



LEANDRO ROSSI CASTILHO

**FULIGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR: ATIVAÇÃO DA FRAÇÃO
CARBONÁCEA POR MEIO DE PROCESSO
INOVADOR E TESTE DE ADSORÇÃO**

LAVRAS-MG

2016

LEANDRO ROSSI CASTILHO

**FULIGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: ATIVAÇÃO DA
FRAÇÃO CARBONÁCEA POR MEIO DE PROCESSO INOVADOR E
TESTE DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para obtenção do título de Mestre.

Orientador
Dr. Fabiano Magalhães

LAVRAS-MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Castilho, Leandro Rossi.

Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar: Ativação da fração carbonácea por meio de processo inovador e teste de adsorção. / Leandro Rossi Castilho. – Lavras : UFLA, 2016.

72 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Bibliografia.

1. Fuligem de bagaço de cana-de-açúcar. 2. Carvão ativado. 3. Contaminantes orgânicos. 4. Óxido de ferro. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

LEANDRO ROSSI CASTILHO

**FULIGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: ATIVAÇÃO DA
FRAÇÃO CARBONÁCEA POR MEIO DE PROCESSO INOVADOR E
TESTE DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de maio de 2016.

Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho UFLA

Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG – CAMPUS BAMBUÍ

Orientador
Dr. Fabiano Magalhães

LAVRAS-MG

2016

À minha família e namorada pelo amor, incentivo e exemplo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho e por mais uma etapa de minha vida.

À minha família e namorada pelo incentivo, dedicação, paciência, amor e suporte.

Ao Professor Fabiano Magalhães pela amizade, orientação, compreensão e paciência. Só tenho a agradecer a você por ser essa pessoa maravilhosa que sempre me orientou e sempre esteve ao meu lado nesta jornada.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Inorgânica Leydiane, Renato, Janaína, Will, Rosembergue, Ricardo, Stefany e todos do laboratório e do bloquinho pelo companheirismo, amizade e contribuição para este projeto.

Agradeço à Luana Giusto e Mayra Souza pela amizade e ajuda fundamental no desenvolvimento do projeto.

Agradeço ao Departamento de Química (DQI), professores e funcionários pelo espaço cedido e apoio no desenvolvimento. Agradeço, principalmente, ao funcionário Joalis de Castro pela amizade e ajuda no dia a dia.

Agradeço à UNIFAL e à UFMG pela colaboração no desenvolvimento das análises de caracterização.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“A vida é como uma viagem de trem. Em algumas estações, alguns sobem e outras descem. Não sabemos por quanto tempo eles acompanharão, mas com certeza, durante esse lapso deixarão uma marca indestrutível em nós”.

Rosa Bohn

RESUMO

Neste trabalho, o resíduo, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA), foi utilizado como matéria - prima para obtenção de carvão ativado (CA) por um processo inovador utilizando Fe_2O_3 para ativação do carvão. A ativação foi realizada pela mistura de FBCA com Fe_2O_3 em diferentes proporções (3:1 – 1:3 m/m) e aquecida a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em atmosfera inerte (N_2). Após este processo os CAs foram separados magneticamente do Fe obtendo dois produtos para aplicações ambientais (CA e Fe). Os CAs foram lavados com solução HCl para remoção do ferro remanescente e nomeados de CALV. Os carvões e as amostras de ferro obtidas foram nomeados conforme proporção de FBCA e Fe_2O_3 (CA3:1, CA2:1, CA1:1, CA1:2, CA1:3, CALV3:1...CALV1:3, Fe3:1...Fe1:3), utilizados na ativação. As amostras de carvões obtidas e Fe foram testadas para adsorção e reações de degradação redutiva do corante azul de metileno (AM), respectivamente. As caracterizações dos carvões ativados foram realizadas por Espectroscopia Raman, DRX, MEV, EDS, TG, BET, CHN e as amostras de Fe foram caracterizadas por DRX. Os resultados obtidos por TG, análise elementar CHN e DRX mostraram que, após a lavagem dos CAs com solução de HCl, o ferro, que não foi removido na etapa da separação magnética, foi lixiviado pelo ácido. As medidas de área superficial BET, obtidas para as amostras CALVs, mostraram que a área específica aumentou com o teor de hematita utilizada na ativação e o carvão CALV1:3 apresentou área superficial igual a $2331\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, cerca de cinco vezes maior do que a da FBCA ($438\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram que as amostras de CA e CALV possuem carvão organizado (grafítico) e desorganizado. Os difratogramas obtidos, para as amostras de Fe, mostram que eles são constituídos, principalmente, por ferro metálico, formado durante a redução carbotérmica da hematita pelo carvão. Os testes de adsorção do AM pelos carvões mostram que a capacidade adsortiva aumentou com o teor de Fe_2O_3 utilizado na ativação, chegando a 1380 mgg^{-1} para o CALV1:3. Este valor é cerca de sete vezes maior do que o obtido para a FBCA. O tratamento matemático, para a cinética de adsorção, mostrou que os carvões seguem os modelos de pseudosegunda ordem. Os resultados obtidos com as amostras de Fe nas reações para degradação redutiva do AM, mostraram que todos os materiais apresentam alta eficiência para descolorir o corante estudado.

Palavras chave: fuligem de bagaço de cana-de-açúcar, carvão ativado, contaminantes orgânicos, óxido de ferro.

ABSTRACT

In this work, Sugarcane Bagasse Soot (SCBS), which is a residue, was used as starting material to obtain Activated Carbon (AC) by an innovative process using Fe_2O_3 . The activation was performed by mixing Fe_2O_3 with SCBS in different ratios (3:1 - 1:3 w/w) and heated to 900 °C for 1 hour in an inert atmosphere (N_2). After this procedure, Fe was magnetically separated from the activated carbons in order to give two products that can be used in environmental applications (AC and Fe). The ACs were washed with HCl solution to remove the remaining iron. This material was labeled ACLV. The ACs and Fe-containing samples were labeled according to the proportion of SCBS and Fe_2O_3 (AC3:1, AC2:1, AC1:1, AC1:2, AC1:3, ACLV3:1.... ACLV1:3, Fe3:1 ... Fe1:3) that were used in the activation process. Carbon samples and Fe-containing samples were tested for adsorption and reductive degradation reactions, respectively, using Methylene Blue dye (MB). The characterization of the activated carbons were performed by Raman spectroscopy, XRD, SEM, EDS, TG, BET, CHN and Fe-containing samples were also characterized by XRD. Results from TG, CHN and XRD analysis showed that after washing the ACs with HCl solution the iron that was not removed from the magnetic separation step were completely leached by the acid. The BET surface area obtained for ACLVs samples showed that the specific area increased with the increasing of hematite content used for activation. Thereby, CALV1:3 presents a surface area of $2331 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, which is about five times higher than the SCBS surface area ($438 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Results from Raman spectroscopy showed that AC and ACLV samples have both organized (graphitic) and disorganized carbons. Diffractograms obtained for the Fe-containing samples showed that they are composed mainly by metallic iron, which were formed during the carbothermic reduction of hematite by the carbonaceous structure. MB adsorption tests showed that the adsorption capacity increased with the increase of Fe_2O_3 levels, reaching up to 1380 mg g^{-1} for ACLV1:3. This value is about seven times greater than that one obtained for SCBS. The q_m values obtained from the Langmuir model were close to the experimental values and the R_L values (Langmuir) and $1/n$ (Freundlich) indicate favorable adsorption of the MB dye. Mathematical treatment for adsorption kinetics showed that the activated carbons follow the models: pseudo-second order (Elovich equation) and Intraparticle Diffusion (IPD). Results from Fe-containing samples for the reductive degradation reactions showed that all materials have high efficiency in discoloring the dye herein studied.

Key Words: sugarcane bagasse soot, activated carbon, organic contaminants, iron oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Principais diferenças e vantagens da utilização da FBCA (projeto) em relação ao BCA (literatura) para obtenção de carvão ativado.....	14
Figura 2	Representação esquemática da formação de poros em um carvão após ativação.....	20
Figura 3	Formas comuns de uma isoterma de adsorção	25
Figura 4	Tipos mais comuns de isotermas de adsorção para soluções aquosas sobre CA.....	26
Figura 5	Classificação das isotermas e subgrupos conforme Giles	27
Figura 6	Tipos de isotermas (Volume versus P/Po) de acordo com a classificação da IUPAC	28
Figura 7	Etapas para obter o CA, CALV e Fe	34
Figura 8	TG dos Carvões ativados não lavados (A) e lavados (B).....	40
Figura 9	Espectro de Raman dos materiais de Carvão não lavados (A) e lavados (B).....	42
Figura 10	Microscopia eletrônica de varredura do FBCA (A e B), CA1:1 (C e D), CA1:3(E e F) e CALV1:3 (G e H).....	44
Figura 11	Imagens de Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva dos carvões FBCA (A); CA 1:3 (B) e CALV 1:3 (C)	45
Figura 12	Difratogramas dos carvões ativados obtidos antes e após lavagem com solução de HCl.....	47
Figura 13	Isoterma de adsorção dos carvões CALVs	48
Figura 14	Distribuição de poros dos carvões CALVs	49
Figura 15	Espectros de infravermelho do FBCA + Carvões ativados (A) e dos carvões ativados lavados (B)	51

Figura 16	Cinética de adsorção do AM 30mgL^{-1} pelos carvões antes (A) e após a lavagem (B) com HCl 1:1 v/v.....	52
Figura 17	Modelos cinéticos de adsorção do AM pelos carvões ativados não lavados com solução de HCl.....	55
Figura 18	Modelos cinéticos de adsorção do AM pelos carvões ativados lavados com solução de HCl.....	56
Figura 19	Isoterma de adsorção do AM pelos carvões CALV.....	58
Figura 20	Comparação do q_e experimental e área superficial do BET.....	59
Figura 21	Difratogramas das amostras magnéticas de ferro.....	60
Figura 22	Cinética de redução do AM 30mgL^{-1} pelos materiais de Ferro..	61

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Produção de cana nas safras de 2010/2011 até 2015/2016 (UNICA, 2016)	16
Tabela 2	Vantagens e desvantagens dos processos de ativação de carvão.....	20
Tabela 3	Análise elementar dos carvões ativos antes e após lavagem com solução de HCl 1:1 v/v.....	40
Tabela 4	Teores de carbono obtida na análise térmica para os carvões CA e CALV	41
Tabela 5	Área superficial e parâmetros de distribuição de poros calculados pelo método BJH.....	50
Tabela 6	Porcentagem de AM adsorvido pelos carvões em 60 min de contato	53
Tabela 7	Modelagem cinética de adsorção dos materiais não lavados e lavados	57

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	- Azul de Metileno
FBCA	- Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar
BCA	- Bagaço da cana-de-açúcar
CA	- Carvão ativado
CALV	- Carvão ativado lavado
BET	- Área superficial B.E.T. proposto por Brunauer, Emmett e Teller
CAC	- Carvão Ativado Comercial
CHN	- Análise elementar
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	- Difrração de Raios – X de pó
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	- Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva
TG	- Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
UV – vis	- Espectroscopia no Ultravioleta visível (ultraviolet–visiblespectroscopy)
FTIR-ATR	- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1	Reaproveitamento da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar	18
2.2	Carvão ativado.....	19
2.3	Aplicação do carvão ativado	21
2.4	Estudo de adsorção.....	22
2.4.1	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	23
2.4.2	Modelo cinético de pseudosegunda ordem.....	24
2.4.3	Isotermas de adsorção	24
2.4.4	Classificação da isoterma decorrente ao formato	25
2.5	Utilização de óxidos de ferro para descontaminação ambiental.....	30
2.6	Ferro metálico como reagente em reações de degradação reduzida de contaminantes orgânicos.....	30
3	OBJETIVO.....	32
3.1	Objetivos específicos.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1	Ativação da fração carbonácea presente no FBCA	35
4.2	Cinética de adsorção.....	35
4.3	Isoterma de adsorção	36
4.4	Reação de degradação reduzida do AM.....	36
4.5	Caracterizações dos carvões ativados e ferro	37
4.5.1	Difração de Raios – X	37
4.5.2	Análise elementar	37
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	37
4.5.4	Área superficial pelo método B.E.T.	38
4.5.5	Termogravimetria.....	38
4.5.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier- refletância total atenuada (FTIR-ATR)	38
4.5.7	Espectroscopia Raman	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Carvões ativados não lavados e lavados.....	39
5.1.1	Análise elementar CHN.....	39
5.1.2	Termogravimetria.....	40
5.1.3	Espectroscopia Raman	41
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	43

5.1.5	Microscopia eletrônica de energia dispersiva - EDS.....	45
5.1.6	Difração de Raios-X (DRX).....	46
5.1.7	Área superficial B.E.T.....	47
5.1.8	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - refletância total atenuada (FTIR-ATR)	51
5.1.9	Testes de adsorção.....	52
5.1.9.1	Cinética de adsorção.....	52
5.1.9.2	Modelos cinéticos de adsorção.....	54
5.1.9.3	Isotermas de adsorção.....	57
5.2	Resultados preliminares obtidos com o ferro separado dos CAs	59
5.2.1	Difração de Raios-X das amostras magnéticas (Fe).....	59
5.2.2	Degradação redutiva do azul de metileno	60
6	CONCLUSÃO.....	62
7	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades industriais tem aumentado a demanda por novas tecnologias e processos para remediação dos diferentes tipos de contaminantes gerados. Uma alternativa interessante é transformar resíduos industriais em novos produtos com maior valor agregado. Um exemplo é o resíduo, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA), que pode ser utilizada para a obtenção de carvão ativado para aplicações ambientais.

