



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
A BASE DE FOSFATOS DE FERRO SUPORTADOS EM
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE
AÇAÍ E DO ENDOCARPO DE TUCUMÃ PARA
APLICAÇÃO AMBIENTAL**

VERA LUCIA IMBIRIBA BENTES

Manaus - AM

Março/2017

VERA LUCIA IMBIRIBA BENTES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
A BASE DE FOSFATOS DE FERRO SUPORTADOS EM
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE
AÇAÍ E DO ENDOCARPO DE TUCUMÃ PARA
APLICAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Manaus - AM

Março/2017

Ficha Catalográfica

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

B475p Bentes, Vera Lúcia Imbiriba
Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental / Vera Lúcia Imbiriba Bentes. 2017
137 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Coorientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
Tese (Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Compósitos. 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. 4. foto Fenton heterogêneo. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
A BASE DE FOSFATOS DE FERRO SUPORTADOS EM
CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE AÇAÍ
DO ENDOCARPO DE TUCUMÃ PARA APLICAÇÃO
AMBIENTAL"**

Vera Lúcia Imbiriba Bentes

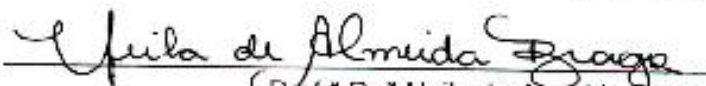
Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovado, em 17 de março de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA



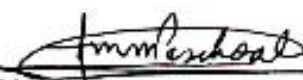
Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



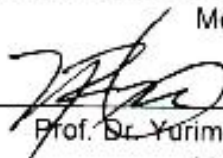
Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga
Membro UFAM



Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Fontes Lelis
Membro Externo



Prof.^a Dr.^a Fabiana Maria Monteiro Paschoal
Membro Externo



Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz
Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 17 de março de 2017.

A presente tese foi realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro (DQ/UFAM) e co-orientação da Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (DQ/UFPRE).

DEDICO ESTE TRABALHO

A minha enorme e maravilhosa **família**, alicerce para minhas conquistas e derrotas: MÃE (**Ana Imbiriba**), irmãos, sobrinhos, cunhados, esposo, filho e em especial a meu amado e inesquecível pai **Geminiano Sarmiento** (*in memoriam*) que me ensinou o verdadeiro valor da educação, honestidade, humildade, respeito e persistência na caminhada da vida.

Agradecimentos

- A Deus por sua infinita bondade, sempre colocando pessoas maravilhosas na minha caminhada.
- A Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade de realizar este trabalho e auxílio financeiro para a divulgação do mesmo.
- Ao Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pela orientação, por todo aprendizado adquirido, pela amizade e pelos constantes incentivos para o desenvolvimento deste trabalho, sempre com palavras positivas e de alerta, dizendo *“é menina cuidado, estuda e te organiza ai, se não a banca vai comer teu fígado”* rs rs rs, mas sempre disponível em ajudar, a qualquer hora e em qualquer lugar, sempre com orientação de qualidade.
- A Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros, pela co-orientação científica, sempre disponível a ajudar, por sua amizade alegre e descontraída que possibilitou muitas risadas em vários momentos e sempre disponível a colaborar com o trabalho, até mesmo apresentando o nosso trabalho oral em congresso internacional rs rs. *Muito obrigada professora.*
- Aos alunos do grupo Couceiro, Rosane, Xavier, Jucilene, Isadora, Rosangela, Dayane, Grazy, Mateus, Alexandre e Luiz, que sempre estiveram dispostos a ajudar de alguma forma para a realização deste trabalho e também pelos momentos de descontração aos sábados no corredor do bloco de Química.
- Um agradecimento especial a Rosane Bindá e Francisco Xavier pela ajuda indispensável e por suas disponibilidades em todos os momentos que necessitei, sem esquecer nossos momentos de palhaçadas rs rs rs para minizar o stress do dia a dia.
- À todos os laboratórios de análises de caracterização que sempre se disponibilizaram e atenderam meus pedidos de análise.
- À todos os técnicos de laboratório que sempre estiveram disponíveis e dispostos a colaborar na obtenção das análises.
- À Jackieline Veras pela paciência ao realizar as análises de MEV, às meninas do CPRM (Nilda e Lorena) pela disposição em atender meus pedidos de análises de DRX e ao colega Alfredo Alexandrino pela constante colaboração na realização das análises de MEV e DRX. *Meu muito obrigado.*

- À minha amiga e irmã Nedi, que em todos os momentos mostrou-se disposta a me ajudar: nos ensaios realizados no Laboratório de DNA, nos momentos de alegria e de tristeza me apoiando incondicionalmente e sempre acreditando no meu trabalho.
- A todos os membros da minha família: papai, mamãe, irmãos, sobrinhos, cunhados que sempre me proporcionaram momentos familiares maravilhosos e inesquecíveis, sempre apoiando minhas escolhas e incentivando a realização de metas e novas conquistas pessoais e profissionais.
- A meu esposo, Gleyvan, pelo apoio em tentar suprir minha ausência para com nosso amado filho, José Henrique, enquanto eu desenvolvia este trabalho de pesquisa.
- A todos os laboratórios de pesquisa que possibilitaram as análises necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.
- A todos os amigos, que sempre me apoiaram e torceram por mim.
- A todos que colaboraram direta e indiretamente para a realização deste trabalho, sempre me recebendo com alegria e respeito, dispostos a auxiliar de alguma forma para o prosseguimento da pesquisa.
- À FAPPEAM, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os carvões ativados (CA's) são amplamente utilizados na remoção de poluentes ambientais através do processo de adsorção, e podem ser produzidos de biomassas de resíduos agroindustriais, agregando valor e reduzindo o impacto ambiental devido aos descartes inadequados desses resíduos. A combinação do CA com íons ferro pela impregnação térmica forma compósitos (CP's) com propriedades adsorvente e oxidativa capazes de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em ambientes aquáticos. Esses CP's quando constituídos de íons ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) na presença H_2O_2 sob irradiação ultravioleta geram radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), espécie altamente oxidante, com capacidade de degradar por completo os poluentes orgânicos via Processo Oxidativo Avançado do tipo foto-Fenton heterogêneo. No presente trabalho foram preparados CA's a partir da impregnação térmica 400 e 500 °C, respectivamente, da mistura de resíduo (caroços de açaí ou endocarpo do tucumã moídos) e ácido fosfórico (H_3PO_4) na proporção 1:1. Para os CP's repetiu-se o procedimento acrescentando a mistura, o nitrato férrico nonahidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$]. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas analíticas de FTIR, MEV, DRX, TGA/DTG e adsorção/dessorção de N_2 (BET). Os dados de DRX dos CP's submetidos ao refinamento Rietveld mostraram duas fases cristalinas majoritárias de fosfatos de ferro, tris-fosfato de Ferro III [$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$] e tetrametafosfato de Ferro II ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), ambos incorporados na fase não cristalina, amorfa, típica de CA. Os testes de adsorção pelos CA's apresentaram capacidade de remoção média de 92 % para 180 min, devido as suas elevadas áreas superficiais entre 904 a $1.137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Enquanto que os CP's, nas mesmas condições tiveram remoção média de 23,5 %, em seguida a esses sistemas foram adicionados H_2O_2 e irradiados com UVC de 233 nm por mais 60 min promovendo a degradação oxidativa via processo foto-Fenton heterogêneo que atingiu remoção acumulada média de 98,2 %. Os ensaios de remoção do íon metal traço Pb^{2+} pelos CA's e CP's tiveram valores médios de 11,0 e 29,3 %, respectivamente, de remoção via processo adsortivo.

Palavras-Chave:

Carvão ativado, compósitos $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$, adsorção e foto-Fenton heterogêneo.

ABSTRACT

Activated charcoal (CA) are widely used for the removal of environmental pollution through the process of absorption, and can be produced from the biomass of agro-industrial residues. The CA, when imbued with iron oxide leads to the formation of composites that usually have a high oxidative power and are capable of absorbing organic and inorganic contaminants. These composites when constituted of iron ions ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) in the presence of H_2O_2 under UV irradiation, generate highly oxidant hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$) that are capable of completely degrade organic pollutants. The reaction is classified as photo-Fenton heterogeneous, or rather Advanced Oxidative Process (POA). Therefore, composite materials (CP's) were prepared based on iron phosphates (mixture of H_3PO_4 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) added on CA composed of residues of açai seeds and tucumã endocarps, respectively, through pyrolysis at temperatures ranging from 400 to 500 °C, for removal of the methylene blue dye (AM) and lead ion (Pb^{2+}) in aqueous solution. The materials obtained were characterized by the analytical techniques: FTIR, MEV, DRX, TGA/DTG and absorption/desorption of N_2 (BET). The Rietveld refinement of the DRX data from the composites showed two crystalline phases of iron phosphates, Iron III trisphosphates [$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$] and Iron II tetrametaphosphate ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), both incorporated in the carbonate matrix (CA). The absorption tests of the materials towards AM were >90% for all CA's and <23.5 % for CP's after 180 min of contact. While, the removal capacity of trace metals, Pb^{2+} , by the CA's and CP's tested, varied between 11.0 and 29.3 % of removal by absorptive process. All CP's showed a removal capacity of > 97 %, for the time of contact of 240 min, combining the process of absorption and Photo-Fenton Heterogeneous oxidative degradation.

Keywords: Activated charcoal, absorption, photo-Fenton heterogeneous.

Lista de Figuras

Figura 1. (a) Ilustração do caroço do açaí (b) Ilustração das partes do caroço do açaí	26
Figura 2. Ilustrações do acúmulo e descarte inadequado de resíduos de caroços do açaí.....	26
Figura 3. Ilustração do fruto do tucumã com variação de tamanho e partes do fruto	28
Figura 4. Ilustração de resíduos do caroço do tucumã – (a) despolpa do fruto fresco, (b) corocos do fruto do tucumã e (c) destaque para a parte do endocarpo do fruto do tucumã.	29
Figura 5. (a) Estrutura turbostrática do carvão ativado, proposta por Biscoe e Varren e (b) Representação esquemática da estrutura do CA, adaptados de BANSAL e GOYAL (2005) e ROBIN (2005).....	31
Figura 6. Esquema da reação de carbonização/pirólise de um material carbonáceo, adaptado de CASTRO (2009).....	32
Figura 7. Tipos de poros dos carvões ativados de acordo com a classificação da IUPAC, adaptado de BANDOSZ (2006).	34
Figura 8. Os mais importantes tipos de grupos superficiais que podem ser encontrados na superfície do carbono, adaptado-BANDOSZ (2006).	36
Figura 9. Representação esquemática da relação da acidez e basicidade do oxigênio contidos nos grupos funcionais e deslocalização dos elétrons π do plano basal, adaptado de BANDOSZ (2006).	37
Figura 10. Microimagem de microscopia eletrônica de varredura de carvão ativado.	37
Figura 11. Modelo esquemático do fenômeno de adsorção adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAABcFwAD/adsorcao	39
Figura 12. Tipos de isotérmicas de fisiossorção em função da estrutura porosa dos adsorventes, adaptado de Durán-Valle (2012).	40
Figura 13. Isotermas de Adsorção adaptado de OLIVEIRA (2011).	44
Figura 14. Espectro eletromagnético da radiação com destaque para a região UV, adaptado de ICNIRP, 2007.....	47
Figura 15. Esquema representativo de um semicondutor mostrando a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), adaptado de Nogueira e Jardim (1998).	51

Figura 16. Esquema de formação de radicais hidroxila no sistema Fenton heterogêneo e ciclo catalítico Fe^{2+} e Fe^{3+} , utilizando óxido de ferro como catalisador, adaptado de Ramos (2008).....	54
Figura 17. Ilustração de despejos de esgotos sem tratamento para os efluentes (http://www.radiodelestudiante.com/sitio/ver-nota.php?id=3958).	58
Figura 18. Efluentes despejados de indústria pecuária e alteração de ciclo biológico, desequilíbrio ambiental (http://www.explicatorium.com/images/sociedade/poluicao-efluentes-peixes-mortos.jpg).	59
Figura 19. Amostra de resíduo do fruto do açaí após beneficiamento (a) caroços e bagaço de açaí e (b) caroços de açaí limpos.	61
Figura 20. Ilustração de caroços do fruto tucumã pós-beneficiamento (a) caroços com resíduos de polpa e (b) separação do endocarpo do fruto do tucumã.	62
Figura 21. Processo de moagem das biomassas de caroço de açaí e endocarpo de tucumã, granulometria de 30 mesh.	62
Figura 22. Esquema de preparação dos CA's de caroço de açaí e do endocarpo do tucumã utilizando o H_3PO_4 como agente ativante.	64
Figura 23. Fórmula estrutural da molécula do corante Azul de Metileno.	68
Figura 24. Ensaio do efeito do tempo de contato no processo de adsorção.	69
Figura 25. Ensaio do efeito da concentração do adsorbato pela massa do adsorvente.	70
Figura 26. Processo de adsorção dos compósitos, $Fe_xP_yO_z/CA$, frente ao corante AM.	71
Figura 27. Reação fotocatalítica, foto-Fenton heterogêneo, dos CP's frente ao corante AM.	72
Figura 28. Teste de adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados (CA's) e compósitos (CP's).....	73
Figura 29. Imagem de exemplares de CA's (a) e CP's (b) com granulometria de 0,149 mm.	74
Figura 30. (a) Curvas de TGA/DTG da amostra AC, referente a biomassa do caroço de açaí e (b) Curvas de TGA das amostras CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC.	76
Figura 31. (a) Curvas de TGA/DTG da amostra TC, referente a biomassa do endocarpo do tucumã e (b) Curvas de TG das amostras CA-comercial, CA400-TC, CA500-TC, CP400-TC e CP500-TC.	78

Figura 32. Microimagens de MEV das amostras da biomassa do caroço de açaí: (a) e (b) AC sem tratamento alcalino, (c) e (d) AC com tratamento alcalino.	81
Figura 33. Microimagens de MEV das amostras de biomassa do endocarpo do tucumã: (a) e (b) TC sem tratamento alcalino, (c) e (d) TC com tratamento alcalino.	82
Figura 34. Microimagens de MEV da amostra de carvão ativado comercial Sigma-Aldrich.	83
Figura 35. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) CA400-AC, (c) e (d) CA500-AC.	84
Figura 36. Análise de EDS da amostra de CA400-AC.	85
Figura 37. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) CA400-TC, (c) e (d) CA500-TC.	86
Figura 38. Microimagens de MEV das amostras de compósitos da biomassa do açaí (a) e (b) CP400-AC, (c) e (d) CP500-AC.	87
Figura 39. Análise de EDS da amostra de CP500-AC.	88
Figura 40. Microimagens de MEV das amostras de compósitos da biomassa do tucumã (a) e (b) CP400-TC, (c) e (d) CP500-TC.	89
Figura 41. Espectros na região do IV das amostras de CA-Comercial, precursores (AC e TC), CA's (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC) e compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).	90
Figura 42. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras de (a) CA's (CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC) e (b) compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).	93
Figura 43. Difrátogramas de raios X das amostras de biomassas (AC e TC) e CA's (CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC).	96
Figura 44. Difrátogramas de raios X das amostras de compósitos: CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.	98
Figura 45. Refinamentos Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-AC e CP500-AC, respectivamente.	99
Figura 46. Refinamentos Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-TC e CP500-TC, respectivamente.	100
Figura 47. Esquema representativo de celas unitárias: (a) tris-fosfato de ferro III [Fe(PO ₃) ₃] e (b) tetrametafosfato de ferro II (Fe ₂ P ₄ O ₁₂).	103
Figura 48. Modelo esquemático de formação dos compósitos Fe _x P _y O _z /CA.	104

Figura 49. Espectro de absorção do corante azul de metileno em UV-Vis, $\lambda_{max} = 665$ nm.	105
Figura 50. Cinética de equilíbrio de adsorção do corante AM (adsorbato) frente aos CA's (adsorventes).	105
Figura 51. Adsorção do corante AM frente aos CP's no tempo de equilíbrio de adsorção.	106
Figura 52. Isotermas de adsorção do corante AM pelas amostras de CA's (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC) e dos CP's (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).	108
Figura 53. Adsorção de Pb^{2+} pelas amostras CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC.	111
Figura 54. Degradação do corante AM pelos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC via reação foto-Fenton heterogêneo.	112
Figura 55. Ilustração da descoloração do corante AM pelos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC após a combinação dos processos de adsorção e foto Fenton heterogêneo.	114
Figura 56. Cinética de degradação do corante AM durante o processo de foto-Fenton heterogêneo para as amostras CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.	115

Lista de Tabelas

Tabela 1. Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.	43
Tabela 2. Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes.....	46
Tabela 3. Condições experimentais de rampas de aquecimento para preparação dos carvões ativados e codificação das amostras.	63
Tabela 4. Rampas de temperaturas de calcinação dos compósitos e codificação das amostras.	65
Tabela 5. Relação dos materiais preparados (CA's e CP's), código e seus respectivos rendimentos.	75
Tabela 6. Perdas de massas em função da temperatura das amostras AC, TC, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC, CA-comercial, CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.....	80
Tabela 7. Área superficial e volume de poro das amostras de CA's e CP's.	95
Tabela 8. Resultados do refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X, C (fase não-cristalina, $Fe(PO_3)_3$ e $Fe_2P_4O_{12}$, das amostras CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.....	101
Tabela 9. Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o CA's e CP's.....	109
Tabela 10. Parâmetros cinéticos para descoloração do AM pelo processo foto-Fenton e capacidade de remoção do corante AM pela combinação de adsorção e oxidação para CP-400, CP-500, CP400-TC e CP500-TC.	115

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

- λ_m - Diâmetro médio/nm
- AM - Azul de Metileno
- ASE - Área Superficial Específica
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- CA - Carvão Ativado
- CAcomercial - Carvão Ativado Comercial
- CA400-AC - Carvão do resíduo do açaí ativado 400 °C
- CA400-TC - Carvão do resíduo do tucumã ativado 400 °C
- CA500-AC - Carvão do resíduo do açaí ativado 500 °C
- CA500-TC - Carvão do resíduo do tucumã ativado 500 °C
- C_{eq} - Concentração no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1})
- C_f - Concentração final do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})
- C_i - Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1})
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CP400-AC - Compósito de resíduo do açaí ativado 400 °C
- CP500-AC - Compósito de resíduo do açaí ativado 500 °C
- CP400-TC - Compósito de resíduo do tucumã ativado 400 °C
- CP500-TC - Compósito de resíduo do tucumã ativado 500 °C
- DRX - Difractometria de Raios X
- DTG - Termogravimetria Derivada
- EDXS - Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
- FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- K_F - Constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
- K_L - Constante de equilíbrio relacionado a energia de adsorção (Isoterma da Langmuir, L mg^{-1})
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- POA - Processo Oxidativo Avançado
- q_e - Quantidade de partículas adsorvidas por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g^{-1})
- Q_m - Capacidade máxima de adsorção correspondente a cobertura completa da monocamada, ou seja, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato (mg g^{-1})
- TGA - Análise Termogravimétrica
- UV-Vis - Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível

Sumário

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xvi
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 GERAL	22
2.2 ESPECÍFICOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. BIOMASSAS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS	24
3.2. FRUTOS E CAROÇOS DO AÇAÍ.....	25
3.3. FRUTOS E RESÍDUOS DO TUCUMÃ.....	28
3.4. CARVÃO ATIVADO.....	30
3.5. ADSORÇÃO	38
3.5.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
3.5.2. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	41
3.5.3. ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	43
3.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)	45
3.6.1. RADIAÇÃO UV	47
3.6.2. SISTEMA FENTON E FOTO-FENTON	48
3.6.3. FOTOCATÁLISE	50
3.6.4. COMPÓSITOS DE FERRO SUPORTADOS EM CARVAO ATIVADO.....	52
3.7. POLUENTES AMBIENTAIS	57
4. METODOLOGIA	61
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DOS FRUTOS DE AÇAÍ E DO TUCUMÃ	61
4.2. PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	63
4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	64
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	65

4.4.1.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)	65
4.4.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	66
4.4.3.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	66
4.4.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX), MÉTODO DO PÓ	67
4.4.5.	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E POROSIDADE.....	67
4.5.	TESTES DE ADSORÇÃO	68
4.5.1.	ADSORBATO (MODELO DE REFERÊNCIA) – CORANTE AZUL DE METILENO	68
4.5.2.	EFEITO DO TEMPO DE CONTATO.....	68
4.5.3.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO.....	69
4.6.	TESTES CATALÍTICOS	70
4.6.1.	ADSORÇÃO	70
4.6.2.	REAÇÃO FOTO-FENTON	71
4.7.	TESTE DE ADSORÇÃO DE Pb^{2+}	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1.	MATERIAIS OBTIDOS E RENDIMENTOS	74
5.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	76
5.3.	ANÁLISE DE MEV	81
5.4.	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO FTIR	89
5.5.	ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2	93
5.6.	ANÁLISE DE DRX (MÉTODO DO PÓ).....	96
5.7.	MODELO ESQUEMÁTICO DE FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS ($Fe_xP_yO_z/CA$)	103
5.8.	TESTES DE ADSORÇÃO	104
5.9.	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	111
6.	CONCLUSÕES.....	117
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	119
8.	REFERÊNCIAS.....	120

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com ambientes contaminados por poluentes orgânicos e/ou inorgânicos têm despertado a atenção da comunidade científica para o desenvolvimento de novos materiais para serem utilizados como possíveis remediadores desses ambientes. Um dos materiais mais empregados para a remoção de poluentes do meio aquoso é o carvão ativado (CA) que apresenta excelentes propriedades adsorventes, e que desde a antiguidade é utilizado em diversos processos como filtração, purificação, desodorização e separação (CASTRO *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2008; DIAS *et al.*, 2007). Diversos estudos sobre o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, utilizando como matéria-prima os resíduos agroindustriais, têm apresentado propriedades características semelhantes ou até superiores aos adsorventes convencionais para a remoção de poluentes orgânicos e/ou inorgânicos presentes em sistemas aquosos (SALES *et al.*, 2015; REFFAS *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2008; DIAS *et al.*, 2007; BUDINOVA *et al.*, 2006; (IOANNIDOU, O; ZABANIOTOU, 2007). Além disso, os CA's são amplamente utilizados como suportes catalíticos, por apresentarem características desejáveis para tal fim, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas e elevada área superficial, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente disperso (CASTRO *et al.*, 2009; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Há uma variedade de catalisadores industriais constituídos por metais ou compostos metálicos suportados num estado altamente disperso em matrizes sólidas, como os carvões ativados. O comportamento químico redox do ferro, aliado à sua baixa toxicidade são fatores determinantes para sua extensa utilização em aplicações tecnológicas e emprego em diversos processos industriais (CASTRO *et al.*, 2009). A aplicação de compostos de ferro, como por exemplo os óxidos de ferro que na presença do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), é capaz de gerar radicais hidroxilas (HO^{\bullet}), os quais

podem oxidar completamente os compostos orgânicos presentes em sistemas aquosos, tem sido amplamente utilizado nas reações de degradação desses contaminantes (OLIVEIRA *et al.*, 2013). A reação que envolve o ferro na presença de H₂O₂ é conhecida como reação de Fenton, a qual pode ser classificada como Fenton homogênea e Fenton heterogênea, entretanto o sistema Fenton heterogêneo tem despertado grande interesse pela ciência investigativa de novos materiais devido apresentar algumas vantagens em relação ao homogêneo, principalmente pela possibilidade de reuso do catalisador (NAVALON *et al.*, 2010; COSTA *et al.* 2006). Ressaltando ainda, que a reação de Fenton heterogênea pode ser potencializada pela variação de alguns parâmetros reacionais, tais como, quantidade de peróxido de hidrogênio, pH do meio reacional, presença de luz promovendo as reações foto-Fenton (OLIVEIRA *et al.*, 2013; GONÇALVES *et al.*, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os óxidos de ferro impregnados em matrizes carbonáceas têm sido investigados como materiais catalíticos inovadores, proporcionando a combinação das propriedades de adsorção dos carvões ativados com a capacidade oxidativa do ferro apresentando assim, grande avanço tecnológico na remoção parcial ou total de contaminantes ambientais (PEREIRA *et al.*, 2010; CASTRO *et al.*, 2009; GONÇALVES *et al.*, 2009).

Por conseguinte, nos últimos anos os compostos de fosfato de ferro têm despertado grande interesse de pesquisa no campo da ciência de materiais em virtude de suas excelentes propriedades químicas, térmicas, elétricas e magnéticas que permitem sua aplicação em importantes campos tecnológicos como catálise, eletroquímica, materiais ópticos e magnéticos, fabricação de biosensores, revestimentos industriais e engenharia de tecidos (SHI *et al.*, 2013; BOONCHOM e VITTAYAKORN, 2010). A grande capacidade de estruturas de fosfatos estabilizarem em estados de oxidação reduzidos é produzido relativamente pela alta carga em PO₄⁻³ tetraédrico e que favorece a formação

de estruturas aniônicas com alto grau de resistência mecânica e estabilidade térmica e química, potencializando o uso desses compostos para aplicação em catálise heterogênea (ROJO *et al.*, 2003).

Dessa forma, o presente trabalho tem como principal proposta a preparação e caracterização de compósitos a base de fosfato de ferro ($\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$) impregnado em carvões ativados (CA's) preparados de resíduos agroindústrias de frutos amazônicos pós beneficiamento, caroços de açaí e endocarpo tucumã, através de tratamento térmico em forno mufla a 400 e a 500 °C respectivamente, com a finalidade de reaproveitamento dessas biomassas orgânicas descartadas nas feiras e/ou comércio da cidade de Manaus, agregando valor a matéria prima e redução do acúmulo desses materiais residuais no meio ambiente, produzindo assim novos materiais compósitos de interesse tecnológicos, constituídos de fosfatos de ferro e carvão ativado, $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CA}$, para serem aplicados para a remediação ambiental de sistemas aquosos contaminados por poluentes orgânicos e inorgânicos via combinação de processo de adsorção pelos CA's e/ou oxidação foto-Fenton heterogêneo promovida pelas espécies de ferro impregnadas na matriz de CA, na presença de irradiação ultravioleta (UVC). Assim como, preparar os CA's dos resíduos de caroço de açaí e do endocarpo do tucumã através de ativação química utilizando o ácido fosfórico como agente ativante, para avaliar a capacidade adsortiva desses materiais na remoção do corante azul de metileno (AM) e de íons chumbo (Pb^{2+}) em meio aquoso via processo de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Preparar e caracterizar compósitos (CP's) a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados ($\text{Fe}_x\text{P}_z\text{O}_x/\text{CA}'\text{s}$) de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo do tucumã para aplicação na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em fase aquosa.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Preparar os CA's utilizando como biomassa, caroços de açaí e o endocarpo do fruto do tucumã.
- ✓ Reaproveitar os resíduos agroindústrias descartados no meio ambiente, agregando valor ao lixo orgânico e reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado desses materiais.
- ✓ Preparar compósitos a base de fosfato de ferro impregnados na carvão ativado, $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CA}$, preparados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo do tucumã.
- ✓ Caracterizar os materiais produzidos, CA's e Cp's, pelas seguintes técnicas:
 - (i) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
 - (ii) Difractometria de Raios X, método do pó (DRX).
 - (iii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector energia dispersiva por raios X (EDX ou EDS).
 - (iv) Análises Termogravimétricas (TG/DTG).
 - (v) Área Superficial Específica (BET) e Porosidade desenvolvida.
- ✓ Realizar ensaios de capacidade adsorção para os CA's e CP's, utilizando com molécula modelo, o corante catiônico azul de metileno (AM) e como metal traço, espécies de Pb^{2+} , em sistema aquoso.

- ✓ Ajustar os dados de adsorção aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich.
- ✓ Investigar a eficiência fotocatalítica dos compósitos a base de fosfato de ferro impregando em CA para degradação do corante AM via reação foto-Fenton heterogênea, sob irradiação UVC de 233 nm.
- ✓ Utilizar os resíduos agroindustriais de caroços do açaí e do endocarpo do tucumã como matéria prima para produção dos CA's e dos CP's.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOMASSAS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS

Biomassa é o termo geral dado a todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, sendo constituída principalmente por hemicelulose, celulose e lignina. A quantidade de carbono, hidrogênio e oxigênio elementar presente na matriz, determina o quanto de energia está disponível para conversão em função da quantidade desses elementos na biomassa (LISBOA, 2016; BRAZ, 2014; MCKENDRY, 2002).

A disponibilidade de diferentes tipos de biomassas é abundantemente em vários lugares do mundo, sendo esta considerada uma das principais alternativas para geração de energia sustentável, com benefícios significativos na proteção ambiental e no desenvolvimento regional (YU *et al.*, 2012).

Os resíduos sólidos orgânicos gerados pela agroindústria e acumulados no meio ambiente é um tema relevante no panorama ambiental mundial atual. Uma alternativa para esta problemática é a reutilização destes resíduos para produção de material de maior valor agregado, transformando o lixo em matéria prima, como por exemplo na produção de carvões ativados, materiais versáteis devido às suas propriedades adsorventes excepcionais, são amplamente aplicados em uma variedade de processos de purificação e separação de poluentes ambientais em efluentes aquosos, resuzindo contaminantes perigosos presentes águas residuais municipais e industriais, além do que, os carvões ativados podem ser utilizados como suportes catalíticos para a produção de materiais compósitos para aplicação na catálise heterogênea (BRUM *et al.*, 2008; AMAYA *et al.*, 2007; DIAS *et al.*, 2007).

Uma variedade de resíduos lignocelulósicos tais como: casca de nozes (COSTA *et al.*, 2015), cascas de coco (CAMBUIM, 2009; TAN *et al.*, 2008), casca de arroz (KALDERIS *et al.*, 2008; SCHETTINO JR., *et al.*, 2007), casca de jaca (PRAHAS *et al.*, 2008), casca de café (REFFAS *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2008), sabugo de milho (SALES *et al.*, 2015), resíduo de bambu (IP *et al.*, 2008), resíduo de coco, banana e laranja (CAVALCANTE, 2015) e outros, têm sido convertidos em carvões ativados, minimizando o acúmulo desses resíduos agroindustriais no meio ambiente através do reaproveitamento de diferentes biomassas agroindustriais para produção de adsorventes eficientes para aplicação ambiental.

3.2. FRUTOS E CAROÇOS DO AÇAÍ

A região amazônica possui uma floresta rica em espécies frutíferas apreciadas pela população local, destacando-se o açazeiro (*Euterpe oleracea Mart.* e *Euterpe precatória Mart.*). O açazeiro (*Euterpe precatória Mart.*) é comumente encontrado na bacia do Solimões e conhecida como açáí do Amazonas, palmeira da região com potencial agrônomo, tecnológico, nutricional e econômico, que produz um fruto muito apreciado pela população nortista, podendo ser consumido na forma de suco, tradicionalmente conhecido como “vinho” de açáí, com açúcar e farinha de mandioca ou tapioca (YUYAMA *et al.*, 2011). O elevado índice de consumo do açáí no Brasil é devido a sua composição nutricional, sendo considerado um fruto rico em lipídios, proteínas, fibras, antocianinas e com apreciáveis quantidades de ferro, cálcio, fósforo e potássio, podendo ser utilizado como um alimento energético com elevado valor nutricional quando combinado com cereais, frutas e carboidratos de assimilação rápida para compensar sua deficiência em açúcares (NASCIMENTO *et al.*, 2008; QUEIROZ e MOCHIUTTI, 2001).

O fruto do açáí é constituído de 83 % de caroço (Figura 1), e formado por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose (53,2 %), hemicelulose (12,6 %) e lignina (22,3 %), características que fazem do caroço

do açaí uma importante fonte de biomassa lignocelulósica com potencial alternativo para produção de energia (SANTOS, 2010; FARINA *et al.*, 2009; REIS *et al.*, 2002).



Figura 1. (a) Ilustração do caroço do açaí (b) Ilustração das partes do caroço do açaí

O crescimento da indústria de beneficiamento do fruto do açaí para o consumo alimentício tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento agroindustrial da região amazônica e, por conseguinte a crescente geração e acúmulo desses resíduos agroindustriais no meio ambiente. A comercialização em torno de 112.676 t/ano do fruto de açaí gera um total de 93.521 t/ano de resíduo (caroço) (REIS *et al.*, 2002). De forma que, o descarte inadequado dos resíduos dos frutos do açaí (Figura 2) pós-beneficiamento tem modificado paisagens naturais de diversos ambientes, além de contribuir para o entupimento de córregos, esgotos e igarapés.



Figura 2. Ilustrações do acúmulo e descarte inadequado de resíduos de caroços do açaí

Os resíduos de caroços de açaí são utilizados como combustível de biomassa verde, na forma de peletes, para geração de energia elétrica, mecânica e gás combustível para algumas comunidades quilombolas, e a biomassa pode substituir o carvão utilizado nos antigos ferros de passar roupa (SILVA *et al.*, 2004). E, em muitas comunidades são usados na confecção de produtos artesanais como biojóias, bijuterias e adornos, o que permite o reaproveitamento dos caroços, promovendo ainda a geração de renda e o emprego da mão-de-obra familiar para comunidades tradicionais que dispõem de grande variedade desses frutos. Entretanto, nos últimos anos, as fibras de açaí vêm sendo investigadas para aplicação na construção civil, automobilística e aeronáutica devido a suas propriedades mecânicas e termoacústicas, como aditivos para materiais compósitos poliméricos, potencializando suas propriedades físicas (GOES *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2009).

