



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

O USO DE RESÍDUOS VEGETAIS AMAZÔNICOS (*EUTERPE*) NA  
OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM CARVÃO  
ATIVADO/ÓXIDOS DE FERRO PARA A REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES AMBIENTAIS

**ISADORA RIBEIRO BARBOSA**

Manaus-AM

Março/2016

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

ISADORA RIBEIRO BARBOSA

O USO DE RESÍDUOS VEGETAIS AMAZÔNICOS (*EUTERPE*) NA  
OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM CARVÃO  
ATIVADO/ÓXIDOS DE FERRO PARA A REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES AMBIENTAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade Federal  
do Amazonas, como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Química, área de  
concentração em Físico-Química.

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro

Orientador

Manaus-AM

Março/2016

## Ficha Catalográfica

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

Barbosa, Isadora Ribeiro

B238u O Uso de Resíduos Vegetais Amazônicos (Euterpe) na Obtenção de Compósitos Baseados em Carvão Ativado/Óxidos de Ferro para a Remoção de Contaminantes Ambientais / Isadora Ribeiro Barbosa. 2016

100 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro

Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. carvão ativado. 2. açaí. 3. compósitos. 4. óxido de ferro.  
5. ácido 2,4-D. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

ISADORA RIBEIRO BARBOSA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, intitulada “**O Uso de Resíduos Vegetais Amazônicos (*Euterpe*) na Obtenção de Compósitos Baseados em Carvão Ativado/Óxidos de Ferro para a Remoção de Contaminantes Ambientais**” como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

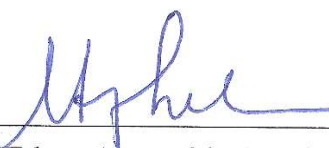
Aprovada em 15 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro  
Departamento de Química/ICE/UFAM  
Orientador



---

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches  
Departamento de Física/ICE/UFAM  
Membro Externo



---

Prof. Dr. Renato Henriques de Souza  
Departamento de Química/ICE/UFAM  
Membro

Dedico este trabalho a minha mãe Maria Altariza Ribeiro Barbosa e a minha querida avó Maria do Perpétuo Socorro Freitas Ribeiro (*in memoriam*) por me ensinar os princípios éticos e valores da vida.

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Maria Altariza Ribeiro Barbosa, por me ajudar e suportar os meus dias difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pelos conselhos dados, por ouvir meus desabafos, pelos almoços pagos além dos ensinamentos e carinho dedicado nos últimos anos.

As minhas amigas de muitos anos Hermínia Marques, Raquel Costabile, Sâmara Luana e Vanessa Araújo, pelas suas palavras de incentivo nos momentos complicados, tanto na parte experimental como na vida pessoal.

Aos meus irmãos Jean Afonso Ribeiro Barbosa e Roberto Ribeiro Barbosa e as minhas cunhadas Maria Claudenora Gualberto e Sara Araújo Souza, pelo carinho e torcida para a conclusão desse trabalho.

Aos meus recentes amigos Arthur Maciel Leão, Camila Ruzo, Carla Dias, Eduardo Cardoso, Flávio Henrique, Grazielle Caresto, Hanna Souza, Liviane Soares, Marcos Oliveira, Mateus Elias, Natalie Araújo e Paulo Santos pelas conversas de início da manhã e finais de tarde proporcionando momentos de descontração.

Aos meus colegas de laboratório Alexandre Fernandes, Dayane Lacerda, Francisco Xavier, Hanna Soares, Luiz Carlos de Almeida, Rosane Bindá, Vera Lúcia Imbiriba Bentes e Victor Freitas pela ajuda no laboratório e pelos ensinamentos os quais irei levar pelo resto da vida.

Aos meus colegas Ananda Antônio, Andreza Uchôa, Daniela Machado, Jackieline Veras, Marcos Henrique Pereira Wondracek, Relem Cativo e Sarah Raquel pela ajuda na obtenção e análise dos dados experimentais.

Ao Prof. Dr. Francisco Ferreira Dantas Filho da Universidade Federal de Campina Grande pela análise das amostras através da técnica de Análise Termogravimétrica (TG)

Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN/UFAM e ao Prof. Dr. Leandro Pocrifka, pela utilização de equipamentos do seu laboratório.

Ao Departamento de Geociências/UFAM, à Profa. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe e à Profa. Dra. Carolina Michelin de Almeida pela disponibilização do equipamento de DRX.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) pela realização da análise dos materiais pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Grupo de Pesquisa em Espectrometria de Massas e Microrganismos da Amazônia (GEMMA) e ao Prof. Dr. Afonso Duarte Leão de Souza pela utilização dos equipamentos de seu laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ/UFAM pela oportunidade.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que, direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

*“As nossas crenças se transformam em pensamentos*

*Nossos pensamentos se transformam em palavras*

*Nossas palavras se tornam ações*

*Nossas ações se tornam hábitos*

*Nossos hábitos se tornam valores*

*E os nossos valores revelam o nosso destino”*

*Gandhi*



## RESUMO

O desenvolvimento da atividade agroindustrial tem aumentado a quantidade de resíduos gerados que normalmente são descartados. Nesse sentido, os resíduos do fruto do açaí (*Euterpe*), o qual é encontrado em abundância na floresta amazônica, é uma alternativa na produção de materiais com propriedades adsorptivas para a remediação de contaminantes ambientais. Nesse trabalho, foram preparados compósitos óxido de ferro/carvão ativado utilizando o rejeito do açaí para a remoção do herbicida ácido 2,4-D. Os materiais foram preparados por pirólise e ativação simultânea com  $\text{FeCl}_3$  e pirólise com posterior ativação com  $\text{FeCl}_3$  a 400, 500 e 600 °C em forno mufla. Em seguida, os compósitos foram preparados a temperaturas de 400 e 500 °C, respectivamente, a partir de carvão ativado simultaneamente a 400 °C (CD4). Os materiais foram caracterizados por Análise Elementar, Área Superficial Específica (ASE) estimada pelo método Azul de Metileno, Espectroscopia no Infravermelho (IVTF), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Os testes de adsorção foram realizados utilizando o corante azul de metileno e o herbicida aniônico 2,4-D variando o pH, temperatura e a concentração inicial da solução. Para fins de comparação, foi utilizado o carvão comercial (CA-C). Os materiais apresentaram rendimento variando entre 21,4 a 28,5 % para os materiais preparados por pirólise e ativação simultânea, 39,4 a 46 % para os materiais preparados por pirólise com posterior ativação e 82,5 a 76,5 % para os compósitos. A ASE variou entre 47-155  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , inferior a ASE do CA-C. A Análise Elementar mostrou aumento da razão C/H, indicando o aumento da aromaticidade. Os materiais apresentaram modos ativos semelhantes nos espectros de IVTF, correspondentes aos grupos funcionais  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ , além de éteres e óxidos de ferro. O estudo realizado por DRX, com o auxílio do software ReX, confirmou a formação da fase única de hematita nos materiais preparados por pirólise e ativação simultânea, diferente destes, os materiais preparados por pirólise com posterior ativação apresentaram mistura de fases de hematita e magnetita nas temperaturas de 500 e 600 °C. Os materiais apresentaram estabilidade térmica em torno de 230 °C. O PCZ dos materiais tratados com  $\text{HCl}$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  foi próximo de 3. Em relação aos testes de adsorção, os materiais apresentaram maior eficiência em  $\text{pH} \approx 11$  para o corante azul de metileno e  $\text{empH} \approx 2$  para o ácido 2,4-D. Para os testes em função da temperatura, os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram positivos indicando natureza endotérmica e o aumento do grau de desordem na superfície. Os valores de  $\Delta G$  decrescem com o aumento da temperatura indicando a espontaneidade do processo de adsorção. Em relação ao efeito da concentração inicial, as amostras se ajustaram ao modelo de Langmuir, com  $q_o$  no intervalo entre 21,5 a 64,0  $\text{mg g}^{-1}$  para o corante azul de metileno e 9,9 a 80,0  $\text{mg g}^{-1}$  para o ácido 2,4-D. Em comparação com o CA-C, os materiais apresentaram eficiência reduzida, no entanto é importante destacar que os materiais assemelharam-se com outros carvões ativados produzidos a partir dos rejeitos da agroindústria, porém necessitam de uma investigação mais detalhada quando a metodologia empregada na ativação desses materiais.

Palavras-chave: Carvão ativado; açaí; compósitos; óxido de ferro; ácido 2,4-D.

## ABSTRACT

The development of agroindustrial activity has increased the amount of waste generated that is normally discarded. In this sense, the açai fruit residues (*Euterpe*), which is found in abundance in the Amazon rainforest, is an alternative in the production of materials with adsorptive properties for remediation of environmental contaminants. In this work, they prepared composite iron oxide / activated carbon using the waste of acai berry to removal the acid herbicide 2,4-D. The materials were prepared by pyrolysis and simultaneous activation with  $\text{FeCl}_3$  and pyrolysis with subsequent activation with  $\text{FeCl}_3$  400, 500 and 600 °C in muffle furnace. The composites were then prepared at temperatures of 400 to 500 °C, respectively, from activated carbon simultaneously at 400 °C (CD4). Elemental Analysis, Specific Surface Area (SSA) estimated by Methylene Blue method, Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Rays Diffraction (XRD) Thermogravimetric Analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Zero Charge Point (ZCP) were characterized. Adsorption tests were carried out using methylene blue dye and the anionic herbicide 2,4-D by varying the pH, temperature and concentration of the initial solution. Commercial carbon (CA-C) was used for comparison purposes. The materials had yields ranging from 21.4 to 28.5 % for the materials prepared by pyrolysis and simultaneous activation, 39.4 to 46.0 % for the materials prepared by pyrolysis with subsequent activation and 82.5 to 76.5 % for composites. The SSA ranged from 47 to 155  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , below SSA CA-C. The Elemental Analysis showed an increase of the C/H, indicating increased aromaticity. The materials showed similar active modes in FTIR spectra corresponding to the functional groups -OH, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>, and ethers and iron oxides. The study by XRD, with the aid of ReX software confirmed the formation of the single phase of hematite in materials prepared by pyrolysis and simultaneous activation, different from these, the materials prepared by pyrolysis with subsequent activation showed mixing phase of hematite and magnetite in 500 and 600 °C. All materials were thermal stability at around 230 °C. The ZCP of materials treated with  $\text{HCl}$  0.1 mol L<sup>-1</sup> was close to 3. For the adsorption tests, the materials had higher efficiency at  $\text{pH} \approx 11$  for methylene blue dye and  $\text{pH} \approx 2$  for the acid 2,4-D. For the tests depending on the temperature, values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were positive indicating endothermic nature and increasing degree of disorder at the interface. The  $\Delta G$  values decrease with increasing temperature indicating the spontaneity of the adsorption process. Regarding the effect of the initial concentration, samples were adjusted to the Langmuir model with  $q_0$  in the range of 19.1 to 64.0  $\text{mg g}^{-1}$  for methylene blue dye and 9.9 to 80.0  $\text{mg g}^{-1}$  for 2,4-D acid. Compared with CA-C, the material showed reduced efficiency, however it is important to note that the material resembled with other activated carbons produced from agro-industry waste but need further investigation when the methodology used in the activation these materials.

**Keywords:** Activated carbon; acai berry; composites; iron oxide; 2,4-D acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do ácido 2,4-D (herbicida).....	20
Figura 2. Microimagem da estrutural superficial de um exemplar de amostra de carvão ativado (Angin, 2014). .....	22
Figura 3. Representação esquemática de um material sólido com diferentes tipos de poros quanto à forma: A - poro aberto; F - poro fechado e T - poro de transporte (Ramos, 2008). .	23
Figura 4. Grupos funcionais provavelmente encontrados na superfície dos CA's adaptado de Fernandes (2008). .....	24
Figura 5. Açazeiros típicos do: (a) Pará e (b) Amazonas, disponível em <a href="http://adrielsonfurtado.blogspot.com.br/2011/05/acai-euterpe-oleracea-mart.html">http://adrielsonfurtado.blogspot.com.br/2011/05/acai-euterpe-oleracea-mart.html</a> e acessado em 10/02/2016. ....	27
Figura 6. Exemplar de um fruto de açaí em corte transversal, disponível em <a href="http://arvores-frutiferas.blogspot.com.br/2013_07_01_archive.html">http://arvores-frutiferas.blogspot.com.br/2013_07_01_archive.html</a> e acessado em 10/02/2016. ....	28
Figura 7. Estrutura cristalina da hematita, grupo espacial <i>R3c</i> (Robinson, 2004). ....	29
Figura 8. Esquema representativo das prováveis etapas de preparação de compósitos de óxidos de ferro impregnado em carvão ativado, adaptado de Mariano (2014). ....	30
Figura 9. Ilustração do fenômeno da adsorção na superfície do carvão. As bolinhas marrom-claro representam moléculas do adsorvato que são adsorvidas na superfície do carvão (adsorvente). ....	31
Figura 10. Isotermas de adsorção adaptado de Nunes (2009). ....	32
Figura 11. Estrutura química da molécula de azul de metileno (Dominguini, <i>et al.</i> , 2014). ....	34
Figura 12. Amostra de resíduo dos frutos do açaí pós-beneficiamento. ....	38
Figura 13. Espectros de absorção no IV-TF, nas regiões de 3800 a 2800 $\text{cm}^{-1}$ e 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ das amostras CA-C, CD4, CD5, CD6, C <sub>V</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5. ....	48
Figura 14. Difractogramas de raios X, método do pó, das amostras de CA-C, CD4, CD5, CD6, C <sub>V</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente. Hm – Hematita. Mt – Magnetita. # – Impurezas. ....	50
Figura 15. Curvas TGA das amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C <sub>V</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5 obtidas em atmosfera de N <sub>2</sub> no intervalo de 20 a 800 °C. ....	54
Figura 16. Microimagens de MEV das amostras: (a) CA-C; (b) CD4; (c) CD5 e (d) CD6. ....	56
Figura 17. Microimagens de MEV das amostras: (e) C <sub>V</sub> ; (f) CI4; (g) CI5 e (h) CI6. ....	57
Figura 18. Ponto de Carga Zero do carvão comercial (CA-C), CD4, CD5 e CD6, C <sub>V</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5. ....	59

Figura 19. Efeito do $pH$ da solução na remoção do corante AM pelos adsorvatos CA-C, CD4, CD5 e CD6, $C_v$ , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente. ....	61
Figura 20. Gráfico $\ln K_D$ versus $1/T$ para a predição dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante AM pelas amostras de CA-C, $C_v$ , CD4, CD5, CD6, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente. ....	62
Figura 21. Isotermas de adsorção do AM pelo carvão comercial (CA-C), pelas amostras de CP4, CP5 e $C_v$ ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	64
Figura 22. Isotermas de adsorção do AM pelas amostras de CD4, CD5, CD6, CI4, CI5 e CI6 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	65
Figura 23. Efeito do $pH$ da solução na remoção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, $C_v$ , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5. ....	69
Figura 24. Ionização do ácido 2,4-D .....	69
Figura 25. Gráfico $\ln K_D$ versus $1/T$ para a predição dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, $C_v$ , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.....	70
Figura 26. Isotermas de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), $C_v$ , CP4 e CP5 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	73
Figura 27. Isotermas de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras CD4, CD5, CD6, CI4, CI5 e CI6 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação toxicológica dos agrotóxicos (Savoy, 2011; Peres e Moreira, 2003).	19
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do ácido 2,4-D (Merck Millipore, 2015).....	21
Tabela 3. Classificação de poros quanto ao tamanho (Claudino, 2003).....	23
Tabela 4. Rendimento percentual das amostras dos materiais. ....	46
Tabela 5. Parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras OxF, CD4, CD5, CD6, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente. ....	51
Tabela 6. Resultados da análise elementar CHN expressos em teores de C, H e N, RD (resíduos calculados) e as razões C/H e C/N.....	52
Tabela 7. Perdas de massas (%) referentes à umidade, voláteis, fixos e inorgânicos observadas nas amostras.....	55
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante AM pelas amostras de CA-C, C <sub>v</sub> , CD4, CD, CD6, C <sub>v</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente.....	63
Tabela 9. Parâmetros de adsorção do AM pelos adsorventes CA-C, CD4, CD5, CD6, C <sub>v</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. ....	66
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C <sub>v</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.....	71
Tabela 11. Parâmetros de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C <sub>v</sub> , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\phi_m$  - Diâmetro médio/nm
- $\Delta G$  - Variação Energia Livre de Gibbs
- $\Delta H$  - Variação de Entalpia
- $\Delta S$  - Variação de Entropia
- 2,4,5-T - 2,4,5-triclorofenoxiacético
- 2,4-D - Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
- $A_{AM}$  - Área da molécula do corante azul de metileno
- AM - Azul de Metileno
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ASE - Área Superficial Específica
- ATG - Análise Termogravimétrica
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- CA - Carvão Ativado
- CA's - Carvões ativados
- CA-C - Carvão Ativado Comercial
- CD4 - Carvão ativado por pirólise e ativação simultânea 400 °C
- CD5 - Carvão ativado por pirólise e ativação simultânea 500 °C
- CD6 - Carvão ativado por pirólise e ativação simultânea a 600 °C
- $C_{eq}$  - Concentração no equilíbrio na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>)
- $C_f$  - Concentração final do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)
- $C_i$  - Concentração inicial do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>)
- CI4 - Carvão ativado por pirólise com posterior ativação química a 400 °C
- CI5 - Carvão ativado por pirólise com posterior ativação química a 500 °C
- CI6 - Carvão ativado por pirólise com posterior ativação química a 600 °C
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CP - Compósito
- CP4 - Compósito CD4/Óxido de Ferro a 400 °C
- CP5 - Compósito CD4/Óxido de Ferro a 500 °C
- $C_v$  - Açai pirolisado
- DL<sub>50</sub> Dose Letal 50
- DRX - Difração de Raios X

- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (sigla inglesa de International Union Pure Applied Chemistry)
- IV-TF - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- $K_D$  - Coeficiente de distribuição da adsorção
- $K_F$  - Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$ )
- $K_L$  - Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
- $M_{AM}$  - Massa molar do corante azul de metileno
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- $n$  - Grau de heterogeneidade da superfície
- $N_A$  - Constante de Avogadro
- OMS - Organização Mundial de Saúde
- OxF - Óxido de Ferro
- $p/p_0$  - Pressão relativa do gás
- PCZ - Ponto de Carga Zero
- Pevs - Produção da Extração Vegetal e Silvicultura
- pH - Potencial hidrogeniônico
- PNDA - Programa Nacional de Defensivos Agrícolas
- $q_0$  - Capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_e$  - Quantidade adsorvida em mg do adsorvato por grama do adsorvente
- $R$  - Constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
- $R_L$  - Parâmetro adimensional de Langmuir
- $T$  - Temperatura absoluta ( $K$ )
- $V_a$  - Volume adsorvido na pressão  $p$
- $V_m$  - Volume adsorvido na pressão infinita
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - Hematita
- $\alpha\text{-FeOOH}$  - Goethita
- $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$  - Magnetita

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Agrotóxicos.....	19
2.2. Contaminação Ambiental por Agrotóxicos .....	20
2.2.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) .....	20
2.3. Carvão Ativado .....	22
2.3.1. Porosidade .....	23
2.3.2. Química de Superfície .....	24
2.3.3. Produção de Carvão Ativado.....	25
2.4. Matéria-Prima .....	26
2.5. Óxidos de Ferro .....	28
2.6. Compósitos .....	30
2.7. Adsorção .....	31
2.7.1. Modelos de Adsorção .....	33
2.7.2. Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção .....	35
3. OBJETIVOS.....	37
3.1. Geral.....	37
3.2. Específicos .....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1. Reagentes .....	38
4.2. Preparação da Matéria-Prima.....	38
4.3. Preparação dos Adsorventes .....	39
4.3.1. Pirólise e ativação simultânea.....	39
4.3.2. Pirólise com posterior ativação química.....	40
4.3.3. Síntese do óxido de ferro .....	40
4.3.4. Preparação dos compósitos.....	40
4.4. Caracterização dos Materiais .....	41
4.4.1. Análise Elementar CNH .....	41
4.4.2. Área Superficial Específica, ASE (método do Azul de Metileno) .....	41
4.4.3. Análise Termogravimétrica (ATG) .....	42



4.4.4.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	42
4.4.5.	Difração de Raios X (DRX), método do pó.....	42
4.4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.4.7.	Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	43
4.5.	Testes de Adsorção .....	43
4.5.1.	Efeito do <i>pH</i> .....	44
4.5.2.	Efeito da Temperatura.....	44
4.5.3.	Efeito da Concentração Inicial .....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
5.1.	Aspectos das Amostras .....	46
5.2.	Caracterização dos Materiais .....	47
5.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	47
5.2.2.	Difratometria de Raios X (DRX), método do pó .....	49
5.2.3.	Análise Elementar CHN .....	52
5.2.4.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	53
5.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
5.2.6.	Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	58
5.3.	Estudos de Adsorção.....	60
5.3.1.	Azul de Metileno .....	60
5.3.2.	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético .....	68
6.	CONCLUSÃO .....	76
7.	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	78
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CORANTE CATIONICO AZUL DE METILENO .....		95
APÊNDICE B – VARREDURA E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACETICO .....		96
APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANALISE DE DETERMINAÇÃO DO PCZ DOS MATERIAIS .....		97

---

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da atividade agrícola tem elevado o uso específico de compostos orgânicos para o combate de pragas e ervas daninhas. A utilização desses compostos tem aumentado a contaminação ambiental, principalmente de águas subterrâneas e superficiais. No Brasil, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais utilizados por causa do seu baixo custo e boa seletividade. A OMS classifica-o como moderadamente tóxico, onde a concentração máxima permitida do ácido 2,4-D em água potável é de  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tang *et al.*, 2015).

No Brasil, tanto a ANVISA quanto o CONAMA estabelecem a quantidade máxima de contaminantes em efluentes ambientais para o consumo humano. A Resolução CONAMA n°357 de 17 de março de 2005 determina que a concentração máxima permitida do ácido 2,4-D em efluentes aquosos é de  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , pois a sua presença em quantidades elevadas causa alguns problemas de saúde como tosse, irritação da garganta, dificuldade respiratória, hipertensão arterial, edema pulmonar dentre outros. Para diminuir os efeitos causados pela presença do ácido 2,4-D em efluentes aquosos, vários pesquisadores têm desenvolvido materiais compósitos de óxido de ferro/carvão ativado utilizando como matéria-prima os rejeitos da agroindústria.