O bagaço de cana - de - açúcar (BCA) é um resíduo gerado nas usinas de produção de álcool e açúcar, o qual, na sua maior parte, é utilizado como fonte de energia renovável pelo gerador, porém, na literatura, podem-se encontrar trabalhos em que o BCA possui uma aplicação mais nobre, como a produção de carvão ativado (CA) (CASTRO et al., 2009; GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; LIU, 2010; QURESHI et al., 2008; VALIX; CHEUNG; MCKAY, 2004). Nestes trabalhos, os autores realizaram a pirólise do BCA e, posteriormente, estudaram sua ativação, onde os seguintes fatores foram investigados: tipo de ativação (física ou química), agente ativador (CO_2 , vapor de água, ZnCl_2 , H_3PO_4 , FeCl_3), tempo e temperatura de ativação.

Durante a queima do BCA em uma termelétrica, ocorre a geração de outro resíduo, a fuligem do bagaço de cana - de - açúcar (FBCA), o qual é rico em carvão (70 a 90%) e sílica. Uma aplicação para a FBCA é ser misturada ao solo, para melhorar a aeração e fertilidade, porém a quantidade gerada é superior à demanda. Desta forma, este resíduo é destinado a aterros industriais, uma alternativa paliativa que gera altos custos. Tendo em vista que muitas usinas de álcool e açúcar têm utilizado o BCA como fonte energética, é interessante viabilizar o uso do resíduo deste processo (FBCA) para a obtenção de um material de maior valor agregado e aplicação ambiental. Desta forma, a

produção de carvão ativado a partir da FBCA é interessante e vantajosa, porque a carbonização do bagaço é realizada, para a geração de energia em usinas termelétricas, gerando grandes quantidades de fuligem que podem ser utilizadas na produção de CA. Sendo assim, este trabalho possui duas diferenças importantes para obtenção de carvão ativado em relação aos trabalhos publicados na literatura: (i) utilização de um material já carbonizado como fonte de carvão (FBCA), conforme apresentado na Figura 1; e (ii) ativação do carvão utilizando o óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) como agente ativador (Equação 1).

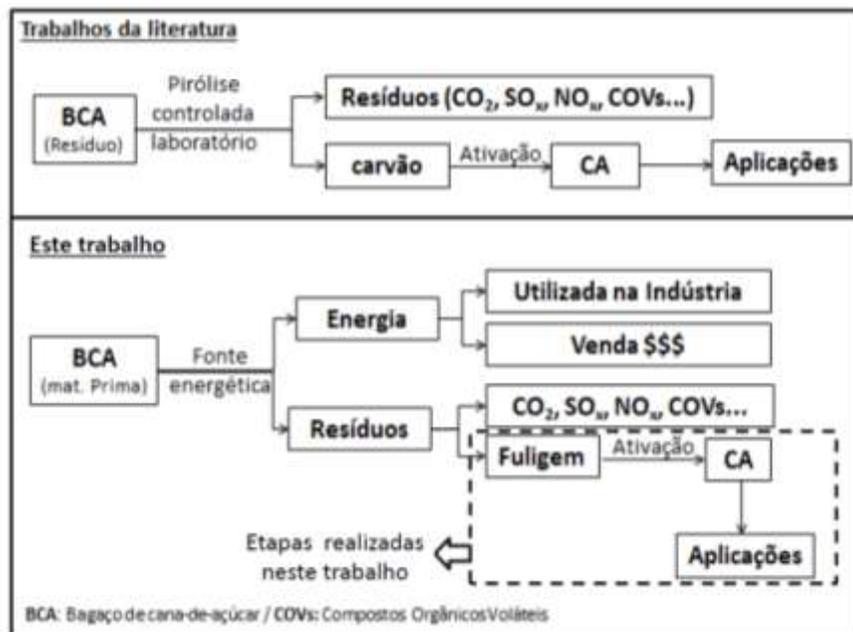
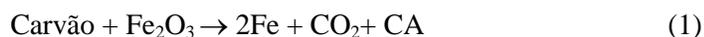
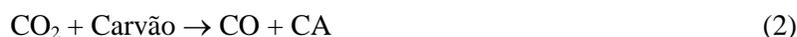


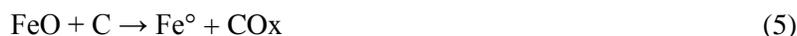
Figura 1 Principais diferenças e vantagens da utilização da FBCA (projeto) em relação ao BCA (literatura) para obtenção de carvão ativado



Durante esta reação, o CO₂ gerado, também, pode atuar como agente ativador, conforme a seguinte equação 2:



O tratamento térmico da mistura Fe₂O₃ e carvão promove a redução do óxido de ferro conforme as equações 3, 4 e 5 e ativação do carbono.



É interessante ressaltar que, no final do processo, foram obtidos os seguintes materiais para aplicações ambientais: carvão ativado e ferro metálico. Os CAs, obtidos neste trabalho, podem ser aplicados para descontaminação de efluentes (adsorção) e suporte para catalisadores, e o ferro metálico como agente redutor em reação tais como: degradação redutiva de contaminantes orgânicos e redução de metais pesados presentes em meio aquoso. No presente trabalho, os CAs foram testados para adsorção do corante azul de metileno (AM) e as amostras de ferro metálico para degradação redutiva deste mesmo contaminante modelo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma espécie de planta de ampla distribuição e é responsável por grande parte da produção de açúcar mundial

(GEORGE et al., 2010). No Brasil, a maior região produtora sucroalcooleira é a Centro-Sul, aonde a expansão vem aumentando ao longo dos últimos anos, com ênfase no estado de São Paulo (UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR - UNICA, 2016).

Segundo a União das Indústrias de cana-de-açúcar, a previsão da safra de cana – de – açúcar, para o ano de 2015/2016, deveria atingir cerca de 670 milhões de toneladas de cana, crescimento de 38 milhões de toneladas em relação ao total processado na safra anterior (UNICA, 2016). Os dados das safras de 2010/2011 até 2015/2016 são apresentados na tabela 1, onde se pode notar que o plantio de cana - de - açúcar e a produção de etanol estão aumentando, significativamente, no decorrer do tempo.

Tabela 1 Produção de cana nas safras de 2010/2011 até 2015/2016 (UNICA, 2016).

Produção de cana-de-açúcar por safra no Brasil	
Safra	Mil toneladas
2010/2011	620.409
2011/2012	559.215
2012/2013	588.478
2013/2014	653.519
2014/2015	632.127
2015/2016	669.945

Nas indústrias sucroalcooleiras, a produção de açúcar e álcool em larga escala gera, ao final de todo o processo, resíduos como vinhaça, torta de filtro, palha, água de lavagem de cana/máquinas (AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS POLO CENTRO SUL - APTA, 2008), dentre outros. Alguns destes resíduos, muitas vezes, são reutilizados pelas indústrias, como é o caso da vinhaça e vinhoto que podem ser utilizados como

fertilizantes (GIACHINI; FERRAZ, 2009), a torta de filtro, além deste uso, também, é utilizada como combustível juntamente com o bagaço na geração de energia nas caldeiras (GEORGE et al., 2010). Uma alternativa para o BCA é ser utilizado na alimentação animal, cogeração de energia ou até mesmo para a obtenção de materiais mais nobres como plásticos biodegradáveis (NEGRÃO; URBAN, 2005). Vale ressaltar o seu uso, em processos microbianos e na produção de etanol de 2ª geração, uma tecnologia relativamente nova que vem ganhando espaço nos últimos anos (PANDEY et al., 2000).

Em geral, a biomassa resultante dos resíduos agroindustriais é constituída, principalmente, de lignina, celulose, hemicelulose, lipídios, proteínas, açúcares simples dentre outros (SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008) (PANDEY et al., 2000). Contudo, a maior parte da massa do bagaço de cana está sob a forma de fibras e partículas, provenientes, principalmente, do caule (DRIEMEIER et al., 2011), que, após a moenda, é destinado às caldeiras.

A queima do BCA produz energia térmica necessária, para o aquecimento das caldeiras, sendo extremamente vantajoso, uma vez que é utilizado em substituição aos combustíveis fósseis. A liberação do vapor d'água das caldeiras impulsiona o funcionamento das turbinas que alimentam os geradores, havendo, assim, produção de energia elétrica com cogeração de energia térmica, também, denominada bioeletricidade. Além de proporcionar esse modo alternativo e adequado para o bagaço, este processo contribui para a redução da emissão de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, enquanto elimina emissões de óxidos de enxofre (SZWARC, 2011).

A única emissão significava desse processo é a de particulados, como cinzas resultantes da incineração e a fuligem das chaminés (APTA, 2008). Essas partículas contêm grandes quantidades de carvão e óxidos de silício como os principais componentes, além da presença de metais como alumínio, cálcio, ferro, magnésio, em menores proporções (TEIXEIRA et al., 2008). Este material

particulado que é emitido nas chaminés é conhecido como FBCA. Para evitar que seja emitido na atmosfera, é utilizado um lavador de gases que retira a fuligem expelida pelas chaminés das caldeiras e é lavada com reutilização da água da lavagem da cana.

2.1 Reaproveitamento da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar

Na literatura podem ser encontradas novas tecnologias que buscam direcionar os resíduos gerados pelas agroindústrias para minimizar o impacto ambiental. Dentre estas, encontram-se trabalhos que evidenciam desde o uso do bagaço de cana, para geração de energia em termelétricas, uma vez que reduz impactos ambientais por ser uma energia limpa e renovável, até o uso das fibras do bagaço na confecção de calçados e acessórios (COSTA et al., 2009). Trabalhos que usam FBCA, para produção de briquetes de carvão (PAULA, 2006), vitrocerâmicas, materiais para adsorção de contaminantes (MARTÍN-LARA et al., 2010; SANTOS et al., 2010), dentre outros (GEORGE et al., 2010; VASCONCELOS, 2010), são encontrados na literatura. Os constituintes da fuligem podem ser divididos em orgânicos (carbono) e inorgânicos (óxidos de silício). Da parte orgânica são feitos os briquetes de carvão, enquanto da inorgânica, vitrocerâmicas, materiais de substituição ao cimento e a adsorção de metais (TEIXEIRA et al., 2008). Na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizam a FBCA, para obtenção de carvão ativado, por este motivo esse material se torna interessante para ser estudado, uma vez que, possivelmente, o produto obtido terá valor agregado.

2.2 Carvão ativado

O carvão ativado é um material de alta área superficial e, geralmente, usado como adsorvente. Do ponto de vista ambiental, ele pode ser utilizado para remoção de contaminantes orgânicos e íons metálicos de efluentes industriais. O CA pode ser preparado a partir de diversas matérias-primas de origem biológica, dentre elas, erva-mate (GONÇALVES et al., 2007), caroço de buriti (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012), café (RAMOS et al., 2009), babaçu, casca de coco (JAGUARIBE et al., 2005), cama de frango, madeira (YORGUN; VURAL; DEMIRAL, 2009), casca de arroz (KALDERIS et al., 2008; SCHETTINO JUNIOR et al., 2007) e o bagaço de cana-de-açúcar (GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994; QURESHI et al., 2008).

A ativação do carvão pode ser realizada por dois processos, o químico ou o físico. A ativação química é realizada pela impregnação do carvão com aditivos inorgânicos, denominados agentes ativantes, como o ácido fosfórico, cloreto de zinco e cloreto de ferro, no qual age como um agente desidratante, realizando um posterior tratamento em temperaturas que variam entre 400 e 600 °C. A ativação física pode ser realizada utilizando dióxido de carbono ou vapor de água como agentes de ativação (MANOCHA, 2003). Este processo é realizado a temperaturas mais altas que, normalmente, variam entre 700 a 900°C (VALIX; CHEUNG; MCKAY, 2004; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos processos de ativação encontrados na literatura (GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994; GUPTA; SUHAS, 2009; LILLO-RÓDENAS, 2003; TENG; LIN, 1998).

Tabela 2 Vantagens e desvantagens dos processos de ativação de carvão

Ativação	Vantagem	Desvantagem
Física	Não corrói equipamentos Não possui etapa de lavagem Menor contaminação do ambiente	Temperatura elevada
Química	Baixa temperatura para pirólise Maior rendimento Controle de dimensão dos poros	Uso de produtos corrosivos Contaminação do meio ambiente Necessidade de uma etapa extra de lavagem no produto final

A porosidade do CA pode ser modificada pela variação do método de preparação e sua quantificação é, normalmente, realizada por adsorção física de gases inertes. O processo de ativação de um carvão consiste na formação de poros na estrutura (Figura 2) o que promove o aumento da área superficial (GIRGIS; KHALIL; TAWFIK, 1994). Em geral, a ativação é de extrema importância para aumentar a área superficial e criar a estrutura dos poros usados, posteriormente, no processo de adsorção (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000).

