



**PEDRO BARROSO GOMES**

**AVALIAÇÃO DA HEMATITA COMO AGENTE ATIVANTE  
NA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E FERRO  
METÁLICO**

**LAVRAS – MG  
2022**

**PEDRO BARROSO GOMES**

**AVALIAÇÃO DA HEMATITA COMO AGENTE ATIVANTE NA OBTENÇÃO DE  
CARVÃO ATIVADO E FERRO METÁLICO**

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

Prof. Dr. Fabiano Magalhães  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2022**

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

Gomes, Pedro Barroso.

Avaliação da hematita como agente ativante na obtenção de carvão ativado e ferro metálico / Pedro Barroso Gomes. - 2022.  
87 p. : il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.  
Bibliografia.

1. Agente ativante. 2. Carvão ativado. 3. Ferro metálico. I.  
Magalhães, Fabiano. II. Título.

**PEDRO BARROSO GOMES**

**AVALIAÇÃO DA HEMATITA COMO AGENTE ATIVANTE NA OBTENÇÃO DE  
CARVÃO ATIVADO E FERRO METÁLICO**

**EVALUATION OF HEMATITE AS ACTIVATION AGENT TO OBTAIN OF  
ACTIVATED CHARCOAL AND METALLIC IRON**

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

APROVADA em 30 de AGOSTO de 2022.

Dr<sup>(a)</sup>. JONAS LEAL NETO, UFLA

Dr<sup>(a)</sup>. MIRIANY AVELINO MOREIRA FERNADEZ, UFLA

Dr<sup>(a)</sup>. JENAÍNA RIBEIRO SOARES, UFLA

Dr<sup>(a)</sup>. MARCELO GONÇALVES ROSMANINHO, UFOP

Prof. Dr. Fabiano Magalhães  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço minha família, principalmente minha mãe Sandra e minha irmã Moema, por estarem sempre ao meu lado.

Também gostaria de agradecer ao meu orientador Fabiano Magalhães por todos ensinamentos e oportunidades.

Agradeço também meus colegas de laboratório, em especial a Stéfany que foi minha companheira e confidente. Passando juntos por todas as dificuldades e conquistas.

Ao meu programa de pós-graduação (Multicêntrico em Química de Minas Gerais), e a Universidade Federal de Lavras(UFLA) e seus funcionários (professores, técnicos, entre outros) que me proporcionaram uma ótima experiência profissional e pessoal.

E por final, a CAPES pelo auxílio financeiro por meio da bolsa de estudos, essencial para o desenvolvimento do presente trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

Este trabalho envolve a utilização do resíduo agroindustrial, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA), e hematita para obtenção de carvão ativado (CA) e ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ). Os precursores foram submetidos ao tratamento térmico, sob diferentes condições experimentais, tais como: temperatura (600, 800 e 900 °C), tempo (30, 60 e 120 min) e proporção entre fuligem:hematita (1:3 e 1:5 m/m). Os resultados obtidos estão apresentados em dois artigos científicos. O primeiro artigo mostra, em especial, os resultados de caracterização e aplicação dos CA obtidos. Os maiores valores de área superficial BET foram para os materiais obtidos na temperatura de 900 °C e com tempo igual ou superior a 1h, obtendo valores de até 1570  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Já as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os CA mostram que, após ativação, houve redução no tamanho das partículas, porém a morfologia se manteve, apresentando formato alongado com presença de cavidades. Os resultados obtidos por espectroscopia dispersiva de raios-X(EDS) permitiram identificar a presença de Fe residual presente nos CA após ativação e purificação. Os resultados de TG mostraram um aumento na estabilidade térmica e variação teor de cinzas entre 3,5 e 11,9%. Foram identificados poucos grupos funcionais superficiais, e valores de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  entre 6,5 a 6,0. Também foram realizados estudos de adsorção para os CA utilizando os corantes azul de metileno e preto reativo. As isotermas de adsorção para o corante azul de metileno demonstraram que as capacidades de adsorção dos carvões aumentaram com a temperatura e tempo de ativação. A partir das isotermas de adsorção do corante preto reativo pode-se observar que, ao aplicar a temperatura de ativação de 900 °C, com tempo de reação de 120 min, assim como a maior quantidade de agente ativante FBAC: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  proporção (1:5), as capacidades de adsorção aumentaram de 130 para 374 e 378  $\text{mg g}^{-1}$ . O segundo artigo apresenta os resultados de caracterização e aplicação das amostras magnéticas, ricas em ferro. Os resultados das caracterizações realizadas por TG, análise elementar (CHN), difração de raio-X em pó (DRX), espectroscopia Mössbauer, MEV e EDS, mostraram a presença de ferro metálico, FeO e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras obtidas com temperatura igual e superior a 800 °C, sendo o  $\text{Fe}^0$  a fase predominante nas amostras obtidas à 900 °C. Os materiais apresentaram baixo teor de carbono (<6%), com morfologia semelhante a aglomerados e “emaranhados de fios”. Dentre os materiais ferrosos, aquele obtido a 900 °C com tempo de ativação de 1 h e proporção em massa de 1:3 (FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), identificado como Fe1:3/900-1h, foi aplicado para redução de cromo hexavalente e nitrobenzeno. A aplicação da amostra para redução dos contaminantes apresentou capacidade de redução de 480,5 mg de Cr(VI) por grama de material e conversão de 90% de nitrobenzeno à anilina em apenas 6 min de reação. Os resultados obtidos mostraram que a hematita possui alta capacidade para atuar como agente de ativação do carvão, com obtenção de dois produtos em um único processo, o CA de alta área superficial e amostra rica em ferro metálico.

**Palavras-chave:** Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar. Adsorção. Redução. Carvão ativado. Ferro metálico.

## ABSTRACT

This work involves the use of agro-industrial residue, sugarcane bagasse soot (FBCA), and hematite to obtain activated carbon (CA) and metallic iron ( $\text{Fe}^0$ ). The precursors were subjected to heat treatment under different experimental conditions, such as: temperature (600, 800 and 900 °C), time (30, 60 and 120 min) and soot:hematite ratio (1:3 and 1:5 m/m). The results obtained will be present in two scientific articles. The first article shows in particular the results of characterization and application of the CA obtained. The highest BET surface area values were for materials obtained at a temperature of 900 °C and with time equal to or greater than 1 h, obtaining values of up to  $1570 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . The images obtained by SEM for the CA show that after activation there was a reduction in the size of the particles, but the morphology was maintained, showing an elongated shape with the presence of cavities. The results obtained by EDS allowed identify the presence of residual Fe present in the CA after activation and purification. The TG results show an increase in thermal stability and ash content variation between 3.5 and 11.9%. Few surface functional groups were identify, and  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  values between 6.5 and 6.0. Adsorption studies were also carried out for CA using methylene blue and reactive black dyes. The adsorption isotherms for the methylene blue dye showed that the adsorption capacities of the carbons increased with the activation temperature and time of activation. From the adsorption isotherms of the reactive black dye, it can be observed that when applying the activation temperature of 900 °C, with a reaction time of 120 min, as well as the highest amount of activating agent FBAC: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ratio (1:5), the adsorption capacities increased from 130 to 374 and 378  $\text{mg g}^{-1}$ . The second article presents the results of characterization and application of magnetic samples, rich in iron. The results of the characterizations performed by TG, elemental analysis (CHN), X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, SEM and EDS, show the presence of metallic iron, FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in the samples obtained at temperatures equal to and above 800 °C, with  $\text{Fe}^0$  being the predominant phase in the samples obtained at 900 °C. The materials had a low carbon content (<6%), with a morphology similar to clusters and “wire tangles”. Among the ferrous materials, the one obtained at 900 °C with an activation time of 1 h and a mass ratio of 1:3 (FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), identified as Fe1:3/900-1h, was applied to reduce hexavalent chromium and nitrobenzene. The application of the sample to reduce contaminants showed a reduction capacity of 480.5 mg of Cr(VI) per gram of material and conversion of 90% of nitrobenzene to aniline in just 6 min of reaction. The results obtained showed that hematite has a high capacity to act as an activating agent for charcoal, obtaining two products in a single process, high surface area CA and a sample rich in metallic iron.

**Keywords:** Sugarcane bagasse soot. Adsorption. Reduction. Activated charcoal. Metallic iron.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
<b>2.1</b>	Carvão ativado .....	11
<b>2.2</b>	Métodos de ativação .....	12
<b>2.3</b>	Utilização de hematita como agente ativante.....	15
<b>2.4</b>	Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar .....	17
<b>2.5</b>	Processo de adsorção .....	19
<b>2.6</b>	Aplicação de Fe <sup>0</sup> na degradação/redução de compostos orgânicos e inorgânicos .....	21
<b>2.7</b>	Azul de metileno e Preto Reativo .....	22
<b>2.8</b>	Cromo hexavalente .....	23
<b>2.9</b>	Nitrobenzeno.....	24
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	25
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	26
	<b>Artigo 1 - “HEMATITA COMO AGENTE ATIVANTE INOVADOR PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO”</b> .....	31
	<b>RESUMO</b> .....	31
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	31
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	33
<b>2.1</b>	Obtenção dos carvões ativados .....	33
<b>2.2</b>	Caracterização.....	34
<b>2.3</b>	Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ).....	34
<b>2.4</b>	Isoterma e cinética de adsorção .....	35
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>3.1</b>	Caracterização dos materiais.....	36
<b>3.1.1</b>	Área superficial específica – BET .....	36
<b>3.1.2</b>	Difração de raios-X– DRX .....	39
<b>3.1.3</b>	Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	41
<b>3.1.4</b>	Análise termogravimétrica.....	43
<b>3.1.5</b>	Espectroscopia na região do infravermelho com refletância atenuada .....	46
<b>3.1.6</b>	Ponto de carga zero .....	47
<b>3.2</b>	Estudos de adsorção .....	48
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	56
	<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	57

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	58
<b>ANEXO</b> .....	61
<b>Artigo 2- “Obtenção de Fe<sup>0</sup> como subproduto do processo de ativação da FBCA e aplicação em reações de interesse ambiental”</b> .....	64
<b>RESUMO</b> .....	64
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	64
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
2.1 Obtenção dos materiais.....	66
2.2 Caracterização.....	66
2.3 Aplicação das amostras de Fe <sup>0</sup> em reações redox de interesse ambiental.....	67
2.3.1 Reações para redução do Cr(VI).....	67
2.3.2 Interferência do pH na reação de redução do Cr(VI).....	68
2.3.3 Reuso da amostra Fe1:3/900-1h em reações para redução do Cr(VI).....	68
2.3.4 Reação para redução do nitrobenzeno.....	68
2.3.5 Reação de redução do nitrobenzeno utilizando o Fe lixiviado.....	69
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
3.1 Espectroscopia Mössbauer.....	69
3.2 Análise elementar e análise termogravimétrica.....	72
3.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	75
3.4 Testes de redução de cromo hexavalente.....	77
3.5 Testes de redução de nitrobenzeno.....	81
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	85
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	86
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	86

# 1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é amplamente utilizado como material adsorvente para descontaminação devido à algumas de suas características, tais como: elevada área superficial, estabilidade térmica, mecânica e química, presença de grupos funcionais superficiais além do seu baixo custo (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Outro fator importante acerca do carvão ativado vem de seu modo de obtenção, que pode utilizar como fontes de carbono os resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, casca de café, coco, arroz, caroço de azeitona, etc.), o que agrega valor aos mesmos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Embora o carvão ativado seja um material conhecido, ainda são realizados diversos estudos para o maior entendimento de suas características e mecanismos de adsorção, assim como a procura por materiais e métodos de produção mais vantajosos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A ativação física (utilizando  $\text{CO}_2$  e/ou vapor d'água) e química (utilizando  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) são processos convencionais muito estudados e utilizados para obtenção de carvão ativado comercial. Entre os agentes de ativação, o mais utilizado é o vapor d'água (processo físico), pois envolve menor custo e maior simplicidade técnica. Porém, neste processo utiliza-se altas temperaturas e o carvão ativado obtido normalmente, apresenta menor área superficial em relação ao obtido por processo químico.

O ferro é um dos elementos metálicos de maior abundância na crosta terrestre, sendo encontrado naturalmente na forma de óxidos ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ), sendo a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) um dos óxidos de maior incidência (KLEIN, 2001). Cada óxido de ferro apresenta características singulares que podem ser utilizadas para as mais diversas aplicações. Porém grande parte dos minérios de ferro é aplicado no setor de metalurgia com o objetivo de se obter ferro metálico. O ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) é um material versátil que apresenta uma vasta gama de aplicações, podendo citar como exemplo a metalurgia (ferro fundido e aço) e aplicações ambientais (degradação/redução de contaminantes). O processo de obtenção de  $\text{Fe}^0$  a partir de minérios ricos em óxidos de ferro envolve processos carbotérmicos ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), onde o coque (carvão mineral –betuminoso) e os gases gerados durante o aquecimento atuam como agentes redutivos (LU, *et al.* 2022; SUOPAJÄRVI, *et al.* 2017).

O grupo de pesquisa do Prof. Fabiano Magalhães, tem estudado um processo inovador para obtenção de CA desde 2016 (MAGALHÃES, 2017), onde o óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - hematita) foi utilizado como agente ativante para obtenção de CA a partir da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar. No trabalho de Castilho (2016), a hematita se mostrou muito

eficiente para obtenção de CA, onde amostras com alta área superficial foram obtidas (586 a 2331 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Este processo é de alto interesse, pois além de se obter CA no final do processo, obtém-se também ferro metálico, ambos produtos com mercado definido.

Diante o exposto, o processo de obtenção de CA utilizando hematita como agente ativante é interessante, uma vez que em um único processo, são obtidos dois produtos de valor agregado, o CA e o Fe<sup>0</sup>. Sendo assim, este trabalho é continuação da dissertação de Castilho (2016), onde foram estudadas diferentes proporções de fuligem do bagaço de cana-de-açúcar(FBCA) e hematita, FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 m/m) para obtenção de CA. No presente estudo, a obtenção de CA foi investigada utilizando diferentes temperaturas, tempo de ativação e também a proporção FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:3 e 1:5 m/m).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

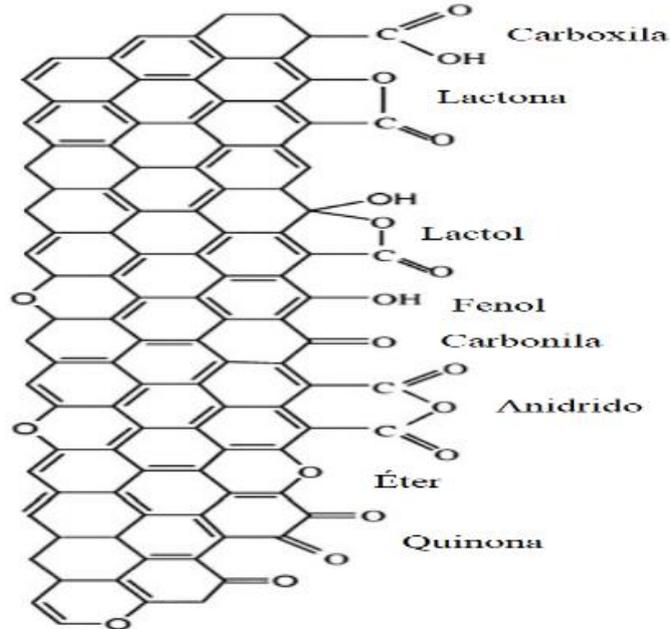
### 2.1 Carvão ativado

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos formados por um processo de ativação que influencia na formação e aumento da porosidade. E, conseqüentemente, levando ao aumento da área superficial (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Devido à alta porosidade, elevada área superficial e química superficial, os carvões ativados são adsorventes interessantes. Essas características colaboram para uma variedade de aplicações, tais como: adsorção de gases, suporte para catalisadores, medicina (MENG *et al.*, 2019; THIRUMALAI *et al.*, 2019; VILARREAL *et al.*, 2015) e, principalmente, na descontaminação e purificação de sistemas aquosos (MICHAEL *et al.*, 2019; JAMIL *et al.*, 2019; DIAZ-ELSAIED *et al.*, 2019).

