

Davi Batista Silveira

Carvão ativado magnético para o tratamento de efluentes da indústria cafeeira

São Carlos - SP

2024

Davi Batista Silveira

Carvão ativado magnético para o tratamento de efluentes da indústria cafeeira

Trabalho Final de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos como uma exigência para obter o título de Bacharel em Engenharia Física.

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Departamento de Física - DF

Orientador: Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira - UFSCar

Coorientadora: Dra. Jéssica Ariane de Oliveira - Embrapa Instrumentação

São Carlos - SP

2024

Resumo

Sendo o maior recurso natural do planeta, a água desempenha um papel vital na agricultura, na indústria e na habitação. Embora mais de 70% da superfície terrestre esteja coberta por água, apenas 3% é doce e menos de 1% é adequada para beber. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias emergentes de tratamento de canais de águas residuárias provenientes de diversos setores da sociedade, como a agroindústria do café é fundamental para o desenvolvimento econômico e ambiental. O café, sendo a segunda bebida mais consumida globalmente, gera uma quantidade significativa de água residuária durante o seu processamento por via úmida, resultando na emissão de efluentes contendo elevadas concentrações de materiais orgânicos, tais como compostos fenólicos, que podem causar danos significativos ao meio ambiente se forem descartados de forma inadequada. Dentre estes compostos, destaca o ácido cafeico. Assim, este projeto visa desenvolver carvão ativado com nanopartículas de ferro com bagaço de cana-de-açúcar para o tratamento de efluentes da agroindústria do café, bem como estudar suas propriedades morfológicas e físico-químicas. Para fazer carvão ativado contendo nanopartículas magnéticas de ferro, utilizou-se como base o bagaço de cana-de-açúcar, ao qual foi adicionado um polímero produzido pelo método de Pechini modificado. Após a mistura do bagaço da cana-de-açúcar com o polímero o material foi submetido a ativação física. Portanto, a combinação das propriedades de adsorção do carvão ativado e do magnetismo das nanopartículas incorporadas ao material pode facilitar significativamente a separação e reutilização do adsorvente do meio reacional. Estas operações são cruciais porque a viabilidade econômica do processo está diretamente ligada à sua regeneração e reutilização. Os resultados mostram que a substância criada contém excelente capacidade de adsorção para remoção de fenol e ácido cafeico utilizado como molécula modelo. Também, constatou-se que a abordagem empregada para incorporar as nanopartículas de ferro, com propriedades magnéticas foi bem-sucedida, conforme evidenciado pelas análises de Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e Magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM).

Palavras-chaves: Carvão ativado; Bagaço de cana-de-açúcar; Nanopartículas magnéticas; Agroindústria do café; Compostos fenólicos

Abstract

As the planet's largest natural resource, water plays a vital role in agriculture, industry, and housing. Although more than 70% of the Earth's surface is covered by water, only 3% is freshwater, and less than 1% is suitable for drinking. In this context, the advancement of new technologies for treating wastewater from various sectors of society, such as the coffee agroindustry, is crucial for economic and environmental development. Coffee, being the second most consumed beverage globally, generates a significant amount of wastewater during its wet processing, resulting in the discharge of effluents containing high levels of organic compounds, such as phenolic compounds, which, if improperly discarded, can cause serious environmental damage. Among these compounds, chlorogenic acid stands out. Thus, this project aims to develop activated carbon with iron nanoparticles from sugarcane bagasse for the treatment of wastewater from the coffee agroindustry, as well as to study its morphological and physicochemical properties. For the preparation of activated carbon containing magnetic iron nanoparticles, sugarcane bagasse was used as the raw material, which was mixed with a polymer produced by a modified Pechini method. After mixing the sugarcane bagasse with the polymer, the material was subjected to physical activation. Thus, the combination of the adsorptive properties of activated carbon with the characteristics of the magnetic properties of the nanoparticles incorporated into the material may significantly simplify the separation and reuse of the adsorbent from the reaction environment. These operations are crucial since the economic viability of the process is directly linked to its regeneration and reuse. The results indicate that the material developed possesses an excellent adsorption capacity for the removal of phenol and chlorogenic acid used as a model molecule. Furthermore, It was determined that the method used to incorporate the iron nanoparticles, with magnetic properties, was successful, as evidenced by X-ray diffraction (XRD) analysis, high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), and vibrating sample magnetometry (VSM).

Keywords: Activated carbon; Sugarcane bagasse; Magnetic nanoparticles; Coffee agroindustry; Phenolic compounds.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da molécula do ácido cafeico.	12
Figura 2 – Nomenclatura do processo de adsorção.	13
Figura 3 – As isotermas de adsorção possíveis.	19
Figura 4 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.	20
Figura 5 – Processo de ativação física para o aumento da área superficial específica do carvão ativado.	23
Figura 6 – Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.	26
Figura 7 – Célula unitária da magnetita.	27
Figura 8 – Domínios magnéticos alinhados	28
Figura 9 – Representação da estrutura da hematita.	29
Figura 10 – Projeção do eixo c alongado da hematita.	29
Figura 11 – Representação da síntese do polímero utilizando a técnica de Pechini alterada.	35
Figura 12 – Ilustração da carbonização e da ativação do carvão de bagaço de cana-de-açúcar.	36
Figura 13 – Imagens do reator de pirólise (Thermo Scientific Lindberg, modelo Blue M 1100C Tube Furnace).	36
Figura 14 – Etapas de carbonização e ativação do bagaço de cana-de-açúcar.	37
Figura 15 – Ilustração da etapa de lavagem do carvão de bagaço de cana-de-açúcar.	37
Figura 16 – Curva de calibração da solução de fenol.	38
Figura 17 – Curva de calibração da solução de ácido cafeico.	39
Figura 18 – Difratometria de raio x do bagaço de cana-de-açúcar, carvão ativado puro, 5% e 10% de ferro.	44
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado. (a,b) Carvão puro; (c,d) Carvão 5% Fe; (e,f) Carvão 10% Fe.	45
Figura 20 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.(a,b,c,d) Carvão 5% Fe; (e,f,g,h) Carvão 10% Fe.	46
Figura 21 – Magnetização por magnetometria de amostra vibrante do bagaço de cana-de-açúcar.	47
Figura 22 – Magnetização por magnetometria de amostra vibrante.	48
Figura 23 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão puro.	49
Figura 24 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão 5%Fe.	49
Figura 25 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão 10%Fe.	50
Figura 26 – Espectros na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1}	51
Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o Carvão 10% Fe.	53

Figura 28 – Quantidade de fenol adsorvido por grama de catalisador ($mg.g^{-1}$) em função do tempo.	54
Figura 29 – Concentração no equilíbrio após 24 horas de agitação.	55
Figura 30 – Quantidade de ácido cafeico adsorvido por grama de catalisador ($mg.g^{-1}$) em função do tempo.	56
Figura 31 – Concentração no equilíbrio após 24 horas de agitação.	57

Sumário

	Introdução	8
I	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1	AGROINDÚSTRIA DO CAFÉ	11
1.1	Ácido cafeico (AC)	12
2	ADSORÇÃO	13
2.1	Adsorção física	14
2.2	Adsorção química	15
3	ADSORVENTES	16
4	TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO	17
4.1	Isotermas de adsorção	18
4.2	Parâmetros termodinâmicos	20
5	CARVÃO ATIVADO	22
5.1	Produção do carvão ativado	23
6	MÉTODO DE PECHINI	25
7	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	27
II	OBJETIVOS	30
III	MATERIAIS E MÉTODOS	32
8	MATERIAIS E MÉTODOS	33
9	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
9.1	Síntese dos adsorventes	34
9.2	Testes de adsorção	37
9.2.1	Testes de adsorção de fenol	37
9.2.2	Testes de adsorção do ácido cafeico	38
9.3	Caracterização dos adsorventes	39
9.3.1	Difração de raios X (DRX)	39

9.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)	40
9.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)	40
9.3.4	Análise de magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM)	40
9.3.5	Análise térmica diferencial simultânea (SDT)	40
9.3.6	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	41
9.3.7	Adsorção/dessorção de N ₂	41
IV	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
10	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	43
10.1	Difratometria de raios X	43
10.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)	45
10.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)	46
10.4	Magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM)	47
10.5	Análise térmica diferencial simultânea (SDT)	49
10.6	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	50
10.7	Adsorção/Dessorção de N ₂	52
10.8	Testes de Adsorção	53
10.8.1	Fenol	53
10.8.2	Ácido cafeico	55
V	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	60

Introdução

O crescimento de novas tecnologias para lidar com efluentes do setor agropecuário tem sido uma prioridade crescente em resposta aos desafios ambientais e econômicos. A agroindústria do café é destacada neste contexto, pois tem experimentado um crescimento significativo tanto no Brasil quanto em todo o mundo nos últimos anos. Como afirmado pela Organização Internacional do Café (OIC), a fabricação global atingiu aproximadamente 170,83 milhões de sacas de 60 quilos entre outubro de 2021 e setembro de 2022, foram consumidas aproximadamente 164,9 milhões de sacas (BRASIL... , 2023). Entretanto, a indústria de processamento de café utiliza um grande volume de água e produz grandes quantidades de efluentes contendo elevados teores de compostos orgânicos (açúcares, compostos fenólicos, entre outros), que quando descartados incorretamente, podem causar danos consideráveis ao meio ambiente, onde em altas concentrações, o fenol pode causar hemólise do sangue e paralisar mecanismos neuromusculares, levando à morte de organismos contaminados (HUE; BITTENBENDER; ORTIZ-ESCOBAR, 2006; ??). Para o processamento úmido dos grãos de café, estima-se que 45 L de águas residuais são produzidos por quilograma de café verde durante as etapas de polpação e lavagem (PADMAPRIYA R., 2015)(ALEMAYEHU, 2020).

Nos últimos anos diferentes tecnologias têm sido propostas para a água residuária contendo compostos fenólicos tais como: biodegradação aeróbica e anaeróbica, processos adsorptivos, processos oxidativos avançados (POA), processos catalíticos, dentre outros (DABROWSKI et al., 2005). Assim, dentre estes processos destaca-se os processos adsorptivos utilizando carvões ativados (CAs) como adsorvente, devido a sua eficácia no tratamento de águas e baixo custo (PERILLI T. A. G.; SICUPIRA, 2014). Os carvões ativados são compostos por uma elevada área superficial específica, alto grau de porosidade e uma variedade de grupos funcionais superficiais que podem desempenhar um papel significativo no processo de adsorção. Além disso, os CAs podem ser produzidos pela combustão parcial ou pela decomposição térmica de uma ampla gama de materiais carbonáceos, tais como os resíduos agroindustriais (BANSAL; GOYAL, 2005; COSTA et al., 2021; RIBEIRO et al., 2021). De uma perspectiva econômica, a produção de carvão ativado utilizando resíduos agroindustriais reduz significativamente o custo do processo devido à elevada disponibilidade de matéria-prima (RODRIGUEZ et al., 2018; ROVANI et al., 2016). Apesar das propriedades promissoras do carvão ativado para aplicações em processos de adsorção, um dos grandes desafios ainda a ser superado é a sua recuperação e regeneração para posterior reuso. Isso se deve ao fato de que o processo tradicional de adsorção apenas transfere o problema para outra fase (GE et al., 2019). Assim, o desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades magnéticas poderá facilitar significativamente

separar e reutilizar o adsorvente do meio reacional, pois um campo magnético pode ser utilizado para separar o material do meio reacional, reduzindo os custos operacionais (ALEMAYEHU, 2020)(AMBASHTA; SILLANPAA, 2010).

Em tal situação, o objetivo do projeto é desenvolver adsorventes magnéticos baratos para remover compostos fenólicos das águas residuárias da indústria agropecuária do café. O bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo produzido em grande quantidade pelo setor agroindustrial, foi utilizado como matéria-prima para a fabricação do carvão ativado magnético. No entanto, para adicionar as nanopartículas magnéticas, preparou-se um material polimérico contendo ferro, que foi misturado com o bagaço de cana. Após a mistura, os materiais foram ativados fisicamente. A natureza físico-química e morfológicas dos materiais preparados foram analisadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), microscopia eletrônica por varredura (MEV), fissisocção de N₂, análise termogravimétrica simultânea (SDT) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). A capacidade dos materiais para adsorver foi testada para a remoção do ácido cafeico e do fenol, utilizados como moléculas-modelo das águas residuais provenientes da agroindústria do café. As características físico-químicas do adsorvente são vitais porque sua a capacidade de adsorção e a taxa de adsorção dependem de vários fatores, incluindo a área superficial, a natureza do material precursor, o tamanho, a distribuição e a porosidade dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e o volume específico dos poros (DOMINGUES, 2005). Com isso, técnicas de caracterização são necessárias, para analisar as propriedades dos materias estudados.

Parte I

Revisão bibliográfica

1 Agroindústria do café

Ao longo da história do Brasil, particularmente durante a Primeira República que compreende o período de 1889 a 1930, incluindo o desenvolvimento e a exportação do café, contribuindo para investimentos em outras, colaboraram para o acúmulo de capital regionais, diversificando a economia do país, como o café responsável pelo crescimento econômico do país. Desde então, o Brasil transformou-se no principal produtor e exportador mundial de café (ROTH, 2019).

Para atender à demanda comercial, foi necessário melhorar tanto a qualidade quanto a quantidade da produção, o que envolveu a adoção de tecnologias avançadas. O aumento da produção resultou em maior rendimento por hectare. Além disso, práticas como manejo, adubação, irrigação e uso de defensivos foram essenciais para melhorar a produtividade (PONCIANO; SOUZA; NEY, 2009).

A exportação de café do Brasil alcançou um volume recorde de 47,3 milhões de sacas de 60 kg na safra 2023/24, representando um aumento de 32,7% em comparação com as 35,6 milhões de sacas exportadas entre julho de 2022 e junho de 2023. O volume atual é 3,6 por cento maior do que o recorde anterior de 45,7 milhões de sacas que foi registrado no ciclo 2020-2021 (BRASIL... , 2024). Além disso, o Brasil é o principal consumidor, exportador e produtor de café em grão, com os principais consumidores sendo os Estados Unidos, Alemanha e Itália. (CONCEIÇÃO; JUNIOR; CONCEIÇÃO, 2017).

No entanto, com o aumento da produção, houve também um incremento na geração de águas residuais, que podem causar danos significativos ao meio ambiente quando descartados de forma inadequada devido ao elevado teor de compostos orgânicos presentes. Ressalta-se que a cafeicultura no Brasil desempenha um papel crucial no crescimento econômico do país, porém, se não for manejada corretamente, pode resultar em significativos passivos ambientais, como desmatamento, perda da diversidade biológica, contaminação e degradação dos recursos hídricos, destruição de matas ciliares, empobrecimento do solo e desequilíbrio ambiental (LOPES et al., 2014).

Dentre as substâncias presentes nos resíduos da indústria cafeeira, provenientes da etapa de despulpa do fruto cafeeiro destacam-se os compostos fenólicos, açúcares, lignina, celulose entre outros. Esses compostos orgânicos de ocorrência natural estão amplamente distribuídos no reino vegetal e atuam como metabólitos secundários em quantidades variadas. No café, os compostos fenólicos mais abundantes são derivados dos ácidos hidroxicinâmicos, podendo representar até 11,3% do peso seco do grão (BONDAM et al., 2022; COLPA, 2023; CAMPOS et al., 2021)

Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam eficazes tanto

do ponto de vista ambiental quanto econômico para o tratamento e reaproveitamento das águas residuárias geradas durante o processamento via umida dos grãos de café é fundamental para a preservação ambiental e o desenvolvimento econômico.