Os carvões ativados (CA's) são materiais carbonosos porosos que possuem elevada área superficial específica e porosidade desenvolvida. Podem ser preparados em duas etapas: Pirólise e Ativação, que pode ser Física ou Química. A Pirólise consiste em submeter o material carbonáceo a elevadas temperaturas para liberar compostos voláteis presentes no material. A Ativação Física é o processo pelo qual o material carbonáceo é primeiramente pirolisado a elevadas temperaturas em atmosfera inerte seguida de ativação com gases oxidantes tais como  $\text{CO}_2$  ou vapor de água ou ambos. A Ativação Química consiste em

---

submeter o material carbonáceo ainda não pirolisado a reação com reagentes ativantes desidratantes como ácidos, bases, sais e cloretos, seguida de pirólise do material visando o aumento da área superficial e porosidade. Dentre as propriedades dos CA's, destaca-se a sua elevada área superficial, porosidade e química de superfície, que variam de acordo com o método de preparação e da matéria-prima utilizada.

Os CA's podem ser obtidos a partir de qualquer material rico em carbono e baixo teor de inorgânicos. Desse modo, a floresta amazônica possui elevada quantidade de matéria-prima devido à diversidade de plantas e frutos disponíveis para o consumo. Um desses frutos é o açaí, que pertence ao gênero *Euterpe*, que pode ser encontrado em toda a bacia amazônica com destaque para os estados do Amazonas, Mato Grosso, Pará e outros países sul-americanos tais como Bolívia, Peru, Colômbia e Venezuela. A produção de açaí tem aumentado devido ao consumo do suco do açaí como bebidas energéticas. Segundo o IBGE, em 2014 o Brasil produziu aproximadamente 198 mil toneladas de frutos do açaí dos quais os rejeitos, que são constituídos de caroços e fibras, correspondem a 90 % da massa do total do fruto (Martins *et al.*, 2009). Logo, esses rejeitos que normalmente seriam descartados podem ser utilizados como alternativa de matéria-prima para a produção de CA's.

Portanto, no presente trabalho foram preparados compósitos de óxidos de ferro sintéticos/carvão ativado de resíduos de frutos do açaí a temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Esses materiais compósitos foram testados para avaliar a capacidade de remoção/degradação de contaminantes ambientais de interesse, como corante catiônico azul de metileno e do herbicida ácido 2,4-D (TORDON).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Agrotóxicos

Agrotóxicos são compostos orgânicos utilizados em lavouras no combate de pragas e ervas daninhas. São utilizados em ambientes aquáticos, urbanos, industriais, agricultura e em pastagens (Rigotto *et al.*, 2014). Esses compostos tornaram-se populares durante a Segunda Guerra Mundial por causa da sua eficiência e baixo custo, aumentando a síntese de novos compostos e fortalecendo a indústria do agronegócio até os dias de hoje (Soares, 2010).

No Brasil, a utilização de agrotóxicos também se popularizou durante a Segunda Guerra Mundial, mas a indústria de agrotóxicos desenvolveu-se principalmente na década de 1970 com a criação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA) do Governo Federal, que proporcionou recursos financeiros para a criação de empresas nacionais e a instalação de subsidiárias de empresas internacionais de insumos agrícolas (Terra e Pelaez, 2008).

Os agrotóxicos são classificados quanto a sua toxicidade por meio da Lei nº 7802 de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto Nº 4074 de 04 de janeiro de 2002, que determina a presença de uma faixa colorida nos rótulos dos agrotóxicos indicando sua classificação toxicológica (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação toxicológica dos agrotóxicos (Savoy, 2011; Peres e Moreira, 2003).

Classe	Grupo	$DL_{50}/\text{mg kg}^{-1}$	Cor da faixa
I	Extremamente tóxicos	$\leq 5$	Vermelha
II	Altamente tóxicos	5 a 50	Amarela
III	Moderadamente tóxicos	50 a 500	Azul
IV	Pouco tóxicos	50 a 5000	Verde

A cor da faixa é diretamente relacionada com a Dose Letal 50 (DL<sub>50</sub>)<sup>1</sup> em que é obtida a partir da exposição de ratos a certas doses de agrotóxicos(Savoy, 2011; Londres, 2011).

## 2.2. Contaminação Ambiental por Agrotóxicos

Estudos sugerem que os agrotóxicos permanecem no ambiente durante longo tempo causando mudanças ecológicas e efeito ambiental negativo. Um exemplo são os agrotóxicos organoclorados devido a sua persistência no ambiente. A elevada aplicação de organoclorados na agricultura tem causado problemas de saúde pública devido ao aumento da população exposta nas fábricas de agrotóxicos e do aumento do consumo de alimentos contaminados (Flores, 2004; Londres, 2011).

### 2.2.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O uso do herbicida ácido 2,4-D (Figura 1) foi registrado pela primeira vez nos EUA no final da década de 1940 e juntamente com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) formavam uma mistura conhecida como Agente Laranja. Foi utilizado pelos Estados Unidos para desflorestar um país essencialmente agrícola durante a Guerra do Vietnã na década de 1960. A elevada exposição dos vietnamitas é sentida até os dias de hoje devido aos efeitos duradouros da contaminação por herbicidas.

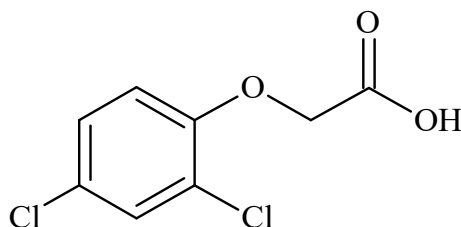


Figura 1. Estrutura química do ácido 2,4-D (herbicida).

<sup>1</sup> Dose letal do produto tóxico (mg) por massa corporal (kg) necessários para matar 50 % dos animais expostos ao produto (Londres, 2011).

O ácido 2,4-D foi o primeiro herbicida seletivo bem-sucedido após a sua primeira utilização, transformando-se rapidamente no terceiro herbicida mais utilizado no mundo (Amarante Junior *et al.*, 2002). É comercializado em forma de sais de dimetilamina (DMA) e 2-etil-hexil éster (EHE) que representam cerca de 90-95 % do uso global (Charles *et al.*, 2001).

A elevada ingestão do ácido 2,4-D pelos humanos causa alguns problemas de saúde tais como vômitos, náuseas, tosse, dermatites, irritabilidade, insônia, fraqueza muscular, perda de peso e dificuldade respiratória. Por conta disso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica-o como altamente tóxico (Prado e Airoidi, 2000; El Harmoudi *et al.*, 2014).

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do ácido 2,4-D (Merck Millipore, 2015).

Propriedade	Valor
Densidade	1,42 g cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Massa molecular	221,0 g mol <sup>-1</sup>
<i>pK<sub>a</sub></i>	2,64
Ponto de Ebulição (4 mmHg)	160 °C
Ponto de Fusão	134-137 °C
Solubilidade em água	0,3 g L <sup>-1</sup> a 25 °C

Por conta disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA estabelece a quantidade máxima presente desse herbicida em águas para o consumo humano através da Resolução N° 357 de 17 de março de 2005, em que a sua concentração máxima permitida em efluentes aquosos é de 4,0 µg L<sup>-1</sup>(CONAMA, 2005).

Inúmeros processos têm sido aplicados para a diminuição de contaminantes ambientais, dentre os quais se destacam oxidação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e adsorção (USA, 2009).

Nos últimos anos, têm aumentado o interesse no desenvolvimento de materiais compósitos óxido de ferro/carvão ativado que podem ser obtidos a partir dos resíduos da agroindústria, com a finalidade de reduzir contaminantes ambientais através do processo de adsorção (Magalhães, 2008).

### 2.3. Carvão Ativado

Segundo Alhamed (2006), Castro (2009) e Melo (2012) os CA's são materiais carbonosos porosos que possui forma microcristalina, não-grafítica e que sofrem um processamento para elevar a área superficial, aumentar a porosidade interna e desenvolver química de superfície (Figura 2). Podem ser obtidos a partir de qualquer material com alto teor de carbono e baixo teor de inorgânicos.

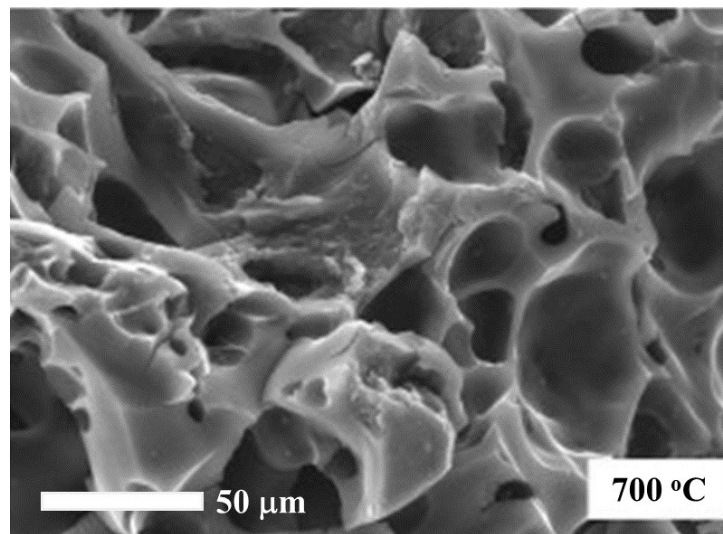


Figura 2. Microimagem da estrutural superficial de um exemplar de amostra de carvão ativado (Angin, 2014).

A aplicação industrial de materiais carbonosos é baseada principalmente em suas propriedades texturais que são caracterizadas pela área superficial específica e porosidade, bem como a sua natureza química. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a eficiência do processo de adsorção.

### 2.3.1. Porosidade

As diferenças nas capacidades de adsorção estão relacionadas com os tipos de poros presentes no material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC estabelece uma classificação quanto à forma (Figura 3) e a dimensão dos poros (Tabela 3) (Claudino, 2003 e Ramos, 2008).

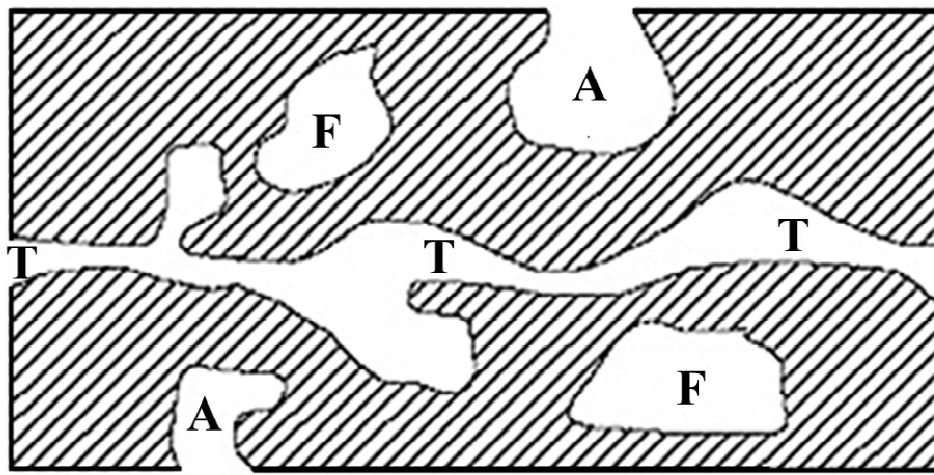


Figura 3. Representação esquemática de um material sólido com diferentes tipos de poros quanto à forma: A - poro aberto; F - poro fechado e T - poro de transporte. Adaptado de Ramos (2008).

Quanto à forma: aberto (A), que se comunica com a superfície externa; fechado (F) que corresponde a um buraco isolado; poro transporte (T) que permite a passagem de um fluxo de um fluido para a superfície externa.

Tabela 3. Classificação de poros quanto ao tamanho (Claudino, 2003).

Tipo de Poro	Diâmetro médio, $\phi_m$ /nm	Função Principal
Micro	< 2	Contribuem para a maioria da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Meso	2 a 50	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macro	> 50	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.



### 2.3.2. Química de Superfície

A química de superfície de materiais carbonosos depende da presença de heteroátomos em sua superfície, principalmente oxigênio (Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso, 2004). Os grupos oxigenados podem conferir caráter ácido ou básico à superfície do carvão ativado de modo que podem promover diferentes tipos de interações com o adsorvato em soluções aquosas (Figura 4).

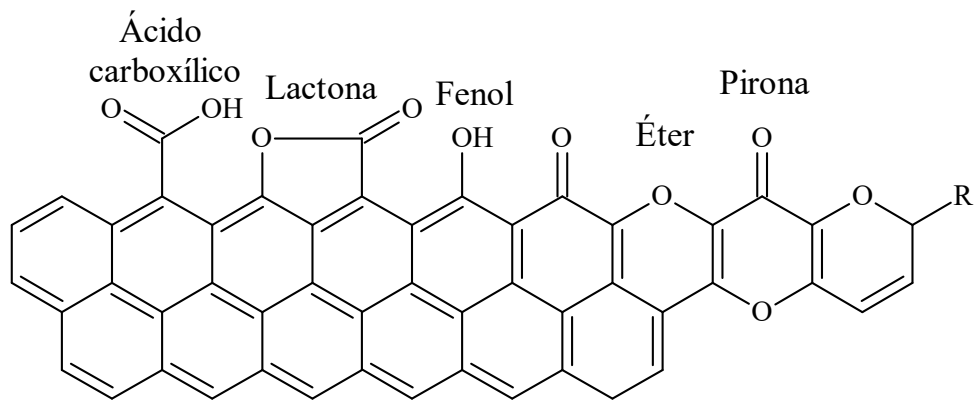


Figura 4. Grupos funcionais provavelmente encontrados na superfície dos CA's adaptado de Fernandes (2008).

Quando o CA é submerso em água, este desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais. As cargas negativas presentes nas superfícies dos carvões ativados surgem da dissociação de grupos funcionais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos.

No entanto, a origem da carga superficial positiva é mais incerta, pois pode ter como origem os grupos oxigenados de caráter básico, como pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons  $\pi$  nas camadas gráficas, que podem atuar como base de Lewis (Barton *et al.*, 1997; Moreno-Castilla, 2004; Oliveira *et al.*, 2008).

Um dos fatores que controlam a adsorção de compostos orgânicos é o pH da solução, pois determinam a carga superficial do CA. O ponto em que a carga superficial do CA é nula, ou seja, quando as cargas negativas são contrabalanceadas pelas cargas positivas é denominado de Ponto de Carga Zero (*PCZ*). A determinação do *PCZ* de um carvão é de extrema importância para a aplicação da adsorção em que o adsorvato possui característica catiônica ou aniônica. Quando o *pH* da solução é maior do que o *PCZ*, sua carga superficial parcial ou total estará carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. No entanto, em *pH*'s inferiores ao *PCZ*, a superfície do CA estará carregada positivamente e a adsorção de ânions é favorecida. Portanto, os CA's têm *PCZ* menor que 7 são considerados ácidos e os CA's básicos possui *PCZ* maior do que 7 (Moreno-Castilla, 2004; Oliveira *et al.*, 2008).

### 2.3.3. Produção de Carvão Ativado

O processo de produção de CA possui duas etapas principais: pirólise da matéria-prima e a ativação do material pirolisado (El-Hendawy *et al.*, 2008).

A *pirólise* da biomassa é empregada na preparação de combustíveis, produtos químicos e de carvão vegetal. Nessa etapa, a matéria-prima decompõe-se por aumento da temperatura liberando H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO e grande variedade de compostos ricos em carbono de modo que o produto final é enriquecido em carbono aromático ao adotar uma estrutura de carbonos não grafitizados. Geralmente, o rendimento do processo de produção de CA é aproximadamente de 25 % em massa, embora esse valor dependa das condições de preparação que variam desde as taxas de aquecimento e a elevação da pressão. Em pirólise rápida, com elevado fluxo de gás inerte, aumenta a quantidade de gaseificação de compostos orgânicos voláteis (Rios *et al.*, 2006).

---

A etapa de **ativação** é definida como processo que desordena a matéria-prima liberando compostos voláteis ricos em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e restando como produto final o sólido rico em carbono com estrutura porosa desenvolvida. É nessa etapa que as características do material podem ser controladas (distribuição de poros, área superficial específica e atividade química da superfície) de acordo com a aplicação desejada (Soares, 2001; Claudino, 2003; Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso, 2004).

A ativação do material pode ser realizada por ativação física ou ativação química. A **ativação física** consiste na realização de duas etapas distintas na preparação dos CA's. A primeira etapa consiste na pirólise da matéria-prima a elevadas temperaturas em atmosfera inerte seguida de ativação do material previamente pirolisado utilizando gases oxidantes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, a mistura deles ou ar atmosférico) em temperaturas acima de 800 °C. De modo geral, a ativação física produz um carvão com estrutura de poro tipo fenda, tornando os carvões apropriados para o uso no processo de adsorção gasosa (Ahmed e Theydan, 2012; Clark, 2010).

A **ativação química** consiste na impregnação de agentes ativantes desidratantes (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> entre outros) sobre a matéria-prima ainda não pirolisada com posterior ativação na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. Em seguida, o reagente é removido expondo a estrutura porosa do CA. Dentre as vantagens da ativação química sobre a ativação física é que a pirólise e a ativação podem ocorrer simultaneamente além de haver a formação de poros maiores (Hu *et al.*, 2001).

## 2.4. Matéria-Prima

Os CA's podem ser obtidos a partir de qualquer material com alto teor de carbono e baixo teor de inorgânicos. Nesse sentido, os resíduos da agroindústria tornam-se uma

alternativa de baixo custo por ser abundante tornando-se uma alternativa viável para a produção de CA em larga escala (Rafatullah *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, vários pesquisadores têm preparado CA's a partir de resíduos da agroindústria, como espiga de milho (Tsai *et al.*, 1998), casca de coco (Hu e Srinivasan, 1999), polpa de maçã (Suárez-García *et al.*, 2002), semente de oliva (Stavropoulos *et al.*, 2005), farelo de arroz (Suzuki *et al.*, 2007), cascas de café (Oliveira *et al.*, 2009), casca de laranja (Köseog̃lu *et al.*, 2015), resíduos de abacaxi (Mahamad *et al.*, 2015), sementes de cascas de goiaba (Largitte *et al.*, 2016) e outros.

A floresta amazônica possui ampla diversidade de espécies frutíferas que são apreciadas na culinária regional, dentre as quais se destaca o fruto do açaí. O açaizeiro (*Euterpe*) é uma palmeira distribuída em toda a bacia amazônica podendo ser encontrada nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Amapá bem como nas Guianas e na Venezuela. Tem como habitat terrenos alagados e várzeas úmidas (estuário do Rio Amazonas) bem como está presente em terra firme (Figura 5) (Galotta, 2005; Martins, 1999).



Figura 5. Açaizeiros típicos do: (a) Pará e (b) Amazonas, disponível em <http://adrielsonfurtado.blogspot.com.br/2011/05/acai-euterpe-oleracea-mart.html> e acessado em 10/02/2016.

Os frutos do açaí (Figura 6) têm forma esférica de coloração roxa escura e seus frutos possuem diâmetro médio de 1,8 cm. Possui camada externa ou casca (epicarpo), camada do meio (mesocarpo polposo) e a camada interna (endocarpo) (Oliveira *et al.*, 2000; Shirmann, 2009).

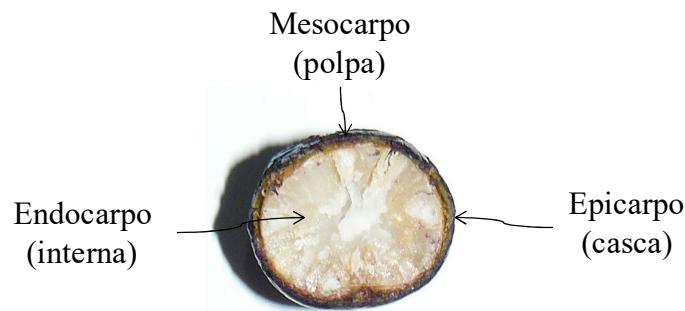


Figura 6. Exemplo de um fruto de açaí em corte transversal, disponível em [http://arvores-frutiferas.blogspot.com.br/2013\\_07\\_01\\_archive.html](http://arvores-frutiferas.blogspot.com.br/2013_07_01_archive.html) e acessado em 10/02/2016.

Nos últimos anos, a polpa do açaí tem sido de grande interesse devido à utilização de seus frutos na preparação de bebidas energéticas (Yamaguchi *et al.*, 2015). Segundo o IBGE, em 2014, através da pesquisa “Produção da Extração Vegetal e Silvicultura (PEVS)”, a produção média de açaí foi de 198 mil toneladas. Por conta disso, a agroindústria do açaí tem produzido elevada quantidade de resíduos, uma vez que os resíduos da polpa do açaí correspondem a 90 % do total do fruto (Martins *et al.*, 2009).

## 2.5. Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são encontrados em abundância na crosta terrestre, assim como na atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera (Cornell e Schwertmann, 2003).

A maior parte do elemento Ferro (Fe) está presente na crosta terrestre em forma de íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), porém o  $\text{Fe}^{2+}$  é rapidamente oxidado a íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Os principais minérios de Fe encontrados na natureza são Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com 70 % em massa,

Goethita ( $\alpha$ -FeOOH) com 63 % em massa (Oliveira *et al.*, 2013), além de Maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), que são magnéticos.

Esses óxidos de ferro são utilizados em processos de catálise heterogênea e tem sido amplamente utilizado para a remediação de contaminantes ambientais (Magalhães, 2009; Oliveira *et al.*, 2013; Pouran *et al.*, 2014).

Dentre os minerais que se destaca, a Hematita (Figura 7) é um mineral vermelho e muito estável. Apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta formada por pares de Fe(O)<sub>6</sub> octaedros ligados ao grupo espacial  $R\bar{3}c$ , com parâmetros de rede  $a = 0,50345$  nm e  $c = 1,3749$  nm. Pode ser obtida a partir do tratamento térmico da maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que promove a mudança da estrutura cúbica para hexagonal, do aquecimento direto do FeCl<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Magalhães, 2008; Mariano, 2014).