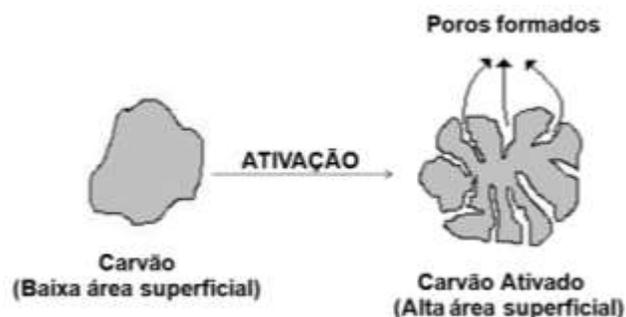


Figura 2 Representação esquemática da formação de poros em um carvão após ativação

Segundo International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (1994), um sólido poroso, como um carvão ativado, é um sólido com cavidades, ou seja, canais ou interstícios, que sejam mais profundos do que a largura. De

forma geral, os poros podem ser classificados como microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) ou macroporos (> 50 nm), além de subdivisões ainda menores como supermicro e ultramicroporos (MANOCHA, 2003). Outra característica dos carvões ativados é apresentar uma grande área superficial entre 300 e ~ 4000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (YANG, 2003), dependendo da metodologia aplicada para a ativação.

2.3 Aplicação do carvão ativado

Com o avanço e desenvolvimento de novas tecnologias, o uso de materiais com características adsorventes tem aumentado a cada ano, principalmente, os adsorventes de baixo custo, como é o caso dos diferentes tipos de carvão ativado disponíveis no mercado, sendo usado em uma grande variedade de processos tais como filtração, purificação, desodorização e separação. Além disso, estes materiais estão sendo empregados na medicina para controle do odor em tratamentos de feridas (NADIA et al., 2002), remédio contra intoxicações em que o carvão ativado atua como adsorvente (REZENDE, 2011.), suporte para catalisadores (BRUM et al., 2011). Encontramos, também, na literatura a utilização de carvão ativado como adsorvente em outras diversas ocasiões. Na remoção de cromo (VI) de solução aquosa (CRONJE et al., 2011; MOHAN; PITTMAN, 2006), de enxofre presente em óleo diesel (PEREIRA, 2011), de microcistinas que são agentes tóxicos produzidos pelas cianobactérias (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2006) de cloreto residual (JAGUARIBE et al., 2005), adsorção de cobre (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012), entre outros (MUCCIACITO, 2013).

Uma alternativa capaz de minimizar ainda mais o custo final do processo é o uso de resíduos agroindustriais que são abundantes e, muitas vezes,

não possuem um reaproveitamento adequado, podendo ser usados com ou sem tratamento prévio. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade adsorptiva do CA, obtido a partir da FBCA, utilizando o Azul de Metileno (AM), como molécula modelo.

2.4 Estudo de adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, a qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, substâncias específicas contidas em soluções aquosas ou em gases, resultando em uma separação que envolve as interações entre os componentes de um determinado sistema (ATKINS, 2008).

Neste processo, as moléculas que estão sendo adsorvidas são denominadas de adsorbato, enquanto o material sólido, no qual ocorre a adsorção, é chamado de adsorvente. Em virtude das diferentes forças de interação envolvidas na adsorção, esta é distinguida entre adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção) (ATKINS, 2008).

No processo de adsorção física ou fisissorção, as interações envolvidas entre o adsorbato e o adsorvente apresentam forças dispersas de London, onde não há transferência nem compartilhamento de elétrons. Essas interações são fracas e de longo alcance, sendo reversíveis, nas quais se observa a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (ATKINS, 2008).

Na adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente em que as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações covalentes, formando uma camada sobre a superfície sólida, sendo o processo irreversível (ATKINS, 2008).

Para o estudo de adsorção, dois princípios podem ser utilizados: a cinética e a isoterma de adsorção. A cinética é voltada para o estudo de mecanismo de velocidade de adsorção do qual se destacam os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem.

Outro dado importante, para o estudo de adsorção, é a quantidade de adsorbato adsorvido (capacidade adsortiva) calculada segundo a Equação 6.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato, C_e (mg L^{-1}), concentração de equilíbrio do adsorbato, V (L) é o volume experimental da solução do adsorbato e m (g), a massa de adsorvente utilizado.

2.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem descreve a velocidade do processo, baseada na capacidade de adsorção do sólido, no qual se verifica uma relação matemática direta entre a variação da velocidade e remoção do adsorbato em relação ao tempo com a diferença na concentração de saturação e o número de sítios ativos do sólido descrito pela Equação 7.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (7)$$

em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade para a equação de primeira ordem, q_t e q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

2.4.2 Modelo cinético de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem descreve a adsorção dependente da quantidade de sítios de adsorção contidos na superfície do material adsorvente, cuja relação matemática é descrita pela Equação 8

$$q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + Q_e t k_2} \quad (8)$$

Nesta equação, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade e q_t e q_e (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente.

2.4.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa as relações de equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato, que, geralmente, são descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvido (q_{eq}) versus a quantidade remanescente na solução em equilíbrio (C_{eq}). Pode ser definida como uma curva que descreve o fenômeno governado pela retenção ou mobilidade de uma substância em um meio poroso sólido em valores de pH e temperatura constante.

2.4.4 Classificação da isoterma decorrente ao formato

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (Figura 3). Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

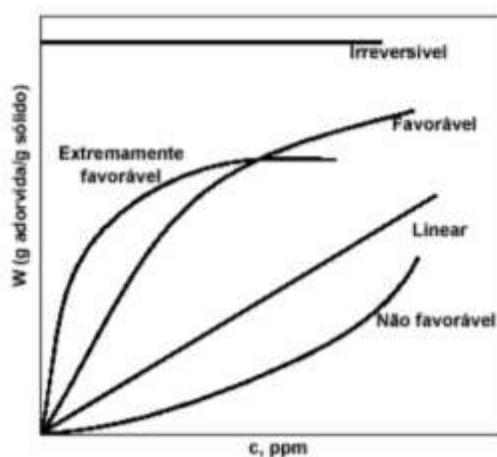


Figura 3 Formas comuns de uma isoterma de adsorção

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, sendo classificadas como favoráveis ou extremamente favoráveis de acordo com a forma da isoterma de adsorção.

O perfil da isoterma de adsorção pode ser utilizado para determinar o tipo de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente, podendo ser utilizada a classificação dada por Giles, em 1974, a qual tem como base as inclinações iniciais e suas curvaturas (Figura 4). Sendo assim, as isotermas de adsorção

podem ser classificadas, conforme sua forma em grupos, por convenção como Linear (C), Langmuir (L), Freundlich (F), alta afinidade (H - “High Affinity” e sigmoide (S - Sigmoid) e subgrupos (1, 2, 3 e 4) (Figura 5). Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, sendo eles: subgrupo 1 - não apresenta platôs, subgrupo 2 - caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 - tem um ponto de inflexão em razão da mudança de forma a côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 definido pela existência de um máximo (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

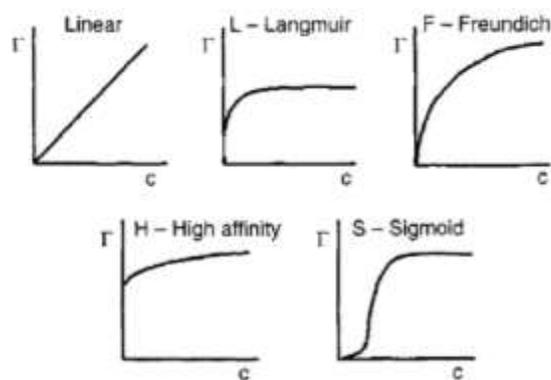


Figura 4 Tipos mais comuns de isotermas de adsorção para soluções aquosas sobre CA.
Fonte: Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006)

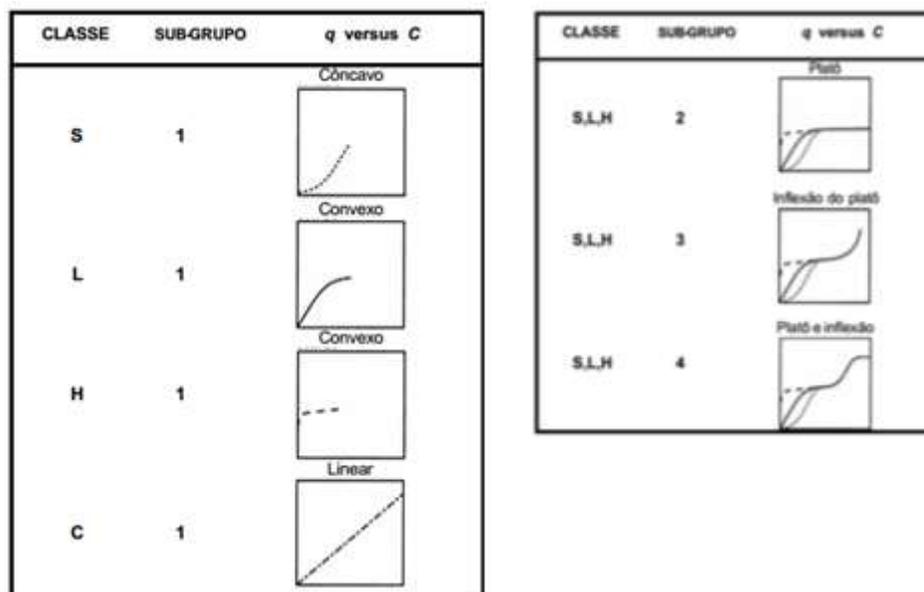


Figura 5. Classificação das isotermas e subgrupos conforme Giles.

Sing (1985), classificou as isotermas de adsorção para sistemas envolvendo sólido/gás a qual foi aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Nesta classificação Sing utilizou números romanos de I a V (Figura 6).

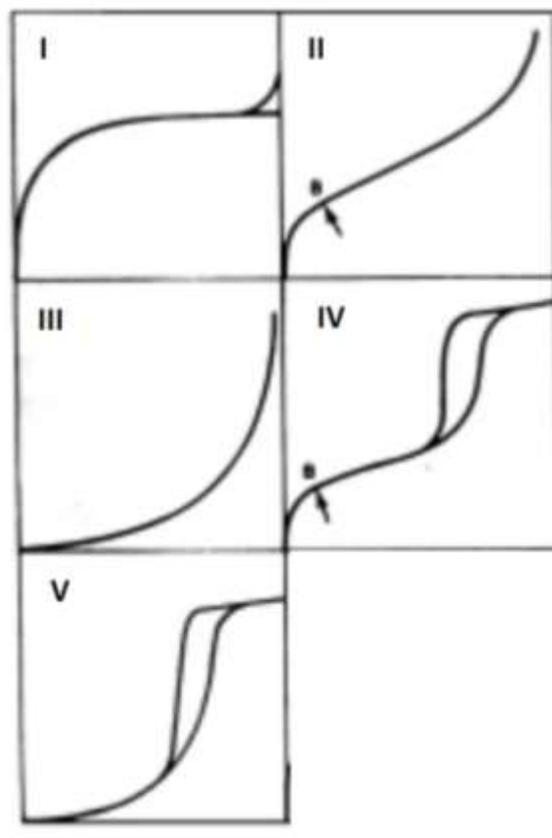


Figura 6 Tipos de isotermas (Volume versus P/P_0) de acordo com a classificação da IUPAC.

Fonte: Florido (2011)

Esta classificação foi desenvolvida com base nas isotermas obtidas com um sólido adsorvente e um gás qualquer como adsorbato. As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido no adsorvente (sólido) medido em função da pressão parcial de equilíbrio à temperatura constante. A pressão, P , é relacionada, preferencialmente, à P_0 , a pressão de vapor de saturação do adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas

condições padrões de temperatura e pressão (0°C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa, P/P_0 . As medidas são feitas a temperaturas, nas quais o gás está no estado líquido e, para o nitrogênio, encontra-se líquido à temperatura de 77 K (GONÇALVES et al., 2013). A seguir são apresentadas explicações para os tipos de isotermas:

Isoterma tipo I: Está relacionada ao aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão até um patamar. É típica de sólido microporoso, ou seja, está associado à adsorção em microporos e é obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. É a forma aproximada do modelo matemático de Langmuir.

Isoterma tipo II: É característica de adsorventes não porosos ou macroporosos. Caracteriza-se pelo aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão e, logo em seguida, mantém-se constante e, então, aumenta novamente com a pressão. Este tipo de isoterma é característica de multicamadas.

Isoterma tipo III: Origina-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente.

Isoterma tipo IV: Está associada a adsorventes mesoporosos. A presença de dois patamares é resultado da formação de duas camadas sucessivas na superfície do sólido quando as interações entre as moléculas e a superfície são mais fortes que entre as das moléculas. Esta isoterma serve como uma impressão digital da geometria específica da estrutura dos poros, na qual esses fenômenos ocorrem. Sua posição determina o tamanho do poro característico do material e dá indícios do volume de poro. Quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros.