A composição química do carvão ativado é baseada em átomos de carbono sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> interligados em uma estrutura majoritariamente amorfa. Geralmente contém outros elementos como oxigênio, hidrogênio e metais (ex. Fe, Mg, P). (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). A composição química vai depender do precursor para obtenção do CA, assim como do processo de ativação. A presença de heteroátomos cria grupos funcionais na superfície dos CA os quais podem atuar significativamente durante o processo de adsorção. Dentre os grupos funcionais característicos estão os grupos contendo oxigênio como fenol, carboxila, carbonila, dentre outros (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) (Figura 1). O que o difere dos demais é a área superficial. Durante o

processo de ativação são criados poros de diferentes dimensões (macro > 50 nm, micro < 2 nm, e meso entre 2 e 50 nm), o que eleva a área superficial e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de sítios ativos de adsorção (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 1. Representação de estrutura carbonácea contendo grupos funcionais oxigenados.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*(2017).

As características individuais de cada carvão ativado estão vinculadas ao material precursor e o processo de ativação adotado (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018). Entre os materiais precursores utilizados se destacam os resíduos agroindustriais, por serem compostos por biomassas ricas em carbono. Como exemplos estão cascas de café, coco, de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, madeiras, ossos de animais, etc. (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Já os processos de ativação podem ser classificados como químico ou físico, de acordo com o agente ativante empregado (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

## 2.2 Métodos de ativação

A ativação química de carvões tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens em comparação à ativação física, como por exemplo, temperatura de ativação relativamente baixa, alto rendimento, boa produtividade, estrutura resultante no material carbonáceo altamente porosa e requer menor custo energético (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Esse tipo de processo envolve a impregnação de agentes ativantes (ácido

fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, entre outros) sobre o precursor, geralmente ainda não carbonizado, com posterior ativação por meio da pirólise em temperaturas entre 250 e 750 °C. Em seguida o excesso de reagente químico é removido, expondo a estrutura porosa do carvão ativado (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Nesta etapa é gerado um efluente contaminado com o agente ativante e com pH ácido ou básico, o que depende do agente ativante utilizado no processo de ativação. A necessidade de tratamento ou disposição adequada desse efluente e várias etapas envolvidas no processo de ativação, aumenta os custos do processo. A Figura 2 representa, de forma simplificada, as etapas necessárias na ativação química do carvão.



Fonte: Do autor (2022).

Cada agente ativante apresenta quantidade ideal para impregnação no precursor, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada para obtenção do CA e faixa de temperatura de ativação específica, relacionada à temperatura na qual o agente ativante é capaz de interagir com o precursor (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). As características dos carvões ativados obtidos com cada agente ativante são únicas, variando a distribuição relativa dos poros e seus formatos, e também a química superficial (UN, 2015; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

O agente de ativação  $ZnCl_2$  é comumente utilizado para obtenção de carvão ativado utilizando resíduos lignocelulósicos. Os CA preparados com esse tipo de ativante produzem normalmente materiais com grande área superficial e uma grande quantidade de microporos

(MA *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2006). O processo de ativação com  $ZnCl_2$ , quando aplicado a materiais lignocelulósicos, envolve a degradação da celulose e lignina de modo similar à catálise ácida durante a impregnação. Na etapa de aquecimento, a celulose, hemicelulose e lignina são desidratadas pelo reagente, formando compostos hidratados que podem perder água com o aumento da temperatura. A desidratação de compostos que constituem o precursor com posterior oxidação do mesmo, durante a etapa de pirólise, reduz as dimensões das partículas. E como parte do reagente permanece no interior da partícula durante o tratamento térmico, acaba atuando como molde para a criação de poros. O tamanho pequeno do  $ZnCl_2$ , e possivelmente dos compostos hidratados derivados deste, são os responsáveis pelo tamanho pequeno e uniforme dos microporos criados (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

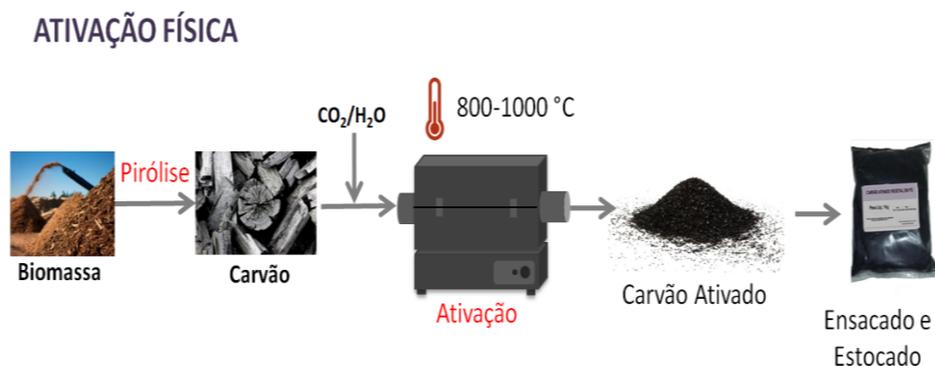
Os CA obtidos com a utilização de ácido fosfórico apresentam como características microporosidade distribuída de forma heterogênea (AVELAR *et al.*, 2010; DJILANI *et al.*, 2015). Durante a impregnação de materiais lignocelulósicos, o  $H_3PO_4$  promove a separação das fibras de celulose e produz uma despolimerização parcial de ligninas e hemiceluloses, diminuindo a resistência mecânica do material. A celulose, ainda durante a impregnação, sofre reações de desidratação e condensação (catalisadas pelo  $H_3PO_4$ ), havendo a conversão para carbono. Durante a pirólise do material impregnado, parte do reagente e uma mistura de outros compostos como  $H_3PO_4$ ,  $H_4P_2O_5$  e  $H_{13}P_{11}O_{34}$ , permanecem no interior da partícula atuando como molde para a criação de poros. Essa mistura de compostos ( $H_3PO_4$ ,  $H_4P_2O_5$  e  $H_{13}P_{11}O_{34}$ ) é responsável pela geração de poros de tamanhos variados durante o processo de ativação (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A utilização de agentes de ativação básicos, como o hidróxido de sódio, resulta em CA com alta porosidade distribuída de forma heterogênea (MA *et al.*, 2015; SCHETTIO JÚNIOR *et al.*, 2007). A interação do NaOH com os precursores, diferentemente dos agentes de ativação ácidos, inicia-se somente durante a etapa de pirólise. Em temperaturas próximas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , com o precursor já carbonizado, ocorrem a formação de sódio metálico e  $Na_2CO_3$ , o que promove a oxidação do carvão e conseqüentemente a formação de poros (PEZOTI *et al.*, 2016). O sódio metálico também é responsável pela formação de poros, ficando intercalado entre camadas da estrutura carbonácea e reagindo de forma quase explosiva, fazendo rupturas na estrutura e formando poros (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Já os processos de ativação física geralmente são realizados em duas etapas: (1) pirólise ( $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) e (2) ativação ( $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ ). Na etapa de ativação, o material pirolisado é aquecido a temperaturas elevadas entre  $800$  e  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  e expostos a um fluxo de agente ativante, sendo

que os mais utilizados são dióxido de carbono, vapor d'água ou uma mistura de ambos. Durante a exposição do material a esses gases oxidantes, sob altas temperaturas, são formados os poros por reações redox entre os agentes ativantes e a superfície dos materiais carbonizados (STRATFORD; HUTCHINGS; LEIJ, 2014). As duas etapas consomem energia, podendo elevar os custos de produção. Porém em comparação à ativação química, mesmo consumindo mais energia, a ativação física tem a vantagem de não gerar resíduos químicos ao final do processo (RUIZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2011). A Figura 3 apresenta de forma simplificada as etapas envolvidas na ativação física e as reações que ocorrem na superfície do carvão.

Figura 3. Processo de ativação física.



Fonte: Do autor (2022).

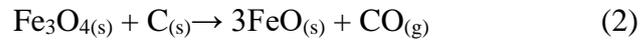
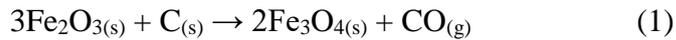
Além dos métodos de ativação clássicos mencionados anteriormente, novas metodologias de ativação ainda vêm sendo investigadas. Durante uma pesquisa realizada pelo grupo no qual este projeto está sendo desenvolvido, a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi utilizada na obtenção de CA. A hematita demonstrou ser muito eficiente quando aplicada como agente de ativação para precursores já carbonizado, no caso a fuligem de bagaço de cana-de-açúcar e fuligem de candeia (CASTILHO, 2016; GOMES, 2018). O processo de ativação consiste na oxidação do carbono com formação de CO e/ou  $\text{CO}_2$  e redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para ferro metálico. Após a ativação, o ferro metálico é separado magneticamente do CA.

### 2.3 Utilização de hematita como agente ativante

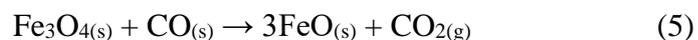
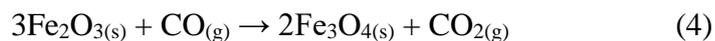
A hematita é um óxido de ferro de fórmula mínima  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em que o elemento ferro se encontra no estado de oxidação +3. Esse é um dos compostos de ferro mais abundantes na

crosta terrestre, tendo aplicação em várias áreas, incluindo a produção de aço (MEDEIROS, 2010; NASCIMENTO; MOURÃO; CAPOCCHI, 1998).

A produção de aço a partir de óxidos de ferro (contidos em minérios de ferro) geralmente envolve a redução carbotérmica dos óxidos utilizando materiais carbonáceos como o coque ou carvão vegetal durante o processo (YUNUS *et al.*, 2013). As reações entre o carvão e os óxidos de ferro durante a redução carbotérmica, são apresentadas nas equações químicas a seguir (KUMAR *et al.*, 2017; NAJMI *et al.*, 2019):



Durante essas reações ocorre a redução do ferro com a conseqüente oxidação do carbono. Este processo é utilizado pelas siderúrgicas para obtenção do ferro gusa para produção de ligas metálicas, como o aço. No entanto, o uso do carvão tem como objetivo reduzir o ferro contido no minério para obtenção do ferro metálico, por este motivo o teor de carvão utilizado no processo é baixo. Ao utilizar quantidades maiores de carvão durante essas reações ocorre a oxidação do carbono, o que pode gerar a formação de poros e conseqüente ativação do material carbonáceo e produção de carvão ativado. Sendo assim (conforme as Equações 1 a 3) espera-se que a ativação seja mais eficiente quando se utiliza hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em vez de óxidos de ferro reduzido, tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ . Além disso, o monóxido de carbono gerado durante as reações envolvidas na redução carbotérmica promove outras reações de redução dos óxidos de ferro e produzem dióxido de carbono (Equações 4 e 5). Já o  $\text{CO}_2$  produzido pode vir a participar do processo de ativação do material carbonáceo (Equação 7 – ativação física).

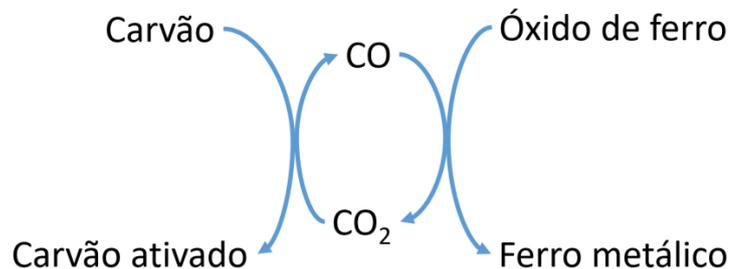




Como pode ser observado pela equação 7, em temperatura elevadas a formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante o processo também é responsável pelo consumo de carbono, acreditando que possa atuar em conjunto com a redução do ferro na formação de poros na estrutura carbonácea envolvida na reação (NAJMI *et al.*, 2019).

Este processo inovador para obtenção de carvão ativado é extremamente interessante devido às seguintes características: (i) obtenção de dois produtos em um único processo, o que representa economia de energia e custos ( $\text{Fe}^0$  e CA são obtidos à altas temperaturas e em processos distintos), (ii) o CA e o ferro metálico, possuem seus mercados bem definidos e várias aplicações, (iii) possibilidade de utilizar um precursor já carbonizado em processo de geração de energia, como fuligens geradas em termelétricas, (iv) possibilidade de utilizar resíduos industriais como fonte de carvão e ferro, tais como biomassa da agroindústria e rejeitos da mineração ricos em ferro e (iv) o CO e  $\text{CO}_2$  produzidos no processo podem ser reutilizados em um sistema cíclico, conforme representado na Figura 4.

Figura 4. Sugestão de esquema cíclico para produção de carvão ativado e ferro metálico.



Fonte: Do autor (2022).

Sendo assim, pode-se dizer que o processo inovador para obtenção de carvão ativado e ferro metálico em processo único, contribui para a economia circular e atende aos seguintes Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU: saúde e bem-estar, indústria, inovação e infraestrutura, consumo e produção responsáveis e ação contra a mudança global do clima (IPEA, 2019).