1.1 Ácido cafeico (AC)

O ácido cafeico é um fenólico com um anel benzênico, um grupo carboxílico e um ou mais grupos de hidroxila e/ou metoxila. Esses grupos conferem propriedades antioxidantes tanto aos alimentos quanto ao organismo. Além disso, o ácido cafeico é moderadamente solúvel em água e altamente solúvel em solventes orgânicos, como etanol e metanol. O ponto de ebulição do ácido cafeico é aproximadamente 300 °C

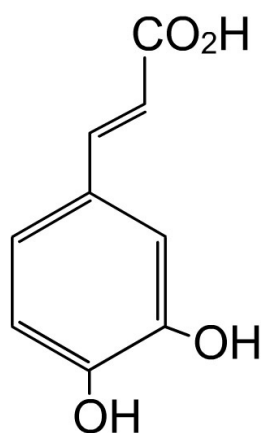


Figura 1 – Representação da molécula do ácido cafeico. Fonte: Autoria própria.

O ácido cafeico exibe diversas propriedades biológicas, incluindo atividade anti-mutagênicas, anti-inflamatórias, antibacterianas e antioxidantes sendo capaz de proteger as células contra danos oxidativos (SHUI; LEONG, 2002). Esse composto pode ser encontrado em diversas frutas e vegetais. É importante ressaltar que as propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias dos compostos fenólicos estão diretamente relacionadas às suas características estruturais, porém o descarte inadequado e em grandes quantidades pode aumentar a toxicidade deste local (ESTEVEES et al., 2008). Além disso, a eficácia dos compostos fenólicos é influenciada pela natureza do alvo biológico, pelas condições ambientais, pela dosagem aplicada e pela biodisponibilidade desses compostos.

2 Adsorção

A adsorção é uma transferência de massa em que a superfície de um sólido ou líquido exerce forças de atração que capturam moléculas de gases ou líquidos que entram em contato com essa superfície, fazendo com que essas moléculas permaneçam na superfície por um certo período de tempo. Ao contrário da absorção, onde as substâncias penetram no volume do material, na adsorção as substâncias se acumulam apenas na superfície do adsorvente. Quanto mais espessa for a superfície externa por unidade de massa sólida, maior será a proporção de massa adsorvida, já que os componentes adsorvidos se localizam nessa superfície (NASCIMENTO et al., 2020).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que um componente é transferido de uma fase gasosa ou líquida para a superfície de uma fase sólida ou líquida. A substância que se acumula com o tempo na interface de um material é referido como adsorbato ou adsorvato, e uma superfície sólida onde se acumula o adsorvato é chamada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).



Figura 2 – Nomenclatura do processo de adsorção. Fonte: Adaptado de (ALMEIDA, 2016).

Quando as moléculas de adsorvato da fase fluída atingem a superfície do adsorvente, o desequilíbrio das forças de Van der Waals na superfície da fase sólida resulta em um campo de forças. Esse campo de forças atrai e captura as moléculas de adsorvato. A duração da ligação da molécula de adsorvato em contato com a superfície do adsorvente é diretamente influenciada pela energia necessária para a adsorção da molécula. Isso significa que as pressões que a superfície exerce sobre essas moléculas e as forças de campo das moléculas próximas determinam a interação (PUC-RIO, a).

Além disso, um dos melhores métodos de tratamento de águas e efluentes é a adsorção, que é usada nas empresas para diminuir os níveis de compostos tóxicos

presentes nos efluentes (SANTANA et al., 2020; MOREIRA et al., 2015). A adsorção se destaca como uma alternativa eficiente para a remoção de micropoluentes em águas residuais, pois proporciona um alto grau de purificação para contaminantes em baixas concentrações. Além disso, é uma técnica de baixo custo, fácil operação e que não gera compostos tóxicos (DEMBOGURSKI, 2019).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos a depender das forças envolvidas, tendo cada qual suas próprias características, sendo elas a adsorção física e a adsorção química.

O processo inverso à adsorção é denominado dessorção. Na dessorção, as espécies que estavam acumuladas na superfície do adsorvente migram de volta para a fase fluida. A diferença de concentração é a força motriz desse processo entre as moléculas na superfície do adsorvente e aquelas no interior do fluido. A dessorção pode ser influenciada por fatores como temperatura, pressão e a presença de outros componentes no sistema, que podem alterar a taxa e a eficiência da liberação das substâncias adsorvidas. Frequentemente o adsorvente está formado por partículas que são colocados e mantido sob agitação, por onde a fase fluida flui constantemente até que todo o material seja empacotado, não havendo mais transferência de massa (PUC-RIO, a).

2.1 Adsorção física

No caso da adsorção física, as forças de van der Waals, são semelhantes às forças de coesão molecular, causam que as interações relativamente fracas ocorram entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Essas conexões são de longo alcance, mas são fracas e não requerem um sítio ativo específico para ocorrer. Sob uma perspectiva termodinâmica, a energia térmica associada à fisissorção geralmente é inferior a 10 kcal/mol, o que é aproximadamente equivalente à energia envolvida em processos de condensação ou vaporização (NASCIMENTO, 2014).

Além disso, devido à interação fraca entre o adsorvente e o adsorvato, o processo de adsorção física é exotérmico e reversível (FOUST, 1982). A menos que a difusão através da estrutura porosa ocorra, o equilíbrio é normalmente alcançado rapidamente. Essa interação ocorre porque dipolos permanentes ou induzidos se atraem uns pelos outros, sem que as alterações nos orbitais atômicos ou moleculares das espécies envolvidas. Essa fenômeno também é chamada de adsorção de Van der Waals. De acordo com uma interpretação alternativa, a adsorção física ocorre quando as forças de atração intermoleculares entre as moléculas da fase fluida e a superfície sólida são mais intensas do que as forças de atração entre as próprias moléculas no fluido (CLAUDINO, 2003). Além disso, a natureza química do adsorvato permanece inalterada porque não há forma ou rompimento de ligações químicas, o que permite a formação de uma variedade de camadas de moléculas

que adsorvem na superfície do adsorvente.(GOMIDE, 1980; VIDAL, 2012).

2.2 Adsorção química

A adsorção química apresenta ligações químicas que são muito mais fortes do que a fisissorção pois são novas ligações criadas pela dividir ou trocar elétrons entre as moléculas do adsorvato e a zona adsorvente. A quimiossorção ocorre em uma determinada temperatura, sendo da ordem do calor da reação, na faixa dos 40 a 400 kJ/mol (GOMIDE, 1980). Em tal situação, os elétrons de ligação se rearranjam com as moléculas, alterando a forma dos orbitais envolvidos. Isso é comparável a uma reação química. No entanto, a alteração eletrônica não é sempre completa; em vez disso, pode haver apenas uma alteração ou desvio parcial dos orbitais. Além disso, nem sempre a adsorção química é reversível visto que as ligações são muito fortes (DROGUETT, 1983)(MASEL, 1996).

Devido a essas propriedades, a quimiossorção é extremamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver o adsorvato quimicamente. Além disso, nem todas as moléculas encontradas nos fluidos podem ser quimicamente adsorvidos, afetando os que podem se ligar ao sítio ativo (PUC-RIO, a).

Assim, as principais diferenças da quimiossorção em relação à fisissorção são a formação de ligações químicas, um calor de adsorção superior a 100 *kJ/mol*, a ocorrência apenas em monocamada e sua alta especificidade.

3 Adsorventes

Os adsorventes têm uma grande aplicação industrial tendo como principal objetivo a separação e/ou purificação de uma substância desejada. Tanto a composição física quanto a química de um adsorvente desempenham um papel crucial na sua capacidade de adsorção, visto que a área superficial específica, porosidade, distribuição do tamanho dos poros, volume específico dos poros e a composição do material precursor influencia diretamente na qualidade do adsorvente (DOMINGUES, 2005).

Visando uma produção em larga escala, o adsorvente deve não só apresentar alta eficiência de remoção, mas também estar amplamente disponível e ser economicamente viável (KURODA et al.,). Um dos principais atributos é o seu baixo custo, uma vez que os adsorventes podem ser fabricados a partir de precursores biomássicos provenientes de resíduos industriais (MOHAN; SREELAKSHMI, 2008).

Os materiais devem ter uma variedade de características para desempenhar a função de adsorventes, como seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, baixo custo de obtenção e processamento, inércia química, alta densidade, área superficial específica elevada e distribuição adequada de poros. Esses atributos podem ser intrínsecos ao material ou consequência do método de preparação específico utilizado.

4 Termodinâmica da adsorção

A termodinâmica é o ramo das ciências físicas que investiga as variações energéticas associado aos efeitos físicos e químicos, abrangendo um amplo espectro de conhecimento e aplicação (NASCIMENTO et al., 2020). A termodinâmica de adsorção é um ramo que se concentra no estudo de fenômenos nos quais as moléculas de um material são retidas na superfície de outra substância, sendo essencial para a compreensão do processo de adsorção nos combinação de componentes inorgânicos e orgânicos em uma solução aquosa. As investigações termodinâmicas são de grande relevância para definir quais os adsorventes mais adequados e avaliar a sua capacidade de adsorção. A cinética da adsorção é essencial para a análise dos tipos e mecanismos do processo de adsorção com mudanças na temperatura da solução (SILVA, 2018).

É possível usar o fluxo de energia do sistema para a área circundante como um critério de espontaneidade. A energia que sai do sistema é chamada de exergônica ($\Delta G^\circ < 0$) e, portanto, espontânea. Por outro lado, o processo é chamado de endergônico e, portanto, não espontâneo quando a energia entra no sistema ($\Delta G^\circ > 0$). Experimentos que envolvem o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente em diferentes temperaturas e concentrações iniciais de adsorvato podem ser realizados para calcular tanto a variação de energia de Gibbs (ΔG°) quanto a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°).

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, em outras palavras, quando o movimento não tende mais para reagentes ou produtos, assume-se a condição $\Delta G^\circ = 0$, que equivale a $\Delta S^\circ = 0$.

Para adsorções do tipo física, isto é, quando as forças envolvidas são consideradas fracas, a energia do sistema liberada no sistema é pequena. Por contrapartida, quando essas forças são fortes, como no caso da quimissorção é liberada uma maior quantidade de energia comparada a fisissorção (ATKINS, 1999; RIBEIRO, 2019).

As medições de entalpia são mais comuns (a variação de temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida pode ser usada para calcular a entalpia de adsorção). Valores para ΔH° abaixo de 25 kJ.mol^{-1} podem indicar fisissorção. Quando a entalpia do processo atingir valores que rompam e formem ligações químicas, isto é, a adsorção pode ser chamada de quimissorção se for mais negativa (processo espontâneo) do que 40 kJ.mol^{-1} . Embora no mundo real, essa regra não é totalmente precisa, quanto maior a energia liberada, maior é a probabilidade de ligações químicas serem formadas entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020).

É fundamental levar em consideração que a constante de equilíbrio (K_c adimensi-

onal) tem um impacto direto na estimativa destes parâmetros. A constante de equilíbrio K_c é dependente do tipo de isoterma de adsorção escolhida, dentre elas, isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e isoterma de Redlich-Peterson (SILVA, 2018)

4.1 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é fundamental para obter informações essenciais no projeto e na análise de processos de separação por adsorção. Quando a capacidade de adsorção varia com a pressão, conservando a temperatura constante, podem ser obtidas curvas conhecidas como isotermas. Essas isotermas de adsorção, cruciais para os cálculos termodinâmicos, representam graficamente a quantidade adsorvida de um componente por unidade de massa do adsorvente (q_e) em relação à concentração de equilíbrio desse componente (C_e).

Quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente, ocorrem os íons ou moléculas tendem a fluir para a superfície do meio aquoso. do adsorvente até que C_e seja a quantidade de soluto presente na fase líquida permaneça idêntico. Neste ponto, o sistema está em equilíbrio e a capacidade do adsorvente é avaliada (q_e) (COONEY, 1999).

Para garantir a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e comparar quantitativamente o comportamento de adsorção para vários sistemas ou para as diferentes condições que existem dentro do mesmo sistema (ROYER, 2008).

Após a obtenção do equilíbrio, o adsorvente é separado da solução por meio de um filtro de membrana, papel de filtro ou centrifugação. Assim, é realizada uma análise da solução residual para determinar a concentração residual do adsorvato (C_e). A cromatografia gasosa ou líquida, a espectrometria no ultravioleta ou visível, a espectrometria de absorção ou emissão são algumas das muitas técnicas analíticas que podem ser usadas. ou outras técnicas adequadas para determinar esta concentração. Mas um balanço de massa é necessário para obter valores de q_e . em que o nível de adsorvente deve ser igual a quantidade de adsorvato extraído da solução, calculada usando a equação 4.1.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

Em que:

q_e : capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$);

C_o : concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g).

Pode-se construir um gráfico dos valores de q_e versus C_e após as determinações de q_e e C_e , que são representados na abscissa, ou eixo horizontal, e q na ordenada, ou eixo vertical, como mostra a Figura 3.

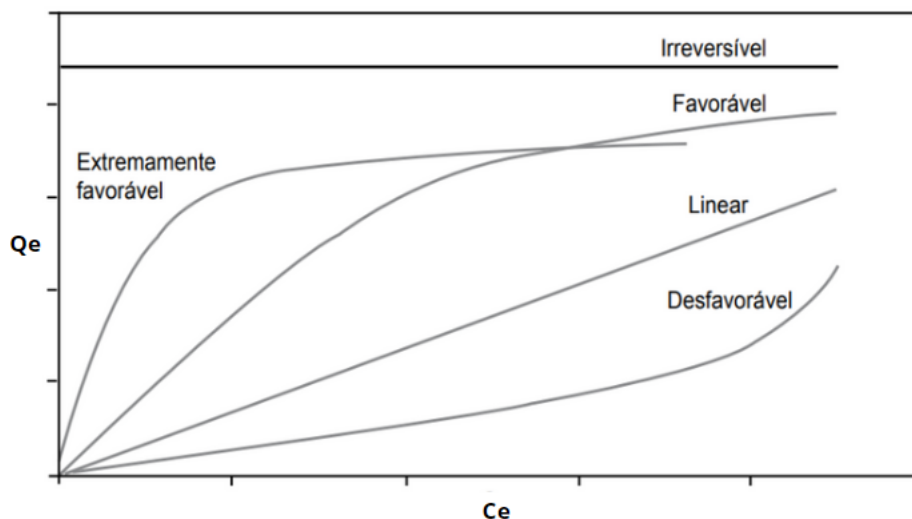


Figura 3 – As isothermas de adsorção possíveis. Adaptado de (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009)

A origem recebe isothermas lineares e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Uma isoterma favorável indica que, em baixas concentrações do adsorvato, uma grande quantidade é retida pelo adsorvente. Isso significa que o adsorvente é eficiente em manter o adsorvato na fase líquida em equilíbrio, mesmo quando a concentração é baixa. Por outro lado, a isoterma é irreversível. O aspecto negativo é que a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ou a massa de adsorvente utilizada não influenciam a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente. Mesmo com uma alta concentração de adsorvato em equilíbrio na fase líquida, a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente permanece baixa (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009)

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define as isothermas de adsorção e dessorção com base na forma e no tipo de defasagem, representando assim a fisissorção de nitrogênio. Na Figura 4 é apresentada seis grupos de isothermas definidos pela IUPAC.