Isoterma tipo V: Ocorre em adsorventes mesoporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações. Ela está relacionada à isoterma do

tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

2.5 Utilização de óxidos de ferro para descontaminação ambiental

Compostos de ferro, principalmente óxidos, são materiais de baixo custo, não tóxicos e possuem uma química redox muito interessante, em decorrência da variedade de compostos com diferentes estados de oxidação e estruturas que podem ser formadas, como: Fe° , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH . Por estas razões, estes materiais têm sido utilizados em diferentes reações para a remediação ambiental como, por exemplo: (i) reação de oxirredução para redução de contaminantes tais como, organoclorados, aromáticos, corantes, pesticidas (CAVALOTTI et al., 2009; CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008; PAULA et al., 2015), Cr (VI) e Hg(II), (AMORIM et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2011; PAULA et al., 2013), (ii) reações do tipo Fenton heterogêneo (AMORIM et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2011) e (iii) reações fotocatalíticas, utilizadas para a degradação de contaminantes orgânicos (LIMA et al., 2015; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

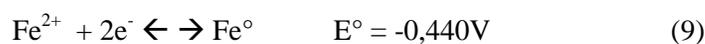
2.6 Ferro metálico como reagente em reações de degradação redutiva de contaminantes orgânicos.

Metais de valência zero, tais como ferro, zinco e níquel tornaram-se uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos. Assim,

recentemente, diversos estudos têm relatado o uso de metais elementares para redução de poluentes (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A utilização de ferro metálico para o tratamento de efluentes pode se tornar uma alternativa eficiente e de baixo custo, pois apresenta uma série de vantagens frente aos demais metais, tais como: é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, é de fácil obtenção e não possui efeito tóxico ao meio ambiente (CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008).

As aplicações atuais de tecnologias à base de ferro podem ser divididas em dois grupos, com base na química envolvida no processo de remediação: tecnologias que usam o ferro como um adsorvente, ou para imobilização de agente contaminante; e aquelas que usam o ferro como um doador de elétrons para quebrar ou para converter contaminantes em uma forma menos (CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008).

A utilização de tecnologias à base de ferro em reabilitação de terrenos e águas contaminadas apresenta uma gama de técnicas propostas que fazem o uso desse elemento como um redutor, devido ao seu papel como um doador de elétrons, decorrente ao par redox formado pelo ferro metálico e íon ferroso Fe^{2+} (Equação 9) (PEREIRA; FREIRE, 2005).



O valor do potencial padrão de redução do Fe° mostra que ele é um agente redutor, relativamente forte, frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênios e muitos outros compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos) (DRIES et al., 2004; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Diversos trabalhos da literatura estudaram o Fe° como agente redutor em reações, para remediação de compostos poluentes via degradação redutiva e um

dos trabalhos mais representativos, a respeito da potencialidade e aplicabilidade do processo de remediação via degradação redutiva com Fe^0 , foi realizado por Gilham e colaboradores. Neste trabalho, os autores desenvolveram uma técnica *in situ* para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos clorados voláteis utilizando Fe^0 (GILHAM, 1996). Em outros trabalhos, Fe^0 ou uma mistura de Fe^0 e óxidos de ferro (FeO , Fe_3O_4) foram obtidos a partir de resíduos industriais e testados em reações redutivas utilizando-se corantes orgânicos, nitrobenzeno e/ou Cr(VI) (AMORIM et al., 2014; COSTA et al., 2010; CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008; MAGALHÃES et al., 2009, 2010; PAULA et al., 2015).

Neste trabalho, o ferro metálico, subproduto da ativação do carvão presente na FBCA, foi caracterizado por DRX e utilizado em reações para degradação redutiva do AM presente em meio aquoso.

3 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a ativação da fração carbonácea presente no resíduo, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA), por um processo inovador utilizando hematita (Fe_2O_3) como agente ativador. Os produtos obtidos, carvão ativado e ferro metálico, foram caracterizados e utilizados em testes de adsorção e descoloração do corante azul de metileno presente em meio aquoso.

3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Ativar a fração carbonácea presente na fuligem do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando as seguintes proporções de FBCA e Fe_2O_3 (comercial): 3:1; 2:1; 1:1; 1:2 e 1:3 (m/m).
- Separar, magneticamente, as frações do carvão ativado (CA) do ferro metálico (Fe°).
- Lavar os carvões ativados com solução de HCl 1:1 V:V para total eliminação do ferro impregnado, obtendo o CA e CALV.
- Caracterizar a FBCA, CA e CALV pelas seguintes técnicas: área superficial B.E.T.; termogravimetria (TG); microscopia eletrônica de varredura (MEV); difração de raios-X (DRX); análise elementar (CHN); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada (FTIR-ATR) e espectroscopia Raman.
- Caracterizar o Fe por difração de raios-X (DRX).
- Estudar a aplicação da FBCA, CA e CALV obtidos para cinética e isoterma de adsorção do contaminante modelo azul de metileno.
- Estudar a aplicação do Fe, para degradação redutiva do contaminante modelo azul de metileno.

A Figura 7 representa, de forma simplificada, os materiais obtidos neste trabalho.

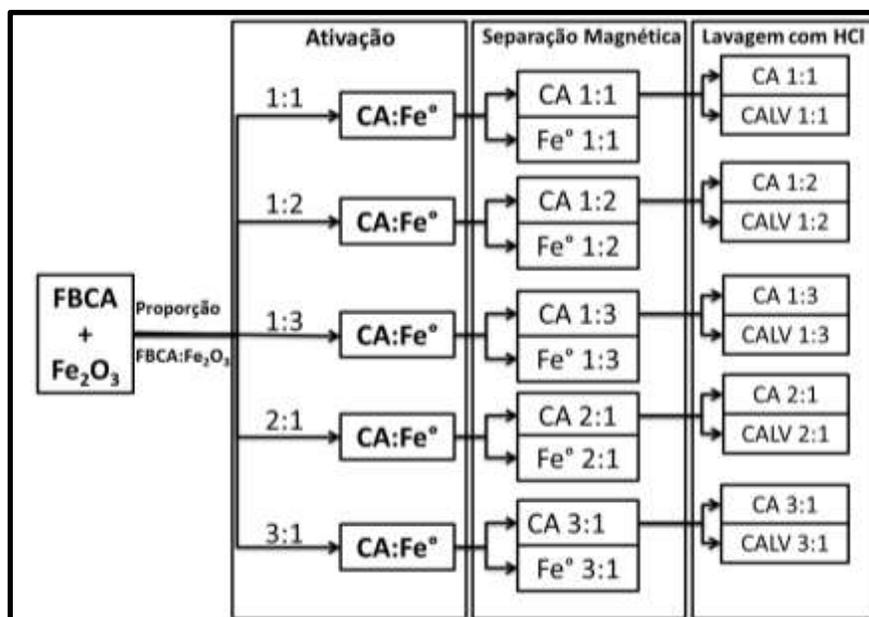


Figura 7 Etapas para obter o CA, CALV e Fe.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A FBCA utilizada neste trabalho foi, gentilmente, cedida por uma usina de álcool e açúcar da região sudeste do estado de Minas Gerais. Antes de utilizar a FBCA, foi triturada em almofariz e, posteriormente, lavada com água destilada para remoção de impurezas, neutralização do pH e seca a 110 °C durante 12 horas.

A ativação da FBCA foi realizada, utilizando óxido de ferro Fe₂O₃ (hematita) comercial da Sigma Aldrich como agente ativante, misturando a FBCA com hematita (Fe₂O₃) comercial e, posteriormente tratado, obtendo-se carvão ativado mais ferro metálico, sendo separados magneticamente e o carvão lavado logo em seguida.

4.1 Ativação da fração carbonácea presente no FBCA

As misturas com diferentes proporções de FBCA e Fe_2O_3 (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 m/m) foram preparadas e transferidas para um tubo de quartzo de 300mm x 20mm. Em seguida, a ativação foi realizada em atmosfera de N_2 ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 900°C , por 1 h, utilizando um forno tubular com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O fluxo de N_2 foi mantido, durante todo o processo, até o resfriamento do forno à temperatura ambiente.

Após ativação dos carvões, a mistura CA/Fe foi separada magneticamente. Os carvões obtidos foram nomeados conforme proporção FBCA: Fe_2O_3 utilizados (CA3:1; CA2:1; CA1:1; CA1:2 e CA1:3). Para remoção do ferro remanescente, os CAs foram lavados numa proporção de 1 g de carvão para 20 mL da solução de HCl 1:1 (v/v), durante 12 h e, em seguida, os materiais foram filtrados e secos em estufa, durante 2h, a 100°C . Os CAs lavados com ácido foram nomeados da seguinte forma: CALV3:1; CALV2:1; CALV1:1; CALV1:2 e CALV1:3.

4.2 Cinética de adsorção

Para os testes de adsorção foram utilizados o corante Azul de Metileno (AM) como molécula poluente modelo. Os testes da cinética de adsorção foram realizados em temperatura ambiente. A massa de 30 mg do carvão ativado foi adicionada a um recipiente, contendo 250 mL do corante AM 30mgL^{-1} , sendo retiradas alíquotas do sobrenadante, em diferentes intervalos de tempo pré-determinados, para determinar a concentração por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 665\text{ nm}$).

A cinética de adsorção do AM pelos carvões ativados e carvão ativado comercial CAC (Synth) foram estudadas pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira e segunda ordem.

As análises de concentração dos corantes, nos ensaios de cinética de adsorção, foram determinadas na região do ultravioleta visível utilizando o equipamento AJMicronal modelo AJX – 3000 PC.

4.3 Isoterma de adsorção

Para os testes de adsorção, foram utilizados 10 mg dos carvões ativados em contato com 10 mL da solução Azul de Metileno de concentração 4000, 3000, 2500, 2000, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 e 5 mg L⁻¹, sob agitação constante por 24 horas. Após as 24 horas de contato, o sobrenadante foi separado por centrifugação, sendo as alíquotas de cada solução analisadas no espectrofotômetro de UV-vis para medidas de absorbância no comprimento de onda de 665nm. O teor de corante adsorvido foi obtido pela diferença de absorbância do corante antes e após a adsorção dos carvões ativados.

As análises de concentração dos corantes nos ensaios de isotermas foram determinadas, na região do ultravioleta visível, utilizando o equipamento AJMicronal modelo AJX – 3000 PC.

4.4 Reação de degradação redutiva do AM

Para os testes de degradação, foi utilizado o corante azul de metileno como molécula poluente modelo. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e utilizando 30 mg de Fe^o e 250 mL do corante a 30 mgL⁻¹ sobre

agitação mecânica. A cinética de degradação foi acompanhada pela retirada de alíquotas do sobrenadante, com centrifugação em intervalos de tempo pré-determinado. Para determinar a concentração do corante, utilizou-se a técnica espectroscopia UV visível ($\lambda = 665 \text{ nm}$).

4.5 Caracterizações dos carvões ativados e ferro

4.5.1 Difração de Raios – X

Os difratogramas de raios –X foram obtidos, utilizando-se o equipamento Rigaku, modelo Última IV, com CuK, $\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ entre o intervalo (2θ): $10\text{-}80^\circ$ com velocidade de varredura igual a 4°min^{-1} .

4.5.2 Análise elementar

As análises quanto aos teores CHN foram realizadas no Analisador Elementar da Leco instrumentos LTDA – modelo TruSpec CHNS – O, utilizando porta amostra de estanho.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais obtidos foi avaliada por meio de um Microscópio eletrônico de varredura da Zeiss - modelo LEO – EVO 40. As amostras foram analisadas sem banho de ouro ou carbono.

4.5.4 Área superficial pelo método B.E.T.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas em um equipamento Quanta Chrome Asi Qwin 2.0, a 77K com 50 pontos coletados de adsorção e dessorção. A área superficial foi calculada pelo método BET e a distribuição de poros foi calculada pelo método BJH, em pressão relativa acima de 0,35. A degaseificação das amostras foi realizada por 12 h a 200° C.

4.5.5 Termogravimetria

As análises térmicas foram obtidas, utilizando uma termobalança-Shimadzu –DTG -60AH e cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera oxidante (50 ml min⁻¹).

4.5.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada (FTIR-ATR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho em um aparelho ThermoScientific IS 50 FT-IR, contato direto da amostra sob o cristal (feixe de infravermelho), com resolução 4 cm⁻¹, 128 scan e faixa espectral de 4000 a 500 cm⁻¹.

4.5.7 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman dos Carvões ativados não lavados e lavados foram obtidos em um aparelho GTA, equipado com software Senterra (Bruker), utilizando laser de comprimento de onda de 633 nm, com 10 varredura de 10 segundos cada, com potencia de 10mW.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras separadas após ativação foram classificadas em duas categorias: Ferro e Carvão ativado. Os carvões ativados foram separados em dois grupos, carvões ativados não lavados (CA) e carvões ativados lavados (CALV). A seguir são apresentadas as caracterizações dos materiais.