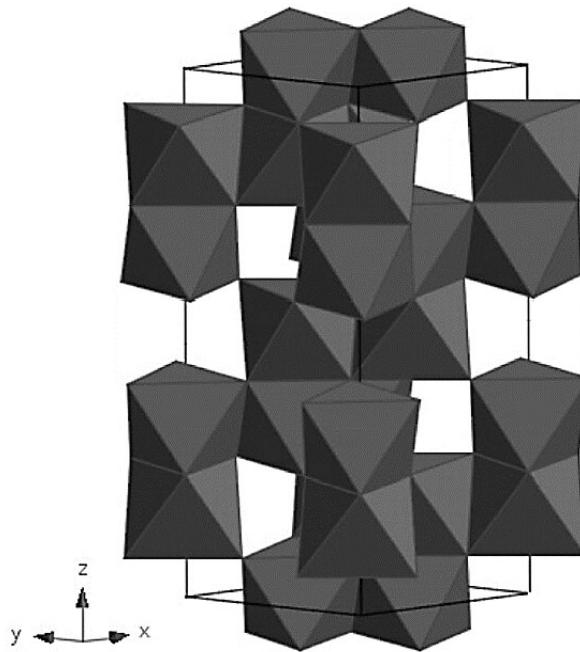


Figura 7. Estrutura cristalina da hematita, grupo espacial  $R\bar{3}c$  (Robinson, 2004).

## 2.6. Compósitos

Os óxidos de ferro são utilizados principalmente no processo de catálise e adsorção, no entanto esses materiais estão disponíveis em forma de pós finos, o que torna sua aplicação limitada (Lai e Chen, 2001). Diversas pesquisas têm desenvolvido materiais compósitos de óxidos de ferro suportados em materiais como zeólitas comerciais/óxidos de ferro (Oliveira *et al.*, 2004), vermiculita coberta com polímeros-ferro para adsorção de óleo (Machado *et al.*, 2006), hidrotalcita/óxido de ferro para remoção de ânions (Conceição *et al.*, 2007), nióbio/óxidos de ferro para adsorção do corante vermelho de Dimaren (Gonçalves *et al.*, 2008). No entanto, esses materiais possuem baixa capacidade de adsorção limitando sua aplicação.

Devido a esse fator, há uma crescente utilização de matrizes com alto teor de carbono como suporte para preparar compósitos óxidos de ferro/carvão ativado, tais como resíduos de cascas de coco (Dandekar *et al.*, 2005), cascas de amendoim (Zhou *et al.*, 2015), compósitos nano ferro/carvão ativado de concha de ostra (Fan *et al.*, 2015) e outros resíduos carbonáceos. As prováveis etapas de preparação de compósitos de óxido de ferro/carvão ativado são mostradas na Figura 8.

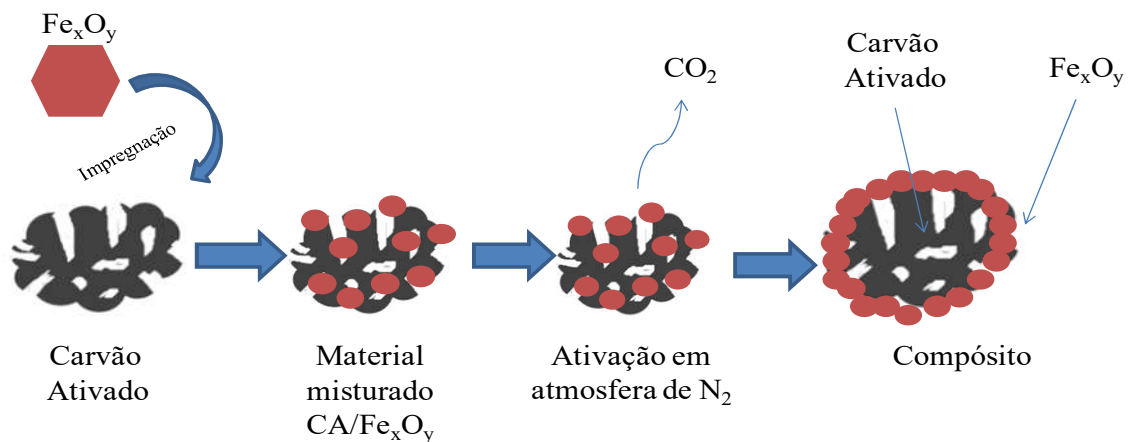


Figura 8. Esquema representativo das prováveis etapas de preparação de compósitos de óxidos de ferro impregnado em carvão ativado, adaptado de Mariano (2014).

Esses materiais possuem propriedades físico-químicas como área superficial específica, porosidade desenvolvida, estabilidade térmica e diversidade de grupos funcionais em sua superfície (Gonçalves *et al.*, 2009).

## 2.7. Adsorção

A adsorção é um dos processos mais utilizados para a remoção de contaminantes ambientais. É um processo físico-químico em que ocorre transferência do soluto de uma fase para a superfície de outra fase (Figura 9). O material que se acumula é adsorvido na interface sólido/líquido é chamado de *adsorvato* e o material sólido é denominado *adsorvente* (Melo 2012, Peruzzo, 2003).



Figura 9. Ilustração do fenômeno da adsorção na superfície do carvão. As bolinhas marrom-claro representam moléculas do adsorvato que são adsorvidas na superfície do carvão (adsorvente).

Para medir a capacidade de adsorção do adsorvente, são utilizadas as *isotermas de adsorção* (Figura 10), que consiste em curvas para descrever a quantidade de adsorvato concentrada na fase sólida em função da quantidade de adsorvato remanescente na fase líquida a temperatura constante (Petroni, 2004). A partir das isotermas de adsorção, pode-se prever a quantidade de carvão necessária para retirada do adsorvato do meio (Nunes, 2009).



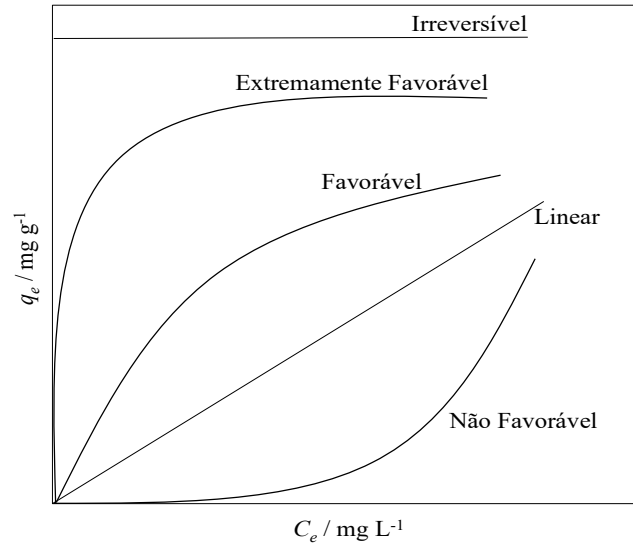


Figura 10. Isothermas de adsorção adaptado de Nunes (2009).

O processo de adsorção sólido/líquido pode ocorrer de duas formas. Na **adsorção física (fisissorção)**, as interações que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente são de *van der Waals* (interação de dispersão e dipolo-dipolo). As interações de *van der Waals* são de longo alcance, mas fracas, com valores típicos de  $\Delta H = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas e é por isso que uma molécula adsorvida fisicamente mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença de campos de força da superfície (Atkins, 2008).

Na **adsorção química (quimissorção)**, o adsorvato se une ao adsorvente por ligações químicas (covalente) e devem se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. Os valores de entalpia na adsorção química são muito maiores do que a adsorção física ( $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A distância entre o adsorvato e a superfície do adsorvente é muito menor, pois uma molécula adsorvida quimicamente pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos de superfície (Castellan, 1986).

As isothermas teórica ou empiricamente podem ser representadas por equações que relacionam o volume adsorvido em função da concentração inicial da solução. Os modelos de

Langmuir e Freundlich são os mais utilizados no estudo de adsorção de moléculas em soluções aquosas (Albuquerque-Junior, 2002; Claudino, 2003).

### 2.7.1. Modelos de Adsorção

A *isoterma de Langmuir* é um modelo idealizado, em que descreve um comportamento de adsorção sobre superfícies homogêneas sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas. É caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção correspondendo a formação de uma monocamada (quimissorção) (Gerçel *et al.*, 2007; Fernandes, 2008). Para o modelo de Langmuir, consideram-se os seguintes parâmetros:

- ✓ A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios, nos quais as moléculas se adsorvem;
- ✓ Cada sítio de adsorção tem a capacidade de adsorver uma molécula;
- ✓ Todos os sítios possuem a mesma capacidade adsorvativa;
- ✓ Não existem interações entre moléculas adsorvidas pelos sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é representado através da Equação 1:

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Onde  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_0$  representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ( $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Uma das características da isoterma de Langmuir é o cálculo do fator adimensional,  $R_L$ , que pode ser calculado através da Equação 2:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_0} \quad (2)$$

Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável. A adsorção é considerada favorável se ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável se ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) e irreversível ( $R_L = 0$ ) (Namasavayan e Sangeetha, 2006; Tagliaferro *et al.*, 2011).

Vários estudos têm estimado a área superficial específica de materiais porosos através do método de adsorção de azul de metileno (Equação 3), utilizando o valor de  $q_0$  que é obtido através da equação de Langmuir.

$$ASE = \frac{q_0 N_A A_{AM}}{1000 M_{AM}} \quad (3)$$

onde  $ASE$  é a Área Superficial Específica,  $q_0$  é a capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $N_A$  é a constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_{AM}$  é a área da molécula do corante azul de metileno ( $130 \text{ \AA}^2$ ) que é adsorvido pelo adsorvente e  $M_{AM}$  é a massa molar do corante azul de metileno ( $319,9 \text{ g mol}^{-1}$ ), conforme estrutura molecular apresentada na Figura 11.

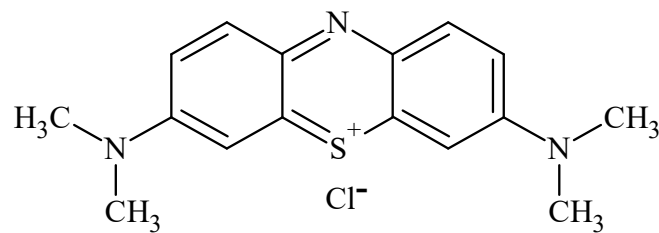


Figura 11. Estrutura química da molécula de azul de metileno (Dominguini, *et al.*, 2014).

De acordo com Hang e Brindley (1970) as dimensões aproximadas da molécula de azul de metileno foram obtidas através da técnica de difração de raios X são de  $17,0 \times 7,6 \times 3,5 \text{ \AA}^3$ , em que a face adsorvida tem uma área aproximada de  $130 \text{ \AA}^2$ . Com isso os

autores mostraram que com os valores de dimensões da molécula conhecidos, é possível estimar a área superficial (interna e externa) de materiais porosos pela adsorção de azul de metileno.

O *modelo de Freundlich* considera o sólido com características heterogêneas favorecendo a adsorção em múltiplas camadas com interação entre as moléculas do adsorvato. (Muranaka, 2010; Yang *et al.*, 2000). Por conta disso, a distribuição exponencial é utilizada para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (Baldissarelli, 2006; Kundu *et al.*, 2014). É representada pela Equação 4:

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

onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_F$  é a constante de Freundlich [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$ ].

A constante  $K_F$  indica a extensão do processo de adsorção e a constante  $n$  representa o grau de heterogeneidade da superfície. O expoente  $1/n$  também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (Clark, 2010; Liu *et al.*, 2013).

### 2.7.2. Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

O estudo termodinâmico do processo de adsorção é realizado com a finalidade de entender seu funcionamento através da determinação de grandezas como  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$  para verificar se a adsorção ocorre de forma endotérmica ou exotérmica, organizada ou desorganizada e espontânea ou não-espontânea (Angin, 2014; Aboua *et al.*, 2015).

Os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos a partir do gráfico  $\ln K_D$  versus  $1/T$ , em que é utilizada a equação de *Van'tHoff* para a obtenção dos valores de  $\Delta S$  e  $\Delta H$  a partir da inclinação e da intercepção da reta, respectivamente (Equação 5) (Ahmed e Theydan, 2012).

---

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5)$$

e a variação de Energia Livre de Gibbs pode ser calculada a partir da Equação 6:

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (6)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $K_D$  é o coeficiente de distribuição da adsorção a temperatura  $T$  que pode ser calculada através da Equação 7:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

A adsorção é caracterizada como endotérmica quando  $\Delta H > 0$ . De acordo com Nghah (2008), a natureza da adsorção física é indicada pelos baixos valores de  $\Delta H$ , já a adsorção química é caracterizada pelos altos valores de  $\Delta H$  ( $40\text{-}120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O aumento da desordem é caracterizado pelos valores de  $\Delta S$ , onde quanto maior o valor de  $\Delta S$  maior o grau de desorganização da superfície (Chakravarty *et al.*, 2008; Gok *et al.*, 2008).

---

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Geral

Preparar e caracterizar compósitos de óxido de ferro/carvão ativado utilizando os resíduos da polpa do açaí (*Euterpe*) para remoção do corante azul de metileno e do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em meio aquoso.

#### 3.2. Específicos

✓ Preparar compósitos óxidos de ferro/carvão ativado em diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C) mediante processo de (i) pirólise e ativação simultânea da matéria-prima (resíduo da polpa dos frutos do açaí) com  $\text{FeCl}_3$  (agente ativante) e (ii) pirólise da matéria-prima e posterior ativação com  $\text{FeCl}_3$ ;

✓ Sintetizar óxidos de ferro a partir do tratamento térmico de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Tristão *et al.*, 2011);

✓ Impregnar óxido de ferro no material previamente preparado por pirólise e ativação simultânea a 400 °C conforme método adaptado de Magalhães e colaboradores (2009);

✓ Caracterizar os materiais utilizando as seguintes técnicas analíticas: (i) Termogravimetria; (ii) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier; (iii) Difração de Raios X, método do pó; (iv) Microscopia Eletrônica de Varredura, (v) Análise Elementar CNH, (vi) Ponto de Carga Zero e (vii) Área Superficial Específica (método do azul de metileno, Hang e Brindley, 1970);

✓ Investigar a capacidade de adsorção dos materiais frente ao corante catiônico azul de metileno e herbicida ácido 2,4-D variando os parâmetros: pH, temperatura e concentração inicial da solução.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

- ✓ Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (TORDON)(24% *m/v*);
- ✓ Ácido Clorídrico P.A., HCl (Dinâmica);
- ✓ Cloreto de Sódio P.A., NaCl (Dinâmica);
- ✓ Cloreto de Ferro III, FeCl<sub>3</sub> (Sigma);
- ✓ Hidróxido de Sódio P.A., NaOH (Vetec);
- ✓ Nitrato de Ferro III Nonohidratado, Fe<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Synth).

### 4.2. Preparação da Matéria-Prima

A matéria-prima como fonte de carbono foram obtidos dos frutos de açaí oriundos do município de Anori (234 km de Manaus via fluvial), onde o resíduo do pós-beneficiamento desses frutos foi cedido pela empresa Casa do Açaí, localizada no bairro Ouro Verde, cidade de Manaus-AM.



Figura 12. Amostra de resíduo dos frutos do açaí pós-beneficiamento.

A amostra de resíduo foi lavada com água destilada e seca em estufa a 110 °C por 24 h para posterior estocagem sendo denominada de RANat.

### 4.3. Preparação dos Adsorventes

Os adsorventes foram preparados de duas maneiras conforme detalhamento a seguir.

#### 4.3.1. Pirólise e ativação simultânea

Para o procedimento foi adotado o método de Pereira e colaboradores (2008). Uma fração da amostra RANat foi impregnada com  $\text{FeCl}_3$  em solução na proporção 1:1 ( $m/m$ ) sob agitação a temperatura ambiente por 2 h, seguida de secagem a  $110^\circ\text{C}$  por 24 h. Para efeito de ativação, o material impregnado foi colocado em um cadinho de porcelana com tampa visando minimizar o contato com o ar atmosférico e em seguida, foi transferido para um forno mufla EDG 3P-S com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$  por 2 h, em seguida aumentou-se a temperatura para  $300$  e  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente, com a mesma taxa de aquecimento. O material pós ativado foi lavado com uma solução de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para remoção de  $\text{FeCl}_3$  residual, em seguida lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada até pH neutro. Finalmente, esse material foi seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 24 h. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção dos materiais a  $500$  e  $600^\circ\text{C}$ . Os materiais foram denominados CD4 ( $400^\circ\text{C}$ ), CD5 ( $500^\circ\text{C}$ ) e CD6 ( $600^\circ\text{C}$ ), respectivamente.

O rendimento percentual dos carvões ativados ( $R_1$ ) foi calculado pela Equação 8:

$$R_1 = \frac{m_2}{m_0 + m_1} \times 100\% \quad (8)$$

onde  $m_0$  é a massa inicial de matéria-prima em grama (g),  $m_1$  é a massa de agente ativante em grama (g) e  $m_2$  é a massa de carvão ativado em grama (g).



### 4.3.2. Pirólise com posterior ativação química

Uma fração da amostra RANat foi primeiramente pirolisada em forno mufla nas temperaturas de 150, 200, 250, 300, 350 e 400 °C por 1 h em cada temperatura com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. O material pirolisado foi denominado de Cv.

O rendimento percentual do Cv ( $R_2$ ) foi calculado pela Equação 9:

$$R_2 = \frac{m_3}{m_0} \times 100\% \quad (9)$$

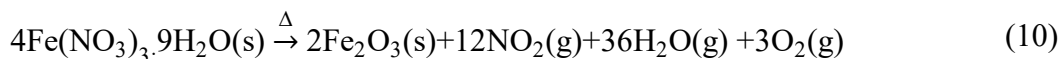
onde  $m_3$  indica a massa de Cv em grama (g).

A ativação do Cv seguiu conforme detalhamento do procedimento no item 4.3.1. Os materiais obtidos foram denominados CI4 (400 °C), CI5 (500 °C) e CI6 (600 °C).

O rendimento percentual desses carvões ativados foi analogamente calculado pela Equação 8, sendo  $m_0$  a massa de Cv em grama (g).

### 4.3.3. Síntese do óxido de ferro

A síntese do óxido de ferro (OxF) foi conduzida mediante a decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a 400 °C por 3 h (Equação 10 – reação química ideal), de acordo com o método de Tristão e colaboradores (2011).



### 4.3.4. Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados de acordo com a metodologia de impregnação aquosa adaptada de Magalhães e colaboradores (2009), a partir das amostras previamente preparada de adsorvente (CD4) e óxido de ferro sintético (OxF).

Amostra de OxF foi impregnada na amostra CD4, na proporção 1:1 (*m/m*), em meio aquoso sob agitação a temperatura ambiente por 2 h seguida de secagem em estufa a 110 °C por 24 h. O material foi aquecido em forno mufla a 200, 300 e 400 °C por 2 h em cada temperatura, em que foi utilizado taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Ao final, o material foi lavado com H<sub>2</sub>O e seco em estufa a 110 °C por 24 h. O mesmo procedimento foi realizado para o compósito preparado a 500 °C. Os compósitos foram denominados CP4 (400 °C) e CP5 (500 °C), respectivamente. O rendimento percentual dos compósitos foi estimado analogamente pela Equação 8, sendo que  $m_0$  refere-se a massa da amostra CD4,  $m_1$  refere-se a massa de OxF e  $m_2$  refere-se a massa do compósito, todas as massas foram expressas em grama (g).

#### **4.4. Caracterização dos Materiais**

Para efeito de comparação, amostra de carvão comercial (SIGMA) foi utilizada nas análises de caracterização dos materiais, nesse caso denominada de CA-C.

##### **4.4.1. Análise Elementar CNH**

Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nas amostras foram determinados por combustão em um analisador elementar Perkin Elmer (modelo 2400 Series II CHNS/O). Também foram estimadas as razões atômicas C/N e H/C, respectivamente.

##### **4.4.2. Área Superficial Específica, ASE (método do Azul de Metileno)**

A área superficial específica (ASE) dos materiais em estudo foi estimada pelo método do azul de metileno utilizando a Equação 3 do item 2.7.1.

#### 4.4.3. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de caracterizar o material quanto a sua estabilidade térmica. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um termoanalisador Shimadzu (modelo DTG-60H), em que aproximadamente 10 mg de amostras foram aquecidas sob fluxo de  $N_2$  a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  na faixa de temperatura de 25 a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Foram usados cadinhos de alumina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.4.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite identificar grupos funcionais constituintes nas amostras em estudo. Os espectros de vibração no IV-TF foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR (modelo Nicolet iS10), da Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas, com faixa espectral de  $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Cada amostra de material e KBr, previamente secos, foram misturados na proporção 1:100 (*m/m*) e prensados em disco.

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

A técnica de DRX, método do pó, pode fornecer informações sobre a estrutura cristalina do material e tamanho médio de partícula. Os dados de DRX das amostras foram coletados em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000), do laboratório de Mineralogia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Amazonas, equipado com um monocromador de grafite e tubo de raios X cerâmico de ânodo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154184\text{ nm}$ ), sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV, com varredura de  $10$  a  $60\text{ }^\circ/2\theta$  e velocidade de  $2\text{ }^\circ/2\theta\text{ min}^{-1}$ . O silício (Si) foi usado como padrão interno.

#### 4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura produz microimagens em tons cinza e pode fornecer detalhes da morfologia, bem como a composição da superfície do material analisado. As microimagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss (modelo LEO 435VP), do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE). As amostras foram metalizadas com fina camada de ouro utilizando um sublimador Baltec (modelo SCD050 SputterCoater).

#### 4.4.7. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o *pH* em que a superfície do material possui carga neutra. A metodologia empregada para a sua determinação é conhecida como experimento dos 11 pontos e foi descrita por Regalbuto e colaboradores (2004). Aproximadamente 50 mg de material foram adicionados em 50 mL de solução aquosa de NaCl em diferentes *pH*'s crescentes de 2 a 12 de exposição e após 24 h mediu-se o *pH*. Os valores de *pH* foram registrados com um pHmetro da Quimis (modelo Q400AS), de escala 0 a 14 a temperatura ambiente (~25 °C). O valor PCZ foi estimado quando a faixa em que o *pH* final se mantém constante independente do *pH* inicial.