Em estudo realizado por Cruz Junior (2010) foi preparado carvão ativado de caroços de açaí, utilizando como agente ativante o cloreto de zinco, obtendo CA com rendimento de 42%, presença de microporosidade desenvolvida e eficiente na remoção do corante azul de metileno e fenol de sistemas aquosos. E, em outra pesquisa realizada por Pereira e Junior (2013) foram preparados carvões ativados de caroços de açaí ativado com hidróxido de sódio, para aplicação na produção de filtros para a purificação de água para consumo, e que revelaram-se eficientes para a remoção de coliformes fecais das amostras analisadas, assim como no tratamento de Fe e turbidez da água coletada da torneira doméstica.

Por conseguinte, os resíduos de caroços de açaí podem ser considerados promissores para a produção de carvões ativados com potencial para serem utilizados como adsorventes eficientes na remoção de poluentes ambientais em sistemas aquosos.

3.3. FRUTOS E RESÍDUOS DO TUCUMÃ

O tucumanzeiro ou Tucumã do Amazonas (*Astrocaryum aculeatum* G. Mey) é uma palmeira típica da região amazônica, que possui um fruto composto por uma polpa oleosa e fibrosa de coloração alaranjada e de sabor agradável, que lembra nozes e castanhas frescas, rico em calorias, vitaminas e minerais, que é consumida na forma *in natura* como recheio de sanduíches na culinária regional, como suco denominado “vinho de tucumã”, cremes, sorvetes, biscoitos, recheios de pizzas, tortas e outros, sendo muito apreciado na culinária regional (FERRAZ e DIDONET, 2014; BARBOSA *et al.*, 2009; FIGLIUOLO e SILVA, 2009). O tucumã possui alto valor nutritivo, como fonte de caloria, fibras e destaque por apresentar elevadas concentrações de provitamina A (caroteno) e lipídeos, especialmente do graxo oleico (MILLER *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2008).

Os frutos de tucumã (Figura 3) apresentam variações expressivas de volume e peso, e são constituídos de epicarpo (casca) 28,33 %, mesocarpo (polpa) 23,0 %, pericarpo (endocarpo + semente) representa mais de 48,76 % da massa do fruto fresco (MILLER *et al.*, 2013; FIGLIUOLO e SILVA, 2009).



Figura 3. Ilustração do fruto do tucumã com variação de tamanho dos frutos.

A amêndoa do fruto do tucumã corresponde a cerca de 60% do peso do caroço desidratado, de onde se pode extrair em torno de 40 a 50 % de óleo, cujos ácidos graxos são 90 % saturados e de cadeias carbônicas médias e curtas, com excelente qualidade para

produção de cosméticos e biodiesel (BARBOSA *et al.*, 2009; FIGLIUOLO e SILVA, 2009).

Portanto, os frutos do tucumã possuem grande potencial como matéria-prima para o desenvolvimento de grande variedade de produtos tecnológicos na indústria alimentícia e na indústria de cosméticos, como também pode ser utilizado na fabricação de ração, sendo considerados promissores para o desenvolvimento econômico agroindustrial da região, gerando oportunidades de emprego para a população local (LEITÃO, 2008).

Entretanto, com a elevação do índice de beneficiamento dos frutos de tucumã na região, através da despolpa do fruto fresco, tem quantitativamente aumentado à geração e o acúmulo dos resíduos de caroços de tucumã (Figura 4), muitas das vezes descartados de forma inadequado no meio ambiente, alterando o aspecto visual de paisagens naturais.



Figura 4. Ilustração de resíduos do caroço do tucumã – (a) despolpa do fruto fresco, (b) caroços do fruto do tucumã e (c) destaque para a parte do endocarpo do fruto do tucumã.

O endocarpo (indicado com a seta – Figura 4 (c)) parte pétreo, negra, muito resistente e pode ser utilizado na confecção de artesanatos, visto que as folhas da palmeira fornecem uma fibra bastante resistente, que é usado na fabricação de cestas e acessórios de decoração (DIDONET e FERRAZ, 2014). E, de acordo com estudos realizados por

Braz (2014) e por Nascimento (2012), o caroço do tucumã apresenta cerca de 50 % de carbono na sua constituição química, indicativo de material precursor promissor para a produção de carvão ativado, ressaltando que, esses resíduos são utilizados como combustíveis de carvão de lenha no interior de região amazônica.

De um fruto do tucumã, cerca de 70 % corresponde a resíduo, conforme estudo realizado por Didonet (2012) são gerados cerca de 270 t de resíduo/ano nas feiras da cidade de Manaus, com média mensal de 22,4 t desses resíduos agroindustriais.

A crescente geração de resíduos agroindustriais aliadas à preocupação ambiental da sociedade atual tem incentivado a comunidade científica pela busca de alternativas que possam agregar valores a essas biomassas residuais. Os resíduos de frutos amazônicos pós-beneficiamento, como o caroço de açaí e o endocarpo do tucumã, que são constituídos por uma mistura complexa de polímeros naturais como celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de substâncias inorgânicas, além de apresentarem elevados teores de carbono e baixos teores de cinzas, características fundamentais para um material ser considerado um precursor promissor para produção de carvão ativado, contribuindo assim para a sustentabilidade ambiental da região e agregar valor aos resíduos agroindustriais gerados na região.

3.4. CARVÃO ATIVADO

Carvão Ativado (CA) é o nome dado a um grupo de materiais carbonáceos que apresentam estrutura microcristalina, não gráfica, com porosidade altamente desenvolvida, elevada área superficial e presença de diferentes grupos funcionais na sua superfície, que são responsáveis por seu elevado grau de reatividade (BANSAL e GOYAL, 2005; CLAUDINO, 2003; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998). As camadas microcristalinas dos CA's são formadas durante o processo de carbonização da biomassa

com estruturas menos organizadas que as do grafite, sendo denominado por Biscoe e Varren pelo termo de *estrutura turbostrática*, [Figura 5 (a)]. A desordem nas camadas microcristalinas é causada pela presença de heteroátomos como oxigênio e hidrogênio, e pelos defeitos estruturais (BANSAL e GOYAL, 2005). De acordo com Rodriguez-Reinoso (1998), a estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada pela constituição de faixas de compostos aromáticos, ligados entre si, com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas constituindo os poros [Figura 5 (b)] (WHITE, 2015).

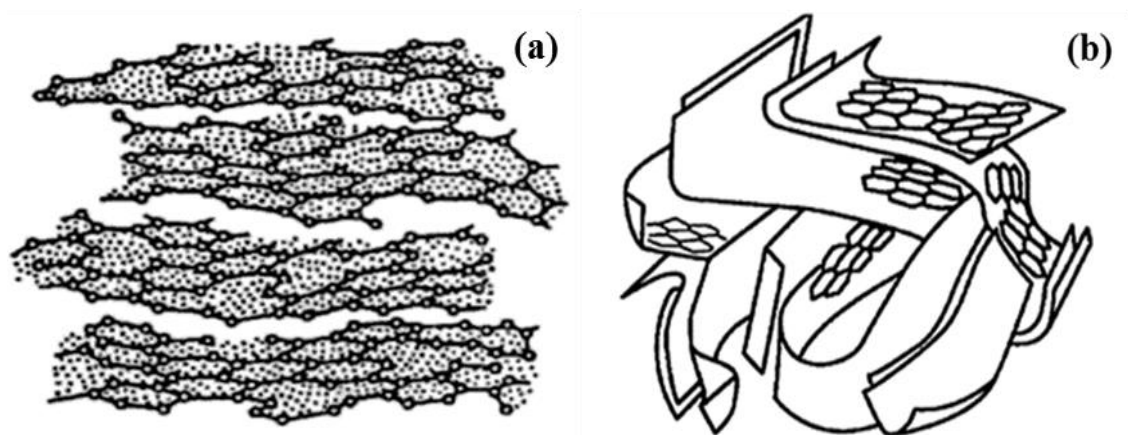


Figura 5. (a) Estrutura turbostrática do carvão ativado, proposta por Biscoe e Varren e (b) Representação esquemática da estrutura do CA, adaptados de BANSAL e GOYAL (2005) e ROBIN (2005).

O primeiro uso do carvão ativado é datado de 3.750 a.C. pelos egípcios e sumarianos para a redução do cobre, zinco e minério de estanho na manufatura de bronze e na produção de combustível (BANDOSZ, 2006).

Em 1.500 a.C., os egípcios e antigos hindus na Índia utilizaram o CA como agente purificante de medicamentos e de suas bebidas, inclusive da água. A primeira indústria de produção do CA surgiu em meados do século XIX pela indústria de refino de açúcar que através da carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal obteve-se o carvão ativado. O qual, posteriormente foi usado na Primeira Guerra Mundial, na forma granular, para ser utilizado na produção de máscaras de gás para retenção de

gases tóxicos. E, na década de 50 foi desenvolvida a manufatura de CA em pó, difundido o uso desses materiais adsorventes para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes (LIMA, 2010; BANDOSZ, 2006; BANSAL e GOYAL, 2005).

Os CA's são obtidos convencionalmente através de dois processos térmicos denominados de **carbonização** (pirólise do precursor) e **ativação** propriamente dita, que pode ser física ou química. A carbonização ocorre a temperaturas superiores a 200 °C em atmosfera inerte, onde são removidos os componentes voláteis e gases leves como CO, CO₂, H₂, CH₄ e H₂O, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária (Figura 6) (CASTRO, 2009; BANDOSZ, 2006).

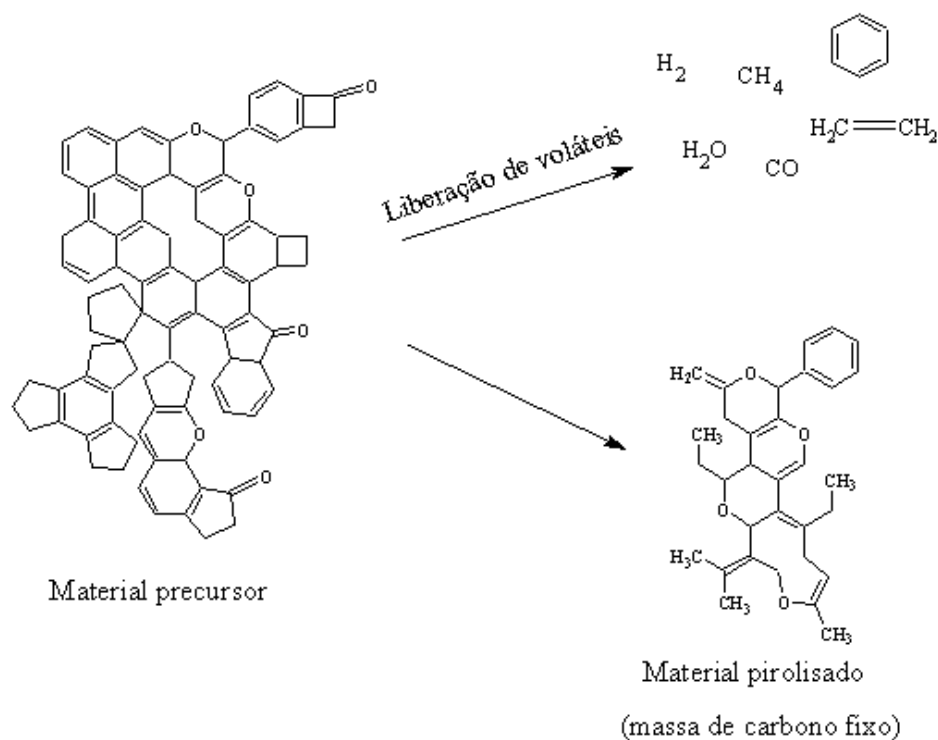


Figura 6. Esquema da reação de carbonização/pirólise de um material carbonáceo, adaptado de CASTRO (2009).

Na etapa de ativação ocorre as reações de oxidação utilizando agentes oxidantes para a obtenção de material com área superficial elevada, essa etapa é essencial para o

desenvolvimento da porosidade, área superficial e superfície química do CA. O processo de ativação pode ser (i) física e (ii) química (GONÇALVES, 2008; BANDOSZ, 2006).

A **ativação física** ocorre a temperaturas, na faixa entre 800 a 1000 °C, na presença de um agente oxidante geralmente vapor d'água ou gás CO₂ ou misturas de ambos, nessa etapa ocorre a reação de gaseificação do carvão para formação dos poros no CA (GONÇALVES, 2008; BANDOSZ, 2006; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A **ativação química** ocorre a temperaturas, 350 a 900 °C, devido ao uso de agentes desidratantes como H₃PO₄, FeCl₃, KCl, ZnCl₂, KOH ou K₂CO₃. O material precursor é previamente impregnado com uma solução contendo o agente ativante, e em seguida, é feita a carbonização e ativação em duas etapas ou em etapa única (simultaneamente). O material ativado é lavado com água ou solução ácida/básica para desobstrução dos poros do CA (HADOUN *et al.*, 2013; CAMBUIM, 2009; BANDOSZ, 2006; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A **ativação química** utilizando como agente oxidante o **H₃PO₄**, ácido fosfórico, ocorre pela penetração do agente ativante no material precursor e age como um catalisador ácido quebrando ligações do precursor e gerando a porosidade típica de CA, através da formação de ligações de fosfato com fragmentos do biopolímero. O ácido fosfórico é um dos agentes ativantes mais utilizado no tratamento de vários resíduos agroindustriais, precursores de preparação de CA, e este atua a temperaturas em torno de 400 °C produzindo CA's com ótimas propriedades texturais e microporosidade heterogênea (FATHY, 2012; CAMBUIM, 2009; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

O desempenho da capacidade de adsorção dos CA's está relacionado com a estrutura porosa do material, que de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) são classificados de acordo com o tamanho dos poros (Figura 7).

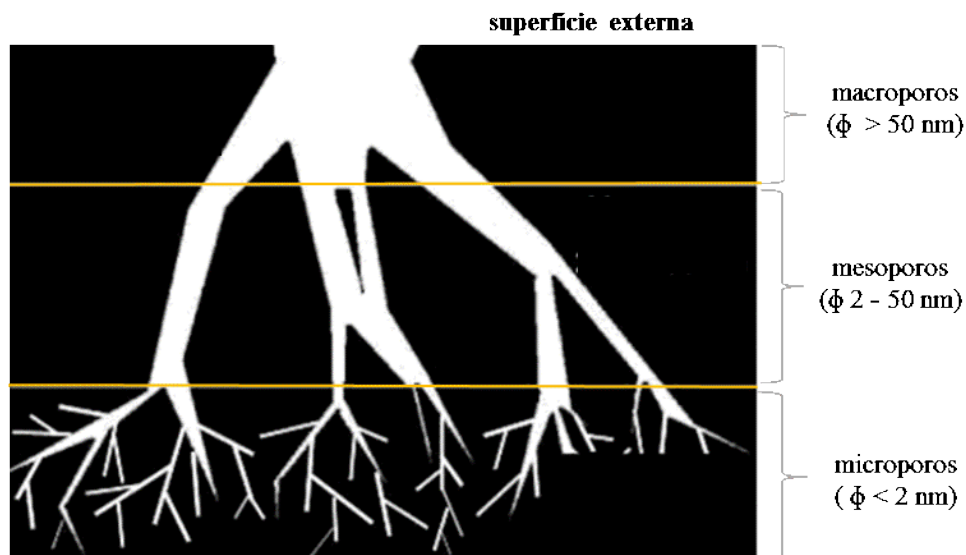


Figura 7. Tipos de poros dos carvões ativados de acordo com a classificação da IUPAC, adaptado de BANDOSZ (2006).

- *microporos* – são poros com diâmetros menores que 2 nm, que contribui para alta capacidade de adsorção para moléculas pequenas, como gases e solventes comuns.
- *mesoporos* - são poros com diâmetros entre 2 – 50 nm, que são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como os corantes.
- *macroporos* – são poros com diâmetros maiores que 50 nm e normalmente são considerados sem importância para a adsorção.

As propriedades específicas dos CA's, como elevada área superficial, porosidade desenvolvida e química de superfície, são determinantes para atribuir-lhes a classificação de excelente adsorvente, sendo usado em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e eliminação de contaminantes ambientais

(GONÇALVES, 2008; BANDOSZ, 2006; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; CLAUDINO, 2003; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

A presença de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, quimicamente ligados a superfície dos CA's contribui de maneira significativa para o seu desempenho como adsorvente, visto que, estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafíticas. Nos planos basais da estrutura dos CA's encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons π deslocalizados e exercem um papel significativo no processo de quimissorção (BANDOSZ, 2006).

A característica ácida ou básica do carvão ativado está relacionada aos grupos de superfície (Figura 8), as ácidas associam-se às funcionalidades dos grupos de oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis, enquanto, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do CA. Esses grupos oxigenados podem ser alterados de acordo com o agente oxidante utilizado e às condições do tratamento térmico utilizados para a produção do CA. Os carvões ativados são anfóteros por natureza, entretanto uma pequena variação na natureza da química de superfície pode causar importantes mudanças na sua capacidade adsortiva (MELO, 2012; CLAUDINO, 2003; BANDOSZ, 2006; MORENO-CASTILLA *et al.*, 2000; FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

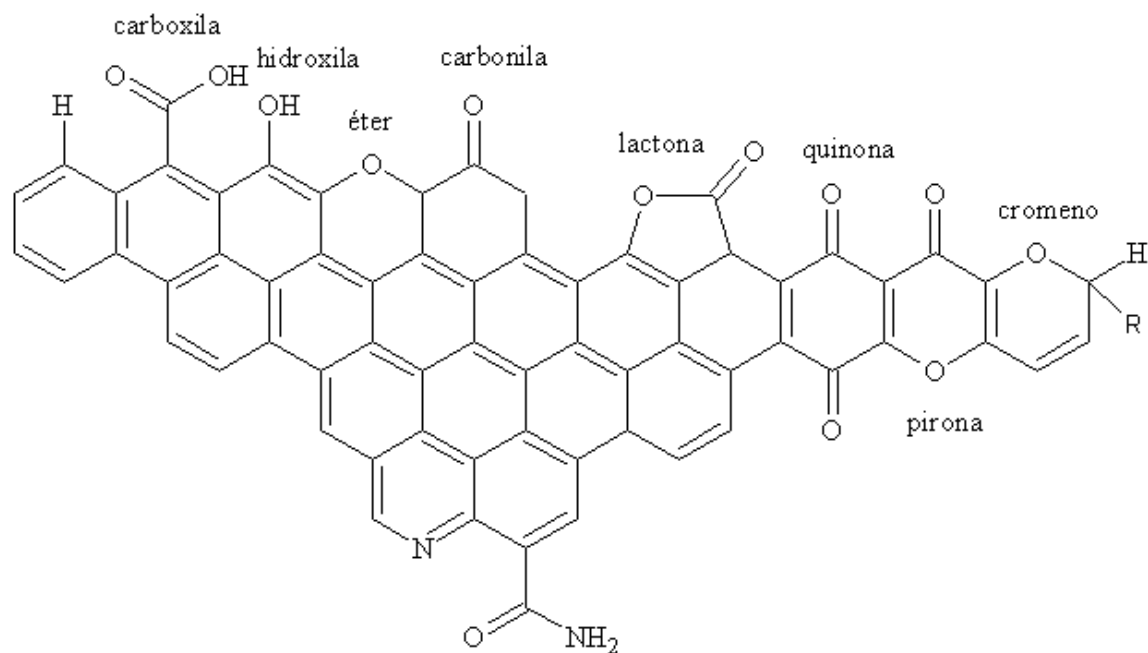


Figura 8. Os mais importantes tipos de grupos superficiais que podem ser encontrados na superfície do carbono, adaptado-BANDOSZ (2006).

Os grupos oxigenados presentes na superfície do CA interagem com as moléculas de água, permitindo assim estimar seu caráter ácido ou básico a partir da medida do pH de uma suspensão de CA em água. Já que em solução, os grupos ácidos de Brønsted da superfície tendem a doar seus prótons para as moléculas de água, tornando a superfície carregada negativamente diminuindo assim o pH da solução, enquanto as bases de Lewis presentes na superfície do CA adsorvem prótons da água, ficando positivamente carregada de forma a promover o aumento do pH da solução (Figura 9) (BANDOSZ, 2006).

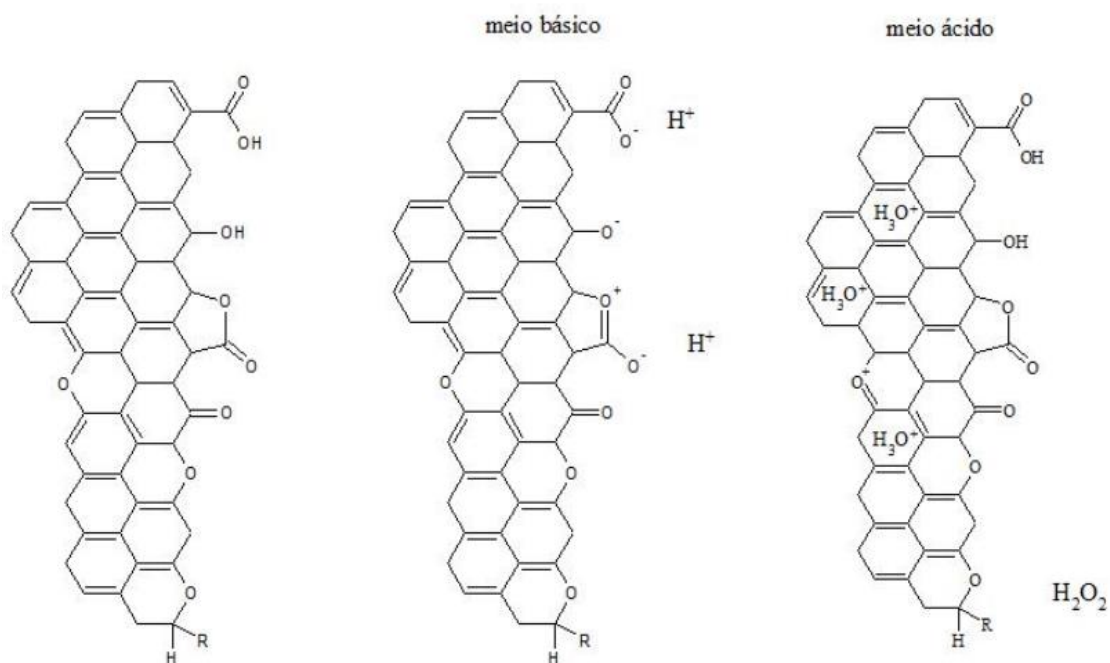


Figura 9. Representação esquemática da relação da acidez e basicidade do oxigênio contidos nos grupos funcionais e deslocalização dos elétrons π do plano basal, adaptado de BANDOSZ (2006).

A área superficial e estruturas dos poros, tais como formas e tamanho, são fatores determinantes para aplicação dos CA's como aditivos ou como suportes catalíticos, sendo que, uma das técnicas mais empregada para avaliar propriedades texturais e morfológicas dos carvões ativados é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que pode fornecer imagens micrográficas da superfície dos materiais (Figura 10) (WENG *et al.* 2011; LINHARES *et al.*, 2016).

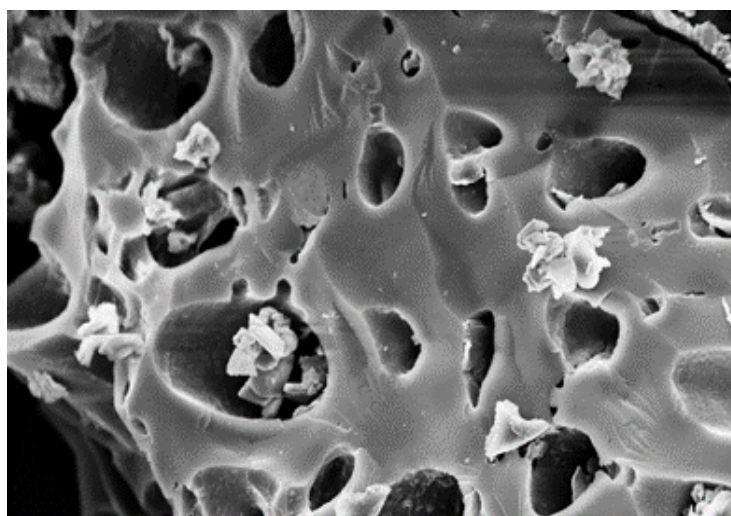


Figura 10. Microimagem de microscopia eletrônica de varredura de carvão ativado.

Os CA's apresentam estruturas de material carbonáceo com porosidade bem desenvolvida e elevada área superficial. Assim como, presença de diferentes grupos funcionais na sua superfície, que fazem esses materiais serem considerados adsorventes versáteis para a ciência dos materiais com aplicações em diversas áreas, principalmente em processos industriais, no tratamento da água e para usos medicinais. E, a busca pela produção de carvão ativado de baixo custo, utilizando precursores alternativos, renováveis, acessíveis e de baixo custo, como os subprodutos agrícolas é cada vez maior, principalmente as matérias-primas de origem vegetal, as quais, são constituídas basicamente por materiais lignocelulósicos, constituídos de celulose, hemicelulose e lignina, que apresentem baixos teores de componentes inorgânicos. Diante de todas as características específicas do CA, sua aplicação é ampla e eficaz, pois, trata-se de um material bastante estudado não só como adsorvente, mas também como suporte para catalisadores produzindo compósitos para diferentes finalidades de aplicação, tais como a remoção de poluentes de fases gasosas ou líquidas, purificação e/ou recuperação de produtos químicos e aplicação catalítica, (MENDONÇA *et al.*, 2016; BANDOSZ, 2006; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2002).

3.5. ADSORÇÃO

A avaliação da capacidade de remoção de poluentes ambientais pelos adsorventes, carvões ativados, é comumente investigada através de processos de adsorção, que é um fenômeno de superfície (Figura 11) no qual espécies químicas líquidas ou gasosas (adsorbato) se acumulam espontaneamente sobre outra superfície ou interface (adsorvente) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CASTELLAN, 2008). Esse processo físico-químico pode ser utilizado para remover espécies químicas, como metais traços e/ou contaminantes orgânicos de efluentes líquidos. (LI *et al.*, 2013; EL QADA *et al.*, 2006;

PENG *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2003; MATHIALAGAN e VIRARAGHAVAN, 2002; IUPAC, 1982).

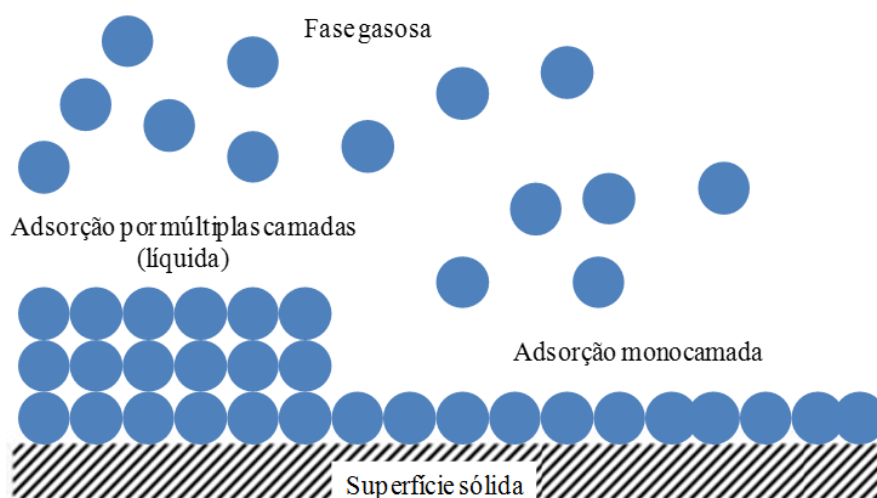


Figura 11. Modelo esquemático do fenômeno de adsorção adaptado de <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABcFwAD/adsorcao>.

Os processos de adsorção podem ocorrer por mecanismos físicos ou químicos:

- (i) **Adsorção Física ou Fisissorção** – é quando existe uma interação por forças dispersivas de *van der Waals* entre o adsorbato e o adsorvente, normalmente existe deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ATKINS, 1999).
- (ii) **Adsorção Química ou Quimissorção** – é quando as moléculas ou átomos se unem na superfície do adsorvente por ligações químicas (covalentes), ocorrendo efetivamente a troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida formando uma única camada sobre a superfície sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ATKINS, 1999).

3.5.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvida e a remanescente na solução em equilíbrio, em função da pressão (quando

gases) ou da concentração (quando líquidos) à temperatura constante (ATKINS, 1999; IUPAC, 1982). A IUPAC classificou a maioria das isotérmicas de fisiossorção em seis tipos (Figura 12), em função da estrutura porosa dos adsorventes e que foram propostos por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; DURÁN-VALLE, 2012; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; IUPAC, 1982).

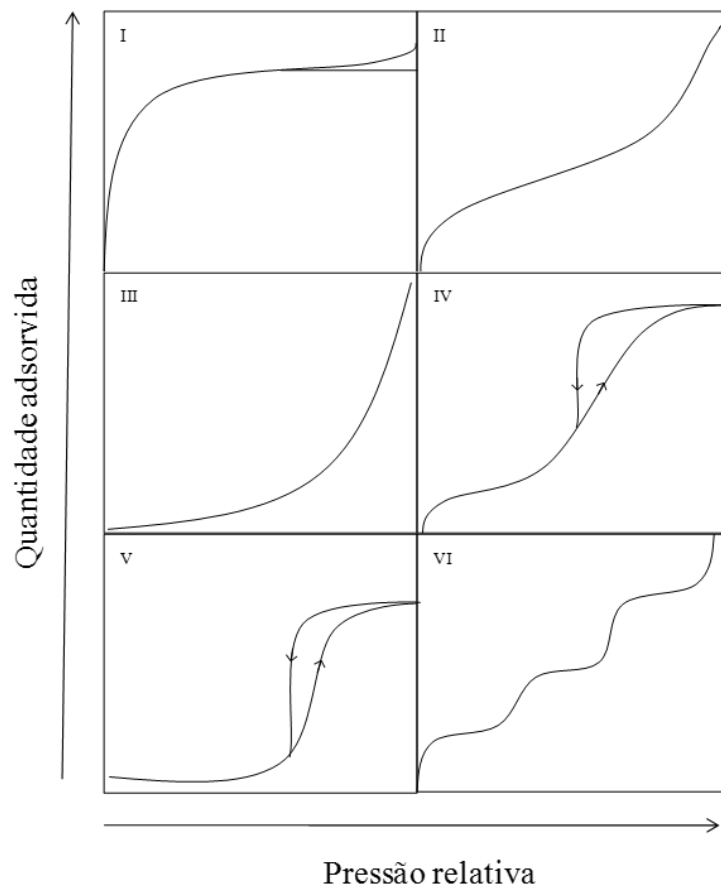


Figura 12. Tipos de isotérmicas de fisiossorção em função da estrutura porosa dos adsorventes, adaptado de Durán-Valle (2012).

- **Tipo I** – caracteriza sólidos microporosos (CA, zeólitas, peneiras moleculares e certos óxidos porosos) e indica a existência de interações fortes entre a adsorbato e adsorvente, o que explica a alta adsorção a baixa pressão relativa e formação de monocamada.
- **Tipo II** – são típicas de adsorventes não porosos ou macroporosos representando adsorção física com formação de mono e múltiplas camadas.

- **Tipo III** – são resultantes de adsorção em materiais com baixo potencial de adsorção, verificado pela adsorção inicial lenta em virtude de forças de adsorção serem fracas. Isotermas deste tipo não são comuns, como no exemplo a adsorção do vapor de água pura em carbono não-poroso.
- **Tipo IV** – são isotermas características de sólidos com presença de microporos associados à mesoporos, onde a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), sendo este fenômeno relacionado a condensação capilar nos mesoporos e também pode ser atribuída adsorção mono e multicamadas, uma vez que a isoterma segue o mesmo perfil da isoterma do tipo II, ocorrência comum em CA.
- **Tipo V** – é bastante incomum, representativa de sólidos que possuem mesoporosidade com superfície homogênea e interações fracas.
- **Tipo VI** – ocorre em sólidos com superfície uniforme não porosa em que cada degrau corresponde a uma camada adsorvida. Isoterma de interesse teórico, mas relativamente rara em carvão ativado.

As isotermas de adsorção são frequentemente ajustadas de acordo com modelos teóricos propostos para descrever com eficiência os processos de adsorção, os mais utilizados são os modelos de Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich por serem de fácil compreensão.

3.5.2. ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto por Irving Langmuir, em 1918, para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas homogêneas, correspondendo a isoterma do tipo I com base nos seguintes pressupostos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

- (i) Há a formação de uma monocamada do adsorbato sobre superfície do adsorvente;
- (ii) A superfície do adsorvente é homogênea onde todos os sítios ativos têm afinidade pelo adsorbato;
- (iii) A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos;
- (iv) Descreve processos de adsorção química em superfícies sólidas.

O modelo de Langmuir é utilizado com eficiência para descrever o processo de capacidade de adsorção de sólidos com elevada área superficial, que são usados geralmente como catalisadores. A Equação 1 descreve o modelo de isoterma de Langmuir (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CASTRO, 2009; EL QADA *et al.*, 2006).

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

onde q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) para uma dada concentração do adsorbato, q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo de adsorção de Langmuir pode ser classificado através do fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L , que é uma constante adimensional de acordo com a Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

sendo, C_0 a concentração inicial do soluto. O valor de R_L obtido permiti avaliar e classificar a isoterma conforme Tabela 1 (ZANELA, 2012).

Tabela 1. Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.

Fator de separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.5.3. ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Em 1962, Herbert Freundlich propôs um modelo empírico para descrever a capacidade de adsorção para materiais com superfícies heterogêneas, onde a energia de adsorção decresce logaritmicamente, conforme a superfície do adsorvente seja preenchida pelo adsorbato, levando em conta os seguintes pressupostos (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CASTRO, 2009; EL QADA *et al.*, 2006):

- (i) As adsorções ocorrem em multicamadas;
- (ii) Os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis;
- (iii) É utilizada para descrever exclusivamente adsorções de natureza física.

