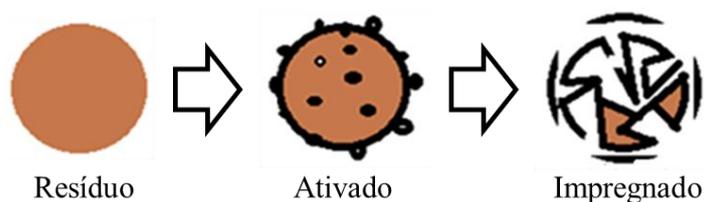


Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de impregnação de resíduo por agente química e posterior pirólise e ativação.

Existem dois tipos de ativação que são:

- **física** que consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (H_2O ou CO_2 ou mistura de ambos). Os gases agem como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1.000 °C. As partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes (OKADA *et al.*, 2003; NABAIS *et al.*, 2011; RASHIDI, *et al.*, 2012; OZDEMIR *et al.*, 2014).
- **química** que envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), geralmente usados sobre o precursor pirolisado, com posterior ativação (HAMED e RAHMAN, 2008; MESTRE, *et al.*, 2011) ou através de impregnação do agente ativante sobre a matéria-prima (resíduo) seguida da pirólise e ativação (ANGIN, 2014; BARBOSA *et al.*, 2014; DE CASTRO *et al.*, 2015).

Estes agentes químicos utilizados são agentes de desidratação que influenciam na decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, aumentando o rendimento de carbono (KANDIYOTI *et al.*, 1984), sendo o $ZnCl_2$ o mais usado na ativação química segundo a literatura.

O processo de ativação é um dos fatores que define as características do adsorvente como área, distribuição de poros e a química de superfície principalmente (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

As modificações física e química que ocorrem na superfície do carbono descritas pelos grupos funcionais desempenham um papel de grande importância no processo de adsorção dos poluentes (LIU *et al.*, 2012). Os carvões ativados são materiais bastante promissores para uma variedade de aplicações devida sua capacidade de adsorção, que depende dos grupos funcionais e porosidade bem desenvolvida em sua superfície

(MACEDO *et al.*, 2006). A utilização de resíduos agroindustriais é uma alternativa viável para produzir adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação desses resíduos. Materiais com alto teor de carbono de fontes renováveis ou não podem ser ativados e produzir carvões ativados (RAMOS *et al.*, 2009).

Para exemplificar são destacados alguns resíduos agroindustriais utilizados para produção de carvões ativados como grãos de café (BOONAMNUAYVITAYA *et al.*, 2004); casca de coco (MACEDO *et al.*, 2006); casca de arroz (SCHETTINO JR. *et al.*, 2007; MIGUEL *et al.*, 2007); azeitona (KULA *et al.*, 2008); borra de café (CASTRO *et al.*, 2009); caroços de frutas tais como amêndoa (NABAIS *et al.*, 2011); bambu (CHEUNG *et al.*, 2012), buriti (PINTO *et al.*, 2012); casca de banana (BUGIERECK *et al.*, 2013); casca de avelã (KARAÇETIN *et al.*, 2014); cereja (ANGIN, 2014); macadâmia (PEZOTI JÚNIOR *et al.*, 2014) e casca de nozes (DE COSTA *et al.*, 2015).

3.3.2. Características Físico-Químicas

A estrutura do carvão ativado é um conjunto irregular de camadas de carbono e o espaço entre as camadas do material. Essa estrutura porosa é formada e/ou potencializada durante o processo de carbonização e normalmente após ativação aumentando o volume dos poros, é nessa fase que ocorre a remoção de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (SCHMIDT, 2011).

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece a classificação de tamanho de poros conforme Tabela 3 (SING *et al.*, 1985).

Tabela 3. Classificação dos poros de acordo com o tamanho do diâmetro de cada poro.

Tipo de Poro	Tamanho
Microporo	< 2 nm
Mesoporo	2 ~ 50 nm
Macroporo	> 50 nm

Os tamanhos dos poros determinam a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção (HSIEH e TENG, 2000). A área superficial elevada do carvão ativado é geralmente caracterizada por sua porosidade consistindo em poros de variadas formas e tamanhos conforme Figura 5.



Figura 5. Microimagem de carvão ativado com uma morfologia de superfície onde é possível inferir a existência de poros de diferentes tamanhos.

A porosidade final de um carvão ativado e sua estrutura podem ser influenciadas pelas condições de processo de preparação, mas principalmente pela natureza da matéria-prima usada (HU e SRINIVASAN, 2001).

A classificação dos poros pode ser também embasada nas propriedades de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Quanto à forma os poros podem ser (Figura 6):

- aberto (A) que se comunica com a superfície externa;
- fechado (F) ou buraco isolado;
- aberto de transporte (T) que permite o fluxo de um fluido, pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

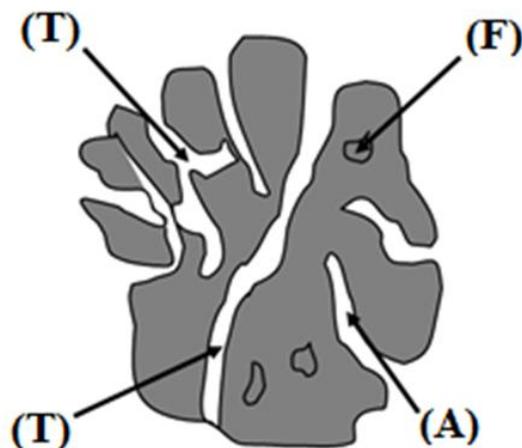


Figura 6. Estrutura com poros abertos e fechados adaptado de Rouquerol e colaboradores (1999).

Um dos fatores mais importantes que define o desempenho e a diferença nas características e propriedade de adsorção dos carvões ativados é a porosidade, que favorece o aumento da área superficial específica. A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros já presentes na matéria-prima que se abrem no processo de pirólise/ativação do material carbonáceo. Vale ressaltar que se deva considerar que apenas a fração do volume de poros correspondentes a poros com tamanho maior que 1 nm determinam a capacidade efetiva de carvões ativados quando usados para aplicações em fase líquida (BANSAL e GOYAL, 2005).

Na estrutura do carvão ativado temos planos basais com os átomos de carbono insaturados conforme Figura 7, formando sítios com alta concentração de pares de elétrons, exercendo um papel fundamental na quimiossorção do oxigênio presente no ar. Temos também grupos de heteroátomos, em menor concentração, destacando-se apenas o oxigênio, o qual possui maior importância e influência nos processos de adsorção e degradação e também confere caráter ácido ou básico na superfície do carvão ativado (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

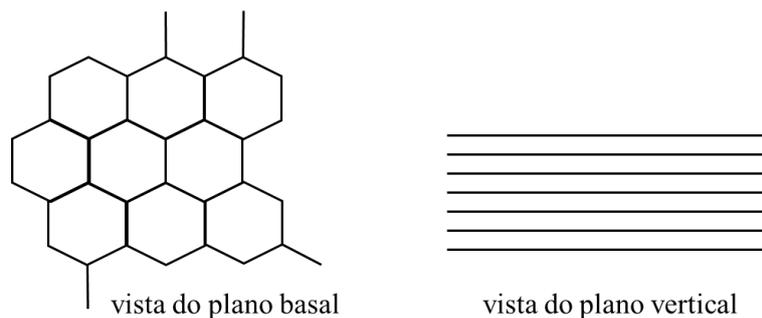


Figura 7. Ilustração esquemática dos planos basais (plano da folha) e vertical (plano perpendicular à folha) de superfícies carbonáceas adaptado de Souza (1997).

O carvão ativado possui alta capacidade de adsorção, é eficiente e seu uso tem aumentado não só em processos de adsorção envolvendo tratamento de efluentes, redução de cor, carga orgânica e metais traços. Mas, as indústrias alimentícias hoje são uma das maiores usuária de carvão ativado (CRUZ JR, 2010). Também em produtos de beleza, indústrias farmacêuticas e como suporte de catalisadores entre outras aplicações.

3.4. Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo em que há transferência de um determinado elemento ou substância de uma fase líquida ou gasosa para superfície de uma fase sólida. A espécie que se acumula na interface do sólido é denominada adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula de adsorvente (XU *et al.*, 2002; BARBOSA *et al.*, 2014). No processo da adsorção sólido-líquido, a transparência do soluto (adsorbato) é caracterizada por transferência de massa ou difusão intrapartícula, ou ainda, ambos. Sendo descrita por três etapas consecutivas: transporte de massa através de uma camada ou filme líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; transferência de massa dentro de uma estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção nos instantes iniciais, e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna no adsorvente (CRINI, 2005).

Os fenômenos adsorptivos geralmente são classificados em dois tipos: adsorção física e adsorção química (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

- **física (fisissorção)** - as forças envolvidas são as do tipo *van der Waals* (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas, incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo. Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas ou multicamadas.
- **químicos (quimissorção)** - há interação entre o soluto (contaminante) e o sólido (adsorvente). Abrange a transferência de elétrons entre as duas fases, e a formação de uma única camada (monocamada) molecular adsorvida.

Segundo Teixeira e colaboradores (2001) as principais características que diferenciam a adsorção física da adsorção química são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causadas por forças de <i>van der Waals</i>	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 a 6 kcal/mol	Carga de adsorção = 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente modificado na superfície

A capacidade de adsorção de um material pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração de adsorbato acumulada nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Esta capacidade de adsorção é representada através de equações matemáticas que relacionam a quantidade adsorvida em função da concentração em equilíbrio, em determinada temperatura (XU *et al.*, 2002).

3.4.1. Isotermas de Adsorção

A eficiência do adsorvente é avaliada a partir da obtenção dos dados de equilíbrio do adsorbato/adsorvente, obtida pela equação matemática de isoterma de adsorção. Os fatores que influenciam neste processo tem que ser monitorado; dentre os principais destacam-se o pH, temperatura e concentração da solução, tempo de contato, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato (LANGMUIR, 1918; BELHACHEMI e ADDOUN, 2011).

As isotermas de adsorção são normalmente determinadas sob condições de equilíbrio. Ou seja, a quantidade de corante adsorvido sobre carvão ativado aumenta com o tempo e, até que atinge um valor constante onde não observa mais uma remoção significativa do adsorbato. Neste ponto, a quantidade de adsorbato que se desorve do adsorvente está num estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante (adsorbato) adsorvida sobre o carvão ativado (HAMEED *et al.*, 2007).

Segundo Hameed e colaboradores (2007), o tempo necessário para atingir este estado de equilíbrio é denominado por tempo de equilíbrio, onde a quantidade de corante adsorvido no tempo de equilíbrio resulta na capacidade máxima de adsorção do adsorvente sob estas condições de investigação.

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas que caracterizam um processo específico de adsorção (Figura 8).

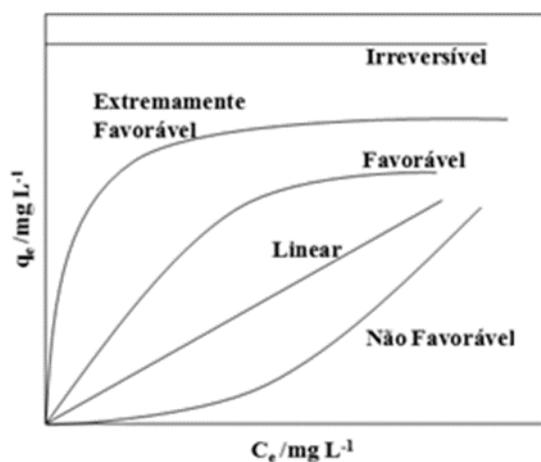


Figura 8. Comportamento das curvas de isotermas de adsorção adaptado de Oliveira e colaboradores (2011).

Na tabela 5 está cada curva de isoterma de adsorção e suas respectivas definições.

Tabela 5. Definições para cada tipo de isoterma de acordo com o comportamento da curva de adsorção.

Isoterma	Definição
Linear	A massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.
Favorável	A massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.
Irreversível	A massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.
Desfavorável	A massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

A representação dos processos de adsorção pode ser ajustada aos tipos de modelos de isotermas como, por exemplo, os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich que são os mais usados.

3.4.2. *Isoterma de Langmuir*

A equação isotérmica de Langmuir foi a primeira isoterma teoricamente desenvolvida, onde a equação proposta se encaixa nos resultados experimentais, que relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução em equilíbrio dinâmico. Essa isoterma é empírica. Supõe-se que a superfície do sólido é coberta por um número finito de sítios ativos, sendo que cada sítio só pode ser ocupado por uma molécula do soluto.

Todos os sítios são equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. Quando todos os sítios forem ocupados pelo adsorbato, uma monocamada de adsorbato é formada que implica em uma quimissorção. Assim, a equação de Langmuir tem uma posição importante na teoria da quimissorção.

A equação é derivada da termodinâmica estatística baseadas nos seguintes pressupostos (BANSAL e GOYAL, 2005):

- os átomos ou moléculas ou íons adsorvidos estão ligados à superfície em locais bem localizados e definidos;
- o estado de energia de cada entidade adsorvida é o mesmo em todos a sítios independente da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas em locais vizinhos.

Portanto, o modelo de Langmuir assume que a superfície é perfeitamente lisa e homogênea e as interações laterais entre as entidades adsorvidas são insignificantes. Na teoria cinética original, o equilíbrio é uma taxa dinâmica em que as moléculas de fase gasosa atingem a superfície sólida e condensa-se nos sítios e é igual à taxa dinâmica com que as moléculas evaporam nos sítios, ou seja, a taxa de adsorção é igual à taxa de

de adsorção. O valor de adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de adsorção sobre a superfície do adsorvente com energia constante e nenhuma transmissão de adsorbato no plano de superfície do adsorvente.

A isotérmica de Langmuir é descrita conforme Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir relacionada com energia de adsorção.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional (R_L) que indica o grau de evolução do processo de adsorção denominado parâmetro de equilíbrio, definido pela Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

sendo C_0 é a concentração inicial da solução em (mg L^{-1}). Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir (BHATTACHARJEE *et al.*, 2003).

3.4.3. *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich descreve uma função logarítmica que representa à medida que a superfície vai sendo recoberta pelo adsorbato (Equação 4), representada matematicamente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

em que a constante K_F é um indicador da capacidade aproximada de adsorção (constante de Freundlich), enquanto $1/n$ é a função da força do processo de adsorção

e/ou indicador de camada de adsorbato adsorvida no equilíbrio (BHATTACHARJEE *et al.*, 2003).

A isoterma de Freundlich é aplicada em sistemas não ideais, considerando superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas caracterizada por um fator $1/n$. Quando o valor de n está entre 2 e 10, indica que o processo de adsorção é favorável (BHATTACHARJEE *et al.*, 2003) e quando $1/n > 1$, o processo de adsorção é desfavorável. Porém, se $n = 1$, a isoterma de Freundlich é similar à isoterma de Langmuir (CASTRO, 2009).

3.4.4. Método de BET

Brunauer, Emmett e Teller estenderam o conceito da adsorção em multicamadas aos conceitos de Langmuir e esta formulação é conhecida como teoria BET. A teoria considera que as forças que atuam na adsorção multicamadas são as mesmas que agem na condensação de vapores e apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas, que está em contato direto com a superfície do adsorvente e está ligada por forças de adsorção (DASTGHEIB e KARANFIL, 2004).

O volume da monocamada é utilizado no cálculo da área superficial específica a partir da área ocupada por uma molécula de adsorbato pela Equação 5:

$$S_{BET} = V \times N \times A \quad (5)$$

onde N é constante de Avogadro e A é a área ocupada por uma molécula de adsorbato (para o nitrogênio, $A = 0,162 \text{ nm}^2$ por molécula) (DO *et al.*, 2005). Valores grandes de área superficial fornecem uma grande capacidade de adsorção, pois temos uma grande superfície interna num volume limitado conforme Figura 9.

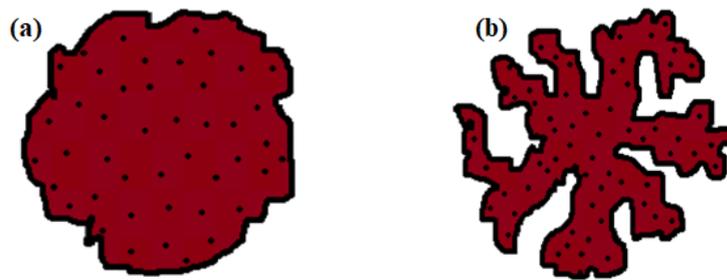


Figura 9. (a) Sólido não poroso, baixa área superficial e (b) sólido poroso, alta superfície de contato.

3.5. Ambiente *versus* corantes

Devido ao rigor cada dia maior das leis ambientais (Lei nº 6.938, Política Nacional do Meio Ambiente), cresce a necessidade de novas técnicas para o tratamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos proveniente das atividades industriais e, em menor proporção, residenciais (Figura 10) ou laboratoriais, sendo de extrema importância a remoção prévia desses poluentes existentes em efluentes industriais e/ou domésticos (POGGERE *et al.*, 2011).



Figura 10. Despejos de poluentes em igarapés de Manaus sem nenhum tratamento prévio, afetam seus Bairros (Foto: Nathalie Brasil/Acervo em matéria de jornal AMAZÔNIA/MEIO AMBIENTE)¹.

A preocupação ambiental vem sendo tratada no âmbito internacional, por meio de encontros como a da Conferência de Estocolmo, em 1972, onde o assunto foi tratado,

¹ Disponível em <<http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?p=131888681/>>. Acesso em: 01 agosto 2016.

ganhando destaque na Conferência das Nações Unidas - RIO 92 para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, surgindo o conceito de sustentabilidade que foi consolidado como diretriz para a mudança de rumo no desenvolvimento, através da Agenda 21 (CAMARA DOS DEPUTADOS, 1995).

Para a conservação ambiental no Brasil, um marco importante foi à publicação da Lei de Crimes Ambientais Nº 9.605, em fevereiro de 1998, que definiu sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. A importância da conservação do meio ambiente tem sido tal que na Constituição Federal foi reservado um artigo específico para tratar do meio ambiente, Artigo 225 – “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida”. Em 1999, foi sancionada a Lei Nº 9.433 - Política Nacional de Recursos Hídricos e em 2000, criada a Agência Nacional das Águas (ANA) que estabelece regras para o uso das águas.

A legislação que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água é a Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que de acordo com Art. 3º, “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”.

Porém ainda temos casos, como o que ocorre, por exemplo, no Rio Capibaribe (Figura 11) em Pernambuco, onde o rio recebe diversos resíduos com coloração sem tratamento oriundo das indústrias têxteis. A liberação desses corantes no ambiente constitui apenas uma pequena porção de poluição das águas, mas são visíveis mesmo em pequenas quantidades, devido à sua luminosidade de aspecto não só visualmente inadequado, mas também de prejuízo ao ecossistema (MARISETE, 2015).



Figura 11. Rio Capibaribe – PE e os efluentes das lavanderias (Foto: Eduardo Irineu em matéria no blog do Ferdinando de Sousa)².