### 4.5. Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção, foram utilizados como adsorvatos o corante catiônico azul de metileno (AM) e o herbicida aniônico ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) presente no produto comercial Tordon (herbicida). Os parâmetros analisados para os testes de adsorção foram o efeito do *pH*, temperatura e concentração inicial da solução.

O monitoramento das concentrações das soluções resultantes de AM e 2,4-D foi realizado com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis (modelo GENESYS 10S), do

Laboratório de Pesquisa/Pós-Graduação de Físico-Química da UFAM, em comprimento de onda em 665 nm para o AM (Apêndice A - dados de varredura e curva de calibração) e 283 nm para o 2,4-D (Apêndice B).

#### 4.5.1. Efeito do *pH*

Os experimentos foram realizados utilizando aproximadamente 20,0 mg do material adsorvente que foram colocados em contato com 20,0 mL de solução com concentração inicial de 10,0 mg L<sup>-1</sup> para o AM e 50,0 mg L<sup>-1</sup> para o 2,4-D, variando o *pH* da solução de 2 a 11. As amostras foram mantidas em contato com a solução em repouso a temperatura ambiente (~26 °C) por 24 h. A porcentagem de remoção do adsorvato pelos adsorventes (*%Remoção*) foi calculada através da Equação 11:

$$\%Remoção = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (11)$$

onde  $C_i$  é a concentração inicial do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_f$  é a concentração final do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

Para os ensaios com o CA-C, a concentração inicial foi de 250,0 mg L<sup>-1</sup> tanto para a adsorção do AM como para a adsorção do ácido 2,4-D.

#### 4.5.2. Efeito da Temperatura

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos, aproximadamente 20,0 mg dos materiais adsorventes foram colocados em contato com 20,0 mL de solução com concentração inicial de 20,0 mg L<sup>-1</sup> para o AM e 50,0 mg L<sup>-1</sup> para o ácido 2,4-D. As amostras foram mantidas em contato com a solução em repouso nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C por 24 h.

No caso dos testes com o CA-C foi utilizado aproximadamente 10,0 mg de adsorvente para 250,0 mg L<sup>-1</sup> de AM e 20,0 mg de adsorvente para 250,0 mg L<sup>-1</sup> do ácido 2,4-D.

#### 4.5.3. Efeito da Concentração Inicial

Para a obtenção das isotermas de adsorção, aproximadamente 20,0 mg dos materiais adsorventes foram adicionados a 20,0 mL da solução em diferentes concentrações de AM (20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 mg L<sup>-1</sup>), 2,4-D (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L<sup>-1</sup>) e CA-C (250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mg L<sup>-1</sup>), respectivamente. As amostras foram mantidas em contato com a solução em repouso a temperatura ambiente (~26 °C) por 24 h.

A quantidade adsorvida (mg) por unidade de massa (g) foi calculada através da Equação 12:

$$q_e = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \times V \quad (12)$$

onde  $q_e$  é a quantidade máxima adsorvida na fase sólida (mg<sub>adsorvato</sub>/g<sub>adsorvente</sub>),  $C_i$  é a concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração final (mg L<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

Para o estudo de isotermas de adsorção, os dados foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, descritos no item 2.7.1.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Aspectos das Amostras

As amostras dos materiais visualmente apresentaram partículas de aspectos granulados, tamanhos variados e formas irregulares. Na Figura 13 observa-se que as amostras CD4 e CD5 apresentam cor preta dominante com pontos avermelhados, a amostra CP4 apresentou cor vermelho escuro e as demais amostras cor preta. As amostras CI5, CI6, CP4 e CP5 apresentaram comportamento magnético quando aproximadas ao imã de mão.

A Tabela 4 mostra os valores de rendimentos percentuais ( $R_1$  e  $R_2$ ) das amostras dos materiais estimados pelas equações 8 e 9 (item 4.3.1 e 4.3.2), respectivamente.

Tabela 4. Rendimento percentual das amostras dos materiais.

Amostra	$R_1$ /%
C <sub>V</sub>	39,4*
CD4	28,5
CD5	24,5
CD6	21,4
CI4	53,9
CI5	46,0
CI6	46,2
CP4	82,5
CP5	76,5

Legenda: \*  $R_2$  - valor de rendimento estimado pela Equação 11.

Para as amostras preparadas por pirólise e ativação simultânea (CD4, CD5 e CD6), o rendimento diminuiu com o aumento da temperatura de 28,5 para 21,4 % com rendimento médio de ~24,8 %. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a volatilização e a desidratação ocorrida devido a presença do agente ativante.

Nas amostras preparadas por pirólise com posterior ativação houve uma diminuição do rendimento com o aumento da temperatura, que ocorreu da amostra CI4 (53,9 %) para as amostras CI5 e CI6 (46 %). Entretanto, o rendimento foi maior em comparação com o material preparado por pirólise e ativação simultânea. Tal comportamento pode ter relação com o material de partida, pois no segundo método, a matéria-prima foi primeiramente pirolisada liberando grande variedade de compostos ricos em carbono e hidrogênio ( $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $CO$ ) de forma que, possivelmente o produto final obtido foi uma estrutura típica de carbono não grafítizado (Hernández-Montoya *et al.*, 2012; Rios *et al.*, 2006).

Os maiores rendimentos ocorreram para as amostras de compósitos CP4 (82,5 %) e CP5 (76,5 %), pois o OxF sintético não degrada em compostos voláteis, ao contrário do carvão previamente preparado que foi homogeneizado com o OxF. Quando a mistura foi submetida a etapa de aquecimento, o material previamente carbonizado foi convertido em compostos voláteis e formando como produto final óxido de ferro impregnado em parte com o material carbonizado.

## **5.2. Caracterização dos Materiais**

### **5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier**

A Figura 13 mostra os espectros de absorção no infravermelho das amostras dos materiais em estudos e para efeito de comparação, também foi incluído o espectro da amostra CA-C. Os perfis gráficos dos espectros das amostras visualmente são muitos semelhantes, exceto para as amostras CA-C e  $C_V$ .



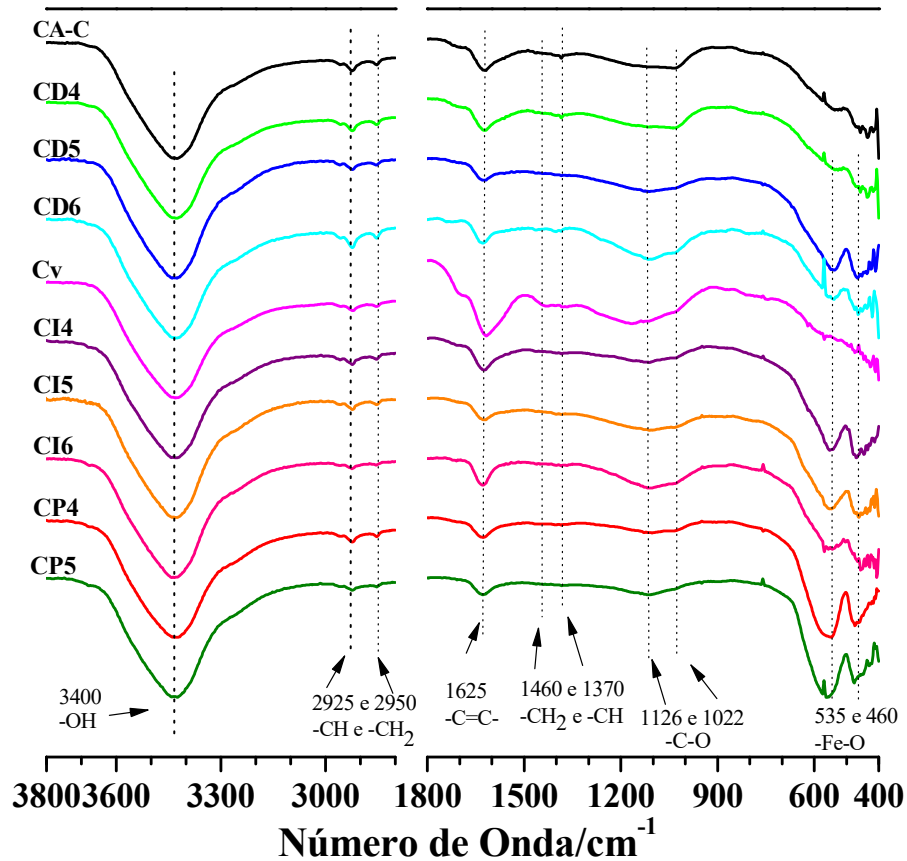


Figura 13. Espectros de absorção no IV-TF, nas regiões de 3800 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras CA-C, CD4, CD5, CD6, C<sub>v</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.

As bandas largas em aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$  são típicas de vibrações de hidrogênio fortemente ligado aos grupos O-H, sugerindo a presença de álcoois e fenóis (Liu *et al.*, 2013; Prahas *et al.*, 2008). As bandas em 2925 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos C-H dos grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ , respectivamente, típicas de materiais com altos teores de carbono (Coates, 2000; Kamaraj *et al.*, 2014).

As bandas em 1625  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de grupos C=C de anéis aromáticos e a banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação de grupos  $-\text{CH}_3$  típicas de materiais carbonosos (Fuente, *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2008).

Coates (2000) descreve que a banda de absorção em 1370  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento -C-H de metila. Segundo Rao (2009), às bandas presentes nas regiões de 1300-

---

1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de -C-O de álcoois e fenóis. Por fim, Mariano (2015) e Sharma (2013) indicaram que as bandas presentes nas regiões de 535 e 460  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de Fe-O, características de óxidos de ferro.

### 5.2.2. Difractometria de Raios X (DRX), método do pó

No intuito de elucidar as estruturas cristalinas dos materiais obtidos, utilizou-se da caracterização por DRX, mediante auxílio da base de dados cristalográficos da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), disponível no site <https://icsd-fiz-karlsruhe.de.proxy01.dotlib.com.br/search/basic.xhtml>, como também, do software ReX, versão 0.8.0 de domínio público.

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas de todas as amostras objeto desse estudo. Visualmente, observa-se que as amostras CA-C e C<sub>V</sub> apresentam um perfil gráfico típico de material amorfo com formação de reflexões alargadas próximas a 25,0 e 44,5 ° (2 $\theta$ ) correspondentes aos planos *hkl* (002) e (101), característicos de estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo C (grafite), típico de estrutura de materiais carbonosos (Bouchelta *et al.*, 2008; Ruz *et al.*, 2016; Hadoun *et al.*, 2013 e Schettino, Jr *et al.*, 2007).

Embora se observe o perfil característico de matérias amorfos de forma menos pronunciada, o DRX do CA-C mostrou a formação de fases cristalinas, que segundo Silva (2015) são originadas do processo de tratamento e ativação desse material, característica do seu material precursor (mineral ou vegetal) e bem com adição de aditivos que podem contribuirna sobreposição de fases cristalinas dispersas na superfície do CA.

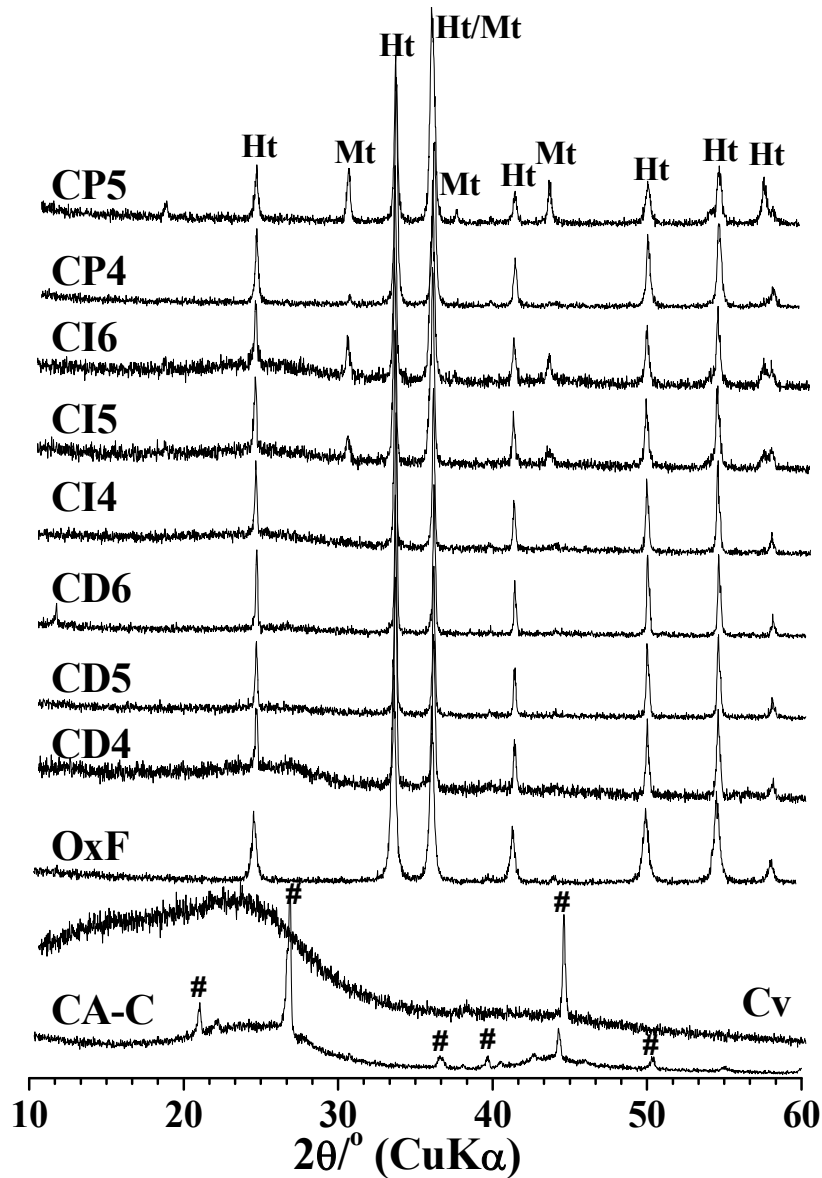


Figura 14. Difratoformas de raios X, método do pó, das amostras de CA-C, CD4, CD5, CD6, CV, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente. Hm – Hematita. Mt – Magnetita. # – Impurezas.

As reflexões  $2\theta$  em 24,10 (012); 33,12 ( $\bar{1}14$ ); 35,58 ( $\bar{1}20$ ); 40,82 ( $\bar{1}23$ ); 49,42 (024); 54,06 ( $\bar{1}26$ ) e 57,54° ( $\bar{1}32$ ), presentes nas amostras CD4, CD5, CD6, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5 são típicas da fase cristalina de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), quando comparadas com os dados da ficha ICSD N° 15840, com sistema cristalino hexagonal  $R\bar{3}c$ .

Nos difratogramas das amostras CI5, CI6, CP4 e CP5 foram identificadas outras reflexões  $2\theta$  em 18,24 (111), 30,01 (022), 36,97 (222) e 42,95 (004) típicas da fase cristalina

da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de acordo com a ficha ICSD N° 50273, de sistema cristalino cúbico  $Fd\bar{3}m$ . Essa observação está em consonância com o teste de imã de mão, uma vez que a Magnetita possui caráter fortemente magnético.

Moloto e colaboradores (2013) reporta em seu estudo que a matriz com alto teor de carbono aromático e grafítico contribui para a redução de parte da Hematita para Magnetita. Essa redução de compostos não magnéticos para compostos magnéticos é importante para melhorar a separação do adsorvente da solução após a sua aplicação no processo de adsorção (Oliveira *et al.*, 2002).

Os parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas nas amostras foram refinados com auxílio de programa Fullprof (versão june 2016; Windows; <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>) de domínio público, os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras OxF, CD4, CD5, CD6, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente.

Amostra	Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			Magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	
	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	%	$a/\text{Å}$	%
ICSD	5,038 <sup>†</sup>	13,772 <sup>†</sup>	-	8,391 <sup>‡</sup>	-
OxF	5,0343	13,7520	100	-	-
CD4	5,0376	13,7657	100	-	-
CD5	5,0341	13,7497	100	-	-
CD6	5,0349	13,7458	100	-	-
CI4	5,0358	13,7572	100	-	-
CI5	5,0372	13,7552	18,8	8,3837	81,2
CI6	5,0345	13,7525	11,8	8,3849	88,2
CP4	5,0344	13,7516	46,7	8,3858	53,3
CP5	5,0348	13,7455	7,4	8,3870	92,6

Legenda:† - Ficha ICSD N° 15840. ‡ - Ficha ICSD N° 50273.

### 5.2.3. Análise Elementar CHN

A Tabela 6 mostra os resultados da análise elementar CHN das amostras. Para as amostras CD4, CD5 e CD6, observa-se uma diminuição de 20 % no teor de carbono (C) e 75 % no teor de hidrogênio (H), enquanto o teor de nitrogênio (N) reduziu em 8 %, confirmando a liberação de compostos voláteis (Couto, 2009).

As amostras CI4, CI5 e CI6 não apresentaram tendências de diminuição nos teores de C, H e N. Esse comportamento pode estar relacionado com o material de partida ( $C_V$ ), pois nessas amostras a matéria-prima foi primeiramente aquecida liberando compostos ricos em C e H formando como produto final um material particulado rico em C aromático, que ao ser homogeneizado com OxF e submetido a altas temperaturas, parte dos átomos de C sofrem oxidação levando a formação de  $CO_2$  (volátil) diminuindo o teor de C na amostra (Costa *et al.*, 2015). E por consequência reduzindo o ferro iônico estrutural levando a formação de fase magnética tipicamente presente em óxidos de ferro tais como maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e/ou wustita (FeO) (Schwertmann, 1986).

Tabela 6. Resultados da análise elementar CHN expressos em teores de C, H e N, RD (resíduos calculados) e as razões C/H e C/N.

Amostra	C	H	N	RD	C/H	C/N
	----- %m m <sup>-1</sup> -----					
$C_V^*$	70,6	2,60	0,88	25,9	27	80
CD4	49,4	0,90	0,78	48,9	55	63
CD5	41,5	0,42	0,77	57,3	99	54
CD6	39,7	0,22	0,72	59,4	180	55
CI4	49,7	0,93	0,77	48,6	53	65
CI5	40,5	0,61	0,72	58,2	66	56
CI6	53,7	0,55	0,80	45,0	98	67
CP4	18,5	0,13	0,46	80,9	142	40
CP5	13,7	0,06	0,32	86,0	228	43

Legenda: RD – resíduos provavelmente constituídos de oxigênio, cinzas (inorgânicos),  $FeCl_3$  e/ou OxF.\* isento de resíduos contendo ferro ( $FeCl_3$  e/ou OxF).

Em comparação com as demais amostras, os teores de C e H nos compósitos (CP4 e CP5) apresentaram valores inferiores, confirmando a predominância de OxF tipicamente magnéticos conforme observado no teste de atração magnética com imã de mão e na análise de DRX.

Normalmente, a razão C/H é utilizada como estimativa do grau de aromaticidade e de pirólise do material (Chattopadhyaya *et al.*, 2006). Os valores da razão C/H foram maiores nos materiais CD4, CD5 e CD6 possivelmente devido a desidratação causada pelo agente ativante durante o aquecimento e ativação do material.

Nas amostras preparadas por pirólise com posterior ativação, a razão C/H para o material de partida (C<sub>v</sub>) foi de 27 e para as mostras CI4, CI5 e CI6 foram de 53, 66 e 98, respectivamente, indicando um aumento do grau de aromaticidade das amostras devido ao reaquecimento do material durante a etapa de ativação.

Para os compósitos (CP4 e CP5), os valores de C/H foram 142 e 228, respectivamente. Nessas amostras, os compósitos tiveram grau de aromaticidade elevado devido provavelmente a etapa de reativação do material homogeneizado (CA previamente preparado e OxF sintético), pois possivelmente o material carbonáceo liberou um maior número de compostos voláteis durante o reaquecimento do material.

#### **5.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera inerte para avaliar a estabilidade térmica dos materiais bem como determinar as variações de perda de massa de voláteis e inorgânicos. As curvas de TGA apresentaram perfis gráficos semelhantes, conforme mostrado na Figura 15.

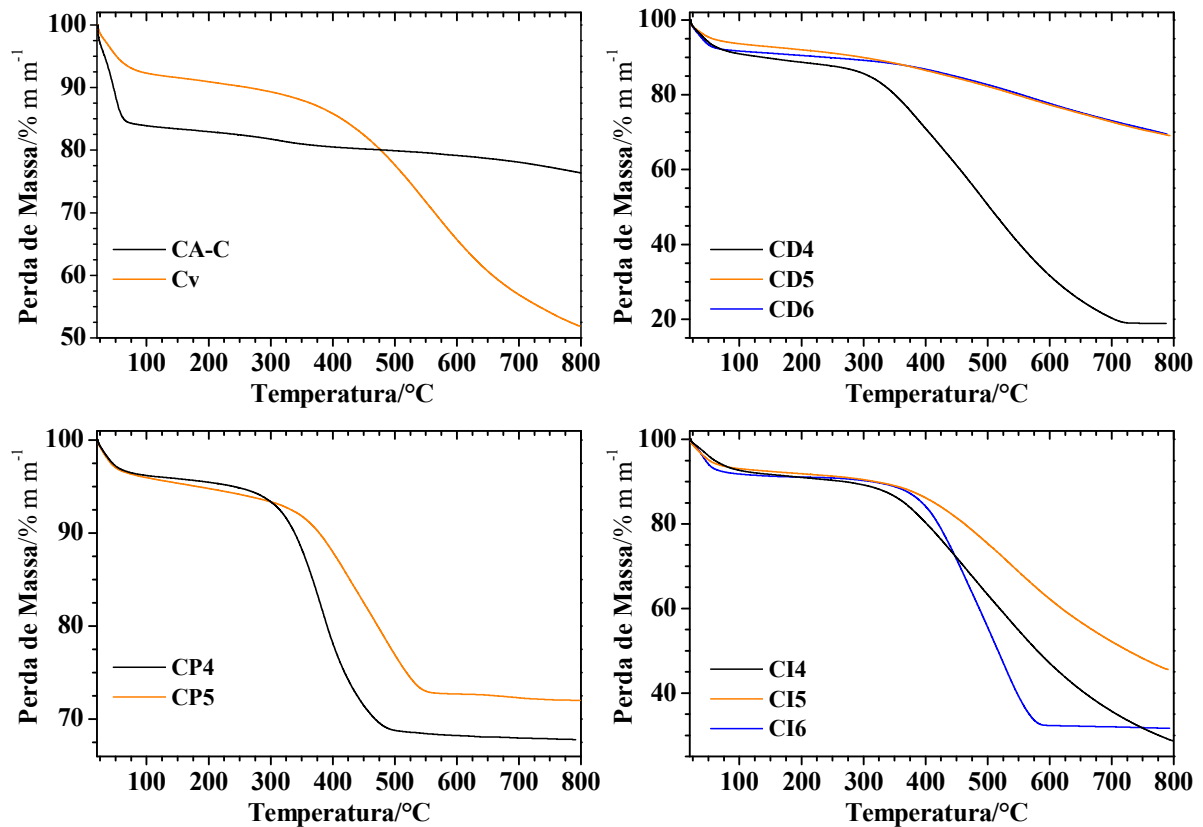


Figura 15. Curvas TGA das amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C<sub>v</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5 obtidas em atmosfera de N<sub>2</sub> no intervalo de 20 a 800 °C.