O modelo de Freundlich é matematicamente representado pela Equação 3:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) para uma dada concentração do adsorbato, K_F é constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$], C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e n indica o número de camada de adsorbado adsorvida no equilíbrio.

Pode-se avaliar o processo de adsorção através dos valores de $1/n$. De forma que, quando o valor de $1/n < 1$, a adsorção é considerada favorável, e quando $1/n > 1$,

o processo de adsorção é desfavorável. Porém, se $n = 1$, a isoterma de Freundlich é similar à isoterma de Langmuir (CASTRO, 2009).

As isotermas de adsorção (Figura 13) caracterizam a capacidade de adsorção do adsorvente, exibindo curvas que descrevem a quantidade de adsorbato concentrada na fase sólida em função da quantidade de adsorbato remanescente na fase líquida (McCABE *et al.*, 1993; MOREIRA, 2011).

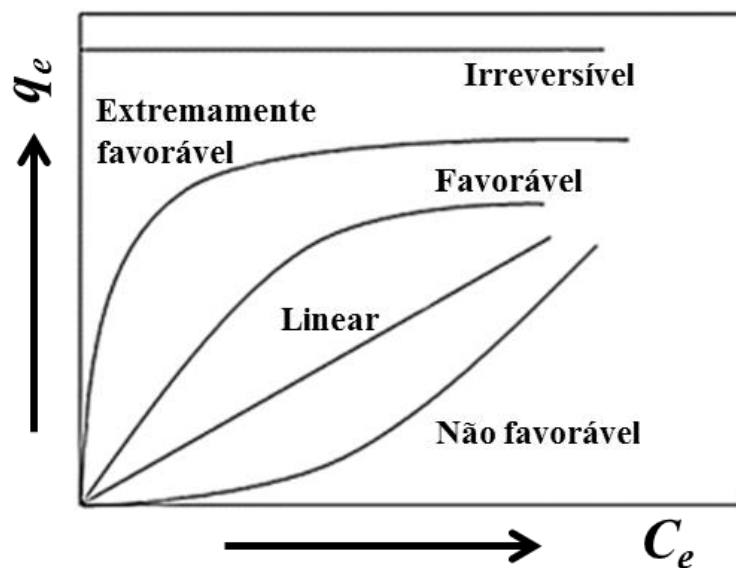


Figura 13. Isotermas de Adsorção adaptado de OLIVEIRA (2011).

A forma que a isoterma adquire é uma ferramenta experimental utilizada para conhecer o tipo de interação que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente.

- *Isoterma linear* - a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida;
- *Isoterma favorável* - a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida;
- *Isoterma irreversível* - a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida;

- *Isoterma desfavorável* - a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

Além de eficientes materiais adsorventes, os CA's têm sido bastante utilizados como suportes catalíticos, em virtude de apresentarem diversas características desejáveis, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas e alta área superficial, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente disperso. A aplicação do CA, como suporte catalítico, vem se tornando cada vez mais frequente em investigações científicas que buscam desenvolver materiais compósitos, a base de CA's impregnados com diversos metais e/ou óxidos metálicos para diferentes aplicações tecnológicas, como remoção ou degradação de poluentes ambientais (GONÇALVES, 2008; CASTRO *et al.*, 2009). Os materiais compósitos constituídos por carvão ativado impregnado com óxidos de ferro representam grande avanço tecnológico uma vez que há a combinação das propriedades de adsorção dos CA's com a capacidade oxidativa dos óxidos dispersos em sua superfície, e por conseguinte, esses materiais são considerados promissores para aplicação na catálise heterogênea, para o tratamento de efluentes orgânicos presentes em sistemas aquosos via processo de oxidação do contaminante orgânico promovido pelos íons de ferro na presença de peróxido de hidrogênio (GONÇALVES, 2008; CASTRO *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2010; MENDONÇA *et al.*, 2016).

3.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

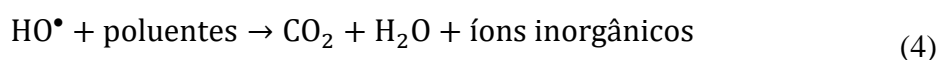
Os POA's se baseiam em processos físico-químicos capazes de alterar as estruturas químicas dos poluentes através da ação de radicais hidroxila (HO•), de alto poder oxidante (Tabela 2), capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos

presentes em efluentes aquosos (GIRI e GOLDBER, 2014; DIAS, 2015; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Tabela 2. Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes.

Agente oxidante	E°/V
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Efluentes submetidos a algum tipo de POA sofrem oxidação e convertem os poluentes em outros produtos menos tóxicos, ou promovem mineralizando parcial ou total do contaminante em água, CO₂ e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, conforme reação representada na Equação 4:



No processo de oxidação química de uma molécula orgânica ocorre a ruptura das ligações, alterando a estrutura e as propriedades químicas das substâncias, transformando-as em moléculas de menor massa molar, aumentando a biodegradabilidade dos contaminantes orgânicos (SOUZA, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POA's podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, na presença ou ausência de irradiação UV (Tabela 3). Nos sistemas homogêneos as reações ocorrem uma única fase, enquanto nos sistemas heterogêneos as reações ocorrem em sistema com mais de uma fase, com o catalisador na forma de fase sólida (LIMA *et al.*, 2017; DIAS, 2015; BABUPONNUSAMI, *et al.*, 2014; MARCELINO *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 1993).

Tabela 3. Sistemas típicos de tratamento por POA, adaptado de Dias (2015).

Sistema POA	Sem radiação	Com radiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV
		Heterogêneo

Os radicais HO• podem reagir com os contaminantes por diferentes tipos de reações, dependendo da estrutura química do composto orgânico, a degradação pode ocorrer pelos seguintes mecanismos: (i) abstração do átomo de hidrogênio, (ii) adição eletrofílica (substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos), (iii) transferência eletrônica e (iv) reações radical-radical (DIAS, 2015; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

3.6.1. RADIAÇÃO UV

Em 1801, o físico alemão Johann Wilhelm Ritter percebeu que os raios de sol, logo após o limite superior do espectro visível, eram capazes de oxidar haletos de prata e esses raios foram denominados de luz ultravioleta. A radiação Ultravioleta (UV) é a parte do espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda entre 100 e 400 nm (Figura 14), está entre os raios X e a luz visível, e apresenta importantes aplicações no campo científico (DIAS, 2015; ARAÚJO e SOUZA, 2008; ICNIRP, 2007).

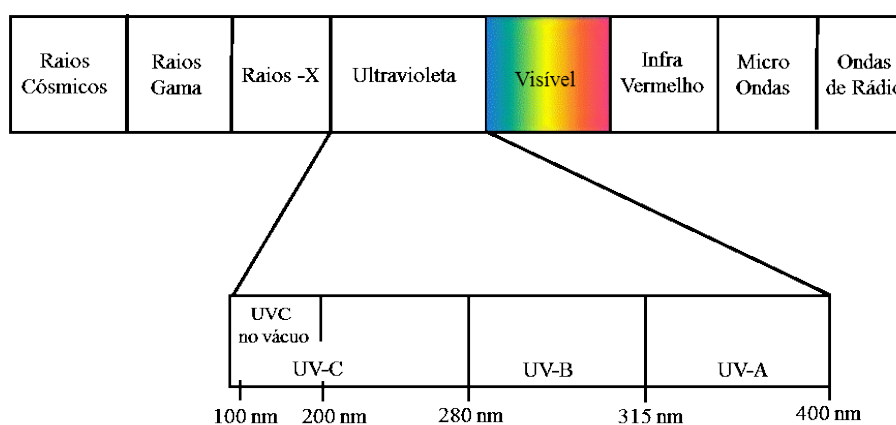


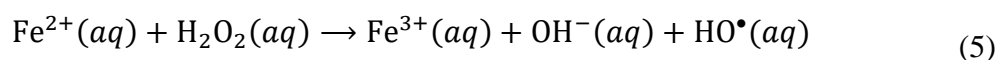
Figura 14. Espectro eletromagnético da radiação com destaque para a região UV, adaptado de ICNIRP, 2007.

A radiação Ultravioleta está dividida em três partes: UV-C (100-280 nm), UV-B (280-320 nm) e UV-A (320-400 nm). As faixas UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. A região UV-C é conhecida como região germicida ou bactericida e é usada para desinfecção de águas e efluentes. A radiação de menor comprimento de ondas e maior energia (UV-C) é altamente lesiva ao homem, com efeitos carcinogênicos e mutagênicos. As radiações UV-B são intensamente absorvidas pela epiderme e são os responsáveis pelos danos agudos e crônicos causados a pele, tais como manchas, queimaduras, descamação e até câncer de pele. As radiações de maior comprimento de onda (UV-A) penetram mais profundamente na pele atingindo a derme, e originam radicais livres oxidativos, responsáveis pelo envelhecimento cutâneo precoce (foto envelhecimento), e ainda podem contribuir para o desenvolvimento câncer de pele (DIAS, 2015; ICNIRP, 2007).

A radiação UV é capaz de atacar estruturas atômicas, rompendo cadeias de carbono, decompondo algumas moléculas orgânicas através da clivagem de ligações e geração de radicais, processo denominado de fotólise direta, o qual pode promover lentamente reações de degradação de poluentes orgânicos (DIAS, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2005).

3.6.2. SISTEMA FENTON E FOTO-FENTON

No final do século XIX, Henry John Horstman Fenton reportou a oxidação catalítica dos ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, e que foi denominada de Reação de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007; FENTON, 1894), conforme reação representada pela Equação 5:



A reação de Fenton consiste na formação de radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um agente oxidante muito forte, com potencial de oxidação de $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$, com capacidade de oxidar compostos orgânicos podendo conduzir a uma completa mineralização do contaminante através de uma série de reações de degradação oxidativa (LIMA *et al.*, 2017; GIRI e GOLDBER, 2014; GONÇALVES *et al.*, 2009; GUIMARÃES, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007; FENTON, 1894).

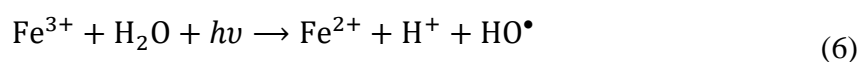
Os radicais hidroxila são gerados por reações resultantes da combinação de oxidantes fortes tais como O_3 e H_2O_2 com irradiações na região do ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores de sais ferrosos e são amplamente aplicados para degradar diferentes contaminantes orgânicos (WANG *et al.*, 2017; SOUZA, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007; NEYENS; BAEYENS, 2003; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A reação de Fenton é conhecida como um dos POA's mais eficientes, em virtude da alta reatividade do radical $\text{HO}\bullet$, sendo classificados como sistemas Fenton homogêneos e Fenton heterogêneos (AHMADI *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; BABUPONNUSAMI, *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2013; PEREIRA, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O sistema homogêneo, tipo Fenton clássico, é altamente eficiente no processo de degradação de poluentes orgânicos em sistemas aquosos, mas nesse processo é utilizado um sal de Fe^{2+} solúvel e que gera alguns inconvenientes, tais como: (i) necessidade de valores de $\text{pH} \sim 3$ para que os íons ferro estejam na forma solúvel, (ii) formação de resíduo na forma de precipitado de hidróxido de ferro (III), denominado de lodo e (iii) dificuldade de recuperação do catalisador para possível reutilização em outras reações, visto que, neste processo existe uma única fase.

O sistema Fenton heterogêneos tem recebido atenção especial, visto que, o ferro se encontra imobilizado em uma matriz sólida, e apresenta vantagens em relação ao processo homogêneo, tais como: (i) facilidade as operações de tratamento de efluentes em pH próximo ao neutro, (ii) não há formação de lodo e (iii) reaproveitamento dos catalisadores (fase sólida) usados nas reações.

A combinação de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e H_2O_2 com radiação UV é chamada de Reação foto-Fenton e apresenta uma eficiência de degradação de poluentes orgânicos ainda maior que a Reação Fenton, em razão da fotorredução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , conforme representada na Equação 6:



e da reação de fotólise do H_2O_2 (Equação 7):



que leva à formação de quantidades adicionais de radical hidroxila (WANG *et al.*, 2017; DIAS, 2015; DURIGAN *et al.*, 2012; DIAS, 2013; GROMBONI *et al.*, 2007).

Um sistema composto por ferro imobilizado em uma matriz sólida (catalisador), H_2O_2 e radiação UV é denominado de foto-Fenton heterogêneo. Nesses sistemas as espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são mais estáveis em uma maior faixa de *pH* e podem ser dispersas de maneira mais eficiente em suportes como sílica, alumina, carvões ativados e zeólitas (FREITAS, 2013).

3.6.3. FOTOCATÁLISE

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor inorgânico por luz solar ou artificial. Um semicondutor atua como catalisador e é caracterizado por

possuir bandas de valência (BV), região de energia mais baixa onde os elétrons não possuem movimentos, e bandas de condução (BC), região de energia mais alta em que os elétrons são livres para se moverem através do cristal produzindo condutividade elétrica, e a região entre a BV e a BC é denominada de “band gap” (Figura 15).

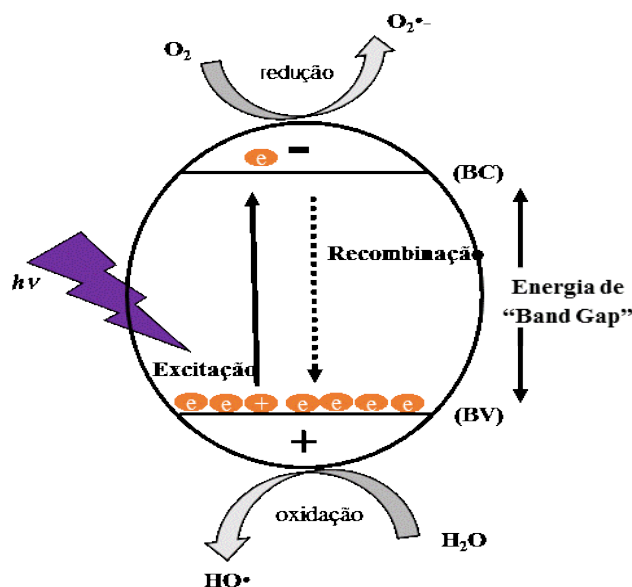


Figura 15. Esquema representativo de um semicondutor mostrando a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), adaptado de Nogueira e Jardim (1998).

Nesse processo a absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. As lacunas apresentam potencial de redução suficientemente grande para oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador e formar radicais HO• que são altamente oxidantes e não seletivo, os quais podem oxidar o contaminante orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2013; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O TiO₂ é o semicondutor mais amplamente estudado na fotocatalise devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (XU *et al.*, 2015; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Entretanto, outros

fotocatalisadores de óxidos de metais de transição, tais como, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, ZnS, CdS são empregados como catalisadores no processo de fotocatalise, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, atuando como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (LIMA, *et al.*, 2017; GIRI e GOLDER, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2013; FREITAS, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

3.6.4. COMPÓSITOS DE FERRO SUPORTADOS EM CARVAO ATIVADO

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e apresenta propriedades interessantes por se tratar de um importante agente redutor, devido seu comportamento químico redox e sua baixa toxicidade, de maneira que, nos últimos anos tem sido largamente investigado e extensamente utilizado em reações geradoras de radicais, principalmente como catalisadores em diversos processos de remediação de contaminantes ambientais (LIMA *et al.*, 2017; CASTRO *et al.*, 2009; MAGALHÃES *et al.*, 2009).

O carvão ativado (CA) tem sido amplamente utilizado como suportes catalíticos, em virtude dos referidos materiais possuírem características desejáveis para tal fim, como alta estabilidade sob condições de reação, propriedades mecânicas adequadas, área superficial elevada e porosidade, mantendo a fase ativa catalítica em um estado altamente disperso (WANG *et al.*, 2017; LAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2013; CASTRO *et al.*, 2009).

A combinação de dois ou mais materiais diferentes que, compostos por uma fase contínua (matriz) e uma outra fase dispersa (reforço ou modificador) contínua ou não, e que depois de prontos, resultam em materiais com propriedades distintas das próprias matrizes, são denominados de materiais compósitos (CALLISTER, 1991; RAMOS, 2008).

Os catalisadores a base de espécies de ferro puro ou compostos de ferro impregnados em matrizes sólidas, majoritariamente, carvão ativado, já são representativos de grande avanço tecnológico na área de materiais compósitos, uma vez que há a combinação das propriedades de adsorção dos CA's com a capacidade oxidativa de compostos de ferro, como por exemplo, os óxidos do metal dispersos na superfície de uma matriz de carbono (WANG *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2016; LAN *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; KWON *et al.*, 2014; GONÇALVES *et al.*, 2009).

O uso de espécies de ferro ativo e regenerável suportados em matriz carbonácea para aplicação na remediação ambiental têm apresentado resultados promissores para adsorção de metais traços (PEREIRA *et al.*, 2010) e na adsorção/degradação de corantes orgânicos através de processo catalíticos (CASTRO *et al.*, 2009; GONÇALVES *et al.*, 2009).

Outros sistemas Fenton heterogêneo, baseado em óxidos de ferro magnéticos dopados com outros metais, do tipo $Fe_{3-x}M_xO_4$ (onde M = Ni, Co ou Mn) e compósitos envolvendo as espécies Fe^0/Fe_3O_4 , que se mostraram altamente eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos utilizando H_2O_2 , O_3 ou mesmo O_2 (OLIVEIRA, *et al.*, 2011; COSTA, *et al.*, 2010; MAGALHÃES *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2006; LELIS *et al.*, 2003).

Em estudo realizado por Zhou e colaboradores (2014) foram preparados microesferas porosas de carbono, como suporte para nanopartículas de Fe_2O_3 . Os catalisadores preparados apresentaram bom desempenho para a remoção do corante azul de metileno através de reações Fento heterogêneos, com capacidade de remoção de 40 mg L^{-1} do corante em 40 minutos de contato.

O desenvolvimento de sistemas Fenton heterogêneo ativo, onde as espécies de ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) encontram-se imobilizadas em matriz sólida de CA (Fe/CA) e atuam

sem necessidade de valores de pH baixo, têm sido considerados materiais interessantes para serem aplicados na remediação ambiental através da geração de radicais com potencialidade para degradar poluentes orgânicos em meio aquoso (Figura 16) (CASTRO *et al.*, 2009; RAMOS, 2008).

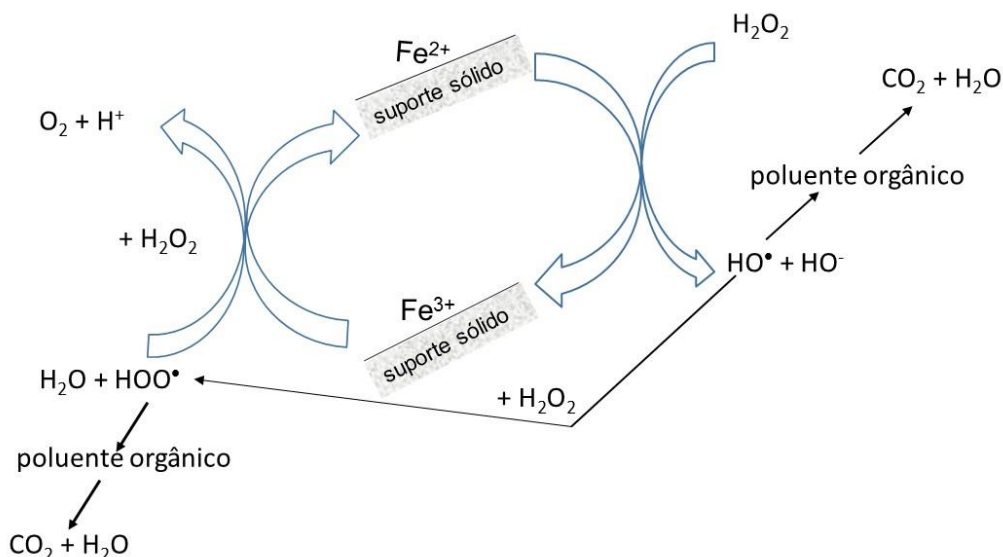


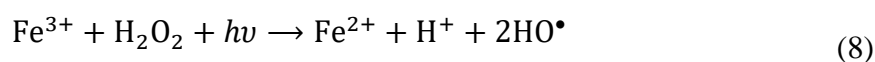
Figura 16. Esquema de formação de radicais hidroxila no sistema Fenton heterogêneo e ciclo catalítico Fe^{2+} e Fe^{3+} , utilizando óxido de ferro como catalisador, adaptado de Ramos (2008).

Magalhães e colaboradores (2009) investigaram a reatividade e regeneração de compósitos de ferro/carbono preparados a partir do piche e hematitas para a redução do contaminante Cr^{6+} . Os resultados dessa pesquisa mostraram que após cinco consecutivas reutilizações dos compósitos, esses eram desativados, devido à oxidação da superfície do catalisador, porém após um simples tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, esses compósitos eram completamente regenerados permitindo assim sua reutilização, trabalho este que gerou reserva de patente para o grupo de pesquisa em desenvolvimento de novos materiais.

No estudo realizado por Gonçalves (2008) foi preparado compósito a base de óxidos de ferro, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), impregnado em matriz de CA, com elevada área superficial e preparado de resíduos da casca de café. A fase de óxido de ferro foi ativada através da redução da fase do ferro pelo hidrogênio liberado na superfície do CA, obtendo

o compósito de α -FeOOH disperso na superfície do CA (α -FeOOH/CA), com eficiente ação catalítica para a degradação da molécula do corante azul de metileno, alcançando cerca de 95 % de descoloração do corante em estudo.

Os sistemas foto-Fenton heterogêneo tem recebido atenção pela comunidade científica, devido sua elevada eficiência na degradação de poluentes orgânicos através da contribuição de geração de radicais hidroxilas tanto pelas espécies de ferro, quanto pela irradiação UV, além do que, os catalisadores sólidos podem ser reaproveitados em outras reações. No sistema foto-Fenton heterogêneo as espécies de ferro estão dispersas na matriz sólida e em contato direto com o agente oxidante (H_2O_2) e radiação UV potencializando a produção de radicais hidroxila (LIU *et al.*, 2017; MENDONÇA *et al.*, 2016; LAN *et al.*, 2015; BRITO e SILVA, 2012), conforme representado pela reação (Equação 8):



Os óxidos de ferro ancorado em matriz de carbono (CA), exibem excelente atividade catalítica para o sistema Fenton heterogênea na degradação de corantes e poluentes orgânicos através da reação de Fenton (DURIGAN, *et al.*, 2012; NEYENS e BAEYENS, 2003), foto-Fenton (TEIXEIRA, *et al.*, 2005; PÉREZ *et al.*, 2002; GHALY *et al.*, 2001;) e foto-Fenton heterogêneo (MENDONÇA *et al.*, 2016; LAN *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2009).

Por outro lado, os fosfatos de ferro têm despertado grande interesse de pesquisa no campo da ciência de materiais em virtude de suas excelentes propriedades químicas, térmicas, elétricas e magnéticas que permitem sua aplicação em importantes campos tecnológicos como eletroquímica, materiais ópticos e magnéticos, fabricação de biosensores,

revestimentos industriais engenharia de tecidos e aplicação em catálise heterogênea (ZANT *et al.*, 2013; BOONCHOM e VITTAYAKORN, 2010; ROJO *et al.*, 2003).

Em 2000, Ai e Ohdan, investigaram a eficiência da atividade catalítica dos compostos fosfatos de ferro, FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ e $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, para a desidrogenação oxidativa de ácido láctico a ácido pirúvico a temperaturas de 225 °C e 230 °C, respectivamente. Sendo que, os melhores resultados em relação a capacidade de conversão (61 %) e seletividade (62 %) do produto final, foram obtidos pela fase do $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, para as reações conduzidas a 225 °C.

Outro estudo realizado por Timofeeva e colaboradores (2011), foi verificado a atividade catalítica de peneiras moleculares de fosfato de níquel contendo ferro (Fe-VSB-5) como eficiente catalisadores heterogêneos para a oxidação e hidroxilação de fenol na presença de peróxido de hidrogênio quando comparados aos catalisadores convencionais, como Al-SiO₂.

E por conseguinte, nos últimos anos os compostos de fosfatos de ferro têm despertado interesse de investigação pela comunidade científica, com o objetivo de sintetizar materiais catalisadores e/ou adsorventes, promissores e inovadores para aplicação na remediação ambiental, devido as propriedades físicas e químicas dos fosfatos de ferro. Dessa forma, têm-se realizado estudos investigativos a respeito do efeito do uso de fosfatos e óxidos de ferro como adsorventes, e também como catalisadores para aplicação em Processos Oxidativos Avançados (POA's), do tipo Fenton heterogêneo, de maneira a desenvolver sistemas eficientes para a remediação de solos e águas contaminadas por pluentes orgânicos (YANG *et al.*, 2016) e também para a remediação de ambientes contaminados por metais traços, como o cádmio (Cd), utilizando

compósitos a base de nanopartículas de fosfatos de ferro impregnados em bio-carvões (QIAO *et al.*, 2017).

3.7. POLUENTES AMBIENTAIS

A poluição ambiental é um problema mundial provocado pelas atividades antropogênicas, e que tem despertado grande preocupação na comunidade científica pela busca de novas tecnologias e processos remediadores de baixo custo, e que possam ser aplicados na remediação desses ambientes contaminados.

O avanço das tecnologias proporciona comodidade e conforto para a humanidade e conseqüentemente gera uma grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos que são lançados pelas industriais e pela própria população em geral (Figura 17), de forma inadequada nos recursos hídricos, modificando as paisagens naturais e alterando os ciclos biológicos.

Dentre os contaminantes, *todo agente físico, biológico ou químico capaz de causar danos ao meio*, presentes em sistemas aquosos podemos destacar as espécies inorgânicas como os metais traços, destacando o chumbo (Pb) e o crômio (Cr) por sua elevada toxicidade e as espécies orgânicas destacando os corantes, os quais têm sido amplamente utilizados em muitas indústrias, tais como têxtil, curtimento de couro, produção de papel, tecnologia de alimentos, colorações para o cabelo, dentre outras, destacando pela complexidade e toxicidades, os organoclorados (RAMOS, 2008; TAN *et al.*, 2007).



Figura 17. Ilustração de despejos de esgotos sem tratamento para os efluentes (<http://www.philozon.com.br/noticias/wp-content/uploads/2011/06/efluente-textil.jpg>).

Um dos recursos naturais mais importantes para a humanidade é a água, a qual é imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida, sendo que cerca de 12 % da água doce disponível no mundo encontra-se no território brasileiro. Entretanto, nos dias atuais a escassez pela água potável no Brasil é crescente e preocupante, que pode ser confirmada por constantes eventos de racionalização de água nas grandes cidades, de maneira a mostrar que, a atual forma de apropriação e gerenciamento dos recursos hídricos não é a mais adequada (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A legislação que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água é a Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que de acordo com Art. 3º, *os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.*

De acordo com Pereira e Freire (2005) as indústrias têxteis e papelarias são consideradas geradoras de grandes volumes de efluentes, com alta carga orgânica e

demanda bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, forte coloração e pouca biodegradabilidade. A contaminação por esses poluentes pode alterar os ciclos biológicos, em virtude de sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas, provocando alteração da paisagem natural e até mesmo a morte de várias espécies biológicas do sistema (Figura 18).



Figura 18. Efluentes despejados de indústria pecuária e alteração de ciclo biológico, desequilíbrio ambiental (<http://www.explicatorium.com/images/sociedade/poluicao-efluentes-peixes-mortos.jpg>).

Os metais traços são espécies químicas, tais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu), crômio (Cr) e níquel (Ni), que podem ser bioacumulativos, comprometendo a cadeia alimentar humana, provocando graves doenças à população e estão constantemente presentes em sistemas hídricos e em outros ambientes naturais, quase sempre em quantidade superior à permitida pela legislação ambiental (MONTEIRO e SANTANA, 2009; MATHIALAGAN e VIRARAGHAVAN, 2002).

Os tratamentos comumente utilizados pelas indústrias antes de lançarem seus efluentes nos rios, lagos, oceanos e outros ambientes são: precipitação, flotação, troca iônica, osmose reversa, eletrodialise e adsorção utilizando adsorventes como argilominerais e/ou CA's (MONTEIRO e SANTANA, 2009; BANSAL e GOYAL, 2005).

O CA é um dos materiais mais empregados na remoção de poluentes do meio aquoso, pois, apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos, como: (i) filtração, (ii) purificação, (iii) desodorização e (iv) separação. Por conseguinte, os materiais compósitos a base de espécies de ferro incorporados em carvão ativado apresentam grande avanço na tecnologia de materiais, uma vez que há a combinação das propriedades de adsorção dos CA's com a capacidade oxidativa das espécies de ferro dispersos em sua superfície sólida. Esses materiais são promissores para aplicação como Processo Oxidativo Avançado (POA) do tipo Fenton e foto-Fenton heterogêneo, visto que são eficientes na degradação de poluentes orgânicos através da reação de oxidação promovendo completa mineralização do poluente a CO₂ e água. Além de que, são materiais de fácil preparação, baixo custo operacional e possibilita a reutilização do catalisador em outras reações.

Diante do apresentado, no presente trabalho foram preparados oito (8) amostras, sendo quatro (4) amostras de carvões ativados (CA's) e quatro (4) de compósitos (CP's). As amostras de CA's foram preparados através do reaproveitamento de resíduos de frutos da região amazônica, caroço de açaí e endocarpo do tucumã, via método de tratamento térmico simples, carbonização e ativação simultânea, em forno mufla, tendo como agente ativante o ácido fosfórico, H₃PO₄, enquanto os compósitos de fosfato de ferro impregnados em carvão ativado (Fe_xP_yO_z/CA), foram preparados através da calcinação, em forno mufla, da mistura de nitrato de ferro (Fe(NO₃)₂), ácido fosfórico (H₃PO₄) e resíduos dos frutos amazônicos, caroço de açaí e endocarpo de tucumã. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas analítica de TG/DTG, FTIR, MEV, DRX, adsorção/dessorção de N₂ (BET). E, ambos materiais, CA's e CP's, revelaram-se promissores para a remoção do corante AM em meio aquoso via processo de adsorção e pela combinação dos processos de adsorção e oxidação foto-Fenton heterogêneo.

4. METODOLOGIA

Os reagentes químicos utilizados nos procedimentos experimentais foram: Ácido fosfórico – H_3PO_4 (Dinâmica, 85 %), Nitrato de ferro III - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %), corante Azul de Metileno – $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (Nuclear), Peróxido de Hidrogênio – H_2O_2 (Dinâmica ,35%), Álcool Etílico Comercial e Nitrato de Chumbo – $Pb(NO_3)_2$ (Vetec, 99%).

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DOS FRUTOS DE AÇAÍ E DO TUCUMÃ

Os resíduos de frutos do açaí pós-beneficiamento, caroços e bagaços (Figura 19.a), foram cedidos pelo estabelecimento comercial “Casa do Açaí”, situado na Zona Leste da cidade de Manaus/AM. No laboratório foi realizado a separação de bagaço e caroços (Figura 19.b) com sucessivas lavagens em água corrente, seguido de lavagem com água destilada e secos em estufa a 110 °C por 24 h.

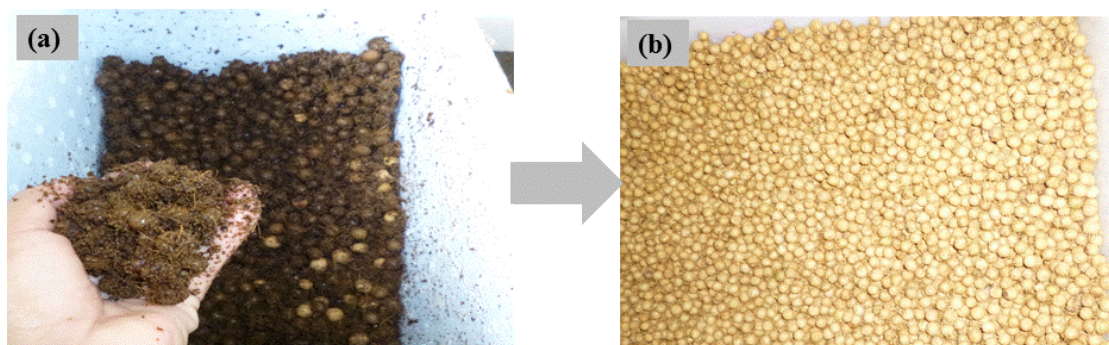


Figura 19. Amostra de resíduo do fruto do açaí após beneficiamento (a) caroços e bagaço de açaí e (b) caroços de açaí limpos.

Os resíduos dos frutos do tucumã pós-beneficiamento, caroços (Figura 20.a), foram coletados no Mercado Central Adolfo Lisboa, situado no Centro da cidade de Manaus/AM. No laboratório foi realizado a limpeza dos caroços para remoção dos resíduos de mesocarpo (polpa). Os caroços previamente secos em estufa a 110 °C por 24 h foram quebrados com auxílio de um martelo, para remover a parte do caroço

selecionado para o estudo, o endocarpo (Figura 20.b), fração residuária de constituição do fruto do tucumã.



Figura 20. Ilustração de caroços do fruto tucumã pós-beneficiamento (a) caroços com resíduos de polpa e (b) separação do endocarpo do fruto do tucumã.

No laboratório, cerca de 5 kg de cada amostra dos precursores da produção dos carvões ativados, os caroços do açaí e o endocarpo do tucumã devidamente limpos e secos, foram triturados em moinho de 4 facas SP-Labor (modelo SP-32), disponibilizado pelo laboratório Q-Bioma, para obtenção de fração homogênea de granulometria de 30 mesh (0,6 mm) (Figura 21). As amostras de caroços de açaí moídas foram denominadas de AC e as de amostras de tucumã de TC, as quais foram armazenadas em frasco de polietileno devidamente tampados e previamente identificados.