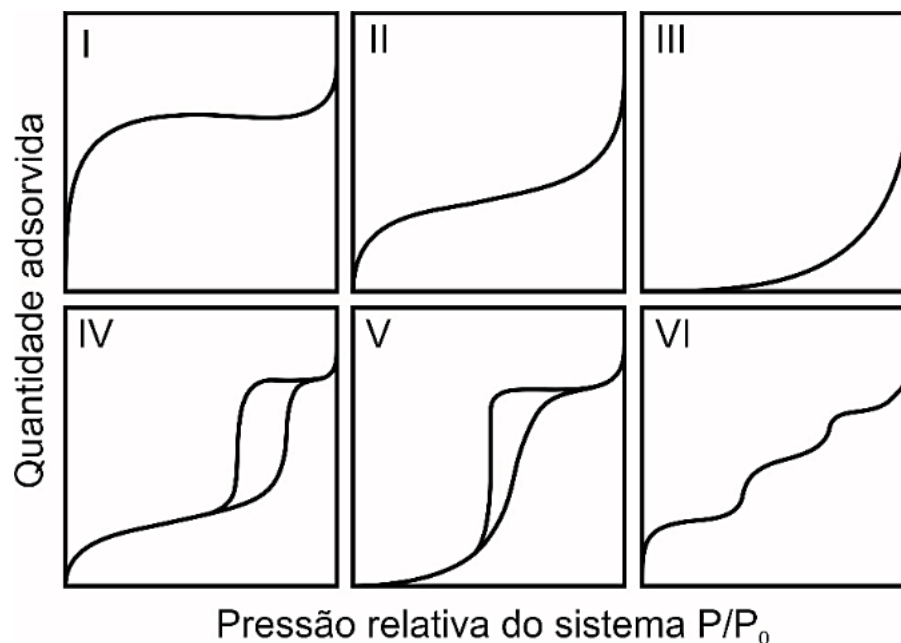


Figura 4 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. Fonte: Adaptado de (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1998)

Cada tipo de poro está relacionado ao tipo de isoterma. A adsorção em microporos é referida como isoterma do tipo I. Em sistemas não porosos, a isoterma do tipo II está localizada na adsorção. Na isoterma tipo III, com o avanço da adsorção, as moléculas do soluto e a camada adsorvida interagem mais entre si do que com a superfície. Devido à presença de finos capilares, a dessorção e a adsorção não coincidem nas isotermas do tipo IV. Isso resulta no preenchimento completo dos mesoporos em pressões relativas menores que 1 (P/P_0).

As isotermas do tipo V e o loop de histerese podem ser encontrados em alguns adsorventes porosos como a isoterma III, mas as interações são fracas como no tipo IV. A isoterma do tipo VI, que é uma subvariante da isoterma do tipo II, está relacionada à adsorção em superfícies não porosas uniformes.

4.2 Parâmetros termodinâmicos

A energia de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) são grandezas importantes que ajudam a entender como a temperatura influencia o processo de adsorção. Por meio dessas grandezas é viável a identificação do processo, indo de espontâneo, exotérmico ou endotérmico (MALEKI, 2015).

Para valores positivos de ΔS existe um aumento de entropia na interface sólido/líquido, permitindo que ocorra mudanças na estrutura no adsorbato e no adsorvente. Valores negativos de ΔG° e ΔS indicam que o processo é espontâneo. Com relação a

entalpia (ΔH), valores positivos correspondem a processos endotérmicos e os negativos exotérmicos (SRIVASTAVA; MA; SANTOS, 2006).

Para processos de fisorção, o ΔH é tipicamente exotérmico, e a energia que é liberada é chamada de entalpia de adsorção. Os valores de ΔH_{ads} normalmente oscilam entre -10 kJmol^{-1} e -40 kJmol^{-1} , sem exceder -60 kJmol^{-1} . O equilíbrio desses processos é alcançado rapidamente. As moléculas que são adsorvidas por meio da adsorção física geralmente podem se espalhar ao longo da superfície sem estar fixados em um local específico (ZUIM, 2010).

A determinação da variação de energia livre de Gibbs ΔG° pode ser realizada por meio da aplicação da Equação 4.2. Essa grandeza termodinâmica está essencialmente associada à constante de equilíbrio K_L do processo de adsorção, a qual, por sua vez, é influenciada pela temperatura em que ocorre a adsorção (ZUIM, 2010). Além disso, a variação de energia livre ΔG° é influenciada não apenas pela constante de equilíbrio, mas também pelas variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), conforme expresso na equação 4.3.

Dessa forma, a relação entre a variação de energia livre de Gibbs ΔG° , a constante de equilíbrio K_L e as variações de entalpia e entropia (ΔH e ΔS) é fundamental para compreender os processos de adsorção em sistemas químicos. Conseqüentemente, a temperatura desempenha um papel crucial na determinação dessas grandezas termodinâmicas, influenciando diretamente a espontaneidade e a viabilidade dos processos de adsorção.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (4.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.3)$$

Em que:

R: constante universal dos gases ideais ($\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

T: temperatura, em Kelvin (K).

O valor de K_L é fica em função de $1/T$, como a equação a seguir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (4.4)$$

5 Carvão ativado

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonáceos com uma estrutura altamente porosa e uma área superficial específica elevada. É importante ressaltar que, na estrutura do CA, o carbono não está organizado em camadas bem definidas, como no grafite, mas sim em uma rede desordenada (material amorfo). Além disso, esses materiais podem ser produzidos a partir de matérias-primas como madeira, turfa, carvão mineral, biomassa residual, entre outras. A matéria-prima passa então por um processo de ativação física ou química, que visa o desenvolvimento de porosidade no sólido precursor. Essa porosidade elevada proporciona uma grande capacidade de adsorção, tornando os carvões ativados eficazes na remoção de impurezas e contaminantes de líquidos e gases. São amplamente utilizados em filtros de água, purificadores de ar e em diversas aplicações industriais e médicas ([MATATOV-MEY TAL; SHEINTUCH, 1998](#)).

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser ativado. Cascas de coco, bagaço de cana-de-açúcar, casca de soja e resíduos de petróleo são alguns dos precursores utilizados. Devido a essa diversidade de precursores, existe uma grande variedade de carvões ativados, que apresentam características distintas dependendo da matéria-prima e da técnica de ativação empregada em sua produção. A ativação pode ser realizada por processos físicos, como a aplicação de vapor a altas temperaturas, ou por processos químicos, utilizando agentes como ácido fosfórico ou cloreto de zinco. Cada método influencia a estrutura porosa e as propriedades de adsorção do carvão ativado, tornando-o adequado para diferentes aplicações ([GUILARDUCI et al., 2006](#)).

Além disso, sua porosidade diferenciada é classificada em macroporos, mesoporos e microporos de acordo com o tamanho dos poros. Os macroporos têm diâmetros superiores a 50 nm (500 Å), os mesoporos variam de 2 a 50 nm (20 a 500 Å) e os microporos são menores que 2 nm (menores que 20 Å). Essa estrutura pode ser comparada a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores ao longo do tempo ([CLAUDINO; MINOZZO, 2000](#)). É fundamental destacar que a maioria dos materiais carbonáceos possui um grau específico de porosidade. Sua área superficial específica varia de 10 a 15 $m^2 \cdot g^{-1}$. No entanto, com a oxidação dos átomos de carbono após o processo de ativação, a área superficial pode aumentar até 800 $m^2 \cdot g^{-1}$. ([CLAUDINO; MINOZZO, 2000](#)).

Assim, o desenvolvimento de carvões ativados para aplicações ambientais tem sido amplamente investigado, particularmente para o tratamento de efluentes industriais com compostos fenólicos. Esses estudos focam nas propriedades promissoras dos carvões ativados, como a alta capacidade de adsorção e o baixo custo, o que os torna uma solução eficaz e econômica para a remoção de contaminantes dos efluentes ([CLAUDINO, 2003](#)).

5.1 Produção do carvão ativado

Para a obtenção de carvões ativados, são necessárias basicamente duas etapas, que podem variar conforme o método de ativação utilizado. A primeira etapa é a carbonização, que transforma o material precursor em carvão por meio da pirólise em atmosfera inerte. A segunda etapa é a ativação, que visa aumentar a porosidade e a área superficial específica do carvão. Esse processo de ativação é necessário após a pirólise, uma vez que carvão produzido permanece preenchido parcialmente com compostos betuminosos e alcatrões (SCHNEIDER, 2008).

Além disso, a qualidade e as propriedades do carvão ativado dependem significativamente do método de ativação empregado, além dos parâmetros usados, que incluem taxa de aquecimento, temperatura final e fluxo de gás de arraste. A matéria-prima escolhida também desempenha um papel crucial, pois o teor de cinzas presente na matéria-prima pode influenciar o processo de ativação. Assim, altos níveis de cinzas podem comprometer a eficiência da ativação e a qualidade do carvão ativado final, pois as cinzas podem obstruir os poros e reduzir a área superficial específica disponível para a adsorção. Portanto, a seleção cuidadosa do material precursor e o controle das condições de ativação são essenciais para otimizar as propriedades do carvão ativado (SOARES, 2002).

Na ativação física a primeira etapa é a pirólise, onde o material precursor, é aquecido em uma atmosfera inerte (sem oxigênio) a altas temperaturas, geralmente entre 400 e 500 °C. Durante a pirólise, o material é carbonizado, removendo a maior parte dos compostos voláteis. No entanto, o carvão gerado ainda possui uma estrutura relativamente densa, com porosidade limitada. Assim, após a pirólise, o carvão é submetido à ativação física. Neste estágio, o carvão é exposto a um agente oxidante, como vapor de água ou dióxido de carbono, a temperaturas elevadas, geralmente entre 800 e 1.200 °C. A ativação física é chamada assim porque utiliza um meio físico (como vapor ou gás) para criar e expandir a porosidade no carvão. O agente oxidante reage com o carbono, abrindo poros adicionais e aumentando a área superficial do carvão. Esse processo cria uma estrutura porosa e com elevada área superficial específica, tornando-o altamente eficiente na adsorção de moléculas (Figura 5).

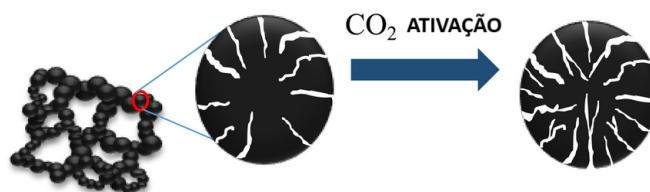


Figura 5 – Processo de ativação física para o aumento da área superficial específica do carvão ativado. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2022).

Já a ativação química envolve a impregnação do material precursor com um agente

químico específico, seguida pela ativação. Assim, o material precursor pode ser impregnado com agentes químicos como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxido de potássio (KOH) ou carbonato de sódio (Na_2CO_3), dentre outros. Após a impregnação, o material é submetido a um processo de carbonização a altas temperaturas, geralmente entre 400 e 800°C, em atmosfera inerte (sem oxigênio). Ressalta-se que o agente químico utilizado ajuda a desenvolver uma estrutura porosa ao reagir com o carbono, formando uma rede de poros interconectados. No entanto, após o processo de ativação, é necessário lavar o carvão ativado para remoção do excesso de agente químico e outros resíduos.

Na ativação física, o precursor cria uma estrutura porosa que passa por tratamento térmico para aumentar sua área superficial, podendo ser variado de 800 °C a 1100 °C, conforme mostrado na Figura 5. Isso ocorre devido à capacidade de certos átomos na estrutura de interagir seletivamente com certos gases em relação à matriz carbonácea, resultando em sua remoção seletiva.

6 Método de Pechini

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi descrito por Magio Pechini em julho de 1967. Pechini apresentou, em sua patente, uma inovação significativa ao descrever a síntese de titanatos e niobatos utilizando uma resina polimérica obtida a partir de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. O método baseia-se na mistura de íons metálicos numa solução, seguida pela transformação controlada dessa solução em um gel polimérico. Posteriormente, a matriz polimérica é removida, resultando no desenvolvimento de um precursor de óxido com um elevado grau de homogeneidade (PETRYKIN, 2011).

A síntese baseia na dissolução de sais metálicos ou alcóxidos em uma solução contendo ácido cítrico e etilenoglicol. O ácido cítrico forma complexos com os íons metálicos, enquanto o etilenoglicol atua como um agente polimérico. Após a formação do citrato metálico e a adição o polialcool a solução é então aquecida (100 - 120 °C), promovendo assim a polimerização. É importante ressaltar que o processo de polimerização transforma a solução líquida em um gel polimérico, que encapsula os íons metálicos em uma rede tridimensional. Este gel é conhecido por sua capacidade de criar uma estrutura porosa e homogênea. Em seguida, o polímero formado é seco e, posteriormente, calcinado a altas temperaturas (400 a 600 °C) para remover os componentes orgânicos, resultando na formação de óxidos metálicos com uma estrutura porosa bem definida e uma distribuição uniforme dos íons metálicos.

Este método possui a vantagem de obter materiais com boa homogeneidade, controle preciso da composição e alta pureza dos produtos (GAUDON et al., 2002; KAKIHANA, 1996).

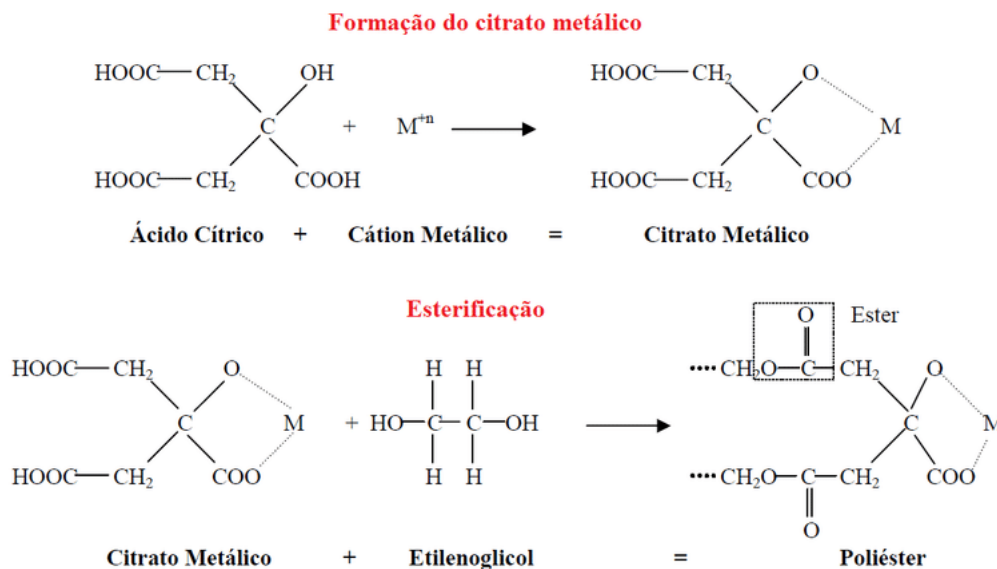


Figura 6 – Representação esquemática da polimerização no método de Pechini. Fonte: Adaptado de (KAKIHANA, 1996).

Atualmente, a utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, sendo amplamente usado na síntese de materiais dielétricos, fluorescentes e magnéticos. Este método apresenta diversas vantagens, tais como sua simplicidade, a síntese realizada em temperaturas baixas, a facilidade de ajustar as variáveis do processo, a baixa contaminação e a capacidade de produzir pós nanométricos. No entanto, algumas desvantagens podem surgir, como o custo elevado de certos reagentes e a tendência à formação de aglomerados nos pós (FAROU, 2011; PETRYKIN, 2011).

Assim como todo método de síntese proposto, existem inúmeras variações com propósito de melhorar a síntese. Entre essas possibilidades, destacam-se a alteração dos reagentes, o processo de tratamento térmico e a substituição do agente complexante.

7 Propriedades magnéticas

Em processos de purificação e tratamento de efluentes aquosos, os materiais magnéticos oferecem vantagens devido à sua facilidade de manipulação e remoção do meio utilizando ímãs ou bobinas magnéticas. Isso contribui para a redução dos custos operacionais (AMBASHTA; SILLANPAA, 2010; JIANG et al., 2019). Na natureza alguns elementos possuem propriedades ferromagnéticas, com o ferro destacando-se devido à sua grande disponibilidade, baixa toxicidade e predominância na forma de Fe^{3+} . Além disso, outras formas de ferro, como óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, também são comumente encontradas. As principais formas de óxido de ferro são: magnetita (Fe_3O_4 ou $FeO \cdot Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) e hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) (CAMPOS et al., 2015).