#### 2.4 Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil está entre os países de maior destaque no cenário mundial de produção de cana-de-açúcar, com uma previsão de colheita de 596,1 milhões de toneladas para safra 2022/2023

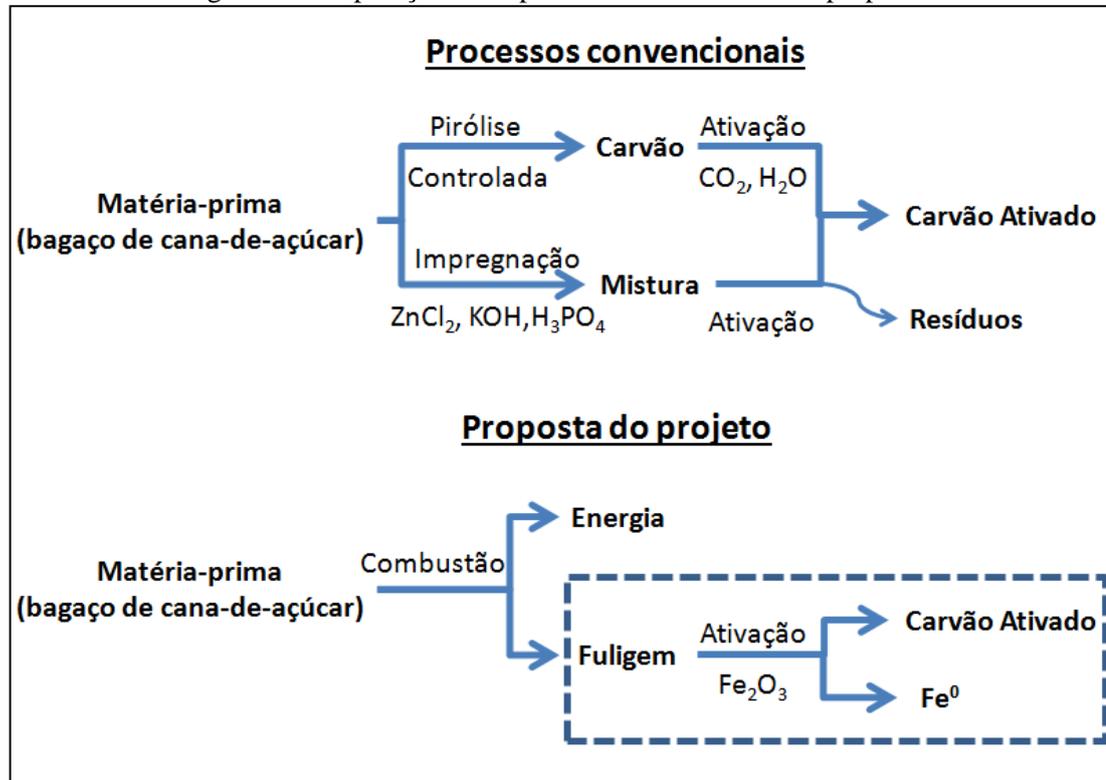
(CONAB, 2022). Essa quantidade elevada da produção se deve a versatilidade da cana-de-açúcar que possui aplicação na produção de bebida, alimentos e principalmente na obtenção de açúcar e etanol. Porém, durante o processamento nas indústrias de beneficiamento, resíduos também são gerados em larga escala. Dentre os resíduos principais estão a vinhaça, a torta de filtro, a palha e o bagaço (ANASTOPOULOS *et al.*, 2017).

Os resíduos gerados na indústria sucroalcooleira podem ser utilizados para diferentes finalidades, como por exemplo, a produção de materiais adsorventes e fertilizantes (ANASTOPOULOS *et al.*, 2017; GURGEL *et al.*, 2015). O resíduo principal, o bagaço da cana-de-açúcar, se torna interessante para o próprio setor industrial a sua utilização para produção de energia (TORQUATO; RAMOS, 2013). A produção de energia pelas indústrias sucroalcooleiras apresenta um grande potencial energético, estimando uma produção aproximada de 188,2 kW por tonelada de bagaço queimado. Esta energia é suficiente para o funcionamento da indústria e ainda pode ter o excedente energético destinado a venda para terceiros (CONAB, 2011).

A queima do bagaço de cana-de-açúcar para produção de energia nas indústrias do setor já é um processo consolidado utilizado pela maioria das indústrias, o que torna o processo mais viável e ambientalmente amigável (CONAB, 2011). Porém, durante a queima do bagaço outros resíduos são gerados, dentre eles a fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA). A FBCA é formada pela queima incompleta do bagaço, sendo expelida com os gases gerados e retida pelo sistema lavador de gases para evitar contaminação ambiental (PETZOLD *et al.*, 2013; SADEZKY *et al.*, 2005). Essa fuligem, assim como outras derivadas de materiais lignocelulósicos são resíduos ricos em carbono e até então pouco utilizado, tendo como destinação a disposição no solo ou aterros industriais. Porém, devido ao alto teor de carbono (80-90 %) e área superficial relativamente elevada ( $\sim 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) a FBCA apresenta grande potencial para obtenção de materiais carbonáceos (BATRA; URBONAITE; SVENSSON, 2008). Dentre as aplicações possíveis, pode-se citar a utilização para obtenção de eletrodos a base de carbono, biocarvões e carvão ativado (GIUSTO *et al.*, 2017; LADO *et al.*, 2017; FREITAS *et al.*, 2019; WIEBECK, 1993).

Um fator importante de se utilizar fuligem como matéria-prima na obtenção de materiais carbonáceos é que essa se encontra previamente carbonizada e grande parte do potencial energético do precursor já foi aproveitado. A Figura 5 apresenta as principais vantagens e diferenças da utilização da hematita e fuligem do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de CA, proposto no projeto, em relação aos processos convencionais.

Figura 5. Comparação entre processos convencional e proposto.



Fonte: Do autor (2022).

Nas metodologias convencionais de ativação a matéria-prima (ex. bagaço de cana-de-açúcar) é pirolisada durante o processo de ativação (ANASTOPOULOS *et al.*, 2017; GONÇALVES *et al.*, 2017). Desta forma, a energia armazenada na matéria-prima não é aproveitada de forma eficiente. Por outro lado, quando se utiliza a fuligem residual com precursor para ativação a energia contida na biomassa já foi aproveitada para conversão em energia elétrica. Fatores como o aproveitamento energético, a baixa geração de resíduos, e a obtenção de co-produtos (CA e  $Fe^0$ ) torna interessante esse tipo de processo como uma alternativa de aproveitamento de resíduos e obtenção de materiais com valor agregado.

## 2.5 Processo de adsorção

A adsorção é um fenômeno no qual ocorre a retenção de substâncias na superfície de um material adsorvente. Esse é um processo que ocorre devido à habilidade de materiais adsorventes em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (adsorvatos) existentes no meio, permitindo separá-las dos demais componentes da solução. Por se tratar de um fenômeno de superfície, fatores como morfologia e química superficial do material

adsorvente, assim como sua afinidade com o adsorvato influenciam diretamente na capacidade de adsorção (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

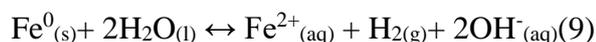
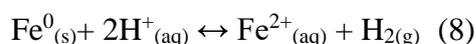
Diferentes mecanismos de adsorção para moléculas orgânicas são propostos, podendo citar a atração eletrostática, ligação de hidrogênio, interação por orbitais não ligantes e orbitais  $\pi$  ligantes ( $n-\pi$ ), e interação por orbitais  $\pi$  ligantes ( $\pi-\pi$ ) (TRAN *et al.*, 2017). A atração eletrostática ocorre por meio de interações entre cargas de sinais opostos presentes em espécies neutras ou íons do adsorvato e na superfície do CA. Esse processo é dependente do ponto de carga zero do material adsorvente, do pKa dos adsorvatos, assim como o pH do meio, que pode alterar a protonação/desprotonação tanto do adsorvato como da superfície do adsorvente. Na interação  $n-\pi$  grupos contendo oxigênio presentes na superfície dos CA, e que apresentam elétrons não ligantes, atuam como doadores de elétrons e podem interagir com os anéis aromáticos contidos em determinadas substâncias e que agem como receptores de elétrons. Já a interação do tipo  $\pi-\pi$  ocorre entre os orbitais  $\pi$  dos carbonos aromáticos da superfície dos CA e orbitais  $\pi$  contidos em anéis aromáticos presentes em certos adsorvatos (COUGHLIN; EZRA, 1968, LI; LEI; HUANG, 2009). As interações por ligação de hidrogênio ocorrem por meio de grupos funcionais como hidroxila, contidos na superfície dos CA, atuando como fontes de hidrogênio para ligação e interagindo com adsorvatos que apresentam átomos como oxigênio ou nitrogênio em sua estrutura (TRAN *et al.*, 2017).

Para substâncias inorgânicas, como metais pesados, existem ainda outros mecanismos que podem ocorrer, como: retenção nos poros, troca iônica e complexação com grupos funcionais (YANG *et al.*, 2019). A retenção nos poros acontece durante a difusão dos íons na estrutura porosa, que ficam retidos na estrutura por meio de adsorção física. Na troca iônica íons presentes na superfície do CA são substituídos por íons de adsorvato, e dependem da capacidade de troca iônica do CA. O processo de complexação com a superfície envolve a formação de complexos, onde grupos funcionais como carboxila, fenol e lactonas formam ligações com íons metálicos (WANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019).

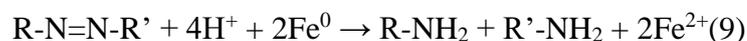
Diante disso, percebe-se que a química superficial dos CA exerce um papel fundamental durante o processo de adsorção. E a partir das características da superfície pode-se ter uma previsão de como um determinado material adsorvente pode interagir com diferentes classes de contaminantes, auxiliando no desenvolvimento de adsorventes mais eficientes para o tratamento de águas residuais (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011; BHATNAGAR *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

## 2.6 Aplicação de Fe<sup>0</sup> na degradação/redução de compostos orgânicos e inorgânicos

O ferro metálico(Fe<sup>0</sup>) apresenta uma vasta gama de aplicações que vão da fabricação de utensílios a produção de aço e ligas, dentre outras. Além da aplicação voltada a produção de materiais, o ferro metálico pode ser utilizado para degradação de compostos orgânicos em sistemas aquosos. A possibilidade de utilização do Fe<sup>0</sup> em processos de degradação é proveniente de seu potencial oxidativo que pode promover a redução da matéria orgânica (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Esse processo pode ocorrer tanto em ambientes aquosos aeróbicos como anaeróbicos, conforme as reações:



O mecanismo de degradação redutiva para compostos orgânicos não apresenta um mecanismo padrão e vai depender da reação com cada molécula individualmente, dependendo de sua estrutura e composição (PEREIRA; FREIRE, 2005). A degradação redutiva utilizando ferro zero valente aplicada a corantes é descrita como sendo eficiente para descoloração. Porém, geralmente não resulta na degradação completa dos contaminantes. No caso de corantes da classe azo, como o preto reativo o mecanismo de degradação é descrito da seguinte forma:



Ainda existe a possibilidade de adicionar peróxido de hidrogênio ao meio, vinculando o processo de degradação redutiva ao processo Fenton ou Fóton-Fenton, onde o Fe<sup>0</sup> atua como fornecedor de íons Fe<sup>2+</sup> (NOGUEIRA *et al.*, 2007; PEREIRA; FREIRE, 2005). O Fe<sup>2+</sup> por sua vez reage com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar o radical hidroxila (\*OH - Equação 10) que promove a oxidação da matéria orgânica até sua mineralização.



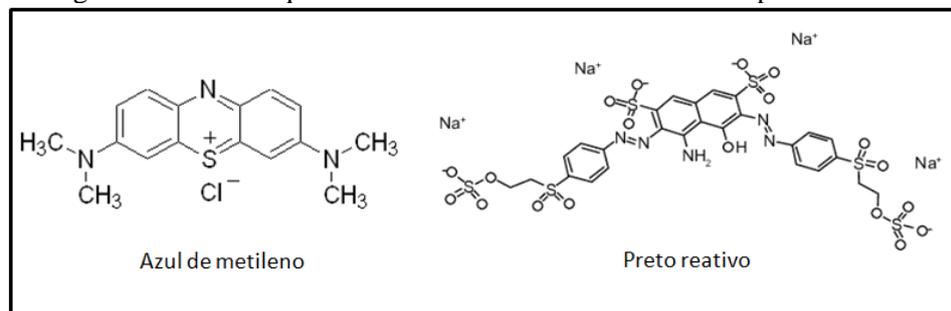
Já a redução de compostos inorgânicos ocorre devido às características do ferro zero valente, que é um redutor eficaz ao reagir com contaminantes inorgânicos oxidados. O que permite a transferência de elétrons do  $\text{Fe}^0$  para os contaminantes e transforma o último em espécies não tóxicas ou menos tóxicas (WANG *et al.*, 2021).

## 2.7 Azul de metileno e Preto Reativo

Os corantes são substâncias de origem natural ou sintética que possuem grupos cromóforos, responsáveis pela coloração desses compostos, e grupos auxocromos que além de auxiliar na coloração e intensidade, possuem a propriedade de se ligarem a outras moléculas (GUPTA; SUHAS, 2009). Esses corantes, característicos da indústria têxtil são considerados contaminantes orgânicos de alta persistência e de difícil remoção/degradação, sendo que sua presença em ambientes aquáticos interfere diretamente na absorção de luz, prejudicando a fauna e a flora. Além disso, há a possibilidade de acumulação e difusão para sistemas de distribuição de água para população (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O azul de metileno atua como molécula modelo para diversos estudos de adsorção devido sua vasta aplicação em diferentes processos de tingimento, enquanto o corante preto reativo (PR) é um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil devido ao seu poder de fixação em determinadas fibras (GUARATINI; ZANONI, 2000; RAFATULLAH *et al.*, 2010). A Figura 6 ilustra as estruturas químicas dos corantes AM e PR que estão relacionadas às suas características físico-químicas (Tabela 1).

Figura 6. Estrutura química dos corantes azul de metileno e preto reativo.



Fonte: Do autor (2022).

Tabela 1. Características físico-químicas dos corantes AM e PR.

Característica	Azul de metileno	Preto Reativo
Fórmula Química	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa Molecular / $gmol^{-1}$	319,86	991,83
Absorbância $\lambda_{máx}$ / nm	665	599
Classe Química	Catiônico	Aniônico
$pK_a$	3,8	< 0
Diâmetro / nm	1,70	2,99

Fonte: HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY (2017); IP; BARFORD; MCKAY (2010); KIM *et al.* (2013); ROYER, *et al.* (2010).

A utilização de corantes com diferentes características tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção dos CA produzidos frente à adsorvatos distintos, permitindo estudar a interação adsorvente/adsorvato frente a íon moleculares com cargas formais, tamanho e grupos funcionais distintos.

## 2.8 Cromo hexavalente

O cromo (Cr) é um dos elementos mais abundantes do planeta, sendo encontrado nos minerais cromita ( $FeCr_2O_4$ ), crocoíta ( $PbCrO_4$ ) e crômia ( $Cr_2O_3$ ) (MOHAN *et al.*, 2011). Esse elemento ocorre naturalmente em dois estados de oxidação +3 e +6. Enquanto o cromo trivalente ( $Cr^{+3}$ ) não apresenta alta toxicidade o hexavalente ( $Cr^{+6}$ ) é considerado um poluente de alto risco por ter características de neurotoxicidade, podendo levar ao câncer e outras doenças (WISE JR, 2022).