Os materiais apresentaram comportamento de estabilidade térmica variando na seguinte ordem crescente de temperatura: CP4 (~200°C) < CI6 (~230°C) < CD5 (~240°C) < CD4, CI4 e CI5 (~250°C) < C<sub>v</sub> (~260°C) < CP5 (270°C) < CD6 (~280°C). A partir das curvas de TGA foram estimadas as perdas de massas em porcentagem (%) referentes à umidade, compostos voláteis, compostos fixos (carbono, cinzas, resíduos de FeCl<sub>3</sub> e OxF), os quais são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Perdas de massas (%) referentes à umidade, voláteis, fixos e inorgânicos observadas nas amostras.

Amostra	Umidade (H <sub>2</sub> O)		Voláteis (H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO e CO <sub>2</sub> )		Compostos Fixos (C, cinzas, FeCl <sub>3</sub> , Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )	
	< θ/°C	Δm/%	θ <sub>0</sub> – θ <sub>f</sub> /°C	Δm/%	> θ/°C	Δm/%
C <sub>v</sub>	123	8,0	259 – 801	38,2	801	51,8
CD4	118	9,2	255 – 740	68,8	740	18,8
CD5	119	6,5	245 – 801	22,3	801	69,1
CD6	116	9,3	289 – 741	17,6	741	69,4
CI4	141	8,3	254 – 801	28,7	801	28,7
CI5	126	7,1	253 – 793	45,3	793	45,5
CI6	105	8,1	248 – 526	39,3	611	31,6
CP4	118	3,8	200 – 521	26,8	530	67,8
CP5	102	4,0	271 – 574	21,1	580	72,7

A primeira reação ocorre próximo de 50 °C, o qual é atribuído a evaporação de água de hidratação, como pode ser descrito pela Equação 21.



O segundo evento ocorre em temperaturas acima de 230 °C, com perda de massa variando entre 17,6 a 68,8 %. Os perfis de degradação térmica apresentaram semelhanças, ocorrendo pequenas variações nas temperaturas correspondentes ao pico máximo, o qual está relacionado com a decomposição de compostos orgânicos os quais são convertidos em CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Yang *et al.*, 2007).

Por fim, as amostras permaneceram estáveis de 610 a 800 °C com a quantidade de inorgânicos variando de 18,8 (CD4) a 72,7 % (CP5). Essa discrepância nos valores de quantidades de resíduos finais pode estar relacionada com o método de preparação das amostras, pois o CP5 foi reaquecido novamente e possivelmente diminuindo a porcentagem de carbono e aumentando a quantidade de inorgânicos, os quais podem estar relacionados



com a presença de resíduos do agente ativante, de óxidos de ferro e de carbono fixo presente no material.

Por fim, o percentual de resíduos observados para o açaí pirolisado (51,8 %) pode ser explicado pela presença de traços da matéria inorgânica que ficou retida durante o despulpamento do fruto (Gehlen, 2014).

### 5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As microimagens das amostras do carvão comercial (CA-C) e dos carvões preparados por pirólise e ativação simultânea a 400 (CD4), 500 (CD5) e 600°C (CD6) são mostrados na Figura 16 e as microimagens referentes ao açaí pirolisado (C<sub>V</sub>) aos materiais preparados por pirólise com posterior ativação a 400 (CI4), 500 (CI5) e 600°C (CI6) são mostradas na Figura 17.

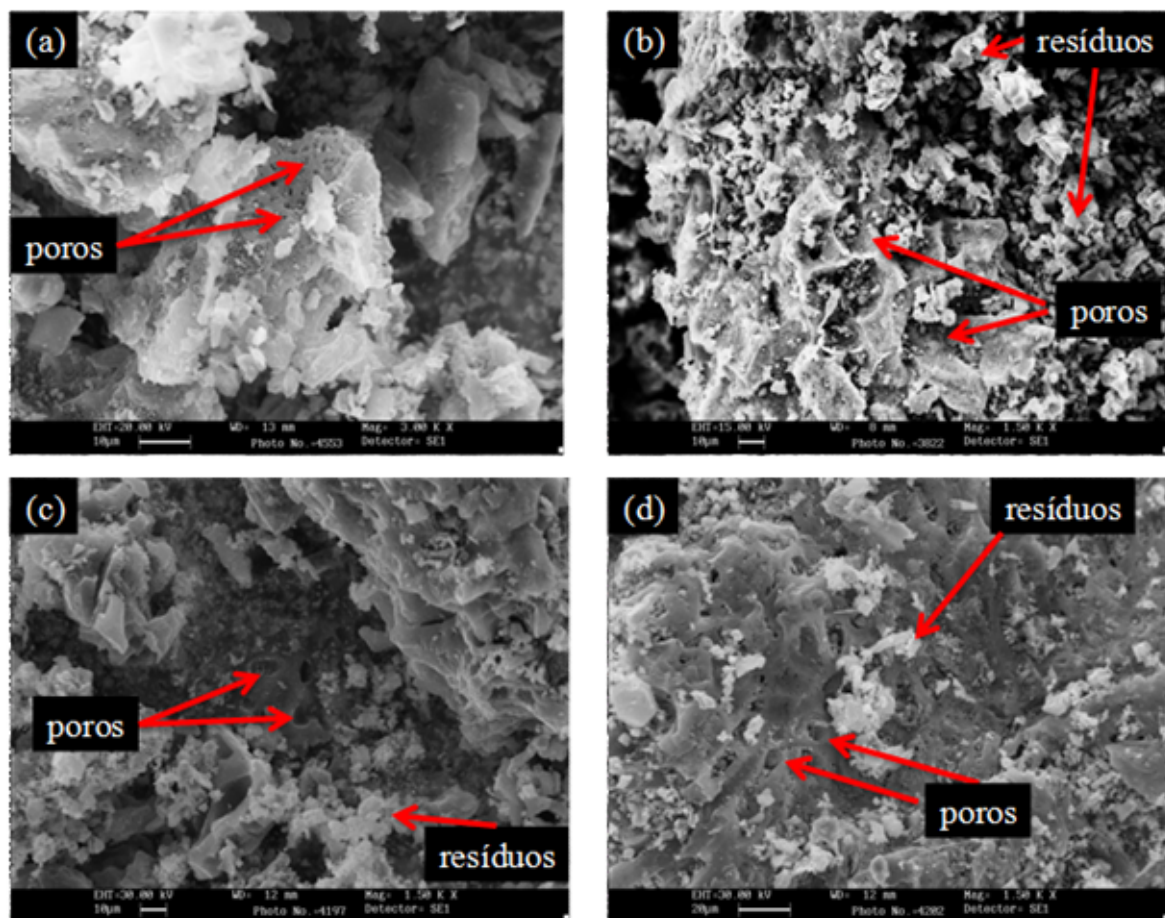


Figura 16. Microimagens de MEV das amostras: (a) CA-C; (b) CD4; (c) CD5 e (d) CD6.

As amostras preparadas por pirólise e ativação simultânea mostraram a presença de poros, no entanto visualmente o material preparado a 400 °C, Figura 16.(b), possui poros em formato de cratera, os quais não são observados nas amostras preparadas a 500, Figura 16.(c), e 600 °C, Figura 16.(d), respectivamente. As microimagens mostram que os materiais a 500 e 600 °C não possuem crateras e cavidades tão intensas, provavelmente devido a ineficiência do agente ativante causado pela evaporação de parte do  $\text{FeCl}_3$ .

Os pontos esbranquiçados são, possivelmente, resíduos da matéria-prima, dos sais de ferro ou de  $\text{OxFe}$ , os quais estão obstruindo os poros e como consequência diminuindo sua eficiência no processo de adsorção.

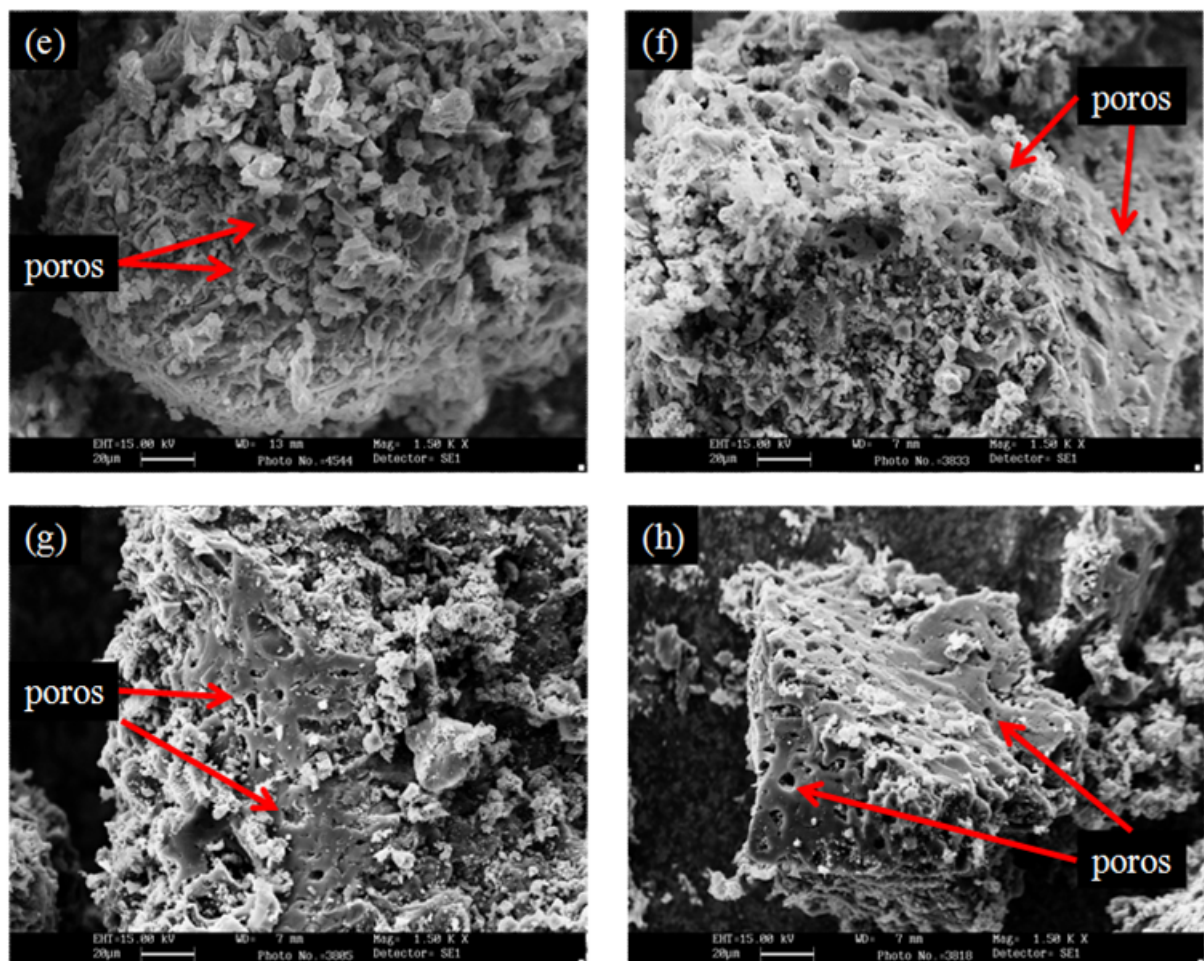


Figura 17. Microimagens de MEV das amostras: (e)  $C_V$ ; (f)  $CI_4$ ; (g)  $CI_5$  e (h)  $CI_6$ .

Nos materiais preparados por pirólise com posterior ativação, ao comparar a amostra Cv, Figura 17.(e), com os materiais produzidos a CI4 - Figura 17.(f), CI5 – Figura 17.(g) e CI6 – Figura 17.(h), visualmente observa-se mudança na estrutura do material com a criação de crateras e o aumento da porosidade principalmente no material produzido a 400 °C, CI4 - Figura 17.(f) (Mahamad *et al.*, 2015).

Tanto nos materiais preparados por pirólise e ativação simultânea, como nos carvões preparados por pirólise com posterior de ativação, pode-se observar que a porosidade diminuiu com o aumento da temperatura, expondo a superfície rugosa proveniente da matéria-prima.

Por fim, nas microimagens observa-se que os materiais não possuem superfície homogênea, porém como o processo de ativação, houve um aumento da superfície irregular, não podendo ser classificadas como esféricas ou elípticas. Resultados similares foram encontrados no trabalho de Martins e colaboradores (2009).

#### **5.2.6. Ponto de Carga Zero (PCZ)**

O PCZ foi estimado a partir do gráfico  $pH_{final}$  versus  $pH_{inicial}$ , como descrito por Regalbuto e colaboradores (2004), com a finalidade de conhecer a superfície do material e prever seu comportamento no processo de adsorção. Os valores de PCZ e os gráficos são mostrados na Figura 18 e os dados são mostrados no Apêndice C.

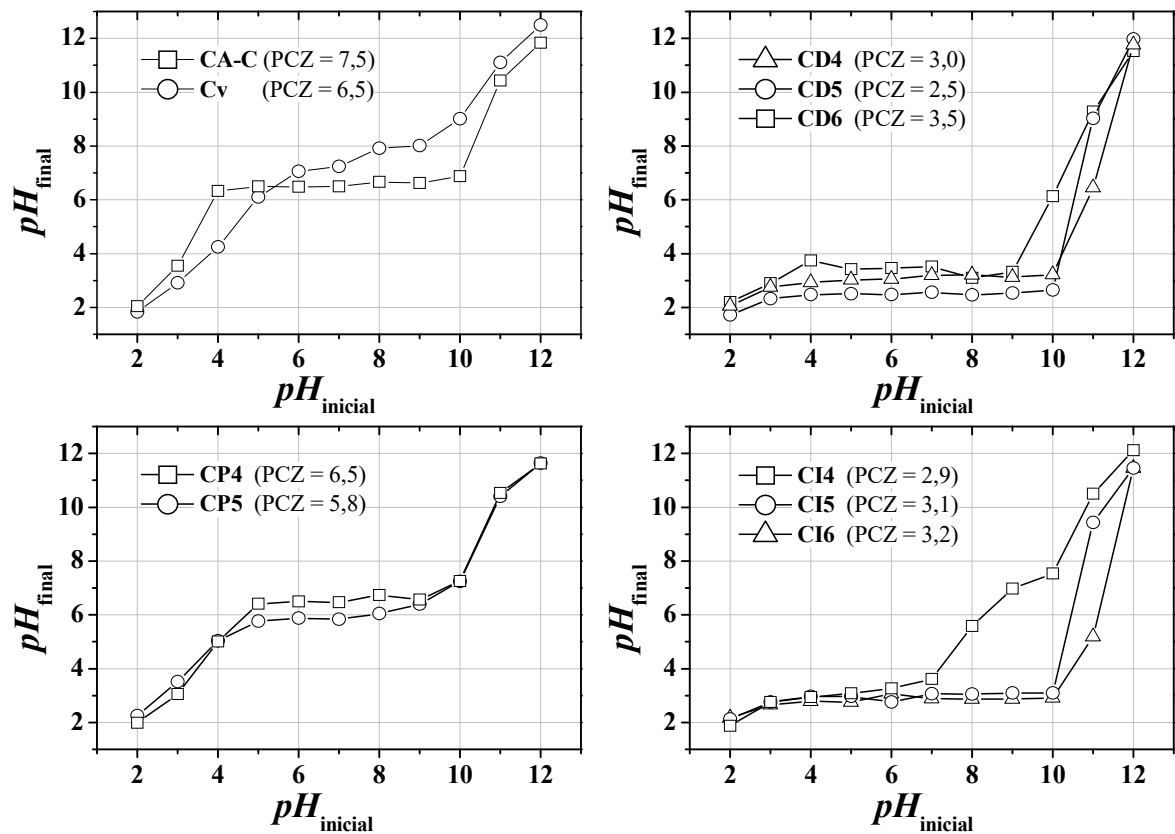


Figura 18. Ponto de Carga Zero ( $PCZ$ ) das amostras CA-C, CD4, CD5 e CD6,  $C_v$ , CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.

Os materiais preparados por pirólise e ativação simultânea a 400 (CD4), 500 (CD5) e 600 °C (CD6) e os materiais preparados por pirólise com posterior ativação química a 400 (CI4), 500 (CI5) e 600 °C (CI6) apresentaram  $PCZ \sim 3$  indicando a predominância de sítios ácidos na superfície dos materiais. Para os materiais CA-C,  $C_v$  (resíduos de frutos de açaí pirolisado) e compósitos (CP4 e CP5), o  $PCZ \sim 7$ . A predominância de sítios ácidos na superfície de alguns materiais ocorreu provavelmente na etapa de lavagem com  $HCl$ , modificando a carga superficial dos materiais.

Como o processo de adsorção é dependente do  $PCZ$ , o  $pH$  da solução influencia diretamente na quantidade de adsorvato que é adsorvido nos materiais, pois quando o  $pH$  da solução é  $> PCZ$  predomina a adsorção de cátions e quando o  $pH$  da solução é  $< PCZ$ , predomina a adsorção de ânions (Tagliaferro *et al.*, 2011).

### 5.3. Estudos de Adsorção

#### 5.3.1. Azul de Metileno

##### 5.3.1.1. Efeito do **pH**

O *pH* da solução mostrou ser um fator importante para a adsorção do AM por todos os materiais adsorventes. As porcentagens de remoção do AM com concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> pode ser verificado na Figura 19. Observa-se que a remoção mínima ocorreu em *pH* ~ 2 e a remoção máxima do AM ocorreu em *pH* ≈ 11.

De acordo com Pirbazari (2014) e Pathania (2013), a baixa remoção do AM em solução com *pH* < *PCZ* ocorre pela presença de excesso de íons H<sup>+</sup> que irá competir com os grupos catiônicos presentes no corante AM. Quando o *pH* da solução é elevado, a superfície do material adquire cargas negativas aumentando a atração eletrostática e resultando no aumento da remoção do AM.

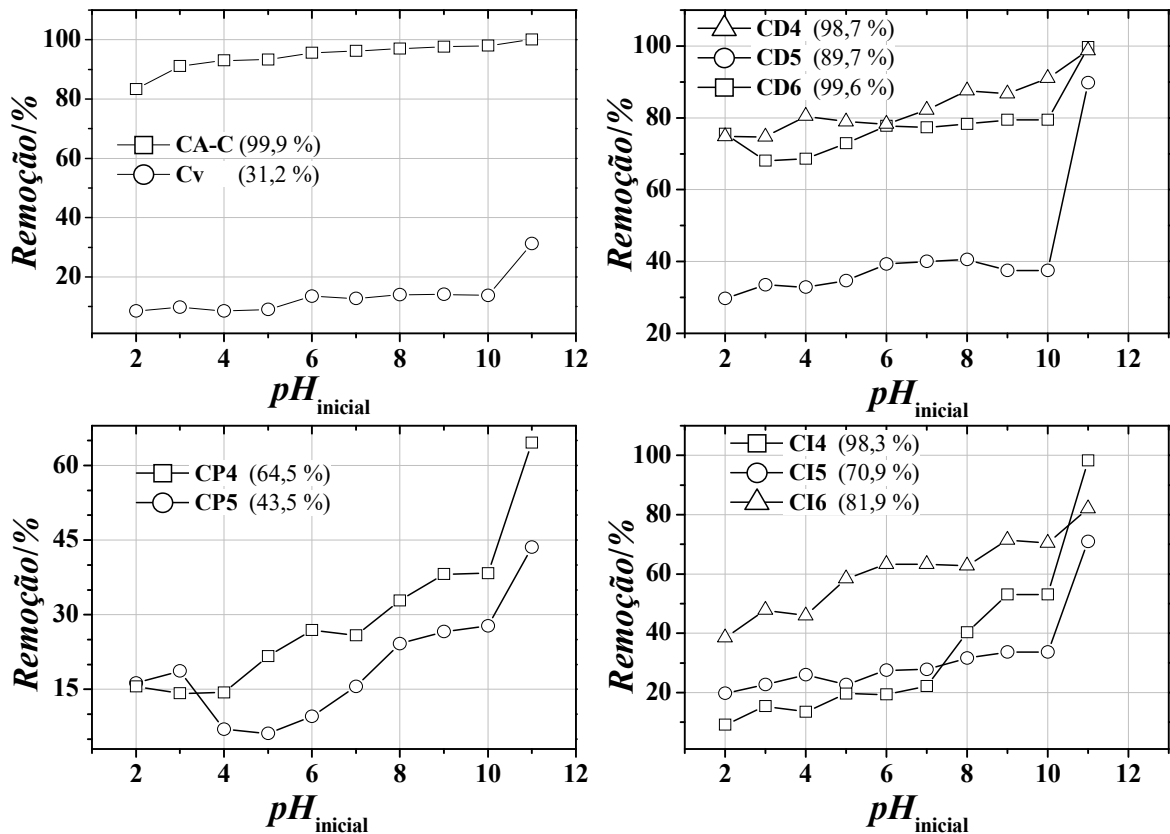


Figura 19. Efeito do  $pH$  da solução na remoção do corante AM pelos adsorvatos CA-C, CD4, CD5 e CD6, Cv, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente.