A caracterização estrutural desses óxidos e minerais tem sido realizada por meio de técnicas analíticas como difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. Além disso, outras técnicas podem ser empregadas para complementar essa análise, tais como espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de alta resolução e difração de elétrons.

A magnetita apresenta uma estrutura cristalográfica cúbica de fase centrada (grupo de espaço: $Fd3m$) cuja célula unitária está representada na Figura 7. A magnetita é um material negro com dureza entre 5,5 e 6 (escala de Mohs) e densidade entre 5,1 e 5,2 $g \cdot cm^{-3}$, além de ser um material ferromagnético e muito abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (USMAN et al., 2018). A magnetita, em sua forma pura, é um óxido com 72,00 % de ferro e 28,00 % de oxigênio, com uma massa específica da ordem de 5.200 $kg \cdot m^{-3}$ (NEUPPMANN, 2016).

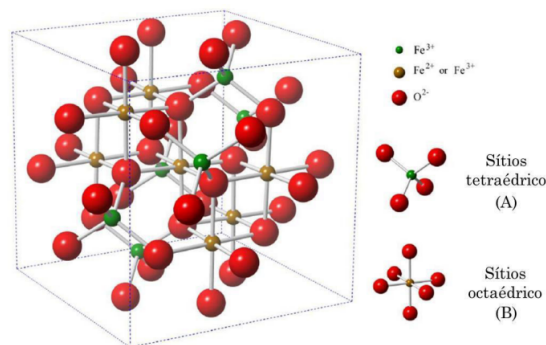


Figura 7 – Célula unitária da magnetita. Fonte: Adaptado de (GALVÃO, 2015).

A característica magnética da magnetita é resultado do alinhamento paralelo dos momentos magnéticos individuais dos centros metálicos que estão acoplados (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Esse comportamento é normalmente exibido em materiais em que os elétrons não estão presos em orbitais d ou f que se combinam com elétrons de orbitais

comparáveis, produzindo uma comunicação capaz de ajustar os giros.

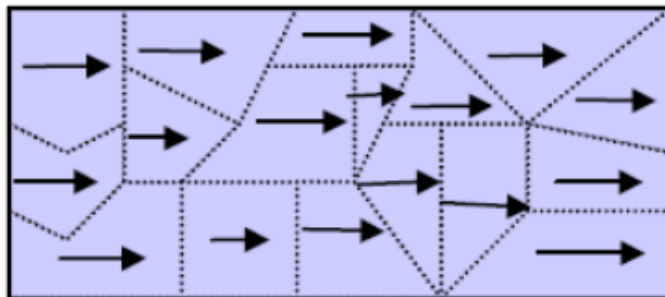


Figura 8 – Domínios magnéticos alinhados. Fonte: Adaptado de (PUC-RIO, b).

Na estrutura da magnetita há íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , coordenados em campo octaédrico, que trocam elétrons constantemente acima de 120 K , convertendo a magnetita de um isolante para um semiconductor. Além disso, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em campo octaédrico estão acoplados ferromagneticamente. Já os íons Fe^{3+} , posicionados em sítios octaédricos e tetraédricos, estão acoplados antiferromagneticamente pelo átomo de oxigênio por um mecanismo de supertroca, levando a um pequeno momento magnético resultante considerando apenas a sub-rede de Fe^{3+} . Finalmente, o ferromagnetismo da magnetita é devido aos spins desemparelhados do Fe^{2+} em coordenação octaédrica, que possui momentos de spin individuais com magnitudes diferentes do Fe^{3+} em campo tetraédrico (PHAN et al., 2016).

A hematita é a principal fonte mundial de ferro e o mineral mais abundante que o contém em sua estrutura (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Ela apresenta a fórmula química Fe_2O_3 , que em sua forma pura, é um óxido com 69,99 % de ferro e 30,01 % de oxigênio, isto é, representa o estado de oxidação mais alto do ferro. Existe uma estrutura hexagonal compacta (HC) com uma cor acinzentada e traço castanho avermelhado e uma massa específica de aproximadamente $5.100\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. A hematita, diferente da magnetita, pode ser separada de outros minerais por sua susceptibilidade magnética reduzida em campos magnéticos com gradientes de campo altos (NEUPPMANN, 2016).

Parte II

Objetivos

O objetivo principal do estudo foi produzir carvões ativados com nanopartículas magnéticas a partir do bagaço de cana-de-açúcar para o tratamento de águas residuárias da agroindústria do café. Para alcançar esse objetivo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar os carvões ativados com diferentes concentrações de nanopartículas de ferro;
2. Caracterizar os adsorventes magnéticos quanto à composição química, estrutural, térmica e morfológica;
3. Avaliar a capacidade desses materiais na remoção do ácido cafeico e do fenol utilizados como molécula modelo das águas residuárias provenientes da agroindústria do café;
4. Determinar a cinética de adsorção do fenol e do ácido cafeico no materiais sintetizados com nanopartículas de ferro.

Parte III

Materiais e Métodos

8 Materiais e Métodos

Como precursor dos adsorventes utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar. Para a síntese do polímero contendo Fe, foi utilizado nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e etilenoglicol ($C_2H_6O_2$).

9 Procedimentos experimentais

9.1 Síntese dos adsorventes

Para a síntese dos adsorventes magnéticos, foi utilizado como precursor o bagaço de cana-de-açúcar. A síntese dos adsorventes ocorreu de acordo com as seguintes etapas: (1) síntese do polímero representada na Figura 11 e (2) ativação física da mistura polímero/biomassa, representada pela Figura 12.

Etapa 1: Inicialmente, foi preparado através do método dos precursores poliméricos, uma resina polimérica, a qual foi misturada ao bagaço de cana-de-açúcar, visando obter materiais com teores de 5% e 10% de nanopartículas magnéticas de Fe. Para a preparação da resina foram utilizados nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e ácido cítrico, na proporção molar de 3:1 ácido cítrico/metálico, os quais foram inicialmente dissolvidos em água destilada e mantidos sob agitação a $70^\circ C$ por 1 h para a formação do complexo citrato-metal. Em seguida o complexo citrato-metal foi misturado a uma solução de etilenoglicol (agente polimerizante) na proporção mássica de 60:40 de citrato metálico/etilenoglicol em massa. A solução formada foi colocada em banho de óleo a $110^\circ C$ até a formação de uma massa viscosa. A análise do teor de Fe presente nos polímeros foi realizada em um mufla, sob atmosfera de ar, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$ até a temperatura de $800^\circ C$, visando a completa carbonização do material. Assim, considerando que o óxido de ferro presente foi a Hematita, determinou-se previamente a porcentagem de óxido de ferro presente no polímero (as análises foram realizadas em triplicata).

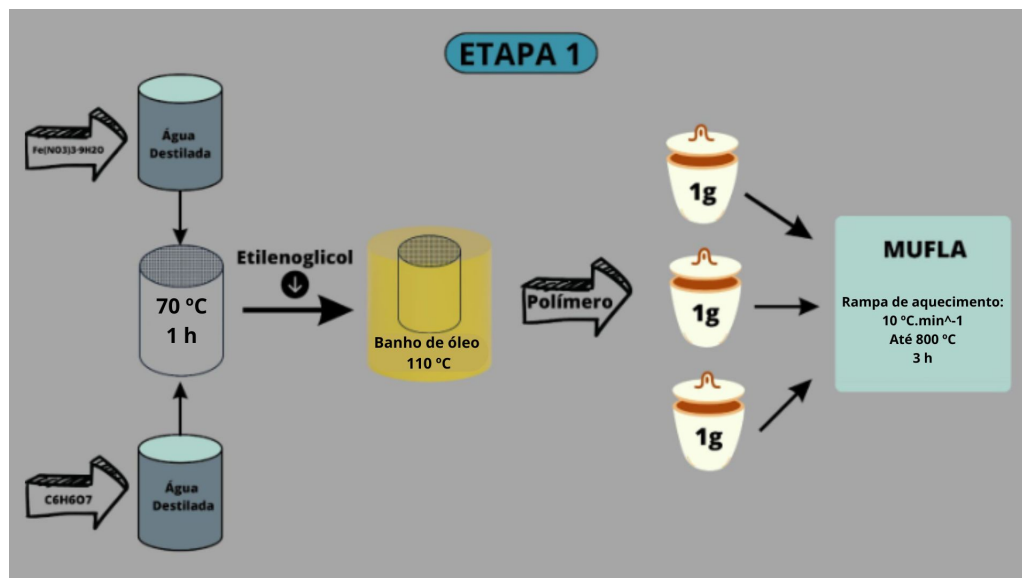


Figura 11 – Representação da síntese do polímero utilizando a técnica de Pechini alterada.
Fonte: Autoria própria

Etapa 2: Após a obtenção do material polimérico e da quantificação do teor de Fe presente, o polímero foi misturado com o bagaço de cana-de-açúcar (previamente triturado em um moinho de bolas), visando obter materiais com teores de 5% e 10% de nanopartículas de Fe. Em seguida o material foi submetido a tratamento térmico em um reator de pirólise (Thermo Scientific Lindberg, Blue M 1100C Tube Furnace) para ativação. A ativação física dos materiais foi realizada utilizando os seguintes passos, conforme a Figura 12: A) inicialmente a mistura polímero/biomassa foi tratada termicamente em atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ até 50°C , onde permaneceu por 15 min; B) em seguida foi feito um aumento na temperatura até 550°C (rampa $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), onde permaneceu por 2 h; C) após esse período os materiais foram aquecidos de 550°C até 800°C sob atmosfera de N_2 com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; D) atingida a temperatura de 800°C , modificou-se o gás para o CO_2 , onde permaneceu por 1h. Logo após esse período, o reator foi desligado e deixado resfriar com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 . Todos esses passos estão representados com na Figura 14. Seguindo o procedimento descrito acima, foram sintetizados os seguintes materiais: carvão ativado puro, Carvão ativado contendo 5% Fe em massa e carvão ativado contendo 10% Fe em massa.

Foram preparados três adsorventes com diferentes teores, onde para a preparação do material contendo 10% de Fe utilizou-se as seguintes condições: 10 g de bagaço de cana-de-açúcar e 0,2286 g de polímero com ativação física a 800°C no reator de pirólise, representado pela Figura 13. Já o material contendo 5% de Fe foram utilizadas as seguintes condições de síntese: 10 g de bagaço de cana-de-açúcar e 0,13715 g de polímero com ativação física a 800°C no reator de pirólise, representado pela Figura 13. Por fim, para efeitos de comparação, também foi preparado um carvão ativado sem nanopartículas de

ferro, utilizando as seguintes condições: 10 g de bagaço de cana-de-açúcar com ativação física a 800°C no reator de pirólise, representado pela Figura 13.

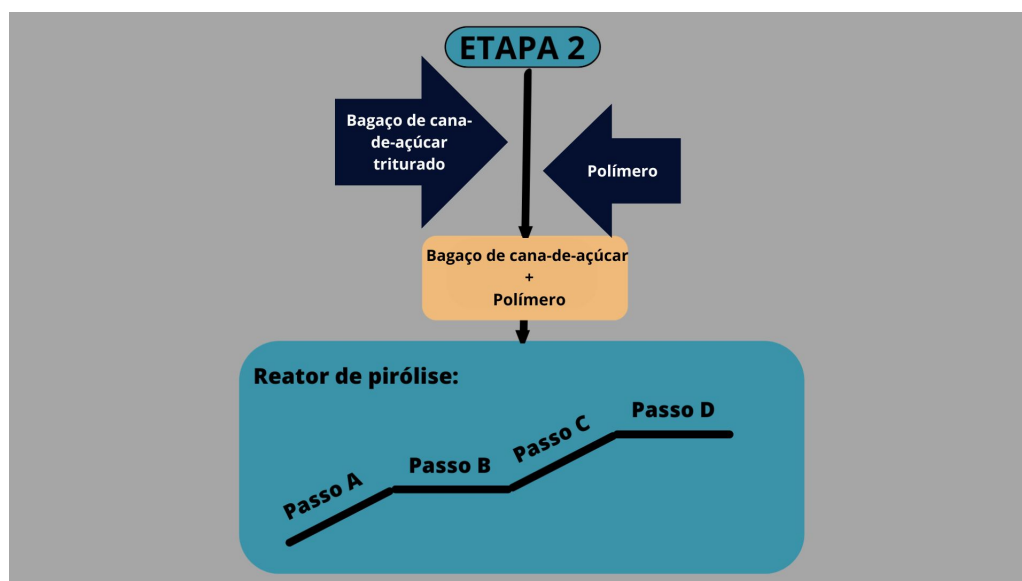


Figura 12 – Ilustração da carbonização e da ativação do carvão de bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Autoria própria



Figura 13 – Imagens do reator de pirólise (Thermo Scientific Lindberg, modelo Blue M 1100C Tube Furnace). Fonte: Autoria própria

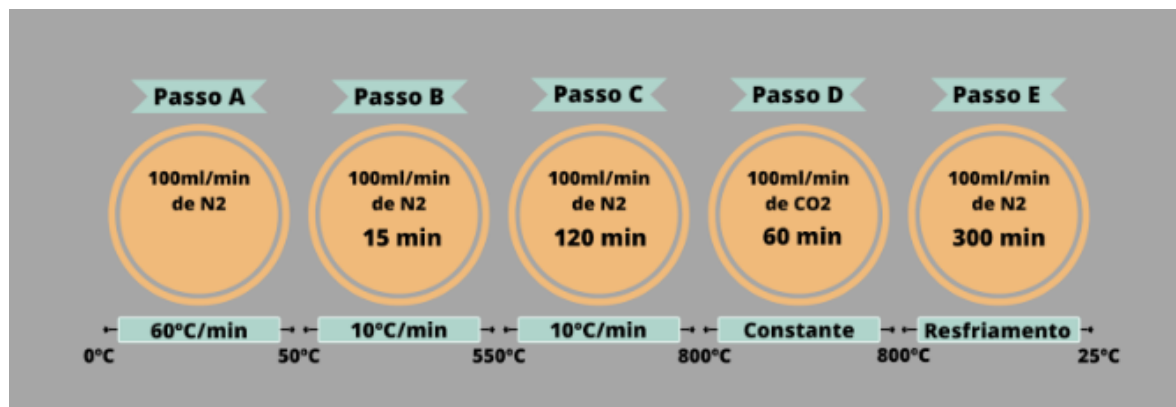


Figura 14 – Etapas de carbonização e ativação do bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Autoria própria

Etapa 3: O carvão foi lavado com o excesso de água destilada à temperatura ambiente de 25 °C após ser retirado do forno. O carvão foi seco em uma estufa a 70 °C por 12 h, conforme a Figura 15.