Por ser aplicado em diversas indústrias, como as de fertilizantes, tintas, curtume, dentre outras, existe sempre o risco de contaminação ambiental (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019). E sendo o Brasil um dos principais países produtores de couro do mundo, a indústria de curtume consome milhares de toneladas anuais de sais contendo cromo, os quais sem o devido tratamento apresentam grande potencial de poluição ambiental, principalmente por meio de águas residuais (MENDES JÚNIOR, XIMENES, 2021; SAXENA; CHANDRA; BHARAGAVA, 2017).

Dentre os tratamentos empregados para sistemas aquosos contendo cromo hexavalente estão adsorção, precipitação química, osmose reversa, agentes redutores, dentre outros (UKHUREBOR *et al.*, 2021). Cada processo possui vantagens e desvantagens. Os processos de adsorção podem apresentar baixo custo, mas o material adsorvente ao final do processo fica contaminado e deve ser descartado em aterros especializados. A precipitação química é

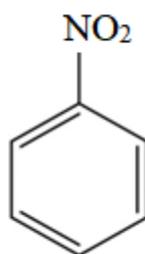
rápida e eficaz mas são utilizado reagentes de alta periculosidade. Os processos de osmose reversa requerem membranas que podem elevar os custos do processo, mas sem a geração de resíduos. Enquanto processos de redução direta, empregando materiais redutores, apresentam baixo custo mas podem ser dependente de variações de pH. Dentre os processos de tratamento mencionados, a aplicação de agentes redutores como o ferro zero-valente, vêm sendo extensivamente estudado para redução de cromo e outros metaloides devido ao baixo custo, abundância e forte poder redutor (WANG *et al.*, 2021).

## 2.9 Nitrobenzeno

O nitrobenzeno é um composto da classe dos nitroaromáticos. Essa classe de compostos tem como característica a presença de pelo menos um grupo nitro ligado a um anel aromático em sua estrutura química (Figura 7). São compostos que atuam como doadores de elétrons e devido a presença do anel aromático possuem uma grande resistência a degradação oxidativa. Esses compostos são amplamente aplicados para síntese de diversos produtos como corantes, pesticidas, polímeros e fármacos (BILAL *et al.*, 2021).

O nitrobenzeno é um dos nitroaromáticos mais utilizado, principalmente na indústria farmacêutica e de explosivos (CAI *et al.*, 2018). Devido a sua aplicação extensiva vem sendo tratado como um poluente emergente nas últimas décadas. A exposição ao nitrobenzeno pode causar diversos problemas de saúde, que vão de irritação para exposições mais leves até o coma e morte para exposição contínua (LI *et al.*, 2020).

Figura 7. Estrutura do nitrobenzeno.



Fonte: Do autor (2022).

O tratamento de ambientes aquosos contaminados com compostos nitroaromáticos envolvem processos fisico-químicos ou biológicos. Porém, devido a alta resistencia a degradação de NB, os tratamentos são limitados a métodos fisico-químicos (BILAL *et al.*, 2021). Dentre esses, a aplicação de materiais contendo ferro zero-valente, cobalto ou cobre,

que possuem como característica alto poder redutivo (ELMETWALLY *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2021).

### 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O mundo se encontra em constante transformação e novas tecnologias são necessárias para lidar com os desafios inerentes, causados pelo consumo exacerbado de matérias-primas. Dentre esses desafios, estão o aproveitamento de resíduos e o tratamento de ambientes contaminados. Para tal, se faz necessário que sejam criados meios para que possamos criar novos materiais que possuam valor agregado, aplicando resíduos como precursores. Esse foi o objetivo do presente trabalho, que utilizou a fuligem do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono para obtenção de carvão ativado e ferro metálico em pó.

Os resultados obtidos mostraram que a hematita é um excelente agente ativante que permitiu a obtenção de CA de alta área superficial e um subproduto magnético rico em fases reduzidas de ferro ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), principalmente o  $\text{Fe}^0$ . Esses materiais apresentaram alta eficiência em reações/processos para descontaminação ambiental. A possibilidade de substituir a hematita comercial ou sintética como agente de ativação por resíduos ricos em óxidos de ferro, tais como, lama de mineração, pó de lavagem ácida, pó de aciaria elétrica, pó de balão, carepa e tantos outros agroindustriais, ricos em carbono, torna o processo ainda mais interessante, pois assim enfatiza-se seu apelo ambiental com contribuições para a economia circular e Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU.

A inovação deste trabalho e sua possibilidade de escalonamento, foi comprovada pelo depósito de uma patente junto ao INPI e pela sua seleção em 2021 em dois Programas de Aceleração de Startups: o Catalisa ICT e Escala-se, programas organizados pelo SEBRAE e Escalab, respectivamente. Durante estes programas a Equipe da Startup (fictícia) IBOGÀ, teve uma experiência imensurável participando de cursos, palestras, treinamento, em um ambiente totalmente empreendedor. Nestes programas a tecnologia foi avaliada economicamente e tecnicamente. E ao final desses programas foi desenvolvido um Plano de Inovação que foi submetido ao Edital Catalisa ICT – Planos de Inovação (Anexo).

No Programa Escala-se a cada 15 dias, a equipe era avaliada por uma banca de especialistas em inovação e investimento por meio de pitches de 5 minutos. Durante esses programas também pôde-se visualizar caminhos para o aprimoramento da tecnologia, assim como possíveis mercados e parceiros de interesse. Também foram avaliados diferentes

resíduos ricos em óxidos de ferro, com potencial de aplicação. Já visualizando uma próxima etapa para amadurecimento dessa nova tecnologia em próximos projetos.

## REFERÊNCIAS

- ANASTOPOULOS, I.; *et al.* A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 179–188, 2017.
- BATRA, V.S.; URBONAITE, S.; SVENSSON, G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. **Fuel**, v. 87, p. 2972–2976, 2008.
- BHATNAGAR, A.; *et al.* An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499511, 2013.
- BILAL, M.; *et al.* Environmental occurrence, toxicity concern, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 291, p. 112685, 2021.
- CAI, Z.; *et al.* Reduction of nitrobenzene in aqueous and soil phases using carboxymethyl cellulose stabilized zero-valent iron nanoparticles. **Chemical Engineering Technology**. v. 332, p. 227-236, 2018.
- CASTILHO, L. R. **Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar: ativação da fração carbonácea por meio de processo inovador e teste de adsorção**. 71 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- CONAB. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. **Companhia Nacional de abastecimento**, p. 160, 2011.
- CONAB -Companhia Nacional de abastecimento - **Safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, 27 de abr. de 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso: 6 de jun. de 2022.
- COUGHLIN, R. W.; EZRA, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. **Environmental Science Technology**, v. 2, n. 4, p. 291-297, 1968.
- DIAZ-ELSAIED, N.; *et al.* Wastewater-based resource recovery technologies across scale: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 94-112, 2019.
- ELMETWALLY, A. E.; *et al.* Insight into heterogeneous Fenton-sonophotocatalytic degradation of nitrobenzene using metal oxychlorides. **Separation and Purification Technology**. v. 210, p. 452-462, 2019.

FREITAS, J.V.; RUOTOLO, L. A. M.; FARINAS, C. S. Adsorption of inhibitors using a CO<sub>2</sub>-activated sugarcane bagasse fly ash for improving enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation in biorefineries. **Fuel**, v. 251, p. 1–9, 2019.

GIUSTO, L.A.R.; *et al.* Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption. **Water Air Soil Pollution**, p. 228-249, 2017.

GOMES, P. B. **Obtenção de carvão ativado a partir da fuligem da candeia por diferentes processos de ativação**. 65 p. Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

GONÇALVES, E.V.; *et al.* Economic Trends for Temperature of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1270-1279, 2017.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82, p. 1393–1414, 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–8, 2000.

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

GURGEL, M.N.A.; *et al.* TECHNOLOGY FOR SUGARCANE AGROINDUSTRY WASTE REUSE AS GRANULATED ORGANOMINERAL FERTILIZER. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v.35, n.1, p.63-75, 2015.

HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: the role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 50–55, 2017.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2/3, p. 434-442, 2010.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Brasília, 2019. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/>. Acesso em: 11/07/2022

ISLAM, MD. A.; ANGOVE, M. J.; MORTON, D. W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100267, 2019.

JAMIL, S.; *et al.* Simultaneous removal of natural organic matter and micro-organic pollutants from reverse osmosis concentrate using granular activated carbon. **Water Research**, v.155, p.106-114, 2019.

KIM, J. R.; *et al.* Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **Am. J. Anal. Chem.**, v. 4, p.115–122, 2013.

- KLEIN, C. **Mineral Science**, 2ª edição, New York, p.380-382, 2001.
- KUMAR, N.; *et al.* Cleaner production of iron by using waste macadamia biomass as a carbon resource. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 218-224, 2017.
- LADO, J.J.; *et al.* Enhanced capacitive deionization desalination provided by chemical activation of sugar cane bagasse fly ash electrodes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, p. 143–153, 2017.
- LI, B.; LEI, Z.; HUANG, Z. Surface-treated activated carbon for removal of aromatic compounds from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 32, n. 5, p. 763-770, 2009.
- LI, X.; *et al.* Removal of nitrobenzene from aqueous solution by using modified magnetic diatomite. **Separation and Purification Technology**, v. 242, p. 116792, 2020.
- LIU, L.; *et al.* Water adsorption on carbon - A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 64–78, 2017.
- LU, Y.; *et al.* Investigation on the characteristics and kinetics of isothermal reduction of hematite under simulated coke oven gas atmosphere in rotary bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 16478-16493, 2022.
- MAGALHÃES, F.; *et al.* **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓXIDO DE FERRO COMO AGENTE ATIVANTE**. Titular: Universidade Federal de Lavras. BR 10 2017 024601 9. Depósito: 16 nov. 2017.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**, Elsevier Science, 2006. 554 p.
- MENDES JÚNIOR, B. DE O.; XIMENES, L. F. Produção e perspectiva do setor de couro e calçados do Brasil, Nordeste, Ceará e Bahia. **Caderno Setorial ETENE**, n.148, v. 5, 2021.
- MENG, F.; *et al.* Study on a nitrogen-doped porous carbon from oil sludge for CO<sub>2</sub> adsorption. **Fuel**, v. 251, p. 562–571, 2019.
- MICHAEL, S.G.; *et al.* Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 871–880, 2019.
- MOHAN, D. *et al.* Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 319–333, 2011.
- NAJMI, N.M.; *et al.* The correlation between structural and reduction kinetics of carbon from agricultural waste with hematite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n.2, p.1720–1728, 2019.
- NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T. REDUCTION-SWELLING BEHAVIOUR OF PELLETS BEARING IRON ORE AND CHARCOA. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 441-448, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; *et al.* FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PENG, Y.; *et al.* Cysteine-enhanced reductive degradation of nitrobenzene using nano-sized zero-valent iron by accelerated electron transfer. **Journal of Environmental Sciences**, v. 100, p. 110–116, 2021.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. FERRO ZERO: UMA NOVA ABORDAGEM PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PETZOLD, A.; *et al.* Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 8365–8379, 2013.

RAFATULLAH, M. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 70-80, May 2010.

ROYER, B.; *et al.* A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **J. Hazard. Mater.**, v. 181, p. 366–374, 2010.

SADEZKY, A. *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–42, 2005.

SAXENA, G.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 240, p. 31–69, 2017.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS PELO SISTEMA FERRO METÁLICO/PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SUN, Y.; *et al.* Oxidative degradation of nitrobenzene by a fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1-10, 2019.

SUOPAJÄRVI, H.; *et al.* Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 709-734, 2017.

TORQUATO, S.A.; RAMOS, R.C. BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR E A GERAÇÃO DE BIOELETRICIDADE EM SÃO PAULO: usinas signatárias ao Protocolo Agroambiental Paulista. **Informações Econômicas**, v. 43, n. 5, 2013.

TRAN, H. I.; *et al.* Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168-180, 2017.

VILARREAL, J. *et al.* A retrospective review of the prehospital use of activated charcoal. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 33, n. 1, p. 56-59, Jan. 2015.

WIEBECK, H. **ASORVENTE A PARTIR DA FULIGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO**. 1993. 175 p. Tese (Doutorado em Engenharia química) –Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

WISE JR, J.P.; *et al.* Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. **Environment International**. v. 158, p. 106877, 2022.

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**, v. 46, p. 218-235, June 2015.

YANG, X.; *et al.* Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 608–621, 2019.

YUNUS, N.A.; *et al.* Reduction of Iron Ore/Empty Fruit Bunch Char Briquette Composite. **ISIJ International**, v. 53, n. 10, p. 1749–1755, 2013.

# Artigo 1 - “HEMATITA COMO AGENTE ATIVANTE INOVADOR PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO”

De acordo com a Norma NBR 6022 (ABNT 2018)

Pedro Barroso Gomes<sup>1</sup>, Renato Evangelista<sup>1</sup>, Fabiano Magalhães<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, Lavras, MG 37200-000, Brasil.

## RESUMO

Neste trabalho, a hematita comercial foi avaliada como agente ativante inovador para obtenção de carvão ativado e ferro metálico em um único processo utilizando o resíduo, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA) como fonte de carbono. Os experimentos foram realizados variando a temperatura (600, 800 e 900 °C), tempo de ativação (0,5; 1 e 2h) e duas proporções de FBCA:hematita (1:3 e 1:5 m/m). Os resultados de área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ), mostraram que os valores obtidos aumentaram com a temperatura, tempo de reação e teor de hematita, onde os materiais obtidos à 900 °C por pelo menos 1h de ativação, apresentaram  $S_{BET}$  de 1259 a 1570 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Os resultados das difração de raios-X realizadas para as amostras de ferro separadas dos CA, após ativação, mostraram a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO e Fe<sup>0</sup>, para as reações realizadas a partir de 800 °C, sendo que aquelas realizadas à 900 °C, apresentaram maiores teores dessas fases reduzidas. Esses resultados mostraram que a eficiência da ativação aumenta com o teor de hematita convertida para fases reduzidas de ferro, principalmente o ferro metálico. Isso se deve às reações que ocorrem com o carbono presente na FBCA durante a redução carbotérmica da hematita. Os resultados obtidos por análise termogravimétrica (TG), mostraram que o teor de carbono fixo variou de 71 a 75% e a estabilidade térmica dos CA aumentou após ativação à 900 °C. Os resultados das caracterizações (TG, MEV/EDS) também mostraram que apesar de ocorrer a lixiviação de cinzas durante a lavagem ácida do CA, esta etapa de purificação não foi totalmente eficiente para remoção do ferro impregnado (durante ativação) nas amostras. Os testes de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e preto reativo (PR) mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com a área superficial, onde as amostras obtidas à 900 °C por 1 e 2h adsorveram 430 e 394 mgg<sup>-1</sup> do AM e 129 e 374 mgg<sup>-1</sup> do PR, respectivamente. Porém os maiores valores foram obtidos para a amostra ativada com maior teor de hematita (FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:5 m/m) com capacidade máxima de adsorção do AM e PR iguais à 474 e 378 mgg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os modelos que melhor se ajustaram à cinética e isotermas de adsorção foram de pseudo-segunda ordem e Langmuir, respectivamente. Os resultados demonstram que a hematita apresenta potencial para ser aplicada como agente ativante, podendo ser utilizada em processos nos quais o precursor carbonáceo se encontra previamente carbonizado, podendo tornar o processo mais econômico.