Apesar das indústrias de corantes terem uma salutar importância econômica, arrastam consigo uma grande preocupação por produzir corantes de difícil degradação e alguns tóxicos aos seres vivos. Os corantes são empregados nas indústrias têxteis, alimentícia, de cosméticos, farmacêuticas e de fabricação de papel (PERUZZO, 2003).

Neste contexto, os corantes têxteis têm uma relevante contribuição na contaminação de recursos hídricos naturais, por produzirem uma grande quantidade de efluentes, provenientes de tingimentos com corantes reativos, que apesar de alguns não serem considerados tóxicos, podem sofrer uma degradação biológica parcial ou por outras formas de tratamento, que podem se ligar a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais (CERVANTES *et al.*, 2009).

Todavia, processos visando o tratamento e remoção de contaminantes de efluentes que contêm corantes, em especial os têxteis, são empregados como os processos biológicos, de precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (PEIXOTO *et al.*, 2013).

² Disponível em: <https://ferdinandodesousa.com/2017/09/15/capibaribe-o-7-rio-mais-poluido-brasil/> Acesso em ago 2016

3.5.1. Corantes Têxteis

A indústria têxtil em seu processo de tingimento produz grandes volumes de efluente que contêm quantidades apreciáveis de compostos orgânicos (corantes) que não são facilmente susceptíveis a tratamentos tradicionais químicos ou biológicos. A não biodegradabilidade de corante de efluentes têxteis é devido aos mesmos terem geralmente estruturas complexas (DANTAS *et al.*, 2006). Causam um efeito negativo na transparência dos rios que atrapalha a atividade fotossintética das plantas aquáticas (KARAÇETIN *et al.*, 2014).

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

- **Corantes Reativos** - são corantes contendo um grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Este grupo de corantes tem como característica uma alta solubilidade em água e ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.
- **Corantes Diretos** - este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc.) através de interações de *van der Waals*. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

- **Corantes Azóicos** - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.
- **Corantes Ácidos** - o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos.

3.5.2. Corante Azul de Metileno

O corante catiônico azul de metileno (AM) é também chamado cloridrato de metiltiamina ou cloreto de 3,7-bis (dimetilamino) fenilatianium, ($C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$) e fórmula estrutural (Figura 12).

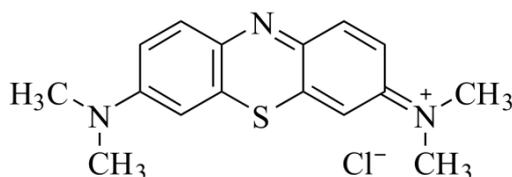


Figura 12. Fórmula estrutural de corante azul de metileno (ROYER *et al.*, 2009).

O AM é um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou em álcool, pouco tóxico, que absorve na região do UV-Vis ($\lambda = 665 \text{ nm}$) (ARIVOLI *et al.*, 2010). Amplamente utilizado como agente redox em química analítica (CASTRO *et al.*, 2009). Este corante catiônico é utilizado como molécula modelo (adsorvato) de tamanho médio em ensaios de adsorção em fluxo líquido.

3.6. Resíduos Sólidos

Cada dia mais, a preocupação para minimizar a geração de resíduos cresce. Sendo de grande importância a reutilização desses materiais, pois traz benefícios ambientais e econômicos. O desfecho das atividades da colheita dos produtos agrícolas

é a geração de resíduos como cascas, bagaços, caroços, sementes entre outros. Neste contexto, uma das possibilidades é o uso na queima direta para geração de energia, porém este processo possui baixa densidade energética (energia por m³), devido à alta umidade dos resíduos. Portanto se faz necessidade agregar mais valor econômico a estes resíduos. A apropriação de resíduos para produção de produtos com maior valor associado é uma interessante solução, não só com o intuito de reduzir os impactos ambientais negativos do acúmulo destes poluentes, mas também com objetivo de gerar trabalho e renda para população (ZULAUF, 2000).

No Brasil, a produção de carvão ativado mostra-se insuficiente frente às reais necessidades do país, que importa o produto para atender às empresas de abastecimento de água potável, fármacos, transportes de gases, alimentos, entre outras (BORGES *et al.*, 2015). O mercado de carvões ativados é promissor. No ano de 2013, os valores de importação atingiram aproximadamente 23,2 milhões de dólares (7,5 mil toneladas), deixando assim, o Brasil com déficit na balança comercial para carvões ativados (MDIC ALICE WEB, 2014).

3.6.1. Castanha-do-Brasil (matéria-prima)

Na floresta amazônica, dentro da biodiversidade existente, a castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland), conhecida popularmente como Castanha-do-Pará tem um enorme destaque por ser uma das espécies fundamentais no extrativismo do seu fruto que contribui com aspectos socioeconômicos (MORI e PRANCE, 1990).



Figura 13. Esquerda - Exemplar da castanheira, *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland, no estacionamento da Faculdade de Educação Física da UFAM. Direita – Fruto da castanheira (ouriço).

A castanheira é uma árvore glamorosa, imponente que pode atingir 50 m de altura (Figura 13), típica da região amazônica, encontradas nas matas altas de terra firme não inundável. A base do seu tronco pode alcançar mais de 4 m de diâmetro, de cor cinza amarronzada com fissuras longitudinais. Seus frutos (picídeo imperfeito), conhecidos como ouriços, (Figura 13) contêm as sementes, isto é, as amêndoas (embriões) que industrialmente pode ser extraído delas cerca de 70 % de óleo claro, inodoro, insípido, comestível quando fresco (SALOMÃO *et. al.*, 1995).

O fruto é uma cápsula poricida simples, indeiscente, orbicular, levemente achatada, em corte transversal apresenta-se arredondada, não estipitada, pedúnculo em tons castanhos, opaco, medindo de 8 a 15 cm de diâmetro. A cápsula é constituída pelo exocarpo ou epicarpo, castanho escuro, opaco, reticulado, com lenticelas estouradas, fibroso e com 0,99 cm de espessura, correspondente a parte externa do fruto, e o mesocarpo castanho claro, mais espesso, lenhoso, extremamente duro constituído de células pétreas (Figura 14) (BRAGA, 2007). A amêndoa (castanha-do-Brasil) é revestida pelo endocarpo em destaque na Figura 14.



Figura 14. Exemplo de um ouriço com detalhe morfológico do epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas.

Este fruto, conforme relatado por Moritz (1984), apresenta geralmente cinco lóculos com cinco óvulos cada um, que implica em um número máximo de 25 sementes por fruto. A massa média do fruto, da castanheira-do-Brasil, é de 2,4 kg, e deste, aproximadamente 1/3 é constituído pelas sementes. Pode-se estimar que para cada fruto coletado, tem-se, em média, 1,6 kg de resíduo que pode ser aproveitado.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013), a produção brasileira de castanha-do-Brasil foi de 38.805 t, sendo que o resíduo gerado foi de aproximadamente duas vezes maior, isto é 77.610 t de resíduos do ouriço (CRUZ JR, 2010).

O ouriço já tem sido usado como fonte calorífica segundo Oliveira e Lobo (2002), bem como produção de carvão vegetal (NOGUEIRA, 2011). Logo, o seu aproveitamento para a produção de carvão ativado visando a remoção de agentes poluentes em ambiente aquático é uma alternativa plausível para reduzir o problema no ecossistema, causado pelo descarte não adequado no ambiente destes poluentes, e ainda agregar valor a esse material.

4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho em questão, foram envolvidos, além das revisões bibliográficas, os procedimentos de preparação dos materiais (carvão ativado, óxido de ferro e compósitos), caracterização por diversas técnicas analíticas e ensaios de adsorção/degradação de solução de azul de metileno (AM), seguidos dos ajustes dos dados de adsorção mediante modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para melhor compreender os mecanismos de interação entre o adsorvente e o adsorvato. A Figura 15 apresenta de forma ilustrativa os procedimentos propostos e realizados no presente trabalho.

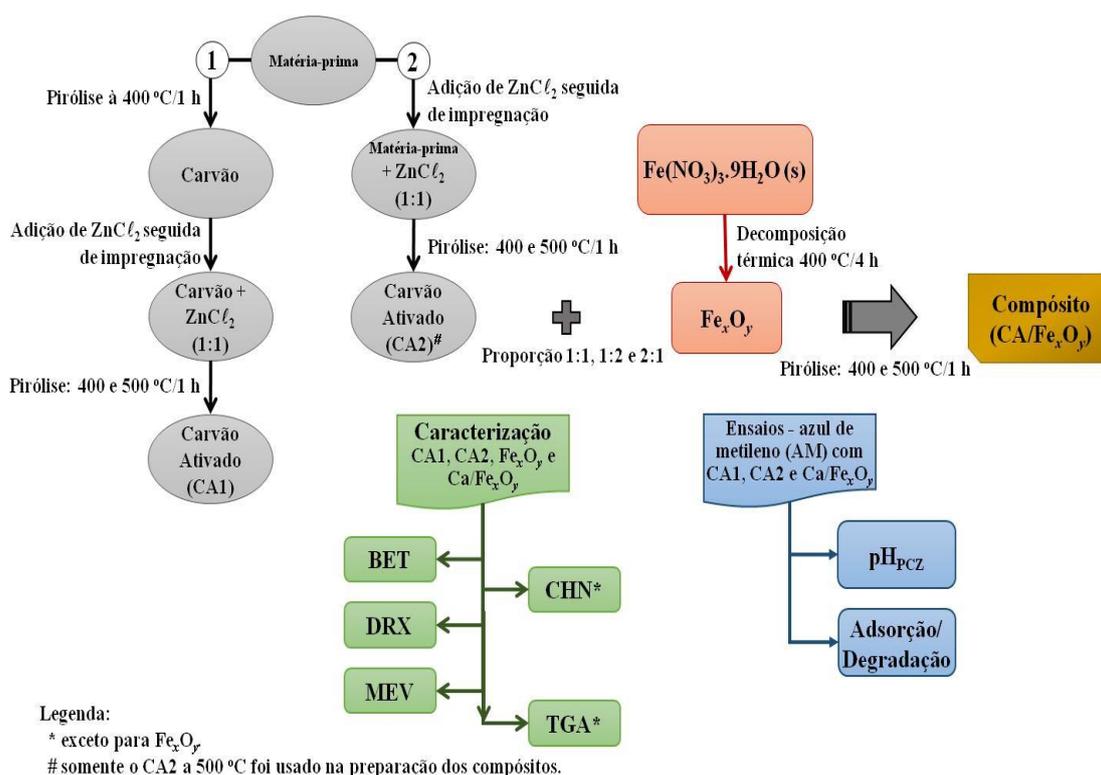


Figura 15. Fluxograma da metodologia de preparação, caracterização e teste de adsorção/degradação dos materiais, frente ao azul de metileno.

O carvão ativado escolhido para preparar os compósitos foi o CA2 na temperatura de 500 °C por apresentar melhor características físico-químicas, que contribuiu para a dispersão dos óxidos de ferro.

4.1. Matéria-Prima

Amostras de mesocarpo do ouriço da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) foram coletadas na área circunvizinha do Laboratório de Celulose e Papel/Carvão Vegetal, no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia INPA, em Manaus, estado do Amazonas, de coordenadas geográficas: 3° 5' 39,981" S e 59° 59' 19,984" O (INPA, 2015).

No laboratório, as amostras foram lavadas em água corrente para remover impurezas, sendo retirado e separado o epicarpo do mesocarpo. Os mesocarpos foram fragmentados em pequenos pedaços (Figura 16), para facilitar o processo de moagem, estes foram lavados com água destilada, secos previamente a temperatura ambiente por 48 h para remover o excesso de água. Em seguida, foram transferidos para uma estufa na temperatura de 110 °C por 24 h.

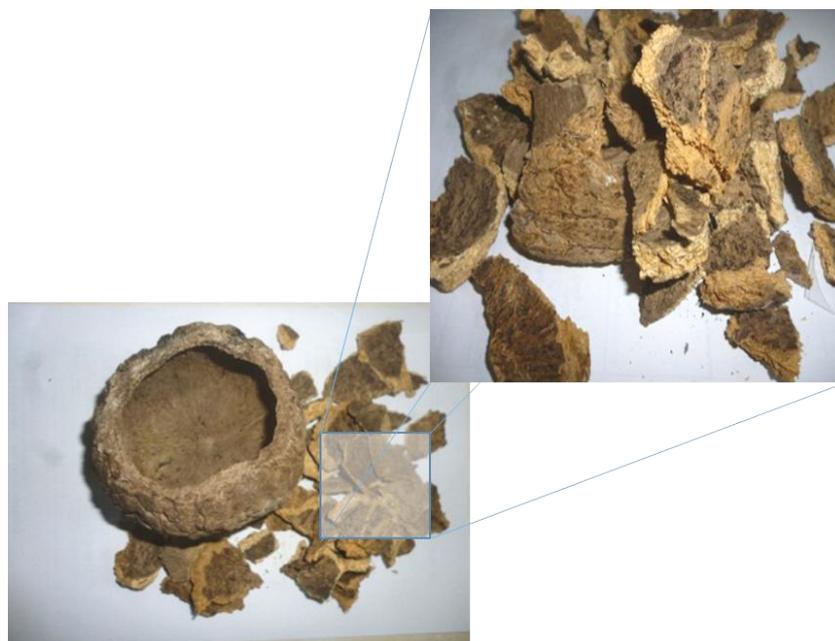


Figura 16. Exemplar de mesocarpo do ouriço de castanha-do-Brasil, em destaque a parte fragmentada.

Os fragmentos de mesocarpos foram triturados em moinho de facas, modelo LABOF, obtendo amostra com granulometria de 30 mesh (IN-30), esta foi pesada e armazenada em recipiente apropriado.

4.2. Preparação de Carvões Ativados

Os carvões ativados foram preparados por dois métodos, sendo:

Método 1 - procedimento adaptado de De Castro e colaboradores (2015)

Cerca de 40 g de IN-30 foram transferidos para um cadinho de porcelana com tampa e colocado em forno mufla, modelo GDG 3P-S 18000, seguindo a programação 150, 200, 250, 300, 350 e 400 °C por 1 h em cada temperatura com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ entre as rampas de temperaturas. Em 50 mL de água destilada foram adicionados o material pirolisado (carvão) e ZnCl₂ na proporção em massas 1:1, essa mistura permaneceu sob agitação magnética por 3 h, para atingir a homogeneização, seguida de secagem em estufa a 105 °C por 24 h para impregnação. O material impregnado foi calcinado em forno tipo mufla, em ambiente oxidante, a 400 °C por 1 h, em seguida após resfriamento o material foi lavado com solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹ e água destilada até pH neutro, e seco em estufa a 105 °C por 24 h. Esse material foi denominado CA14.

Repetiu-se o procedimento, a temperatura de calcinação de 500 °C e obtendo-se o CA15. Essas amostras foram preparadas em duplicatas.

Método 2 - procedimento adaptado de Karaçetin e colaboradores (2014).

Em 50 mL de água destilada foram adicionados o IN-30 e ZnCl₂ na proporção em massas 1:1, essa mistura permaneceu sob agitação magnética por 3 h, para atingir a homogeneização, seguida de secagem em estufa a 105 °C por 24 h para impregnação. O material impregnado foi pirolisado em forno tipo mufla, modelo GDG 3P-S 18000, com ambiente oxidante, seguindo a programação 200, 300 e 400 °C por 1 h em cada temperatura com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ entre as rampas de temperaturas.

O material pirolisado após resfriamento foi lavado com solução de HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água exaustivamente até pH neutro, e seco em estufa $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, a esse material foi denominado CA24.

Repetiu-se o procedimento, a temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtendo-se o CA25. Essas amostras foram preparadas em duplicatas.

Com base nestes dados e os resultados obtidos na caracterização foi o escolhido o CA25 para a preparação dos compósitos nas temperaturas de 400 e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

4.3. Síntese de Óxidos de Ferro

Para a síntese de óxidos de ferro por decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado o método adaptado de Tristão e colaboradores (2011).

Certa de 60 g de nitrato férrico nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($> 98 \%$ de pureza; Sigma-Aldrich), foram transferidos para um cadinho de porcelana com tampa e colocado em forno mufla, modelo GDG 3P-S 18000, sob atmosfera oxidante a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Após o resfriamento, o material foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e denominado de OFS.

4.4. Preparação dos Compósitos

Os compósitos foram preparados a partir da metodologia adaptada de Mariano e Couceiro (2015).

Quantidades de massas de CA25 e OFS, na proporção 1:1, foram adicionadas a um volume de propanona (CH_3COCH_3) suficiente para cobrir os sólidos. Essa mistura permaneceu sob agitação magnética por 30 min para homogeneização e foi submetida a

aquecimento em estufa a 60 °C até a completa evaporação da propanona, resultando em uma massa sólida e seca. O material remanescente foi transferido para um cadinho de porcelana com tampa e colocado em forno mufla, em ambiente oxidante, a 400 °C por 1 h. Após resfriamento, o material foi lavado com água destilada até pH neutro, seco em estufa a 105 °C por 24 h, mesurado a massa e denominado de CP411.

O procedimento foi repetido para as mesmas condições com proporções em massas de 1:2 e 2:1, sendo denominados de CP412 e CP421, respectivamente. Também, foi repetido o procedimento com temperatura de 500 °C para as proporções em massas de 1:1, 1:2 e 2:1, sendo denominados CP511, CP512 e CP521, respectivamente. Todas as amostras foram feitas em duplicas.

4.5. Caracterização dos Materiais

Os materiais preparados e a amostra de carvão ativado comercial (SIGMA, denominado de CAC) foram caracterizados pelas técnicas de Adsorção/Dessorção de N₂ (método BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Análise Elementar (CHNS), Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA/DTG) e Difração de Raios X - método do pó (DRX).

4.5.1. Adsorção/Dessorção de N₂ - Área Superficial Específica

A área superficial específica (ASE) é uma propriedade de sólidos definida como a área superficial total de um material por unidade de massa. O seu valor fornece informações relacionadas ao tipo e as propriedades de um material, particularmente para aplicação em adsorção, catálise heterogênea e reações em superfícies (HANAOR *et al.*, 2014). O método de adsorção Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o mais utilizado, que emprega a adsorção de N₂ a diferentes pressões à temperatura de N₂ líquido (77 K). Em paralelo, a porosidade (volume e tamanho de poros) também contribui para o

conhecimento das propriedades dos materiais, e geralmente é determinada usando-se os dados de isoterma de adsorção de N₂ mediante métodos de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (WEBB e ORR, 1997; KUMAR *et al.*, 2015).

As medidas para os materiais foram conduzidas em um analisador de superfície QuantaChrome Multistation (nitrogen sorptometer), modelo Autosorb 3B. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂, a 77 K, foram determinadas usando ~0,10 g (precisão analítica) de amostra, sendo previamente desgaseificada a 180 °C, por 24 h. O volume total e o tamanho de poros foram determinados pelo método BJH.