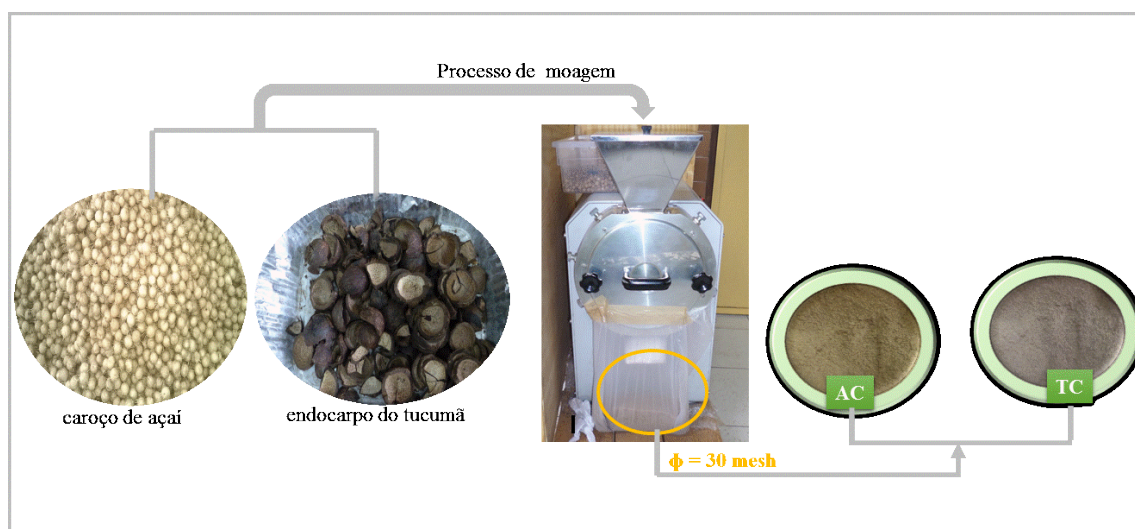


Figura 21. Processo de moagem das biomassas de caroço de açaí e endocarpo de tucumã, granulometria de 30 mesh.

4.2. PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Para preparação dos carvões ativados (CA's), foram utilizadas amostras de caroços de açaí e do endocarpo do tucumã secos e moídos. A cada amostra de biomassa foi adicionado uma solução 25 % de ácido fosfórico, H_3PO_4 , na proporção 1:1 (*m/m*), respectivamente. Todas as misturas foram mantidas sob agitação por 4 h a temperatura ambiente, seguido de aquecimento em estufa 110 °C por 24 h para promover a impregnação do agente ativante na biomassa. As amostras impregnadas foram pirolisadas em cadinhos devidamente tampados em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} a temperaturas de ativação de 400 e 500 °C, com rampas de aquecimento programadas (Tabela 3), promovendo a carbonização e ativação simultânea. As amostras pirolisadas foram lavadas com água destilada quente para remoção de agente ativante e impurezas até atingir *pH* ~ 5, e em seguidas secas em estufa a 110 °C por 24 h. As amostras secas foram pesadas, e peneiradas em peneira de granulometria de 100 mesh (~0,15 mm), codificadas de acordo com a biomassa precursora e temperaturas de carbonização e ativação (Tabela 3), sendo armazenadas em frascos devidamente fechados.

Tabela 3. Condições experimentais de rampas de aquecimento para preparação dos carvões ativados e codificação das amostras.

Biomassa	Temperatura de carbonização/ativação, $\theta/^\circ C$				Código
	200	300	400	500	
Caroço de açaí	----- Tempo, t/h -----				CA400-AC
	1	1	2	-	CA500-AC
Endocarpo de tucumã	1	1	2	-	CA400-TC
	1	1	2	1	CA500-TC

A Figura 22, mostra o esquema do processo de produção dos carvões ativados de resíduos lignocelulósicos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã.

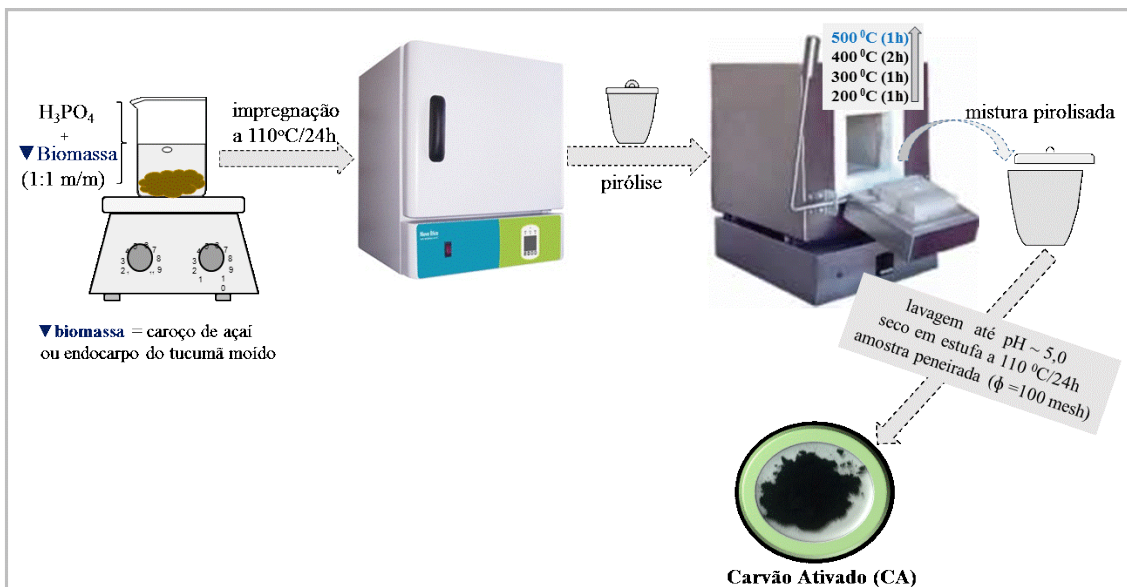


Figura 22. Esquema de preparação dos CA's de caroço de açaí e do endocarpo do tucumã utilizando o H₃PO₄ como agente ativante.

4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram preparados a partir da pirólise direta da mistura dos caroços de açaí ou do endocarpo do tucumã moído impregnado com H₃PO₄ e Fe(NO₃)₃, de acordo com metodologia adaptada de Gonçalves e colaboradores (2009).

O procedimento experimental realizado consistiu na mistura de 10 g de cada biomassa moída com solução de nitrato de ferro, Fe(NO₃)₃.9H₂O, e solução 25% de H₃PO₄, na proporção 1:1:1 (*m/m/m*). As misturas foram mantidas sob agitação por 4 h a temperatura ambiente e impregnadas em estufa 110 °C por 24 h.

As amostras impregnadas foram calcinadas em cadinhos devidamente tampados em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, com rampas de aquecimento programadas (Tabela 4). Após a calcinação, cada amostra foi lavada com água destilada quente até *pH* ~ 4, e seca em estufa a 110 °C por 24 h. As amostras secas foram pesadas, peneiradas em peneira de 100 mesh (~0,15 mm), codificadas de acordo com a biomassa precursora e temperaturas de

calcinação (Tabela 4) para armazenamento em frascos devidamente fechados. O procedimento realizado para preparação dos compósitos foi o mesmo utilizado para a produção dos carvões ativados, de acordo com as etapas ilustradas na (Figura 22), diferenciado pela adição do reagente de nitrato de ferro nonahidratado, fonte de ferro, no processo experimental.

Tabela 4. Rampas de temperaturas de calcinação dos compósitos e codificação das amostras.

Biomassa	Temperatura de carbonização e ativação simultânea, $\theta/^\circ\text{C}$				Código
	200	300	400	500	
	----- Tempo/h -----				
Caroço de açaí	1	1	2	-	CP400-AC
	1	1	2	1	CP500-AC
Endocarpo de tucumã	1	1	2	-	CP400-TC
	1	1	2	1	CP500-TC

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica permite avaliar a estabilidade térmica dos materiais produzidos através das possíveis perdas de massa de constituintes voláteis e de baixa resistência térmica presentes nas amostras.

As curvas de TGA/DTG das amostras dos caroços de açaí moído (AC), do endocarpo do tucumã moída (TC), dos CA's e dos CP's foram adquiridas em um analisador térmico simultâneo DSC-TGA da TA Instruments (modelo SDT Q600), em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Foi usado cadinho de α -alumina e aproximadamente de 10 mg de amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos/LAMAC - Faculdade de Tecnologia/UFAM.

4.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As microimagens de microscopia eletrônica de varredura fornecem informações sobre a morfologia superficial dos materiais e análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos presentes nas amostras mediante o uso de detector de EDS (Energia dispersiva por Raios X).

Assim, as microimagens superficiais das amostras foram registradas em microscópio de eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo LEO435VP. Todas as amostras foram preparadas em suporte *stubs* sobre cola de prata e posteriormente foram recobertas com fina camada de ouro em evaporador Balzers SCD 050. As análises foram realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do Instituto acional de Pesquisa da Amazônia - INPA. Entretanto, para obtenção das análises semiquantitativas dos materiais, foi utilizado equipamento da FEI Company, modelo Quanta 250, com detector de EDS (Energia dispersiva por Raios X), disponível no laboratório de Geociências/UFAM.

4.4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho permite fornecer informações relacionadas com os tipos de grupos químicos superficiais presentes nos materiais de interesse.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro FTIR Thermo Scientific (modelo Nicolet IR 200), com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Todas as amostras foram misturadas com KBr na proporção 1:100 (*m/m*) e prensadas em forma de discos ou pastilhas.

4.4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX), MÉTODO DO PÓ

A difratometria de raios X é a técnica mais utilizada nos estudos de materiais sólidos, preferencialmente cristalinos, pois permite caracterizar as fases cristalinas, bem como determinar os respectivos parâmetros de redes, quantificação e tamanhos de cristalitos.

Nesse caso, os difratogramas das amostras foram registrados em um difratômetro da Shimadzu (modelo XRD-6000), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184$ nm), operando a 40 kV e 30 mA, no intervalo 2θ de 5 a 60 ° e velocidade de 2 ° min^{-1} . O Si foi usado como padrão interno. Cada amostra foi pulverizada e compactada em porta amostra de alumínio. As análises foram realizadas no Laboratório de Técnicas Mineralógicas do Departamento de Geologia da UFAM e no Laboratório da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM-AM.

4.4.5. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E POROSIDADE

A área superficial BET e a porosidade desenvolvida em materiais sólidos, podem ser estimadas através das isotermas de adsorção/dessorção do gás N_2 (adsorbato), e proporcionam a caracterização física dos materiais, propriedades fundamentais para avaliar sua aplicabilidade como adsorvente ou suporte.

As curvas de adsorção/dessorção de N_2 foram obtidas em um analisador de superfície da Micromeritics (nitrogen sorptometer), modelo TriStar II 3020 (Norcross, GA).

As isotermas de adsorção de N_2 foram medidas a -196 °C em um intervalo de pressão relativa de 10^{-4} a 1. Todas as amostras foram tratadas à vácuo por 2 h a 200 °C e a área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica da UFPA.

4.5. TESTES DE ADSORÇÃO

4.5.1. ADSORBATO (MODELO DE REFERÊNCIA) – CORANTE AZUL DE METILENO

Os ensaios cinéticos do processo de adsorção frente aos materiais produzidos, foram realizados em duplicatas, a temperatura ambiente (25 ± 1 °C), utilizando soluções aquosas do corante Azul de Metileno (AM), molécula de referência, com fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, (Figura 23).

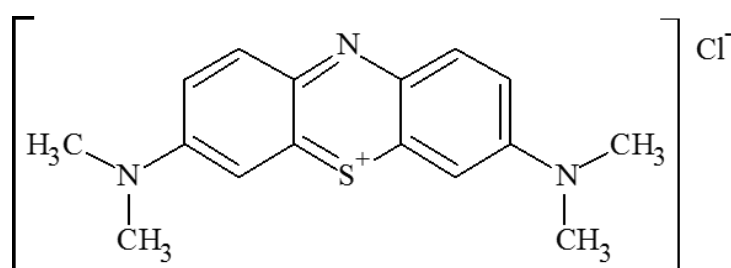


Figura 23. Fórmula estrutural da molécula do corante Azul de Metileno.

Os testes da capacidade de adsorção de cada material adsorvente (CA's e CP's) em relação ao adsorbato (AM) foram monitorados em um espectrômetro UV-Visível da Thermo Scientific, modelo Genesys 10S, em $\lambda_{max} = 665$ nm.

4.5.2. EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

Para o efeito do tempo de contato, cerca de 50 mg de material (carvão ativado ou compósito) foi colocado em contato com 100 mL de solução de AM de 100 mg L^{-1} e mantidos sob agitação. A cada 30 min de contato foi retirada uma alíquota 2,0 mL que foi centrifugada em centrífuga Eppendorf, modelo minSpin a 10.000 rpm por 4 min.

Em seguida, cerca de 2,0 mL do sobrenadante foram transferidos para uma cubeta de quartzo e submetido a medida de absorbância do corante remanescente em um espectrômetro UV-vis, em $\lambda = 665$ nm. E a concentração do corante foi determinada pela

equação da reta obtida do ajuste dos dados de curva de calibração de soluções de AM com concentrações variando de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹.

O monitoramento do processo de adsorção foi realizado num tempo total de 4 h. As etapas do processo experimental são mostradas no esquema ilustrativo (Figura 24). O teste de efeito de tempo de contato, também foi feito para o carvão comercial Sigma-Aldrich (CA-comercial) para fins comparativo de capacidade adsortiva.

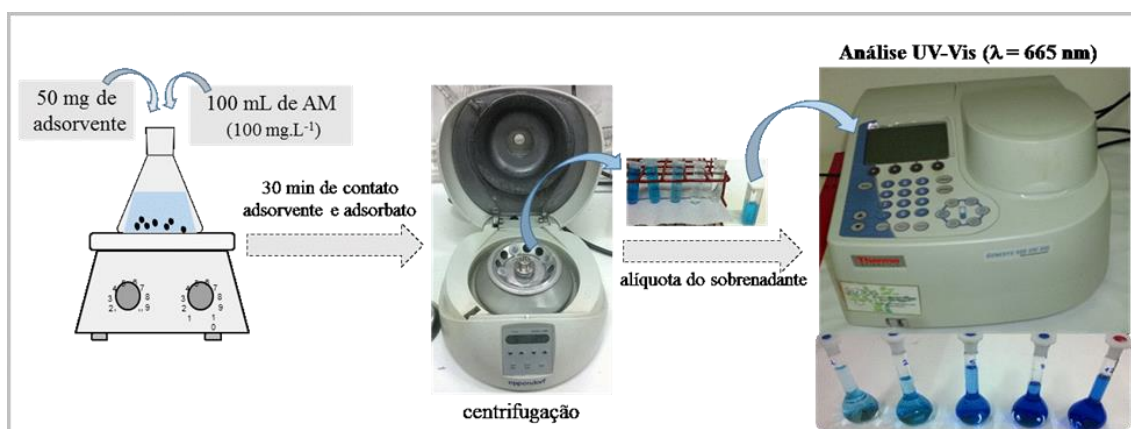


Figura 24. Ensaio do efeito do tempo de contato no processo de adsorção.

4.5.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

Para investigar o efeito da concentração do adsorbato, AM, pela quantidade de adsorvente (CA's e CP's), cerca de 20,0 mL de soluções de AM com concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹ foram transferidos para erlenmeyers de 250 mL. Em cada frasco foram adicionados 10 mg de adsorvente permanecendo em contato à temperatura ambiente e sob agitação em mesa agitadora Orbital (modelo MA141-Marconi) por 3 h.

Após esse período, foi retirada de cada frasco uma alíquota 2,0 mL e centrifugada em centrífuga Eppendorf (modelo minSpin) a 10.000 rpm por 4 min, o sobrenadante foi transferido para uma cubeta de quartzo e medida a absorvância no espectrômetro UV-vis, em $\lambda = 665$ nm (Figura 25).

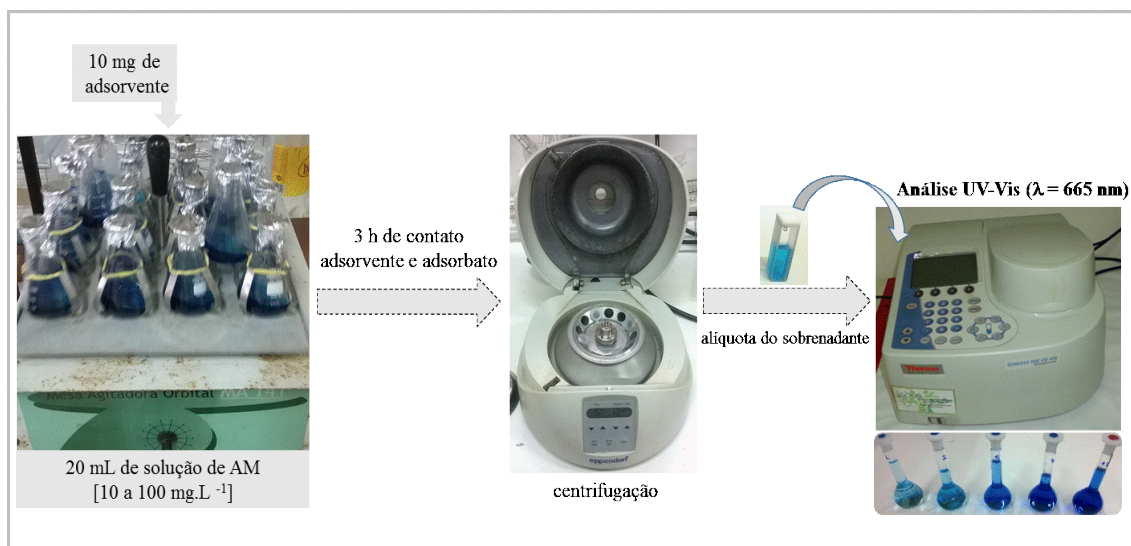


Figura 25. Ensaio do efeito da concentração do adsorbato pela massa do adsorvente.

4.6. TESTES CATALÍTICOS

Para avaliar a eficiência dos compósitos na remoção do corante AM em meio aquoso, foi realizado ensaio sequencial: (i) adsorção e (ii) reação foto-Fenton heterogêneo (oxidação), investigado a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e $pH = 4,4 \pm 0,2$.

Para realizar o processo de adsorção/oxidação do corante AM pelos CP's, foi utilizado 200 mL de solução de AM de concentração 10 mg L^{-1} , que foi transferida para um reator de quartzo, no qual foi adicionado 10 mg de cada compósito. O reator contendo a mistura foi colocado em uma câmara fotocatalítica, com sistema de ventilação, e oxigenação por meio de uma bomba de aquário com vazão de $1,8 \text{ L min}^{-1}$.

O sistema permaneceu sob agitação constante e o processo de adsorção/oxidação foi monitorado em espectrômetro UV-vis com $\lambda = 665 \text{ nm}$.

4.6.1. ADSORÇÃO

Para acompanhar o processo de adsorção do corante AM pelos CP's, a cada intervalo de 30 min, foi retirada alíquota de 2,0 mL de solução (AM + CP), contida no

reator que foi centrifugada em centrífuga Eppendorf (moldeo minSpin) a 10.000 rpm por 4 min, e o sobrenadante foi transferido para uma cubeta de quartzo para quantificação do corante remanescente na solução, em espectrômetro UV-vis, em $\lambda = 665 \text{ nm}$ (Figura 26).

O processo de adsorção foi monitorado na ausência de irradiação UVC, por um período total de 180 min, tempo de equilíbrio de adsorção, determinado previamente. A curva de calibração foi preparada com concentrações do corante AM variando de 0,5 a 10,0 mg L^{-1} .

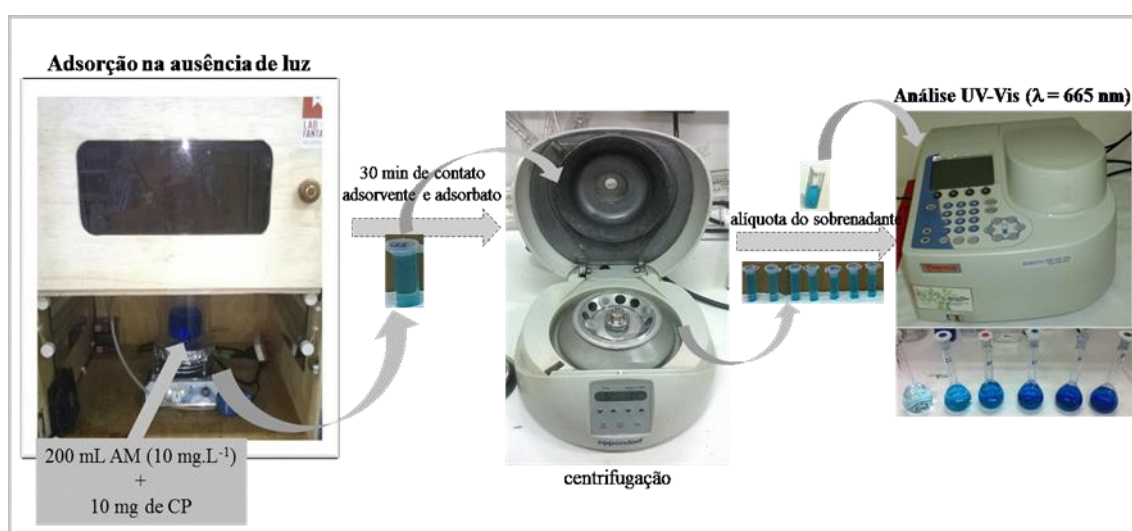


Figura 26. Processo de adsorção dos compósitos, $\text{Fe}_x\text{PyO}_z/\text{CA}$, frente ao corante AM.

4.6.2. REAÇÃO FOTO-FENTON

A reação foto-Fenton foi ativada após o tempo de 180 min de processo de adsorção sob agitação magnética. Após a etapa de adsorção, foi adicionado ao sistema 0,1 mL de H_2O_2 10 % V/V e irradiação UVC de 233 nm em câmara fotocatalítica. E a cada intervalo de 10 min de reação, foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução (AM + CP) que foi centrifugado, e o sobrenadante foi quantificado em espectrômetro UV-vis, em $\lambda = 665 \text{ nm}$ (Figura 27).

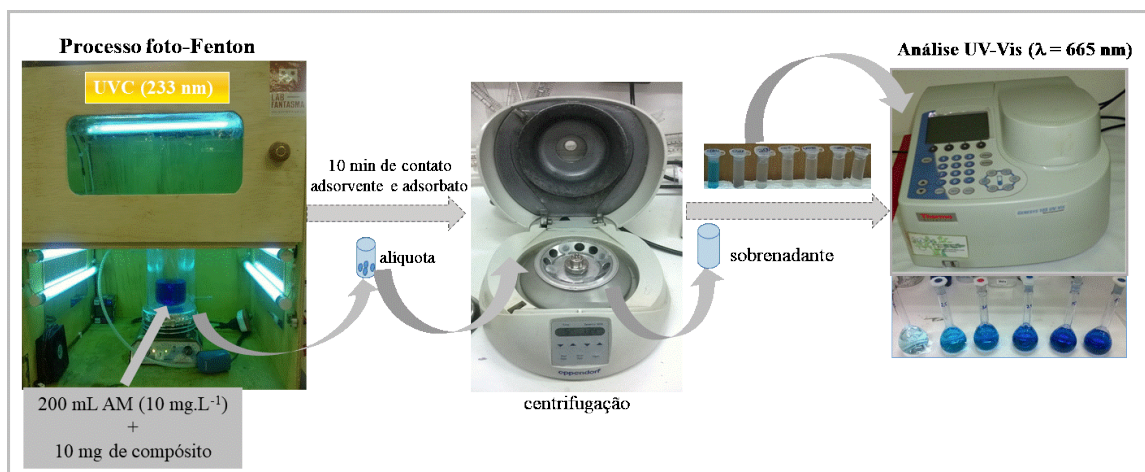


Figura 27. Reação fotocatalítica, foto-Fenton heterogêneo, dos CP's frente ao corante AM.

4.7. TESTE DE ADSORÇÃO DE Pb²⁺

O teste de capacidade de adsorção de íons Pb²⁺ foi realizado para as amostras: CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC e foram conduzidas a temperatura ambiente 25 ± 2 °C e $pH = 4,4 \pm 0,2$.

A quantificação do Pb²⁺ foi determinado em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS) da Perkin-Elmer, modelo 2380, disponível no Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA). As análises ocorreram em comprimento de onda de 217 nm com chama oxidante de ar-acetileno.

O teste de adsorção foi realizado utilizando 250 mL de solução de nitrato de chumbo, (Pb(NO₃)₂, 10 mg L⁻¹ e 50 mg de cada amostra. As misturas permaneceram sob agitação constante, e a cada intervalo de 30 min, foi retirada uma alíquota de cerca de 4 mL.

Cada alíquota foi centrifugada em centrífuga por 4 min e o sobrenadante foi quantificado em um (Figura 28). O processo de adsorção foi monitorado por um tempo

total de 180 min e a curva de calibração de Pb^{2+} foi preparada a partir de uma solução de padrão de chumbo com variações de concentrações de 1 a 10 $mg L^{-1}$.

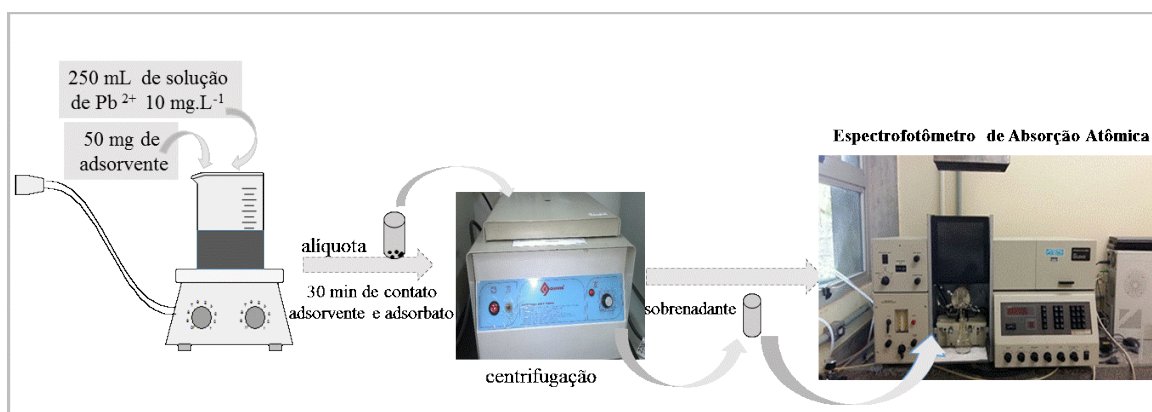


Figura 28. Teste de adsorção de Pb^{2+} pelos carvões ativados (CA's) e compostos (CP's).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os CA's e os CP's preparados tanto do resíduo de caroço de açaí quanto do resíduo do endocarpo de tucumã, apresentaram aspecto visual de pó fino, com coloração preta uniforme, não magnético (teste com imã de mão), o que sugere a ausência de fase magnética, como magnetita, maghemita e/ou ferro metálico, conforme ilustração de exemplares de CA's e CP's (Figura 29).

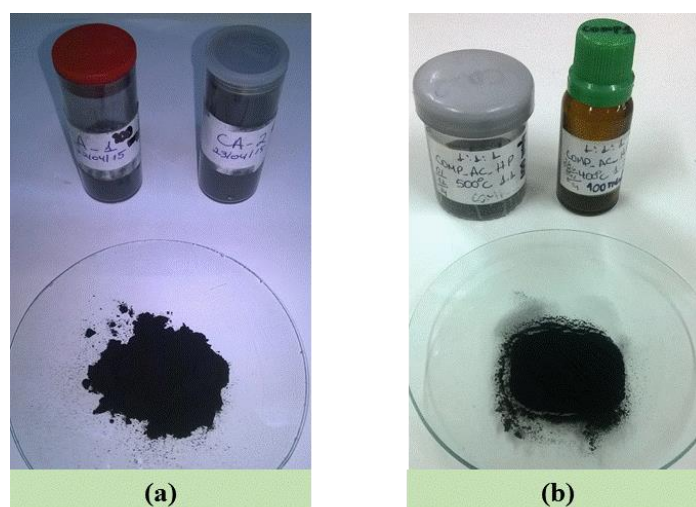


Figura 29. Imagem de exemplares de CA's (a) e CP's (b) com granulometria de 0,149 mm.

5.1. MATERIAIS OBTIDOS E RENDIMENTOS

Os rendimentos dos CA's e CP's foram estimados pelas Equação 9 e Equação 10, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i - m_a} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (10)$$

onde m_f é a massa do produto final, m_i é a massa do material impregnado seco (carvão + ativante) e m_a é a massa do agente ativante HAIMOUR e EMEISH,2006). Assim, os rendimentos dos materiais (CA's e CP's) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Relação dos materiais preparados (CA's e CP's), código e seus respectivos rendimentos.

Descrição (reagentes e temperatura)	Código	Rendimento/%
Caroço de <i>açaí</i> + H ₃ PO ₄ (400 °C)	CA400-AC	43,4
Caroço de <i>açaí</i> + H ₃ PO ₄ (500 °C)	CA500-AC	41,9
Endocarpo de <i>tucumã</i> + H ₃ PO ₄ (400 °C)	CA400-TC	53,0
Endocarpo de <i>tucumã</i> + H ₃ PO ₄ (500 °C)	CA500-TC	46,8
Caroço de <i>açaí</i> + H ₃ PO ₄ + Fe(NO ₃) ₃ (400 °C)	CP400-AC	46,1
Caroço de <i>açaí</i> + H ₃ PO ₄ + Fe(NO ₃) ₃ (500 °C)	CP500-AC	48,7
Endocarpo de <i>tucumã</i> + H ₃ PO ₄ + Fe(NO ₃) ₃ (400 °C)	CP400-TC	45,1
Endocarpo de <i>tucumã</i> + H ₃ PO ₄ + Fe(NO ₃) ₃ (500 °C)	CP500-TC	48,8

Os CA's preparados a temperatura de 400 °C apresentaram rendimentos superiores aos carvões obtidos a 500 °C, tanto para o CA preparados da biomassa de resíduo do *açaí* quanto o preparado da biomassa do *tucumã*. Os carvões preparados a temperaturas de 500 °C, perderam maior quantidade de materiais voláteis e constituintes orgânicos presentes nas respectivas biomassas lignocelulósicas, tais como celulose, hemicelulose e lignina, e que podem estar em quantidade diferentes em cada precursor (biomassa) utilizado.

Entretanto, os compósitos apresentaram rendimentos opostos aos dos CA's, de maneira que, os CP's preparados a temperaturas mais elevadas (500 °C) apresentaram rendimentos superiores aos preparados a 400 °C, o que pode estar relacionado a formação de fases inorgânicas somadas a fase de carbono fixo, aumentando o rendimento do material compósito em relação do CA. Outra possível explicação para o aumento do rendimento dos CP's em relação aos CA's, pode estar relacionada a preparação em atmosfera oxidante, excesso de oxigênio, formando diferentes grupos oxigenados na superfície no CA, com massa moleculares diferenciadas, além da formação de diferentes fases do fosfatos de ferro suportados na matriz de carbono.

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A estabilidade térmica e os teores de cinzas das amostras das biomassas, dos carvões ativados e dos compósitos obtidos foram avaliados através de análise térmica na faixa de temperatura entre 25 a 900 °C. A Figura 30 apresenta as curvas de TGA das amostras AC, CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC.

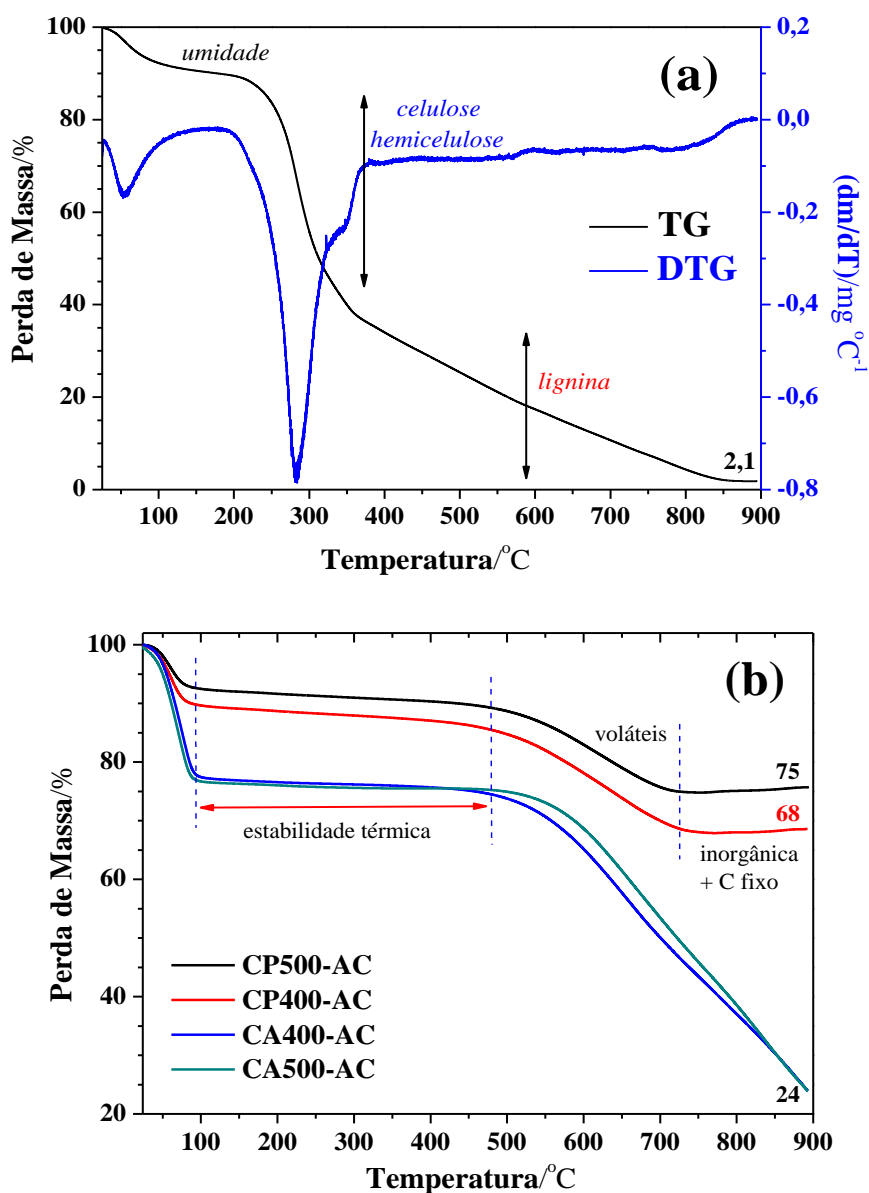


Figura 30. (a) Curvas de TGA/DTG da amostra AC, referente a biomassa do caroço de açaí e (b) Curvas de TGA das amostras CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC.