5.1 Carvões ativados não lavados e lavados

5.1.1 Análise elementar CHN

A Tabela 3 apresenta a composição elementar dos materiais antes e após a lavagem com HCl. Verifica-se uma diminuição no teor de carbono com o aumento da proporção de Fe_2O_3 . Esta diminuição do teor de carvão, certamente, está relacionada com a presença de ferro nos carvões ativados, que aumenta com a proporção de hematita utilizada na ativação. Isto é comprovado pelo aumento no teor de carvão nos materiais, após a lavagem com HCl, que está relacionado com o ferro lixiviado.

Nota-se, também, que os carvões lavados apresentam maior teor de hidrogênio, indicando que os grupos funcionais dos carvões estão protonados.

Tabela 3 Análise elementar dos carvões ativos antes e após lavagem com solução de HCl 1:1 v/v.

Amostra	% Carbono		% Hidrogênio	
	Não lavado	Lavado	Não Lavado	Lavado
FBCA	88,3	-	1,2	-
CA 3:1	76,5	81,7	0,4	5,3
CA 2:1	69,9	83,6	0,3	5,3
CA 1:1	78,9	80,9	0,3	5,4
CA 1:2	66,6	77,4	0,3	5,3
CA 1:3	59,4	80,6	0,3	6,0

5.1.2 Termogravimetria

O comportamento térmico dos materiais sob atmosfera de ar são mostrados nas curvas TG, na Figura 8, sendo possível observar duas perdas de massa para a maioria dos carvões preparados. A primeira perda observada, próxima a 100°C, é referente à perda de água (7 a 16%). A segunda perda, observada na faixa de 450 a 620°C, é em decorrência da combustão do material carbonáceo.

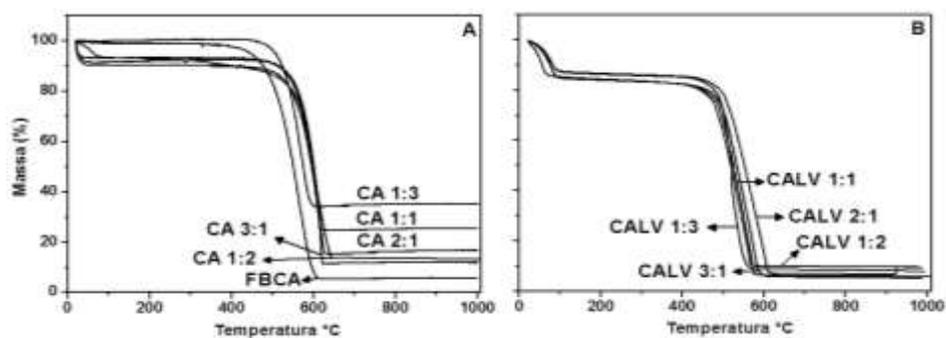


Figura 8 TG dos Carvões ativados não lavados (A) e lavados (B).

A Tabela 4 apresenta as porcentagens de carbono e resíduos obtidos pela análise térmica dos carvões.

Nota-se que a FBCA possui cerca de 5% de resíduo, que, certamente, são as cinzas presentes na fuligem. Porém, após ativação, nota-se que o teor de resíduo nos CAs aumenta de 11 a 34%. Após a lavagem dos carvões com solução ácida, houve uma diminuição no teor de resíduo, comprovando que o ferro impregnado nos poros foi lixiviado. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por análise elementar.

Podemos observar que a perda de massa em decorrência da combustão da FBCA inicia em 390°C enquanto os carvões ativados iniciam a 450°C, mostrando uma maior estabilidade térmica.

Tabela 4 Teores de carbono obtidos na análise térmica para os carvões CA e CALV.

Amostra	Porcentagem Resíduo	Amostra	Porcentagem Resíduo
FBCA	5	-	-
CA – 3:1	12	CALV 3:1	6
CA – 2:1	16	CALV 2:1	7
CA – 1:1	27	CALV 1:1	6
CA – 1:2	15	CALV 1:2	13
CA – 1:3	34	CALV 1:3	8

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização muito utilizada na investigação da estrutura microscópica da matéria. As técnicas espectroscópicas fornecem informações detalhadas sobre os níveis de energia dos materiais estudados.

A Figura 9 mostra os espectros Raman dos carvões ativados antes e após lavagem com HCl.

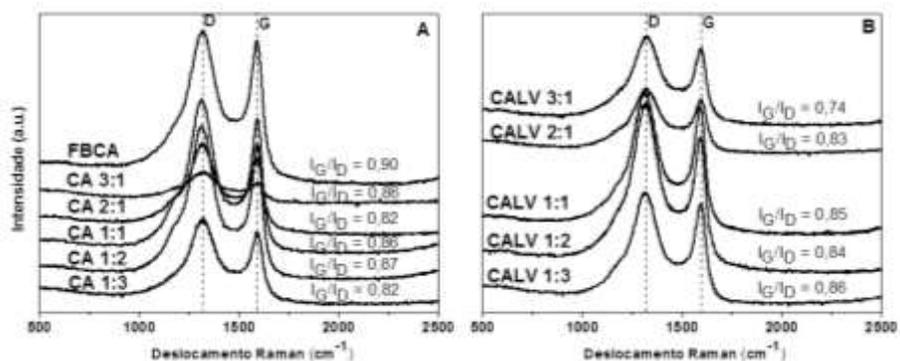


Figura 9 Espectro de Raman dos materiais de Carvão não lavados (A) e lavados (B).

A presença das bandas G e D, observadas em 1580 e 1350 cm^{-1} nos espectros Raman, indica a presença de carbono organizado (grafite) e amorfo, respectivamente (PURCENO et al., 2012).

A intensidade relativa das bandas G e D indica a qualidade dos materiais de carbono formado. A razão I_G/I_D , observada para os carvões (0,71 – 0,94), sugere a presença de maior quantidade de carbono amorfo (PURCENO et al., 2012). Nota-se que os valores de I_G/I_D dos carvões, antes e após lavagem com HCl, são similares, mostrando que não houve mudança de organização do material.

Nota-se que a razão das intensidades das bandas G e D (I_G/I_D) diminuiram após a ativação da FBCA, indicando que o teor de carbono grafítico diminuiu. Isto, certamente, ocorreu, porque o carvão grafítico reagiu, preferencialmente, como a hematita durante a ativação. Resultados similares foram obtidos por Magalhães et al. (2009), quando compósitos de Fe_3O_4 /carvão foram preparados a partir de hematita e piche de alcatrão a 800 °C.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para demonstrar a morfologia das amostras FBCA, CA e CALV como observado na Figura 10. Nota-se que os carvões são constituídos por estruturas fibrosas provenientes do bagaço da cana-de-açúcar e pode-se observar a presença de cavidades com forma de colmeia nas extremidades. De forma geral, as imagens não apresentam diferenças na morfologia da FBCA e dos carvões antes e após lavagem ácida.

Pode-se observar, também, a presença de partículas menores de formas variadas e coloração clara, que são atribuídas ao ferro metálico sendo notado mais claramente na microscopia do CA1:1 (Figuras 10E e 10F).

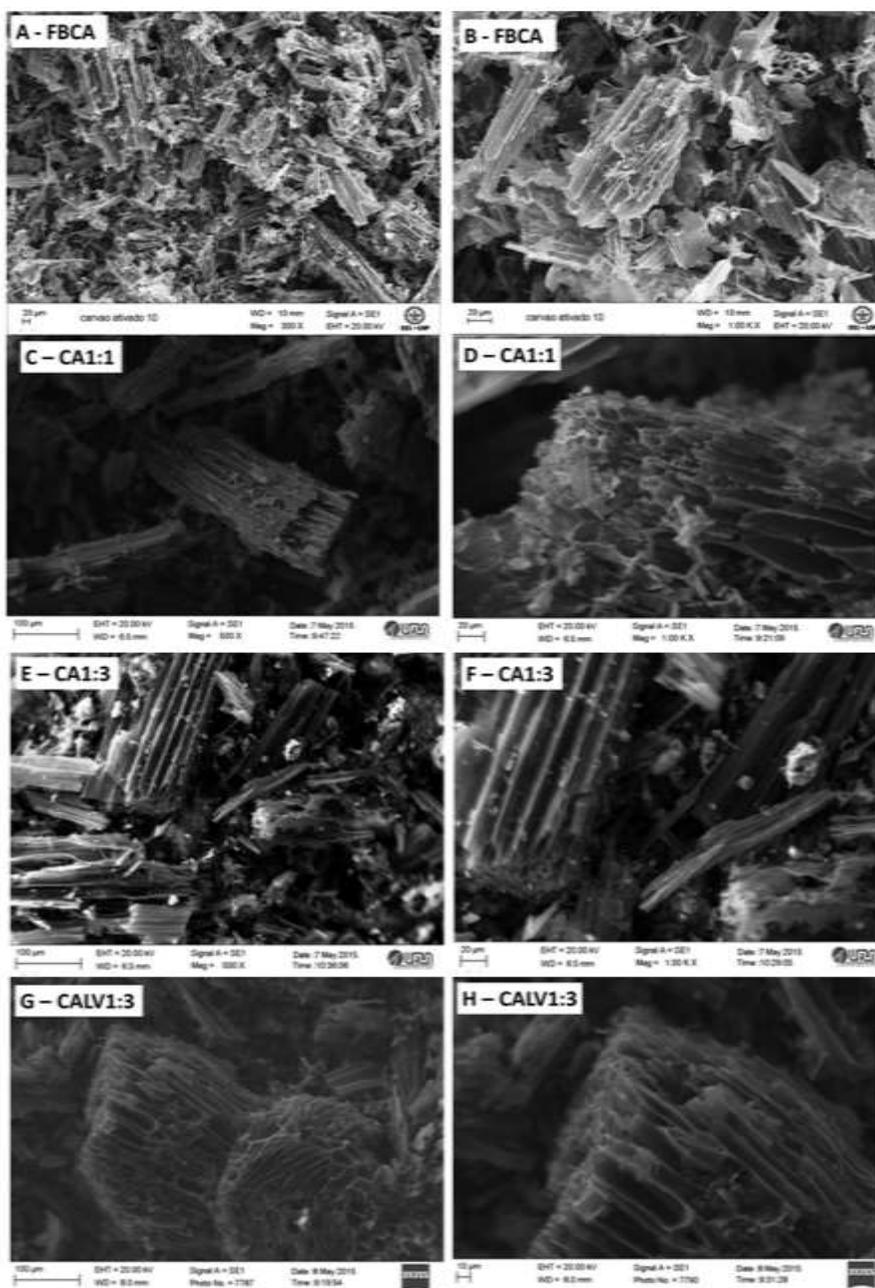


Figura 10 Microscopia eletrônica de varredura do FBCA (A e B), CA1:1 (C e D), CA1:3(E e F) e CALV1:3 (G e H).

5.1.5 Microscopia eletrônica de energia dispersiva - EDS

A Figura 11 mostra as imagens de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva da FBCA, CA1:3 e CALV1:3 (qualitativo para carbono e ferro).

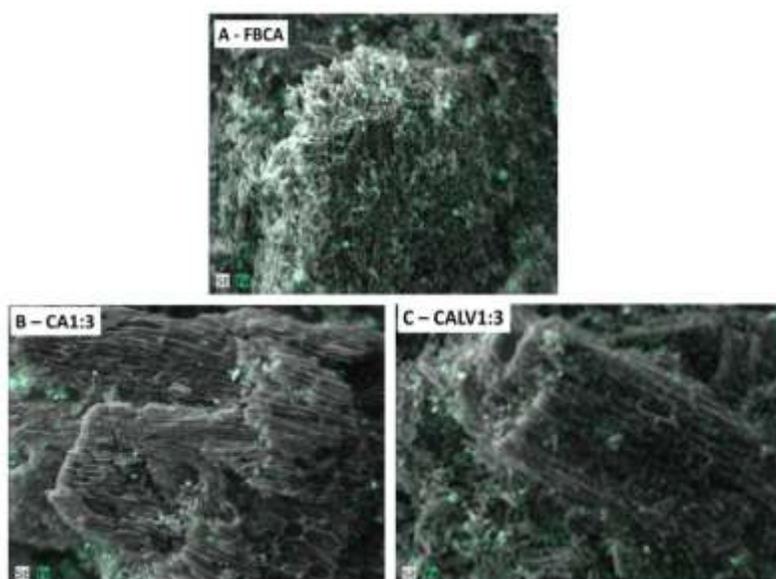


Figura 11 Imagens de Microscopia Eletrônica de Energia Dispersiva dos carvões FBCA (A); CA 1:3 (B) e CALV 1:3 (C).

As imagens de EDS mostram que o ferro está presente e distribuído de forma homogênea nas amostras, porém, nos carvões CA1:3 e CALV1:3, as partículas de ferro estão mais aglomeradas.

5.1.6 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 12 apresenta os difratogramas dos carvões ativados não lavados (Figura 12A) e lavados (Figura 12B). O difratograma dos materiais CA e CALV apresentam linhas de difração alargadas entre 15-35 e 40-50 graus, indicando a presença de carvão amorfo. Nota-se, ainda, a presença de picos referentes ao óxido de silício na estrutura de quartzo em 26,5° e 20,7° (JCDPS 2-458) e cristobalita em 21,8° e 36,5° (JCDPS 2-285), que constitui a cinza da FBCA (SCHETTINO JUNIOR et al., 2007).