4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta analítica que pode fornecer informações sobre a morfologia, composição química elementar e semiquantitativa de uma amostra sólida, como metais, cerâmicas, polímeros e espécimes biológicas (DEDAVID, 2007). Essa técnica permite a obtenção de microimagens, quando um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, uma parte desse feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de alta resolução (DUARTE *et al.*, 2013).

As microimagens superficiais das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Scanning Electron Microscopy - SEM) da FEI Company, modelo Quanta 250, operando a 20 kV e 60 pA. Cada amostra foi fixada em um suporte stubs, com auxílio de fita de carbono de dupla face, e coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Sputter Coater SC7620.

4.5.3. Análise Elementar (CHNS)

A técnica CHNS permite quantificar com excelente exatidão teores de carbono (C %), hidrogênio (H %), nitrogênio (N %) e enxofre (S %) das amostras. A quantificação se dá pela combustão da amostra em atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD) baseado no clássico método Pregl-Dumas (SUBHASHREE, 2011).

Os teores de C, H, N e S das amostras foram medidos usando um analisador elementar CHNS/O Perkin-Elmer, modelo 2400, Series II.

4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A técnica termogravimétrica permite acompanhar a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura ou tempo, mediante a programação controlada destes parâmetros (DENARI e CAVALHEIRO, 2012). Ela, também, é capaz de fornecer informações sobre a estabilidade térmica, a composição dos produtos intermediários, que venham a se formar, e dos resíduos, se existir.

A partir da curva de análise termogravimétrica (TGA), pode-se obter a curva da derivada termogravimétrica (DTG) que pode apresentar informações de forma mais visualizável e precisa do que a curva TGA (PEREIRA *et al.*, 2014).

As curvas TGA/DTG foram obtidas em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA7. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos continuamente, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} . A alumina ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) foi o material de referência.

4.5.5. Difração de Raios X (DRX), método do pó

A técnica de DRX é uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais sólidos (única fase ou múltiplas fases cristalinas e/ou não cristalinas), destacando-se a simplicidade, rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos e a quantificação de fases (GUINEBRETIÉRE, 2007; TILLEY, 2014).

Nesta técnica a radiação proveniente da fonte é selecionada e colimada, incidindo sobre o material a ser analisado, detectando-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência (2θ). A intensidade da radiação difratada será máxima quando obedecer à chamada lei de Bragg (Equação 6 e Figura 17). Quando a lei de Bragg é cumprida, há interferência construtiva entre os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos, enquanto para outros ângulos ocorre interferência destrutiva (GUINEBRETIÉRE, 2007; PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre os planos cristalinos da amostra e θ é o ângulo de incidência ou reflexão.

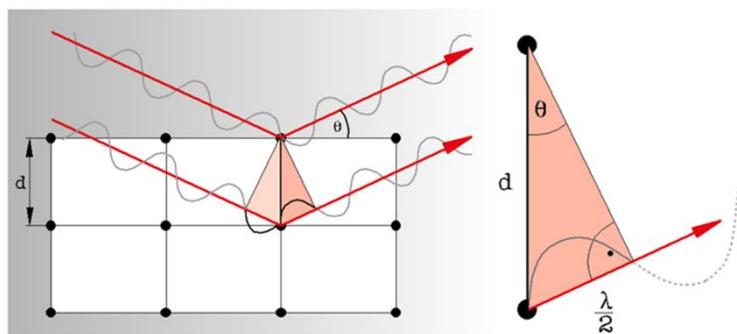


Figura 17. Geometria da reflexão de Bragg em analogia à difração de raios X de um cristal, adaptado de Reynolds Jr (1989).

Os dados de DRX das amostras foram registrados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com um monocromador de grafite e com

radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184$ nm), com corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, no intervalo ângulo 2θ de 20 a 90 ° e avanço de 2 min^{-1} .

4.6. Ensaio para Adsorção/Degradação

Os materiais objeto de estudo foram macerados, peneirados - 100 mesh (granulometria do CAC) e secos em estufa a 105 °C por 1 h.

Os ensaios foram realizados com corante azul de metileno (AM) fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ e massa molar 319,85 g mol^{-1}) utilizado como molécula sonda para ensaio de adsorção frente a diversos materiais adsorventes (RAMOS *et al.*, 2009).

4.6.1. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Um dos fatores que controlam a adsorção de compostos orgânicos é o *pH* da solução, pois determinam a carga superficial do material adsorvente. Assim, o ponto de carga zero (*PCZ*) é o valor de *pH* necessário para se obter uma carga de superfície líquida nula (GUILARDUCI *et al.*, 2006; KARAÇETIN *et al.*, 2014), que pode ser determinada pelo *Experimento dos 11 pontos*, método de Barbosa e colaboradores (2014).

Para a determinação do ponto de carga zero foi-se pesado aproximadamente 50 mg de material adsorvente foram adicionados em 50 mL de solução aquosa de NaCl em *pH*'s crescentes de 2 a 12 com auxílio de soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol L^{-1} . O sistema permaneceu sob agitação mecânica por 24 h. Em seguida, mediu-se o *pH* final do sistema em equilíbrio com um *pHmetro* da Quimis (modelo Q400AS), de escala de *pH* de 0 a 14, onde o *PCZ* corresponde à faixa onde o *pH* final se mantém constante independente do *pH* inicial. O valor de pH_{PCZ} foi determinado graficamente a partir dos

dados plotados de $pH_{inicial}$ versus pH_{final} onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial) (GATABI *et al.*, 2016).

4.6.2. Efeito do Tempo de Contato

Para se determinar o tempo de equilíbrio, os ensaios foram conduzidos a uma temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e $pH \sim 6,5$ da própria solução de azul de metileno. Alíquotas da solução aquosa (sistema contendo adsorvente e adsorvato – azul metileno) foram recolhidas a intervalos de tempo predefinidos (tempo máximo, $t_{max} = 3$ h) e as concentrações de azul de metileno (corante) foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific™ (modelo GENESYS 10S), no comprimento de onda de 665 nm (máxima intensidade). As concentrações iniciais de soluções de corante foram de 100 mg L^{-1} para os carvões ativados, 10 mg L^{-1} para os compósitos e óxidos de ferro sintético e 50 mg e 5 mg de amostra respectivamente, volume de 100 mL de AM (HAMEED *et al.*, 2007). A quantidade de adsorção no instante t , q_t (mg g^{-1}), foi calculada pela Equação 7:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (7)$$

onde C_0 e C_t são as concentrações em fase líquida de corantes no momento inicial e em qualquer momento t (mg L^{-1}), respectivamente. V é o volume das soluções em L e m é a massa de adsorvente em g.

4.6.3. Efeito da Concentração (isotemas)

Os ensaios de adsorção/degradação em batelada foram realizadas em frascos erlenmeyers de 125 e 250 mL tampados a uma temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C) e $pH \sim 6,5$ da própria solução de azul de metileno.

Para os carvões ativados, misturou-se aproximadamente 10 mg de amostra com 20 mL de solução de azul de metileno e agitou-se num agitador mecânico. Os estudos isotérmicos foram realizados variando as concentrações iniciais de 40 a 100 mg L⁻¹. Depois de agitar os frascos para os correspondentes tempos de equilíbrio, determinou-se a concentração residual de corante utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific™ (modelo GENESYS 10S), a $\lambda_{max} = 665$ nm.

Para os compósitos e óxidos de ferro sintéticos repetiu-se o procedimento acima, usando 5 mg de amostra, volume de 100 mL de AM e variando as concentrações iniciais de 2 a 12 mg L⁻¹.

A quantidade de corante adsorvido em equilíbrio nas amostras, q_e (mg g⁻¹), foi calculada pela Equação 8 da relação de equilíbrio de massa:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (8)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio em fase líquida de corantes (mg L⁻¹), respectivamente. V é o volume das soluções em L e m é a massa de adsorvente em g.

Neste trabalho foram aplicados os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais. A isoterma de adsorção indica a quantidade adsorvida de moléculas na fase sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio dinâmico. A análise dos dados experimentais ajustados aos modelos isotérmicos, é um passo importante para encontrar o modelo que melhor se adequa aos dados obtidos. A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que assume uma adsorção de multicamada em uma superfície heterogênea e a capacidade de adsorção

está relacionada à concentração de corante em equilíbrio (BOUCHELTA *et al.*, 2008).

O modelo de Freundlich é dado pela expressão linear (Equação 9) (EREN *et al.*, 2010):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida em mg g^{-1} e C_e é a concentração de adsorvido no equilíbrio em mg L^{-1} . K_F e n , são constantes de Freundlich, que estão relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente.

A isoterma de Langmuir baseia-se no pressuposto de que o processo de adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos na superfície do adsorvente, ou seja, uma molécula de corante ocupa um sítio, não pode ocorrer mais adsorção nesse sítio, concluindo que o processo de adsorção é de natureza de monocamada. Uma expressão linear para a isoterma de Langmuir é representada como descrita na Equação 10 (MITTAL *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2007):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (10)$$

onde C_e é a concentração em equilíbrio dos corantes em mg L^{-1} e q_e é a quantidade dos corantes adsorvidos em mg g^{-1} . q_m e K_L são as constantes de Langmuir relacionadas com a capacidade de adsorção em mg g^{-1} e a constante de equilíbrio em L g^{-1} , respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Aspectos dos Materiais

Os carvões ativados preparados pelos dois métodos apresentaram características visuais e texturais muito semelhantes (Figura 18): secos, de cor preta uniforme, em forma de pó e se friccionados deixam manchas pretas, conforme observado por Correa e colaboradores (2017) e Gonçalves e colaboradores (2006).

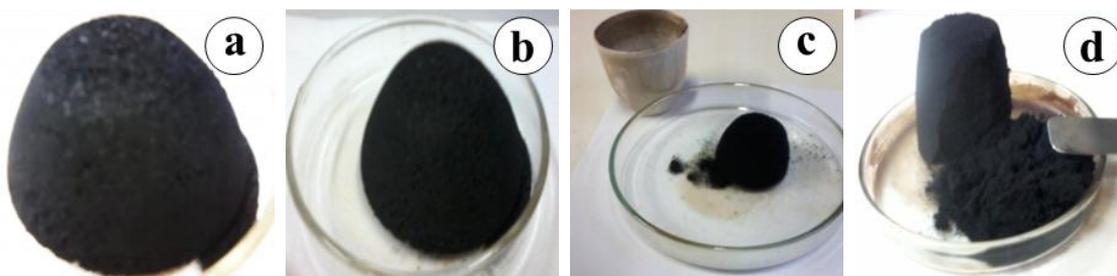


Figura 18. Carvões ativados preparados pelos métodos: **1** - (a) CA14 e (b) CA15; **2** - (c) CA24 e (d) CA25.

Os rendimentos (em %, R_p) dos carvões ativados preparados por ambos os métodos foram estimados pela Equação 11:

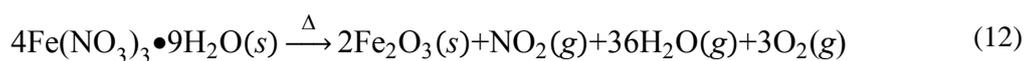
$$R_p = \frac{m_2}{m_0 + m_1} \times 100\% \quad (11)$$

onde m_0 é a massa de matéria-prima (método 1: carvão e método 2: IN-30), m_1 é a massa de agente ativante e m_2 é a massa de carvão ativado, em gramas (g).

Assim sendo, os carvões ativados apresentaram os maiores rendimentos foram CA14 com 56,0 % e CA15 com 46,0 %, respectivamente. Esses resultados são atribuídos ao carvão previamente preparado, uma vez que este apresenta uma massa de carbono fixo, com menor quantidade de compostos voláteis. Enquanto, o rendimento de 27,7 % foi para o CA24 e 22,0 % para CA25, respectivamente.

De forma geral, os rendimentos dos carvões ativados preparados a 400°C por ambos os métodos foram maiores que os preparados a 500°C em 24 % (valor médio), esse resultado era esperado, uma vez que o aumento da temperatura influencia negativamente no rendimento, ou seja, quando há aumento da temperatura favorece a ativação e desfavorece o rendimento (LOREDO-CANCINO *et al.*, 2013).

A inspeção visual da amostra OFS (Figura 19) é de um material seco, de coloração vermelha e forma de um pó muito fino (MULLER *et al.*, 2014), tipicamente característico do mineral hematita (fórmula ideal, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conforme reação de decomposição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(s)$ (Equação 12) descrita por Tristão e colaboradores (2011).



O rendimento do processo de síntese foi 61,2 %. Esse valor pode ser devido ao processo de lavagem e resíduos agregados no cadinho.



Figura 19. Amostra do OFS preparada pelo método adaptado de Tristão e colaboradores (2011).

Os compósitos apresentaram aspectos de material seco, coloração variando do vermelho a preto e aspecto de pó finos (Figura 20), sendo que a amostra CP251 mostrou um aparente caráter magnético confirmado pelo teste de imã de mão.

A variação de coloração dos compósitos pode estar relacionada com as proporções de carvão ativado e OFS. No caso da proporção 1:1, o domínio de cor

marron-avermelhada é devido à contribuição tanto do carvão ativado quanto do OFS, provavelmente sem alteração da fase dominante (Fe_2O_3).

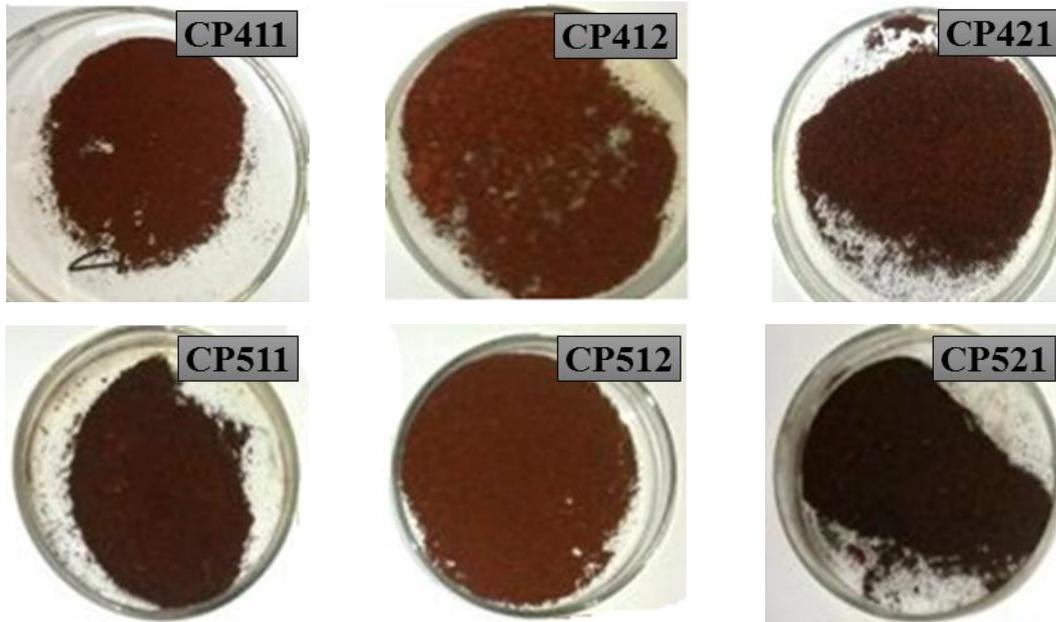


Figura 20. Amostras dos compósitos preparados a 400 °C (CP411, CP412 e CP421) e 500 °C (CP511, CP512 e C521) nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1, respectivamente.

Mas, os compósitos preparados na proporção 1:2 apresentaram domínio da cor vermelha devido a maior quantidade de OFS. Na proporção 2:1, a amostra CP421, apesar de ter maior quantidade de carvão ativado, aparentemente mostra comportamento semelhante à amostra CP511 de proporção 1:1. Enquanto que a amostra CP521, devido à maior quantidade de carvão ativado e maior temperatura de preparação, pode ter promovido parcialmente a redução do Fe_2O_3 , levando a formação de Fe_3O_4 (Equação 13 e Equação 14; MONAZAM *et al.*, 2014) com coloração preto-amarronzado, que sugere a fase do mineral magnetita tipicamente magnético, de acordo com o teste de imã de mão (Figura 21).



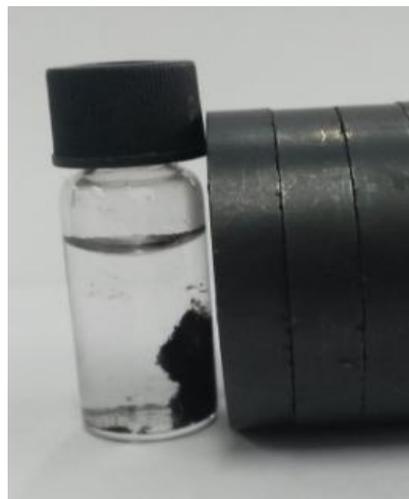
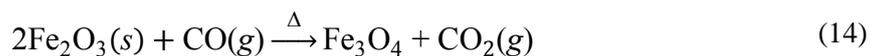


Figura 21. Compósito CP521, em meio aquosa, sendo atraído pelo imã de mão, demonstrando o caráter magnético do material.

Os compósitos apresentarem rendimentos variados devido à composição e a temperatura de preparação. Assim sendo, os rendimentos para os compósitos preparados a 400 °C foram 81,6 % para CP411, 91,9 % para CP412 e 86,6 % para CP421; e a 500 °C foram 60,3 % para CP511, 69,6 % para CP412 e 81,6 % para CP421.

5.2. Caracterização dos materiais

5.2.1. Área Superficial Específica e Porosidade

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K das amostras dos carvões ativados (comercial e preparados pelos métodos 1 e 2) e do OFS são apresentadas na Figura 22. As amostras dos carvões ativados CA14, CA15, CA24 e CA25 apresentam um padrão gráfico similar, típico de isoterma do tipo I de sólidos microporos (dimensão de poros menor que 2 nm) (SING, 1985). Teixeira e colaboradores (2001) relatam que as curvas com histerese estreita indicam a existência de mesoporos (dimensão de poros entre 2 a 50 nm), portanto a isoterma do CAC apresenta uma região de histerese (onde o volume do gás adsorvido a uma dada pressão relativa não é igual durante a adsorção e dessorção) menor que os carvões ativados sugerindo que a quantidade de mesoporos é

maior, mas a mesma exibe um crescimento diagonal, típica da presença de macroporos (LI *et al.*, 2002).

A determinação das propriedades texturais ocorre a partir de informações extraídas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BANSAL e GOYAL, 2005).

Por outro lado, a amostra de OFS apresenta uma histerese que se aproxima do tipo H4, que pode estar associado a poros de fenda estreitas, mas neste caso o caráter isotérmico Tipo I é indicativo de microporosidade (SING, 1985).