**Palavras-chave:** Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo, óxido de ferro, ativação, adsorção, corantes.

## 1 INTRODUÇÃO

Diariamente milhões de toneladas de resíduos são gerados em todo o planeta (STROKAL *et al.*, 2019; DASTJERDI, *et al.*, 2021). Dentre os diversos tipos de resíduos sólidos os

derivados de materiais lignocelulósicos despertam grande interesse devido ao grande volume gerado e a possibilidade de obtenção de materiais de maior valor agregado a partir dos mesmos (KOBAYASHI, NAKAJIMA, 2021; HOSSAIN, *et al.* 2020; USMANI, *et al.* 2020). As possibilidades de aplicações são diversas: produção de energia, biopolímeros, fertilizantes, materiais carbonáceos, entre outras (RASHEED, *et al.* 2021; SYDNEY, *et al.* 2021). Essa aplicação vai ao encontro do ideal de sustentabilidade, utilizando materiais de descarte para obtenção de produtos com grande potencial de aplicação em diversas áreas.

A cana-de-açúcar é utilizada como matéria-prima na obtenção de diversos produtos, dentre alimentos, bebidas, açúcar e etanol. O Brasil está entre os maiores produtores de cana-de-açúcar, com uma estimativa de produção de 596,1 toneladas para safra de 2022/2023 (CONAB, 2022). A alta produção tem benefícios econômicos importantes para a nação. Porém, vinculado ao beneficiamento da cana-de-açúcar são gerados resíduos em quantidade proporcional a produção (SYDNEY *et al.*, 2021). Dentre os resíduos, o principal é o bagaço da cana-de-açúcar, um resíduo com grande potencial de aplicação como, por exemplo, a produção de etanol de segunda geração, biopolímeros, compostagem, produção de energia, dentre outras (ANASTOPOULOS *et al.*, 2017; GURGEL *et al.*, 2015; SYDNEY *et al.*, 2021). Entre os exemplos de aplicação citados, a produção de energia por meio da combustão do bagaço é extensivamente utilizada pelo setor sucroalcooleiro (CONAB, 2011; UNICA, 2020). O bagaço apresenta um alto poder calorífico e sua utilização como combustível torna o processo mais sustentável, com a vantagem de menos geração de gases nocivos em comparação aos combustíveis fósseis (TORQUATO; RAMOS, 2013). Porém, durante a combustão, uma fração do bagaço não é completamente carbonizada gerando, ao final do processo, a fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA). A FBCA, assim como qualquer outra fuligem derivada de materiais lignocelulósicos, pode apresentar riscos de contaminação e necessita de uma destinação adequada (BRASIL, 2010). Devido ao seu alto teor de carbono (c.a.80%) se torna interessante investigar a obtenção de materiais com maior valor agregado utilizando a fuligem como precursor (BATRA; URBONAITE; SVENSSON, 2008). Uma das possibilidades de aproveitamento da fuligem está na obtenção de carvão ativado (CA) (GIUSTO *et al.*, 2017; GOMES; BIANCHI; MAGALHÃES, 2021).

O CA é um material adsorvente com vasta aplicação em tratamentos de água e ar o qual tem sua estrutura baseada em carbono. Para sua produção são utilizadas matérias-primas diversas ricas em carbono, como madeiras e resíduos da agroindústria (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Durante esse processo normalmente a energia contida na biomassa é desperdiçada, o que torna interessante utilizar fuligem como fonte de carbono em

lugar da biomassa *in-natura* que pode conter um potencial energético. Novas metodologias ainda vêm sendo aplicadas como forma de obter CA com características de interesse e processos mais econômicos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Dentre as novas metodologias que vêm sendo discutidas na literatura está a ativação da fração carbonácea de resíduos previamente carbonizados utilizando como agente ativante a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (MAGALHÃES *et al.*, 2017). Essa metodologia permite a obtenção de CA com elevada área superficial utilizando precursores de baixo custo e possibilidade de aproveitamento do co-produto gerado (ferro metálico). A partir disso, o trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação dessa metodologia utilizando a hematita como agente ativante e a FBCA como precursor carbonáceo, como forma de definir parâmetros na obtenção de CA.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção dos carvões ativados

Os carvões ativados foram obtidos por ativação com hematita, inserindo a mistura FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em um tubo de quartzo que foi submetida ao tratamento térmico em forno tubular. A mistura FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em diferentes proporções foi preparada pela moagem manual dos materiais, até obter uma mistura homogênea. A ativação foi realizada sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Os parâmetros avaliados assim como a denominação das amostras obtidas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas para obtenção das amostras de CA.

Amostra	Temperatura de ativação / $^\circ\text{C}$	Tempo de ativação / h	Proporção
			FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / m:m
CA1:3/600-1h	600	1	1:3
CA1:3/800-1h	800	1	1:3
CA1:3/900-0,5h	900	0,5	1:3
CA1:3/900-1h	900	1	1:3
CA1:3/900-2h	900	2	1:3
CA1:5/900-1h	900	1	1:5

Após a ativação, a purificação do CA foi realizada por separação magnética seguida de lavagem ácida (remoção do  $\text{Fe}^0$  remanescente). A separação magnética foi realizada inserindo as amostras em béqueres contendo água e, com auxílio de um ímã, foi realizada a separação das fases não-magnética (carvão) e magnética ( $\text{Fe}^0$ ). Em seguida a lavagem ácida foi realizada utilizando-se 100 mL da solução de HCl (1:1 v/v) por grama de CA. Após 12 h de contato sob agitação, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro. Posteriormente, os materiais obtidos (CA e  $\text{Fe}^0$ ) foram secos em mufla a 100 °C por 2 h.

## 2.2 Caracterização

A análise térmica (TG) foi realizada sob atmosfera de ar sintético (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ) com aquecimento controlado (10 °C  $\text{min}^{-1}$ ), variando a temperatura de 30 a 900 °C em um equipamento de marca Shimadzu-DTG-60AH. As amostras foram analisadas na região do infravermelho com refletância total atenuada (IV) utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR, com varreduras de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , 32 sobreposições e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) foram obtidas em um aparelho da marca LEOEVO40XVP (Carl Zeiss SMT), utilizando tensão de 20 KV. A determinação de área superficial específica pelo método BET (BET) foi adquirida utilizando equipamento QuantaChromeAsiQwin 2.0, e antes das análises as amostras foram desgaseificadas a 200 °C por 12 h, sendo a análise de distribuição de poros obtida pelo método BHJ. E os difratogramas de raios-X em pó para amostras de ferro foram obtidos utilizando o equipamento Rigaku, modelo Última IV, com CuK,  $\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$  entre o intervalo ( $2\Theta$ ): 10-80° com velocidade de varredura igual a 4° $\text{min}^{-1}$ .

## 2.3 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Em 10 mL de soluções salinas ( $\text{NaCl}$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ ) com pH variando de 3 à 10 (ajustado com NaOH ou HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foram adicionados 10 mg de amostra e mantidas sob agitação por 48 horas. O valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi obtido graficamente identificando o ponto de valor igual a zero na variação entre o pH inicial e pH final ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ).

## 2.4 Isoterma e cinética de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando 10 mg de CA e 10 mL das diferentes soluções de corantes, azul de metileno (AM) e preto reativo (PR). A concentração das soluções foram 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. As misturas, CA e corante, ficaram sob agitação por 24 h (25 ±2 °C) e a determinação da concentração remanescente do contaminante em solução foi realizada por espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV/Vis), nos comprimentos de onda 665 e 599 nm para o AM e PR, respectivamente.

A cinética de adsorção foi realizada utilizando 30 mg de amostra em contato com 250 mL de AM ou PR (30 mg L<sup>-1</sup>). O sistema foi mantido sob agitação magnética durante todo o processo, sendo retiradas alíquotas em tempos pré-determinados. As alíquotas foram separadas por centrifugação e a concentração de corante remanescente em solução quantificada por UV/Vis.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A conversão da fuligem para CA durante o processo de ativação foi calculada em relação à massa final da mistura carvão ativado/ferro e em relação à massa de CA obtida após etapas de purificação (separação magnética e lavagem ácida) (Tabela 2).

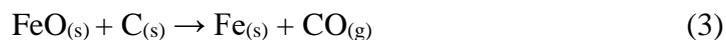
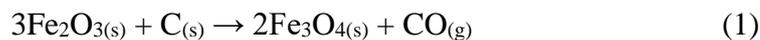
Tabela2. Conversão calculada em relação à mistura CA/ferro e em relação à massa de CA obtida após etapas de purificação.

Amostra	Conversão(%)	
	Mistura CA/ferro	CA
CA1:3/600-1h	85,0	30,7
CA1:3/800-1h	79,4	19,3
CA1:3/900-0,5h	67,1	12,4
CA1:3/900-1h	63,9	9,6
CA1:3/900-2h	59,0	7,3
CA1:5/900-1h	73,2	7,9
Valor teórico(1:3)*	60,5	32,0
Valor teórico(1:5)*	61,0	0,0

\*Valor obtido considerando que todo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenha sido reduzido à Fe<sup>0</sup> pela reação com o carvão.

Nota-se que os valores de conversão diminuem a medida que a temperatura e tempo de ativação aumentam, o que indica que o processo depende fortemente desses fatores. É interessante observar que a conversão calculada para a mistura CA/ferro das amostras

CA1:3/600-1h, CA1:3/800-1h, CA1:3-900-0,5h e CA1:5/900-1h são maiores do que o valor teórico, principalmente aqueles obtidos para as amostras ativadas à menores temperaturas. Esses valores indicam que as reações entre o carvão e óxidos de ferro não se completaram até formar ferro metálico (Equações 1 – 3), o que reduz a eficiência do processo de ativação. Por outro lado, a conversão das amostras CA1:3/900-1h e CA1:3/900-2h estão bem próximas ao valor teórico, o que sugere a formação de ferro metálico e melhor ativação do carvão presente na FBCA. Estes valores próximos ao teórico, indicam uma maior taxa de reação entre a FBCA e o agente ativante  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e revela a dependência direta com a temperatura de ativação, sendo necessária energia suficiente para que ocorra a redução completa das fases de ferro e consequente ativação da fração carbonácea conforme as reações representadas nas equações 1-3 (KUMAR, *et al.*, 2017; NAJMI *et al.*, 2019).



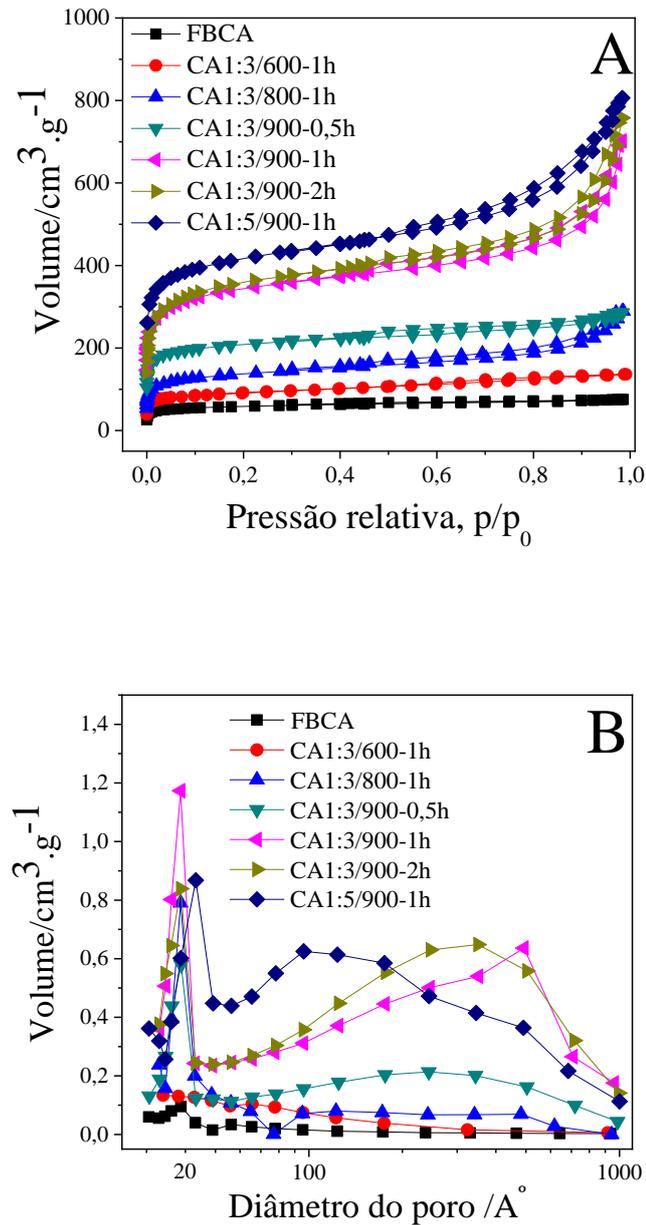
Em relação a conversão para os CA (final do processo após separação magnética e lavagem ácida), nota-se que os valores obtidos foram menores em comparação aos teóricos, com exceção da amostra CA1:3/600-1h. Neste caso, o valor foi próximo ao teórico certamente devido ao menor consumo de carvão durante o processo de ativação. Para as demais amostras, nota-se que os valores reduziram drasticamente, indicando que ocorreram perdas acentuadas de CA durante as etapas de purificação.

### 3.1 Caracterização dos materiais

#### 3.1.1 Área superficial específica – BET

Os resultados obtidos por meio da análise de área superficial específica utilizando a metodologia BET permitem a avaliação da modificação da área superficial dos. A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  e a distribuição de poros obtidas pelo método BJH para os carvões ativados.

Figura 1. Análise BET, (A) isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e (B) distribuição de poros.



O perfil das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>(Figura 1A) são similares entre as amostras e podem ser associados a perfis do tipo 2 pela classificação da IUPAC (ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999). Esse perfil é característico de materiais mesoporosos, como pode ser observado pelos resultados apresentados na Figura 1B, onde

nota-se claramente o aumento do volume de mesoporos nos materiais com o aumento da temperatura e tempo de ativação. Na Figura 1A nota-se também aumento na quantidade de  $N_2$  adsorvido em baixas pressões relativas ( $<0,05 p/p_0$ ) com o aumento da temperatura e tempo de ativação, o que sugere a presença e aumento de microporos nas amostras. Esses também são confirmados pela distribuição de poros apresentada na Figura 1B.

A Tabela 3 apresenta os valores de área superficial, área superficial em micro e mesoporos, assim como o volume de poros.

Tabela 3. Parâmetros de área e distribuição de poros.