De acordo com as curvas de TGA é observado a ocorrência de três eventos de perdas de massas. A curva de TGA da biomassa do caroço de açaí [Figura 30(a)], apresentou perfil de

variação de massa típico de biomassa lignocelulósica, com perda de massa acentuada após 250 °C. A primeira perda de massa próximo a 110 °C corresponde a perda da umidade presente na amostra, moléculas de água fracamente ligada (hidratação). O segundo evento ocorre entre 110 a 370 °C e corresponde a primeira carbonização, com a eliminação dos compostos voláteis e a decomposição de celulose e hemicelulose, típica da biomassa agroindustrial (HADOUN *et al.*, 2013; TONGPOOTHORN *et al.*, 2011). O terceiro evento de perda de massa ocorreu a temperatura superiores 370 °C que pode estar relacionado a decomposição de lignina presente na biomassa, com estruturas com elevada estabilidade térmica (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011; MONTANÉ *et al.*, 2005). De acordo com a curva TGA da amostra da biomassa do resíduo de caraoço de açaí, a partir da temperatura de 850 °C até 900 °C, não houve perda de massa relevante, restando 2,1 % de massa com alta estabilidade térmica, que está relacionado à resíduos inorgânicos representando o teor de cinzas, evidenciando trata-se de uma biomassa rica em carbono, com elevado potencial para produção de CA.

As amostras CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC apresentaram termogramas [Figura 30(b)] com perfis gráficos similares e patamar de estabilidade considerável no intervalo de temperatura de 100 a 470 °C. A perda de massa com aumento da temperatura é atribuindo a decomposição térmica da molécula de água fortemente ligada a estrutura dos materiais (dehidroxilação) e a decomposição de compostos voláteis constituídos por carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e fósforo (MÜLLER *et al.*, 2014).

Os compósitos CP400-AC e CP500-AC apresentaram elevada estabilidade térmica a altas temperaturas de 700 a 900 °C, resultando na permanência de 68 e 75 % em massa de carbono fixo e fases inorgânicas constituintes dos materiais compósitos, respectivamente. Enquanto que, os carvões ativados CA400-AC e CA500-AC tiveram perda brusca de massa a partir de temperaturas próximas a 500 °C, referente a combustão dos CA's resultando em 24 % de massa de resíduos do CA400-AC e CA500-AC até

temperatura de 900 °C, não sendo possível determinar o teor de cinzas das amostras de CA's a temperatura de 900 °C, visto que, de acordo com o perfil gráfico das amostras dos CA's, o processo de decomposição térmica da matéria orgânica pode ser considerado contínuo a temperaturas superiores a 900 °C.

A Figura 31 mostra as curvas de TGA/DTG referentes as amostras TC, CA-comercial, CA400-TC, CA500-TC, CP400-TC e CP500-TC.

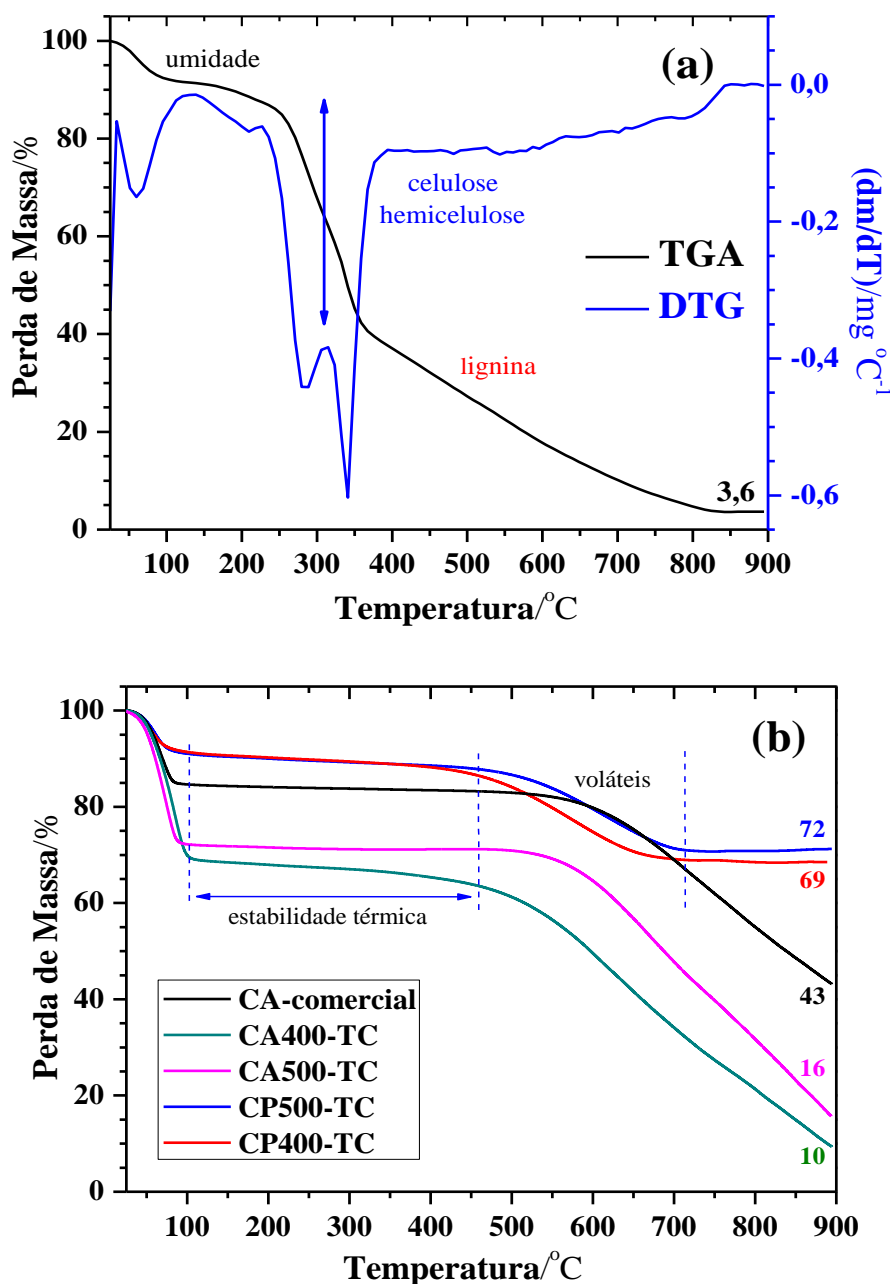
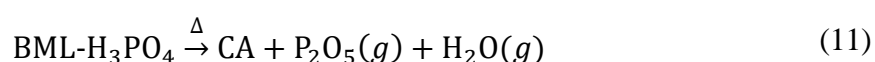


Figura 31. (a) Curvas de TGA/DTG da amostra TC, referente a biomassa do endocarpo do tucumã e (b) Curvas de TG das amostras CA-comercial, CA400-TC, CA500-TC, CP400-TC e CP500-TC.

De acordo com o curva de TGA da amostra de biomassa do endocarpo do tucumã – TC [Figura 31(a)], verificou-se brusca perda de massa a partir de 250 °C, similar a biomassa do caroço de açaí. No último evento térmico é possível determinar a porcentagem de materiais residual a partir da temperatura de 830 °C, correspondente ao teor de cinzas de 3,6 % em massa para o resíduo do endocarpo do tucumã.

As curvas de TGA das amostras de CA's e CP's [Figura 31(b)] evidenciam elevada estabilidade térmica após o evento de perda de umidade, no intervalo de temperatura de 110 a 460 °C. A constante perda de massa pode ser atribuída a dehidroxilação e decomposição térmica de estrutura de hidrocarbonetos de alta estabilidade térmica, grupos funcionais presentes na superfície dos materiais e gases como H₂, CO₂, NO₂ e P₂O₅ (MÜLLER *et al.*, 2014; HARED *et al.*, 2007).

De acordo com estudo realizado por Hared e colaboradores (2007), as biomassas lignocelulósicas com ácido fosfórico (BML-H₃PO₄) pirolisadas, podem liberar P₂O₅ e H₂O a temperatura superior a 580 °C, composto derivado das reações de decomposição do H₃PO₄, e a fase residual de CA conforme reação química representada pela Equação 11.



O último evento observado para as amostras dos compósitos CP400-TC e CP500-TC retratou a estabilidade térmica dos materiais a elevadas temperaturas, assim como o teor de massa de carbono fixo e inorgânicos correspondente a 69 % para CP400-TC e 71,6 % CP500-TC. Os CA's obtidos da biomassa do endocarpo do tucumã apresentaram resíduos de 35 e 40 % para as amostras CA400-TC e CA500-TC, respectivamente.

A curva de TGA da amostra de CA-comercial Sigma-Aldrich apresentou perfil semelhante aos carvões ativados, CA400-TC e CA500-TC, respectivamente. No entanto

os CA's obtidos das biomassas agroindustriais do caroço de açaí e do endocarpo do tucumã apresentaram maiores porcentagens de perda de massa com o aumento da temperatura até 900 °C em relação ao CA-comercial Sigma-Aldrich.

Entretanto, o intervalo de estabilidade térmica para o CA500-TC foi equivalente ao CA-comercial, e não houve geração de resíduos inorgânicos para todos os carvões ativados.

A Tabela 6 mostra a estimativa de perdas de massas, em porcentagem (%), referentes à umidade e decomposição dos compostos de C, O, H, N e P das amostras das biomassas de açaí e tucumã, do carvão ativado comercial Sigma, dos CA's e dos CP' produzidos, e as quantidades de carbono fixo e inorgânicos formados até a temperatura de análise, 900 °C.

Tabela 6. Perdas de massas em função da temperatura das amostras AC, TC, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC, CA-comercial, CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.

Amostra	Umidade		Voláteis (H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ etc.)				Carbono fixo e fases inorgânicas	
	< θ /°C	%m m ⁻¹	$\theta_0 - \theta_f$ /°C	%m m ⁻¹	$\theta_0 - \theta_f$ /°C	%m m ⁻¹	> θ /°C	%m m ⁻¹
AC	100	8,3	100 -360	52,9	360 – 860	36,9	830	1,9
TC	100	8,0	100 -360	51,4	360 – 830	37,0	830	3,6
CA-comercial	100	15,5	100 - 570	3,43	570 - 900	38,0	900	43,0
CA400-AC	100	22,5	100 – 520	2,9	520 – 900	50,5	900	24,0
CA400-TC	100	7,5	100 – 520	2,9	520 – 720	14,8	720	14,8
CA500-AC	100	23,2	100 – 520	2,2	520 – 900	50,5	900	24,0
CA500-TC	100	31,0	100 - 500	9,0	500 - 900	50,0	900	10,0
CP400-AC	100	9,9	100 – 520	4,6	520 – 720	17,5	720	68,0
CP400-TC	100	8,2	100 - 420	3,4	420 - 730	17,6	720	70,7
CP500-AC	100	28,0	100 - 530	2	530 - 900	53,8	900	16,0
CP500-TC	100	8,8	100 - 420	3,3	420 - 730	19,1	720	68,8

5.3. ANÁLISE DE MEV

As microimagens de amostras da biomassa do caroço de açaí (AC) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são apresentadas na Figura 32. É observado na Figura 32(a), a micrografia referente a amostra AC sem lavagem com solução de NaOH e com aumento de 200×, morfologia de estrutura densa e ausência de poros. Na micrografia da mesma amostra ampliada 400× [Figura 32(b)], foi verificado a presença de impurezas recobrindo a superfície do material.

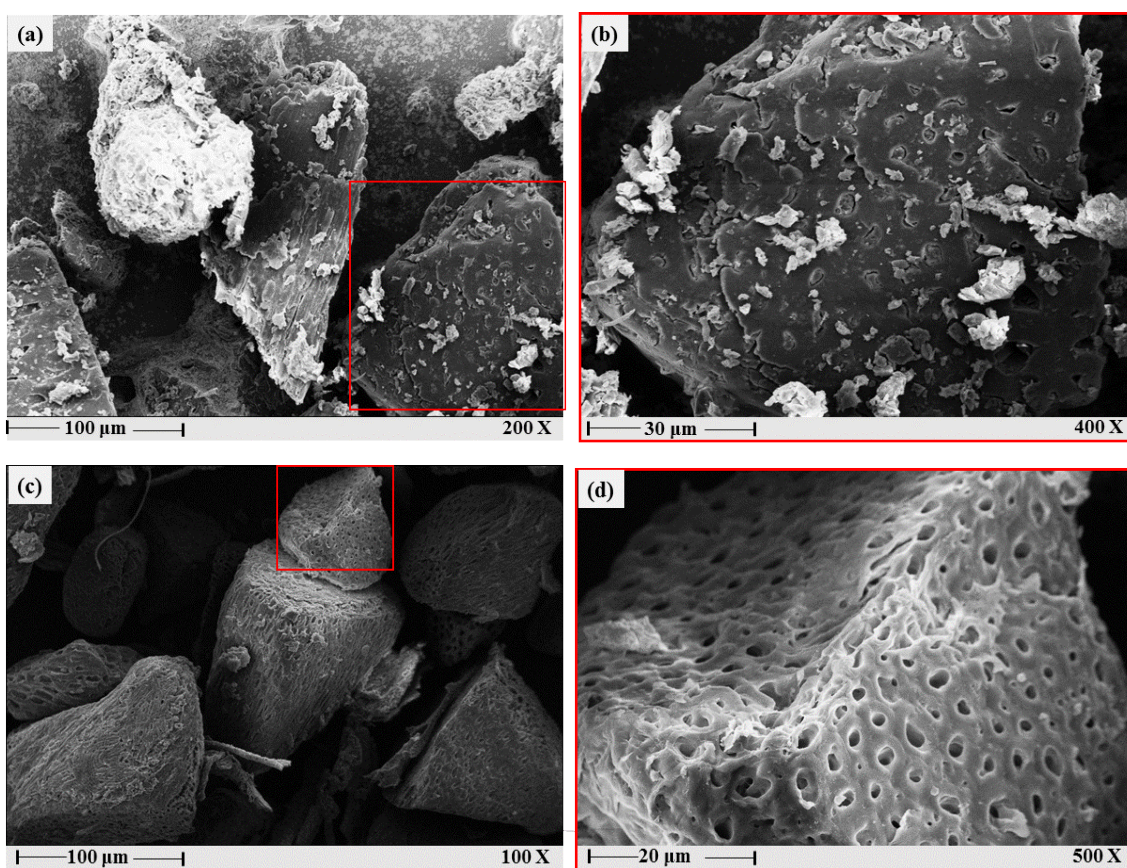


Figura 32. Microimagens de MEV das amostras da biomassa do caroço de açaí: (a) e (b) AC sem tratamento alcalino, (c) e (d) AC com tratamento alcalino.

As microimagens obtidas da amostra AC, após tratamento com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ [Figura 32(c)], apresentou morfologia com elevada porosidade distribuída por toda área de extensão do material, e que foi melhor observado na micrografia da amostra ampliada 500×.

O tratamento alcalino é o mais popular processo de modificação de biomassas naturais, alterando a estrutura desses materiais através do processo de solubilização de hemicelulose e de lignina através da hidrólise básica (ALBINANTE *et al.*, 2013).

As microimagens obtidas das amostras da biomassa do endocarpo do tucumã são mostradas na Figura 33.

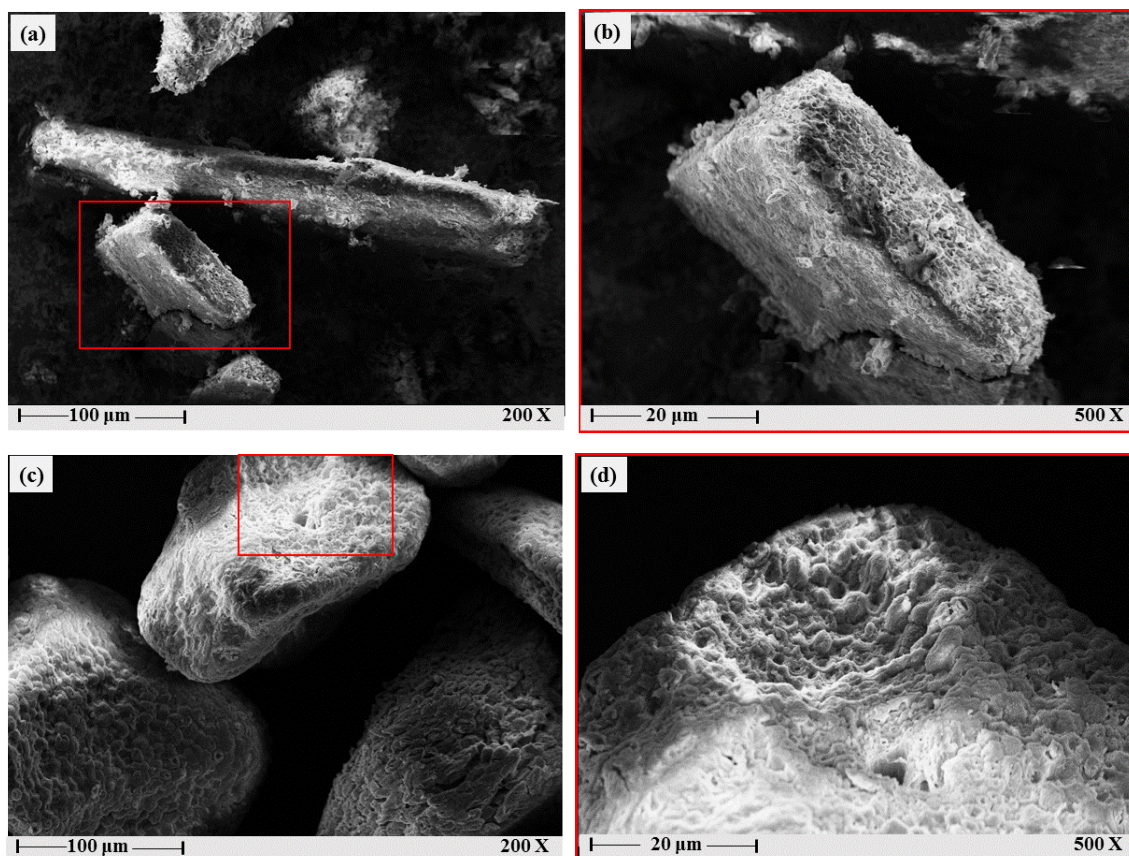


Figura 33. Microimagens de MEV das amostras de biomassa do endocarpo do tucumã: (a) e (b) TC sem tratamento alcalino, (c) e (d) TC com tratamento alcalino.

A biomassa do endocarpo do tucumã sem tratamento alcalino [Figura 33(a)] apresentou morfologia com estruturas fibrosas, típica de material lignocelulósica.

Na microimagem da amostra ampliada 500× [Figura 33(b)] é possível observar a presença de impurezas sobre a superfície do material, entretanto, após simples lavagem da amostra *in natura* do endocarpo do tucumã com solução de NaOH, pode-se observar

mudança na superfície morfológica da amostra, conforme observado na micrografia [Figura 33(c)] com aumento de 200×, revelando material com superfície livres das impurezas observadas nas microimagens [Figura 33(a) e Figura 33(b)]. Na micrografia da biomassa do endocarpo do tucumã ampliada 500× [Figura 33(d)] é verificado superfície de material fibroso e rugoso na superfície da amostra.

A biomassa de caroço de açaí após tratamento alcalino apresentou morfologia de superfície com presença de poros bem definidos e distribuídos na superfície da biomassa. E na biomassa do endocarpo do tucumã foi verificado superfície com aspecto rugoso, fibroso e presença de cavidades pouco desenvolvidas em toda a extensão da amostra.

As microimagens apresentadas na Figura 34, foram obtidas das amostras do carvão ativado comercial Sigma-Aldrich (CA-comercial).

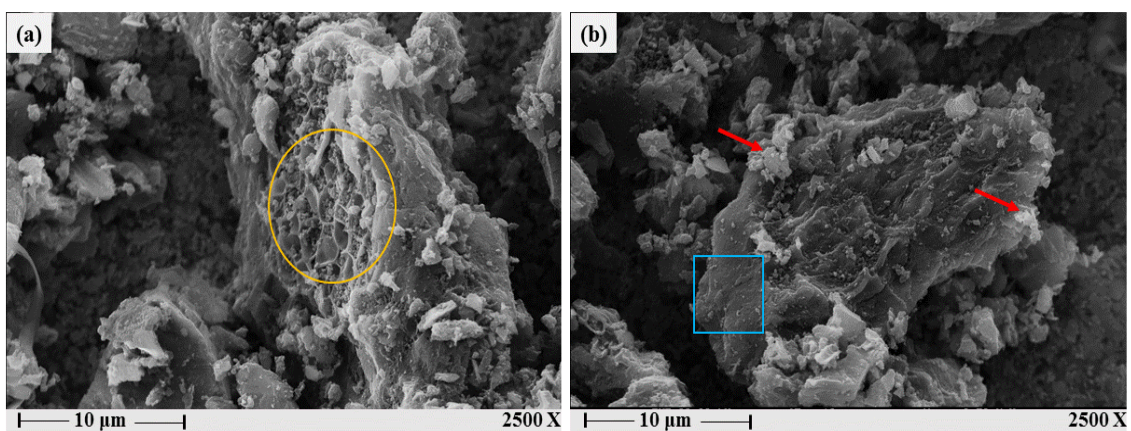


Figura 34. Microimagens de MEV da amostra de carvão ativado comercial Sigma-Aldrich.

As microimagens obtidas da amostra de CA-comercial com aumento de 2500× apresentaram morfologia de material grafítico e regiões com presença de poros no formato de conchas rasas [Figura 34(a) – círculo laranja], além de extensões superficiais não porosas [Figura 34(b) – quadrado azul] com presença de resíduos (setas vermelhas) na superfície do CA-comercial. As análises de MEV da amostra do CA-comercial

Sigma-Aldrich foram realizadas para fins comparativos das estruturas morfológicas observadas nos compósitos e nos carvões ativados preparados neste trabalho, os quais apresentaram características visuais semelhantes ao material tomado como referência.

A Figura 35 é referente as microimagens dos carvões ativados obtidos da biomassa do caroço de açaí a temperaturas de 400 (CA400-AC) e 500 °C (CA500-AC), respectivamente.

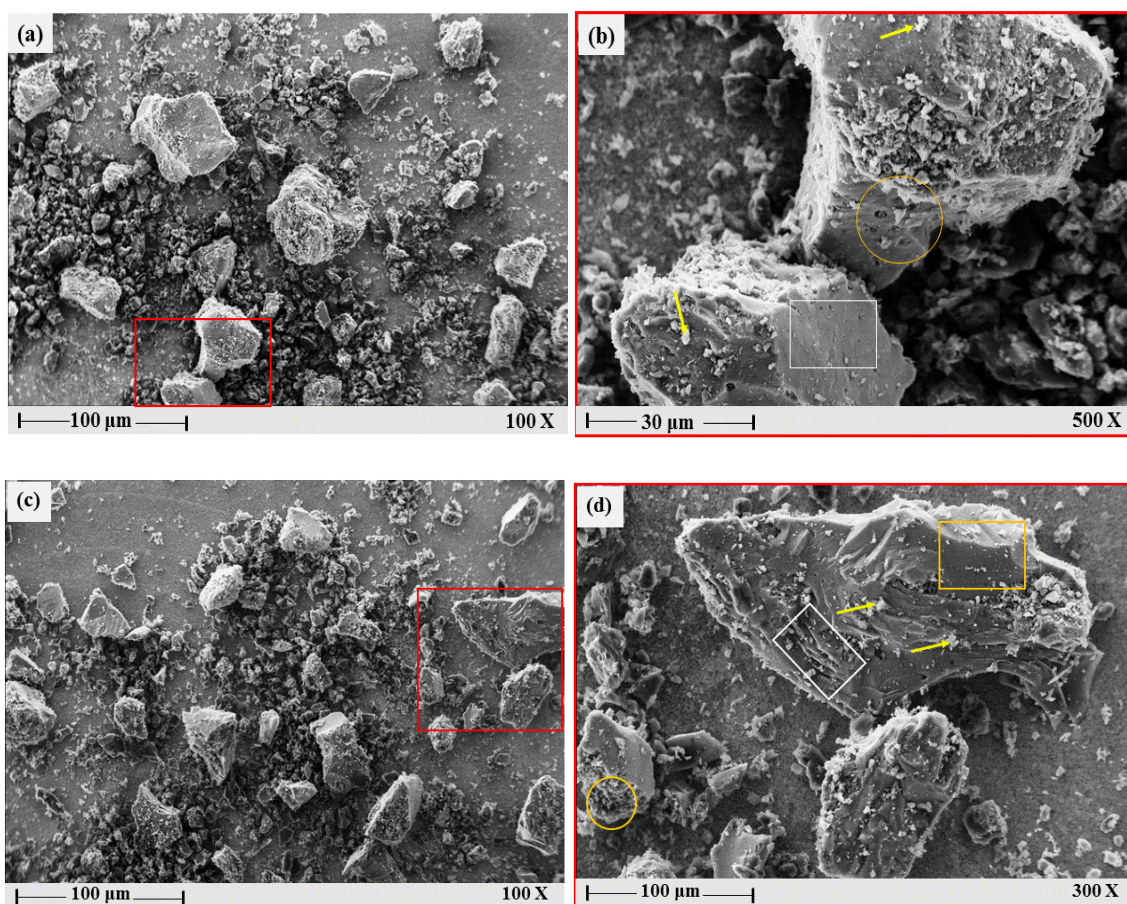


Figura 35. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) CA400-AC, (c) e (d) CA500-AC.

Os CA's obtidos dos resíduos de caroços do açaí ativados com ácido fosfórico a 400 °C [Figura 35(a)] apresentaram regiões superficiais com presença de poros e outras regiões com ausência de porosidade, similares a morfologia do CA-comercial. Na microimagem da amostra ampliada 500× [Figura 35(b)] se observa com mais nitidez as regiões com poros (circulo laranja) e superfície lisa (quadrado branco). A microimagem

do CA500-AC [Figura 35(c)] revelou morfologia similar ao CA400-AC, e que pode ser melhor observada na microimagem ampliada 300× [Figura 35(d)] conforme destaques em regiões da respectiva microimagem.

Foi verificado também a presença de impurezas resíduais aleatoriamente na superfície dos CA's destacadas pela setas amarelas nas microimagens ampliadas, e que de acordo com análise de EDS (Sistema de energia dispersiva), é correspondente a resíduos de fósforo remanescente, que provavelmente não foi completamente removido da superfície dos CA's (ilustração na Figura 36) com as sucessivas lavagens dos carvões ativados produzidos.

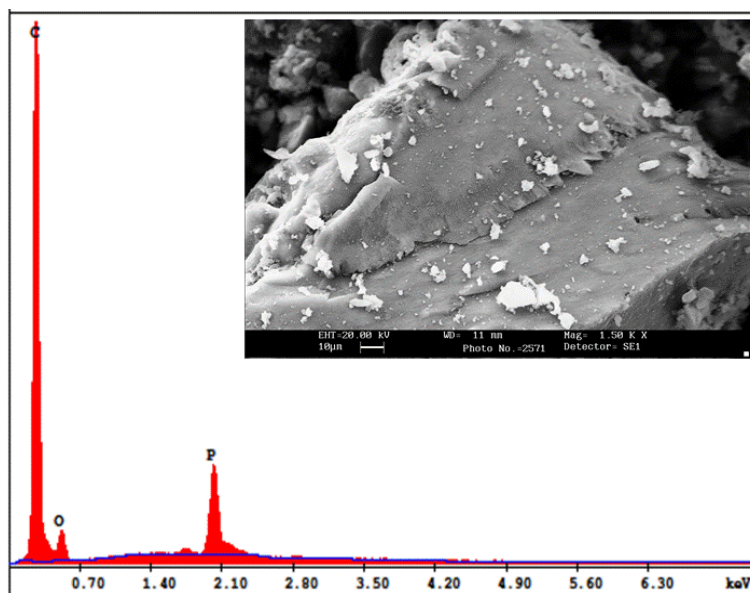


Figura 36. Análise de EDS da amostra de CA400-AC.

As microimagens obtidas dos CA's preparados da biomassa do endocarpo do tucumã são mostradas na Figura 37.

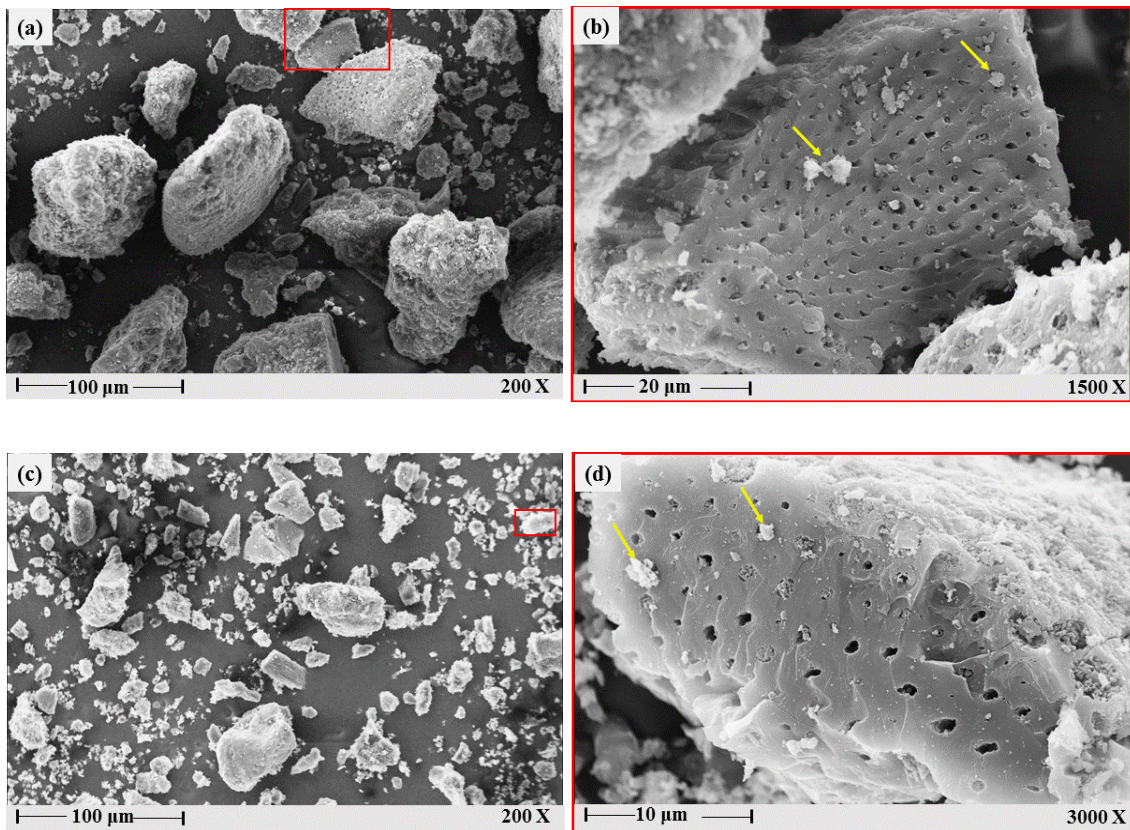


Figura 37. Microimagens de MEV das amostras (a) e (b) CA400-TC, (c) e (d) CA500-TC.

Os CA's preparados com resíduo do endocarpo do tucumã e ácido fosfórico, agente ativante, a temperaturas de 400 e 500 °C, apresentaram porosidade desenvolvida na superfície de ambos CA's, como pode ser verificado na microimagens ampliadas 1.500× para o CA400-TC [Figura 37(b)] e 3.000× para amostra CA500-TC [Figura 37(d)], com a presença de impurezas de fósforo na superfície dos CA's.

A Figura 38 mostra as microimagens obtidas das amostras dos compósitos preparados com a biomassa do caroço de açaí, CP400-AC e CP500-AC, respectivamente.