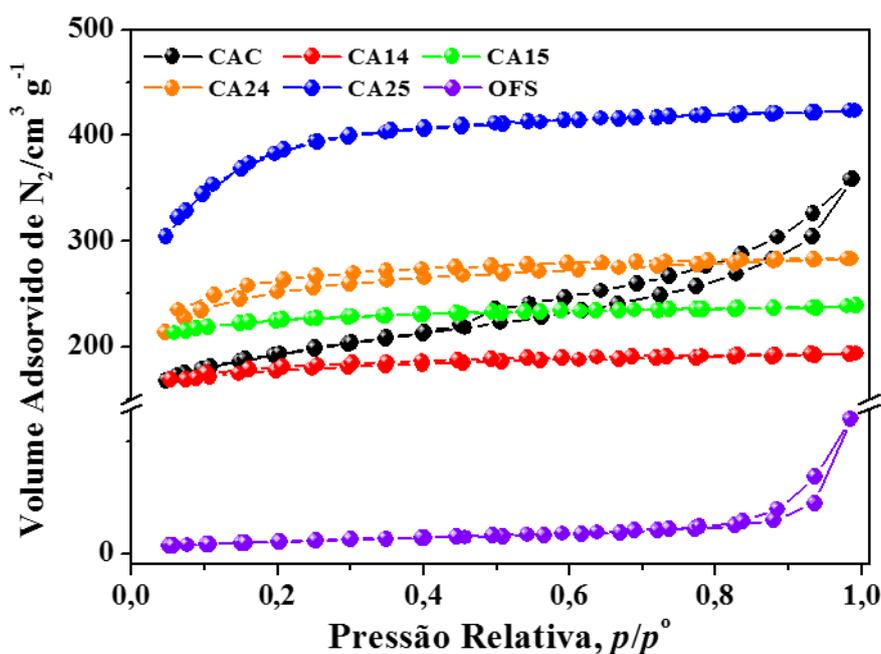


Figura 22 Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K das amostras de carvões ativados e OFS.

A Figura 23 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos calcinados a 400 e 500 °C e ambas apresentam histereses menor, o que também indica a existência de mesoporos e crescimento na diagonal na isoterma indicando a presença de macroporos (dimensão de poros maior que 50 nm) (RUTHVEN, 1984).

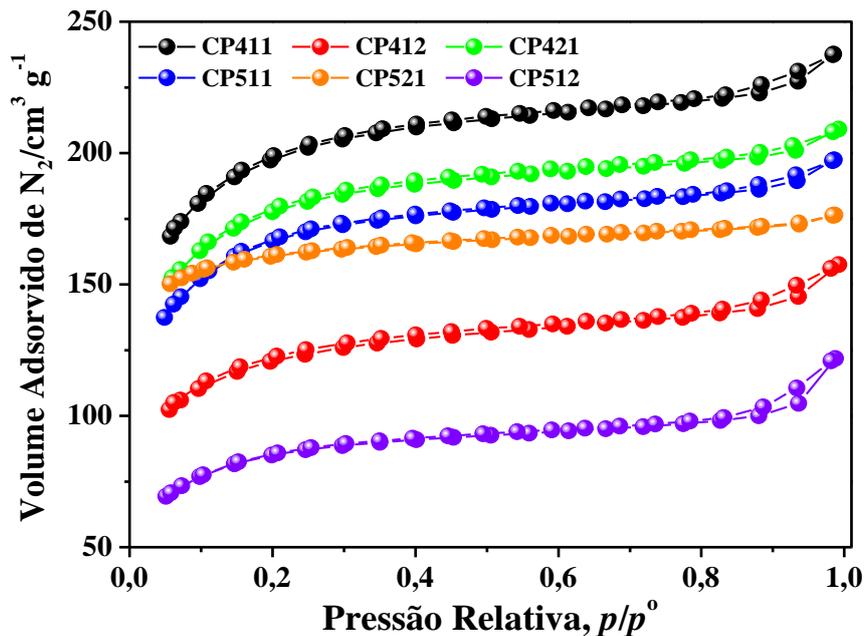


Figura 23 Isoterma de adsorção-desorção de N₂ a 77 K das amostras dos compósitos.

A Figura 24 apresenta os valores de área superficial específica (*ASE*) e volume de poros (*V_p*) para todas as amostras em estudo. Visualmente, os gráficos de barras mostram um comportamento muito semelhante entre a *ASE* e *V_p* para essas amostras, exceto para as amostras CA15 e CA24 que apresentou uma tendência parcialmente inversa. Os valores de *ASE* e *V_p* do CAC foram utilizados para efeito de comparação.

Apenas os valores de *ASE* das amostras CA25, CA15, CA24 e CP411 foram superiores ao CAC, sendo que o CA25 foi praticamente o dobro de CAC com valor de 1236 m² g⁻¹. Analogamente, os valores de *V_p* seguiram a mesma tendência nas mesmas amostras, sendo que a amostra CA24 teve valor igual do CAC de 0,291 cm³ g⁻¹.

Comparativamente, os compósitos apresentaram valores de *ASE* menores do que o valor do seu respectivo precursor (CA25), sendo 630 < *ASE*/m² g⁻¹ < 274. Entre os compósitos, o que apresentou maior valor de *ASE* foi o CP411 (630 m² g⁻¹) com valor superior ao CAC (618 m² g⁻¹).

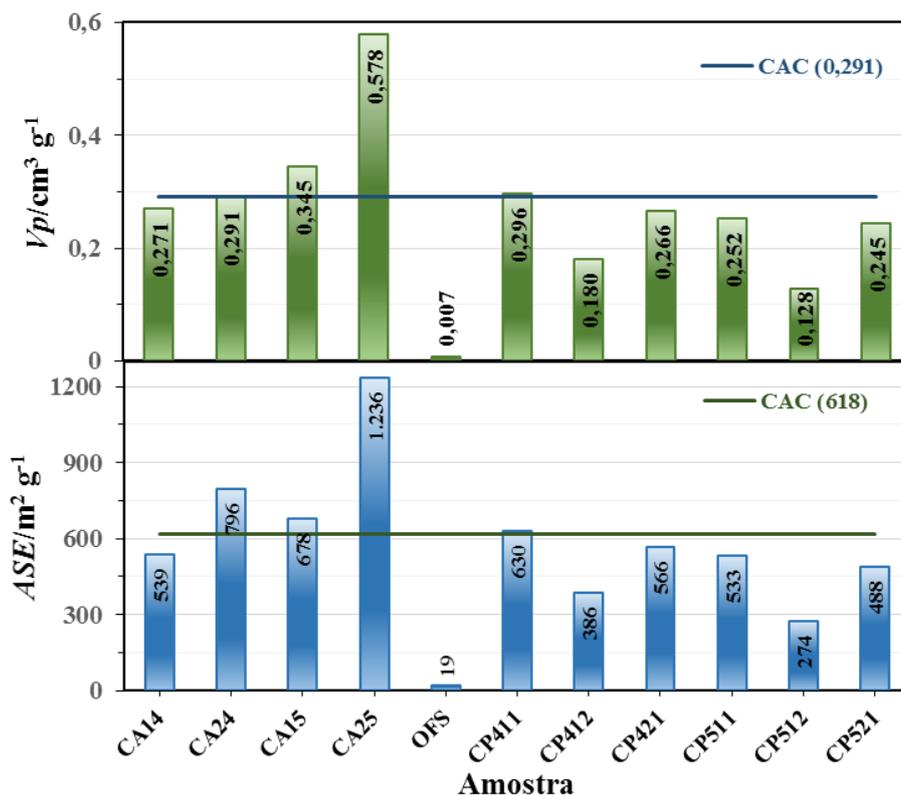


Figura 24. Resultados de ASE e V_p das amostras de carvões ativados, óxidos de ferro e compósitos. As linhas na horizontal referem-se aos valores de ASE e V_p do CAC.

Os outros compósitos apresentaram valores de ASE mais baixos do que o CP411, este comportamento pode estar relacionado ao fato dos cristalitos de óxidos de ferro (amostra OFS) ter encoberto quase que integralmente a superfície das partículas dos carvões ativados, obstruindo os poros, conseqüentemente diminuindo a ASE e V_p durante a preparação desses compósitos (KADIROVA *et al.*, 2013), tendo em vista que a ASE do OFS foi de 19,4 m² g⁻¹.

A classificação com base no tamanho médio de poros é a mais importante porque determina o tipo de molécula que poderá ser mais facilmente adsorvida pelo carvão ativado. O volume total de poros pode ser estimado pelo volume adsorvido na pressão de vapor saturado, pois todos os poros são preenchidos nesta condição.

5.2.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A Figura 25 mostra as microimagens de SEM das amostras de carvões ativados comercial – CAC e preparados – CA14, CA15, CA24 e CA25, e óxidos de ferro sintético (OFS). Na microimagem do CAC são observados poros do tipo conchas (região B) característico de materiais mesoporosos e na região A observa-se camadas empilhadas que podem ser de material grafítico.

A microimagem de OFS mostra aglomerados de partículas. Estas partículas de dimensão muito pequenas são acomodadas em formato aparentemente esféricos, supostamente de nanopartículas de óxidos de ferro. Por outro lado, não é possível observar os poros existentes, o que está em consonância com a análise de BET onde foi observado uma área superficial muito pequena.

A análise das microimagens dos carvões ativados preparados mostra que o aumento na temperatura de pirólise para 500 °C favoreceu o desbloqueio dos poros e a formação de outros (DE SALES *et al.*, 2015). Enquanto a temperatura de 400 °C provavelmente não foi o suficiente para desobstruir os poros ou favorecer a formação de mais ou formação de mesoporos no CA14, apresentando mais microporos além de poros apresentando uma morfologia em forma de conchas. Com ASE de 539 m g⁻¹ razoavelmente grande, sendo indicado provavelmente para adsorção de gás.

O CA15 apresentou uma morfologia aparente de poros abertos, bem como a existência de poros de transporte na superfície devido à presença de canaletas na superfície das partículas (círculo C) também observada por Couto e colaboradores (2012). As microimagens de CA24 e CA25 mostram um maior desenvolvimento de

poros nas partículas observadas em comparação com o CA14. Pelo método BET foi determinado que ambos os carvões ativados têm maiores de ASE e V_p que o CA14.

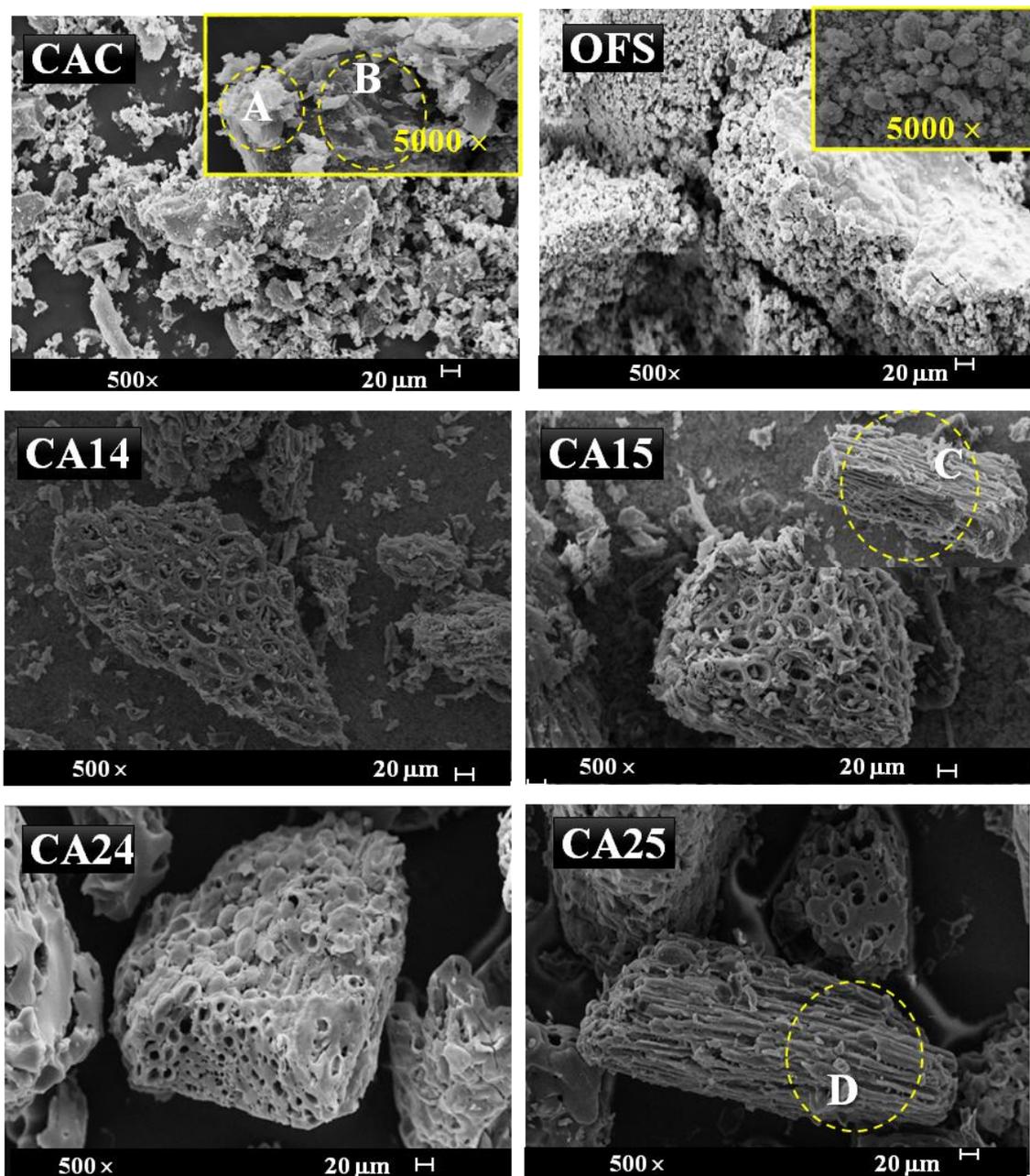


Figura 25 Microimagens de SEM das amostras carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e óxidos de ferro sintético (OFS).

Também foi possível observar a presença de canaletas no CA25 (círculo D). isso pode aumentar significativamente a capacidade de adsorção do carvão ativado devido ao aparecimento de fissuras (canaletas), que podem servir de canais de deslocamento

para fluídos, levando assim com maior facilidade gases ou líquidos aos poros mais internos, promovendo adsorção de maior quantidade de adsorvato segundo Nobre e colaboradores (2015).

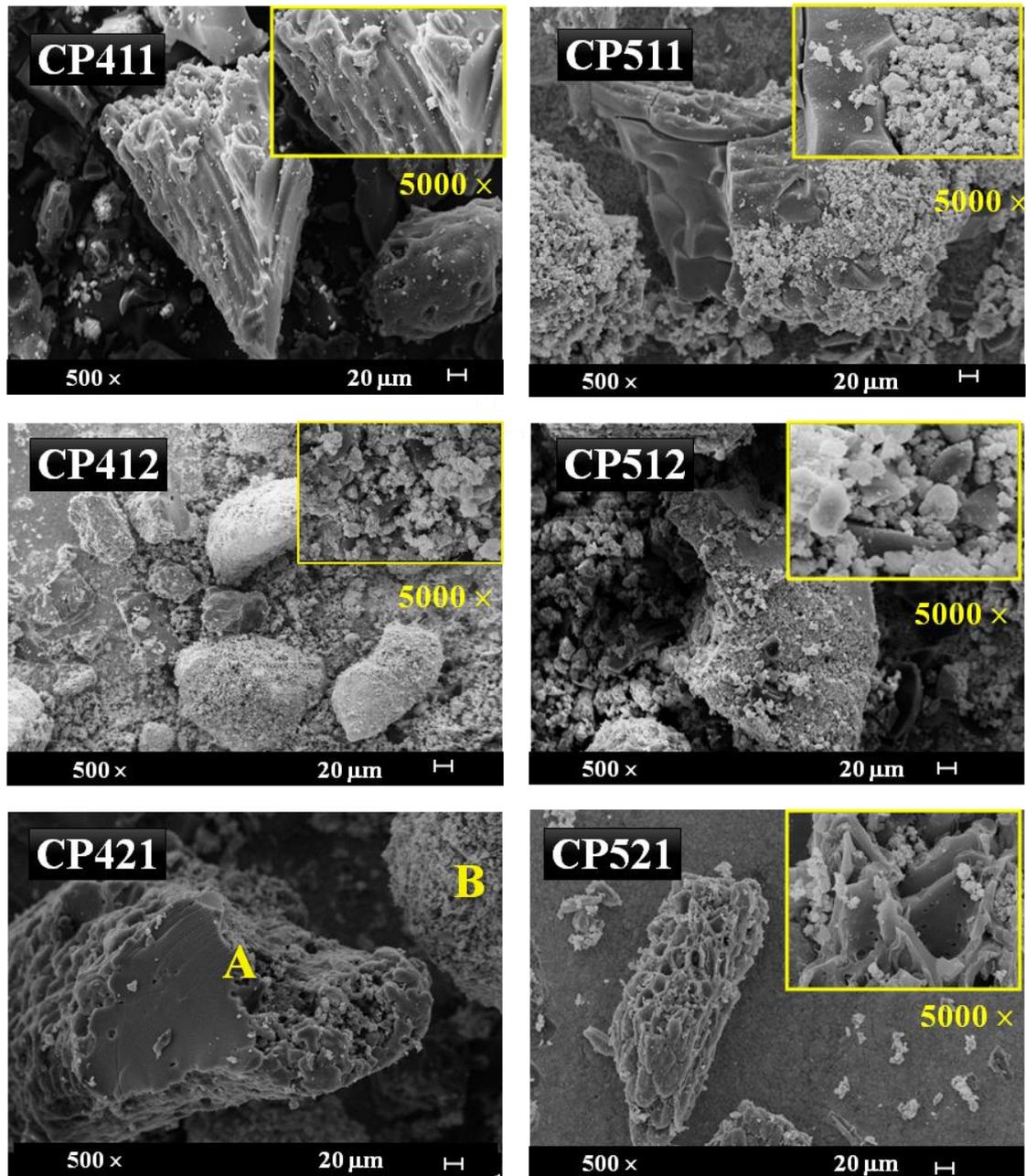


Figura 26. Microimagens de SEM das amostras de compósitos: CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP421.

As microimagens de SEM dos compósitos são apresentadas na Figura 26. Nestas pode-se observar morfologia irregulares dos mesmos em relação ao CA25 (matriz

carbonácea), enquanto que a fase dispersa de aglomerados de partículas de óxidos de ferro (OFS) permaneceu com a morfologia sem aparente alteração, detalhe na amostra CP421 na região A – partículas dispersas de óxidos de ferro e na região B – carvão com poros obstruídos (OLIVEIRA *et al.*, 2002; CASTRO *et al.*, 2009).

Esse aspecto morfológico, associado à composição de CA25:OFS e as temperaturas de preparação contribuíram para a redução da ASE e V_p nos compósitos. Segundo Oliveira e colaboradores (2002), o óxido de ferro tem ASE e V_p pequenos e a sua presença nos compósitos promovem a diminuição de ASE e V_p em comparação com os carvões ativados puros.

Os compósitos preparados com maior proporção de OFS, CA412 e CP512, apresentaram menores ASE , em contrapartida os outros compósitos com proporção equivalente ou superior de carvão ativado tiveram maiores valores de ASE e V_p (Figura 24) que corrobora com a análise da morfologia desses.