Nota-se que o DRX dos CAs (Figura 12A) possui linhas de difração, referentes às fases FeO em 42,0° (JCDPS 1-1223), Fe₃C em 43,5° (JCDPS 6-670) e Fe° em 44,5° (JCDPS 1-1262), formados pela redução carbotérmica do Fe₂O₃ durante o tratamento térmico. A presença destas fases nos CAs mostra que a separação magnética não foi eficiente. Porém, após a lavagem dos CAs com solução de ácido clorídrico, houve a remoção de grande parte das fases de ferro pela lixiviação em meio ácido. Isto é comprovado pelo desaparecimento das linhas de difração da wustita, carbeto de ferro e o ferro metálico, nos difratogramas, apresentados na Figura 12B. A remoção das fases de ferro dos carvões ativados é importante, para a desobstrução dos poros, formados durante a ativação da FBCA.

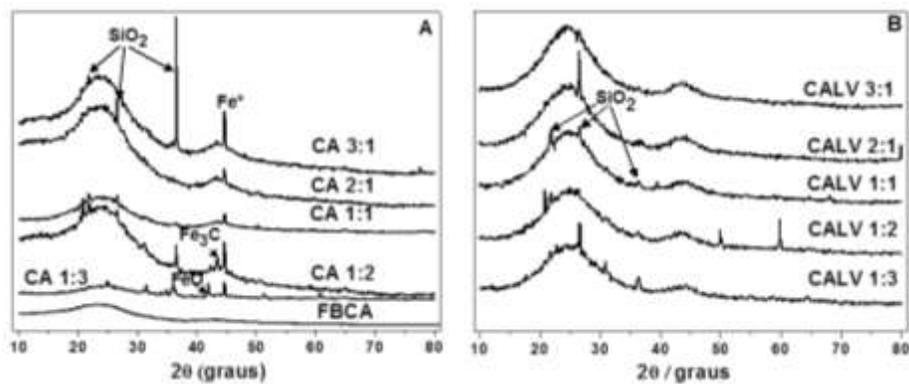


Figura 12 Difractogramas dos carvões ativados obtidos antes e após lavagem com solução de HCl.

5.1.7 Área superficial B.E.T

A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos CALVs e na Figura 14 a distribuição de poros.

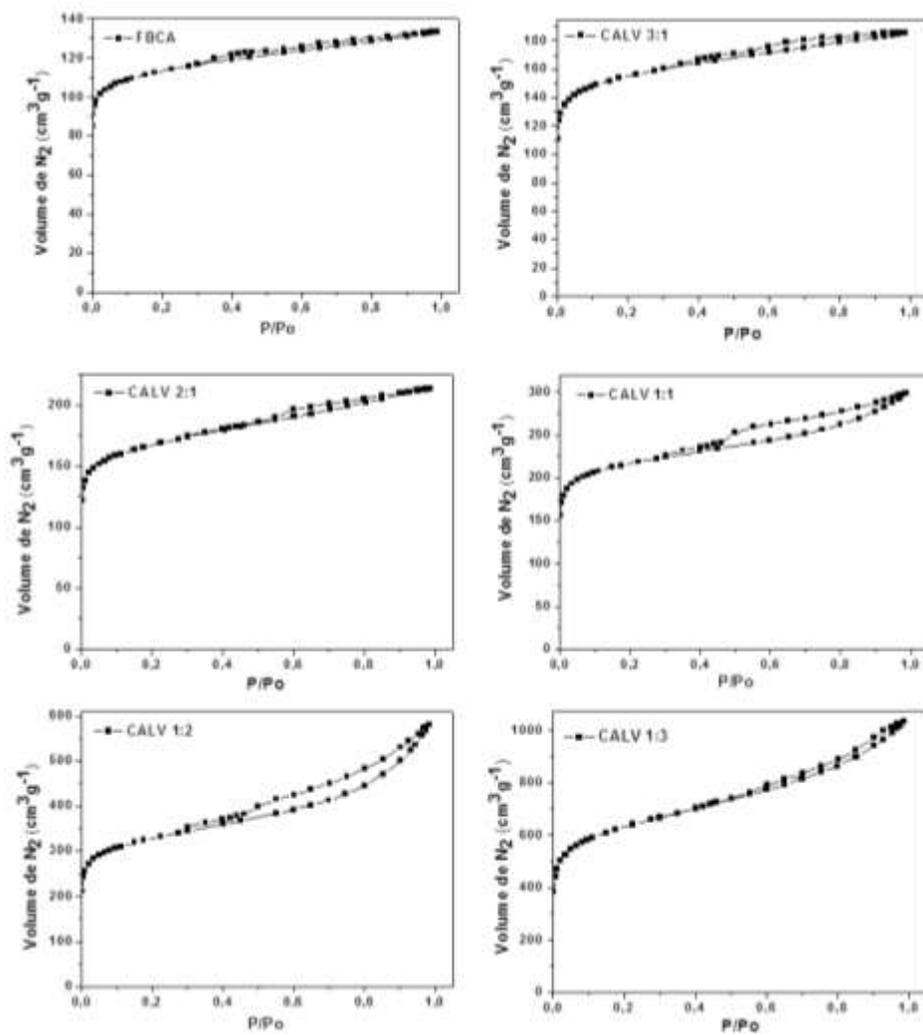


Figura 13 Isotherma de adsorção dos carvões CALVs.

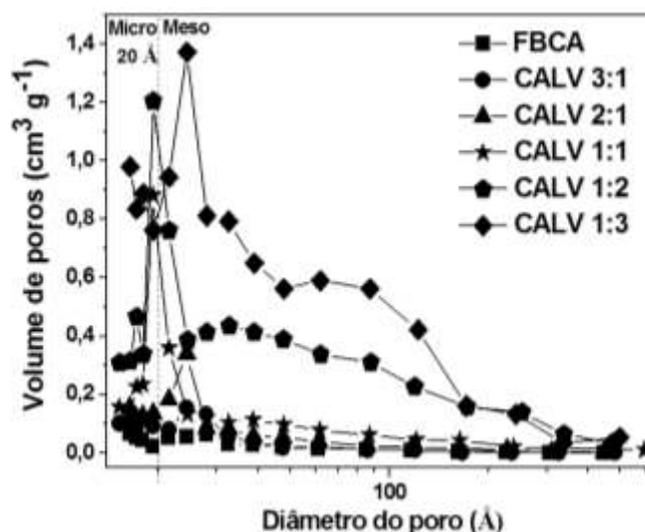


Figura 14 Distribuição de poros dos carvões CALVs.

As isotermas mostradas na Figura 13 apresentam perfil do tipo IV, de acordo com a classificação I.U.P.A.C., mostrando que os carvões possuem mesoporos. Segundo a literatura (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), isotermas do tipo IV se assemelham a isotermas do tipo II, mas, além disso, em vez de adsorção em superfícies abertas em altas pressões relativas, a adsorção ocorre em mesoporos. Tais isotermas podem exibir histerese quando o mecanismo de adsorção por condensação capilar em mesoporos se difere daquele de dessorção. Sendo assim, a presença de histerese nas isotermas da Figura 13 evidencia a presença de mesoporos. Nota-se, também, que as isotermas apresentam elevada adsorção a baixas pressões relativas ($<0,05$), o que indica a presença de microporos (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Estes fatores indicam que os carvões estudados possuem micro e mesoporos e o aumento do volume de N_2 adsorvido com o ter de ferro, utilizado na ativação da FBCA, sugere um expressivo aumento de área superficial. A distribuição de poros (Figura 14) mostra que as quantidades de micro e mesoporo aumentam

nos carvões que foram ativados com maior teor de hematita. Nos carvões CA1:2 e CA1:3 este aumento foi mais expressivo.

A Tabela 5 apresenta os valores da área superficial BET e os parâmetros de distribuição de tamanho de poros, calculado pelo método BJH, para os carvões ativados após lavagem com HCl.

Tabela 5 Área superficial e parâmetros de distribuição de poros calculados pelo método BJH.

Materiais	Área Superficial B.E.T. (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})
FBCA	438	0,2130	0,1730	0,0400
CALV3:1	586	0,2874	0,2030	0,0844
CALV2:1	631	0,3303	0,2060	0,1243
CALV1:1	821	0,4622	0,2750	0,1872
CALV1:2	1216	0,8969	0,3640	0,5329
CALV1:3	2331	1,5980	0,6500	0,9480

Pode-se observar, na Tabela 5, que ocorre um aumento de área superficial muito significativo, decorrente do aumento da hematita utilizada no processo de ativação. Sendo assim, para maior proporção de Fe_2O_3 utilizada na ativação, obteve-se um CA com área superficial igual a $2331 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, cerca de 5 vezes maior do que a área do FBCA. Nota-se, também, que os volumes de micro, meso e total de poros aumentam com o teor de hematita utilizada na ativação. Este resultado, assim como a distribuição de poros (Figura 14), mostra que, nos carvões CALV 1:2 e CALV 1:3, houve maior aumento no volume de poros. Isso explica o maior aumento na área superficial destes materiais.

5.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - refletância total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) foram realizadas por refletância total atenuada (ATR). Nas Figuras 15A e 15B pode-se observar os espectros de infravermelho da FBCA e dos carvões ativados antes e após a lavagem com solução de HCl. Não se percebem diferenças significativas entre os espectros, o que indica que não houve alterações químicas significativas na superfície dos materiais tanto na ativação como na lavagem com HCl 1:1 v/v.

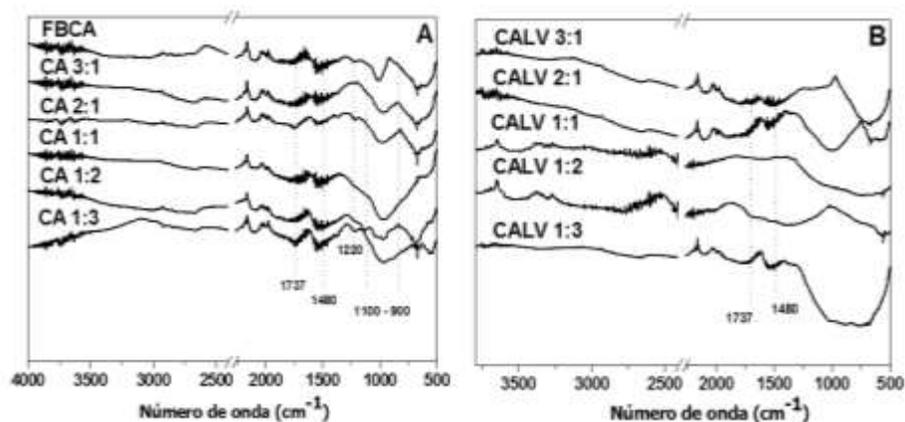


Figura 15 Espectros de infravermelho do FBCA + Carvões ativados (A) e dos carvões ativados lavados (B).

Pode-se notar com mais clareza, nestes espectros, a banda larga na região entre 1100 até 900 cm^{-1} que é característica de grupos siloxanos (TSONCHEVA et al., 2015). Este resultado corrobora com aqueles observados no DRX, onde se observam, claramente, picos referentes ao SiO_2 .

5.1.9 Testes de adsorção

5.1.9.1 Cinética de adsorção

Os carvões ativados e a FBCA foram testados quanto à capacidade de adsorção da molécula orgânica azul de metileno com objetivo de investigar o potencial desses materiais como adsorvente para aplicações em remediação ambiental.

A Figura 16 apresenta a cinética de adsorção do AM pelos carvões antes (A) e após a lavagem com solução ácida (B).

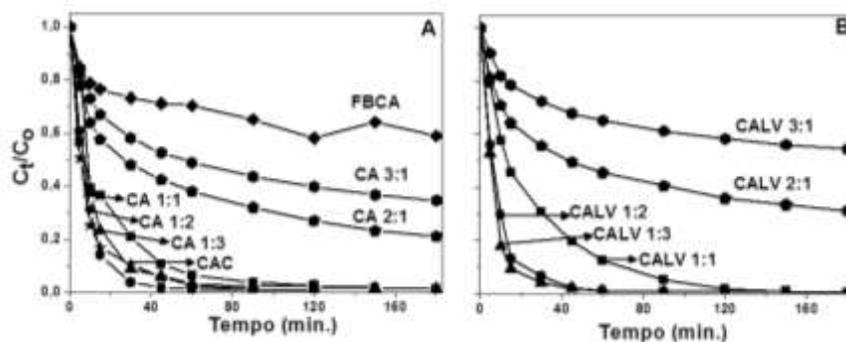


Figura 16 Cinética de adsorção do AM 30mgL⁻¹ pelos carvões antes (A) e após a lavagem (B) com HCl 1:1 v/v.

Observa-se que os CAs e CALVs, preparados com maior proporção de Fe₂O₃, apresentam melhores resultados para adsorção do corante AM. Os carvões CA1:2, CA1:3, CALV1:2 e CALV1:3 possuem capacidade de adsorção muito semelhante ao carvão ativado comercial, com descoloração de cerca de 100% da solução em apenas 60 min de contato. Este aumento na eficiência dos

carvões para adsorção do AM em solução está relacionado com o aumento da sua área superficial.