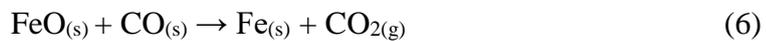
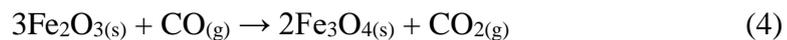
Amostra	$S_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{\mu}, m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{meso}, m^2 \cdot g^{-1}$	$V_T, cc \cdot g^{-1}$	$V_{\mu}, cc \cdot g^{-1}$	$V_{meso}, cc \cdot g^{-1}$
<b>FBCA</b>	216	53,5	163	0,117	0,03	0,09
<b>CA1:3/600-1h</b>	292	98	194	0,211	0,07	0,14
<b>CA1:3/800-1h</b>	781	253	528	0,441	0,31	0,13
<b>CA1:3/900-0,5h</b>	501	63	438	0,447	0,20	0,25
<b>CA1:3/900-1h</b>	1259	197	1062	1,116	0,50	0,62
<b>CA1:3/900-2h</b>	1304	104	1200	1,172	0,52	0,65
<b>CA1:5/900-1h</b>	1570	294	1276	1,247	0,48	0,77

$S_{BET}$  = área superficial BET;  $S_{\mu}$  = área de microporo;  $S_{meso}$  = área de mesoporo;  $V_T$  = volume total de poro;  $V_{\mu}$  = volume de microporo e  $V_{meso}$  = volume de mesoporo.

Os resultados apresentados mostram que a FBCA possui área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ) relativamente alta para um material não ativado. No entanto, após ativação a temperaturas superiores à 800 °C, nota-se aumento significativo nos valores de área superficial. Aumentos mais expressivos, são observados para as amostras ativadas à 900 °C por pelo menos 1h. Nota-se aumentos de aproximadamente 5,8, 6 e 7,3 vezes nos valores de área das amostras CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h, respectivamente, em relação à área superficial da FBCA. Esses resultados confirmam que a hematita promove a ativação do carvão presente na FBCA.

Nota-se também que a área superficial e volume de poros aumentam com a temperatura e tempo de ativação da FBCA. Porém, observa-se que ao aumentar o tempo de ativação de 1 para 2 horas, houve apenas um pequeno aumento na área superficial e volume de poros. Esses resultados sugerem que as reações que promovem a ativação do carvão, tenham se completado em tempo próximo a 1 hora de reação. Isso explica o fato da área superficial entre as amostras CA1:3/900-1h e CA1:3/900-2h serem similares. Já a amostra CA1:5/900-1h apresentou maior área superficial ( $1570 m^2 \cdot g^{-1}$ ), certamente devido à maior quantidade de hematita disponível para promover as reações responsáveis pela ativação.

Durante as reações envolvidas no processo, o carbono presente no carvão é consumido pela redução carbotérmica do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  presente nos óxidos e, conseqüentemente, ocorre a formação de poros na superfície do carvão. Além disso, o monóxido de carbono formado nas reações (Equações 1-3), podem contribuir para a redução dos óxidos de ferro, conforme as seguintes equações químicas (AMORIM *et al.*, 2014; MAGALHÃES *et al.*, 2009; NAJMI *et al.*, 2019):



Por sua vez, o dióxido de carbono formado nas reações anteriores podem reagir com carvão (Equação 7) a altas temperaturas (acima de 800 °C), e contribuir para a ativação do carvão.

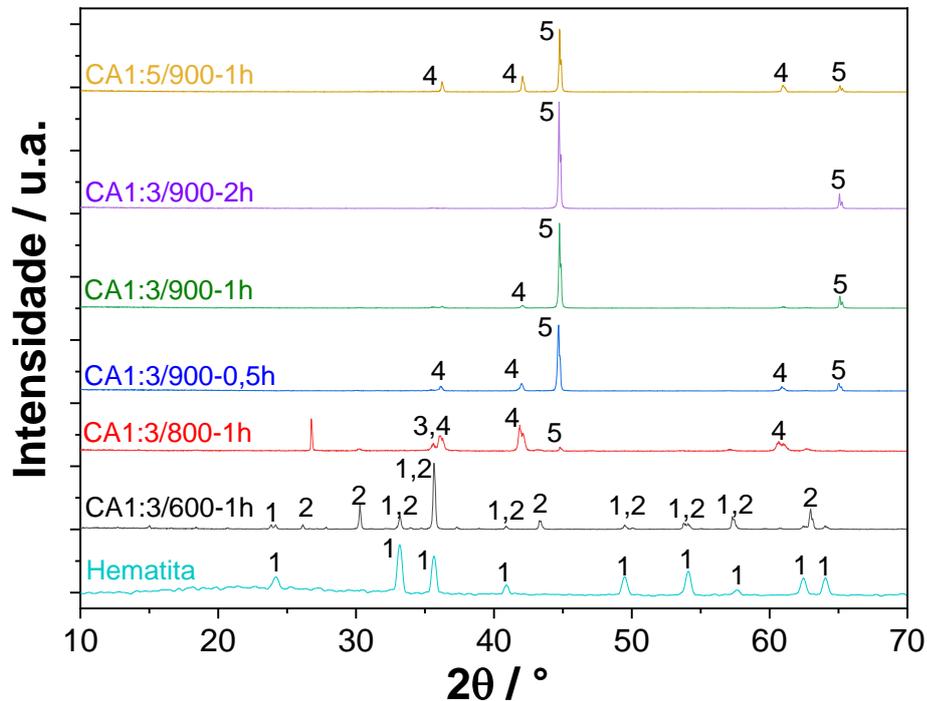


Desta forma, a ativação do carvão ocorre pelas reações químicas apresentadas nas equações 1, 2, 3 e 7. Sendo assim, à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, as reações 1 a 7 vão ocorrendo, até que toda a hematita seja reduzida à ferro metálico e o carvão ativado. Desta forma, quanto maior a temperatura, mais eficiente serão as reações para redução da hematita e conseqüentemente maior a quantidade de poros formados na superfície do carvão. Isso explica os maiores valores de área superficial obtidos para os carvões preparados à 900 °C. Para melhor entendimento, as amostras de ferro reduzido obtidas após separação magnética foram caracterizadas por DRX.

### 3.1.2 Difração de raios-X– DRX

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras magnéticas separadas após ativação dos carvões.

Figura 2. Difratogramas de raio-X das amostras de ferro. 1 – hematita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 2 – maghemita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 3 – magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 4 – wustita ( $\text{FeO}$ ) e 5 – ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ).



O difratograma da hematita comercial apresenta linhas de difração somente referente à esta fase, confirmando sua composição. Após tratamento térmico à 600 °C para obtenção do CA, não é observada redução efetiva da hematita, sendo observada a formação de maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), conforme linhas de difração observadas no difratograma da amostra CA1:3/600-1h. O difratograma da amostra submetida ao tratamento térmico à 800 °C, apresenta sinais referentes às fases magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ) e um sinal muito discreto indicando formação de pequena quantidade de ferro metálico. Por outro lado, as amostras tratadas à 900 °C apresentam linhas de difração de alta intensidade em 44,2 graus, comprovando a formação de  $\text{Fe}^0$ . Esses resultados comprovam a necessidade de temperaturas acima de 900 °C para reduzir a hematita à ferro metálico, conforme observado nos difratogramas das amostras CA1:3/900-0,5h, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h.

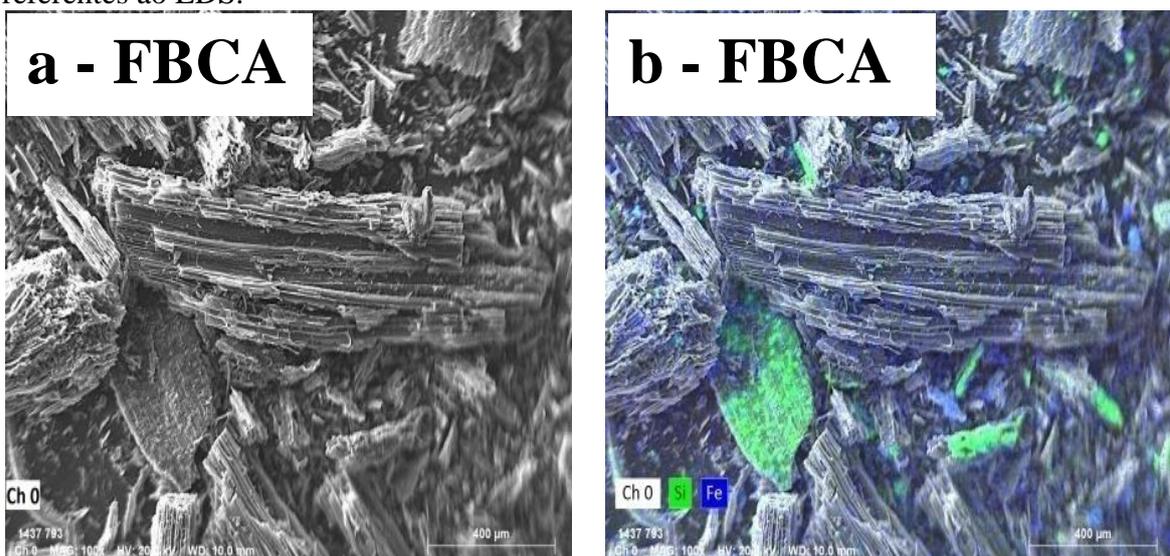
A completa redução da hematita favorece a maior formação de poros no carvão e aumento da área superficial. Isso foi observado nos resultados de área superficial das amostras CA1:3/900-1h e CA1:3/900-2h. Por outro lado, para as reações de ativação do carvão presente na FBCA realizadas em temperaturas menores (600 e 800 °C), a redução da hematita pelo carvão, não foi eficiente. Desta forma, a ativação não ocorreu ou apresentou menor eficiência (amostra CA1:3/800-1h). Além da temperatura de ativação, também é importante o tempo de

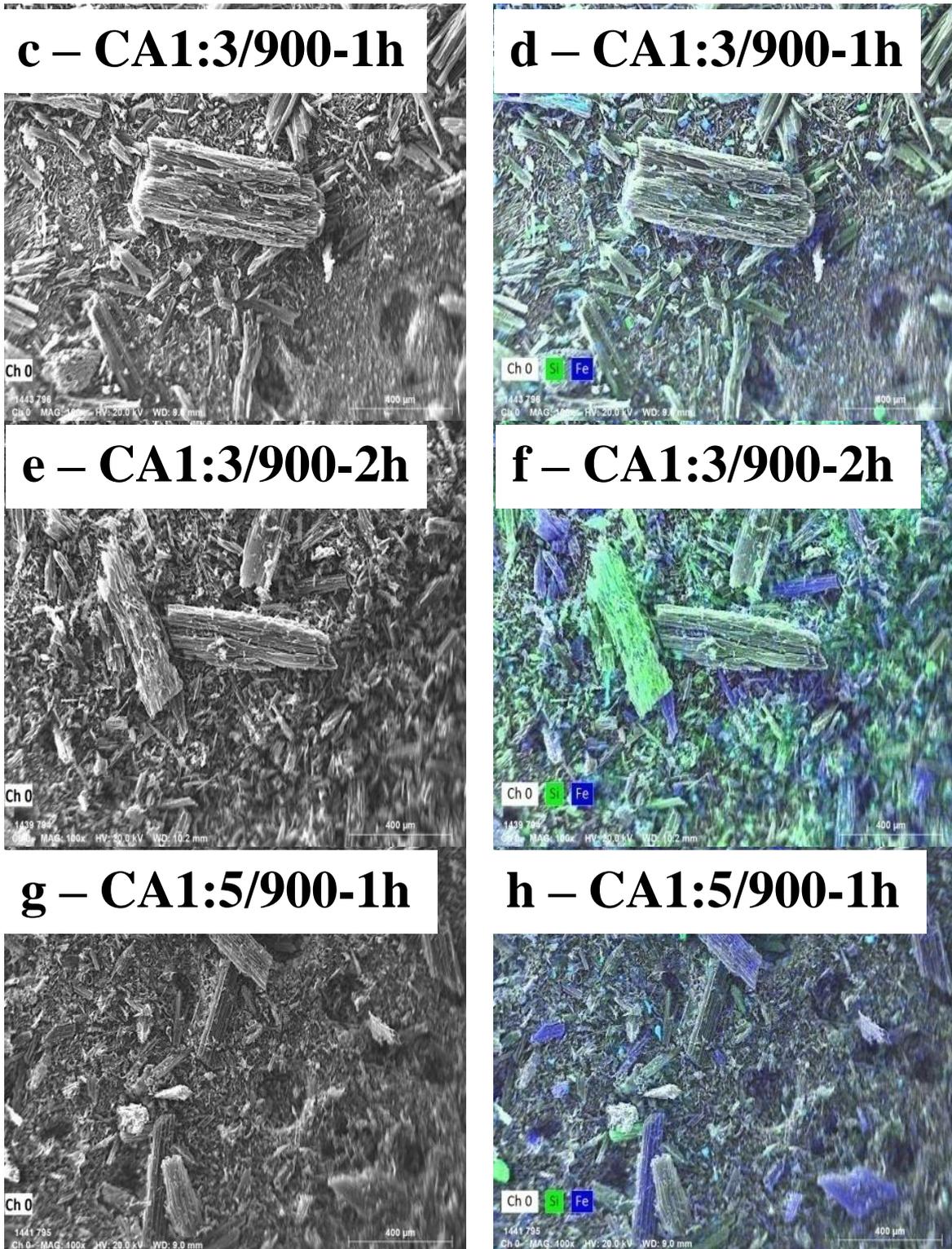
ativação. Nota-se no difratograma da amostra Fe1:3/900-0,5h linhas de difração do Fe e FeO, comprovando que a redução da hematita para Fe não foi completa. Esse resultado explica a menor área superficial da amostra CA1:3/900-0,5h, e mostra que o tempo de reação não foi suficiente para que as reações se completassem. No difratograma da amostra Fe1:5/900-1h, apesar a apresentar sinais de FeO além do Fe<sup>0</sup>, a área superficial do carvão ativado CA1:5/900-1h foi a mais elevada. Neste caso, a quantidade de hematita utilizada no processo foi maior, e seria necessário maior tempo de reação para que as reações se completassem. No entanto, o tempo de reação foi suficiente para se obter um CA de alta área superficial.

### 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) ilustram a morfologia da FBCA e dos CA obtidos. A FBCA apresenta partículas de tamanhos variados, com superfície irregular, formato alongado e dotadas de inúmeras cavidades, comuns para carvões de origem lignocelulósica (BATRA; URBONAITE; SVENSSON, 2008). As imagens de MEV das amostras de CA, mostram grande similaridade na morfologia desses materiais com a da FBCA, no entanto pode-se notar uma diminuição no tamanho das partículas (Fig. 3a, 3c, 3e e 3g).

Figura3. Imagens de MEV e mapeamento por EDS das amostras FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h, CA1:5900-1h. Imagens a,c,e,g referentes a MEV, e imagens b, d, f, h referentes ao EDS.





O mapeamento das imagens por EDS permitiu identificar de forma semi-quantitativa a composição elementar dos materiais. Para as imagens de mapeamento (Fig. 3b, 3d, 3f e 3h) foram selecionados os elementos silício (verde) para monitorar a presença de cinzas, e o ferro (azul) para avaliar a eficiência da separação magnética e lavagem ácida.