### 5.3.1.2. Efeito da Temperatura

A influência da temperatura da solução também mostrou ser um fator importante no processo de adsorção do AM. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta S$  e  $\Delta H$  foram obtidos a partir da inclinação e interceptação do gráfico  $\ln K_D$  versus  $1/T$  (Figura 20). Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 8. De acordo com os dados, a Energia de Gibbs diminui com o aumento da temperatura indicando que o processo de adsorção é espontâneo e favorável (Banerjee *et al.*, 2013).

O valor positivo de  $\Delta H$  indica a natureza endotérmica do processo de adsorção (Acharya *et al.*, 2009). Segundo Balarak (2015), a adsorção pode ser classificada como física ou química, dependendo do valor de Entalpia. Valores de  $\Delta H$  menores do que  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>1</sup>indica a ocorrência de adsorção física. Para a adsorção química, os valores de  $\Delta H$  são maiores do que  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ao observar os valores de  $\Delta H$  na Tabela 9, o tipo de adsorção para todos os materiais é física, exceto para a amostra CD4. Segundo Al-Degs (2008), a adsorção ocorre em maiores temperaturas possivelmente devido ao aumento da penetração da molécula dentro dos microporos ou a criação de novos sítios ativos.

Além disso, os valores positivos de  $\Delta S$  indicam a afinidade entre os materiais adsorventes em relação ao corante AM, aumentando o grau de liberdade na interface sólido-líquido com a possibilidade de algumas mudanças estruturais no adsorvente durante o processo de adsorção (Shahryari *et al.*, 2010; Ahmad *et al.*, 2011; Borah *et al.*, 2015).

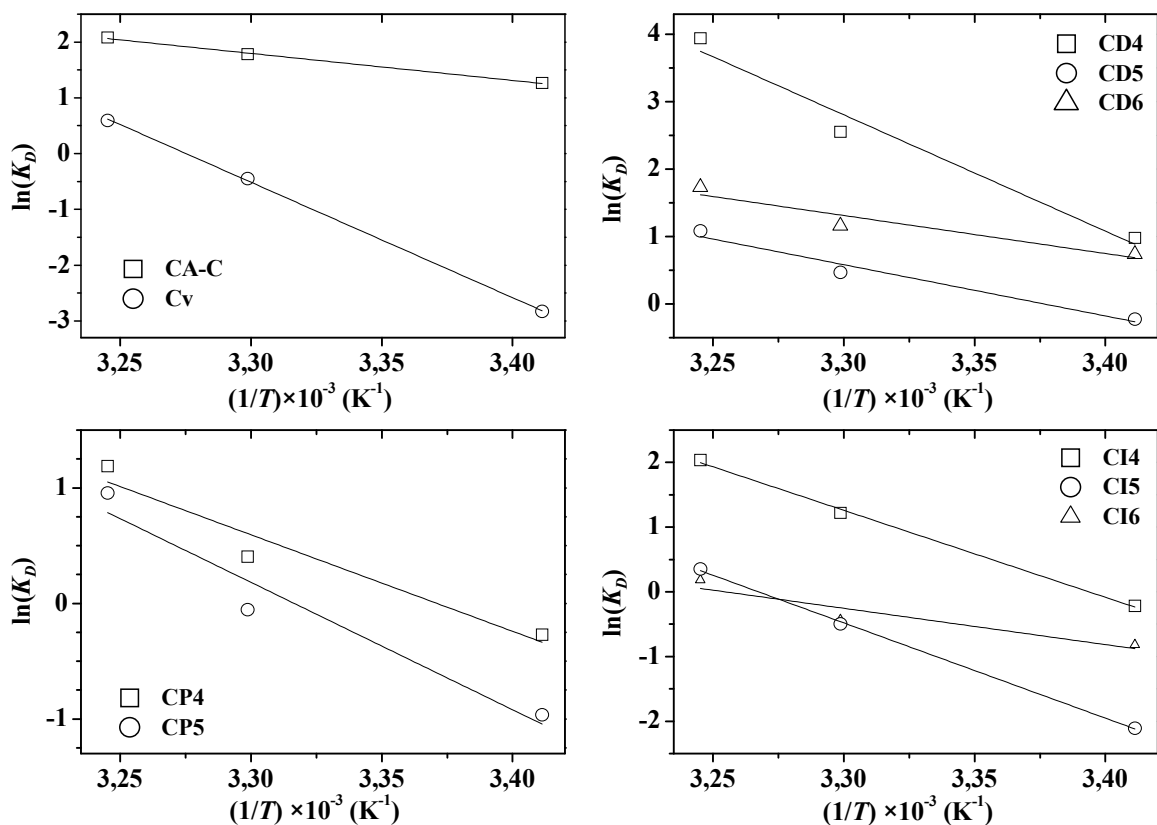


Figura 20. Gráfico  $\ln K_D$  versus  $1/T$  para a predição dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante AM pelas amostras de CA-C, Cv, CD4, CD5, CD6, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante AM pelas amostras de CA-C, C<sub>v</sub>, CD4, CD, CD6, C<sub>v</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, respectivamente.

Amostra	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$			$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
	20 °C	30 °C	40 °C			
CA-C	-3,08	-4,48	-5,32	40,3	0,14	0,9952
C <sub>v</sub>	6,89	1,12	-1,54	130,9	0,42	0,9175
CD4	-2,37	-6,42	-10,2	113,0	0,39	0,9994
CD5	0,54	-1,17	-2,82	49,8	0,16	0,9997
CD6	-1,79	-2,92	-4,50	37,7	0,13	0,9785
CI4	0,52	-3,06	-5,30	86,1	0,29	0,9626
CI5	5,12	1,25	-0,91	94,0	0,30	0,9518
CI6	1,99	1,09	-0,46	37,9	0,12	0,9534
CP4	0,65	-1,01	-3,09	55,5	0,18	0,9922
CP5	2,34	0,13	-2,48	73,1	0,24	0,9953

### 5.3.1.3. Efeito da Concentração Inicial

As isotermas de adsorção obtidas a partir da adsorção do AM em função da concentração inicial das soluções são mostradas nas Figuras 21 e 22. Os ensaios foram realizados em  $pH \sim 11$  com temperatura  $\sim 26$  °C. Os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para os cálculos dos parâmetros de adsorção (Tabela 9).



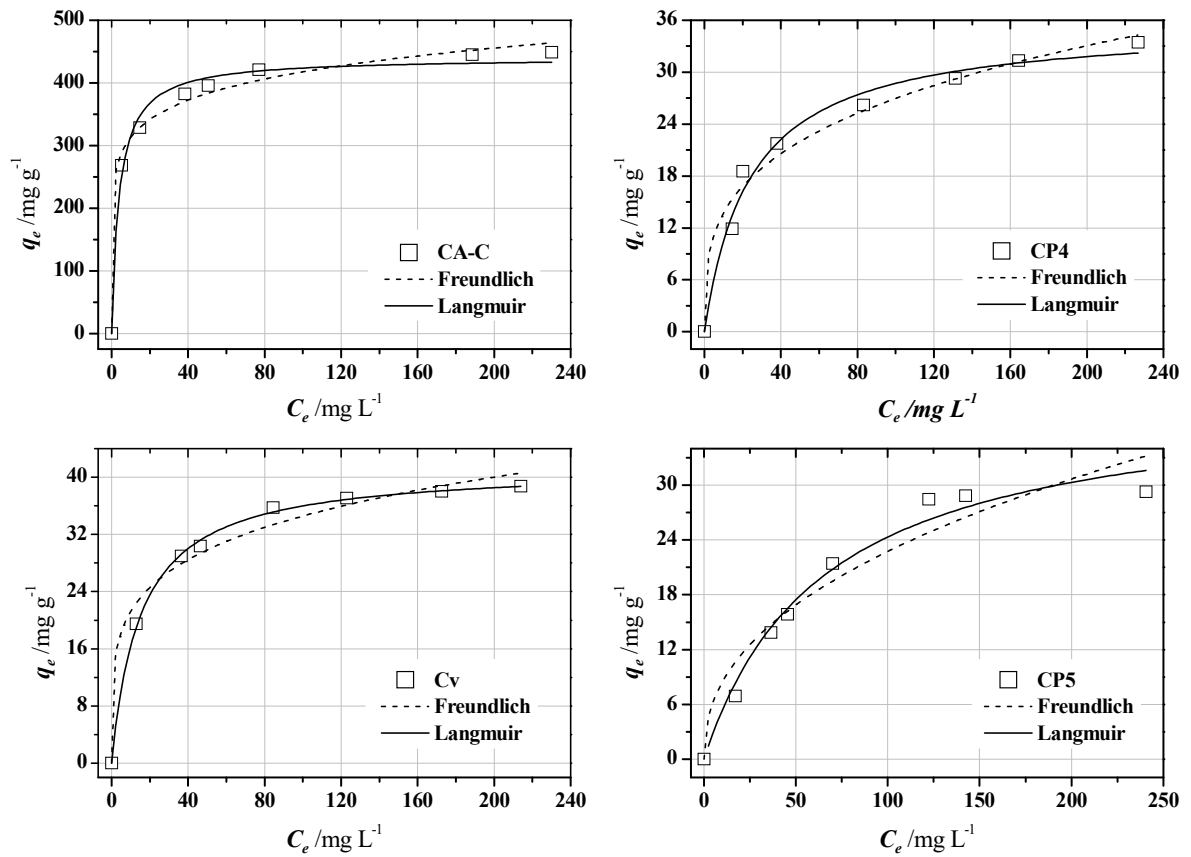


Figura 21. Isothermas de adsorção do AM pelos adsorventes CA-C, CP4, CP5 e  $C_v$  ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

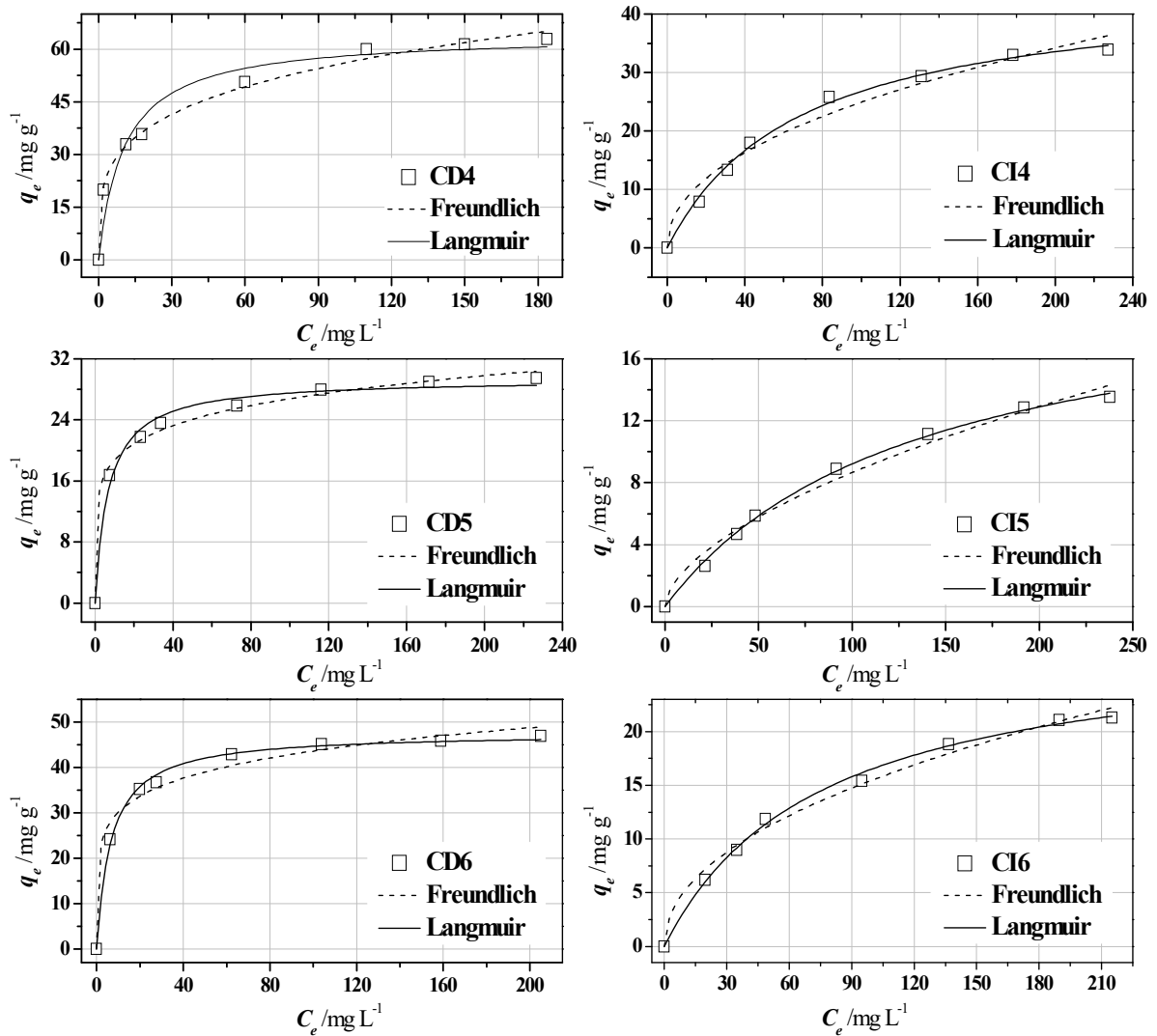


Figura 22. Isotermas de adsorção do AM pelas amostras de CD4, CD5, CD6, CI4, CI5 e CI6 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Segundo Pereira (2008), o poder de adsorção é fortemente influenciado pela área superficial do material. Ao analisar a Tabela 9, observa-se que a maior remoção do AM ocorreu para o material preparado por pirólise e ativação simultânea a 400 °C (CD4) ( $q_0 = 64,0 \text{ mg g}^{-1}$ ). No entanto, ao comparar os valores de  $R^2$ , observa-se que a adsorção do AM pelo CD4 se ajustou melhor ao modelo de Freundlich.

Tabela 9. Parâmetros de adsorção do AM pelos adsorventes CA-C, CD4, CD5, CD6, Cv, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5, ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Langmuir				Freundlich			SE/mg g <sup>-1</sup>
	q <sub>0</sub> /mg g <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> /L mg <sup>-1</sup>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> /unid	R <sup>2</sup>	
CA-C	440,4	0,252	0,00891	0,9267	7,98	234,5	0,9428	1109
Cv	41,47	0,0655	0,26919	0,9944	4,72	13,04	0,9103	93
CD4	64,01	0,09498	0,1410	0,9074	4,00	17,74	0,9880	155
CD5	29,38	0,1476	0,1874	0,9424	6,48	13,16	0,9649	74
CD6	47,61	0,1507	0,1223	0,9842	6,21	20,77	0,9067	118
CI4	44,92	0,0148	0,6012	0,9930	2,18	3,02	0,9465	111
CI5	21,54	0,0075	0,8614	0,9967	1,73	0,60	0,9728	47
CI6	28,87	0,0134	0,7210	0,9942	2,12	1,77	0,9799	72
CP4	35,63	0,041	0,4040	0,9593	3,39	6,95	0,9403	87
CP5	40,20	0,015	0,6190	0,9599	2,32	3,12	0,8630	99

Legenda: unid- mg g<sup>-1</sup>(mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>.

Para os materiais preparados por pirólise com posterior ativação, os valores de R<sup>2</sup> mostraram um ajuste melhor para o modelo de Langmuir, o qual descreve a formação de uma monocamada na superfície dos materiais. A remoção máxima do corante AM foi obtida para o material preparado por pirólise com posterior ativação a 400 °C (CI4) (q<sub>0</sub> = 44,9 mg g<sup>-1</sup>).

Esses resultados são consistentes com a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (Item 5.2.5.) os quais mostraram maior disponibilidade de área superficial tanto para o material preparado por pirólise e ativação simultânea (CD4) como para o material preparado por pirólise com posterior ativação a 400 °C (CI4), respectivamente.

Em relação aos compósitos, as amostras CP4 e CP5 se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir com o valor de R<sup>2</sup> maior em comparação com o R<sup>2</sup> obtido a partir do modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir descreve a adsorção por monocamada e a homogeneidade da superfície.

Ao comparar com o carvão comercial, os materiais apresentaram eficiência reduzida, no entanto é importante destacar que os materiais foram obtidos a partir dos resíduos da agroindústria, o qual mostrou ser semelhante em comparação a outros materiais produzidos a partir dos rejeitos da agroindústria. El-Sayed e colaboradores (2014) encontrou adsorção máxima de  $28,65 \text{ mg g}^{-1}$  para o CA produzido a partir da espiga de milho. Pereira (2008) encontrou adsorção máxima de  $71 \text{ mg g}^{-1}$  para o carvão produzido a partir dos rejeitos do café, e Fu e colaboradores (2013), ao estudar a adsorção do AM pelo CA a partir dos rejeitos da indústria de celulose e papel encontrou adsorção máxima de  $92,51 \text{ mg g}^{-1}$ .

Por fim, a constante adimensional  $R_L$  apresentou valores entre  $0 < R_L < 1$  para todos os materiais, indicando que o processo de adsorção do AM é favorável.

No trabalho realizado por Oliveira e colaboradores (2009), em que foi estudada a produção de carvão ativado a partir dos resíduos do arroz, o melhor material foi obtido em baixas temperaturas de pirólise. Isso ocorreu por causa da etapa simultânea de aquecimento e desidratação causada pelo agente ativante aumentando a decomposição da matéria-prima. Em comparação aos dois métodos, os materiais que tiveram maior área superficial foram os preparados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , justamente por causa do agente ativante presente durante o processo de ativação. Mesmo com o aumento da aromaticidade causada pelo aquecimento do material a  $500$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , a área superficial não foi tão alta em relação aos materiais preparados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , o qual pode ter ocorrido devido a evaporação do agente ativante a elevadas temperaturas ou a conversão do agente ativante em óxidos de ferro, tornando incompleto o processo de ativação.

Em relação à ASE estimada pelo método do azul de metileno (Tabela 10), a amostra CD4 apresentou maior área superficial ( $154,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a amostra CI4 apresentou área superficial de aproximadamente  $111,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . E para os compósitos, a amostra CP5 apresentou maior área superficial, com valor de  $98,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

De acordo com os trabalhos realizados por Stavropoulos e colaboradores (2005) e Brum colaboradores (2008), o valor de área superficial obtida pelo método azul de metileno está relacionada com a porosidade do material. A relação encontrada entre a  $ASE_{BET}$  e  $ASE_{AM}(m_2 g^{-1})$  foi de 0,34 e 0,70 respectivamente. Esses valores indicam que o corante ocupa 34 e 70% da porosidade encontrada pela análise de adsorção/dessorção de  $N_2$  (método BET).

### **5.3.2. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético**

#### *5.3.2.1. Efeito do pH*

O efeito do pH da solução para a remoção do ácido 2,4-D pelos materiais e os valores de porcentagens de remoção do herbicida aniônico 2,4-D com concentração inicial de  $50 mg L^{-1}$  são mostrados na Figura 23. Segundo Castro (2009), o *pH* da solução também influencia processo de adsorção devido à mudança de cargas superficiais ocorrida na superfície em função do *pH* da solução. A maior porcentagem de remoção do ácido 2,4-D ocorreu em meio ácido (*pH*~2).

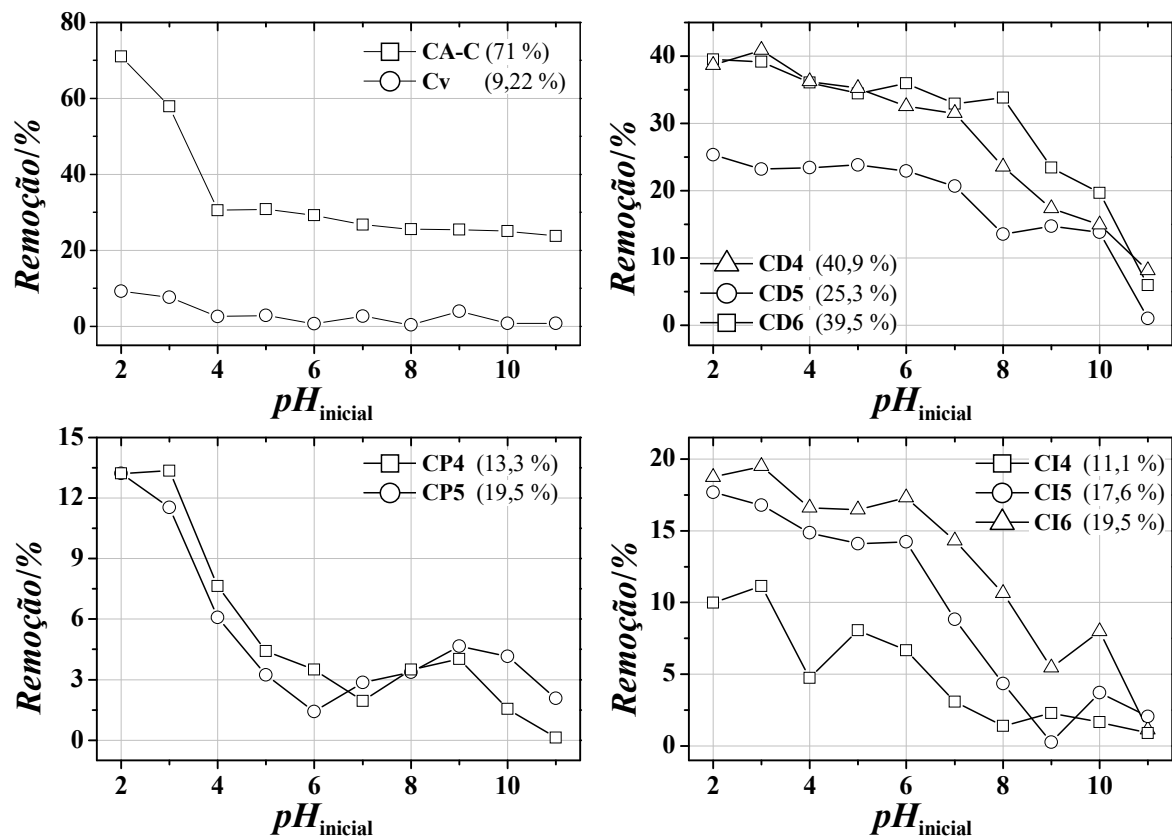


Figura 23. Efeito do pH da solução na remoção do ácido 2,4-D pelas amostras de CA-C, CD4, CD5, CD6, C<sub>v</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.