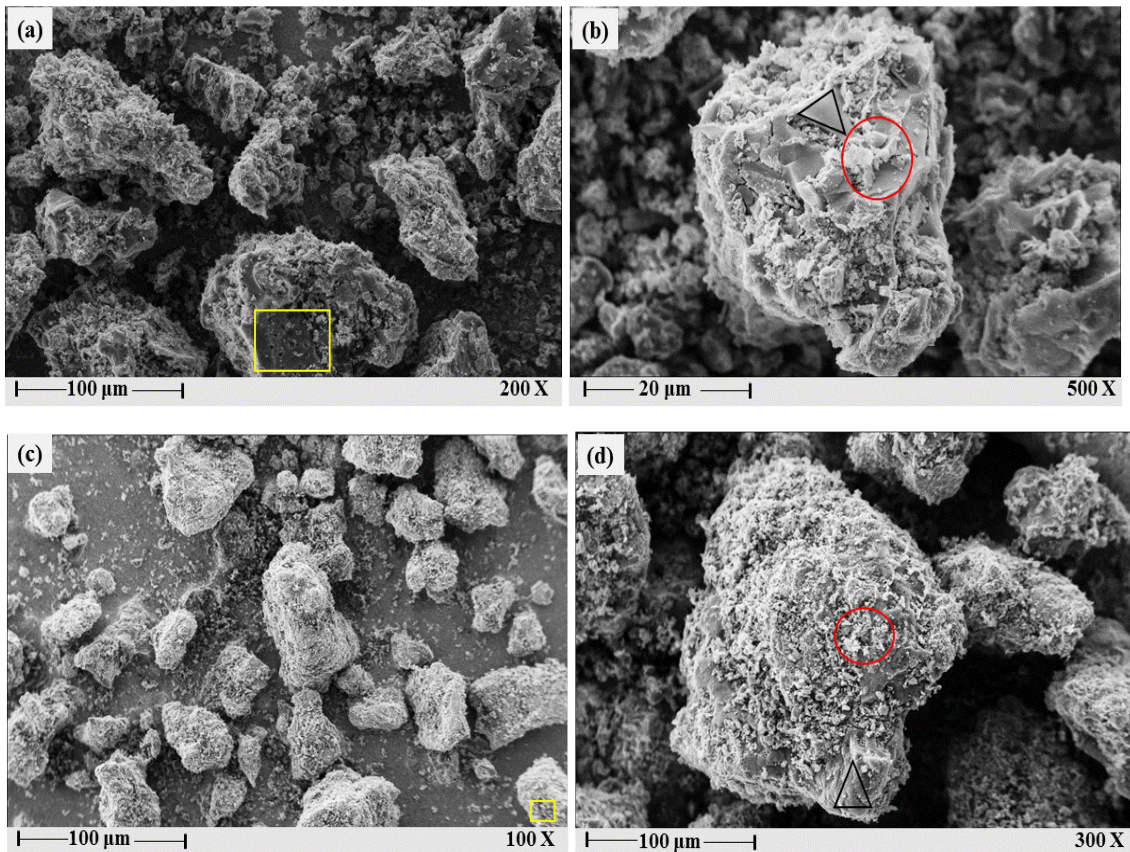


Figura 38. Microimagens de MEV das amostras de compósitos da biomassa do açaí (a) e (b) CP400-AC, (c) e (d) CP500-AC.

Nas microimagens das amostras CP400-AC e CP500-AC foi verificado que houve formação de matriz de carbono, morfologia de superfície similar a dos CA's, recoberto por partículas agregadas e depositadas sobre toda superfície do CA, que poder ser observado nas microimagens das Figuras 38(a) e (c), e poucas regiões com presença de poros (quadrado amarelo). Com a ampliação das microimagens 400× (CP400-AC) e 300× (CP500-AC) foi verificado a presença de áreas na superfície dos materiais sem presença de poros e partículas agregadas (triângulo preto) e partículas com tamanhos agregadas na superfície do material (círculo vermelho).

Através da análise de EDS foi possível confirmar os constituintes dos CP's, com bandas correspondentes aos elementos Carbono (C), fósforo (P), oxigênio (O) e ferro (Fe) (Figura 39).

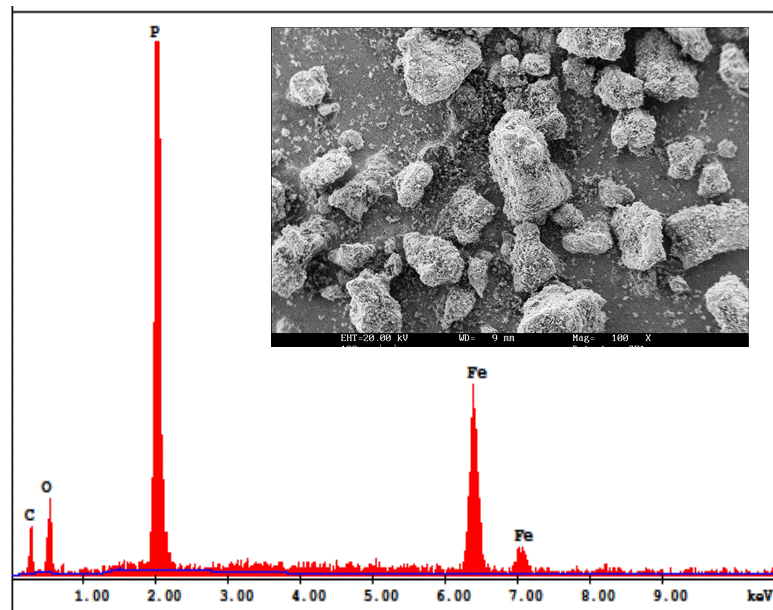


Figura 39. Análise de EDS da amostra de CP500-AC.

As microimagens dos compósitos obtidos da biomassa do tucumã CP400-TC e CP500-TC são mostrados na Figura 40. As microimagens apresentaram morfologia semelhante as dos compósitos obtidos com o resíduo agroindustrial de caroço de açaí, com presença de partículas dispersas na superfície da matriz carbonácea, conforme observadas nas microimagens da Figura 40(a), (b), (c) e (d), destacadas pelo círculo vermelho.

Observou-se também a presença de poros distribuídos de forma aleatória na superfície dos materiais (setas amarelas) na Figura 40(c) e (d), assim como áreas superficiais livres de deposição de partículas agregadas na superfície sólida do CA.

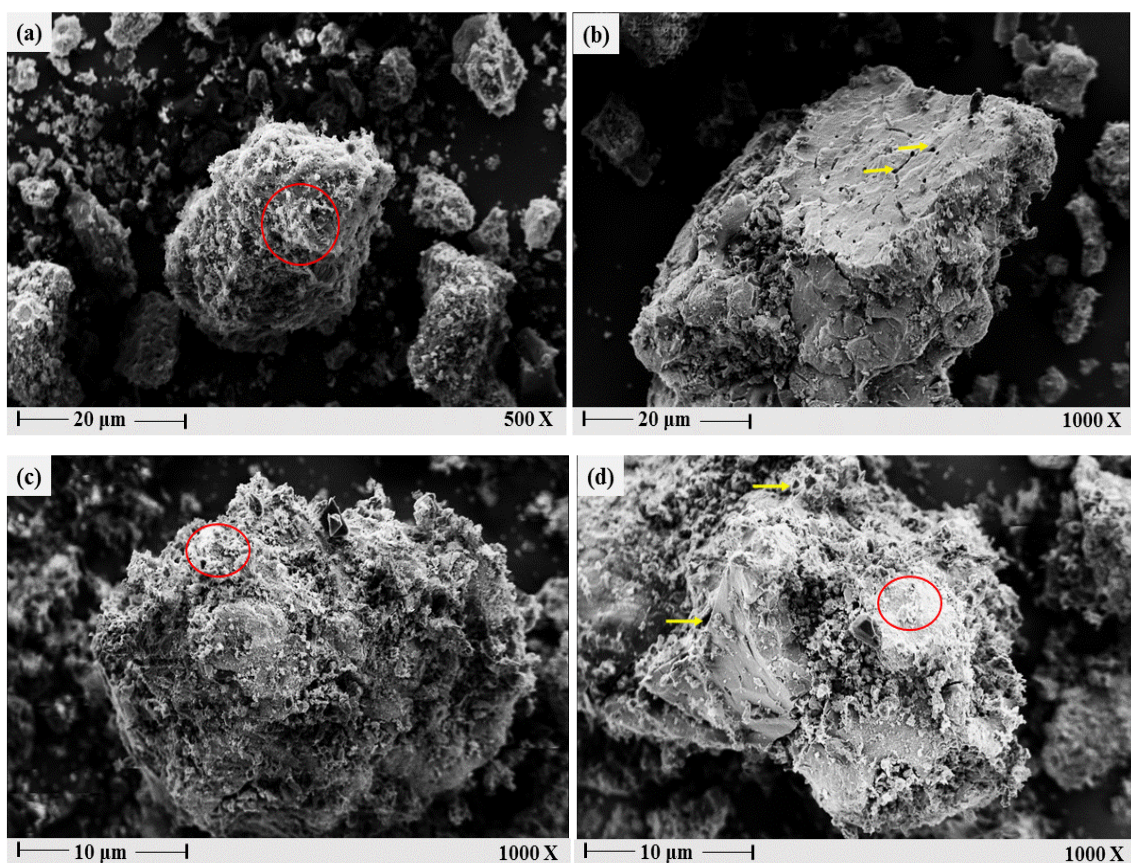


Figura 40. Microimagens de MEV das amostras de compósitos da biomassa do tucumã (a) e (b) CP400-TC, (c) e (d) CP500-TC.

De acordo com os dados obtidos com o EDS foi identificado em todos os compósitos preparados com resíduos agroindustriais, H_3PO_4 e $Fe(NO_3)_3$ a presença de carbono (CA) e dos elementos P, O e Fe constituintes das partículas agregadas na superfície do CA.

5.4. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO FTIR

Os espectros na região do infravermelho das amostras AC, TC, AC-comercial Sigma-Aldrich, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC, CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC apresentaram os seguintes perfis gráficos (Figura 41).

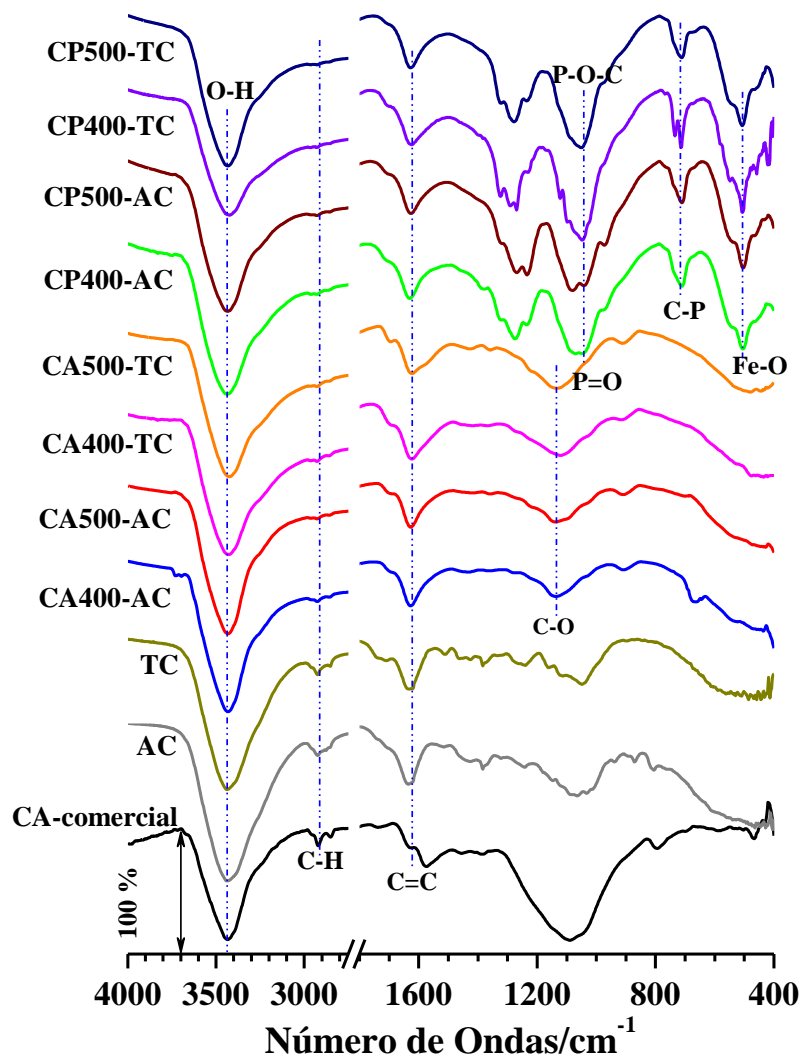


Figura 41. Espectros na região do IV das amostras de CA-Comercial, precursores (AC e TC), CA's (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC) e compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).

Em todos os espectros foi observado banda de absorção próximo à 3.400 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento vibracional de ligação O-H de álcool e água adsorvida na superfície do material (HADOUN *et al.*, 2013; BANSAL e GOYAL, 2005).

As bandas de absorção em 2.923 e 2.850 cm^{-1} , são correspondentes as vibrações de estiramento C-H de grupos metílicos e metilenos de hidrocarbonetos, evidenciando a eficiência do processo de pirólise das biomassas e conversão a estruturas de carvão ativado (COSTA *et al.*, 2015). A banda de cerca de 1.720 cm^{-1} atribuída a vibrações de

estiramento C=O de grupos cetonas, aldeídos e carboxílicos (BUDINOVA *et al.*, 2006; PUZIY *et al.*, 2002). As bandas observadas próximo a 1600 cm^{-1} são atribuídas a vibrações C=C de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo (SALES *et al.*, 2015; DENG *et al.*, 2010). E os picos na região próxima a 1100 cm^{-1} são característicos de estiramento de ligação C-O, correspondentes a vibrações de grupos fenólicos presentes na superfície dos materiais produzidos.

As bandas entre 795 a 650 cm^{-1} são relacionadas a ligação C-P e as absorções entre 1220 - 1180 cm^{-1} que podem ser atribuídas a estiramento de hidrogênio ligado ao grupo P=O e vibrações de estiramento O-C em P-O-C acopladas a aromáticos (PUZIY *et al.*, 2005), ressaltando vibrações de estiramento assimétrico em grupo PO_2^{2-} em 1226 cm^{-1} (BOONCHOM e VITTAYAKORN, 2010). A análise de FTIR corrobora com os dados obtidos da análise de EDS, confirmando a presença do fósforo remanescente do agente ativante, o H_3PO_4 .

Nos espectros dos compósitos foi verificado a presença de banda de absorção próxima a 517 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de deformação em tetrafosfatos e os modos vibracionais em 572 cm^{-1} são referentes a vibrações Fe-O e grupos fosfatos (TANG *et al.*, 2014; LAI *et al.*, 2011). Indicativo da incorporação do ferro na superfície da matriz de carvão ativado.

A Tabela 7 mostra em detalhe os modos de vibrações observados nos espectros das amostras em estudo.

Tabela 7. Atribuição das bandas de absorções observadas nos espectros de infravermelho das amostras dos precursores (AC e TC), Carvões Ativados (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC, CA-comercial Sigma-Aldrich) e Compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).

Número de onda (v/cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
~3400	estiramento O-H (álcool, água adsorvida ou P-O-H)	Lima <i>et al.</i> , 2013. Hadoun <i>et al.</i> , 2013.
2922 e 2850	estiramento C-H (grupos metila e metileno)	Costa <i>et al.</i> , 2015. Tongpoonthorn <i>et al.</i> , 2011.
1720	estiramento C=O (cetona, aldeído e lactona)	Costa <i>et al.</i> , 2015. Budinova <i>et al.</i> , 2006.
1626	estiramento C=C (benzenos e anéis aromáticos em lignina)	Costa <i>et al.</i> , 2015. Hadoun <i>et al.</i> , 2013.
1270	dobramento fora do plano P-O-H	Boonchom e Vittayakorn, 2010. Budinova <i>et al.</i> , 2006.
1230	estiramento antissimétrico P-O	Boonchom e Vittayakorn, 2010. Zhou <i>et al.</i> , 2009.
1300 – 1100	estiramento C-O (anidrido carboxílico, éter, lactona e fenol)	Fathy <i>et al.</i> , 2012. Budinova <i>et al.</i> , 2006.
~1100	estiramento C-O (grupos fenólicos)	Sales <i>et al.</i> , 2015.
1079	vibração simétrica da cadeia de P-O-P ou ligação iônica P ⁺ -O ⁻	Pharas <i>et al.</i> , 2008. Puziy <i>et al.</i> 2005.
760	estiramento P-O-P	Bergo <i>et al.</i> , 2004.
741	estiramento P-O	Zhou <i>et al.</i> , 2009.
572	estiramento Fe-O	Tang <i>et al.</i> , 2014.
507	sobreposição de vibração de poliedros Fe-O e pirofosfatos P ₂ O ₇	Bergo <i>et al.</i> , 2004.
464	estiramento antissimétrico Fe-O	Zhou <i>et al.</i> , 2009.

5.5. ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas das amostras dos carvões ativados e dos compósitos preparados com as biomassas do caroço de açaí e endocarpo do tucumã, e também da amostra de carvão comercial Sigma-Aldrich, utilizado como referência comparativa, são apresentadas na Figura 42.

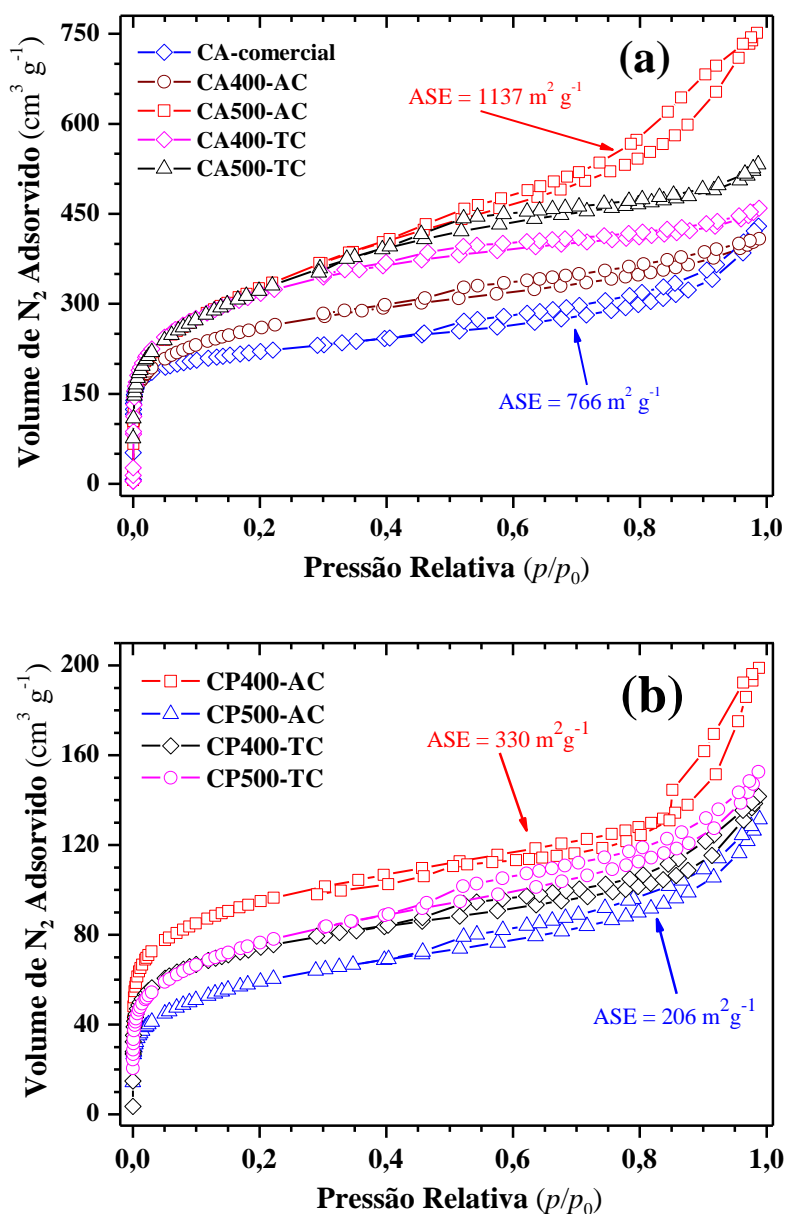


Figura 42. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras de (a) CA's (CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC) e (b) compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).

De acordo com a classificação das isotermas segundo a IUPAC, todos os carvões ativados analisados apresentam perfis gráficos de isoterma do tipo I e do tipo IV. A isoterma do tipo I é característica de materiais com microporosidade desenvolvida, que pode ser verificada pela elevada capacidade de adsorção a pressão relativa menor que 0,1 ou seja a baixa pressão relativa, processo este que ocorreu tanto para os carvões ativados quanto para os compósitos.

Enquanto a isoterma do tipo IV, caracteriza a presença de mesoporos no adsorvente, que é confirmado pela ocorrência do fenômeno de histerese. O fenômeno de histerese ocorre quando a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa não coincide com a quantidade de gás desorvida no processo inverso (IUPAC, 1982).

A amostra CA500-AC [Figura 42(a)] apresentou maior volume de adsorção de N₂ a pressão relativa superior à 0,1 e o fenômeno de histerese foi mais evidenciado na referida amostra, o que sugere maior contribuição de mesoporos em relação as demais amostras de CA's e CP's, respectivamente.

Através das isotermas de adsorção obtidas dos compósitos, foi verificado a diminuição da capacidade adsorviva dos respectivos materiais quando comparados aos carvões ativados. A baixa capacidade de adsorção do N₂ pelos compósitos sugere uma redução de presença de microporos, sugestivo da efetiva incorporação dos íons Fe³⁺ e PO₄³⁻ nas biomassas de caroço de açaí e do endocarpo do tucumã pirolisadas e grafitizadas na forma de matriz carbonácea, CA, bloqueando assim os possíveis poros da superfície do suporte, provocando a redução da área superficial nos compósitos e diminuindo a capacidade de adsorção. O perfil das isotermas obtidas para os compósitos são típicas de isotermas do tipo I com presença de microporosidade em materiais adsorventes (IUPAC,1982).

Os valores de área superficial específica (ASE) BET e os volumes de poros dos CA's e CP's são descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Área superficial e volume de poros das amostras de CA's e CP's.

Amostra	ASE/m ² g ⁻¹	Volume de Poros/cm ³ g ⁻¹
CA-comercial	766	0,66
CA400-AC	904	0,63
CA500-AC	1137	1,16
CA400-TC	1104	0,71
CA500-TC	1123	0,82
CP400-AC	330	0,30
CP500-AC	206	0,20
CP400-TC	259	0,20
CP500-TC	266	0,24

De acordo com a literatura, os carvões ativados que apresentam áreas superficiais entre 600 a 1200 m² g⁻¹ são considerados bons materiais adsorventes (AMAYA *et al*, 2007). Todos os carvões ativados obtidos apresentaram áreas superficiais superiores a área superficial do CA-comercial Sigma-Aldrich, ressaltando a amostra CP500-AC que apresentou a maior área superficial de 1137 m²g⁻¹.

A elevada capacidade de adsorção dos CA's, destacando o CA500-AC está relacionado a sua elevada área superficial e ao seu volume de poros, correspondentes a 1137 m² g⁻¹ e 1,16 cm³ g⁻¹, respectivamente, confirmando a maior contribuição de mesoporosidade na superfície do respectivo CA, obtido do resíduo do caroço de açaí através de pirólise direta da biomassa impregnada com ácido fosfórico, agente ativante, a temperatura de 500 °C em atmosfera oxidante.

Os compósitos apresentaram áreas superficiais e volumes de poros relativamente baixos, devido a efetiva impregnação dos íons Fe²⁺/Fe³⁺ e PO₄³⁻ na superfície dos CA's,

que provocou a redução das áreas superficiais específicas dos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC em cerca de 64, 82, 77 e 76 %, respectivamente.

5.6. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX, MÉTODO DO PÓ)

Os difratogramas obtidos das amostras das biomassas AC e TC, dos carvões ativados CA400-AC, CA500-AC, AC400-TC, AC500-TC e do CA-comercial Sigma-Adrich são mostrados na Figura 43.

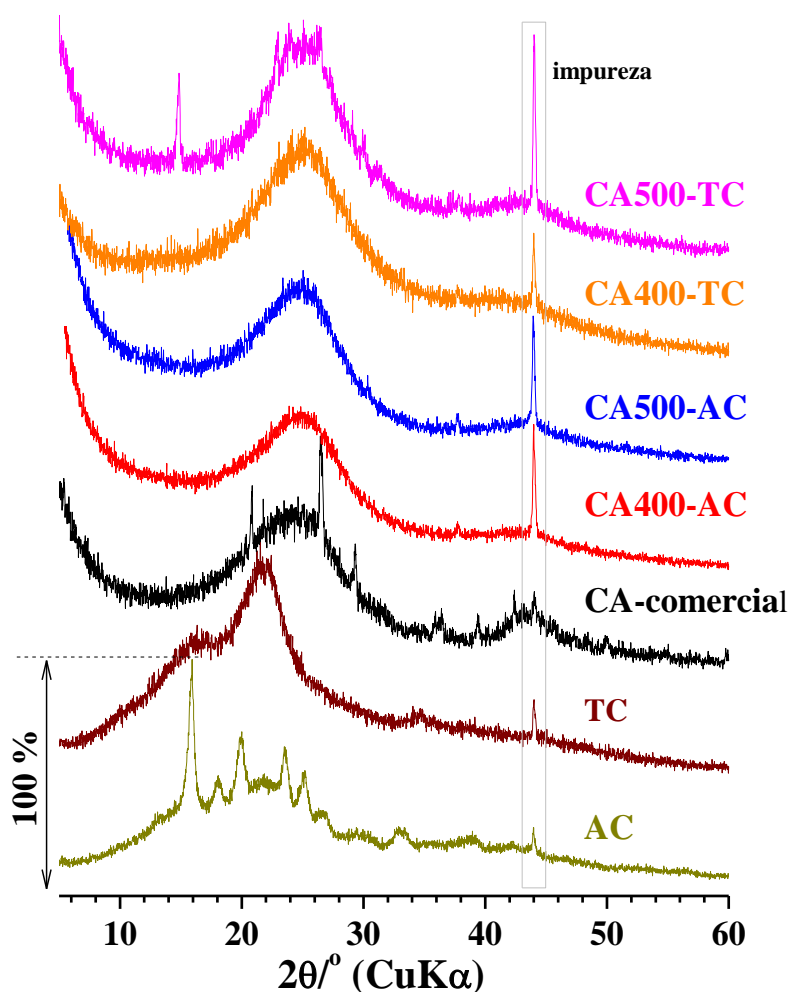


Figura 43. Difratogramas de raios X das amostras de biomassas (AC e TC) e CA's (CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC).

Todas as amostras dos CA's, inclusive do CA-comercial, apresentaram difratogramas com perfis gráficos semelhantes entre si, com reflexões alargadas próximos a 25 e $44,5^\circ$ em 2θ característicos de estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo

grafite, correspondente as reflexões nos planos hkl (002) e (101), respectivamente, que sugere ser compatível de material não cristalino, ou seja, carvão ativado (HADOUN *et al.*, 2013; SCHETTINO JR *et al.*, 2007).

Os difratogramas dos CA's demonstraram formação de fases cristalinas, embora se observe o perfil característico de materiais amorfos sobreposto com outras fases, que segundo Silva (2015) pode ser devido ao tratamento e ativação industrial dos carvões, característica do seu precursor (mineral ou vegetal), e/ou devido ao próprio processo, adição de aglomerantes e aditivos podem ter ocasionado a sobreposição de fases cristalinas dispersas na superfície da matriz amorfa ou seja impurezas do processo de produção do carvão.

As reflexões observadas nos difratogramas das amostras das biomassas AC e TC, entre $15 < 2\theta^\circ < 23$ são referentes a contribuição de planos cristalográficos de estrutura cristalina da celulose sobrepostos na reflexão alargada de estrutura não cristalina, característico de material amorfo (hemicelulose e lignina) (NAZIR *et al.*, 2013).

Os difratogramas de raios X obtidos as amostras dos compósitos CP400-AC, CP500AC, CP400-TC e CP500-TC (Figura 44) apresentaram padrão gráfico semelhantes, com reflexões de materiais cristalinos, sugestivo de fosfatos de ferro ($Fe_xP_yO_z$) de acordo com o banco de dados do equipamento.

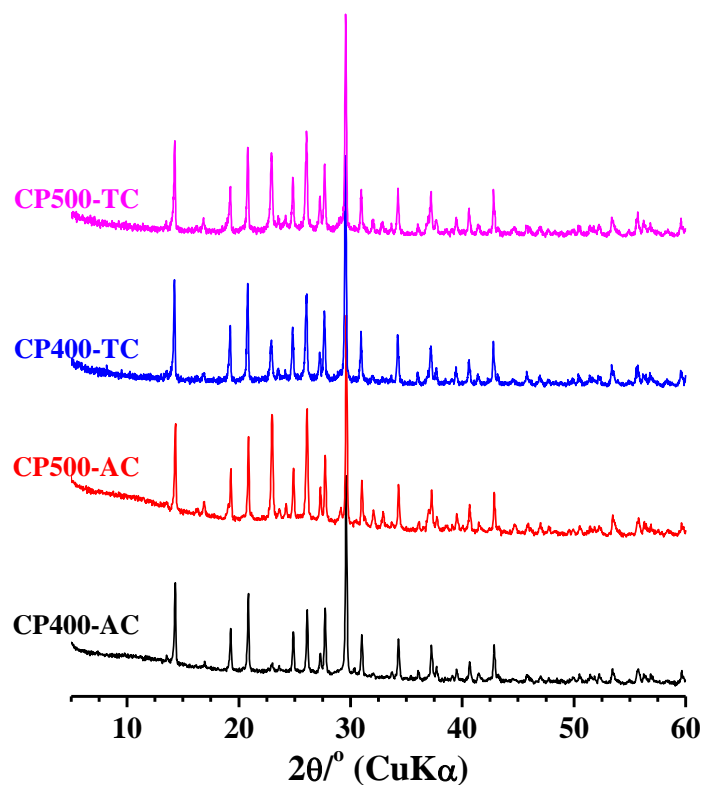


Figura 44. Difratogramas de raios X das amostras de compósitos: CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.

Os dados de DRX das amostras dos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC, foram comparados com a base de dados da Inorganic Crystal Structure Database – ICSD. Todas as amostras apresentaram fases cristalinas compatíveis com tris-fosfato de ferro III [$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$] – ficha N° 88848 e tetrametafosfato de ferro II ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) – ficha N° 33740.

O refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-AC e CP500-AC (Figura 45) foi utilizado para analisar os dados estruturais, nesse caso, com auxílio do programa FULLPROF (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1990), versão junho 2016, de domínio público.

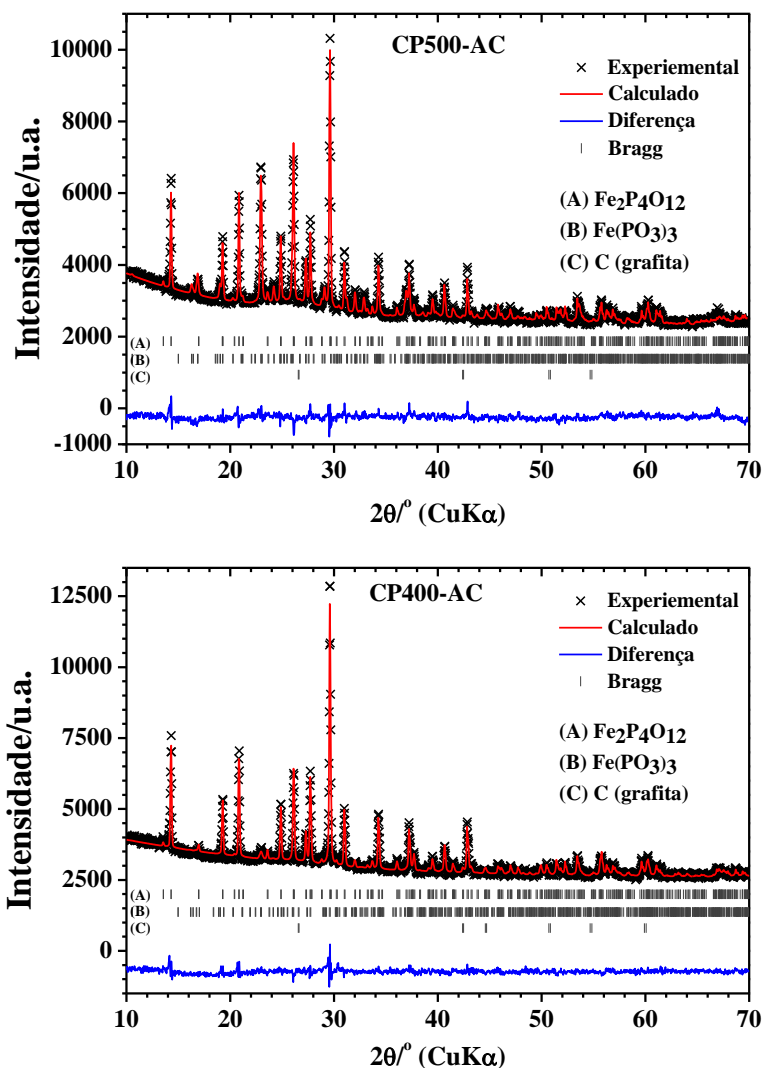


Figura 45. Refinamentos Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-AC e CP500-AC, respectivamente.

Além das fases de fosfatos, também foi inserida a fase da grafita – ficha N° 53781 (grupo espacial $P63cm$; hexagonal) para avaliar a quantidade de material grafítico não-cristalino (carvão ativado).