5.2.3. *Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)*

As curvas de TGA e DTG das amostras de carvões ativados, compósitos e do IN-30 são apresentadas na Figura 27, esta última visa mostrar o comportamento térmico do material *in natura*. Os perfis gráficos dessas curvas são semelhantes entre as amostras de carvões ativados, exceto a IN-30 (material *in natura*), e os compósitos, respectivamente.

Observa-se que a amostra IN-30 apresenta uma brusca perda de massa a partir de 170 °C, de praticamente $\frac{3}{4}$ do valor de massa inicial (Tabela 6). Enquanto os carvões ativados (exceto o CAC) e os compósitos apresentaram estabilidade térmica similar, com temperatura de decomposição a partir de 262 °C (CP512) até 415 °C (CP411).

Detalhes nas regiões ampliadas das curvas DTG, 350 a 850 °C para os carvões ativados e 300 a 800 °C para os compósitos, na Figura 27.

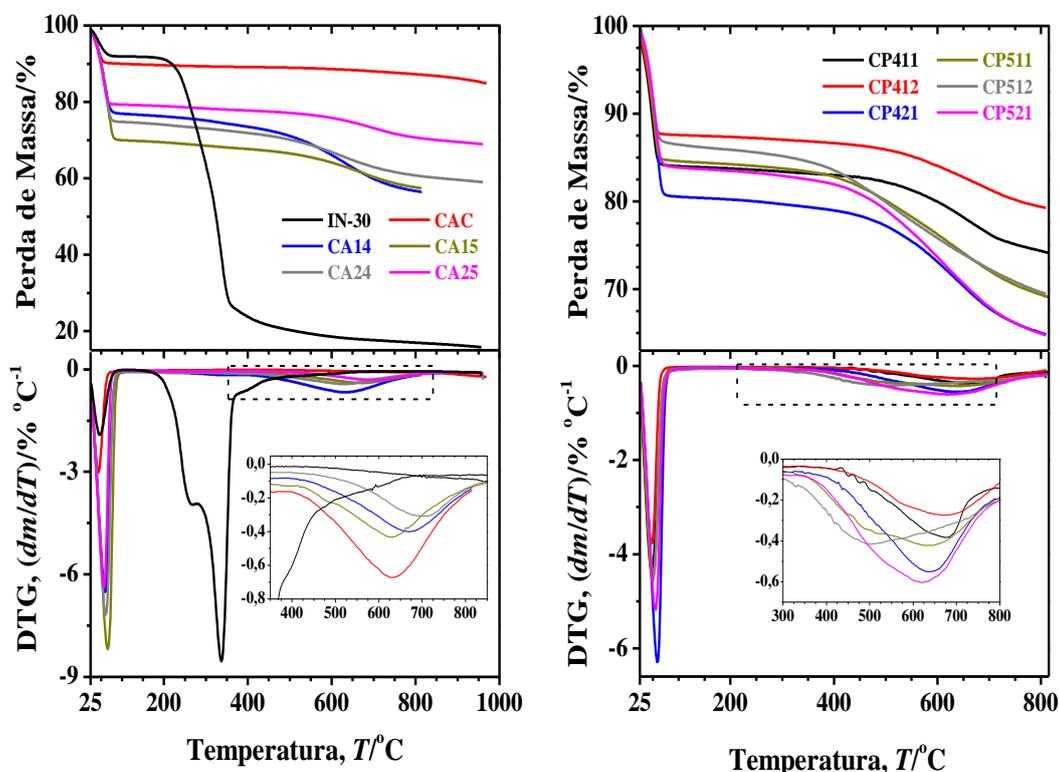


Figura 27. Curva de TGA e DTG das amostras IN-30, carvões ativados e compósitos.

A amostra IN-30 teve no primeiro evento 8,2 % de perda de umidade (H_2O), à temperatura < 85 °C. No segundo evento, 74,0 % de perda de massa, atribuída à degradação térmica de hemicelulose, celulose e lignina, no intervalo de temperaturas de 170 a 690 °C, a qual é relacionada à decomposição da matéria orgânica com geração de material carbonizado (MARTÍN-LARA *et al.*, 2016). Este resultado corrobora com os resultados obtidos no cálculo do rendimento pelo método 2, bem como do carvão obtido e usado no método 1. O terceiro evento ocorreu em temperatura superior a 690 °C referente aos resíduos. Nesse caso, 17,8 % de cinzas ou ainda de C fixo; tal resultado é favorável à produção de carvão ativado (HAYLKIRI-AÇUMA, 2003). As temperaturas

dos eventos observados para as amostras em estudos (umidade, compostos voláteis e resíduos), estão na Tabela 6.

Tabela 6 Perdas de massas (%) de umidade, voláteis e resíduos em função da variação de temperatura das amostras de IN-30, carvões ativados e compósitos.

Amostra	Umidade (H ₂ O)		Voláteis (H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂)		Resíduos (C, cinzas, ZnCl ₂ e Fe _x O _y)	
	< T/°C	%/m m ⁻¹	(T _i – T _f)/°C	%/m m ⁻¹	> T/°C	%/mm ⁻¹
IN-30	85	8,2	172 – 690	74,0	690	17,8 ^a
CAC	90	10,0	376 – 965	5,1	965	84,9 ^b
CA24	95	23,1	346 – 812	33,5	812	43,4 ^c
CA25	98	30,0	348 – 810	27,4	810	42,6 ^c
CA14	95	25,2	390 – 955	32,9	955	41,9 ^c
CA15	89	20,8	336 – 960	48,2	960	31,0 ^c
CP411	86	16,0	415 – 815	68,2	815	15,8
CP412	78	22,4	395 – 810	56,9	810	20,7
CP421	86	20,4	390 – 808	44,4	808	35,2
CP511	90	15,4	315 – 817	53,7	817	30,9
CP512	89	14,4	262 – 810	54,8	810	30,8
CP521	90	6,1	312 – 807	58,6	807	35,3

Legenda: **a** – somente cinzas. **b** – somente C e cinzas. **c** – somente C, cinzas e ZnCl₂.

Por outro lado, as curvas de TGA e DTG dos carvões ativados e compósitos mostram que o primeiro evento está representado por um declive próximo de 90 °C (valor médio) de perda de massa de H₂O higroscópica, ou seja, de H₂O adsorvida na superfície desses materiais. O segundo evento ocorre no intervalo de temperatura entre 353 a 852 °C (valores médios) de perda de substâncias voláteis, como CO, CO₂, H₂ e CH₄, devido à decomposição térmica do carvão ativado de acordo com Jayaraman e Gokalp (2015). O último evento acima de 852 °C (valor médio) trata-se de materiais residuais, isto é, carbono fixo (C), cinzas (inorgânicos), ZnCl₂ (agente ativante) e óxidos de ferro, Fe_xO_y no caso dos compósitos.

5.2.4. Análise Elementar (CHNS)

A Tabela 7 apresenta o resultado da análise elementar CHNS para as amostras IN-30, carvões ativados (incluindo o comercial, CAC) e compósitos, bem os valores calculados das razões C/H e C/N.

Tabela 7. Teores de C, H, N e S em porcentagens (% m m⁻¹) e as razões C/H e C/N.

Amostra	C	H	N	S	C/H	C/N
	% m m ⁻¹					
IN-30	46,82	5,59	0,39	0,45	8,73	120,05
CAC	75,82	2,44	0,21	0,18	31,07	361,04
CA14	61,66	3,58	1,40	0,23	17,22	44,04
CA15	61,83	3,97	1,46	0,28	15,57	42,34
CA24	55,84	2,44	1,02	0,24	22,88	54,74
CA25	59,76	3,10	1,38	0,26	19,27	43,30
CP411	29,42	1,26	0,68	0,12	23,34	43,26
CP412	21,42	0,68	0,58	0,05	31,50	36,93
CP421	42,38	1,23	0,88	0,06	34,45	48,15
CP511	27,28	1,01	0,75	0,09	27,01	32,47
CP512	17,47	0,72	0,42	0,03	24,26	41,59
CP521	40,05	1,64	1,05	0,17	24,42	47,67

O teor de carbono (C) nas amostras de carvões ativados foram maiores quando comparados com a amostra IN-30, esse comportamento é devido ao processo de pirólise no qual ocorre liberação de compostos voláteis como H₂O, CH₄, CO e CO₂ (CHEN *et al.*, 2013) e outros conforme observado na curva TGA/DTG, levando a formação de material carbonáceo (C fixo) (CORREA *et al.*, 2017).

Observa-se que o aumento da temperatura de preparação dos carvões ativados favoreceu um aumento na % m m⁻¹ de C, enquanto para os compósitos resulta em uma diminuição com o aumento da temperatura, que provavelmente tenha relação com

apresença dos óxidos de ferro na superfície do carvão ativado. que pode está reagindo com o óxido ou sendo liberado com esta segunda carboniçaõ desses materiais.

O CAC é mais rico em C (75,8 %) do que os carvões ativados preparados pelos dois métodos, o que pode se inferir que seja devido ao processo de preparação do mesmo e/ou do próprio precursor usado. Os carvões ativados (CA14 e CA15) preparados pelo método 1 são mais ricos em C do que os preparados pelo método 2 (CA24 e CA25). Por outro lado, o aumento da temperatura levou a amostra CA25 (59,9 %) ter maior teor de C do que a CA24 (55,8 %), esse efeito não foi significativo entre as amostras CA15 e CA14, com teores semelhantes (61,7 e 61,8 %, respectivamente).

O teor de hidrogênio é visivelmente menor em todos os materiais preparados neste trabalho, uma vez que se pode afirmar que durante o processo de pirólise ocorre a liberação de H₂O e compostos tais como CH₄, segundo Almeida (2006).

Podemos observar na Tabela 7 que a amostra IN-30 possui maior percentual de enxofre (S), mas esse teor decresce nas outras amostras devido ao processo de pirólise em que ocorre à liberação de substâncias voláteis durante este processo, a qual pode resultar na eliminação de elementos não carbonatos (CHEN *et al.*, 2013).

O aumento nos valores da razão C/H quando se compara o IN-30 com os carvões ativados é um bom indicativo, indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de pirólise e ativação com liberação de compostos voláteis constituídos de oxigênio e hidrogênio (RAMOS *et al.*, 2009). Nos compósitos, também se observa este aumento de aromaticidade após a calcinação.

5.2.5. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de carvões ativados, OFS e compósitos são apresentados na Figura 28. As fases cristalinas e amorfas foram identificadas com auxílio da base de dados cristalográficos da American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD), no sítio <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, sendo os códigos: 0018291 – C grafite (Cg); 0000143 – Hematita (Hm); 0007898 – Maghemita (Mh) e 0007394 – Magnetita (Mt).

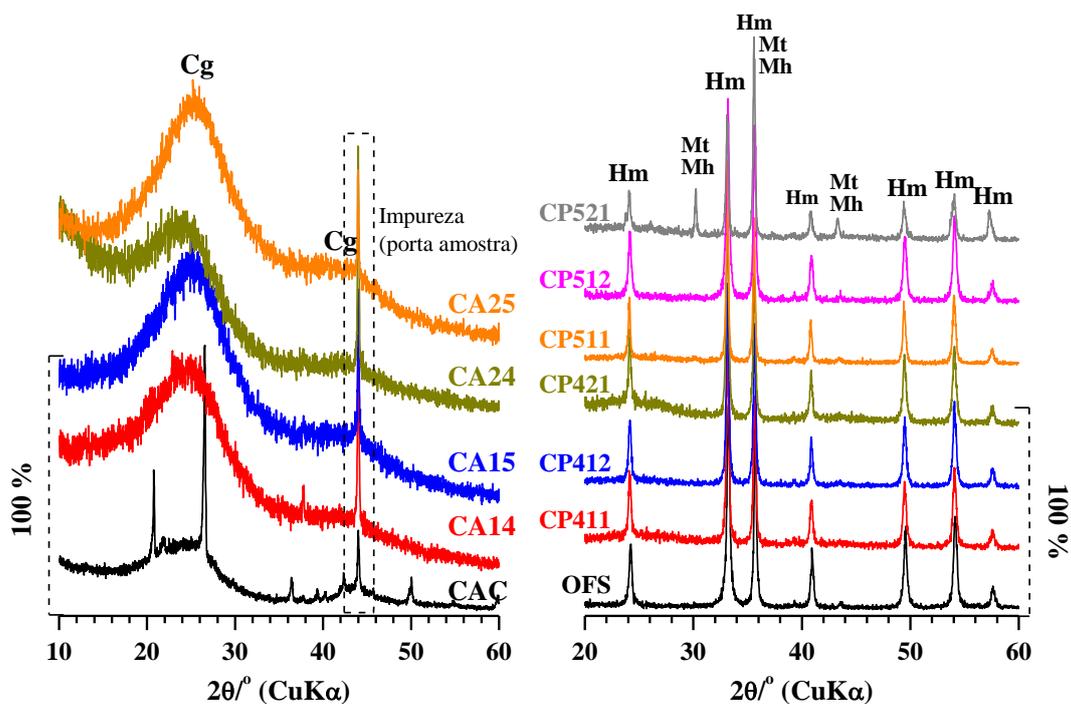


Figura 28. Difratogramas de raios X das amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25), OFS e compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521). Fases identificadas: Cg – grafite; Hm - Hematita, Mh – Maghemita e Mt – Magnetita.

Todas as amostras de carvão ativado, inclusive o CAC, apresentaram difratogramas com perfis gráficos semelhantes entre si com formação de halos alargados próximos a 25,0 e 44,5 ° (2 θ) correspondentes aos planos *hkl* (002) e (101),

respectivamente, característicos de estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo C (grafite), típico de estrutura de materiais amorfos que nesse caso são compatíveis com carvão (SCHETTINO JR *et al.*, 2007; HADOUN *et al.*, 2013 e RUZ *et al.*, 2016). Mas, no halo alargado em $44,5^\circ$ (2θ) sobressai uma reflexão estreita e intensa que corresponde ao material do suporte (alumínio), que provavelmente não foi preenchido totalmente, e assim sendo detectado e confirmado pelos dados de DRX do suporte usado.

O difratograma do CAC (Figura 28) demonstrou formação de fases cristalinas, embora se observe o perfil característico de materiais amorfos de forma menos pronunciada e sobreposto com outras fases, que segundo Silva (2015) é devido a forma de tratamento e ativação industrial deste carvão, característica do seu precursor (mineral ou vegetal), e/ou devido ao próprio processo, adição de aglomerantes e aditivos que podem ter ocasionado as fases cristalinas dispersas na superfície da matriz amorfa.

Nos difratogramas das amostras OFS e compósitos são observadas as reflexões $24,13$, $33,20$, $35,72$, $40,97$, $45,54$, $54,08$ e $57,61^\circ$ (2θ) de intensidades variadas e de boa resolução características do mineral hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (BLAKE *et al.*, 1966).

Mas, no difratograma da amostra CP521 (Figura 28) também foram observadas as reflexões em $30,16$, $35,61$, $43,37$ e $57,29^\circ$ (2θ), as quais confirmam a presença da magnetita e/ou maghemita formada(s) (WECHSLER *et al.*, 1984) pela redução da hematita na presença do carvão a 500°C .

Com a finalidade de determinar os parâmetros de rede e as fases cristalinas e não cristalina de todas as amostras, os dados de DRX foram ajustados pelo método Rietveld. Este método de refinamento estrutural foi desenvolvido por Hugo Rietveld (1967-1969),

que consiste no ajuste ponto a ponto de todas as intensidades obtidas experimentalmente ($y_{obs,i}$) com as intensidades calculadas ($y_{calc,i}$) baseada em um determinado modelo cristalino (padrão), efeitos óticos de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra (DE FREITAS *et al.*, 2011, PAIVA-SANTOS, 2009).

Os parâmetros incluídos no modelo são refinados utilizando o método dos mínimos quadrados visando à minimização do resíduo, S_y (função residual), dada pela Equação 15:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad (15)$$

na qual $y_{obs,i}$ e $y_{calc,i}$ são as intensidades observada (ou experimental) e calculada, respectivamente, e w_i é o fator de peso da distribuição no i -ésimo passo.

Ao final do refinamento, serão fornecidos os parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura à meia altura da reflexão (sigla inglesa, FWHM). A intensidade calculada para passo i no padrão de difração tem a seguinte expressão (Equação 16):

$$y_{calc,i} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{bkg,i} \quad (16)$$

na qual s é o fator de escala, k representa os índices de Miller hkl para cada reflexão Bragg, L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão Bragg, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função perfil da reflexão, P_k é a função orientação preferencial e $y_{bkg,i}$ é a intensidade do “background” para o i -ésimo passo. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo monitoramento dos R 's, chamados de fatores de confiança que são no total cinco fatores. Mas, os fatores estatisticamente mais significativos são o R_{wp} (fator de peso padrão) e R_{exp} (fator esperado) dados pelas Equações 17 e 18:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}} \quad (17)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}} \quad (18)$$

na qual N é o número de passos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados (YOUNG, 1993). E a partir desses fatores de confiança pode se determinar o qui-quadrado (χ^2) e o indicador de melhor ajuste (S) da sigla inglesa goodness of fit dados pelas Equações 19 e 20:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \quad (19)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (20)$$

Para os refinamentos foram utilizados para cada padrão cristalográfico calculado as coordenadas atômicas para os átomos da estrutura, os parâmetros de rede e o grupo espacial da estrutura cúbica mostrado na Tabela 7, e a escolha do perfil das reflexões da difração foi a função *pseudo-Voigt*. Na ordem foram refinados fator de escala, parâmetros de rede, origem zero para escala de varredura 2θ , linha de base (background) com uma função polinomial com 4 coeficientes, largura à meia altura da reflexão com a fórmula de Caglioti, $FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (YOUNG, 1993), posições atômicas e parâmetro térmico global. Foi adotado como critério de bom ajuste os menores valores obtidos para χ^2 e S , respectivamente.

A Figura 29 apresenta os resultados gráficos dos refinamentos Rietveld das amostras de carvão ativado (exemplar CA25), OFS, compósitos preparados a 400 °C (CP421) e 500 °C (CP521), respectivamente. Os indicadores de qualidade dos ajustes, os parâmetros de rede e as quantidades de fases de carvão, hematita e

maghemita/magnetita extraídos dos refinamentos dos dados de difração de raios X das amostras são apresentados na Tabela 8. Os indicadores χ^2 e S das amostras foram considerados de bons ajustes.