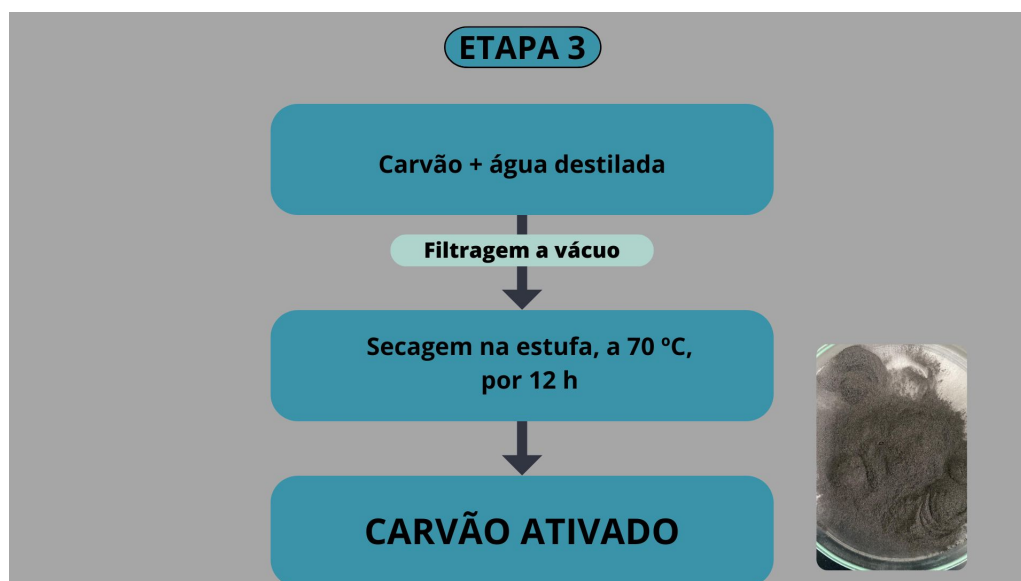


Figura 15 – Ilustração da etapa de lavagem do carvão de bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Autoria própria

9.2 Testes de adsorção

9.2.1 Testes de adsorção de fenol

Para preparar a solução de 200 ppm de fenol, dissolveu-se 50 mg de fenol em um balão volumétrico de 250 ml com água destilada. Para os testes de adsorção, foram utilizados 10 ml dessa solução de fenol, com dois diferentes teores de adsorvente: 10 mg e 20 mg. Os testes foram feitos em duplicata, utilizando um banho Metabólico modelo

Dubnoff SL157, com uma temperatura constante de 25 °C. Posteriormente, cada solução foi centrifugada em uma centrífuga para tubos (QUIMIS). Para determinar a concentração de fenol, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis, modelo K37-UVVIS. As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda de 268 nm, característico da solução de fenol. Para determinar a concentração de fenol presente na solução, foi construída uma curva de calibração analítica (Figura 16), obtida a partir de concentrações crescentes de fenol (10, 20, 50, 100 e 150 ppm).

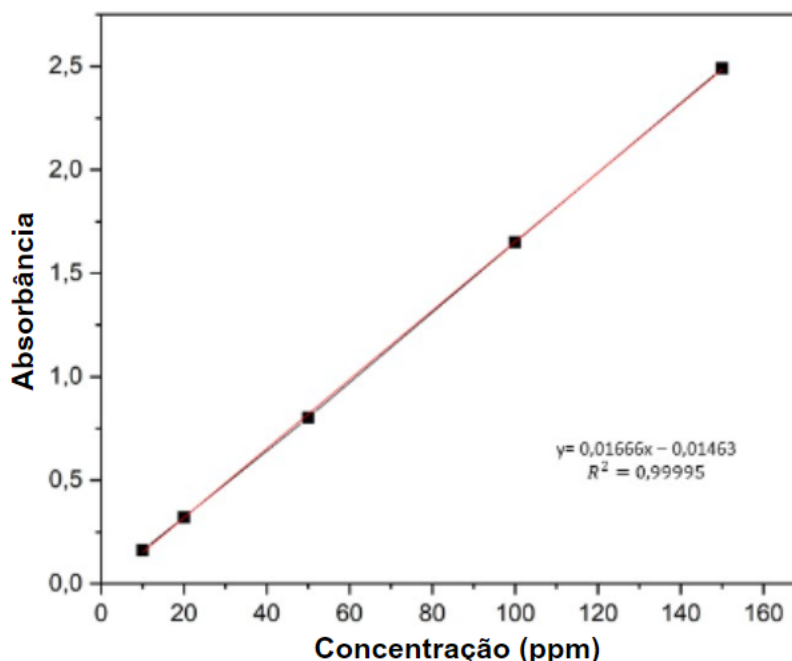


Figura 16 – Curva de calibração da solução de fenol. Fonte: Autoria própria.

A quantidade de fenol removido da solução por grama de adsorvente ($mg.g^{-1}$) foi calculada utilizando a equação 4.1.

9.2.2 Testes de adsorção do ácido cafeico

Para preparar uma solução de 100 ppm de ácido cafeico, foram colocados 25 mg de ácido cafeico em um balão volumétrico de 250 mL. Adicionou-se 1 mL de etanol e a mistura foi submetida a ultrassom até que o ácido cafeico estivesse completamente dissolvido. Após a dissolução, completou-se o volume com água destilada. Para os testes de adsorção, foram utilizados 10 ml da solução aquosa de ácido cafeico e 10 mg do material adsorvente em um béquer, sob agitação constante. Os testes foram realizados em duplicata, utilizando um banho-maria modelo Dubnoff SL157, com temperatura constante de 25 °C. Posteriormente, cada solução foi centrifugada em uma centrífuga para tubos (QUIMIS). A curva de calibração analítica (Figura 17) foi obtida a partir de concentrações crescentes de ácido cafeico (1, 2,5, 5, 7,5 e 10 ppm).

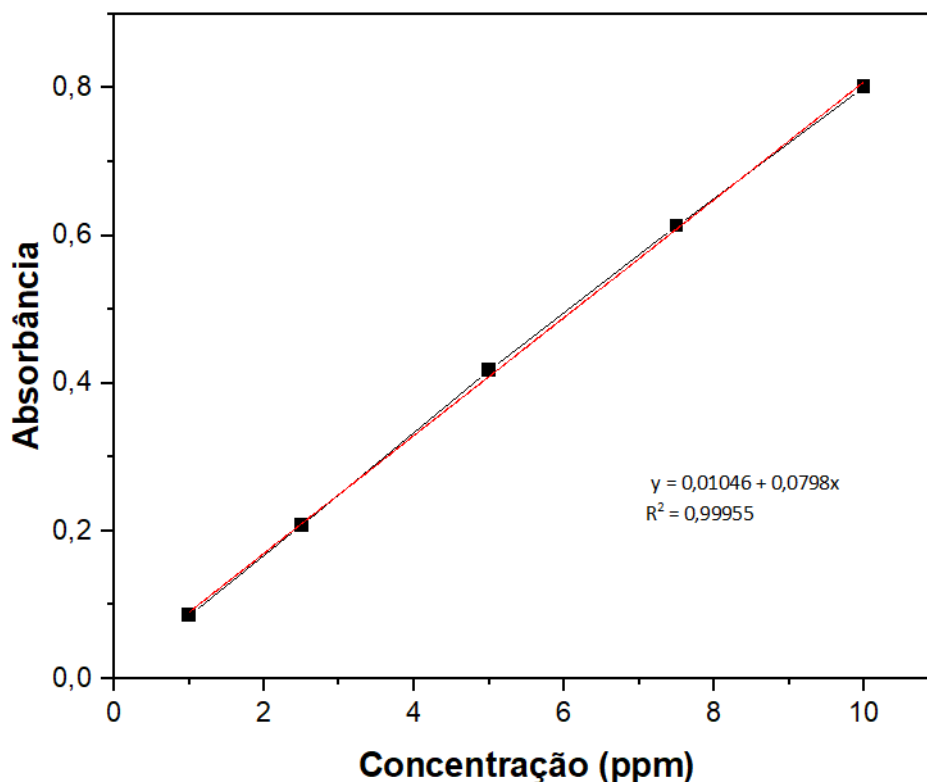


Figura 17 – Curva de calibração da solução de ácido cafeico. Fonte: Autoria própria.

As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda de 314 nm, característico da solução de ácido cafeico. A quantidade de ácido cafeico removido da solução por grama de adsorvente ($mg.g^{-1}$) foi calculada utilizando a equação 4.1.

9.3 Caracterização dos adsorventes

9.3.1 Difração de raios X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX para determinar a estrutura cristalina do material e identificar os óxidos de ferro presentes no adsorvente. A análise foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em um intervalo de 2θ de $10^\circ - 80^\circ$ sob corrente de 30 mA e tensão de 30 kV a 2°min^{-1} .

9.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado ao EDS possibilita a observação da morfologia dos materiais. Além disso, a técnica EDS permite a determinação qualitativa da composição química dos elementos presentes nos materiais. As imagens geradas por emissão de campo de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) foram gravados usando um instrumento Philips XL-30 FEG.

9.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) foi empregada para a investigação da estrutura interna dos materiais em nível nanométrico. Essa técnica oferece uma visualização detalhada da microestrutura dos materiais, incluindo a identificação de nanocristais, nanopartículas e outras características de interesse em escala nanométrica. Os exames foram realizados em um microscópio FEI-TECNAI G2 F20 operado a 200 kV.

9.3.4 Análise de magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante é usado na caracterização magnética do material (momento magnético) em função do campo magnético aplicado. O princípio de operação do VSM (Magnetômetro de Amostra Vibrante) está associado à detecção da força eletromotriz (FEM) nas bobinas sensoras, a qual é gerada pelo fluxo magnético proveniente do movimento da amostra (SAMPAIO et al., 2000).

O equipamento é um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) que utiliza uma controladora da EG&G Princeton Applied Research VSM modelo 4500. O eletroímã vai até 10 kOe e é alimentado por uma fonte da Tectrol 8000 W.

9.3.5 Análise térmica diferencial simultânea (SDT)

Essa é uma técnica que determina se os eventos térmicos são endotérmicos ou exotérmicos. As medidas foram realizadas em um analisador simultâneo TGA/DSC (SDT) marca TA Instruments, modelo SDT 650, em um intervalo de temperatura de 10°C a 1000°C, com uma taxa de 10°C · min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. A análise termogravimétrica monitora o aumento ou diminuição da massa de uma amostra em relação à temperatura. O instrumento utilizado é a termobalança, que pesa continuamente a amostra quando a temperatura do forno segue um cronograma prescrito.

9.3.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A análise foi feita por meio do espectrômetro de infravermelho médio com transformada de fourier, modelo Vertex 70, marca Bruker (Germany). Foi utilizado o acessório para medida da Reflectância Total Atenuada (ATR - Attenuated Total Reflectance), com cristal de diamante, onde foram feitos 32 scans com resolução de 4 cm^{-1} .

9.3.7 Adsorção/dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram medidas com um instrumento Micromeritics ASAP 2020, utilizando um pré-tratamento a 180°C por 1 h. A área superficial específica (SSA) foi calculada usando a equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET). Além disso foi feita a determinação da área superficial específica (BET) e distribuição do tamanho dos poros (BJH).

Parte IV

Resultados e Discussões

10 Caracterização dos adsorventes

10.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 18, demonstram o comportamento de três amostras, sendo elas o carvão puro, carvão 5%Fe e carvão 10%Fe, as amostras apresentaram padrões de difração parecidos. Assim, os difratogramas presentes na Figura 18 apresentam dois halos amorfos localizados na região de 2θ entre 20-30° e 40-50°. A formação desses halos reflete a presença de um ordenamento de curto alcance. Adicionalmente, verifica-se a presença de um pico em $2\theta = 26,7^\circ$, atribuído ao plano cristalográfico (002) referente ao carbono grafítico (JCPDS 75-1621). A formação de fases mais organizadas de carbono pode ser atribuída ao processo de tratamento térmico do material em temperaturas mais elevadas e da presença de óxido de ferro. Além disso, é possível observar um pico de difração referente a fase SiO_2 em $2\theta = 50,5^\circ$ (102) (JCPDS: 46-1045) presente no bagaço-de-cana, além dos picos de magnetita $2\theta = 43^\circ$ (400) e 57° (511) (JCPDS 190629), mesmo após a lavagem do material precursor para posterior ativação. É importante destacar que, para amostras contendo 5% e 10% de Fe, foram identificadas fases de ferros referentes a magnetita (Fe_3O_4) em $2\theta = 35^\circ$ (311), 43° (400), 53° (422) e 57° (511) (JCPDS 190629), da fase hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) com um pico centrado em $2\theta = 32,7^\circ$ (104) e da fase maghemita ($Fe_2O_3 - \gamma$) com um pico centrado em $2\theta = 42,8^\circ$ (311). A presença dessas diferentes fases evidencia a eficácia da adição de nanopartículas ao material.

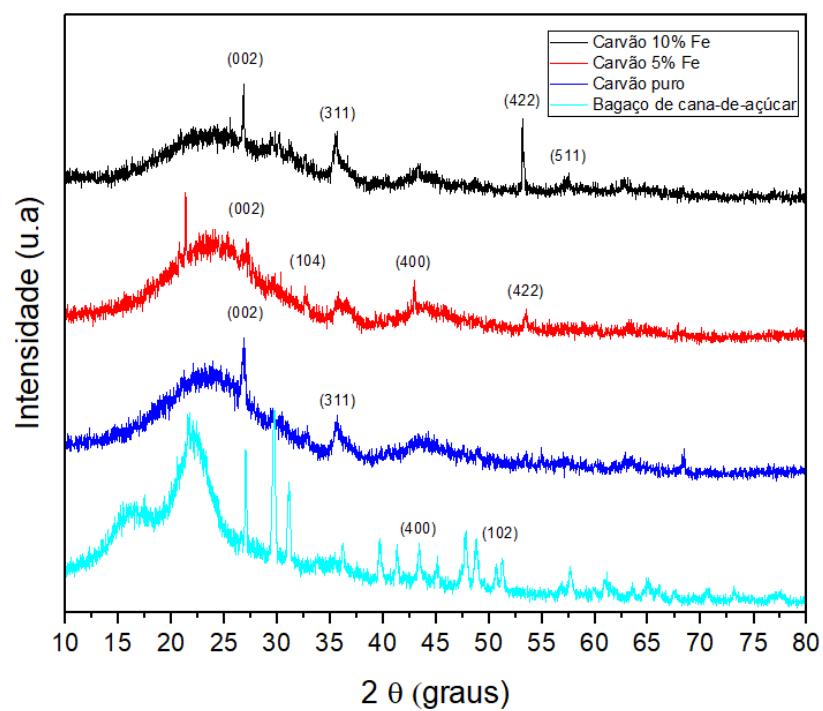


Figura 18 – Difratoimetria de raio x do bagaço de cana-de-açúcar, carvão ativado puro, 5% e 10% de ferro.

10.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)

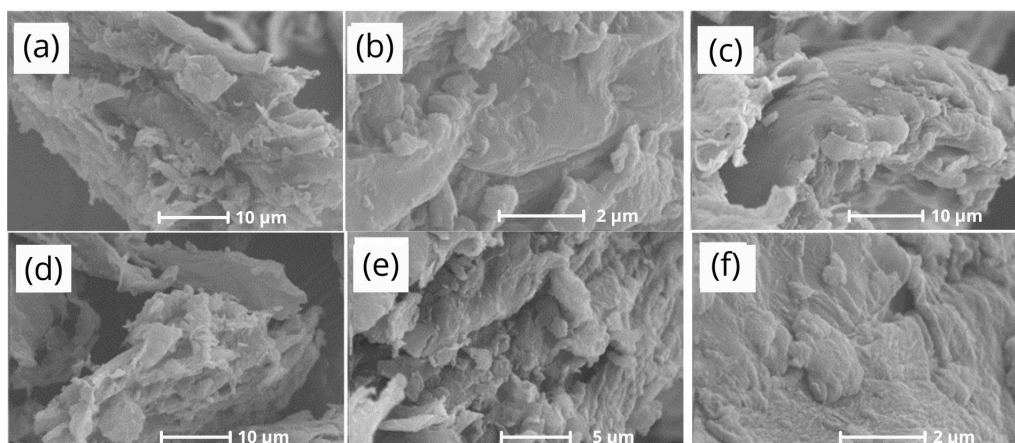


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado. (a,b) Carvão puro; (c,d) Carvão 5% Fe; (e,f) Carvão 10% Fe. Fonte: Autoria própria.