A Tabela 6 apresenta a porcentagem de AM adsorvido nos carvões até o tempo de 60 min de contato. Como podem ser observados, os carvões CA3:1, CA2:1 e CA1:1 não lavados obtiveram uma adsorção maior que os lavados. Isso, certamente, está relacionado com o ferro metálico que ficou impregnado nestes materiais, após a separação magnética, os quais podem promover a descoloração do AM por meio de reações de degradação redutiva. Segundo Cundy, Hopkinsona e Whitbyb (2008), o ferro metálico reduz compostos orgânicos, levando à formação de intermediários mais biodegradáveis e sem cor (corantes). Sendo assim, a melhor eficiência apresentada dos carvões CA3:1, CA2:1 e CA1:1 se deve ao processo de adsorção e degradação redutiva do AM, que ocorre simultaneamente. Por outro lado, a remoção da cor de AM, obtida com os CALVs, ocorreu em virtude somente da adsorção.

Tabela 6 Porcentagem de AM adsorvido pelos carvões em 60 min de contato.

Amostra	Porcentagem de AM adsorvida	
	Não Lavados	Lavados
FBCA	30	-
CA 3:1	51	35
CA 2:1	62	55
CA 1:1	99	88
CA 1:2	100	100
CA 1:3	100	100

É interessante ressaltar que os carvões CA1:2 e CA1:3, antes e após lavagem com solução de HCl, adsorveram 100% do corante, mostrando que, após a remoção do Fe⁰ impregnado, a capacidade de adsorção não foi alterada.

Outro ponto importante a ser ressaltado é que o teste de adsorção, realizado com a FBCA tratada termicamente a 900 °C, por 1 h, sub fluxo de N₂

(100 mLmin⁻¹), não apresentou diferença significativa em relação à FBCA não tratada.

5.1.9.2 Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção destes materiais foi investigada utilizando os seguintes modelos: pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem.

As Figuras 17 e 18 representam os gráficos dos ajustes matemáticos para os carvões ativados antes e após a lavagem com solução de HCl, respectivamente.

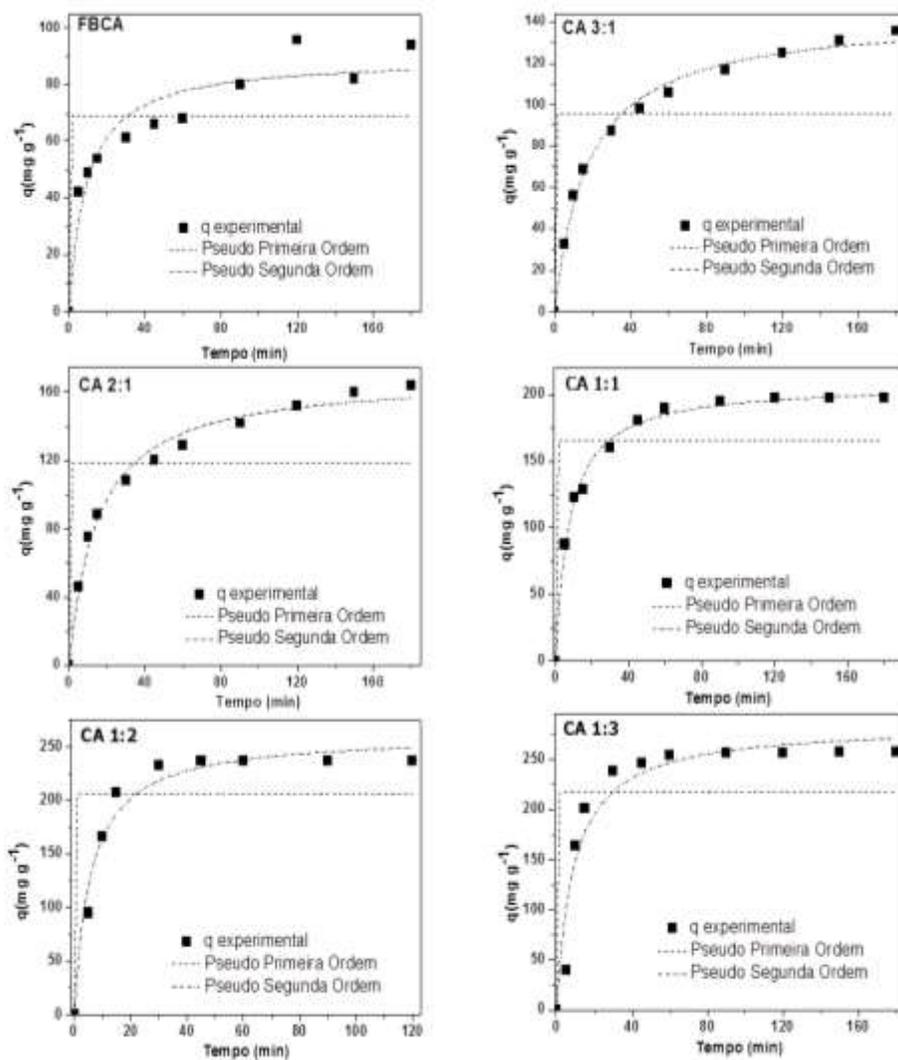


Figura 17 Modelos cinéticos de adsorção do AM pelos carvões ativados não lavados com solução de HCl.

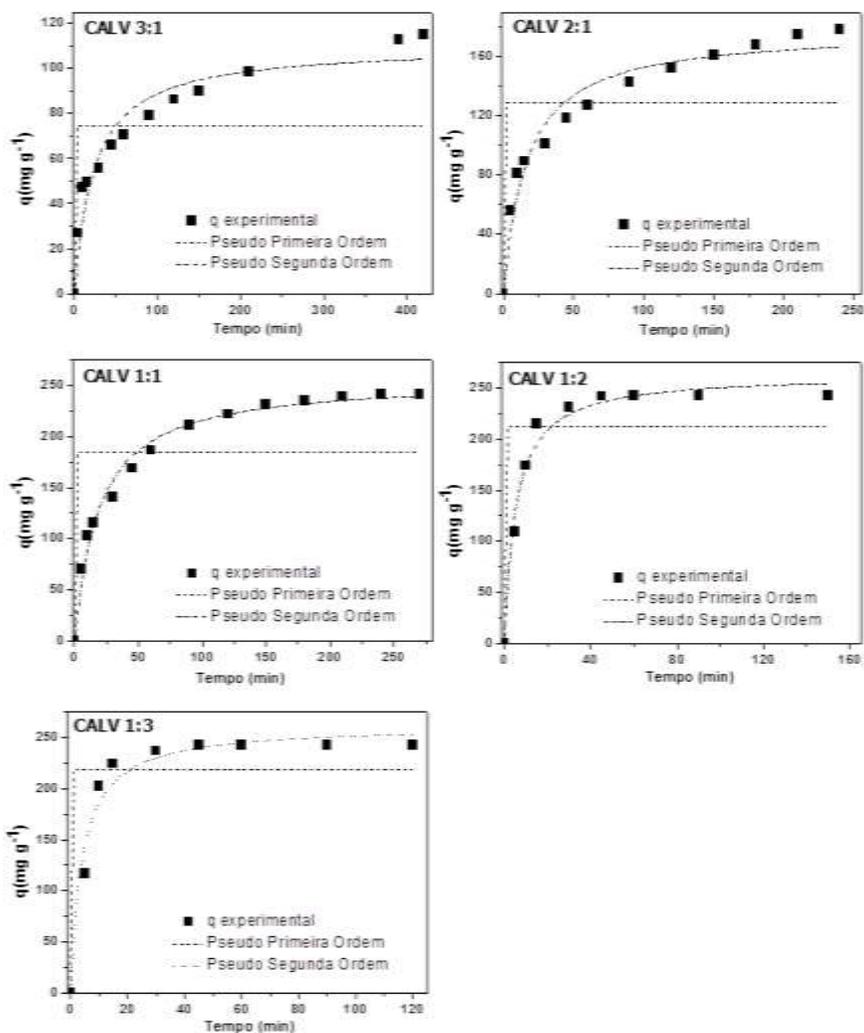


Figura 18 Modelos cinéticos de adsorção do AM pelos carvões ativados lavados com solução de HCl.

O estudo de cinética de adsorção utiliza modelos matemáticos com o objetivo de explicar os mecanismos de adsorção e os valores obtidos para a FBCA os carvões CA e CALV são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Modelagem cinética de adsorção dos materiais não lavados e lavados.

Amostra		FBCA	CA 3:1	CA 2:1	CA 1:1	CA 1:2	CA 1:3
Pseudo	qe	69 ± 9	95 ± 10	118 ± 10	165 ± 7	205 ± 9	217 ± 10
Primeira	k	13,9	18,3	22,9	31,6	39,4	41,3
Ordem	r ²	0,541	0,377	0,425	0,601	0,626	0,441
Pseudo	qe	89 ± 6	143 ± 2	169 ± 2	208 ± 1	261 ± 4	284 ± 5
Segunda	k	0,001	4 x 10 ⁻⁴	4x10 ⁻⁴ ±	6x10 ⁻⁴ ±	6x10 ⁻⁴ ±	3x10 ⁻⁴ ±
Ordem		± 40	± 10	12	8	17	3
	r ²	0,914	0,992	0,987	0,993	0,969	0,929
Amostra		-	CALV 3:1	CALV 2:1	CALV 1:1	CALV 1:2	CALV 1:3
Pseudo	qe	-	63 ± 13	101 ± 11	148 ± 11	212 ± 8	219 ± 7
Primeira	k	-	12,7	19,4	28,4	40,3	41,6
Ordem	r ²	-	0,340	0,402	0,365	0,671	0,728
Pseudo	qe	-	98 ± 2	148 ± 2	221 ± 1	264 ± 3	261 ± 3
Segunda	k	-	4x10 ⁻⁴ ±	4x10 ⁻⁴ ±	3x10 ⁻⁴ ±	7x10 ⁻⁴ ±	9x10 ⁻⁴ ±
Ordem		-	12	10	7	14	22
	r ²	-	0,991	0,991	0,996	0,978	0,967

A modelagem cinética para a FBCA, CAs e CALVs, utilizando o corante AM, é melhor representada pelos modelos de pseudosegunda ordem, por apresentarem maiores coeficientes de correlação (r²). Com os resultados dos modelos estudados tanto para os carvões não lavados como para os carvões lavados, pode-se afirmar que os mecanismos predominantes no processo indicam que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no tempo, com adsorção em dois ou mais sítios disponíveis (Pseudosegunda Ordem).

5.1.9.3 Isotermas de adsorção

Na Figura 19 são apresentadas as isotermas de adsorção para os carvões ativados lavados. Pode-se observar que a capacidade de adsorção do corante AM

aumenta com o teor de hematita utilizada na ativação. É interessante ressaltar que carvão CALV1:3 apresenta uma capacidade adsortiva (1380 mgg^{-1}) 7 vezes maior do que a FBCA.

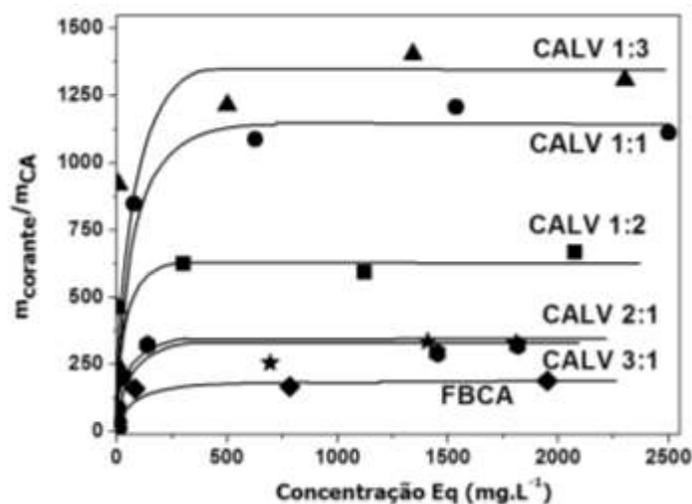


Figura 19 Isoterma de adsorção do AM pelos carvões CALV.

Nota-se, na Figura 19, que os carvões apresentam grande adsorção para concentrações baixas de AM e que a forma destas isotermas é convexa, o que permite classificá-las em favoráveis ou extremamente favoráveis. De acordo com a classificação de Giles, estas isotermas podem ser classificadas como tipo L2 que indica afinidade relativamente forte entre adsorvato e adsorvente em um processo de quimissorção, seguindo o modelo de Langmuir, o qual indica uma homogeneidade na superfície destes materiais com sítios de adsorção semelhantes (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Na Figura 20 é apresentada a comparação da área superficial BET com o q_e calculado a partir da isoterma de adsorção do AM. Nota-se que o aumento da capacidade de adsorção do AM segue uma mesma tendência da área superficial.