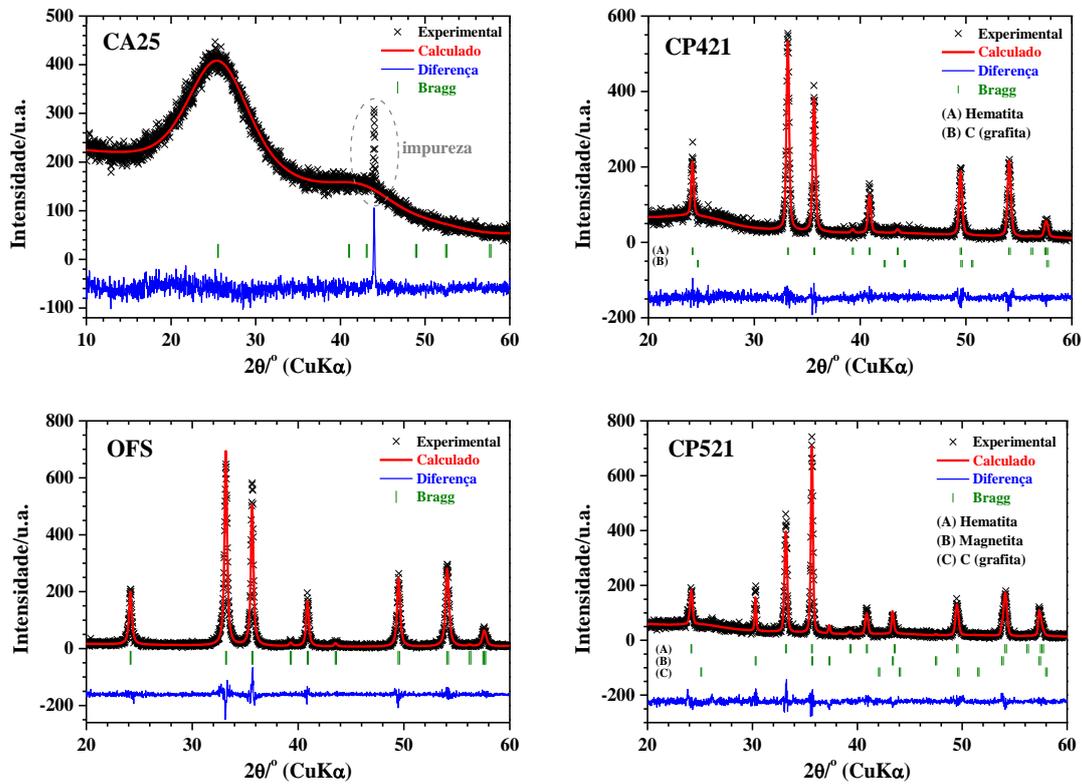


Figura 29 Dados experimentais de difração de raios X e refinamento Rietveld das amostras CA25, OFS, CP421 e CP521, respectivamente.

Observa-se que os parâmetros de rede para a fase de carvão (C – grafite) apresentam pequenas variações, mas os valores são concordantes tanto para a e c da ficha AMCSD 0018291. Nos compósitos os teores de carvão ativado tiveram contribuição de fase não cristalina entre 20,4 (CP512) a 25,5 % (CP421). Por outro lado, a contribuição de fase de hematita foi de 56,8 (CP521) a 77,2 % (CP412), mas na amostra CP521 também teve uma terceira fase magnética com contribuição de 22,3 %. Os parâmetros de rede das fases de hematita nos compósitos são também concordantes com os da referência (ficha AMCSD 0000143) e o parâmetro de rede $a = 0,8345$ nm obtido para a fase magnética sugere ser de mistura de minerais Maghemita e Magnetita,

pois este valor é intermediário aos valores de parâmetro de rede desses minerais. A presença desses no novo material compósito (CP521) é de interesse tecnológico na atualidade, pois o processo de adsorção/degradação com auxílio de um campo magnético simples pode ser removido do meio com certa facilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2002; CASTRO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2015).

Tabela 8. Dados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de carvões ativados, OFS e compósitos.

	Ref.	CAC	CA14	CA15	CA24	CA25	OFS	CP411	CP412	CP421	CP511	CP512	CP521
<i>S</i>	-	3,4	0,6	1,4	1,7	0,9	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2
χ^2	-	11,5	0,3	2	2,7	0,8	1,3	1,5	1,3	1,2	1,3	1,3	1,4
C (grafite) – Ficha AMCSD 0018291, Hexagonal, P_63mc													
<i>a/nm</i>	0,2456	0,2503	0,2518	0,2517	0,2538	0,2542	-	0,2542	0,2542	0,2468	0,2517	0,2436	0,2480
<i>c/nm</i>	0,6696	0,7364	0,7196	0,7115	0,7358	0,6975	-	0,6975	0,6975	0,7221	0,7535	0,6932	0,7096
<i>V/nm³</i>	0,035	0,04	0,0395	0,039	0,041	0,039	-	0,039	0,039	0,0381	0,0387	0,0356	0,0378
%	-	100	100	100	100	100	-	23,4	22,9	25,5	24,9	20,4	20,9
Hematita, α-Fe₂O₃ – Ficha AMCSD 0000143, Trigonal, $R-3c$													
<i>a/nm</i>	0,5038	-	-	-	-	-	0,5034	0,5036	0,5034	0,5036	0,5034	0,5034	0,5035
<i>c/nm</i>	1,3772	-	-	-	-	-	1,3754	1,3757	1,3751	1,3758	1,3749	1,3751	1,3748
<i>V/nm³</i>	0,3027	-	-	-	-	-	0,302	0,3022	0,3017	0,3022	0,3018	0,3018	0,3018
%	-	-	-	-	-	-	100	76,5	77,2	74,5	75,1	79,6	56,8
Maghemita, γ-Fe₂O₃ - Ficha AMCSD 0007898 (1)													
Magnetita, Fe₃O₄ – Ficha AMCSD 0007394, Cúbica, $Fd3m$ (2)													
<i>a/nm</i>	0,8330(1) 0,8378(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8345
<i>V/nm³</i>	0,5780(1) 0,5880(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5815
%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22,3

5.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O conhecimento do pH_{PCZ} do adsorvente permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua possível interação com espécies em solução, isto é, compreender as propriedades interfaciais (UNER *et al.*, 2015). Quando o sólido adsorvente é carregado negativamente em soluções de pH superior ao PCZ, este poderá interagir com espécies positivas, enquanto carregado positivamente em soluções de pH inferior ao PCZ poderá interagir com espécies negativas. Este fenômeno é devido à desprotonação (BARBOSA *et al.*, 2014). Portanto os materiais preparados neste trabalho poderão ser ainda mais eficazes na remoção de corantes catiônicos quando o pH do adsovente estiver acima do pH_{PCZ} (Figura 30).

Nesse sentido, os ensaios realizados permitiram estimar o PCZ para todas as amostras em estudo. A Figura 30 é uma representação dos dados de pH_{final} versus $pH_{inicial}$, nesse caso da amostra CA25 em que teve $pH_{PCZ} \approx 6,7$ valor da média da duplicada amostras em estudo.

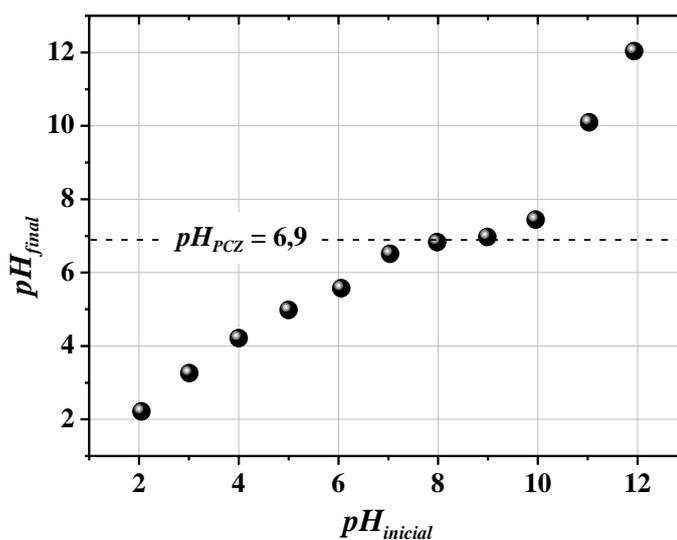


Figura 30. Representação gráfica dos dados de pH_{final} versus $pH_{inicial}$ e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da amostra CA25.

No geral, o valor médio de pH_{PCZ} para as amostras foi 7, em que se observa três grupos de amostras quanto ao:

- (i) caráter fracamente ácido de pH_{PCZ} entre 6,9 a 6,5 na ordem decrescente para as amostras OFS, CP411, CA25, CA24 e CP421, respectivamente;
- (ii) caráter fracamente básico de pH_{PCZ} entre 7,3 a 7,7 na ordem crescente para as amostras CP412, CP521, CP511 e CAC, respectivamente;
- (iii) caráter neutro de $pH_{PCZ} = 7$ para as amostras CA14, CA15 e CP512.

Os valores pH_{PCZ} observados podem estar relacionados ao processo de lavagem dos materiais até pH neutro. Esses resultados são consistentes com obtidos por Dias (2013).

5.4. Efeito do Tempo de Contato

O tempo de contato foi realizado para determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida, ou seja, do adsorbato e o adsorbato e a eficiência de remoção e/ou de descoloração (adsorção/degradação), bem como a cinética de adsorção.

A eficiência de adsorção/degradação (R_p) foi estimada com auxílio da Equação 21:

$$R_p = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (21)$$

onde C_0 é concentração inicial e C_t é a concentração no tempo t da solução de azul de metileno.

A Figura 31 apresenta as taxas de remoção/descoloração do azul de metileno em função do tempo de contato para as amostras de carvões ativados e compósitos conduzidas a 25 °C e $pH_{PCZ} = 7$. No caso dos carvões ativados 50 mg deste adsorbente

em 100 mL de solução de AM 100 mg L^{-1} e para os compósitos 5 mg de carvão ativado em 100 mL de solução de AM 10 mg L^{-1} .

Para todas amostras observa-se uma adsorção/descoloração rápida durante os primeiros 30 min, seguida de uma taxa de adsorção mais lenta até 60 min quando praticamente se atinge o equilíbrio.

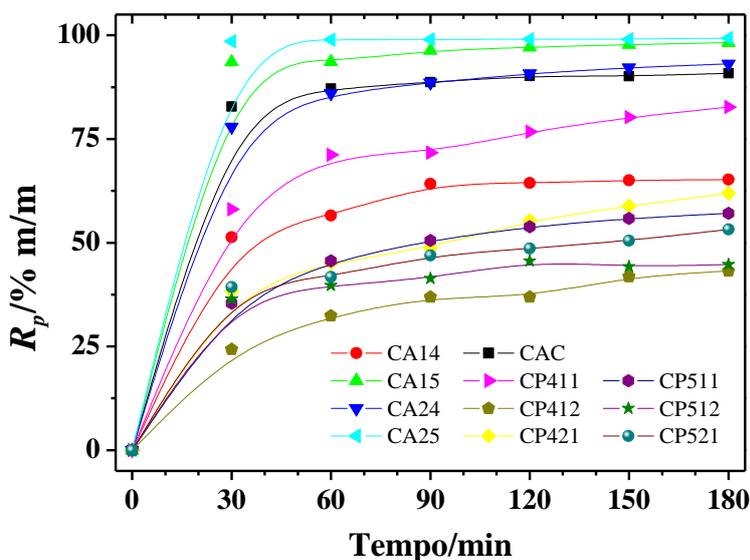


Figura 31. Eficiência de adsorção/degradação do AM em contato com as amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521).

A elevada eficiência da adsorção do corante AM pelos carvões ativados nos primeiros instantes do ensaio é relatada por alguns pesquisadores (HAMEED *et al.*, 2007). Assim, pode-se inferir a existência de uma quantidade significativa de sítios ativos distribuídos na superfície desses carvões ativados que interagem com o adsorbato, bem como, a presença de mesoporos, que favorecem a adsorção de moléculas para o interior das partículas. No decorrer do tempo o processo de adsorção fica mais lenta, isto em virtude da possível saturação dos sítios ativos (HAMEED e RAHMAN, 2008).

Entre os carvões ativados, observa-se que as amostras CA25 (método 2) e CA15 (método 1) tiveram as maiores taxas de remoção/descoloração com 99,3 e 98,2 %m m⁻¹, respectivamente. Por outro lado, a amostra CA14 teve a menor taxa sendo 65,3 %m m⁻¹ e a amostra CA24 e CAC com 90,8 %m m⁻¹, valor inferior às amostras CA25 e CA15, sugerindo assim que o método de preparação não foi significativo na ativação do carvão e como consequência não demonstrou uma boa eficiência de remoção de AM quando comparado com os demais, mas a temperatura de pirólise e ativação de 500 °C foi determinante para a excelente eficiência de remoção/descoloração de AM.

Quanto aos compósitos preparados a 400 °C, a amostra CP411 teve a maior taxa de remoção/descoloração 82,7 %m m⁻¹ e a amostra CP412 a menor com valor de 43 %m m⁻¹. No entanto, os preparados a 500 °C apresentaram comportamento diferente de taxa de remoção/descoloração para todas as amostras, sendo o CP511 com 57,1 e CP512 com 44,7 %m m⁻¹. Certamente, as taxas de remoção/descoloração foram influenciadas pela presença dos óxidos de ferro que contribuiu para a menor área superficial em todos os compósitos quando comparado ao CA25, porém, com um aumento significativo a área do OFS, fator favorável à dispersão deste OFS. Outro fator que contribuiu com esta diminuição da taxa foram as duas diferentes temperaturas de preparação dos compósitos que influenciou inversamente proporcional a temperatura de ativação.

Para os estudos cinéticos de remoção/degradação do AM em função do tempo, os dados experimentais foram modelados utilizando as equações linearizadas de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) propostas por Lagergren (1898).

Assim sendo, a expressão para a PPO tem a seguinte forma inicial (Equação 22):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (22)$$

onde k_1 é a constante de velocidade do modelo, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente no tempo t e q_e é a quantidade de soluto em equilíbrio.

Após a integração usando as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, e rearranjado a expressão obtém-se a forma linear (Equação 23).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (23)$$

Analogamente, pode-se determinar a expressão para a PSO (Equação 24):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

e após a integração nas mesmas condições de contorno e rearranjando a expressão tem-se a forma linear (Equação 25).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (25)$$

Dessa forma a Figura 32 mostra os dados cinéticos experimentais e os resultados dos ajustes de PPO e PSO das amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e os compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521).

Graficamente, observa-se que os ajustes lineares de PSO foram melhores que os ajustes de PPO (Figura 32), uma vez que os valores de R^2 para todas as amostras preparadas foram superiores a 0,97 (Tabela 9), ou seja, variando entre 0,9713 (amostra CP421) a 0,9999 (CA25). Enquanto os valores de R^2 para as amostras ajustadas por PPO teve variação de 0,6059 (amostra CA25) a 0,9725 (CP511), em que o menor valor mostra um significativo afastamento de linearidade. Assim, a cinética de adsorção/degradação dessas amostras foi mais bem representada pelo modelo de PSO.

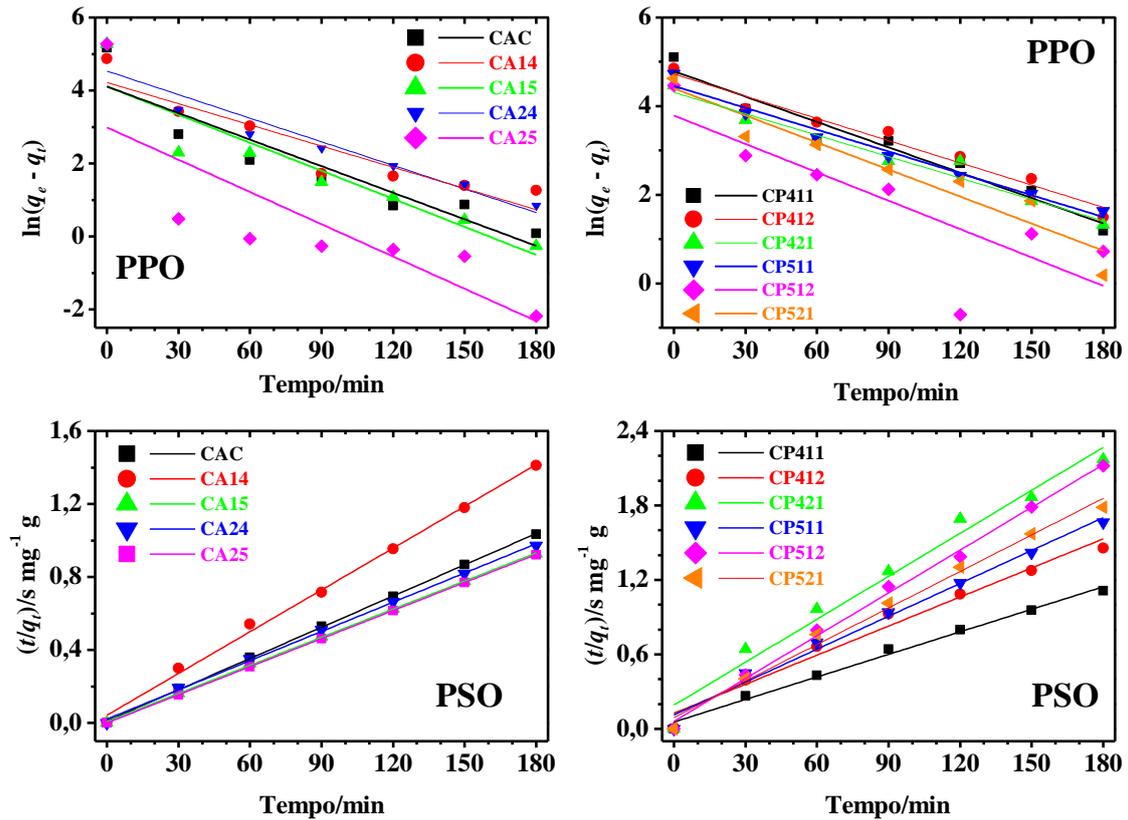


Figura 32. Dados cinéticos experimentais e os resultados dos ajustes de PPO (Equação 23) e PSO (Equação 25) das amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e os compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521) para adsorção/degradação de azul de metileno sobre carvão ativado.

Os parâmetros cinéticos extraídos dos ajustes PPO e PSO, no caso da quantidade de soluto em equilíbrio (q_e) observa-se que os valores obtidos pelo PPO são discrepantes em comparação com de PSO. Essa divergência está relacionada com o afastamento da linearidade dos ajustes, por exemplo, a amostra CP421 teve valores de q_e para PPO $\approx 113 \text{ mg g}^{-1}$ ($R^2 = 0,96$) e para PSO $\approx 128 \text{ mg g}^{-1}$ ($R^2 = 0,97$), portanto uma diferença de 12 %, enquanto a amostra CA25 teve valores de q_e para PPO $\approx 20 \text{ mg g}^{-1}$ ($R^2 \approx 0,61$) e para PSO $\approx 195 \text{ mg g}^{-1}$ ($R^2 \approx 1$), portanto uma diferença de 90 %, respectivamente.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção/degradação remoção de azul de metileno pelas amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e os compósitos (CP411,

Amostra	PPO			PSO		
	q_e (mg g ⁻¹)	$k_1 \times 10^{-2}$ (mg g ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ (s mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
CAC	60,9	2,42	0,8409	2,948	175,4	0,9997
CA14	68,2	1,93	0,8448	1,365	131,1	0,9962
CA15	60,7	2,56	0,8304	3,370	194,9	0,9997
CA24	93,2	2,15	0,9114	1,319	187,6	0,9985
CA25	19,8	2,94	0,6059	2,881	195,3	0,9999
CP411	119,9	1,90	0,9437	6,628	165,3	0,9909
CP412	74,6	1,61	0,9596	6,950	86,7	0,9715
CP421	112,9	1,67	0,9603	4,844	128,2	0,9713
CP511	85,9	1,64	0,9725	6,949	113,3	0,9858
CP512	44,05	2,13	0,6250	2,169	87,0	0,9957
CP521	81,30	2,03	0,8987	1,025	102,0	0,9889

CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521).