A fim de examinar a morfologia dos carvões, empregou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 19). Independentemente das quantidades de ferro, todas as amostras revelaram superfícies irregulares com a presença de algumas fibras a qual pode ser atribuída ao material precursor. No entanto, é possível observar na Figura 19(e) uma aproximação 5000x, Figuras 19(e), que o carvão puro (Fig.19b) possui uma estrutura mais homogênea quando comparada com as amostras contendo carvão 5% Fe (Fig.19c) e o carvão 10% Fe (Fig.19e). Essa modificação na morfologia dos materiais, pode ser atribuída a presença de nanopartículas de ferro nos materiais.

10.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)

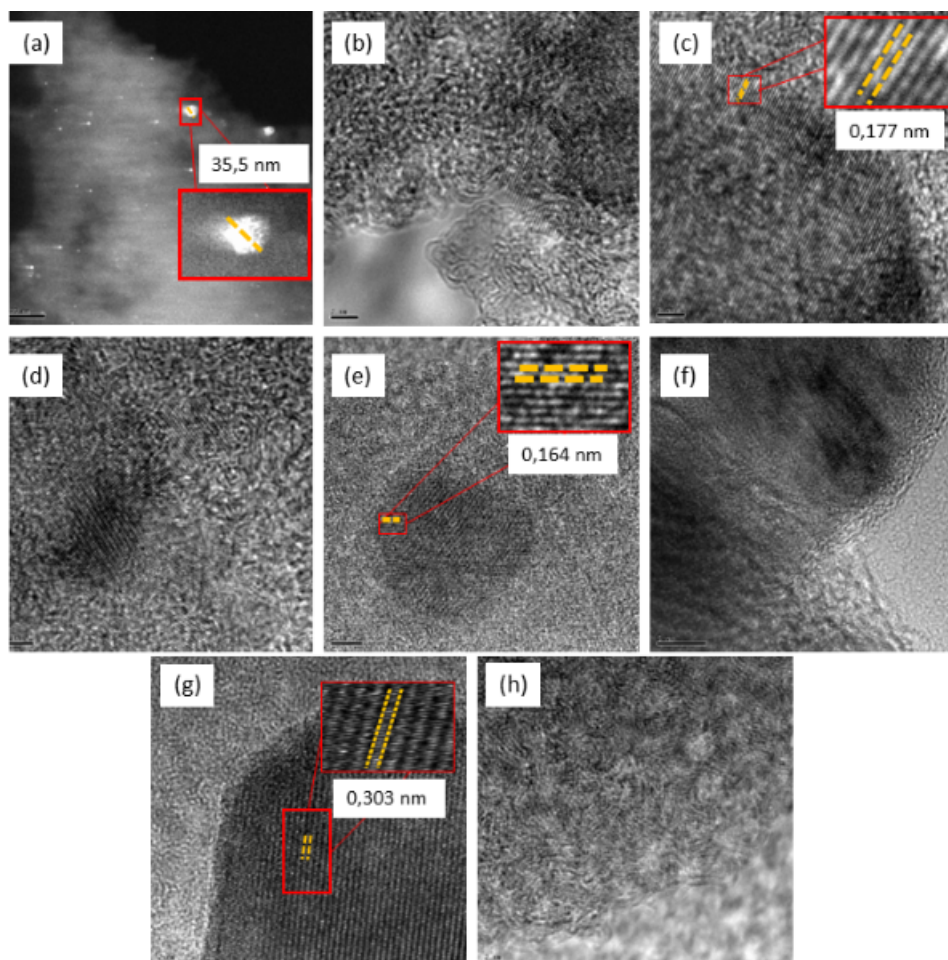


Figura 20 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. (a,b,c,d) Carvão 5% Fe; (e,f,g,h) Carvão 10% Fe. Fonte: Autoria própria.

Na Fig.20a, foi possível identificar a presença de pequenos pontos claros, os quais correspondem a nanopartículas de ferro presentes nos materiais modificados. Essa distinção é atribuída ao núcleo mais denso das partículas de ferro em relação às partículas de carbono. Além disso, na Fig.20c, pode-se notar a presença de um conjunto de franjas de rede, com uma distância interplanar de 0,177 nm, que representa a magnetita (422). Estas linhas estão concentradas na área mais escura da amostra de carvão contendo 5% de ferro. Para a amostra de carvão com 10% de ferro, essa mesma configuração de linhas é observada na Fig.20e, porém com uma distância interplanar de 0,303 nm, que representa a magnetita (220). Na Fig.20g, essa distância interplanar foi de 0,164 nm, que representa a magnetita (511).

10.4 Magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM)

Na Figura 22, são apresentadas as curvas de magnetização, à temperatura ambiente, com base no campo magnético aplicado para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, carvão com 5% de Fe e carvão com 10% de Fe. Os três principais parâmetros analisados são a magnetização de saturação, a magnetização remanente e o campo coercivo.

Observa-se que a magnetização de saturação do carvão 10% Fe foi de 0,9 emu/g, apresentando uma variação entre 2000 e 5000 Oe, após a qual não houve variações significativas. Em contraste, o carvão 5% Fe exibiu uma magnetização de saturação de 0,3 emu/g, com variação ocorrendo entre 1000 e 2500 Oe.

A magnetização remanente do carvão 10% Fe foi de 0,24 emu/g, enquanto para o carvão 5% Fe de Fe foi de 0,11 emu/g. Esses valores indicam que, após a remoção do campo magnético externo, o carvão 10% Fe exibiu uma magnetização maior em comparação com o carvão 5% Fe. Isso sugere que os domínios magnéticos no carvão 10% Fe permanecem alinhados por um período mais prolongado do que os domínios no carvão 5% Fe.

Ao analisar o campo coercivo, definido como o campo magnético necessário para zerar a magnetização do material, observou-se que o carvão 10% Fe apresentou valores de 222 Oe e -223 Oe. Em contraste, o carvão 5% Fe exibiu valores de 318 Oe e -301 Oe. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou valores de campo coercivo de 186 Oe e -105 Oe, indicando a presença de impurezas na amostra estudada, uma vez que tais valores deveriam idealmente ser nulos.

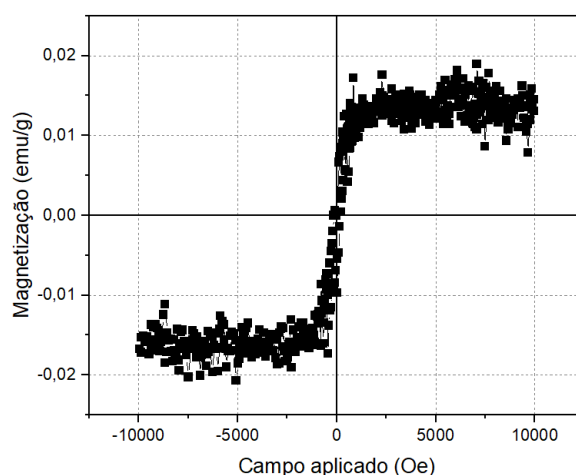


Figura 21 – Magnetização por magnetometria de amostra vibrante do bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Autoria própria.

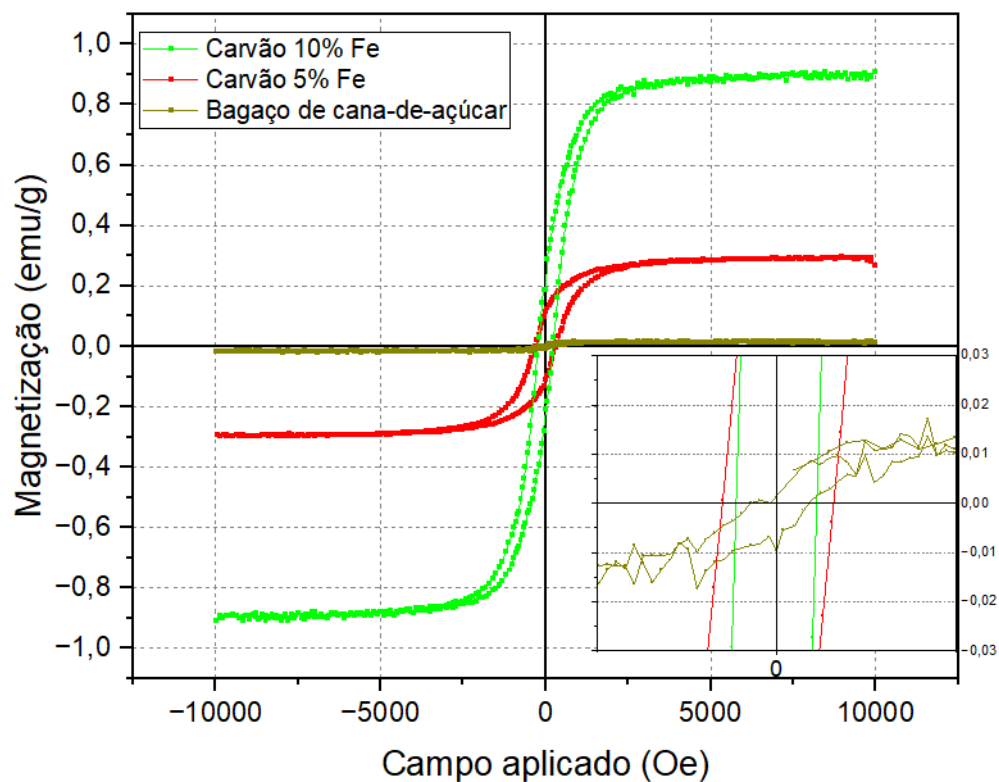


Figura 22 – Magnetização por magnetometria de amostra vibrante. Fonte: Autoria própria.

10.5 Análise térmica diferencial simultânea (SDT)

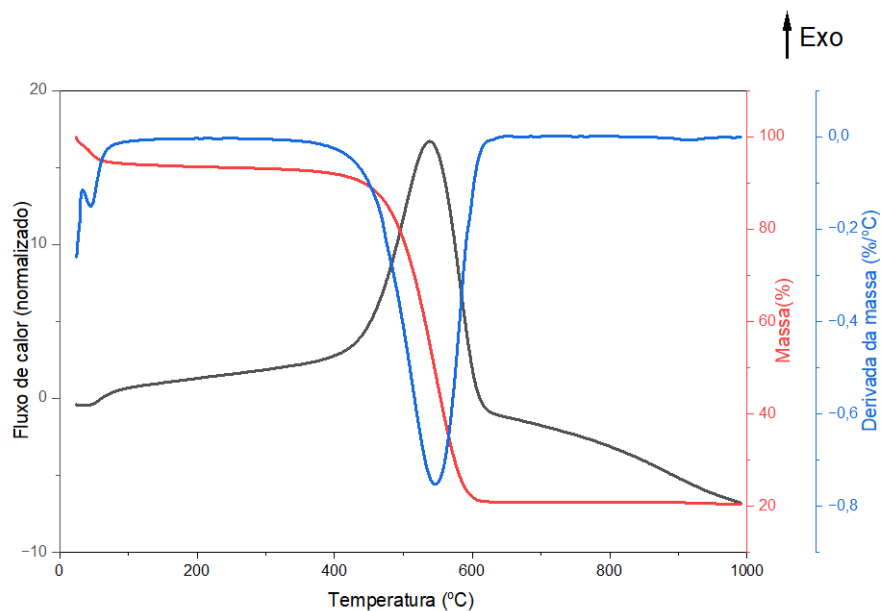


Figura 23 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão puro. Fonte: Autoria própria.

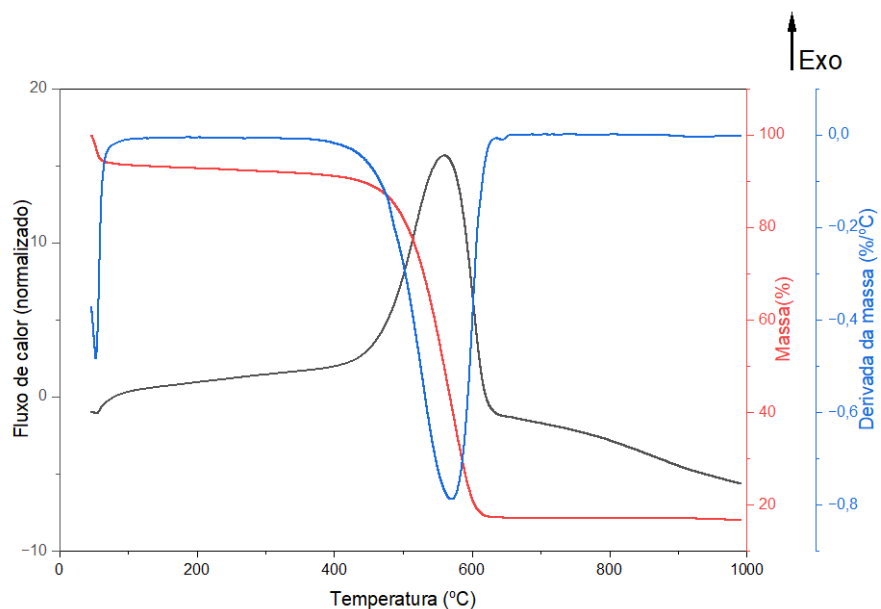


Figura 24 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão 5%Fe. Fonte: Autoria própria.

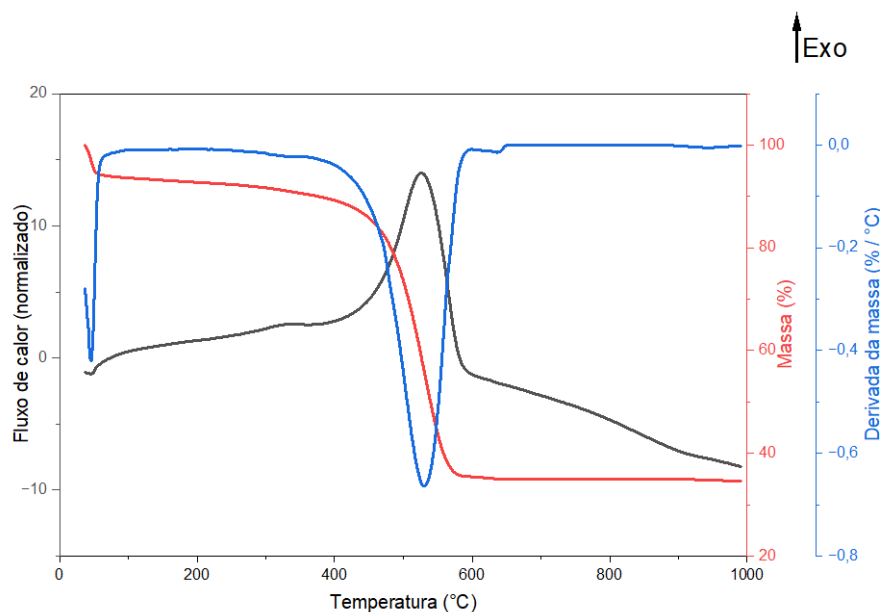


Figura 25 – Análise térmica diferencial simultânea do Carvão 10%Fe. Fonte: Autoria própria.

Na figuras acima, são apresentados os dados simultâneos de TGA/DSC obtidos em atmosfera de ar sintético. Observa-se que todos os materiais apresentam perda de massa a medida que a temperatura aumenta. Em todas as três amostras, há uma pequena perda de massa em temperaturas inferiores a 100°C , atribuída à desorção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na estrutura. Além disso, verifica-se outra perda de massa em torno de 550°C , devido a oxidação do carbono presente na amostra, porém vale ressaltar que o tratamento térmico foi feito a 800°C para a ativação física do carvão. A partir dos gráficos, destaca-se que os materiais exibem comportamento exotérmico, indicando uma reação espontânea.