Os dados de DRX das amostras CP400-TC e CP500-TC após o refinamento Rietveld apresentaram resultados similares aos compósitos CP400-AC e CP500-AC (Figura 46).

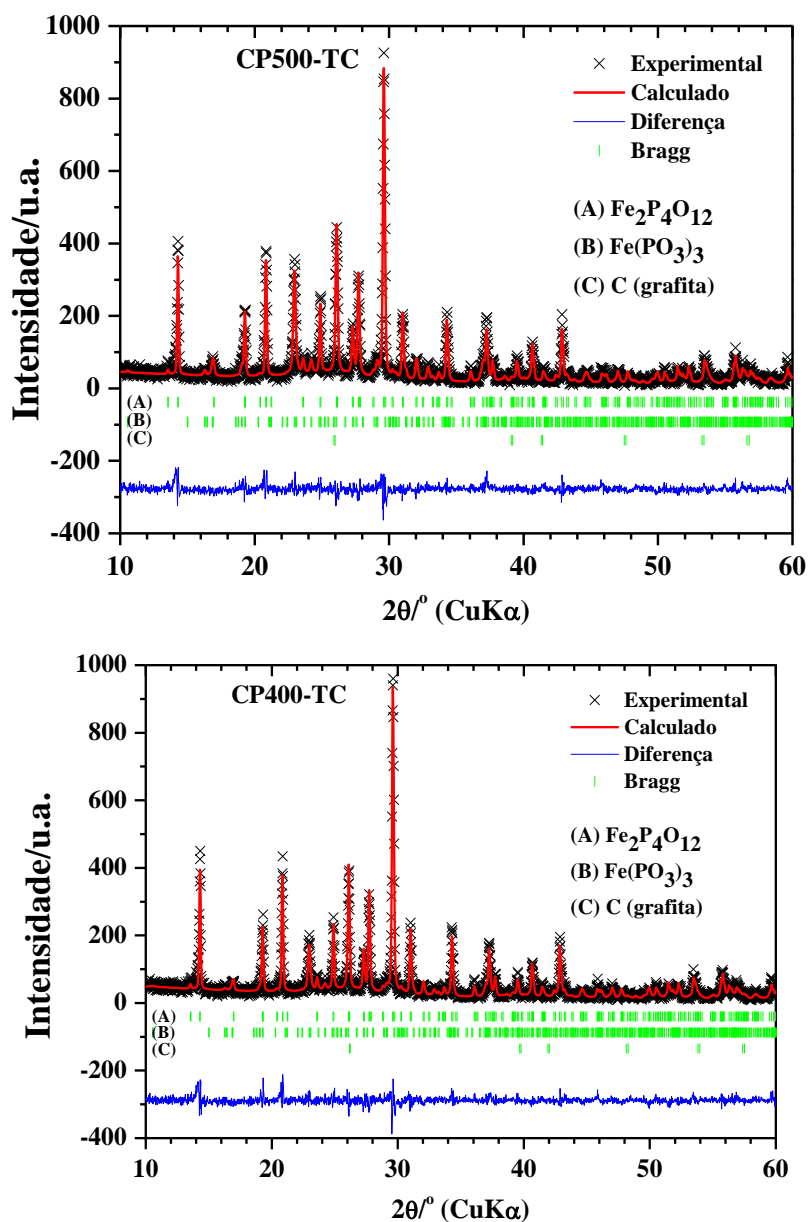


Figura 46. Refinamentos Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-TC e CP500-TC, respectivamente.

Para o refinamento foram inicialmente inseridos dados instrumentais e estruturais como intervalo em 2θ , passo em 2θ , λ_1 e λ_2 da fonte de Cu, grupo espacial, parâmetros de rede, coordenadas atômicas, ocupações atômicas, background polinomial de sexta ordem, função pseudo-Voigt e largura à meia altura da reflexão – função de Caglioti (YOUNG, 1993).

Os valores de parâmetro de rede, quantificação e fatores de qualidades de ajustes (S – goodness of fit e χ^2 – qui-quadrado) derivados do refinamento das amostras são apresentados na Tabela 9, onde se observa que os valores de parâmetro de rede das fases dos padrões de difração de raios X são comparativamente semelhantes aos da literatura.

Tabela 9. Resultados do refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.

Parâmetro	Referência	CP400-AC	CP500-AC	CP-400-TC	CP500-TC
S	-	1,29	1,86	1,20	1,20
χ^2	-	1,77	1,90	1,51	1,51
C (fase não-cristalina) – Ficha ICSD N° 53781					
a/nm	2,470	2,461*		2,621	2,660
c/nm	6,800	6,708*		6,8080	6,872
V/nm^3	35,931	35,180		40,804	43,093
%	-	15,9	33,8	46,7	42,3
Fe(PO ₃) ₃ – Ficha ICSD N° 88848					
a/nm	13,148	13,107	13,173	13,160	13,155
b/nm	19,076	19,308	19,110	19,104	19,094
c/nm	9,410	9,422	9,424	9,049	9,416
$\beta/^\circ$	127,00	127,34	127,07	127,05	127,03
V/nm^3	1884,9	1895,7	1892,7	1888,1	1888,1
%	-	2,9	27,7	45,2	16,0
Fe ₂ P ₄ O ₁₂ – Ficha ICSD N° 33740					
a/nm	11,942	11,928	11,931	11,924	11,926
b/nm	8,370	8,370	8,369	8,366	8,367
c/nm	9,936	9,934	9,931	9,927	9,929
$\beta/^\circ$	118,77	118,74	118,76	118,75	118,74
V/nm^3	870,6	869,2	869,3	868,2	862,6
%	-	81,2	38,5	8,2	41,7

Legenda: * os parâmetros foram fixados após o refinamento.

Os indicadores estatísticos da qualidade dos refinamentos de Rietveld (χ^2 e S) apresentaram valores aceitáveis, o que demonstra que os refinamentos são de boa qualidade e confiáveis. Quanto a composição das fases presentes nas amostras, o CP500-AC teve uma composição mais equilibrada para as três fases, sendo C – 33,8 %, Fe(PO₃)₃ – 27,7 % e Fe₁₂P₄O₁₂ – 38,5 %, respectivamente. Enquanto que o CP400-AC teve uma fase Fe(PO₃)₃ residual de 2,9 %, e a fase majoritária de Fe₂P₄O₁₂ – 81,2 %. Já os compósitos

CP400-TC e CP500-TC apresentaram maior contribuição de composição da fase de CA, correspondente a 46,7 e 42,3 % respectivamente, quando comparados compósitos obtidos com a biomassa do caroço de açaí.

De acordo com a literatura, a fase $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ pode ser convertida na fase $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ com a elevação da temperatura de preparação do material, o que foi observado para o CP500-AC (FILHO *et al.*, 1990). Entretanto, o compósito CP500-TC preparados do resíduo do tucumã teve como fase majoritária o tetrametafosfato de ferro II ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Portanto, a determinação das fases de fosfatos de ferro formadas na superfície da matriz de carbono está relacionada com a biomassa selecionada e temperatura de preparação do compósito.

As duas fases cristalinas de fosfatos de ferro exibem sistemas monocínicos com projeção de celas unitárias [Figura 47 (a) e (b)] constituídas por cluster octaédrico de íon ferro coordenado por seis átomos de oxigênio e cluster tetraédrico de íon fósforo coordenado por quatro átomos de oxigênio (ATKINS *et al.*, 2010). As estruturas foram obtidas utilizando o software de domínio público Visualization for Electronic and Structural Analysis (New VESTA 4.3.0).

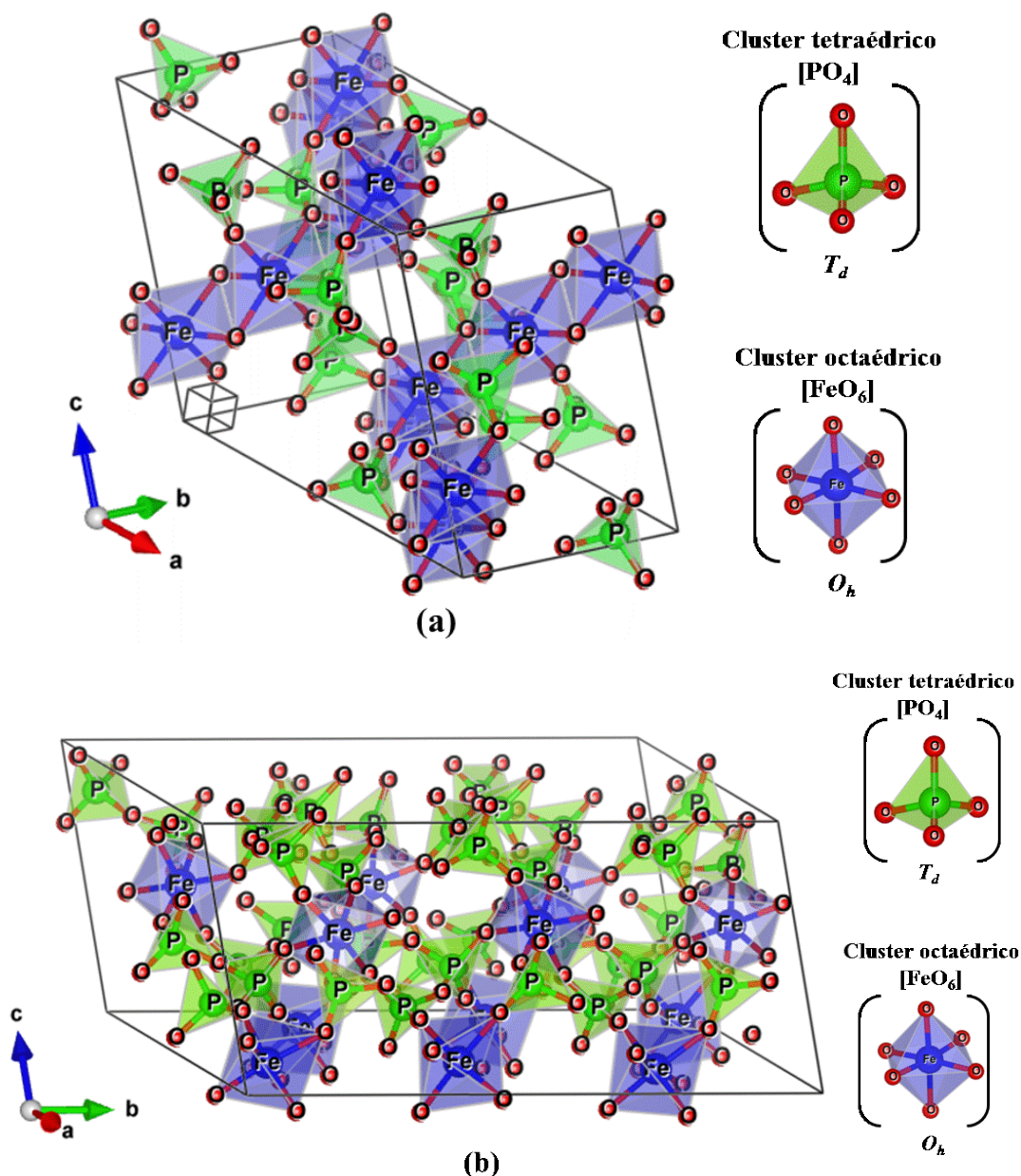


Figura 47. Esquema representativo de células unitárias: (a) tris-fosfato de ferro III [Fe(PO₃)₃] e (b) tetrametafosfato de ferro II (Fe₂P₄O₁₂).

5.7. MODELO ESQUEMÁTICO DE FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS (Fe_xP_yO_z/CA)

Os compósitos, CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC, obtidos mediante decomposição térmica dos materiais impregnados (biomassa, nitrato de ferro III e ácido fosfórico) e que promoveu a eliminação de substâncias voláteis como H₂, H₂O, CO_x, NO_x e HNO₃, revelaram a presença de duas fases de fosfatos de ferro (tris-fosfato

de ferro III [$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$] e tetrametafosfato de ferro II ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), dispersas na superfície da matriz carbonácea dos resíduo do caroço de açaí e do endocarpo do tucumã, conforme modelo esquemático proposto e apresentado na Figura 48.

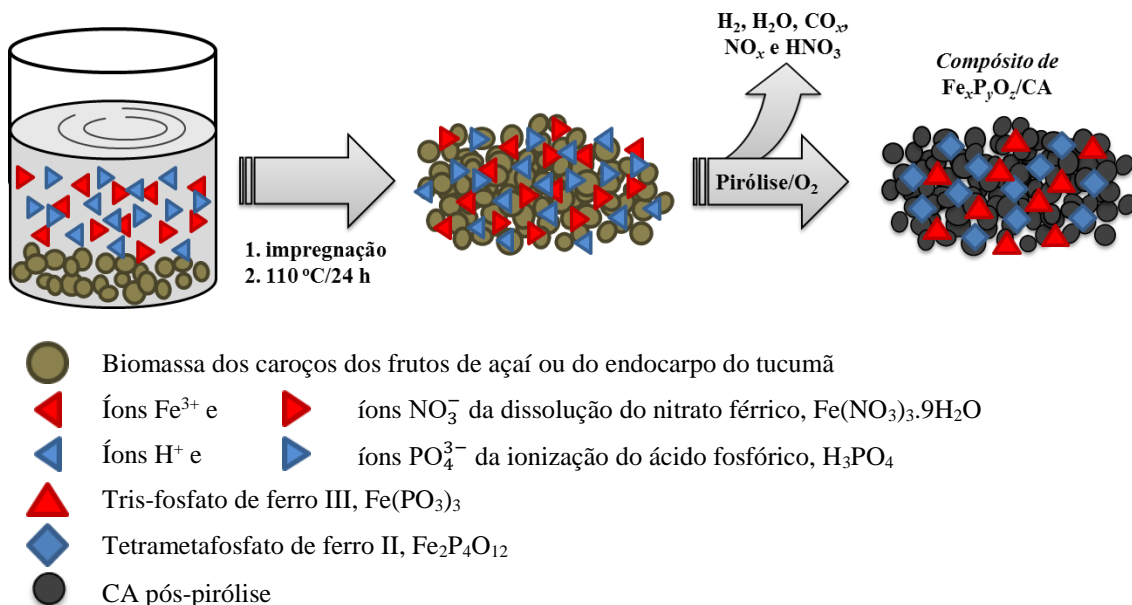


Figura 48. Modelo esquemático de formação dos compostos $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CA}$.

5.8. TESTES DE ADSORÇÃO

Para avaliar a capacidade adsorptiva e a eficiência da degradação oxidativa de compostos orgânicos via reação foto-Fenton heterogênea pelos compostos a base de fosfatos de ferro suportados em CA preparados das biomassas de caroço de açaí e do endocarpo do tucumã, foi utilizado como molécula de referência o corante Azul de Metileno (AM), que apresenta comprimento de onda de maior intensidade em 665 nm, conforme mostrado no espectro UV-vis do referido corante (Figura 49).

Após a confirmação do comprimento de onda de intensidade máxima do corante AM, foram realizadas as análises de variação da concentração do corante nos processos de adsorção e foto-Fenton em equipamento UV-Vis em $\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$.

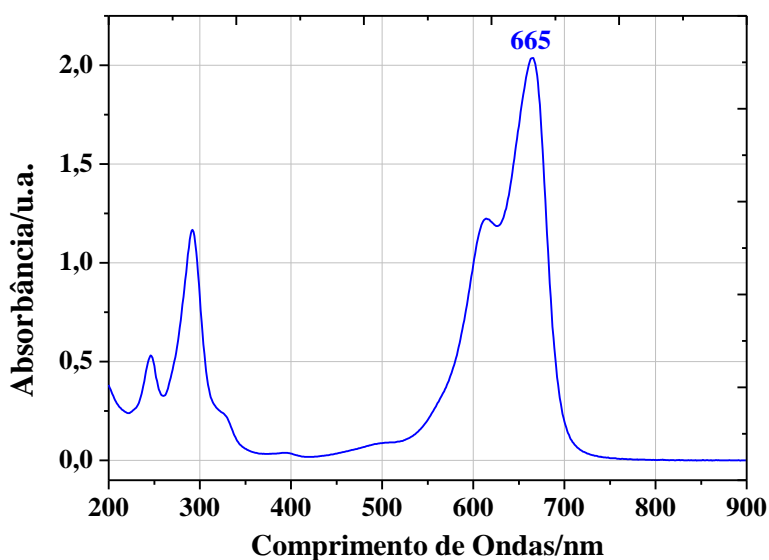


Figura 49. Espectro de absorção do corante azul de metileno em UV-Vis, $\lambda_{max} = 665$ nm.

O equilíbrio cinético do processo de adsorção do corante azul de metileno pelas amostras dos carvões ativados (CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC) e compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC) em função do tempo de contato são representados na Figura 50.

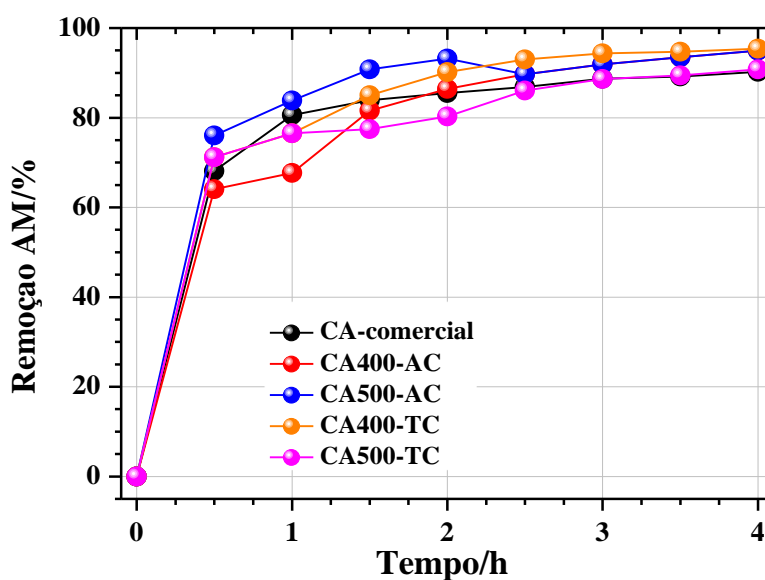


Figura 50. Cinética de equilíbrio de adsorção do corante AM (adsorbato) frente aos CA's (adsorventes).

De acordo com o gráfico do processo de adsorção do corante AM na superfície dos CA's e dos CP's, é possível verificar que a velocidade de adsorção é maior nos

primeiros 30 min de contato, e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 3 h de contato entre o adsorvente e adsorbato. Todos os CA's avaliados neste estudo, apresentaram elevada capacidade de adsorção do corante, com remoção na ordem de CA400-TC (95,4 %) > CA400-AC = CA500-AC (95 %) > CA500-TC (90,7%) > CA500-comercial (90 %) após 3 h de contato.

Após determinação do tempo de equilíbrio de adsorção para os CA's frente o corante AM, o qual foi considerado de 180 min, foi investigado a capacidade de adsorção para as amostras dos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC, conforme demonstrado na Figura 51.

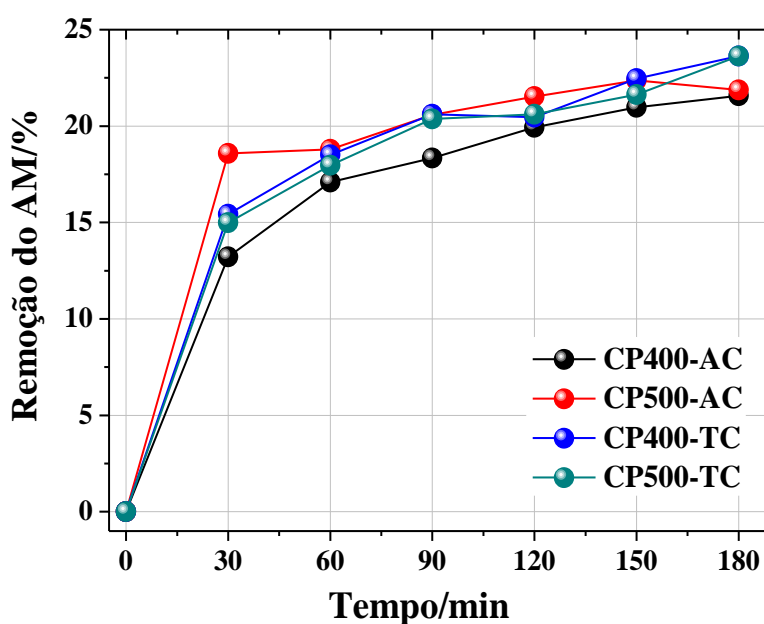


Figura 51. Adsorção do corante AM frente aos CP's no tempo de equilíbrio de adsorção.

Analisado a Figura 51, observa-se que os compósitos apresentaram baixa capacidade de adsorção no intervalo de 0 a 180 min de contato entre adsorvente e adsorbato quando comparados com a capacidade adsorptiva dos carvões ativados (Figura 49), verificando-se maior velocidade de adsorção nos 30 min iniciais e capacidade máxima de remoção do corante AM em meio aquoso pelos compósitos avaliados foi de

23,5 % para as amostras CP400-TC e CP500-TC, e 21,6 % para as amostras CP400-AC e CP500-AC.

Os compósitos sofreram diminuição na capacidade de adsorção do corante azul de metileno em comparação aos CA's, possivelmente devido à ocupação de parte dos poros do carvão ativado pela deposição das espécies de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e PO_4^{3-} . Entretanto, a presença de diferentes grupos oxigenados na superfície do CA promove a interação entre o adsorvente com caráter aniônico e o adsorbato de caráter catiônico.

Para determinar a capacidade de adsorção dos materiais foram realizados ensaios de adsorção com diferentes concentrações de solução de AM que permaneceram em contato com o adsorvente por 3 h, tempo de equilíbrio de adsorção pré-determinado. E, para determinar a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio pela fase sólida, adsorvente, foi utilizado a Equação 12:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (12)$$

onde q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}), C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução de adsorbato (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Os resultados obtidos dos testes de adsorção do AM pelos carvões ativados (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC, CA500-TC) e pelos compósitos (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC, CP500-TC) no tempo de equilíbrio da reação foram ajustados pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich (Figura 52).

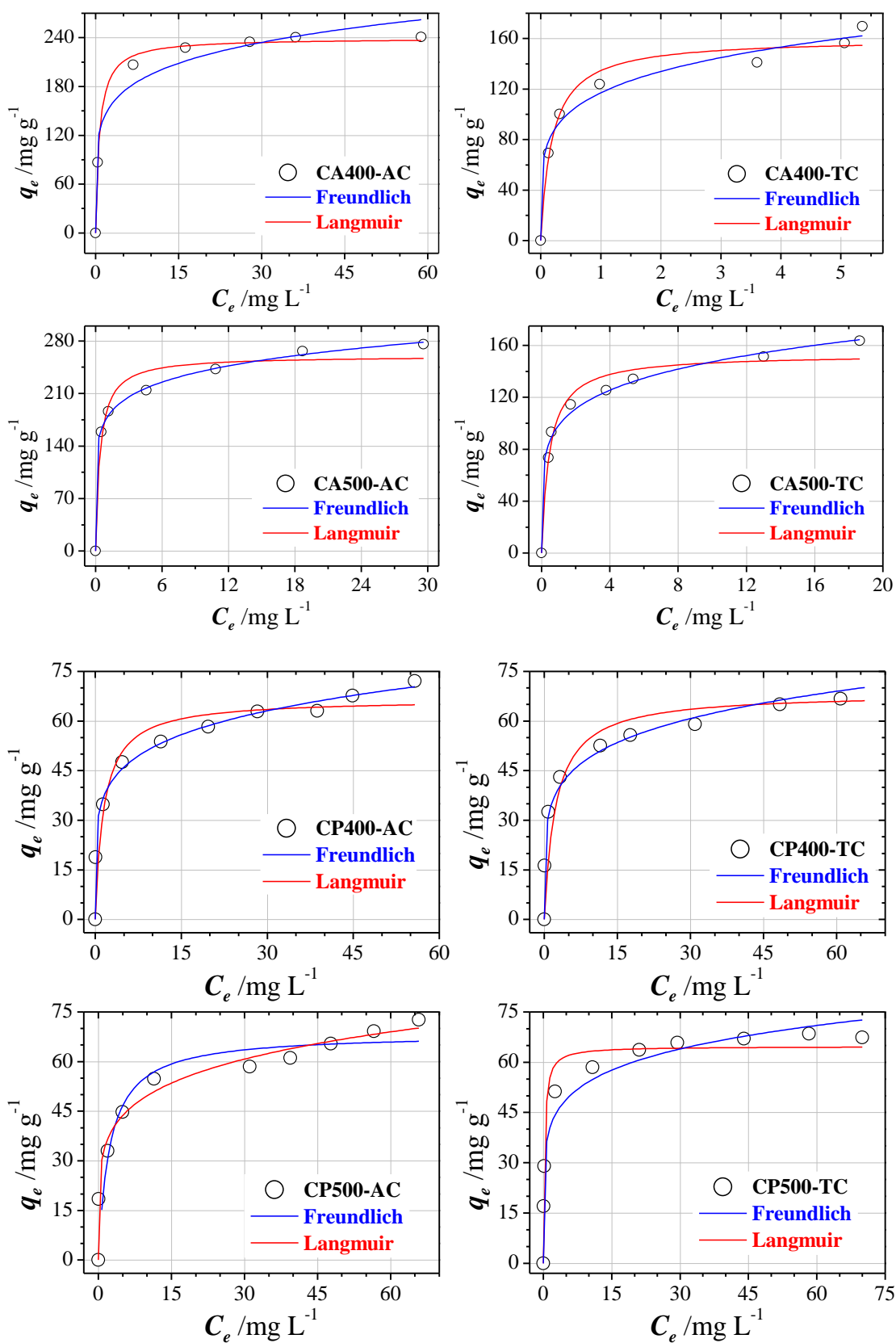


Figura 52. Isothermas de adsorção do corante AM pelas amostras de CA's (CA400-AC, CA500-AC, CA400-TC e CA500-TC) e dos CP's (CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC).

A capacidade de adsorção (Tabela 10) está diretamente relacionada à elevada área superficial, porosidade desenvolvida e química de superfície dos carvões ativados.

Entretanto, a capacidade de adsorção dos CP's pode estar relacionada a alta afinidade química dos grupos oxigenados presentes na superfície dos materiais compósitos pela molécula do corante AM.

Tabela 10. Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o CA's e CP's.

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/L \text{ mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	R	K_F/unid	n	R
CA400-AC	1,47	239,4	0,994	132,7	6,0	0,930
CA400-TC	5,30	160,0	0,955	117,1	5,2	0,970
CA500-AC	2,54	260,1	0,912	177,6	7,5	0,995
CA500-TC	2,22	153,1	0,950	98,4	5,7	0,982
CP400-AC	0,68	66,6	0,903	34,7	5,7	0,995
CP400-TC	1,28	61,2	0,923	32,9	5,7	0,991
CP500-AC	0,43	68,5	0,902	32,5	5,5	0,988
CP500-TC	4,20	64,7	0,974	38,4	6,7	0,961

Legenda: unid - $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$.

Os modelos matemáticos de adsorção aplicados apresentaram coeficientes de relação (R) com valores significativos variando dentre 0,902 a 0,995. Sendo que, todo os CA's se adequaram melhor ao modelo de Freundlich com valores de coeficientes superiores ao modelo de Langmuir. Entretanto, os compósitos preparados do resíduo do açaí tiveram melhores resposta ao modelo de Freundlich já os CP's preparados do resíduo do tucumã se ajustaram ao modelo de Langmuir. O modelo de adsorção de Freundlich descreve os fenômenos de fisissorção com adsorção em multicamadas de sistemas heterogêneos e o modelo de Langmuir descreve fenômeno de quimissorção em monocamadas (MARIANO e COUCEIRO, 2015; HAMMED et al., 2007).

Entretanto o CA400-AC, que foi preparado do resíduo do açaí a 400 °C, apresentou capacidade máxima de adsorção de 239,4 mg g⁻¹ com coeficiente de correlação de 0,994 melhor ajustado para a isoterma de Langmuir. Já os demais carvões ativados apresentaram melhores ajustes ao modelo de isoterma de Freundlich, destacando a amostra do CA500-AC, preparado do resíduo do açaí a 500 °C, apresentou capacidade máxima de adsorção de 177,6 mg g⁻¹ com coeficiente de correlação de 0,995.

Os compósitos CP400-AC, CP500-AC e CP400-TC se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Freundlich com capacidade de máxima de adsorção correspondente a 34,7 mg g⁻¹ para o CP400-AC, enquanto o compósito CP500-TC apresentou melhor coeficiente de correlação (0,974), para o modelo de isoterma de Langmuir, com adsorção máxima de 64,7 mg g⁻¹ quando comparado ao coeficiente de correlação para o modelo de isoterma de Freundlich.

Castro e colaboradores (2009) prepararam compósitos a base de óxidos de ferro suportado em CA nas proporções de 1:1 e 5:1 de CA/óxido de ferro (m/m) os quais foram testados para remoção do corante AM, e apresentaram capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 40 mg g⁻¹ para o CA/Fe 5:1, e de aproximadamente 24 mg g⁻¹ para o CA/Fe 1:1, ou seja os compósitos sofreram uma gradativa diminuição na capacidade de adsorção do corante AM, de acordo com a ocupação dos poros do CA pela deposição da fase de óxido de ferro.

Os testes preliminares de adsorção de metal traço, o íon Pb²⁺, pelos adsorventes, foi realizado para os materiais produzidos da biomassa do caroço de açaí, CA400-AC, CA500-AC, CA400-AC e CP500-AC, as quais foram comparadas com CA-comercial.

Os resultados dos ensaios de adsorção do íon Pb²⁺ para as amostras testadas são mostrados no gráfico da Figura 53.

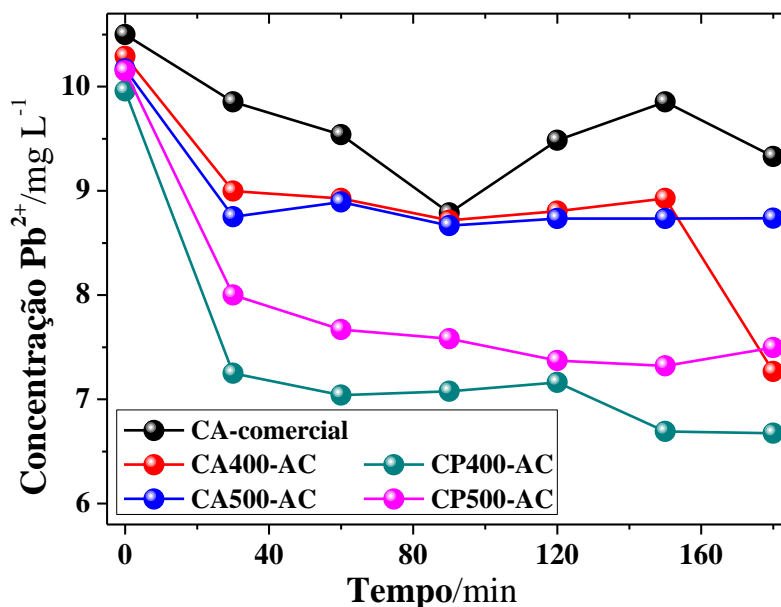


Figura 53. Adsorção de Pb^{2+} pelas amostras CA-comercial, CA400-AC, CA500-AC, CP400-AC e CP500-AC.

Os materiais adsorventes testados preliminarmente para remoção do íon chumbo presente em meio aquoso, foram os CA's e os CP's produzidos do resíduo de açaí, os quais foram comparados com o CA-comercial Sigma-Aldrich. Todas as adsorções foram realizadas a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e $pH = 4,4 \pm 0,2$ e capacidade de adsorção do Pb^{2+} obedeceu a seguinte ordem CA400-AC (29,3 %) > CP500AC (26,1 %) > CP400AC(24,7 %) > CA500-AC (14,0 %) > CA-comercial (11 %). Contudo, os adsorventes obtidos e testados para a remoção do íon traço, Pb^{2+} , apresentaram capacidade de adsorção superiores ao CA-comercial.

5.9. TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP400-TC apresentaram resultados promissores para degradação do corante em estudo, AM, através da reação foto-Fenton heterogêneo conforme demonstrado na Figura 54.

A Figura 54 mostra o comportamento dos processos de adsorção seguido do processo foto-Fenton heterogêneo (degradação oxidativa) a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\text{pH} \approx 4,5$.