5.5. Isotermas de Adsorção/Degradação

Como os compósitos, objetos de estudos neste trabalho, são constituídos basicamente de carvão ativado e óxidos de ferro (caracterizados pelas análises de DRX e SEM), pressupõe que esses materiais promovam efeitos sinérgicos de adsorção/degradação, respectivamente, para remoção de azul de metileno. No entanto, o efeito de degradação isolado para esses compósitos não foi investigado.

Os dados experimentais de adsorção e/ou degradação foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, na forma não linear com o auxílio do software OriginPro®, versão 8 SRO.

Os resultados para as amostras de carvões ativados e OFS são apresentados na Figura 33 e de compósitos na Figura 34 que mostram os ajustes dos modelos de isotermas para os dados experimentais de adsorção e/ou degradação de azul de

metileno. No caso dos carvões ativados, observa-se que as amostras de CAC, CA24, CA15 e CA25 tiveram um grande aumento na quantidade adsorvida em baixas concentrações (indicando a grande afinidade entre o carvão ativado e o corante, e o grande números de sítios acessíveis), diminuindo em torno de uma concentração de equilíbrio seguida por uma tendência de formação de platô quando a concentração é maior.

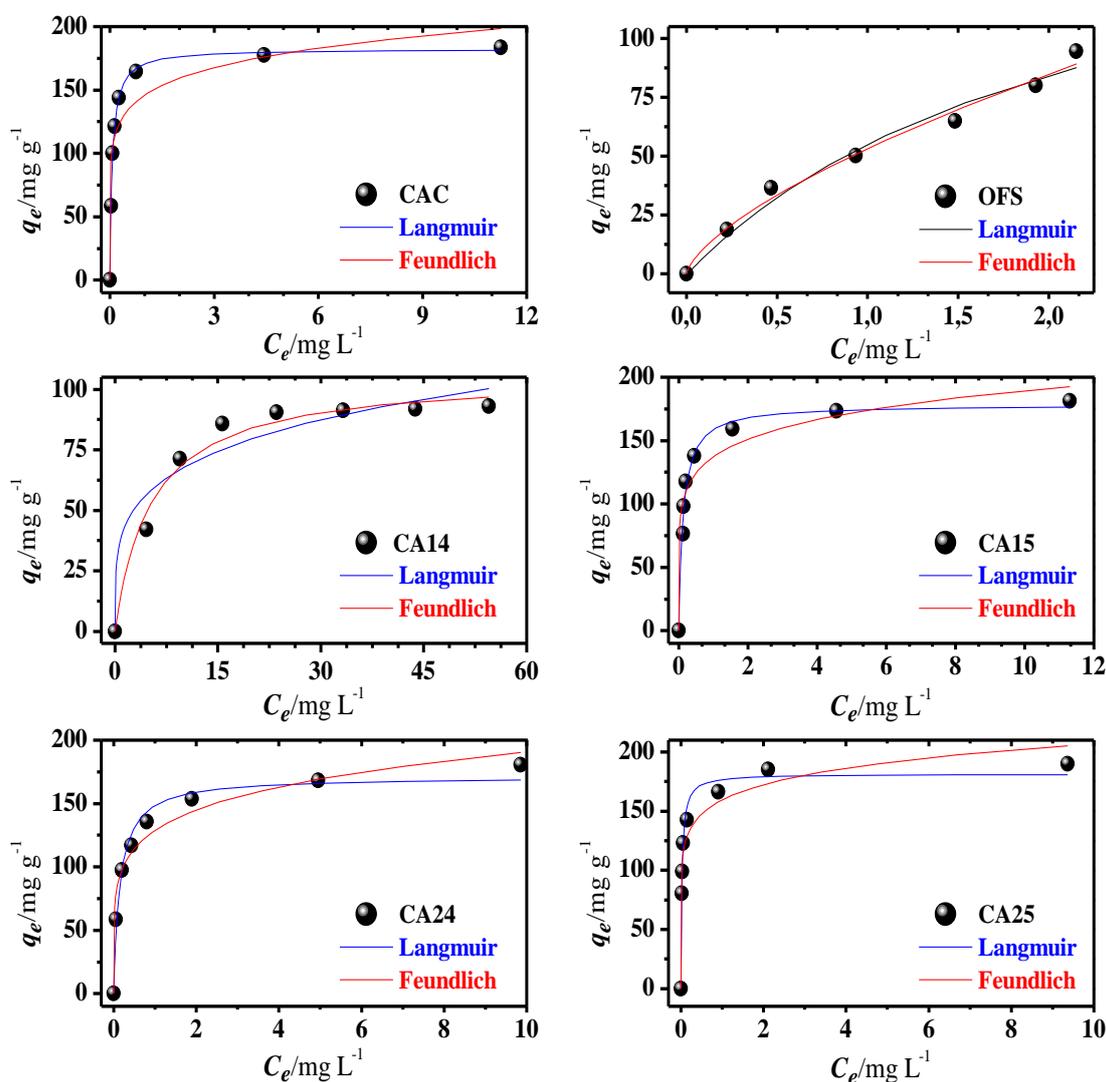


Figura 33. Isotermas de adsorção ou degradação do AM para as amostras de carvões ativados (CAC, CA14, CA15, CA24 e CA25) e OFS ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Por outro lado, as amostras CA14 e OFS apresentaram comportamentos bem diferentes desses, isto pode ser atribuído a temperatura de preparação no caso do CA14, e no caso OFS pode estar relacionado com a natureza do material que é basicamente composto por óxido de ferro.

Comparando as isotermas para os carvões ativados (exceto CAC) fica evidente que o tipo do processo de ativação produz fortes mudanças na quantidade de azul de metileno adsorvida, que nesse caso o destaque é para o método 2 de preparação que levou ao desenvolvimento de porosidade através da abertura de novos poros, juntamente com o aprofundamento e/ou ampliação dos existentes (ver Tabela 10) (BELHACHEMI e ADDOUN, 2011).

Para todos os compósitos observa-se que o comportamento de adsorção/degradação de azul de metileno foi muito similar, com um aumento na quantidade adsorvida em baixas concentrações ($\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$) seguida de formação de platô atingindo a concentração de equilíbrio próximo de 5 mg L^{-1} .

Os resultados dos parâmetros e a qualidade dos ajustes obtidos através dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 10. Os coeficientes de determinação (R^2) para a isoterma de Langmuir são significativamente mais elevados que os de isoterma de Freundlich, exceto para as amostras OFS ($R^2 = 0,975$), CP411 ($R^2 = 0,946$) e CP511 ($R^2 = 0,973$), respectivamente.

Dessa forma, o modelo caracterizado por melhor representar os dados experimentais foi de Langmuir. Tal resultado indica que a adsorção ocorre em monocamada, o que caracteriza a quimiossorção (adsorção química), ou seja, a energia de adsorção para cada molécula de corante é igual e independente da cobertura

superficial, de modo que a adsorção ocorreu apenas em sítios localizados sem interação entre as moléculas adsorvidas.

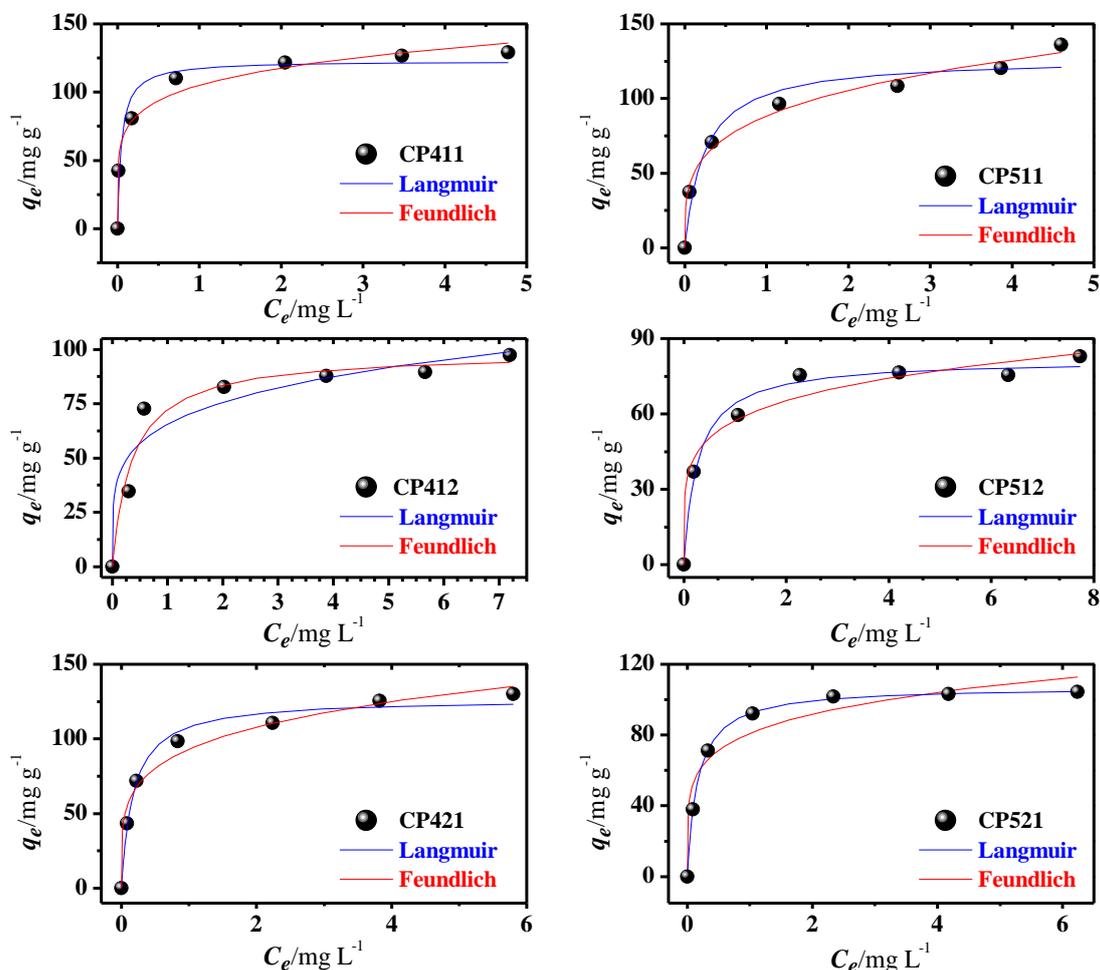


Figura 34. Isotermas de adsorção/degradação do AM pelas amostras de compósitos (CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521) ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

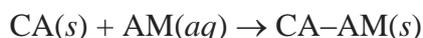
O melhor ajuste para o modelo de Langmuir reflete uma superfície mais homogênea. Mas, os valores do parâmetro n de todas amostras, exceto do OFS, sugerem uma significativa contribuição de interações à longa distância, pois variou de 3,9 (amostra CP511) a 8,9 (CA25), que nesse caso indica uma adsorção favorável (Tabela10).

Tabela 10. Parâmetros de adsorção do AM para as amostras CAC, CA14, CA15, CA24, CA25, OFS, CP411, CP412, CP421, CP511, CP512 e CP521.

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	q_e (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	n	K_L (unid)	R^2
CAC	182,4	14,491	0,9871	7,9	145,9	0,7261
CA14	106,2	0,189	0,9186	4,3	39,8	0,7273
CA15	178,4	8,072	0,9647	7,2	137,2	0,8328
CA24	171,0	6,584	0,9354	5,9	128,8	0,9222
CA25	181,3	38,068	0,9603	8,9	159,4	0,8566
OFS	179,7	0,443	0,9557	1,5	53,4	0,9751
CP411	122,8	21,517	0,8526	6,1	105,1	0,9464
CP412	98,7	2,743	0,8647	4,8	65,5	0,7348
CP421	127,0	5,717	0,9616	4,7	93,2	0,9446
CP511	127,3	4,187	0,8952	3,9	88,4	0,9728
CP512	81,6	3,712	0,9398	5,4	57,5	0,8783
CP521	107,5	6,054	0,9989	5,5	80,9	0,8311

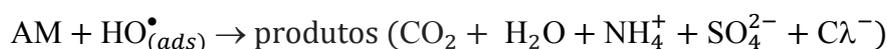
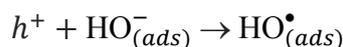
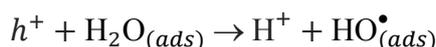
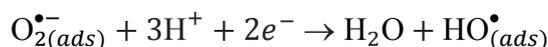
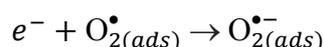
Legenda: unid - (mg g⁻¹)×(mg L⁻¹)^{1/n}.

Esses resultados aliados com os de cinética de adsorção de PSO (Tabela 9), mostram que o mecanismo de adsorção de AM pelo carvões ativados se dá predominantemente pela quimiosorção no sistema líquido-sólido, ou seja, pela interação de AM em monocamada com a superfície do carvão ativado, que pode ser representada pela reação:



onde o CA(s) é o carvão ativado em partículas finas e homogêneas, AM(aq) é o azul de metileno em solução e o CA-AM(s) é o produto da adsorção. Mas, para a amostra OFS o provável mecanismo se dá pela degradação do AM de forma lenta e gradual, devido à presença de oxigênio dissolvido no sistema e radiação de luz artificial/natural (ambiente do laboratório) sobre as partículas semicondutoras de hematita tornando-as ativas e produzindo buracos de elétrons que são considerados poderosos agentes oxidantes e

redutores (CHAKRABARTI e DUTTA, 2004; BEHNAJADY e ESKANDARLOO, 2013), respectivamente, capazes de promover a fragmentação molecular do corante (quebra de ligações química) (SCHWITZGEBEL *et al.*, 1995; NI *et al.*, 2007; AKPAN e HAMEED, 2009; EL-KEMARY *et al.*, 2010; XIONG *et al.*, 2013), de acordo com a proposta sequencial de reações:



Esse mesmo mecanismo pode ser extensivo a fase de maghemita/magnetita identificada(s) na amostra CP521 pela análise de DRX.

Os carvões ativados apresentaram valores máximos de adsorção de azul de metileno de $171,0 < q_e/\text{mg g}^{-1} < 181,3$, exceto a amostra CA14 ($q_e = 106,2 \text{ mg g}^{-1}$). Este resultado pode também estar relacionado a mais microporos nesta amostra que mesoporos. Observa-se que CA25 é equivalente a amostra CAC ($q_e = 182,4 \text{ mg g}^{-1}$). Ressaltando que estes apresentaram ASE superiores ao CAC, este fato sugere que as superfícies dos carvões ativados preparados pelos dois métodos tem mais microporos (BARBOSA *et al.*, 2014).

Os compósitos frente ao azul de metileno tiveram valores de q_e (Tabela 10), de 81 (amostra CP512) $< q_e/\text{mg g}^{-1} < 127$ (CP421 e CP511). Estes resultados podem ser

considerados significativos, uma vez que a impregnação de OFS na preparação dos compósitos conduziu a teores de carvão ativado no intervalo de 20,4 (CP512) e 25,5 % (CP411) determinado pela análise de DRX (método Rietveld) e conseqüentemente a redução de *ASE* que variou de 274 (CP512) a 630 m² g⁻¹ (CP411), fato observado por Gonçalves e colaboradores (2013). Dessa forma, pode se inferir que a remoção de azul de metileno pelos compósitos possa ter o efeito cinérgico de adsorção do carvão ativado e degradação dos óxidos de ferro.

De forma geral, todos os materiais preparados neste trabalho de resíduos do ouriço do fruto da castanha-do-Brasil são de excelente eficiência para remediação de poluentes orgânicos, como corantes em meio aquoso.

6. CONCLUSÃO

Os carvões ativados do mesocarpo do ouriço da castanha-do-Brasil, independentemente do método usado, são de fácil preparação. Os rendimentos médios foram de 51 \% m m^{-1} para o método 1 (pirólise seguida de ativação) e de 25 \% m m^{-1} para o método 2 (pirólise e ativação simultâneo) levando em consideração que no método 1 houve uma pirólise previa por 6h do IN-30 a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma perda de massa de $\sim 70\%$ do IN-30. Os compósitos por sua vez tiveram rendimentos variados devido às diferentes composições e temperaturas de preparação. Tendo, rendimentos médios de $87,1 \text{ \% m m}^{-1}$ para $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $70,1 \text{ \% m m}^{-1}$ para $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nas curvas de TGA de todas as amostras observa-se uma razoável estabilidade térmica. E no geral, as curvas de DTG mostraram praticamente dois eventos, sendo o primeiro relativo à umidade e o segundo referente à decomposição; que juntamente com análise elementar (CHN/S) onde se vê a diminuição de H, N e S após pirólise, e o aumento do teor de C, sugere uma incipiente presença de aromaticidade dos C nos materiais e a liberação de substâncias voláteis.

Estas alterações no material são também observadas pelas medidas de ASE_{BET} das amostras de carvões ativados (CA14, CA15, CA24 e CA25) que apresentaram um padrão gráfico similar de isoterma do tipo I de sólidos microporos e mesoporos, em destaque a amostra CA25 com $1.236 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o CP411 ($630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com maiores ASE_{BET} em relação ao CAC ($618 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No global, os carvões ativados e os compósitos apresentam uma boa ASE_{BET} que contribuiu com o potencial elevado da capacidade de adsorção/descoloração. E corroborou com as observações na análise de SEM onde a morfologia da superfície das amostras mostrou aparente presença de poros de diferentes tamanhos e profundidade, bem como, prováveis camadas empilhadas

típicas de material grafítico. Enquanto nos compósitos observam-se aglomerados que pode ser de partículas de óxidos de ferro dispersos no CA25 e em algumas situações com obstrução parcial de determinados poros ou quase total da superfície, que contribuiu para a diminuição da ASE.

Os resultados do DRX, incluindo os refinamentos Rietveld, mostraram estrutura não cristalina, com planos grafíticos desordenados da fase de C (grafítico) em todas as amostras, exceto OFS. Nos compósitos foram identificadas e quantificadas duas fases, sendo uma fase amorfa de C e outra cristalina de hematita, sendo que a amostra CP521 teve uma terceira fase, também cristalina de maghemita/magnetita (~23 %) o que confirma o caráter magnético observado pelo teste de imã de mão.