A eficiência da remoção de ácido 2,4-D decresce com o aumento do *pH*. De acordo com Diaz-Flores e colaboradores (2006), o ácido 2,4-D dissocia em meio ácido, pois o ácido 2,4-D pode existir como espécies protonadas ou desprotonadas dependendo do *pH* da solução (Figura 24). As espécies protonadas são predominantes quando o *pH* da solução é inferior a 2, enquanto que as espécies desprotonadas são predominadas em *pH* > 4,5.

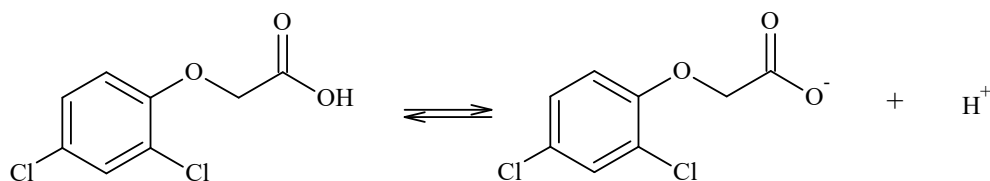


Figura 24. Ionização do ácido 2,4-D.

### 5.3.2.2. Efeito da Temperatura

A temperatura também mostrou ser um fator importante no processo de adsorção do ácido 2,4-D. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram obtidos a partir da inclinação e intercepção do gráfico  $\ln K_D$  versus  $1/T$ . Os gráficos obtidos e os valores dos parâmetros termodinâmicos, incluindo a variação da Energia de Gibbs em cada temperatura são mostradas na Figura 25 e na Tabela 10, respectivamente.

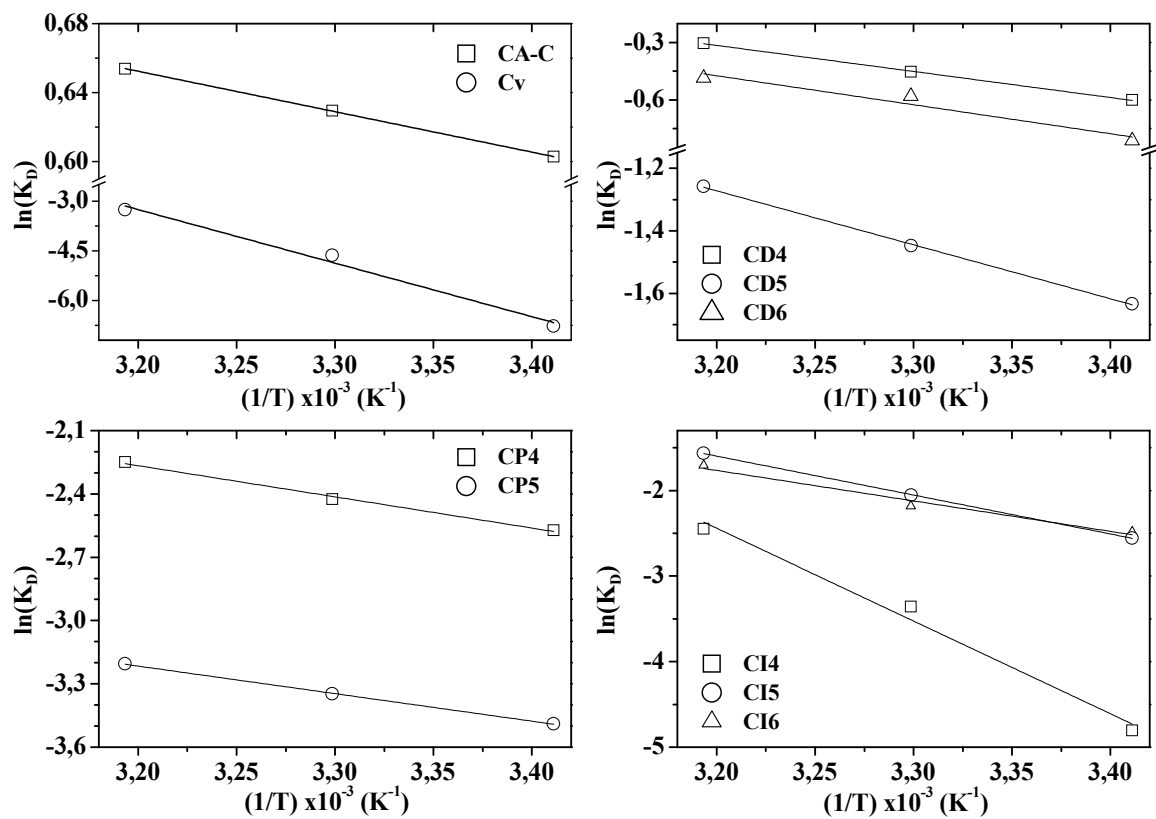


Figura 25. Gráfico  $\ln K_D$  versus  $1/T$  para a predição dos parâmetros termodinâmicos para adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras CA-C, CD4, CD5, CD6, Cv, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C<sub>v</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5.

Amostra	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$			$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
	20 °C	30 °C	40 °C			
CA-C	-1,46	-1,58	-1,70	2,4	0,0134	0,9377
CD4	1,46	1,14	0,79	11,3	0,033	0,9993
CD5	3,98	3,64	3,27	14,3	0,035	0,9987
CD6	1,98	1,46	1,26	12,6	0,036	0,9043
C <sub>v</sub>	16,5	11,6	8,49	134,3	0,402	0,9773
CI4	11,7	8,45	6,37	90,0	0,267	0,9745
CI5	6,22	5,17	4,07	37,8	0,107	0,9997
CI6	6,05	5,50	4,44	29,6	0,080	0,9554
CP4	6,26	6,11	5,85	12,2	0,020	0,9899
CP5	8,50	8,43	8,34	10,8	0,007	0,9992

A adsorção do ácido 2,4-D pelos materiais mostrou natureza endotérmica, com valores variando entre 134,3 kJ mol<sup>-1</sup> para o C<sub>v</sub> e 10,8 kJ mol<sup>-1</sup> para o CP5. Os valores de entalpia para a maioria das amostras apresentaram valores abaixo de 84 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando a ocorrência de adsorção física, exceto para o açaí pirolisado (C<sub>v</sub>), que indica a ocorrência de adsorção química.

Segundo Salman (2012), o processo endotérmico ocorre devido a dissociação de grupos funcionais presentes na superfície do material, tais como hidroxila e carbonila, o qual promove o aumento da atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e o herbicida.

Os valores negativos de  $\Delta G$  indicam que o processo de adsorção é favorável (Alzaydien *et al.*, 2009). A diminuição da Energia de Gibbs com o aumento da temperatura indica a espontaneidade do processo de adsorção do herbicida 2,4-D (Elhussien, 2015). O aumento na capacidade de adsorção do carvão ativado em temperaturas mais elevadas pode ser atribuído ao aumento do tamanho de poro, a ativação de novos sítios ativos na superfície



---

do adsorvente ou o aumento da mobilidade dos íons 2,4-D em solução para a superfície do material adsorvente (Ghatbandhe et al., 2013).

Os valores positivos de  $\Delta S$  indicam a afinidade entre o adsorvente e o ácido 2,4-D, aumentando a aleatoriedade na interface sólido-líquido com a possibilidade de algumas mudanças estruturais no adsorvente durante o processo de adsorção (Ahmad *et al.*, 2011; Borah *et al.*, 2015).

### 5.3.2.3. *Efeito da concentração inicial*

As isotermas de adsorção do ácido 2,4-D obtidas em função da concentração inicial da solução em **pH = 2** são mostradas nas Figuras 26 e 27. A partir das isotermas de adsorção, os dados foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich para os cálculos dos parâmetros de adsorção (Tabela 11).

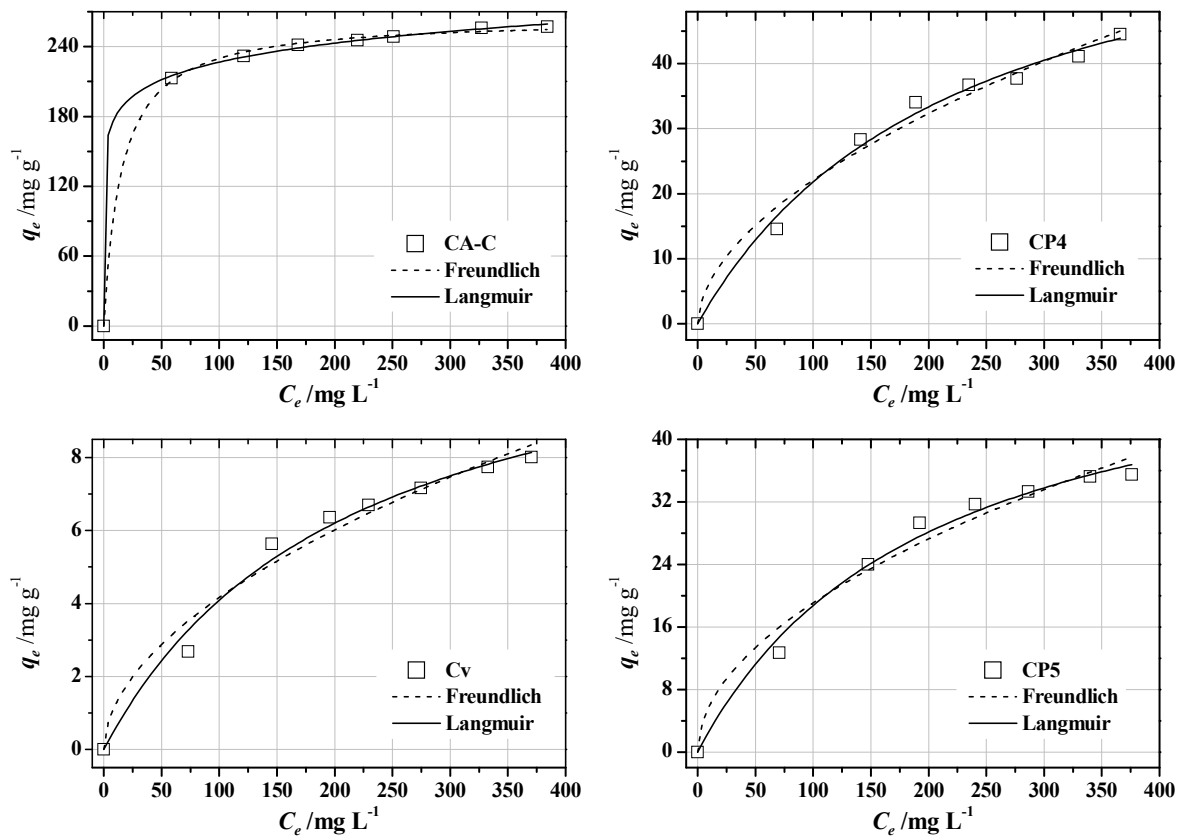


Figura 26. Isothermas de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), Cv, CP4 e CP5 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

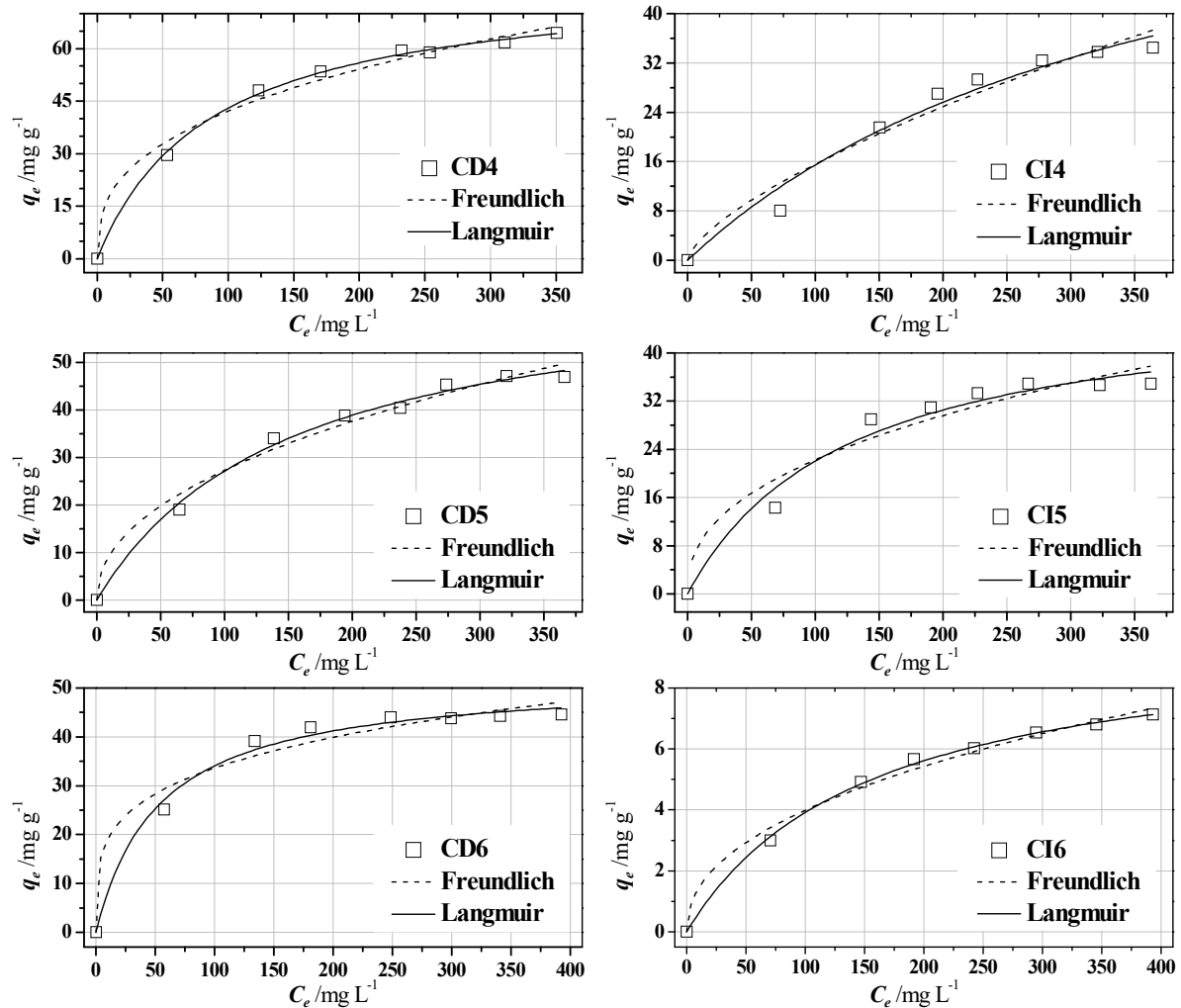


Figura 27. Isothermas de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras CD4, CD5, CD6, CI4, CI5 e CI6 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Na Tabela 11 observa-se que a maior remoção do ácido 2,4-D ocorreu para a amostra preparada por pirólise com ativação simultânea a 400 °C (CD4) ( $q_0 = 80,0 \text{ mg g}^{-1}$ ). Ao comparar com o carvão comercial, os materiais apresentaram eficiência reduzida devido à baixa ativação do material.

Em comparação com outros carvões citados na literatura, Bazrafshan e colaboradores (2013) encontrou adsorção máxima de  $192,3 \text{ mg g}^{-1}$  do ácido 2,4-D para os carvões obtidos a partir de nanotubos de carbono. Salman e colaboradores (2012) encontraram adsorção máxima de  $175 \text{ mg g}^{-1}$  para os carvões produzidos a partir de sementes de Tâmara e Dehghani e colaboradores (2014) encontrou o valor máximo de adsorção de  $0,688 \text{ mg g}^{-1}$  para o carvão granular modificado com HCl.

Tabela 11. Parâmetros de adsorção do ácido 2,4-D pelas amostras de carvão comercial (CA-C), CD4, CD5, CD6, C<sub>V</sub>, CI4, CI5, CI6, CP4 e CP5 ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	$q_0/\text{mg g}^{-1}$	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	$R_L$	$R^2$	$K_F/\text{unid}$	$n$	$R^2$
CA-C	264,7	0,0661	0,05406	0,9680	142,9	9,97	0,9840
CD4	80,0	0,0116	0,51839	0,9934	7,98	2,77	0,9432
CD5	68,3	0,0066	0,68897	0,9796	3,25	2,17	0,9382
CD6	52,1	0,0188	0,50410	0,9441	10,8	4,05	0,8056
C <sub>V</sub>	12,9	0,0046	0,94347	0,9642	0,36	1,88	0,9158
CI4	74,2	0,0026	0,83681	0,9425	0,69	1,48	0,9036
CI5	49,6	0,0080	0,71591	0,9212	3,34	2,43	0,8039
CI6	9,91	0,0065	0,93928	0,9952	0,51	2,25	0,9608
CP4	70,9	0,0044	0,7607	0,9766	1,77	1,82	0,9458
CP5	56,4	0,0049	0,7806	0,9715	1,79	1,95	0,9208

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

Usando como referência o valor de  $R^2$ , o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir. Os maiores valores de  $q_0$  para a adsorção do ácido 2,4-D foram obtidos pelas amostras ativadas a 400 °C (80,0 e 74,2  $\text{mg g}^{-1}$ ), tanto para o material pirolisado e ativado simultaneamente (CD4) como para o material pirolisado com posterior ativação química (CI4). Para os compósitos, os valores de  $q_0$  foi 70,9 e 56,4  $\text{mg g}^{-1}$  para o CP4 e CP5, respectivamente.

Por fim, a constante adimensional  $R_L$  (Tabela 11) apresentou valores  $0 < R_L < 1$ , indicando que o processo de adsorção do ácido 2,4-D pelos adsorventes é favorável.

## 6. CONCLUSÃO

O rendimento obtido para os materiais preparados por pirólise e ativação simultânea foi de 28,5 para 21,4 %, para os materiais preparados por carbonização seguida de ativação, o rendimento foi de 53,9 a 46,0 % e para os compósitos foi de 82,5 a 76,5 %. A diminuição nos valores do rendimento na preparação dos carvões ocorreu por causa do aquecimento do material a elevadas temperaturas, liberando compostos voláteis. O alto rendimento dos compósitos é devido a presença do óxido de ferro sintético durante a preparação do material.

O maior valor de área superficial estimada pelo método azul de metileno foi a 400 °C, para o carvão preparado por carbonização e ativação simultânea (CD4) ( $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e  $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o carvão preparado por carbonização seguida de ativação a 400 °C (CI4). Mesmo com a queda no valor de área superficial, a análise elementar mostrou redução na quantidade de carbono e hidrogênio, confirmando a liberação de compostos voláteis e o aumento da aromaticidade através da razão C/H.

A análise termogravimétrica mostra a estabilidade térmica do material, que foi em aproximadamente 230 °C seguida de decomposição do material. A análise de IV-TF mostrou a presença de grupos funcionais característicos de materiais carbonosos C=C de grupos aromáticos e C-H proveniente dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , típico de materiais carbonosos. Por outro lado, a análise de DRX revelou fases cristalinas de hematita em todos os materiais (exceto o Cv e CA-C) e hematita e magnetita nos materiais preparados a 500°C (CI5) e 600°C (CI6) em que foram preparados utilizando a matéria-prima previamente pirolisada, devido à redução de hematita em magnética causada pelo material previamente pirolisado. Asmicroimagens de MEV mostraram possíveis resíduos da matéria-prima bagaço de açaí, óxidos de ferro certo desordenamento do material.

---

Em relação aos testes de adsorção, a eficiência da adsorção do corante AM ocorreu em  $pH \approx 11$  e o herbicida ácido 2,4-D ocorreu em  $pH \approx 2$ , devido a mudança na carga superficial ocorrida em função do  $pH$  da solução.

Tanto para a adsorção do corante AM, como para a adsorção do ácido 2,4-D, os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  apresentaram valores positivos, indicando a natureza endotérmica e o aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido no processo de adsorção, respectivamente. Os valores de  $\Delta G$  diminuem, indicando o aumento da espontaneidade com o aumento da temperatura.

Os testes de adsorção mostraram que as amostras se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, com adsorção máxima de  $64,0 \text{ mg g}^{-1}$  (CD4) para o corante AM e  $80,0 \text{ mg g}^{-1}$  (CD4) para o ácido 2,4-D.

De acordo com os dados de adsorção obtidos e comparando com outros materiais carbonáceos obtidos a partir de rejeitos da agroindústria, os materiais podem ser utilizados como alternativa para redução de contaminantes ambientais, pois além de destinar uma utilização para os resíduos do açaí, que normalmente seriam descartados, os materiais preparados apresentaram resultados semelhantes aos materiais obtidos de resíduos da agroindústria descritos na literatura, porém, a metodologia empregada necessita de investigação mais detalhada.

## 7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, pode-se utilizar outros resíduos da agroindústria da floresta amazônica, além de testar outros métodos de ativação, como outros agentes ativantes (HCl, NaOH, Sais de sulfatos) variando outros parâmetros tais como a temperatura de ativação, proporção  $m:m$  (matéria-prima:agente ativante) e taxa de aquecimento.

Além disso, pode-se realizar testes de adsorção para a remoção de outras moléculas modelos, tais como vermelho congo, rodamina B e também de efluentes industriais alterando outros parâmetros como pH e concentração inicial da solução, tamanho de partícula e temperatura da solução, ajustando os dados obtidos aos outros modelos de adsorção.

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 10-14, 2015.

ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; SAHOO, B. K.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 1, p. 25-39, 2009.

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, n. 1, p. 154-161, 2011.

AHMED, J. M.; THEYDAN, S. K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technology*, v. 229, p. 237-245, 2012.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E.C. Carvão ativado do mesocarpo do coco verde-produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B. 88 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v. 77, n. 1, p. 16-23, 2008.

ALHAMED, Y. A. Activated carbon from dates stone by  $ZnCl_2$  activation. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, v. 17 n. 2, p. 75-100, 2006.