Tabela 4. Composição elementar semi-quantitativa obtida por EDS.

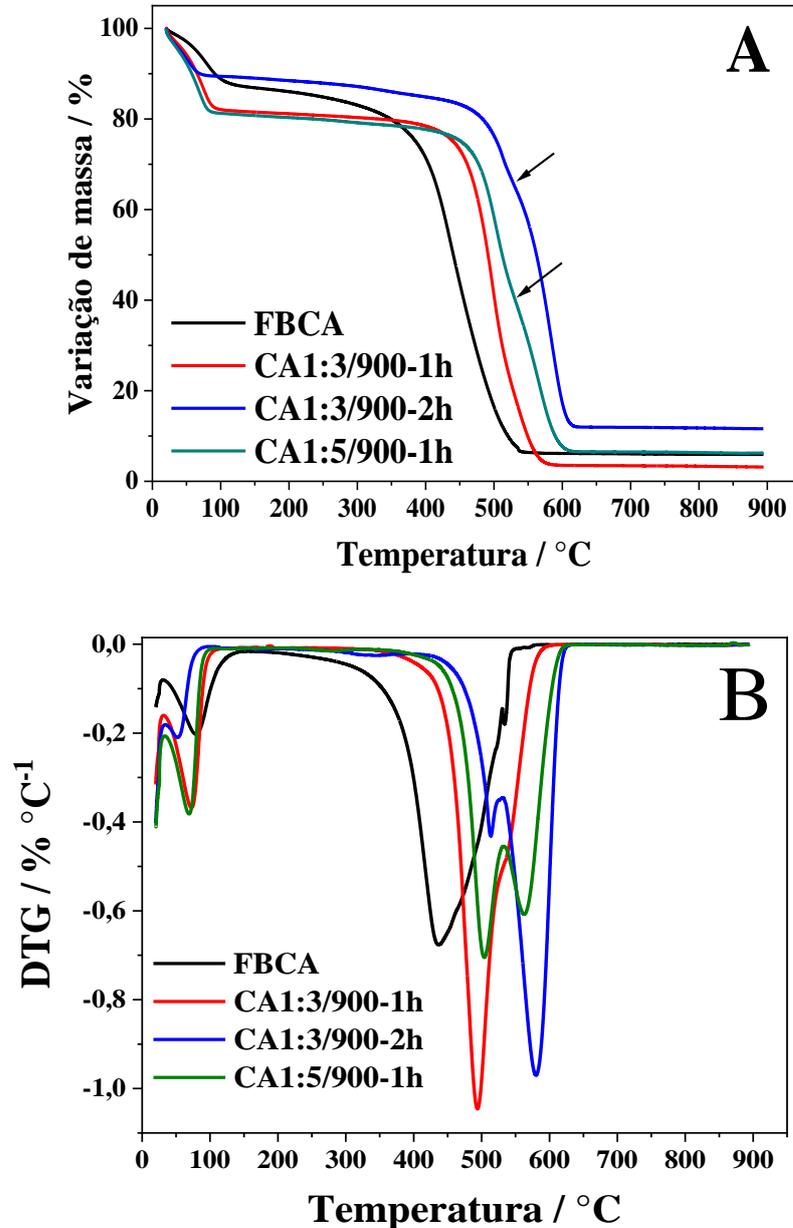
Amostra	O %	Si %	Fe %	Cl %	S %	K %	Mg %	P %	Ca %	F %
FBCA	44,4	11,1	3,7	1,2	1,2	9,9	11,1	2,5	7,4	7,4
CA1:3/900-1h	49,1	22,6	13,0	10,9	4,3	-	-	-	-	-
CA1:3/900-2h	42,3	32,9	14,8	4,7	3,3	2,0	-	-	-	-
CA1:5/900-1h	47,1	19,3	18,4	11,4	3,8	-	-	-	-	-

Nota-se nos resultados, que os teores de silício, ferro, cloro e enxofre aumentaram após ativação da FBCA. Este aumento certamente está relacionado com o consumo de carvão durante o processo de ativação, e a presença de ferro remanescente e cloro retido após lavagem ácida dos materiais. O aumento nos teores desses elementos químicos indicam que após ativação a porcentagem de cinza presente nos CA também aumentou, onde a amostra CA1:3/900-2h, certamente possui maior porcentagem de compostos inorgânicos, seguido do CA1:5-900-1h. A redução nos teores de potássio, magnésio, fósforo, cálcio e flúor, indicam que esses elementos foram extraídos durante o tratamento ácido, realizado com HCl (1:1 v/v) (BATRA; URBONAITE; SVENSSON, 2008).

#### 3.1.4 Análise termogravimétrica

A Figura 4 apresenta os resultados de TG e DTG para os materiais estudados. Pode-se observar na Figura 4A uma região de perda de massa (~10 a 19%) entre 50 °C até aproximadamente 139 °C relativa à umidade, indicada também pela presença de sinais próximos a 100 °C na DTG (Figura 4B). A curva TG da FBCA apresenta entre 150 e 290 °C, uma perda de massa de aproximadamente 10,8%, que pode ser atribuída à carbono volátil presente na estrutura carbonácea da fuligem. Entre c.a 290 e 545 °C, nota-se uma grande perda de massa que é atribuída à oxidação do carbono presente na FBCA (HU; GHOLIZADEH, 2019). Estes eventos são confirmados pelo sinal largo presente na DTG obtida para a FBCA (Figura 4B). As curvas TG obtidas para os CA também mostram suaves perdas de massa (3,4 a 4,9%) entre 150 e 395 °C, que pode ser atribuída a grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. Esses resultados também mostram que os CA obtidos à 900 °C, possuem maior estabilidade térmica do que a FBCA, uma vez que a oxidação do carbono ocorre entre 379 a 636 °C, aproximadamente. O que sugere a formação de carbono mais estável durante o tratamento térmico realizado durante a obtenção do CA.

Figura 4. Análises térmicas de (A) TG e (B) DTG dos materiais FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h, atmosfera de ar sintético.



É interessante comentar que os resultados de DTG obtidos para as amostras CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h apresentam dois eventos centrados em aproximadamente 500 e 579 °C, mostrando que o evento que ocorre entre 379 e 636 °C, ocorre em duas etapas. Isto pode estar ocorrendo devido à oxidação do ferro metálico ou óxidos de ferro reduzido, remanescente na estrutura dessas amostras, principalmente no CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h, que possuem maior teor de resíduos. Esses resultados corroboram com aqueles obtidos por EDS, os quais indicam que parte do Fe<sup>0</sup> e óxidos de ferro permaneceram nas amostras mesmo após etapa de purificação. Na curva TG das amostras CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h, pode-se

notar um discreto “ombro” em aproximadamente 531 °C (indica pelas setas na Figura 4A), indicando que o ferro metálico pode estar sofrendo oxidação. O ferro metálico oxida formando hematita em aproximadamente 550 °C, quando aquecido em atmosfera oxidante (Equação 8) (MAGALHÃES *et al*, 2009). Esta temperatura é muito próxima ao evento observado nas curvas TG e DTG das amostras CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h.



Esta oxidação envolve ganho de massa, porém não se nota aumento de massa nos resultados obtidos na Figura 4A. Isso se deve ao fato de estar ocorrendo ao mesmo tempo, ganho e perda de massa quando as amostras, ricas em carbono, são aquecidas em atmosfera oxidante. Desta forma, o ganho de massa é mascarado pela oxidação do carbono presente nas amostras de CA. Esse evento duplo, também interfere no cálculo para obter o teor de carbono presente nos materiais, conforme resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Teores de carbono, hidrogênio e residual obtidos por análise elementar.

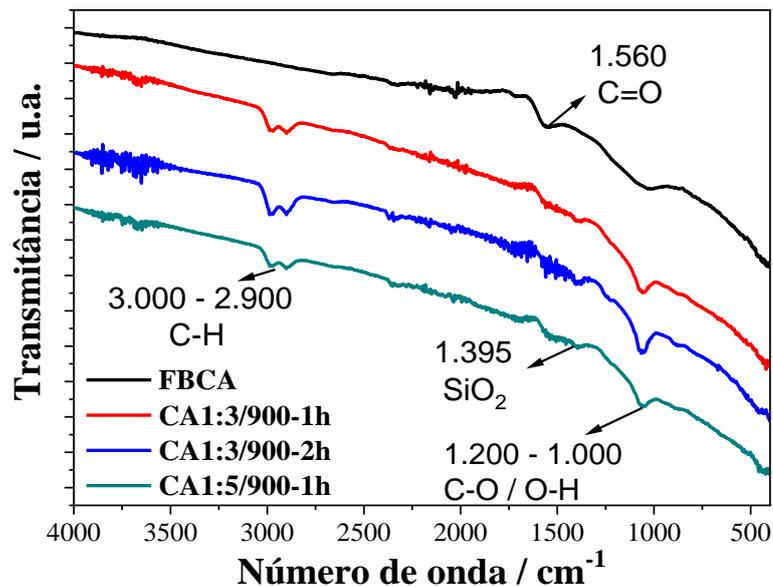
Amostra	Teor / %			
	Umidade	Carbono <sub>volátil</sub>	Carbono <sub>fixo</sub>	Resíduo
<b>FBCA</b>	12,4	8,0	73,1	6,5
<b>CA1:3/900-1h</b>	17,6	3,7	75,2	3,5
<b>CA1:3/900-2h</b>	10,4	4,4	73,3	11,9
<b>CA1:5/900-1h</b>	18,7	3,5	71,3	6,5

Nota-se que o teor de carbono nas amostras de CA aumenta em alguns CA e não diminui, conforme esperado, uma vez que durante o processo de ativação, parte do carbono é consumido. Este resultado certamente está relacionado à dois fatores: (i) redução no teor de cinzas (resíduo) presente no CA, ocasionada pela lixiviação de compostos durante o processo de lavagem ácida e/ou (ii) ineficiência do processo de purificação do CA (separação magnética e lavagem ácida), o que ocasiona a presença de compostos de ferro na estrutura do CA. Observando os valores dos resíduos, nota-se que as amostras CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h possuem maior quantidade do que a mostra CA1:3/900-1h. Esses valores analisados juntos com as curvas TG DTG e obtidos por EDS, pode-se inferir que as amostras de CA obtidas à 900 °C, perderam cinzas durante a etapa de lavagem ácida, porém parte do Fe<sup>0</sup> e/ou óxidos de ferro, permaneceram nas amostras após processo de purificação.

### 3.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com refletância atenuada

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi aplicada na tentativa de revelar a presença de grupos funcionais na superfície dos materiais. Os espectros (Figura 5) evidenciam uma pequena quantidade de grupos funcionais.

Figura 5. Espectros de IV-ATR dos materiais FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h.



A alta temperatura nos fornos, durante a combustão bagaço de cana-de-açúcar, que resultam na formação da FBCA, gera um material carbonáceo com poucos grupos funcionais (KAMAL; JABARULLAH; OTHMAN, 2020). As bandas nas regiões de 1.560 e entre 1.200-1.000  $\text{cm}^{-1}$  presentes nos espectros para FBCA indicam a provável presença de grupos cetona e lactona (FREITAS; RUOTOLO; FARINAS, 2019). Enquanto para os CA, aparentemente durante a oxidação da FBCA a banda entre 1.200-1.000  $\text{cm}^{-1}$  se tornou mais acentuada indicando possivelmente uma maior formação de ligações como C-O e C-C. Para os CA também foi possível a identificação de bandas na região 3.000 e 2.900, característica de estiramento C-H para carbono  $\text{sp}^3$ . Ainda sendo identificada uma banda próxima a 1.395  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser relativa à presença de  $\text{SiO}_2$ , um dos componentes majoritários das cinzas, presente no bagaço de cana-de-açúcar (BATRA; URBONAITE; SVENSSON, 2008; GIUSTO *et al.*, 2017).

### 3.1.6 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero dos materiais foi determinado para avaliar a carga superficial dos adsorventes. Os resultados obtidos (Figura 6) mostram valores de pH do ponto de carga zero entre 6 e 6,5 (Tabela 6). O valor mais elevado foi para FBCA (6,5), enquanto os CA apresentaram valores entre 6,3 e 6,0.

Figura 6. Ponto de carga zero.

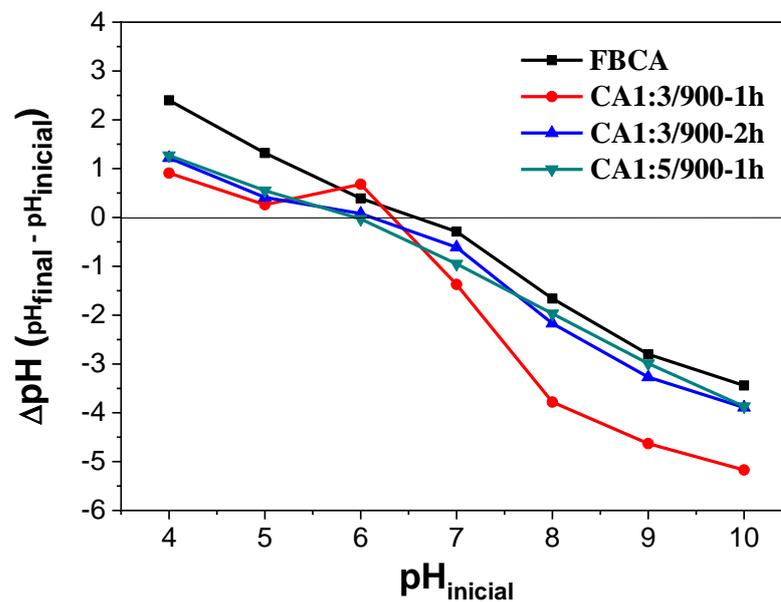


Tabela 6. Valores de pH do ponto de carga zero.