Assim observa-se uma redução de massa de 80% no carvão puro devido a queima do material orgânico, 83% no carvão contendo 5% de ferro e 75% no carvão com 10% de ferro. Isto confirma a existência de ferro nas amostras.

10.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os dispositivos usados são chamados de espectrômetros de infravermelho. Eles medem como uma substância absorve, transmite ou reflete a radiação infravermelha. Por meio desse tipo de análise de superfície, é possível obter informações detalhadas sobre as vibrações moleculares presentes na amostra, o que está adsorvido no meio, quais as ligações na superfície. Essas vibrações estão diretamente relacionadas aos grupos funcionais

e às ligações químicas presentes no material, permitindo uma análise química altamente precisa, conforme os padrões mostrados.

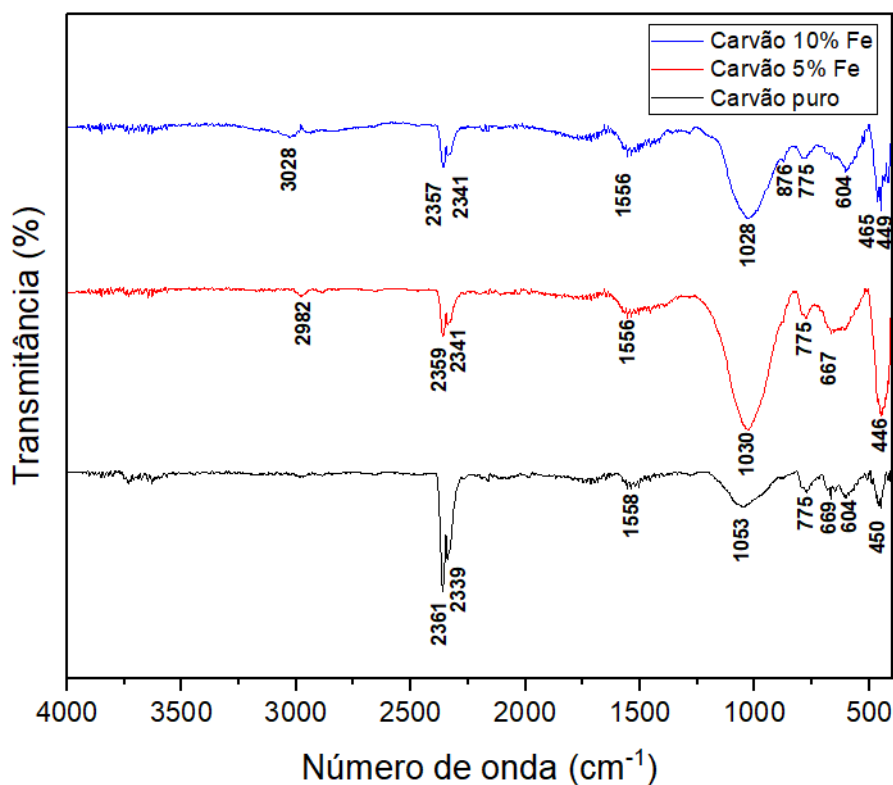


Figura 26 – Espectros na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} . Fonte: Autoria própria.

A presença da faixa na região de 2340-2360 cm^{-1} indica que há estiramento dos grupos CH_3 , CH_2 e CH encontrados em alcanos. As bandas localizadas na região de 670 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações da ligação $C=O$ em ácidos carboxílicos. Os picos na faixa de 400-700 cm^{-1} correspondem ao estiramento $C-C$, enquanto os picos que variam de 1200-1000 cm^{-1} indicam a presença de alongamento ($C-O$) (HIDAYU et al., 2013; RANI et al., 2014).

Tabela 1 – Principais picos no espectro do infravermelho para materiais carbonáceos. Fonte: Adaptado de (COATES, 2000; IKHTIARBAKTI; GARESO, 2018)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
2930 - 2900	Estiramento assimétrico C-H
1510 - 1450	Estiramento do anel aromático
1260 - 1000	C-O em ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres ou ligação P=O em ésteres fosfato
900 - 670	Curvatura fora do plano do C-H aromático
700 - 400	Estiramento C-C

10.7 Adsorção/Dessorção de N₂

Na Figura 27, é apresentado a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para a amostra do carvão com 10 % Fe. Com base no perfil das isotermas, a figura é do tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC), uma característica de materiais mesoporosos.

A área superficial específica da amostra sem ferro é de aproximadamente 261 m²g⁻¹. Após a adição de ferro, a área superficial dos materiais aumenta para aproximadamente 346 m²g⁻¹, o carvão com 5% de Fe para 452 m²g⁻¹ e o carvão com 10% de Fe. Esse aumento na área superficial dos materiais pode ser atribuído aos poros aumentados do carvão ativado. Devido ao aumento da área superficial, o ferro ajudou na ativação do carvão.

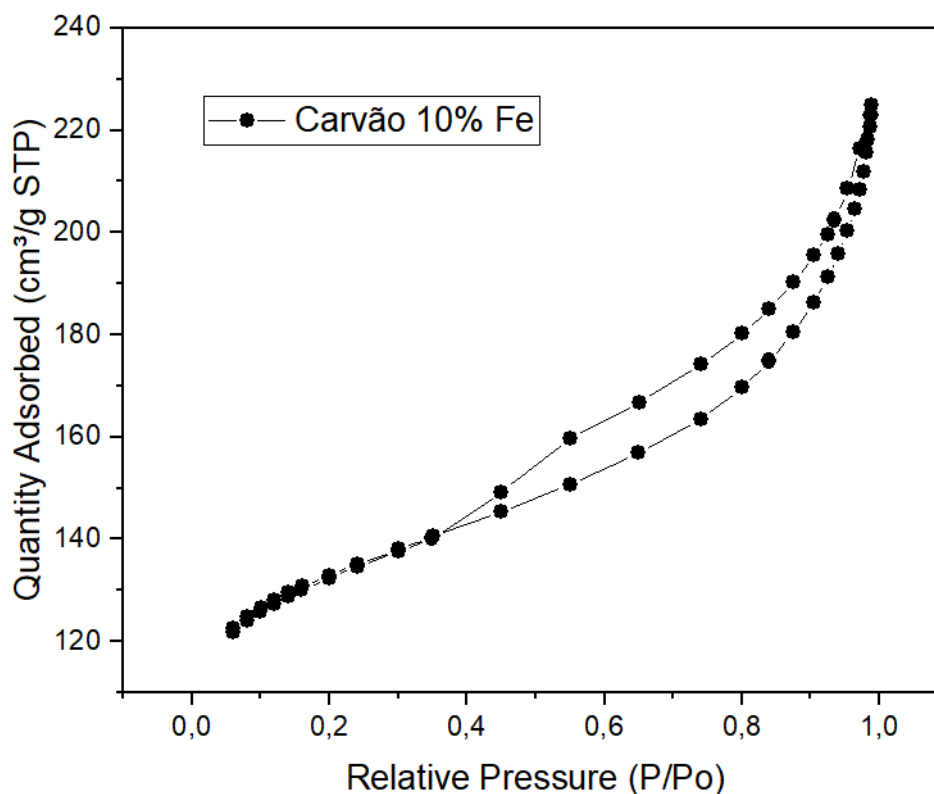


Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o Carvão 10% Fe. Fonte: Autoria própria.

A isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção, visto isso as áreas superficiais específicas são de grande importância e fazem com que o comportamento do material seja diferente em detrimento das ocasiões.

10.8 Testes de Adsorção

10.8.1 Fenol

Nesta seção, os procedimentos experimentais foram realizados com o objetivo de determinar o nível máximo de capacidade de adsorção dos materiais sintetizados. Os experimentos foram conduzidos a uma temperatura constante de $25^{\circ}C$, e a quantidade de fenol adsorvida por cada material foi registrada em função do tempo (Figura 28). O objetivo principal desses experimentos foi avaliar a capacidade máxima de adsorção dos materiais e o tempo necessário para alcançar o equilíbrio termodinâmico.

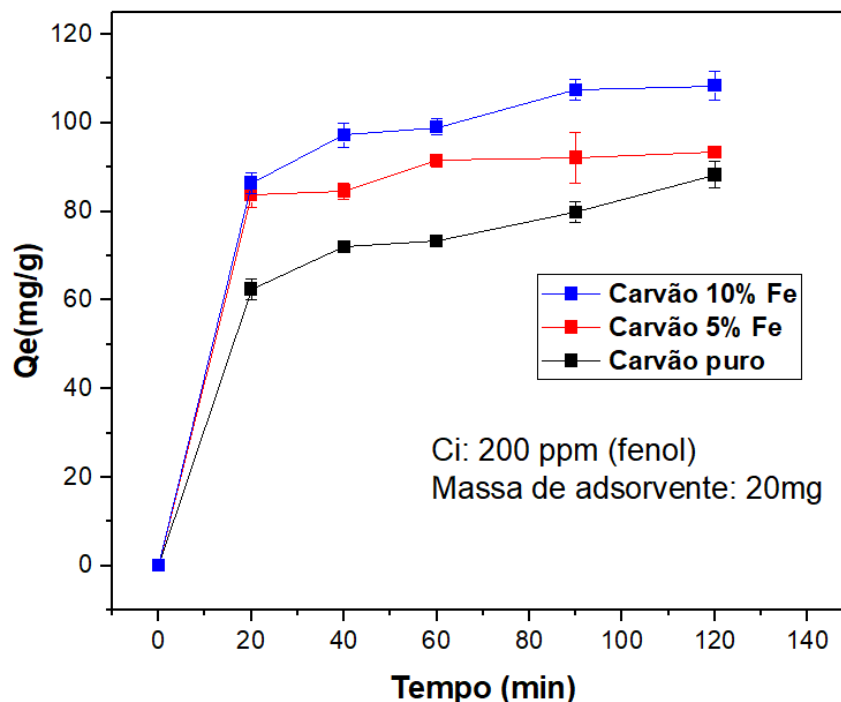


Figura 28 – Quantidade de fenol adsorvido por grama de catalisador ($mg.g^{-1}$) em função do tempo. Fonte: Autoria própria.

Na Figura 28, observa-se que, após 90 minutos, o carvão puro e os carvões contendo 5% e 10% de Fe apresentaram capacidades de adsorção de fenol por grama de catalisador próximas. Em que o carvão com uma concentração de 10% de ferro apresentou uma maior capacidade de adsorção quando comparado com os demais, atingindo um valor máximo de Q_e de 108 mg/g. Os outros materiais também apresentaram capacidades de adsorção significativas, com o carvão puro registrando 100 mg/g e o carvão com 5% de ferro de 93 mg/g. Isso indica que a adição das nanopartículas não interferiu no processo de adsorção. Além disso, verifica-se que, nos primeiros 20 minutos, a velocidade de adsorção aumenta significativamente. É importante ressaltar que a cinética da adsorção pode ser dividida em duas etapas distintas: inicialmente, ocorre uma rápida adsorção na superfície externa do adsorvente, resultando em uma taxa de adsorção elevada. Em seguida, há uma fase mais lenta de adsorção, que ocorre principalmente na superfície interna do material (JOSÉ, 2005). É importante destacar que a incerteza da medição foi determinada com base no desvio padrão em cada intervalo de tempo analisado.

Realizou-se também um teste de adsorção de 24 horas. Assim, Como mostrado na Figura 29, o carvão com 10% de Fe apresentou melhor capacidade de adsorção, alcançando uma concentração residual de 65 mg/L. Isso representa uma redução significativa de 67,5% em relação à concentração inicial de 200 ppm da solução de fenol. Os outros dois adsorventes

testados, o carvão com 5% de ferro e o carvão puro, também apresentaram resultados satisfatórios, com concentrações residuais de 89 mg/L e 81 mg/L, respectivamente.

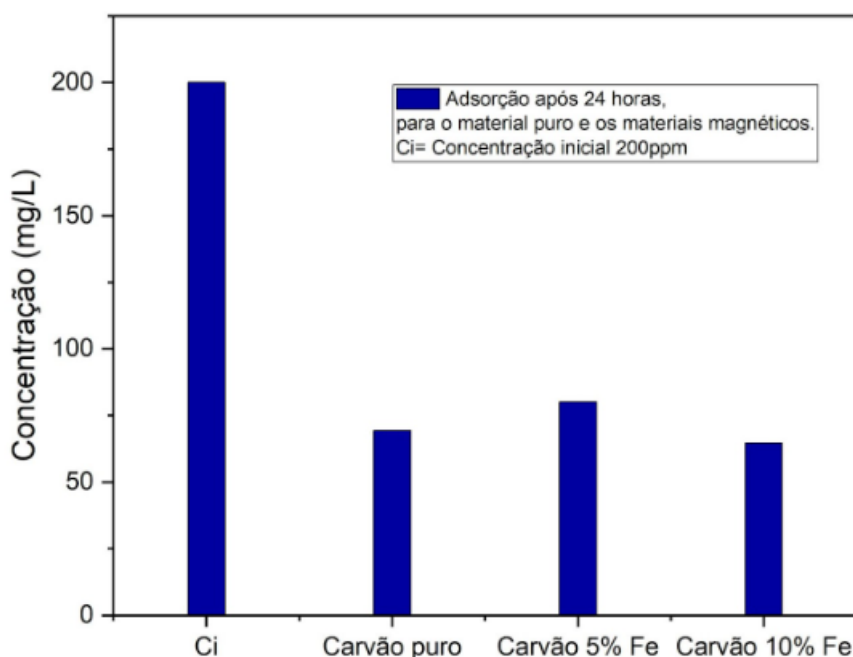


Figura 29 – Concentração no equilíbrio após 24 horas de agitação. Fonte: Autoria própria.

Após o período de adsorção de 24 horas. Esses resultados representam uma diminuição de 55,5% e 59,5% na concentração de fenol em comparação com os valores iniciais.

10.8.2 Ácido cafeico

Os procedimentos experimentais foram conduzidos seguindo os mesmos passos do solução de fenol, em que por meio dos carvões produzidos foi possível determinar a capacidade máxima de adsorção das amostras. Os experimentos foram conduzidos a uma temperatura constante de 25 °C, e a quantidade de ácido cafeico adsorvida por cada material foi registrada em função do tempo (Figura 30).

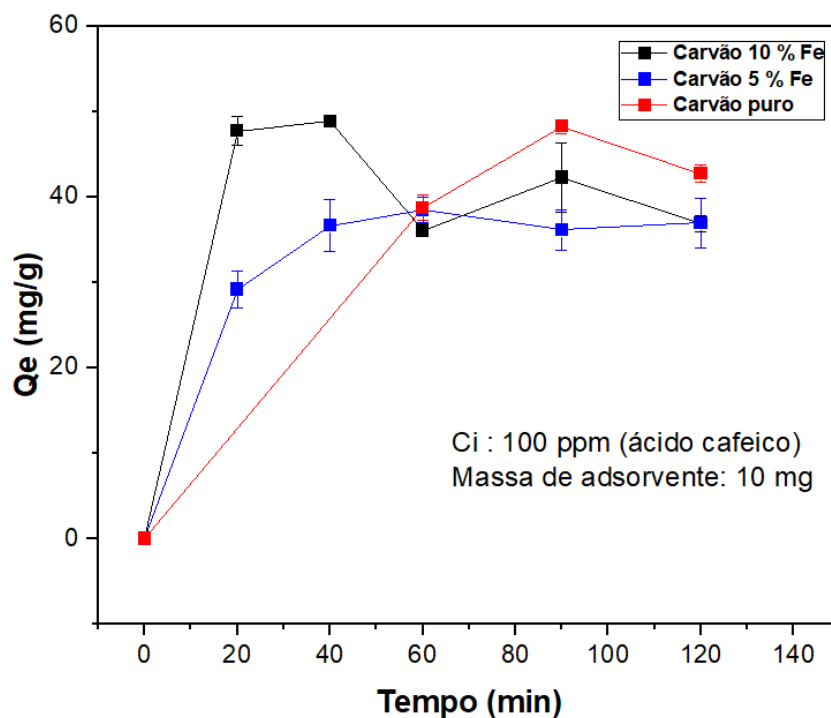


Figura 30 – Quantidade de ácido cafeico adsorvido por grama de catalisador ($mg.g^{-1}$) em função do tempo. Fonte: Autoria própria.