Os dados de cinética de adsorção e/ou degradação para os carvões ativados e compósitos foram melhores ajustados pelo modelo de PSO, com $R^2 > 0,971$. Os coeficientes de determinação (R^2) para a isoterma de Langmuir foram mais significativos que os de isoterma de Freundlich, exceto para as amostras OFS ($R^2 = 0,975$), CP411 ($R^2 = 0,946$) e CP511 ($R^2 = 0,973$). Entre os carvões ativados, o CA25 apresentou maior $q_e = 181 \text{ mg g}^{-1}$ e o CA14 menor $q_e = 106 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que entre os compósitos, o CP511 apresentou maior $q_e = 127 \text{ mg g}^{-1}$ e o CP512 menor $q_e = 81 \text{ mg g}^{-1}$. As caracterizações de todos os materiais contribuíram para o entendimento do mecanismo de adsorção.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram-se favoráveis quanto à utilização de mesocarpo do ouriço da castanha-do-Brasil na produção de carvão ativado e compósitos para remoção de corante AM em meio aquoso, que poderá contribuir de forma significativa com a redução dos impactos ambientais no que tange à poluição de águas e dos resíduos sólidos do extrativismo das amêndoas da castanha-do-Brasil.

7. TRABALHOS FUTUROS

Continuar com as caracterizações e adsorções de AM dos carvões ativados do resíduo do ouriço da castanha-do-Brasil preparados com os agentes ativantes (FeCl_3 e MgCl_2), nas temperaturas de 400 e 500 °C;

Caracterizar os compósitos preparados como carvões ativados do resíduo do ouriço da castanha-do-Brasil com nanobastão de óxidos de ferro sintéticos;

Realizar testes para remoção de outros corantes;

Realizar testes fotocatalíticos nos compósitos preparados nesta pesquisa;

Concluir as caracterizações dos carvões ativados do epicarpo do resíduo ouriço da castanha-do-Brasil.

Avaliar o efetivo efeito do pH e de temperatura na adsorção dos carvões ativados.

8. REFERÊNCIAS

Água, vida & CIA – Fernando José de Sousa. CAPIBARIBE: O 7º RIO MAIS POLUÍDO BRASIL. Disponível em <<https://ferdinandodesousa.com/2017/09/15/capibaribe-o-7-rio-mais-poluído-brasil/>>. Acesso ago 2016.

AKPAN, U. G., HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2, p. 520–529, 2009.

ALICEWEB. Disponível em: <http://aliceweb2.mdic.gov.br>. Acesso em: 29 abril 2016.

ALVAREZ, G.; MONTIEL, H.; CONDE-GALLARDO, A.; ZAMORANO, R. Detection of an anomalous magnetic transition in hematite by means of derivative microwave absorption. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, n. 9, p. 2731–2734, 2015.

AMAZÔNIA/MEIO AMBIENTE - Manaus tem nota 'zero' e está entre as piores do País em saneamento básico. Foto: Nathalie Brasil/Acervo-DA. *Jornal D24am*. Disponível em <<http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?p=131888681/>>. Acesso em: 01 agosto 2016.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p. 1319–1330, 2003.

ANGIN, D.; Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, v. 115, p. 804–811, 2014.

ARIVOLI, S. HEMA, M. PARTHASATHY, S. MANJU, N. Adsorption dynamics of methylene blue by acid activated carbon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 2, n. 5, p. 626-641, 2010.

ARNDT, B.; BLIEM, R.; GAMBA, O.; VAN DER HOEVEN, J. E. S.; NOEI, H.; DIEBOLD, U.; PARKINSON, G. S.; STIERLE, A. Atomic structure and stability of magnetite Fe₃O₄(001): An X-ray view. *Surface Science*, v. 653, p. 76–81, 2016.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. Ed. Taylor & Francis. 2005, 472 p.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 37, n 3, p 447-453, 2014.

- BEHNAJADY, M. A.; ESKANDARLOO, H. Silver and copper Co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1207–1213, 2013.
- BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied Water Science*, v. 1, n. 3-4, p. 111-117, 2011.
- BHATTACHARJEE, S.; CHAKRABARTY, S.; MAITY, S.; KAR, S.; THAKUR, P.; BHATTACHARYYA, G. Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent. *Water Research*, v. 37 p. 3954–3966, 2003.
- BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L. W. Refinement of the Hematite Structure. *American Mineralogist*, v. 51, p. 123-129, 1966.
- BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.; JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, v. 35, p. 11–22, 2004.
- BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L.; DE RESENDE, E. C.; GUERREIRO, M. C.; PERÍGOLO, D. M.; BOARI, P. V. Carvão ativado de resíduo de madeira de candeia: produção, caracterização e avaliação do potencial adsorptivo. *Revista Virtual de Química* v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.
- BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 70-77, 2008.
- BRAGA, E. T. M. Diversidade morfológica e produção de *Bertholletia excelsa* H.B.K. (*Lecythidaceae*) no Sudeste do Estado do Acre – Brasil. 45 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais, Universidade Federal do Acre, UFAC: Rio Branco/AC, 2007.
- BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. *Acta Ambiental Catarinense*, v. 10, n. 1, p. 2, 2013.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciências e engenharia de materiais: uma tradução. 8ª ed., Editora LTC: Rio de Janeiro, 2013, p. 817.
- CAMARA DOS DEPUTADOS. Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento. Ações parlamentares Nº 56, Brasília, 1995, 472 p.

- CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 609-614, 2009a.
- CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S.; NAZZARRO, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, n. 367, p. 53–58, 2009b.
- CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009c.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, p. 2423-2428, 2009.
- CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using zno as a semiconductor catalyst. *Journal Hazardous Material*, v 112, p. 269–278, 2004.
- CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. *Powder Technology*, v 234, p. 76–83, 2013.
- CHEN, W.; PARETTE, R.; ZOU, J.; CANNON, F. S.; DEMPSEY, B. A. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, v. 41, p. 1851–1858, 2007.
- CHEUNG, W. H.; LAU, S. S. Y.; LEUNG, S. Y.; IP, A. W. M.; MCKAY, G. Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 3, p. 515-523, 2012.
- COELHO, F. S. Preparo, caracterização e aplicação de compósitos Fe(0)-óxidos de ferro em processos redutivos para remediação ambiental. 2008. 72 f. Dissertação de Mestrado. UFMG: Belo Horizonte, 2008.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, reaction, occurrences and uses. Edição 2, Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 668 p.
- CORREA, C. R.; OTTO, T. KRUSE, A. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy*, v. 97, p. 53-64, 2017.
- COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.;

TRUGILHO, P. F. Use of sawdust *Eucalyptus* sp. in the preparation of activated carbons. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38–70, 2005.

CRUZ JR, O. F.; Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 72 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. UTFPR: Paraná, 2010.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, v 118, p. 77–82, 2006.

DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, p. 1-8, 2004.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DE FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica* v. 57, p. 281-287, 2011.

DE SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007, 60 p.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. In: Denari, G. B.; Cavalheiro, E. T. G. *Material de Apoio Teórico/Prático*. IQSC: São Carlos, 41 p, 2012.

DIAS, F. F. S. Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto B com otimização e análise de custos. 169 f. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

- DO, D. D.; DO, H. D. GCMC-surface area of carbonaceous materials with N₂ and adsorption as an alternative to the classical BET method. *Carbon*, v. 43, n. 10, p. 2112-2121, 2005.
- DU, S.-H., WANG, L.-Q.; FU, X.-T. WANG, C.-Y. Hierarchical porous carbon microspheres derived from porous starch for use in high-rate electrochemical double-layer capacitors. *Bioresource Technology*, v. 139 p. 406–409, 2013.
- DUARTE, F. V.; MORAIS, F. J.; M-HÓDAR; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 232, p. 4–41, 2013.
- EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 2327–2331, 2010.
- EREN, E.; CUBUK, O.; CIFTCI, H.; EREN, B.; CAGLAR, B. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination*, v. 252, p. 88–96, 2010.
- GATABI, M. P.; MOGHADDAM, H. M.; GHORBANI, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, v. 216, p. 117–125, 2016.
- GONÇALVES, G. C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melão de cana-de-açúcar. *Acta Scientiarum Technology*, v. 28, n. 1, p. 21-27, 2006.
- GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, v. 127, p. 206-211, 2013.
- GU, Z. M.; FANG, J.; DENG, B L. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 10, p. 3833-3843, 2005.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- GUINEBRETIERE, R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. 1st ed., Wiley-ISTE, 2007, 384 p.
- HADOUN, H.; SADAoui, Z.; SOUAMI, N.; SAHEL, D.; TOUMERT, I. Charact

erization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 280, p. 1-7, 2013.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.; LAITIFF, K. N. A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* v. 75, p. 143-149, 2007.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 576–581, 2008.

HAYLKIRI-AÇMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management*, v. 44, n. 1, 155-162, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HSIEH, C.-T.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, v. 38 p. 863-869, 2000.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, p. 267-275, 2001.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home>>. Acesso em: 15 fevereiro 2017.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). ICSD. Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>> Acesso em: 01 maio 2016.

INPA - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenadas geográficas. Disponível em <www.google.com.br/maps/-3.0944392,-59.9888844>. Acesso em: 01 março 2015.

JAYARAMAN, K.; GOKALP, I. Thermogravimetric and evolved gas analyses of high ash Indian and Turkish coal pyrolysis and gasification. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 121, p. 919-927, 2015.

KADIROVA, Z. C.; KATSUMATA, K.-I.; ISOBEC, T.; MATSUSHITA, N.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. *Applied Surface Science*, v. 284, p. 72-79, 2013.

KANDIYOTI, R.; LAZARIDIS, J. I., DYRVOLDT, B.; WEERASINGHE, C. R. Pyrolysis of a $ZnCl_2$ -impregnated coal in an inert atmosphere. *Fuel*, v. 63, p. 1583-1587, 1984.

KARAÇETİN, G.; SIVRIKAYA, S.; IMAMOĞLU, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 270-276, 2014.

KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOĞLU, H.; ÇELİK, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 492-501, 2008.

KUMAR, A.; JENA, H. M. High surface area microporous activated carbons prepared from Foxnut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science*, v. 356, p. 753-761, 2015.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LIAN, J.; DUAN, X.; MA, J.; PENG, P.; KIM, T.; ZHENG, W. Hematite (α - Fe_2O_3) with various morphologies: ionic liquid-assisted synthesis, formation mechanism, and properties. *ACS NANO*, v. 3, p. 3749-3761, 2009.

LIU, H.; ZHANG, J.; LIU, W.; BAO, N.; CHEG, N. G. C.; ZHANG, C. Preparation and characterization of activated charcoals from a new source: feather. *Materials Letters*, v. 87 p. 17-19, 2012.

LOREDO-CANCINO, M. SOTO-REGALADO, E., CERINO-CÓRDOVA, F. J., GARCÍA-REYES, R. B., GARCÍA-LEÓN, A. M., GARZA-GONZÁLEZ, M. T. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, v. 125 p. 117-125, 2013.

MACEDO, J. S.; COSTA JÚNIOR, N. B; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; CARREÑO, N. L. V.; BARRETO, L. S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, p. 515–522, 2006.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; BOTTREL, S. E. C.; SANSIVIERO, M. T. C.; AMAYA, A.; TANCREDI, N.; LAGO, R. M. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 1016-1022, 2009.

MARIANO, F. A. F.; COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. *Revista Virtual de Química*, v 6, n. 7, p. 2202-2220, 2015.

MARISETE, M. Um selo verde para o rio sair azul. Disponível em: http://www2.uol.com.br/JC/sites/alinhavando/um_selo_verde_para_o_rio_sair_do_azul.html. Acesso em: 01 de março de 2015.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLAZQUEZ, G.; RONDA, A.; CALERO, M. Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through nonisothermal thermogravimetry: effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renewable Energy* v. 96, p. 613-624, 2016.

MESTRE, A. D.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. S.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8253-8260, 2011.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Água na Indústria – uso racional e reuso. Editora Oficina de Textos: São Paulo, 2005, 144 p.

MIGUEL, A.; SCHETTINO JR.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERTICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, v. 3, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 243-248, 2007.

MONAZAM, E. R.; BREault, R. W.; SIRIWARDANE, R. Kinetics of magnetite (Fe_3O_4) oxidation to hematite (Fe_2O_3) in air for chemical looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 34, p. 13320-13328, 2014.

MONTEIRO, J. H. P. Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. IBAM: Rio de Janeiro, 2001, 200 p.

MORI, S. A.; PRANCE, G. T. Taxonomy, ecology and economic botany of the Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). *Advances in Economic Botany*, v. 8, p. 130-150, 1990.

MORITZ, A. Estudos biológicos da floração e da frutificação da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*). EMBRAPA-CPATU, Documentos, n. 28, p. 82, 1984.

MOU, X.; WEI, X.; LI, Y.; SHEN, W. Tuning Crystal-phase and shape of Fe_2O_3 nanoparticles for catalytic applications. *The Royal Society of Chemistry: CrystEngComm*, v 14, p. 5107-5120, 2012.

- MOURÃO, P. A. M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDIO, F.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROT, M. M. L. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, p. 241-246, 2011.
- MULLER, M.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃.6H₂O] e [Fe(NO₃)₃.9H₂O] com análise morfológica e química do produto final. *Seminários: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 35, n. 1, p. 9-14, 2014.
- NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E. C.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, v. 92, N. 2, p. 234-240, 2011.
- NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption on to ZnCl₂ activated cor pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135 n. 1, p. 449-452, 2006.
- NI, M., LEUNG, M. K.; LEUNG, D. Y.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
- NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. *Scientia Forestalis*, v. 43, n. 107, p. 693-702, 2015.
- NOGUEIRA, R. M. Secagem da castanha-do-Brasil em condições de floresta e carbonização do resíduo do fruto da castanheira. 2011, 132 f, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa – Viçosa/MG, 2011.
- OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 262, p. 194-199, 2003.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 42, n. 12, p. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, P. E. F.; OLIVEIRA, L. D.; ARDISSONB, 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*, v. 194, p. 393-398, 2011.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, v. 125, p. 200-206, 2014.

PAIVA-SANTOS C. O. Aplicações do Método de Rietveld. Instituto de Química da UNESP, 2009, 39 p.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Edição 2, Springer, 2009, 740 p.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. *HOLOS*, v. 29, n. 5, p. 98-106, 2013.

PEREIRA, M. C.; COELHO, F. S.; NASCENTE, C. C.; FABRIS, J. D.; ARAÚJO, M. H.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M. Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation. *Chemosphere*, v. 81, p. 7-12, 2011.

PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M.; SOUSA, L. F.; BONOMO, R. C., SOUZA, A. O. SOUZA, M. O. G.; FONTAN, R. C. I., Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 476–486, 2014.

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 80 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC: Florianópolis, 2003.

PEZOTI JUNIOR, O.; CAZETTA, A. L.; GOMES, R. C.; BARIZÃO, E. O.; SOUZA, I. P. A. F.; MARTINS, A. C.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Synthesis of $ZnCl_2$ -activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105 p. 166–176, 2014.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II), v. 42, n. 4, p. 541-548, 2012.

POGGERE, P. A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V. S. Azul de metileno: propriedades e tratamentos. *Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica*

e Tecnológica. UTFPR - Campus Toledo, 19 a 21/10/2011.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e Caracterização de Carvão Ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química. Nova*, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; AHMAD, M. M.; MOHAMED, N. M.; HAMEED, B. H. Activated carbon from the renewable agricultural residues using single step physical activation: a preliminary analysis. *APCBEE Procedia*, v. 3, p. 84-92, 2012.

REYNOLDS JR, R. C. Principles of powder diffraction. In: BISH, D. L. e POST, J. E. *Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy*, v. 20, Mineralogical Society of America, 1989, 369 p.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. *Polímeros*, v. 10, n. 2, p. 4-10, 2000.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Edição 2, Academic Press is an imprint of Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 446.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; VESES, R. C. Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1213-1222, 2009.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons: New York, 1984, 453 p.

SALOMÃO, R. P.; ROSA, N. A.; NEPSTAD, D. C.; BAKK, A. Estrutura populacional e breve caracterização ecológica - economia de 108 espécies arbóreas da floresta Amazônica Brasileira - I. *Interciencia*, v. 20, n. 1, p. 20-29, 1995.

SCHMIDT, C. G. Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável. f. 77, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre - RS, 2011.

SCHWITZGEBEL, J.; EKERDT, J. G.; GERISCHER, H.; HELLER, A. role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO₂-photocatalyzed air oxidation reactions. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 5633-5638, 1995.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, n. 1, p. 78-82, 2005.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Química Nova*, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, W. J. Produção de filtrantes ativados a partir do aproveitamento de resíduo: uma proposta para a proteção respiratória ocupacional. 149 f. 2015. Tese de Doutorado. *Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2015.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.

SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA JÚNIOR, M. R. L.; SENA, R. S. F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado, *Acta Amazonica*, v. 39, n. 3, p. 661-668, 2009.

SUBHASHREE, P. Production and characterization of activated carbon produced from a suitable industrial sludge. 60 f., BTech thesis, National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2011.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TILLEY, R. J. D. *Cristalografia, cristais e estruturas cristalinas*. 1ª ed., Oficina de Textos: São Paulo, 2014, 272 p.

TRISTÃO, J. C.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARDISSON, J. D.; DIAS, A.; LAGO, R. M. Facile preparation of carbon coated magnetic Fe₃O₄ particles by a combined reduction/CVD process. *Materials Research*, v. 46, p. 748-754, 2011.

VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 2147-2161, 2010.

- WEBB, P. A., ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation: Norcross, USA, 1997, p. 301.
- WECHSLER, B. A.; LINDSLEY, D. H.; PREWITT, C. T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). *American Mineralogist*, v. 69, p. 754-770, 1984.
- WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 2, p. 1-43, 2015.
- WU, W.; XIAO, X.; ZHANG, S.; ZHOU, J.; FAN, L.; REN, F.; JIANG, C. Large-scale and controlled synthesis of iron oxide magnetic short nanotubes: shape evolution, growth mechanism, and magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*; v. 114, n. 39, p. 16092-16103, 2010.
- XIONG, S.; GEORGE, S.; JI, Z.; LIN, S.; YU, H.; DAMOISEAUX, R.; FRANCE, B.; NG, K. W.; LOO, S. C. J. Size of TiO_2 nanoparticles influences their phototoxicity: an in vitro investigation. *Archives of Toxicology*, v. 87, p. 99–109, 2013.
- YANG, C.; JIAJIA W.; YANGLONG, H. Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications*, v. 47, p. 5130-5141, 2011.
- YAO, Y.; WANG, L.; SUN L, J.; ZHU, S.; HUANG, Z.; MAO, Y.; LU, W.; CHEN, W. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chemical Engineering Science*, v. 101, p 424-431, 2013.
- YOUNG, R. A. The Rietveld method. *International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 5*, Oxford University Press, New York, 1993, 298 p.
- ZHANG, Q. L.; LIN, Y. C.; CHEN, X.; GAO, N. Y. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 671-678, 2007.
- ZULAUF, W. E. O meio ambiente e o futuro. *Estudos Avançados*, v. 14 n. 39 p. 85-100, 2000.