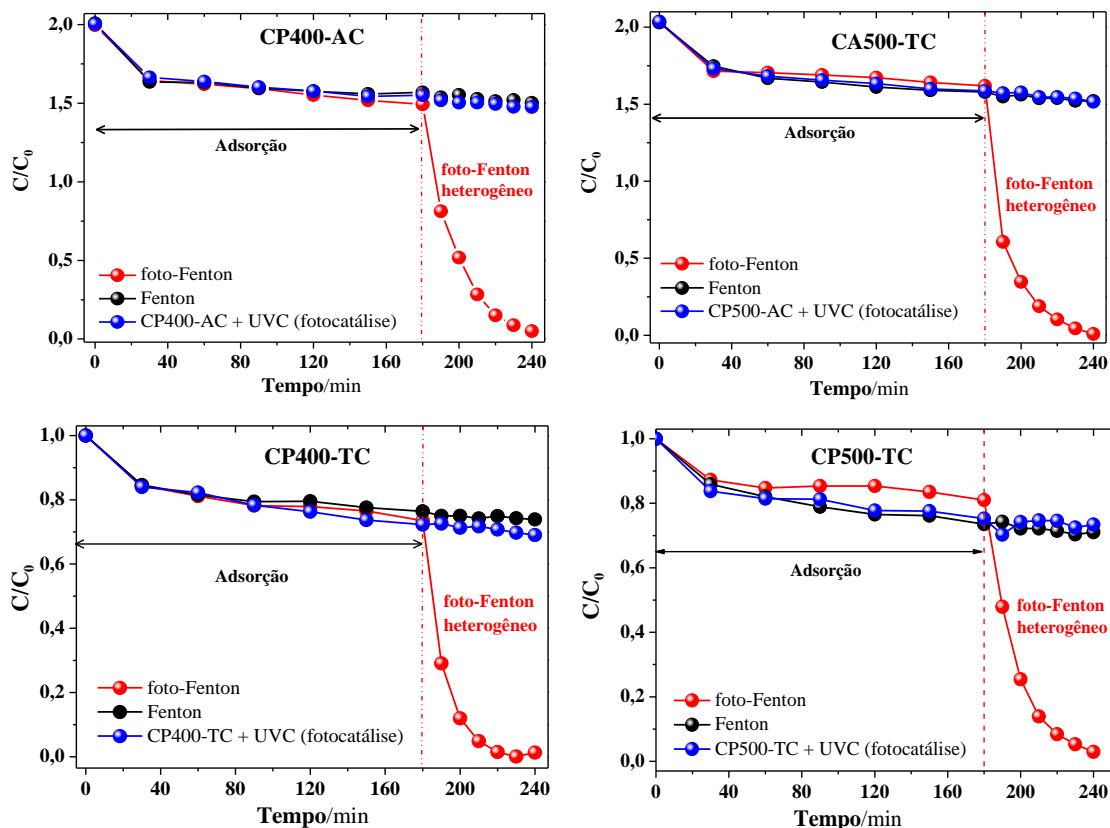
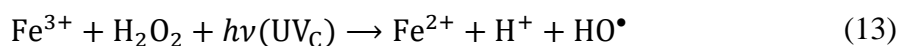


Figura 54. Degradação do corante AM pelos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC via reação foto-Fenton heterogêneo.

De acordo com o gráfico, o intervalo de 0 a 180 min, é referente ao equilíbrio de adsorção entre o adsorvente (CP) e o adsorbato (AM, sendo que esse processo de adsorção ocorreu no escuro e removeu entre 19 e 26,5 % do corante AM pelos compósitos investigados. O processo de adsorção que ocorre entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (adsorbato), ocorre provavelmente devido a atração eletrostática entre o corante catiônico (AM) e os grupos de fosfatos com domínio aniônico dispersos na superfície da matriz sólida de CA, além da presença de outros grupos oxigenados como cetonas, aldeídos e fenóis observados na análise de FTIR. Entretanto, a baixa capacidade de adsorção do corante AM pelos CP's está relacionada à ocupação dos poros do CA pela

deposição de fosfato de ferro, reduzindo assim a área superficial e disponibilidade de poros da matriz de carbono.

O processo foto-Fenton heterogêneo promovido pelos compósitos (CP-400, CP-500, CP400-TC e CP500-TC) frente ao corante AM teve início a partir 180 min, sendo este conduzido com adição H₂O₂ e irradiação de luz UVC de 233 nm ao sistema, sendo monitorada em intervalos de 10 min por um período total de 60 min. Nesse caso, observou-se uma rápida descoloração desencadeada pela possível fotodegradação do corante AM pelos compósitos, devido a fotorredução de íons férricos que levou a formação de quantidades adicionais de radica hidroxila (HO•) de alto poder oxidante conforme reação representada pela Equação 13:



O radical HO• é capaz de promover a degradar as moléculas de AM a moléculas menores ou até mineralizar o corante orgânico a CO₂, H₂O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (BRITO e SILVA, 2012; SOUZA, 2011; TRYBA *et al.*, 2009).

Para avaliar a eficiência da reação foto-Fenton foram realizados ensaios paralelos da cinética de descoloração do corante AM pelos CP's avaliando a influência da radiação UV_C e a adição de H₂O₂ ao sistema: (i) Fenton heterogêneo (com adição de H₂O₂ e sem irradiação UV_C no sistema) e (ii) fotocatalise - processo conduzido sem adição de H₂O₂ e com irradiação de luz UV_C de 233 nm, afim de verificar a influência desses fatores de forma isolada. Nos dois casos, observa-se que tanto na reação Fenton quanto na reação de fotocatalise não produziu descoloração significativa, conforme observado na Figura 54.

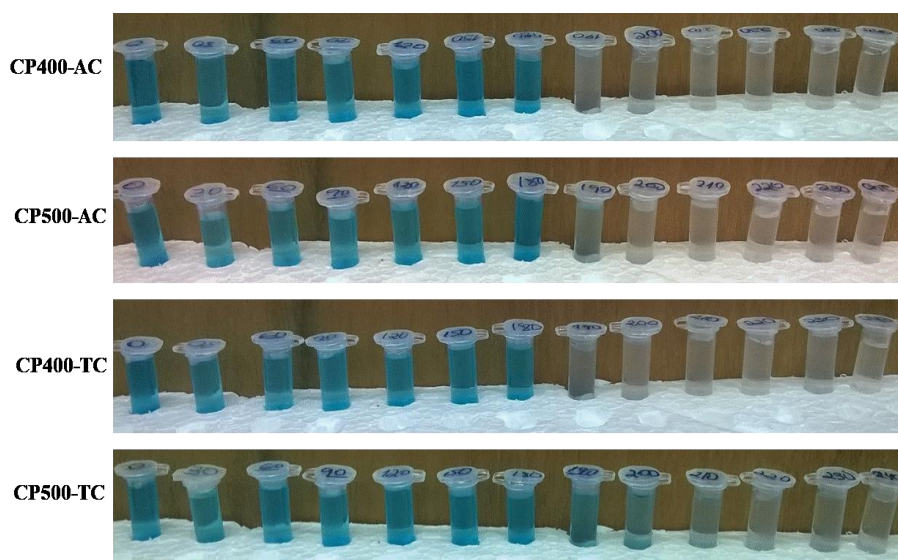


Figura 55. Ilustração da descoloração do corante AM pelos compósitos CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC após a combinação dos processos de adsorção e foto Fenton heterogêneo.

No final do processo de foto-Fenton foi observado uma diminuição no valor de pH na ordem de 10 %, indicativo de confirmação do referido processo.

A eficiência na remoção do corante AM mediante a combinação do processo de adsorção e da reação foto-Fenton heterogêneo pelos compósitos de fosfatos de ferro suportados em CA foi 99,6 % para CP-400, 97,5 % para CP-500, 98,7% para o CP400-TC e 97,0 % para o CP500-TC, removendo quase que 100 % do corante em meio aquoso, conforme ilustração visual na Figura 55.

O comportamento cinético da reação foto-Fenton para CP's é apresentado na Figura 56, onde $-\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ tende linearmente *versus* tempo de reação no intervalo de 60 min. A descoloração do AM seguiu cinética de pseudo-primeira ordem pelos compósitos na presença do H_2O_2 sob irradiação UV_C . Os parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes do modelo de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Tabela 11.

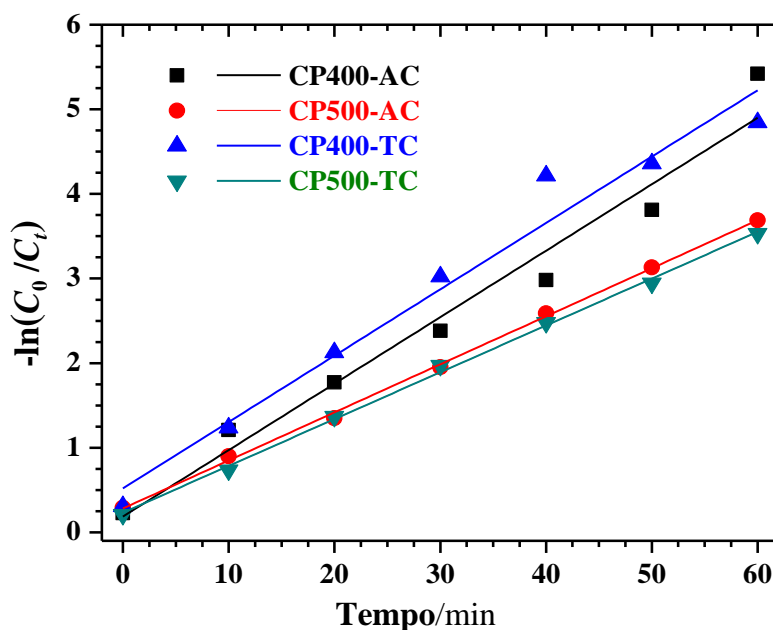


Figura 56. Cinética de degradação do corante AM durante o processo de foto-Fenton heterogêneo para as amostras CP400-AC, CP500-AC, CP400-TC e CP500-TC.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos para descoloração do AM pelo processo foto-Fenton e capacidade de remoção do corante AM pela combinação de adsorção e oxidação para CP-400, CP-500, CP400-TC e CP500-TC.

Amostra	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	R	%descoloração	
				Adsorção	FFH
CP400-AC	0,0785	8,83	0,9807	20,3	79,3
CP500-AC	0,0567	12,22	0,9993	22,6	74,9
CP400-TC	0,0784	8,83	0,9816	26,5	72,3
CP500-TC	0,0553	12,53	0,9989	19,0	78,1

Legenda: FFH - Foto-Fenton Heterogêneo.

A aplicabilidade do modelo cinético para descrever o processo de foto-Fenton foi avaliada pelo valor da correlação da reta (R), onde 0,9807 para CP400-AC e 0,9993 para CP500-AC, sendo o CP500-AC de melhor concordância linear quando comparado aos demais. A constante de velocidade da reação k para CP-400 foi de $0,0785 \text{ min}^{-1}$ e para CP500-AC foi de $0,0567 \text{ min}^{-1}$. Sendo que, o CP400-AC apresentou menor tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 8,83 min, enquanto que o CP500-AC teve 12,22 min para reduzir à metade da concentração inicial do AM no processo foto-Fenton, apesar do CP400-AC ser

aproximadamente 20 % mais rápido no tempo de meia-vida para degradação do AM, ao final de 60 min. Entretanto, todos os compósitos apresentaram capacidade de descoloração próximos entre si, através da combinação da capacidade de adsorção e eficiência de oxidação do corante AM pelos CP's, com variação de eficiência de remoção do corante AM entre 97,0 a 99,6 %.

6. CONCLUSÕES

- ✓ Os CA's preparados da mistura da biomassa residual + H_3PO_4 impregnada e pirolisada em forno mufla a 400 e 500 °C, respectivamente, apresentaram elevadas áreas superficiais específicas (904 a 1137 $\text{mg}^2 \text{g}^{-1}$) e presença de microporos que contribuiu de forma significativa para elevada capacidade adsortiva do corante AM pelos CA's, com remoção de 95,4 % do corante após 180 min de contato, sendo estes considerados bons adsorventes de poluentes orgânicos em sistemas aquosos.
- ✓ Os CP's, objetos deste estudo, foram facilmente preparados por tratamento térmico (pirólise) convencional, em forno mufla, da mistura de biomassa de resíduos agroindustriais (caroço de açaí e endocarpo do tucumã) + ácido fosfórico - H_3PO_4 + nitrato férrico nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (os dois últimos reagentes de uso comum em laboratórios químicos e de baixo custo), que tiveram rendimentos variando entre 45 a 48 % *m/m*.
- ✓ As análises MEV/EDS e DRX (refinamento Rietveld) mostram que os CP's são constituídos de duas fases de fosfatos de ferro, o tris-fosfato de ferro III [$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$] e o tetrametafosfato de ferro II ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), dispersas na superfície da fase não-cristalina (CA).
- Os CP's apresentaram baixa capacidade adsortiva para o corante AM, com remoção inferior a 26 %, e por conseguinte, apresentaram elevada eficiência de remoção do corante através do processo de oxidação foto-Fenton heterogêneo, com capacidade de remoção de até 79 % do corante. Entretanto, com a combinação dos processos adsortivos (típico do CA) e oxidativos (típico de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), a eficiência de remoção do corante AM atingiu 99,6 %.

- Tanto os CA's quanto os CP's apresentaram baixa capacidade de adsorção do íon de Pb^{2+} , com capacidade de remoção do metal traço inferior a 30 % sem modificação do *pH* do sistema, ou seja, os processos ocorreram em *pH*~4,4. Entretanto, a capacidade de adsorção dos materiais produzidos foi superior em comparação com o CA-comercial (11 %).
- Além das vantagens de aquisição e de baixo custo dos precursores dos materiais (CA's e CP's), bem como a facilidade de preparação, estes são potencialmente promissores para fins de remoção de poluentes orgânicos presentes em sistemas aquosos através de processos de adsorção (CA's) e da combinação (adsorção + oxidação) pelos CP's.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a reação de degradação oxidativa (foto-Fenton heterogêneo) do corante AM pelos CP's através do monitoramento via espectrometria de massa por eletrospray (ESI), visto que, nos testes preliminares realizados para as amostras CP400-AC e CP500-AC foi verificado a diminuição da intensidade do pico m/Z em 284 (típico do AM) no período correspondente ao tempo de adsorção (60 min) e após o início do processo de oxidação (foto-Fenton heterogêneo) foi observado a redução do pico m/Z com a formação de sinais intensos de m/Z em 274 e outros picos com menores intensidades, que de acordo com a literatura indica a presença de compostos intermediários que podem ser formados através da hidroxilação da estrutura do AM promovendo a quebra do anel e degradando a molécula do corante (GONÇALVES *et al.*, 2009).
- Avaliação da estabilidade das espécies de ferro formada nos respectivos compósitos através do teste de lixiviação ou outras técnicas de análise.
- Avaliar a atividade catalítica para os compósitos obtidos neste trabalho utilizando processo Fenton Heterogêneo a fim de comparação com os resultados do processo foto-Fenton Heterogêneo.

8. REFERÊNCIAS

AHMADI, M.; KAKAVANDI, B.; JORFI, S.; AZIZI, M. Oxidative degradation of aniline and benzotriazole over PAC@FeIIFe₂IIIIO₄: A recyclable catalyst in a heterogeneous photo-Fenton-like system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 336, p. 4-53, 2017.

AI, M.; OHDAN, K. Oxidation by iron phosphate catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 159, P.19-24, 2000.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

AMAYA, A.; MEDERO, N.; TANCREDI, N.; SILVA, H.; DEIANA, C. Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1635-1641, 2007.

ANDREOZZI, R; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O. Protetores Solares e os Efeitos da Radiação Ultravioleta. *Scientia Plena*, v. 4, n. 11, p. 1-7, 2008.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. (Shriver and Atkins) *Inorganic Chemistry*, 15th ed., W. H. Freeman and Company, New York, NY, 2010, ISBN 978-1-42-921820-7.

ATKINS, P.W. *Físico-química*. v. 3, Rio de Janeiro, Editora LTC, 1999, p. 159.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 557-572, 2014.

BANDOSZ, T. J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Interface Science and Technology, v. 7, Ed. Elsevier. 2006.

- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Ed. Taylor & Francis. 2005.
- BARBOSA, B. S.; KOOLEN, H. H. F.; Barreto, A. C.; Silva, J. D.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M. Aproveitamento do óleo das amêndoas de tucumã do Amazonas na produção de biodiesel. *Acta Amazonica*, v. 39, n. 2, p. 371-376, 2009.
- BERGO, P.; REIS, S. T.; PONTUSCHKA, W. M.; PRISON, J. M.; MOTTA, C. C. Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 336, n. 3, p. 159–164, 2004.
- BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. One-step thermal synthesis of binary manganese iron. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 1459-1463, 2010.
- BRAZ, C. E. M. Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia. 2014. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, SP.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 3, p. 36-47, 2012.
- BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; LIANE, V.; GONÇALVES, M.; CÉSAR, M.; OLIVEIRA, C. A. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir de Resíduos do Beneficiamento do Café. *Química Nova*, v. 31 n. 5, p. 1048-1052, 2008.
- BUDINOVA, T; EKINCI E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 899-905. 2006.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering an introduction*. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.
- CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d’água: produção, caracterização e aplicações. 2009. 139f. Tese (Doutorado Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.
- CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2008, 467 p.

CASTRO, C. S. Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 609-614, 2009.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CAVALCANTE, V. R. Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja resíduos de coco, banana e laranja. 2015. 63f. Dissertação. (Mestrado em desenvolvimento de processos ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife, PE.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual de Química*. V. 7, n. 4, p.272-1285, 2015.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}Cr_xO₄ (Fe, Co, Mn ou Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, p. 171–178, 2006.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F.C.C.; OLIVEIRA, P. E. F.; MAGALHÃES, F.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. Controlled reduction of red mud waste to produce

active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). *Chemosphere*, v.78, p.1116-1120, 2010.

CRUZ JUNIOR, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 2010. 73f. (Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR.

CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. A.; Preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 231-237, 2002.

DENG, H.; LI, G.; YANGA, H.; TANGA, J.; TANGA, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p.373-381, 2010.

DIAS, F. F.S. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Diferentes Reatores no Tratamento de Efluente Contaminado com Corante Remazol Preto B com Otimização e Análise de Custos 2013. 169f. Tese (Doutorado em engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

DIAS, I. N. Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e rimetopríma por fotocatalise, foto-Fenton e foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial. 2015. 156f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.

DIDONET, A. A.; DOROTHEA, I.; FERRAZ, K. O comércio de frutos de tucumã (*astrocaryum aculeatum* g. meyer - arecaceae) nas feiras de Manaus (amazonas, brasil). *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 36, n. 2, p. 353-362, 2014.

DIDONET, A. A.; FERRAZ, I. D. K. Fruit trade of tucuma (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer - *Arecaceae*) at local market-places in Manaus (Amazonas, Brazil). *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 36, n. 2, p. 353-362, 2014.

DURÁN-VALLE, C. J. Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment. InTech, ISBN: 978-953-51-0197-0, 2012.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Artigo. Química Nova, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

EL QADA, E. N. E.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam-activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. Chemical Engineering Journal v. 124 p.103-110. 2006.

F. G. MENDONÇA. M. G. ROSMANINHO. P. X. FONSECA. R. R. SOARES. J. D. ARDISSON. J. C. T. R. M. LAGO. Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reactio. Environmental Science and Pollution Research, 2016.

FARINAS, C. S.; SANTOS, R. R. M. DOS; NETO, V. B; PESSOA, J. D. C. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para produção de enzimas por fermentação em estado sólido. Boletim de divulgação de pesquisa e desenvolvimento 30, novembro, São Carlos, SP, 2009.

FATHY, N. A.; AHMED, S. A. S.; EL-ENIN, A. R. M. A. Effect of activation temperature on textural and adsorptive properties for activated carbon derived from local reed biomass: removal of p-nitrophenol. Environmental Research, Engineering and Management, n. 1, p. 10-22, 2012.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of the Chemical Society, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERRAZ, I. D. K.; DIDONET, A. A. Tucumãzeiro. Revista Brasileira de Fruticultura, v.36, n. 2, 2014.

FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*astrocaryum vulgare mart*). Alimento e Nutrição, v.19, n.4, p. 427-433, 2008.

FIGLIUOLO, R.; SILVA, J. D. Cadeia Produtiva Sustentável e Integral do Tucumã do Amazonas: do lixo à produção de cosméticos e biodiesel, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, p.1379-1389, 1999.

FILHO, A. P. P.; GALEMBECK, F. GANDRA, F. C. G.; BAESSO, M. L.; SILVA, E. C.; VARGAS, H. Genesis of a solid foam: iron (iii) metaphosphate transformation in sol-gel crystallization processes. *Langmuir*, v. 6, p. 1013-1016, 1990.

FREITAS, V. A. A. Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos de oxidação avançada. 2009, 105f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM.

GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. OLAN. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, v. 21, p. 41–47, 2001.

GIRI, A. S.; GOLDBERGER, A. K. Fenton, Photo-Fenton, H₂O₂ Photolysis, and TiO₂ Photocatalysis for Dipyrone Oxidation: Drug Removal, Mineralization, Biodegradability and Degradation Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, p.1351-1358, 2014.

GOES, R. O.; MORENO, S. O.; TAVAR, F. F. C. Produção e avaliação das propriedades físicas e mecânicas de “madeira sintética” processada a partir do resíduo do beneficiamento do açaí. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2014.

GONÇALVES, M. Preparação de carvão ativado e impregnado com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental. 2008. 191f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. *HOLOS*, v. 4, p.37-44, 2013.

GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e Caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1723-1726, 2009.

GRAMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.

GUIMARÃES, L. R. Utilização de óxidos de Ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos. 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras: Lavras, MG.

HADOUN, H.; SADAOU, Z.; SOUAMI, N.; SAHEL, D.; TOUMERT, I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*. v. 280, p.1-7, 2013.

HAIMOUR, N. M.; EMEIH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, v. 26, p. 651-660, 2006.

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

HARED, I. A.; DIRION, JEAN-LOUIS; SALVADOR, S.; LACROIX, M.; RIO, S. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.79, p.101-105, 2007.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v.39, 97-109, 2016.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

ICNIRP – International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection, 2007, Guide protecting workers from ultraviolet radiation, Oberschleibheim, Germany.

Ilustração de Processo de Adsorção. Adsorção: on line. Disponível <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABcFwAD /adsorcao>>. Acessado: em 15 março 2016.

Ilustração de Poluição da água. Quem é que polui as águas? Disponível em: <<http://www.explicatorium.com/images/sociedade/poluicao-efluentes-peixes-mortos.jpg>>. Acessado: em 13 janeiro 2017.

Ilustração de Poluição de águas por efluentes têxteis. Disponível em: <<http://www.philozon.com.br/noticias/wp-content/uploads/2011/06/efluente-textil.jpg>> Acessado: em 18 janeiro 2017.

IOANNIDOU, O; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966–2005, 2007.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 18, p. 8909–8916, 2008.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husby a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6809-6816, 2008.

KINAST, É. J. Método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof. 2000. 96f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

KWON, J. H.; WILSON, L. D.; SAMMYNAIKEN, R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites. *Synthetic Metals*, v. 197, p. 8-17, 2014.

KWON, J. H.; WILSON, L. D.; SAMMYNAIKEN, R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites. *Synthetic Metals* v. 197, p. 8-17, 2014

LAI, Y. M.; LIANG, X. F.; YANG, S. Y.; WANG, J. X.; CAO, L. H.; DAÍ, B. Raman and FTIR spectra of iron phosphate glasses containing cerium, *Journal of Molecular Structure*, v. 992, p.84-88, 2011.

LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 167–172, 2015.

LEITÃO, A. M. Caracterização morfológica e físico-química de frutos e sementes de *Astrocaryum aculeatum* Meyer (*Arecaceae*), de uma floresta secundária. 2008. 104f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM.

LELIS, M. F. F.; FABRIS, J. D.; MUSSEL, W. N.; TAKEUCHI, A. Preparation and characterization on of nickel- and cobalt-doped magnetites. *Materials Reserch*, v. 6, n. 2, 2003.

LEMO, B. R.S.; TEIXEIRA, I. F.; MESQUITA, J. P.; RIBEIRO, R. R.; DONNICI, C. L.; LAGO, R. M. Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. *Carbon*, v. 5, p. 1386 -1393, 2012.

LI, G.; D. ZHANG; M. WANG; J. HUANG; L. HUANG. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 98, p. 273–82, 2013.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p.34-351, 2017.

LIMA, R. B. Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2010.

LIMA, S. B.; BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C.; MARCHETTIC, S. G. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 2, p.344-354, 2013.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *SCIENTIA CUM INDUSTRIA*, v.4, n. 2, p.74-79, 2016.

LISBOA, F. C. Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade, 2016. 130 f. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica) - Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, DF.

LIU, Y.; JIN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, W. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 642-652, 2017.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; BOTREL, S. E. C.; FABRIS, J. D.; MACEDO A.; MENDONÇA, R.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: The role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, p. 115-123, 2007.

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

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis. *Revista UFMG*, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.

MARIANO, F. A. F.; COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso, *Revista Virtual Química*, v. 7, n. 6, p. 2202-2220, 2015.

MARSH, H. AND RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated Carbon*. Ed. Elsevier, 2006.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* mart.) Revista Brasileira de Fruticultura, v. 31, n. 4, p.1150-1157, 2009.

MATHIALAGAN, T.; VIRARAGHAVAN, T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. Journal of Hazardous Materials, v. B94, p. 291-303, 2002.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C. & HARRIOTT, P., 1993, Unit operations of chemical, Engineering. New York. 5^o Edition. McGraw-Hill International Editions. 1130 pp.

MELO, S. S. Produção de carvão ativado a partir da biomassa residual da catana do Brasil (*Bertolletia excelsa* L.) para adsorção de cobre (II). 2012. 146f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, PA.

MENDONÇA, F. G.; ROSMANINHO, M. G.; DA FONSECA, P. X.; SOARES, R. R.; ARDISSON, J. D.; TRISTÃO, J. C.; LAGO, R. M. Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reaction. Environmental Science and Pollution Research, p. 1-6, 2016.

MILLER, W. M. P.; CRUZ, F. G. G.; CHAGAS, E. O.; SILVA, A. F.; ASSANTE, R. T. Farinha do resíduo de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) na alimentação de poedeiras flour from tucum (*Astrocaryum vulgare* Mart.) residue in the diet of laying hens. Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais, v. 11, n. 1, p. 105-114, 2013.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. Chemical Engineering Journal, v. 106, n. 1, p. 1-12, 2005.

MONTEIRO, E. P.; SANTANA, G. P. Capacidade de adsorção de íons chumbo por caulinitas naturais modificadas com hidróxido de ferro. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3 p.48-57, 2009.

MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMO, M. V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet Oxidation. Carbon, v. 38 p.1995–2001, 2000.

MÜLLER, M.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ com análise morfológica e química do produto final. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 1, p. 9-14, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Ed. UFC, 2014, 259 p.

NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 30, n. 2, p. 498-502, 2008.

NASCIMENTO, V. F. Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão. 2012. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, v. 99, p. 1-26, 2010.

NAZIR, M. S.; WAHJOEDI, B. A.; YUSSOF, A. W.; ABDULLAH, M. A. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. BioResources, v. 8, p. 2161-2172, 2013.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L. N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; GARG, V. K.; LAGO, R. M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, v. 22, p. 169-177, 2003.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, p. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, P. E. F.; OLIVEIRA, L. D.; ARDISSONB, J. D.; LAGO, R. M. Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 194, p. 393-398, 2011.

OLIVEIRA, S. A. Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

PANELS, J. E.; LEE, J.; PARK, K. Y.; KANG, S. Y.; MARQUEZ, M.; WIESNER, U.; JOO, Y. L. Synthesis and characterization of magnetically active carbon nanofiber/iron oxide composites with hierarchical pore structures. *Nanotechnology*, v. 19, p. 455-612, 2008.

PENG, X.; LUAN, Z.; DI, Z.; ZHANG, Z.; ZHU, C. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water. *Carbon*, v. 43, p. 855-894, 2005.

PEREIRA, E. N.; JÚNIOR, V. C. R. Carvão do caroço de açaí (*euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para o consumo. Relatório do Projeto de Pesquisa apresentado à Comissão Avaliadora do Prêmio Jovem Cientista, 2013.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; SAPAG, A. V.; PEREIRA, K. M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PEREIRA, M. C. Preparação de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de itabirito. 2009. 129f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, MG.

PEREIRA, M. C.; COELHO, F. S.; NASCENTE, C. C.; FABRIS, J. D.; ARAÚJO, M. H.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C.A.; LAGO, R. M. Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation. *Chemosphere*, v. 81 p. 7-12. 2010.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PÉREZ, M; TORRADES, F; GRACIA-HORTAL, J. A; DOMENECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63–74, 2002.

PRAHAS, D.; KARTIKA. Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. the use of activated carbon prepared from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) peel waste for methylene blue removal. *Journal of Environmental Protection Science*. v. 2, p. 1–10, 2008.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCIA, F.; TASCOS, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, v. 40, p.1493-1505, 2002.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCIA, F.; TASCOS, J. M.D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, v. 43, p. 2857-2868, 2005.

QIAO, Y.; WU, J.; XU, Y.; FANG, Z.; ZHENG, L.; CHENG, W.; TSANG, E. P.; FANG, J.; ZHAO, D. Remediation of cadmium in soil by biochar-supported iron phosphate nanoparticles. *Ecological Engineering*, v. 106, p.515-522, 2017.

QUEIROZ, J. A. L.; MOCHIUTTI, S. Manejo de mínimo impacto para produção de frutos em açazais nativos no estuário amazônico. *Comunicado Técnico 57*, novembro, 2001, Macapá - AP.

RAMOS, P. H. Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes em meio aquoso. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, MG.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; BENCHEIKH LEHOCINE, M.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p.779–788, 2010.

REIS, B. O.; SILVA, I. T.; SILVA, I. M. O.; ROCHA, B. R. P. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, SP, 2002.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. FULLPROF: a program to Rietveld refinement and pattern matching analysis. In: Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France, 1990.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, v. 36, n. 3, p. 159–175, 1998.

ROJO, J. M.; PIZARRO, A. J. L.; J. RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, J.; GRENECHE, M.; ARRIORTUA, M. I.; FERNÁNDEZ-DÍAZ; M. T.; ROJO, T. Magnetic properties of M(PO₃)₃ (M = Fe, Mo). A comparative neutron diffraction study. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, p. 1723-1730, 2003.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual Química*, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

SANTOS, R. R. M. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para produção de enzimas por fermentação em estado sólido. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, SP.

SCHETTINO JR. M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, v. 30, n. 7, 1663-1668, 2007.

SHI, Q.; ZHANG, L.; SCHLESINGER, M. E.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F. Low temperature heat capacity study of Fe_3PO_7 and $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 62, p. 86–91, 2013.

SILVA, I. T.; ALMEIDA, A. C.; MONTEIRO, J. H. A.; SILVA, I. M. O.; DA ROCHA, R. P. Uso do caroço de açaí como possibilidade de desenvolvimento sustentável do meio rural, da agricultura familiar e de eletrificação rural no Estado do Pará. 5° Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, SP, 2004.

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

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC)*. v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SOUZA, D. R. Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial. 2011. f 125f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

TAN, I.A.W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated. *Chemical Engineering Journal*, v. 127. p. 111-119, 2007.

TANG, LIN; YANG, GUI-DE; ZENG, GUANG-MING; CAI, YE; LI, S.-S.; ; ZHOU, YAO-YU; PANG, YA; LIU, YUAN-YUAN; ZHANG, YI; LUNA, B. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, v. 239, p. 114–122, 2014.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; MENDES, L.; STOLLAR, G.; GUARDANI, R.; DO NASCIMENTO, O. C. A. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 48, p. 207-218, 2005.

TIMOFEEVA, M. N.; HASAN, Z.; ORLOV, A. Y.; PANCHENKO, V. N.; CHESALOV, Y. A.; SOSHNIKOV, I. E.; JHUNG, S. H. Fe-containing nickel phosphate molecular sieves as heterogeneous catalysts for phenol oxidation and hydroxylation with H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.107, p.197-204, 2011.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p.335–340, 2011.

TRYBA, B.; PISZCZ, M.; GRZMIL, B.; PATTEK-JANCZYK, A.; MORAWSKI, A. W. Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 111-119, 2009.

WANG, K.; NIU, H.; CHEN, J.; SONG, J.; MAO, C.; ZHANG, S.; GAO, Y. Immobilizing LaFeO₃ nanoparticles on carbon spheres for enhanced heterogeneous photo-Fenton like performance. *Applied Surface Science*, v. 404, p.138-145, 2017.

WANG, X.; LIANG X.; WANG, Y.; WANG, X., LIU, M.; YIN, D.; XIA, S.; ZHAO, J.; ZHANG, Y. Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination*, v. 278, p. 231-237, 2011.

WHITE, R. J. The Search for Functional Porous Carbons from Sustainable Precursors. In: *The Royal Society of Chemistry*. p. 3-49, 2015.

XU, Z.; HUANG, C.; WANG, L.; PAN, X.; QIN, L.; GUO, X.; ZHANG, G. Sulfate functionalized Fe₂O₃ nanoparticles on TiO₂ nanotube as efficient visible light-active photo-Fenton catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 16, p. 4593–4602, 2015.

YANG, X.; HE, J.; SUN, Z.; HOLMGREN, A.; WANG, D. Effect of phosphate on heterogeneous Fenton oxidation of catechol by nano-Fe₃O₄: Inhibitor or stabilizer?. *Journal of Environmental Sciences*, v. 39, p.69-76, 2016.

YOUNG, R. A. The Rietveld method. [Chester, England], Oxford; New York: International Union of Crystallography. Oxford University Press, 1993.

YU, Y.; LIU, D.; WU, H. Characterization of Water Soluble Intermediates from Slow Pyrolysis of Cellulose at Low Temperatures. *Energy Fuels*, n 26, p.7331-7339, 2012.

YUANCHUN, S. Biomass. To Win the Future. Ed. Lexington Books, United Kingdom, 2014.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; FILHO, D. F. S.; YUYAMA, K.; VAREJÃO, M. J.; FÁVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M. B. A.; PIMENTEL, S. A.; CARUSO, M. S. F. ERNANDE. Caracterização físico-química do suco de açaí de *Euterpe precatoria* Mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. *Acta Amazonica*, v. 41, n. 4, p. 545–552, 2011.

ZANELA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. 2012. 149f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ZHOU, L.; SHAO, Y.; LIU, J.; YE, Z.; ZHANG, H.; MA, J.; JIA, Y.; GAO, W.; LI, Y. Preparation and Characterization of Magnetic Porous Carbon Microspheres for Removal of Methylene Blue by a Heterogeneous Fenton Reaction. *Applied Materials and Interfaces*, v. 6, p.7275-7285, 2014.