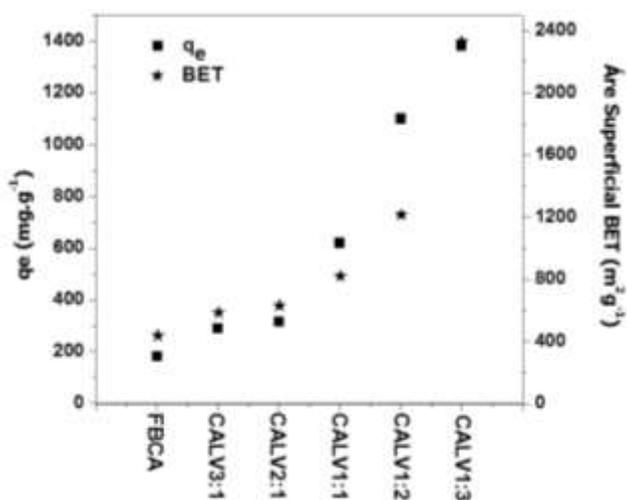


Figura 20 Comparação do q_e experimental e área superficial BET.

5.2 Resultados preliminares obtidos com o ferro separado dos CAs

5.2.1 Difração de Raios-X das amostras magnéticas (Fe)

A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras magnéticas após separação dos carvões ativados. Nota-se que os difratogramas possuem linhas de difração referente à Fe^0 em $44,6^\circ$ e $65,1^\circ$ (JCDDS 1-1262), formados pela redução carbotérmica do Fe_2O_3 durante o tratamento térmico. Para o Fe2:1, observa-se a presença de picos referentes ao óxido de silício (quartzo) com sinal mais intenso em $26,5^\circ$ (JCDDS 2-458).

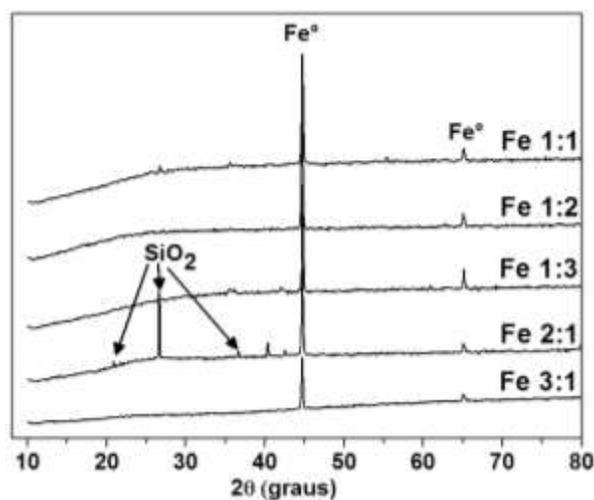


Figura 21 Difratomogramas das amostras magnéticas de ferro.

Sendo assim, pode-se dizer que a hematita utilizada para ativação da FBCA foi reduzida a ferro metálico e, por isso, estas amostras podem apresentar atividade em reações para degradação redutiva de compostos orgânicos.

5.2.2 Degradação redutiva do azul de metileno

As amostras magnéticas contendo ferro metálico foram testadas quanto à capacidade de redução da molécula orgânica azul de metileno com objetivo de investigar o potencial desses materiais para aplicações em remediação ambiental. A Figura 22 apresenta a cinética destas reações.

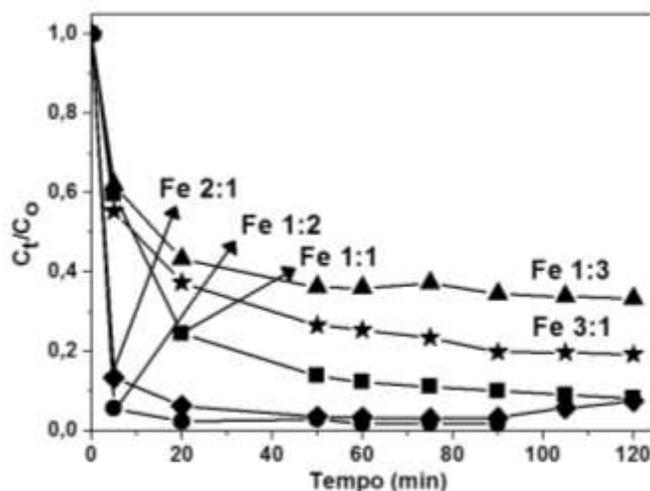


Figura 22 Cinética de redução do AM 30 mgL^{-1} pelos materiais de Ferro.

Pode-se observar que as amostras de ferro metálico apresentaram uma alta eficiência para redução do corante AM. Os materiais separados magneticamente Fe2:1 e Fe 1:2 descoloriram 100 % da solução, em apenas 20 min de contato e esta melhor eficiência pode estar relacionada com o teor de ferro metálico na superfície. As amostras Fe1:1, Fe3:1 e Fe1:3 apresentaram menor eficiência, o que pode estar relacionado com a oxidação do Fe, presente na superfície, quando estes materiais foram expostos ao ar atmosférico.

Nota-se que o Fe apresentou uma eficiência considerável, para reduzir o AM, o que confirma a atividade do Fe^0 nestas reações.

Os resultados obtidos mostraram que a redução carbotérmica da hematita (Fe_2O_3) foi eficiente para obtenção de amostras ricas em ferro metálico com alta atividade em reações para degradação redutiva do AM.

6 CONCLUSÃO

Neste presente trabalho, o método de ativação, utilizado para produzir carvão ativado a partir da FBCA, empregou Fe_2O_3 como agente ativador, mostrou-se uma alternativa altamente eficiente, pois foi possível obter um carvão ativado mesoporoso com área superficial igual a $2331 \text{ mg}^2\text{g}^{-1}$, cerca de sete vezes maior do que a da FBCA. A área superficial e o volume de poros dos materiais aumentaram com o teor de Fe_2O_3 utilizado na ativação, mostrando grande dependência na quantidade do agente ativador. Os carvões ativados, obtidos após separação magnética do Fe (CA) e após lavagem com solução ácida (CALV), são constituídos por carvão amorfo e grafítico. Estes materiais apresentaram alta eficiência, para a adsorção do AM e a capacidade adsortiva aumentou com o teor de hematita utilizada na ativação. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem. A isoterma de adsorção mostrou que o melhor carvão preparado adsorveu cerca de 1380 mg.g^{-1} do corante AM. A fração magnética (Fe) é constituída, basicamente, por ferro metálico e apresentou alta eficiência em reações, para degradação redutiva do corante AM, obtendo uma redução de 100% do corante nos primeiros 20 min de reação.

Estes resultados mostram que o processo de ativação é altamente eficiente e os produtos obtidos, CA, CALV e Fe, apresentam grande potencial para aplicação para remediação ambiental.

7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS POLO CENTRO SUL. **Aspectos ambientais da cadeia do etanol de cana-de-açúcar**. Piracicaba, 2008. 12 p.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from agricultural by-products: preparation, properties, and application in cane sugar refining. **Bioresource Technology**, Essex, v. 71, p. 113-123, Jan. 2000.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. **Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas**. 2006. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

AMORIM, C. C. et al. Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 209, p. 645-651, Oct. 2012.

AMORIM, C. C. et al. Use for tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. **Chemosphere**, Oxford, v. 109, p. 143-149, Feb. 2014.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 427 p.

BRUM, S. S. et al. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, set. 2011.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: General**, Oxford, v. 367, n. 1/2, p. 53-58, Oct. 2009.

CAVALOTTI, R. L. et al. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, jul. 2009.

COSTA, C. R. et al. Desenvolvimento de acessórios têxteis a partir de bagaço da cana-de-açúcar. In: CIPED, 5., 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2009. p. 1656-1662.

COSTA, R. C. C. et al. Controlled reductions of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). **Chemosphere**, Oxford, v. 78, p. 1116-1120, Jan. 2010.

CRONJE, K. J. et al. Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. **Desalination**, Amsterdam, v. 275, n. 1/3, p. 276-284, July 2011.

CUNDY, B. A.; HOPKINSON, L.; WHITBY, L. D. R. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 400, p. 42-51, Aug. 2008.

DRIEMEIER, C. et al. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, Lausanne, v. 214, n. 1, p. 111-116, Nov. 2011.

DRIES, J. et al. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems. **Environmental Science and Technology**, Berkeley, v. 38, n. 10, p. 2879-2884, Apr. 2004.

FLORIDO, L. P. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 2011. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

GEORGE, P. A. O. et al. Residue from sugarcane juice filtration (Filter Cake): energy use at the sugar factory. **Waste and Biomass Valorization**, New York, v. 1, n. 4, p. 407-413, Oct. 2010.

GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Plantio de cana-de-açúcar: revisão de literatura. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garça, v. 7, p. 1-15, 2009.

GILHAM, R. W. **In situ treatment of groundwater**: metal-enhanced degradation of chlorinated organic contaminants. Waterloo: University of Waterloo, 1996. 609 p.

GIRGIS, B. S.; KHALIL, L. B.; TAWFIK, T. A. M. Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Malden, v. 61, n. 1, p. 87-92, Sept. 1994.

GONÇALVES, M. et al. Micro mesoporous activated carbon from coffee huskas biomass waste for environmental applications. **Waste Biomass Valor**, New York, v. 4, p. 395-400, June 2013.

GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out. 2007.

GUPTA, V. K.; SUHA, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, June 2009.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Dec. 2007.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

JAGUARIBE, E. F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005.

KALDERIS, D. et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 15, p. 6809-6816, Oct. 2008.

LILLO-RÓDENAS, M. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, Elmsford, v. 41, n. 2, p. 267-275, 2003.

LIMA, V.C. L. et al. Synergism between n-type WO_3 and p-type δ -Fe OOH semiconductors: high interfacial contacts and enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 165, p. 579-588, Apr. 2015.

LIU, T. H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 158, n. 2, p. 129-142, Apr. 2010.

MAGALHÃES, F. et al. Hematite reactions with tar to produce carbono/iron composites for the reductions of Cr (VI) contaminant. **Hyperfine Interact**, Berlin, v. 195, p. 43-48, Jan. 2010.

MAGALHÃES, F. et al. Novel highly reactive and regenerable carbono/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1/3, p. 1016-1022, June 2009.

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sādhanā**, Vallabh Vidyanagar, v. 28, p. 335-348, Apr. 2003.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. New York: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 536 p.

MARTÍN-LARA, M. Á. et al. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. **Desalination**, Amsterdam, v. 256, n. 1/3, p. 58-63, June 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 762-811, Sept. 2006.

MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Meio Filtrante**, São Paulo, p. 5, fev. 2013.

NADIA, A. et al. Feridas malignas: uma revisão de literatura. **Revista Brasileira de Cancerologia**, São Paulo, v. 48, n. 3, p. 411-417, set. 2002.

NEGRÃO, L. C.; URBAN, M. L. Álcool como “Commodity” internacional. **Economia e Energia**, Cidade Nova, n. 47, p. 8-18, 2005.

OLIVEIRA, E. F. P. et al. Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 194, p. 393-398, Aug. 2011.

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

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues: I., sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Essex, v. 74, n. 1, p. 69-80, Aug. 2000.

PAULA, J. C. M. de. **Aproveitamento de resíduos de madeira para confecção de briquetes**. 2006. 48 p. Monografia (Especialização em Ciências Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

PAULA, N. L. et al. Efficient reduction of nitrobenzene into aniline using Fe-rich waste from electric furnace dust. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 13, n. 3, p. 347-351, June 2015.

PAULA, N. L. et al. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 9, p. 1332-1337, ago. 2013.

PEREIRA, F. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

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

PINTO, M. V. de S.; SILVA, D. L. da; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 42, n. 4, p. 75-82, 2012.

PURCENO, D. A. et al. Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynilestradio. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 379, p. 84-88, May 2012.

QURESHI, K. et al. Physical and chemical analysis of activated carbon prepared from sugarcane bagasse and use for sugar decolorisation. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, Singapura, n. 1/3, p. 144-148, Feb. 2008.

RAMOS, H. P. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

REZENDE, S. C. Intoxicações exógenas. **RBM Revista Brasileira de Medicina**, São Paulo, v. 68, n. 1, p. 17-25, 2011.

SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 216, n. 1/4, p. 351-359, July 2010.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

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

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determinations of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 14, p. 6017-27, Sept. 2008.

SZWARC, A. Sugarcane ethanol: sustainable feedstock for bioplastics. **Bioplastic Quarterly Newsletter**, Washington, Mar. 2011. Disponível em: <http://www.aoel.org/fileadmin/aoel/BioVP_downloads/Literatur/036_UNICA_Alfred_Szwarc_Sugarcane_ethanol_sustainable_feedstock_for_bioplastics.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2015.

TEIXEIRA, S. R. et al. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 91, n. 6, p. 1883-1887, June 2008.

TENG, H.; LIN, H. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. **AIChE Journal**, New York, v. 44, n. 5, p. 1170-1177, May 1998.

TSONCHEVA, T. et al. Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 214, p. 87-95, Nov. 2015.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em:
<<http://www.unicadata.com.br>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 5, p. 493-501, Aug. 2004.

VASCONCELOS, Y. Cinzas de valor. **FAPESP**, São Paulo, n. 174, p. 70-73, 2010.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 46, p. 218-235, June 2015.

YANG, R. T. Activated carbon. In: _____. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey: J. Wiley, 2003. p. 79-130.

YORGUN, S.; VURAL, N.; DEMIRAL, H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 122, n. 1/3, p. 189-194, June 2009.