De maneira análoga ao observado no caso do fenol, à medida que os sítios dos adsorventes são ocupados, tende-se a se estabilizar, alcançando o equilíbrio em aproximadamente 90 minutos. É importante destacar que a incerteza da medição foi determinada com base no desvio padrão em cada intervalo de tempo analisado.

Dessa forma, foi conduzido um estudo cinético, no qual se observou que, após um período de 2 horas, os resultados revelaram que o carvão puro apresentou um maior capacidade de adsorção quando comparado com os demais, atingindo um valor máximo de Q_e de 42 mg/g. Os outros materiais também apresentaram capacidades de adsorção notáveis, com o carvão 10 % Fe registrando 37 mg/g e o carvão com 5% de ferro apresentando 37,5 mg/g.

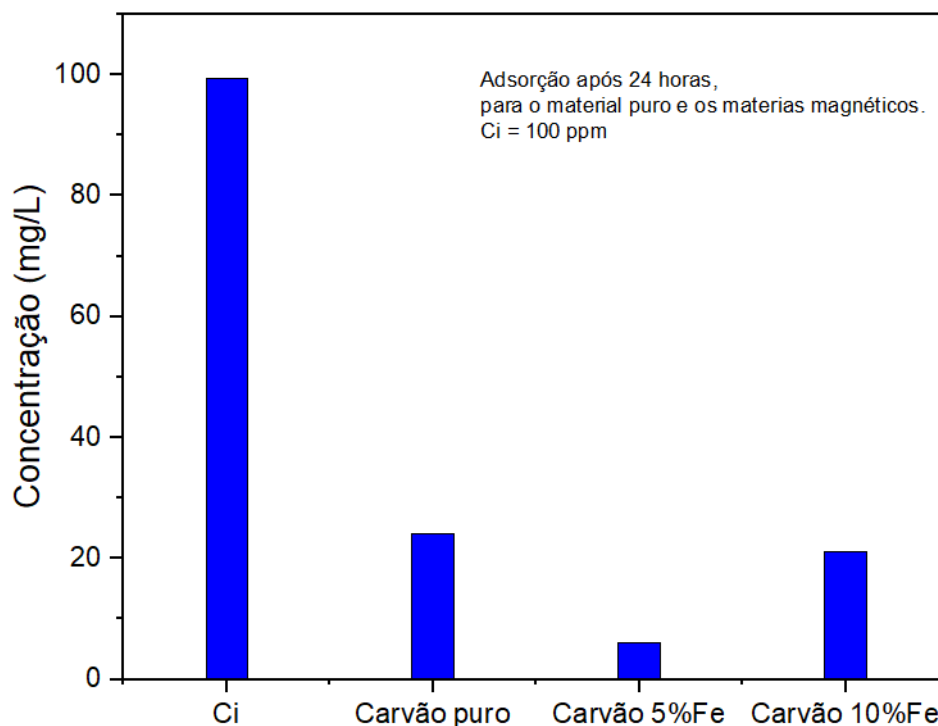


Figura 31 – Concentração no equilíbrio após 24 horas de agitação. Fonte: Autoria própria.

O objetivo principal desses experimentos foi avaliar o tempo necessário para que se alcançasse o equilíbrio termodinâmico da adsorção.

Após um período de 24 horas de agitação das soluções, os resultados da concentração do ácido cafeico variaram consideravelmente com base no tipo de adsorvente empregado. Como mostra a Figura 31, o destaque foi o carvão com uma concentração de 5% de ferro, que alcançou uma concentração residual de 5,95 mg/L. Isso representa uma redução significativa de 94,05% em relação à concentração inicial de 100 ppm da solução de ácido cafeico. Os outros dois adsorventes testados, o carvão com 10% de ferro e o carvão puro, também apresentaram resultados satisfatórios. Eles registraram concentrações residuais de 21,18 mg/L e 24 mg/L, respectivamente, após o período de adsorção de 24 horas. Esses resultados representam uma diminuição de 78,82% e 76% na concentração de ácido cafeico em comparação com os valores iniciais.

Parte V

Conclusão

Os resultados mostram a boa capacidade de adsorção dos materiais desenvolvidos, para os compostos fenólicos utilizados como molécula modelo da agroindústria do café. Além disso, as propriedades magnéticas foram conferidas ao carvão por meio da eficaz incorporação de partículas de óxido de ferro, mostrando que o método de síntese utilizado neste projeto permitiu o desenvolvimento de materiais magnéticos de baixo custo, uma vez que foi utilizado como precursor o bagaço de cana-de-açúcar. É importante ressaltar, que a adição 10% Fe não afetou a capacidade de adsorção do material e facilitou a sua remoção do meio reacional. Através das análises de MEV, foi possível observar que não houve uma alteração significativa na morfologia do carvão ativado puro, comparado aos carvões modificados com as nanopartículas de ferro. Destaca-se ainda que, a análise de MET permitiu verificar que há uma boa distribuição das nanopartículas de ferro presentes no material. Com a análise de VSM, observou-se que com o aumento do teor de Fe há um aumento no caráter magnético dos materiais como esperado. No entanto, ainda são necessários testes adicionais para verificar a estabilidade do material em diferentes valores de pH, seu comportamento no meio reacional real e o reuso dos materiais sintetizados. Além disso, é preciso aprofundar o estudo das propriedades físico-químicas do precursor, uma vez que a presença de óxidos residuais no bagaço pode influenciar o processo de ativação.

Referências

ALEMAYEHU. Management options for coffee processing wastewater. a review. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 22, p. 454-469, 2020.

ALMEIDA, T. S. *Remoção de azul de metileno utilizando um compósito magnético*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

AMBASHTA, R. D.; SILLANPAA, M. Water purification using magnetic assistance: a review,. **Journal of hazardous materials**, 180(1-3), pp. 38-49., 2010.

ATKINS, P. W. *Físico-química*. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.

BANSAL, R.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. [s.n.], 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.147>>.

BONDAM, A. F. et al. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, 2022.

BRASIL. Conselho dos Exportadores de Café do Brasil. 2024. <<https://www.cecafe.com.br/publicacoes/relatorio-de-exportacoes/>>. Acesso: 26 de ago. de 2024.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br>>. Acesso em: 25 ago. 2024.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10th. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles: a short review. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 7, n. 3, p. 267–276, jul–sep 2015.

CAMPOS, R. C. et al. New sustainable perspectives for “coffee wastewater” and other by-products: a critical review. **Future Foods**, São Paulo, v. 4, n. 100058, 2021.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Dissertação (Pós-Graduação) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. *Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado*. 2000. Trabalho referente à disciplina de Projetos — Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: MEYERS, R. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p. 10815–10837.

- COLPA, P. C. e. ***Estudos do tratamento de águas residuárias do café usando coagulação e processos de oxidação avançada***. Dissertação (Mestrado Profissional em Química) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023. Área de concentração: Química Tecnológica.
- CONCEIÇÃO, J. C. P. R. d.; JUNIOR, R. G. d. E.; CONCEIÇÃO, P. H. Z. d. ***cadeia agroindustrial do café no brasil: uma análise do período recente***. 2017.
- COONEY, D. O. ***Adsorption Design for Wastewater Treatment***. [S.l.]: USA: Lewis Publishers, 1999.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. ***The iron oxides***. [S.l.]: Weinheim: VCH Verlag, 1996.
- COSTA, L. et al. Low-cost magnetic activated carbon with excellent capacity for organic adsorption obtained by a novel synthesis route. ***J. Environ. Chem. Eng.***, v. 9, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105061>>.
- COUTO, M. ***Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro***. Dissertação (Pós-Graduação) — Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- CUDENNEC, Y.; LECERF, A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 179, n. 3, p. 716–722, 2006.
- DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. ***Chemosphere***, v. 58, p. 1049–1070, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>>.
- DEMBOGURSKI, L. d. S. ***Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó***. 63 p. Dissertação (Dissertação (Mestrado)) — Nome da Instituição, 2019.
- DOMINGUES, V. M. F. ***Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas***. Tese de Doutorado — Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2005.
- DROGUETT, S. E. ***Elementos de catálisis heterogénea***. [S.l.]: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 116 p.
- ESTEVES, M. et al. Antioxidant versus cytotoxic properties of hydroxycinnamic acid derivatives - a new paradigm in phenolic research. ***Archiv der Pharmazie***, v. 341, n. 11, p. 733–742, 2008.
- FAROU, M. H. E. ***MÉTODO PECHINI PARA PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS***. 2011. Acesso em: 28 ago. 2024. Disponível em: <https://sites.unicentro.br/wp/petfisica/files/2011/09/SEFIS_Maha_2011.pdf>.
- FOUST, A. S. ***Princípios das Operações Unitárias***. 2. ed.. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.
- GALVÃO, W. S. e. a. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: A review of synthesis and biomedical applications. ***Solid State Phenomena***, 2015.

- GAUDON, M. et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, v. 4, n. 1, p. 125–133, 2002.
- GE, X. et al. Adsorptive recovery of iopamidol from aqueous solution and parallel reuse of activated carbon: Batch and flow study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 58, p. 7284–7295, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00516>>.
- GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. [S.l.]: Edição do autor, 1980.
- GUILARDUCI, V. Vasques da S. et al. Quím. nova. *Quím. Nova, Sociedade Brasileira de Química*, São Paulo, SP, v. 29, n. 6, p. 753–762, 2006.
- HIDAYU, A. et al. Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using bet and ftir techniques. *Procedia Engineering*, v. 68, p. 379–384, 2013.
- HUE, N. V.; BITTENBENDER, H. C.; ORTIZ-ESCOBAR, M. E. Managing coffee processing water in hawaii. *Agricultural and Food Sciences, Environmental Science*, 2006.
- IKHTIARBAKTI, A.; GARESO, P. L. Characterization of active carbon prepared from coconuts shells using ftir, xrd and sem techniques. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-BiRuNi*, Makassar-South Sulawesi, Indonesia, v. 07, n. 1, p. 33–39, April 2018. Accepted: October 25th, 2017. Approved: February 2nd, 2018. Published: April 24th, 2018.
- JIANG, W. et al. Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method. *Environmental Technology*, 2019.
- JOSÉ, H. J. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- KAKIHANA, M. “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *Invited Review*, Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 226, Japan, 1996.
- KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: *Anais...* [S.l.]: ABES, address=Campo Grande, year=2005, note=Acesso em: 28 ago. 2024.
- LOPES, P. R. et al. Uma análise das consequências da cafeicultura convencional e das opções de modelos sustentáveis de produção – agricultura orgânica e agroflorestal. *REDD – Revista Espaço de Diálogo e Desconexão*, Araraquara, v. 8, n. 1 e 2, p. 123–145, 2014.
- MALEKI. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. **John Wiley Sons**, 1996.
- MATATOV-MEYTAL, Y. I.; SHEINTUCH, M. Catalytic abatement of water pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 2, 1998. REVIEW.

- MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 75–82, 2008.
- MOREIRA, S. A. et al. Removal of ni^{2+} , cu^{2+} , zn^{2+} , cd^{2+} and pb^{2+} ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 3, p. 1229–1240, 2015.
- MOREIRA, S. d. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, v. 32, n. 7, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700007>>.
- NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2. ed.. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2020.
- NASCIMENTO, R. F. d. e. a. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2014.
- NEUPPMANN, P. H. Trabalho de Conclusão de Curso. *Separação magnética de ustulado de minério hematítico*. Ouro Preto: [s.n.], 2016. Orientador: José Aurélio Medeiros da Luz.
- 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. 22–31, 2013.
- PADMAPRIYA R., J. A. . T. T. Treatment of coffee effluent by moringa oleifera seed. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(1), 288–295, 2015.
- PERILLI T. A. G.; SICUPIRA, D. C. M. M. B. L. A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. *HOLOS*, v. 30, n. 3 - Edição Especial - XXV ENTMME / VII MSHNT, p. 264, 2014.
- PETRYKIN, V. *Glossary of Nanotechnology and Related Terms*. 2011. Acesso em: 20 ago. 2024. Disponível em: <<https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>>.
- PHAN, M.-H. et al. Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems. *Nanomaterials (Basel)*, v. 6, n. 11, p. 221, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano6110221>>.
- PONCIANO, N. J.; SOUZA, P. M. d.; NEY, M. G. Ajustamentos na cadeia agroindustrial do café brasileiro após a desregulamentação. *Revista IDeAS*, v. 3, n. 2, p. 256–287, jul./dez. 2009.
- PUC-RIO. *ADSORÇÃO*. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_5.PDF>. Acesso em: 25 de agosto de 2024.
- PUC-RIO. *Introdução à Magnéticação*. Disponível em: <https://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0711041_09_cap_01.pdf>. Acesso em: 25 de agosto de 2024.
- RANI, N. H. A. et al. Preparation and characterization of activated carbon made from oil palm empty fruit bunch. *Engineering Materials*, v. 594–595, 2014.

RIBEIRO, D. *Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia, Porto Alegre, abril 2019.

RIBEIRO, M. et al. Biosorption of phenolic compounds in lignocellulosic biomass biorefineries. *Bioenergy Res.*, v. 14, p. 598–611, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12155-020-10221-9>>.

RODRIGUEZ, M. H. et al. Adsorption of ni(ii) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 6, p. 1161–1170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>>.

ROTH, R. L. *Efeitos da produção cafeeira no desenvolvimento socioeconômico brasileiro e seu impacto na balança comercial entre 2000 e 2018*. Monografia (Graduação) — Curso de Ciências Econômicas, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1998. 467 p.

ROVANI, S. et al. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste - preliminary study of 17-estradiol removal from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 4, p. 2128–2137, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>>.

ROYER, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. [S.l.: s.n.], 1984. 464 p. ISBN 978-0-471-86606-0.

SAMPAIO, L. C. et al. *Técnicas de Magnetometria*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. xx–xx, 2000.

SANTANA, G. B. et al. Aplicação da semente de moringa (moringa oleífera) como coagulante natural no tratamento de efluente de indústria de tintas no ceará. *Revista Tecnologia (UNIFOR)*, v. 41, n. 1, p. 1–17, junho 2020.

SCHNEIDER, E. L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Tecnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SHUI, G.; LEONG, L. P. Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 977, n. 1, p. 89–96, November 2002.

SILVA, W. L. L. d. *Estudo termodinâmico da adsorção de substâncias de interesse ambiental por materiais lamelares sintéticos e materiais naturais modificados*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2018.

- SOARES, A. G. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2002. Tese (doutorado) - Orientador: Daltro Garcia Pinatti.
- SRIVASTAVA, M.; MA, L. Q.; SANTOS, J. A. G. Three new arsenic hyper accumulating ferns. *Science of the Total Environment*, 2006.
- USMAN, M. et al. Magnetite and green rust: Synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 7, p. 3251–3304, abr. 2018.
- VIDAL, C. B. e. a. Btex removal from aqueous solutions by hdtma-modified γ zeolite. *Journal of Environmental Management*, 2012.
- WU, X. et al. Aqueous-based, high-density nanoporous carbon xerogels with high specific surface area for supercapacitors. *Journal of Porous Materials*, Springer Science+Business Media, v. 29, n. 1, p. 87–95, 2022.
- ZUIM, D. R. *Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel*. 154 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.