ALZAYDIEN, A. S.; MANASREH, W. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. *International Journal of Physical Sciences*, v. 4, n. 4, p. 172-181, 2009.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Revisão das propriedades, usos e legislação do Ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Caderno Pesquisa*, v. 13, n. 1, p. 60-70, 2002.



---

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 259-266, 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*. 8ª ed., v. 2; Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.

BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. B The use of low-cost adsorbent (*Canola residues*) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 7, p. 16-19, 2015.

BALDISSARELLI, V. Z. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 117 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 1629-1638, 2013.

BARTON, S. S.; EVANS, B. J. M.; HALLIOP, E.; MACDONALD, F. A. J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, v. 35, p. 1361-1366, 1997.

BAZRAFSHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F. K.; FARIDI, H.; FARZADKIA, M.; SARGAZI, S.; SOHRABI, A. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes. *Health Scope*, v. 2, n. 1, p. 39-46, 2013.

BORAH, L.; GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 1018-1028, 2015.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.

---

BRUM, S. S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, v. 31, n.º.5, p.1048-1052, 2008.

CASTELLAN, G. W. *Fundamentos de Físico-Química*. São Paulo, Editora LTC, 1986.

CASTRO, C. S. D. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 105 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHAKRAVARTY, S.; PIMPLE, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K. K. Removal of copper from aqueous solution using news paper pulp as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 2, p. 396-403, 2008.

CHARLES, J. M.; HANLEY, T. R.; WILSON, R. D.; VAN RAVENZWAAY, B.; BUS, J. S. Developmental toxicity studies in rats and rabbits on 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid and its forms. *Toxicological Sciences*, v. 60, p. 121-131, 2001.

CHATTOPADHYAYA, G., MACDONALD, D. G., BAKHSHI, N. N., MOHAMMADZADEH, J. S. S., DALAI, A. K. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 11, p. 997-1006, 2006.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. 115 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir da turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 101 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COATES, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MOROII, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

---

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley&Sons, 2003.

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 Química, v. 7 n° 4, p. 1272-1285, 2015.

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

COUTO, G. M. Utilização da serragem de *Eucalyptus sp.* na preparação de carvões ativados. 106 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

DANDEKAR, M. S.; ARABALE, G.; VIJAYAMOHANAN, K. Preparation and characterization of composite electrodes of coconut-shell-based activated carbon and hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. Journal of Power Sources, v. 141, n. 1, p. 198-203, 2005.

DEGHANI, M.; NASSERI, S.; KARAMIMANESH, M. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. Journal of Environmental Health Science & Engineering, v. 12 (1)n° 28, 2014.

DIAZ-FLORES, P. E.; LEYVA-RAMOS, R.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; ORTIZ, M. M.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; MENDOZA-BARRON, J. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. Journal of Environmental Engineering and Management, v. 16, n° 4, p. 249-257, 2006.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F. DAL BO, M. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. Cerâmica. v. 60, n° 354, 2014.

EL HARMOUDI, H.; GAINI, L. DAOUD, E. E. M.; RHAZI, M.; BOUGHALEB, Y.; EL MHAMMEDI, M. A.; MIGALSKA-ZALAS, A.; BAKASSE, M. Removal of 2,4-D from

---

aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. *Optical Materials*, v. 36; p. 1471–1477, 2014.

EL-HENDAWY, A. N. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 272-278, 2008.

ELHUSSIEN, M. H. Entropy, Enthalpy and Gibbs Free Energy Variations of Acetic Acid Adsorption onto Activated Carbon derived from *Mangifera Indica* by Chemical Activation with  $ZnCl_2$ . *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, v. 5, n° 8, p. 176-184, 2015.

EL-SAYED, G. O.; YEHA, M. M.; ASAAD, A. A.; Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, v. 7, p. 66-75, 2014.

FAN, L.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; ZHOU, H.; LU, Z.; WANG, S. Removal of arsenic from simulation wastewater using nano-iron/oyster shell composites. *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 109-114, 2015.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 116 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente&Sociedade*, v. 7, n. 2, p. 111-24, 2004.

FU, K.; YUE, Q.; GAO, B.; SUN, Y.; ZHU, L. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1074-1082, 2013.

FUENTE, E.; MENENDEZ, J. A.; DIEZ, M. A.; SUAREZ, D.; MONTES-MORAN, M. A. Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 26, p. 6350-6359, 2003.

GALOTTA, A. L. Q. D. A.; BOAVENTURA, M. A. D. Chemical constituents from roots and leaf stalks of açai (*Euterpe precatoria* Mart., Arecaceae). *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 610-613, 2005.

GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 104 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2014.

GERÇEL, Ö.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; GERCEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 11, p. 4843-4852, 2007.

GHATBANDHE, A.S.; JAHAGIRDAR, H.G.; YENKIE, M.K.N.; DEOSARKAR, S.D. Evaluation of Thermodynamic Parameters of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Adsorption, *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1-6, 2013.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 317, n. 1, p. 174-185, 2008.

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.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.

HADOUN, H.; Z. SADAoui, Z.; SOUAMI, N.; SAHEL, D.; TOUMERT, I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 280, p. 1-7, 2013.

---

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, v. 18, n. 4, p. 203-212, 1970.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; GARCÍA-SERVIN, J.; BUENO-LÓPEZ, J. I. Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon*; Intech: Rijeka, Croatia, p. 19-36, 2012.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, n. 1, p. 11-18, 1999.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; NI, Y.; Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, v. 39, n. 6, p. 877-886, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura; Disponível em <http://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=774>. Acessado em 21 de fevereiro de 2016.

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.

KAMARAJ, R.; DAVIDSON, D. J.; SOZHAN, G., VASUDEVAN, S. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 6, p. 2943-2949, 2014.

KÖSEOĞLU, E.; AKMIL-BAŞAR, C.; Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 3, p. 811-818, 2015.

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

---

KUNDU, A.; REDZWAN, G.; SAHU, J. N.; MUKHERJEE, S.; GUPTA, B. S.; HASHIM, M. A. Hexavalent chromium adsorption by a novel activated carbon prepared by microwave activation. *Bio Resources*, v. 9, n. 1, p. 1498-1518, 2014.

LAI, C. H.; CHEN, CHIH-YU. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1177-1184, 2001.

LARGITTE, L.; BRUDEY, T.; TANT, T.; DUMESNIL, P. C.; LODEWYCKX, P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 265-275, 2016.

LIU, Y. H.; WANG, Y. Q.; ZHANG, Z. B.; CAO, X. H.; NIE, W. B.; LI, Q.; HUA, R. Removal of uranium from aqueous solution by a low cost and high-efficient adsorbent. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 68-74, 2013.

LONDRES, F. *Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida*. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011.

MACHADO, L. C. R.; LIMA, F. W. J.; PANIAGO, R. M.; ARDISSON, J. D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M.; Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, v. 31, n. 3-4, p. 207-215, 2006.

MAGALHÃES, F. *Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos*. 215 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

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

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration&Biodegradation*, v. 102, p. 274-280, 2015.

---

MARIANO, F. A. F. Preparação e caracterização de compósitos obtidos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético visando aplicação em ambiente aquoso. 91 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 2014.

MARIANO, F. A. F., COUCEIRO, P. R. C.; Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. *Revista Virtual de Química*, v. 7, nº 6, p. 202-2220, 2015.

MARTINS, C. C.; NAKAGAWA, J.; BOVI, M. L. A.; STANGUERLIM, H. Teores de água crítico e letal para sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart. Palmae). *Revista Brasileira de Sementes*, v. 21, n. 1, p. 125-132, 1999.

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.

MELO, S. D. S. Produção de carvão ativado a partir da biomassa residual da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* L.) para adsorção de cobre (II). Dissertação de Mestrado. 146 f; Universidade Federal do Pará, 2012.

Merck Millipore, disponível em [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-BR-Site/pt\\_BR/-/BRL/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA\\_CHEM-820451&Origin=PDP](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/BRL/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-820451&Origin=PDP). Acessado em 22 de fevereiro de 2016.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 241, p. 15-25, 2004.

MOLOTO, L. H.; MANZINI, S. S.; DIKIO, E. D. Reduction of magnetite in the presence of activated carbon using mechanical alloying. *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1-8, 2013.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.



---

MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M. A.; JOLY, J. P.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir*, v. 11, n. 11, p. 4386-4392, 1995.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processos oxidativos avançados (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. 166 f. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments*, v. 54, n. 1, p. 47-58, 2002.

NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, v. 39, n. 3, p. 521-530, 2008.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus L.* e utilização para clarificação de soluções. 117 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

OLIVEIRA, A.; MARCHETTI, G.; CARMO RANGEL, M. The effect of the starting material on the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, n. 1, p. 233-240, 2003.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. 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, L. C. A.; PETKOWICZ, D. I.; SMANIOTTO, A.; PERGHER, S. B. C. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, v. 38, n. 17, p. 3699-3704, 2004.

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

---

OLIVEIRA, L. C.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husk utilizing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1, p. 87-94, 2009.

OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.). Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão – FUNEP - Série Frutas Nativas, v. 7, pp. 52, Jaboticabal, 2000.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; SONIA D. ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* v.152, p.1073–1081, 2008.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1445–S1451, 2013.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. É veneno ou é remédio: agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003.

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

PETRONI, S. L.G. Avaliação Cinética e de Equilíbrio do Processo de Adsorção de Íons dos Metais Cádmio, Cobre e Níquel em Turfa. 134 f. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PIRBAZARI, A. E.; SABERIKHAH, E.; BADROUH, M.; EMAMI, M. S. Alkali treated *Foumanat* tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, v. 6, p. 64-80, 2014.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24-35, 2014.

PRADO, A.G.S.; AIROLDI, C. Effect of the pesticide 2,4-D on microbial activity of the soil monitored by microcalorimetry. *Thermochimica Acta*; v. 349; p. 17-22, 2000.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1, p. 32-42, 2008.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 70–80, 2010.

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 do meio aquoso. Dissertação de Mestrado, 102f. Universidade Federal de Lavras, 2008.

RAO, M. M.; RAMANA, D. K.; SESHIAH, K.; WANG, M. C.; CHIEN, S. C. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2, p. 1006-1013, 2009.

REGALBUTO, J. O.; ROBLES, J. R. The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation: for application on proton exchange fuel cell membrane. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane*, 2004.

RIGOTTO, R. M.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

RIOS, R.V.R.A.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbon foam prepared by pyrolysis of olive Stones under steam. *Carbon*, v. 44, p. 1448–1454, 2006.

RIVEROS, P. A.; DUTRIZAC, J. E. The precipitation of hematite from ferric chloride media. *Hydrometallurgy*, v. 46, n. 1, p. 85-104, 1997.

---

ROBINSON, P.; HARRISON, R. J.; MCENROE, S. A.; HARGRAVES, R. B. Nature and origin of lamellar magnetism in the hematite-ilmenite series. *American Mineralogist*, v. 89, n. 5-6, p. 725-747, 2004.

RUZ, P.; BANERJEE, S.; PANDEY, M.; SUDARSAN, V.; SASTRY, P.U.; KSHIRSAGAR, R. J. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H<sub>2</sub> storage. v.62, p. 105-111, 2016.

SALMAN, J. M.; AL-SAAD, K. A. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Chemical Sciences*, v.10, n<sup>o</sup>2, p. 677-690, 2012.

SAVOY, V. L. T. Palestra: Classificação dos agrotóxicos. Instituto Biológico, São Paulo, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.

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

SCHIRMANN, G. D. S. Composição em ácidos graxos do açaí (*Euterpe edulis*) de diversas regiões de Santa Catarina. 91 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SHABANZADEH, A. Production of activated carbon within the indirect gasification process. 56 f. Tese de Mestrado, Chalmers University of Technology, 2012.

SHAHRYARI, Z.; GOHARRIZI, A. S.; AZADI, M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, v. 2, n. 2, p. 16-28, 2010.

SHARMA, G.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. *RSC Advances*, v. 3, n. 1, p. 189-200, 2013.

---

SHIRMANN, G. S. Composição em ácidos graxos do açaí (*Euterpe edulis*) de diversas regiões de Santa Catarina, 84 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 154 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, W. L. Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura. 163 f. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2010.

SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A. K. Studies on the reduction of hematite by carbon. *Metallurgical Transactions B*, v. 8, n. 1, p. 175-178, 1977.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1, p. 79-85, 2005.

SUÁREZ-GARCIA, F.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, n. 2, p. 283-301, 2002.

SUZUKI, R. M.; ANDRADE, A. D.; SOUSA, J. C.; ROLLEMBERG, M. C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 10, p. 1985-1991, 2007.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. Á.; SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TANG, L.; ZHANG, S.; ZENG, G. M.; ZHANG, Y.; YANG, G. D.; CHEN, J.; WANG, J. J.; ZHOU, Y.Y.; DENG, Y. C. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 445, p. 1-8, 2015.

---

TEIXEIRA, L. B.; GERMANO, V. L. C.; DE OLIVEIRA, R. F.; FURLAN JUNIOR, J. Processos de compostagem usando resíduos das agroindústrias de açaí e de palmito do açaizeiro. Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica 41, 2005.

TERRA, F. H. B.; PELAEZ, V. A história da indústria de agrotóxicos no Brasil: das primeiras fábricas na década de 1940 aos anos 2000. In: Simpósio de Pós-Graduação em História Econômica/IV Congresso de Pós-Graduação em História Econômica/IV Encontro de Pós-Graduação em História Econômica/II Conferência Internacional de História Econômica, 2008.

TRISTAO, J. C.; OLIVEIRA, A. A.; ARDISSON, J. D.; DIAS, A.; LAGO, R. M. Facile preparation of carbon coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles by a combined reduction/CVD process. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 5, p. 748-754, 2011.

TSAI, W.; CHANG, C. Y.; LEE, S. L. A low cost adsorbent from agricultural waste corncob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, v. 64, n. 3, p. 211-217, 1998.

USA, Introduction to Small Water Systems. Department of Environmental Conservation, Division of Water. Disponível em <https://dec.alaska.gov/water/opcert/Docs/Chapter4.pdf>. Acessado em 15 de fevereiro de 2016.

WALTERS, J. Environmental fate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Department of Pesticide Regulations, Sacramento, CA, 1999, p. 18.

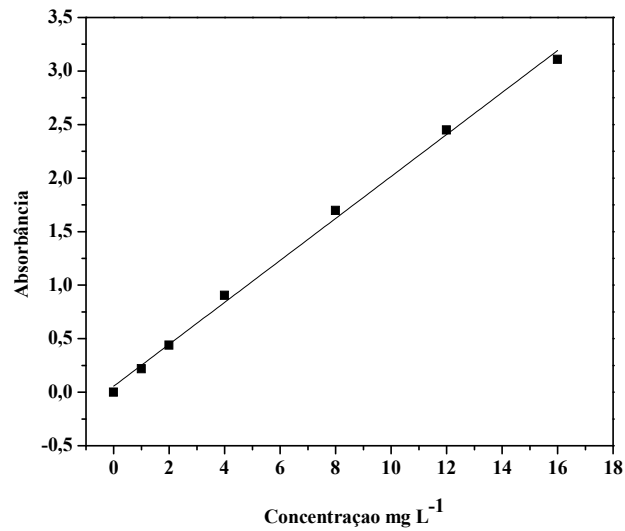
XIE, Z.; GUAN, W.; JI, F.; SONG, Z.; ZHAO, Y. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. *Journal of Chemistry*, v. 2014, p. 1-9, 2014.

YAMAGUCHI, K. K.L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIGA-JUNIOR, V. F. Amazon açaí: Chemistry and biological activities: A review. *Food Chemistry*, v. 179, p. 137-151, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

ZHOU, L.; MA, J.; ZHANG, H.; SHAO, Y.; LI, Y. Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 324, p. 490-498, 2015.

## APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CORANTE CATIÔNICO AZUL DE METILENO

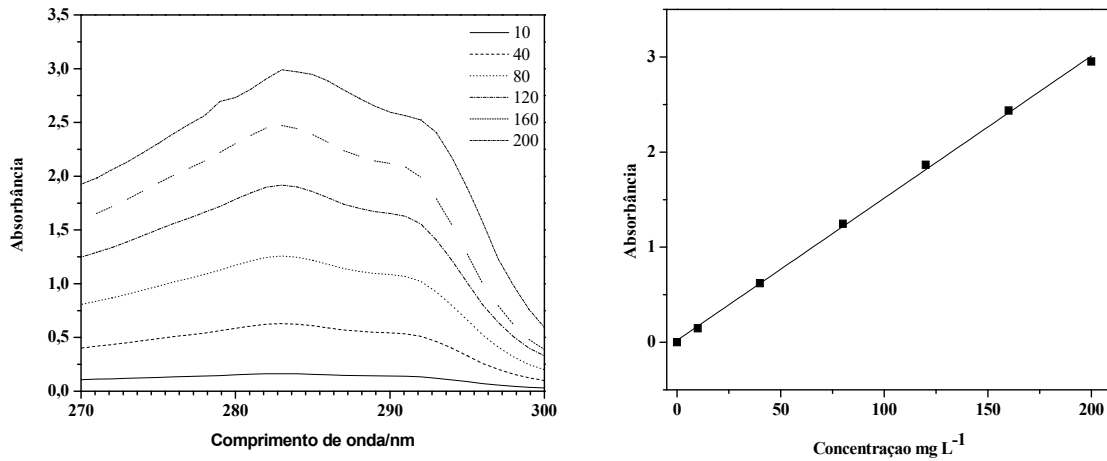


Equação da reta:  $A=0,15592C+0,05627$

$$R^2 = 0,99682$$



## APÊNDICE B – VARREDURA E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACETICO



$$\text{Equação da reta: } A = 0,01495C + 0,02043$$

$$R^2=0,99998$$

## APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE DETERMINAÇÃO DO PCZ DOS MATERIAIS

Quadro 1. Dados obtidos do PCZ dos compósitos obtidos a ~30°C

Amostra	Óxido de Ferro			CP4			CP5		
	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final
1	0,1034	2,05	2,09	0,1128	2,04	1,99	0,1013	2,00	2,25
2	0,1035	3,04	3,23	0,1031	3,08	3,05	0,1118	3,04	3,52
3	0,1007	3,98	5,08	0,1006	4,09	5,01	0,1006	4,06	5,03
4	0,1002	4,96	5,64	0,1090	5,06	6,41	0,1120	5,02	5,77
5	0,1109	5,96	5,99	0,1044	6,00	6,49	0,1036	6,05	5,87
6	0,1012	6,98	6,09	0,1025	7,03	6,46	0,1067	7,06	5,83
7	0,1022	8,00	6,12	0,1071	8,05	6,74	0,1012	8,03	6,04
8	0,1024	8,97	6,29	0,1022	9,07	6,57	0,1034	9,03	6,39
9	0,1127	10,05	6,74	0,1051	10,09	7,25	0,1090	9,96	7,24
10	0,1119	11,02	10,68	0,1056	11,07	10,52	0,1037	11,14	10,4
11	0,1012	12,00	12,00	0,1115	11,93	11,62	0,1089	12,01	11,64

Quadro 2. Dados obtidos do PCZ dos carvões ativados obtidos a ~30°C

Amostra	Carvão Comercial			CD4			CD5			CD6		
	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final
1	0,1111	1,97	2,29	0,1164	1,98	1,75	0,1048	1,98	1,71	0,1187	1,97	2,20
2	0,1064	2,95	4,12	0,1091	3,02	2,34	0,1050	3,02	2,32	0,1070	2,95	2,90
3	0,1058	4,01	6,50	0,1051	4,08	2,55	0,1120	4,00	2,47	0,1054	4,01	3,74
4	0,1076	5,02	6,86	0,1042	5,06	2,57	0,1060	5,06	2,50	0,1142	5,02	3,42
5	0,1038	5,92	7,12	0,1055	6,13	2,58	0,1143	6,13	2,48	0,1078	5,92	3,46
6	0,1052	6,99	7,61	0,1106	7,03	2,59	0,1047	7,03	2,56	0,1054	6,99	3,52
7	0,1028	7,99	7,10	0,1066	8,10	2,55	0,1098	8,10	2,46	0,1060	7,99	3,09
8	0,1126	9,10	7,33	0,1072	8,98	2,57	0,1013	8,98	2,53	0,1054	9,10	3,32
9	0,1049	10,01	9,41	0,1007	10,05	2,67	0,1011	10,05	2,65	0,1056	10,01	6,13
10	0,1018	10,97	10,73	0,1078	11,01	8,89	0,1074	11,01	9,02	0,1064	10,97	9,28
11	0,1000	12,04	12,23	0,1064	12,00	11,96	0,1054	12,00	11,97	0,1131	12,04	11,52

Quadro 3. Dados obtidos do PCZ dos compósitos obtidos pelo método indireto a ~30°C

Açaí carbonizado - Cv				CI4			CI5			CI6		
Amostra	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final	massa/g	pH inicial	pH final
1	0,1023	2,02	1,83	0,1263	2,02	1,87	0,1106	2,03	2,12	0,1049	2,03	2,17
2	0,1076	3,05	2,91	0,1011	3,05	2,75	0,1082	3,04	2,76	0,1029	3,04	2,66
3	0,1005	3,96	4,24	0,1257	3,96	2,94	0,1071	4,08	2,97	0,1150	4,08	2,78
4	0,1011	5,22	6,10	0,1114	5,22	3,08	0,1028	5,02	2,97	0,1049	5,02	2,76
5	0,1007	6,18	7,05	0,1069	6,18	3,26	0,1014	5,97	2,76	0,1025	5,97	3,07
6	0,1033	7,11	7,24	0,1002	7,11	3,61	0,1002	6,93	3,07	0,1011	6,93	2,88
7	0,1010	7,98	7,92	0,1121	7,98	5,58	0,1064	8,20	3,05	0,1040	8,20	2,87
8	0,1028	9,15	8,01	0,1001	9,15	6,97	0,1052	9,17	3,09	0,1022	9,17	2,87
9	0,1082	10,03	9,01	0,1011	10,03	7,53	0,1065	10,02	3,09	0,1089	10,02	2,91
10	0,1084	11,02	11,10	0,1078	11,02	10,50	0,1000	10,95	9,43	0,1045	10,95	5,19
11	0,1024	12,00	12,15	0,1270	12,00	12,11	0,1035	11,95	11,46	0,1042	11,95	11,46