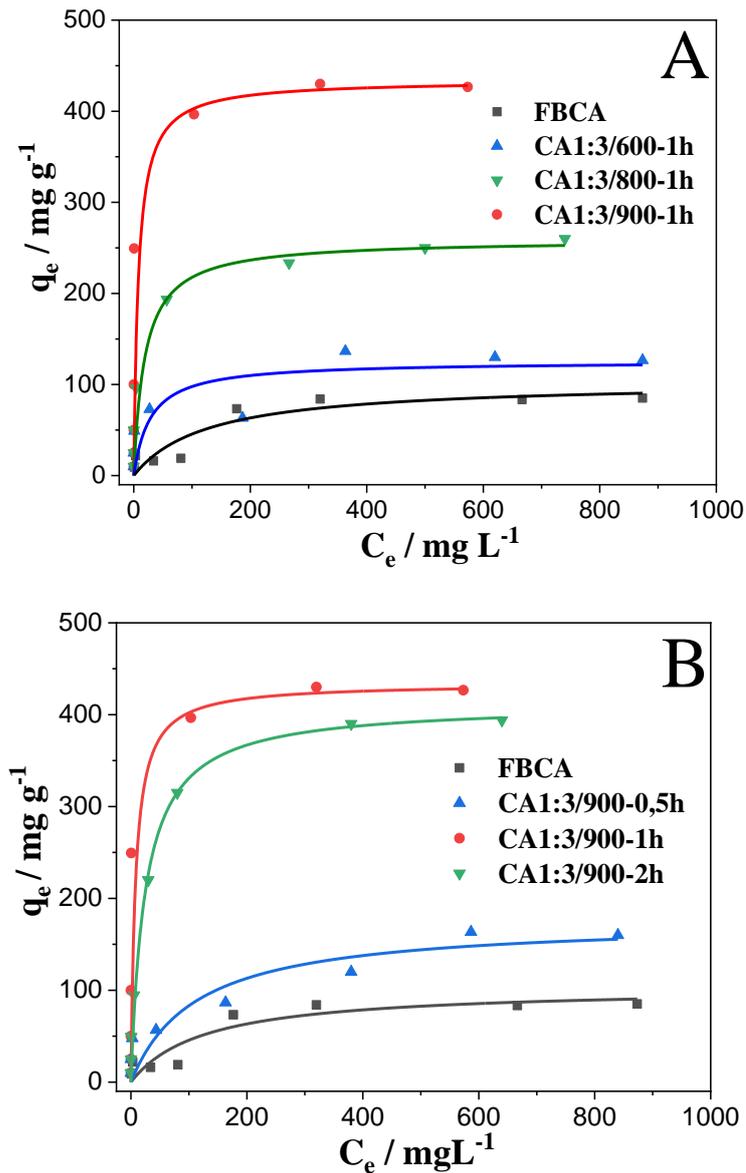
Amostra	FBCA	CA1:3/900-1h	CA1:3/900-2h	CA1:5/900-1h
<b>pH<sub>pcz</sub></b>	6,5	6,3	6,1	6,0

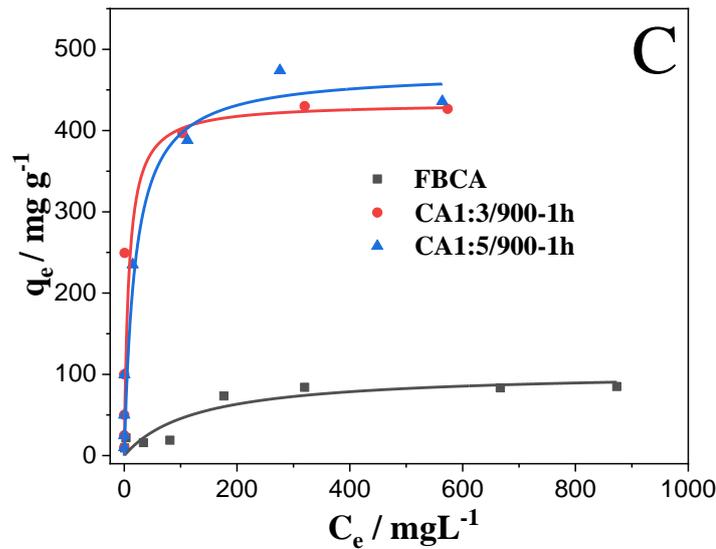
A presença de uma pequena quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície dos materiais pode ser responsável pela obtenção de valores de pontos de carga zero levemente ácidos. Como a temperatura e o agente ativante foram os mesmos para todos os CA obtidos, era esperado que os mesmo apresentassem valores de pH<sub>pcz</sub> similares (PARK *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2017).

### 3.2 Estudos de adsorção

Foram realizados estudos de adsorção do corante azul de metileno pelos carvões ativados obtidos (Figura 7).

Figura 7. Isotermas de adsorção do AM pelos CA obtidos (A) nas temperaturas de ativação 600, 800 e 900 °C, (B) tempos de reação 0,5, 1 e 2 h e (C) nas proporções FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:3 e 1:5 (m:m). Concentrações iniciais de AM: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup> a 25 ± 2°C, pH 6.





Em relação à temperatura de ativação (Fig. 7A), nota-se que a capacidade de adsorção aumenta com a temperatura, onde o CA obtido com a temperatura de 900 °C (CA1:3/900-1h) apresentou capacidade de adsorção do AM de 427 mg g<sup>-1</sup>, valor cerca de 5 vezes maior do que aquele obtido para a FBCA (85 mg g<sup>-1</sup>). Este resultado está relacionado com o aumento de área superficial com a temperatura durante o processo de ativação. Conforme apresentado anteriormente, a alta temperatura de ativação (900 °C) é um dos fatores principais, pois é necessária energia suficiente para que ocorra a redução do ferro presente na hematita, gerando como consequência o consumo de carbono e formação de poros na fuligem (NAJMI *et al.*, 2019). A temperatura de 600 °C não foi suficiente para promover a redução efetiva da hematita a Fe<sup>0</sup> (AMORIM *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015), e conseqüentemente a ativação do carvão não ocorreu, conforme observado nos resultados de DRX e área superficial BET. Sendo assim, a capacidade de adsorção do CA1:3/600-1h e da FBCA tende ser semelhante, conforme observado na Figura 7A. Na ativação realizada à 800 °C, a redução da hematita para Fe<sup>0</sup> não é completa ocorrendo a formação de frações de Fe<sup>0</sup>, FeO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que reduziu a eficiência da ativação.

Os dados de isoterma de adsorção de AM para os materiais obtidos com diferentes tempos de ativação (Fig. 7B) mostram que 30 min não foram suficientes para que as reações de oxidação do carbono ocorressem e conseqüentemente uma ativação foi ineficiente. Por outro lado, os CA obtidos nas reações realizadas durante 1 e 2 h, apresentaram capacidades de adsorção similares (430 e 394 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente), indicando que o tempo necessário para ativação está entre 1 e 2 h.

Ao variar a proporção em massa entre a FBCA e a hematita (Fig. 7C) foi observado que as capacidades de adsorção do AM pelas amostras foram similares, indicando que o aumento da proporção de 1:3 para 1:5 m/m de FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não alterou significativamente a capacidade de adsorção para o corante AM.

Utilizando as capacidades máximas de adsorção do AM pelos CA calculou-se as áreas superficiais estimadas das amostras (Tabela 7).

Tabela 7. Área superficial específica por adsorção de AM.

Amostra	FBCA	CA1:3/600-1h	CA1:3/800-1h	CA1:3/900-0,5h	CA1:3/900-1h	CA1:3/900-2h	CA1:5/900-1h
Área superficial por AM / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	164	245	502	315	824	760	913

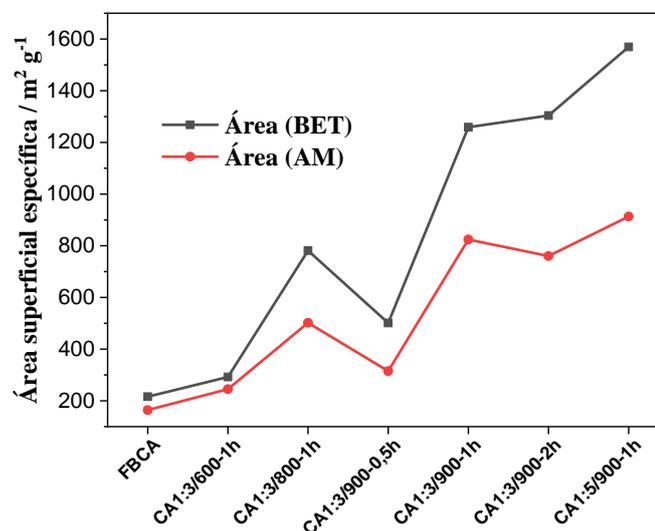
Os dados mostram que os CA com maior potencial de adsorção, relacionado à área superficial específica para o AM, foram os carvões obtidos a 900 °C, com tempo de ativação maior ou igual a 1 h. Os valores foram obtidos segundo a equação descrita abaixo (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005):

$$A_{AM} = AM_{AM} q_{m\acute{a}x.}$$

Na qual  $A_{AM}$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) é a área calculada pela adsorção do AM,  $AM_{AM}$  (m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>) é a área da molécula de AM (1,93 m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>) e  $q_{m\acute{a}x.}$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade máxima experimental de adsorção determinada pela isoterma do AM.

A Figura 8 apresenta os valores de área superficial BET e estimada pela adsorção do AM.

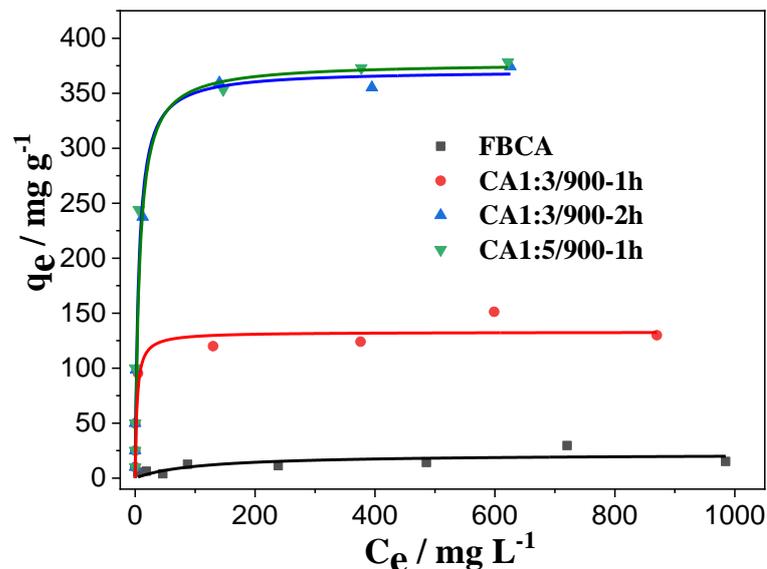
Figura 8. Valores de área superficial BET e estimados pela adsorção do corante AM.



Os resultados obtidos mostram que os valores de área obtidos pelo método BET e aquele estimado pela adsorção do corante AM, possuem a mesma tendência e aumentam com o a temperatura e tempo de ativação. Nota-se que os valores estimados de área são menores do que aqueles obtidos pelo método BET. Este resultado está relacionado com o tamanho das moléculas dos adsorvatos, pois o AM possui volume bem maior do que o nitrogênio, e desta forma este último adsorve em micro e mesoporos, enquanto o corante adsorve preferencialmente em mesoporos (SANTOSO *et al*, 2020). Conforme observados nos resultados obtidos pelas isotermas de adoção do N<sub>2</sub>, os materiais estudados possuem micro e mesoporos, e desta forma a quantidade de N<sub>2</sub> absorvido deve ser maior, conforme resultados obtidos.

Os CA que apresentaram maior capacidade de adsorção do AM (CA 1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h) foram utilizados para adsorção do corante PR, com objetivo de avaliar as variações na capacidade de adsorção dos materiais frente a uma molécula com diferente tamanho e carga iônica. A Figura 9 apresenta os dados obtidos para isoterma de adsorção do PR.

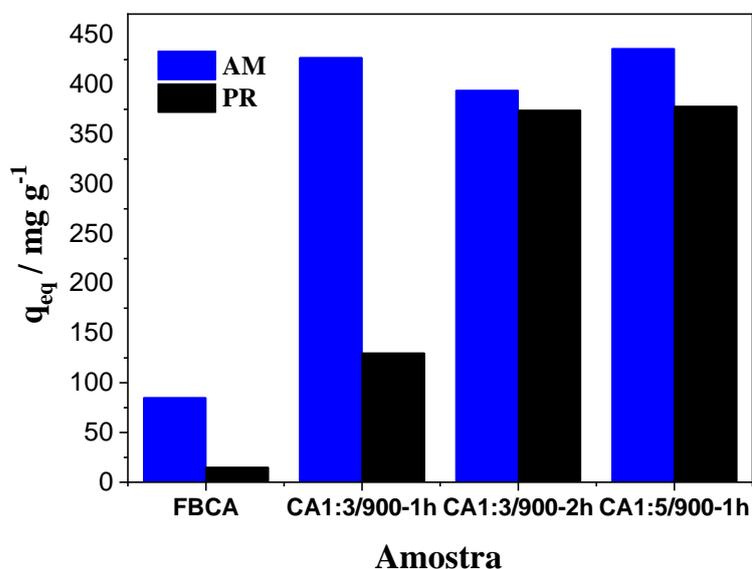
Figura9. Isotermas de adsorção do PR para os materiais FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h. Concentração de PR de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, temperatura de 25±2 °C e pH 6.



A adsorção do PR apresenta valores de capacidade de adsorção superiores para os materiais CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h (374 mg g<sup>-1</sup> e 378 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente) em relação a CA1:3/900-1h (130 mg g<sup>-1</sup>) e a FBCA (15 mg g<sup>-1</sup>). Os dados sugerem que apesar da

adsorção do AM pelos materiais CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h serem similares, houve alterações estruturais com aumento do tempo de residência e quantidade de agente ativante empregados durante a ativação. Conforme observado pela análise de área BET os materiais CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h apresentam maior quantidade de mesoporos, o que permite uma melhor difusão das moléculas de PR na estrutura interna dos CA. Essa consideração é válida levando em conta que a molécula de PR tem um diâmetro molecular (2,99 nm) cerca de 43% maior que o da molécula de AM (1,70 nm) (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017; IP; BARFORD; MCKAY, 2010). A Figura 10 ilustra as capacidades máximas de adsorção dos corantes AM e PR pelos CA avaliados.

Figura 10. Capacidades máximas de adsorção dos corantes AM e PR dos materiais FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h.



O corante AM é adsorvido de forma eficiente pelas amostras estudadas, principalmente pela FBCA e CA1:3/900-1h. Esses resultados indicam que essas duas amostras possuem distribuição de poros mais heterogênea, em relação ao CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h (TRAN *et al.*, 2017).

É interessante observar também que, de acordo com o  $pH_{pcz}$  dos CA e  $pK_a$  dos corantes AM e PR, não é esperada uma forte interação eletrostática adsorvente/adsorvato no pH aplicado nos estudos (pH= 6), de acordo com as Tabelas 8 e 9 (KIM, *et al.*, 2013). Isso dá indícios de que a adsorção possa estar ocorrendo por interação do tipo Van der Waals, como ligações  $\pi-\pi^*$  (TRAN *et al.*, 2017).

Tabela 8. Variação de cargas dos CA e do corante AM de acordo com pH do meio e possível tipo de interações.

<b>pH<sub>meio</sub></b>	<b>CA (pH<sub>pcz</sub> ~ 6)</b>	<b>AM (pK<sub>a</sub> = 3,8)</b>	<b>Interação</b>
< 3,8	Carga positiva	Neutro	Van der Waals
3,8 < pH < 6,0	Carga positiva	Carga positiva	Van der Waals
pH = 6	Neutro	Carga positiva	Van der Waals
> 6,0	Carga negativa	Carga positiva	Eletrostática

Tabela 9. Variação de cargas dos CA e do corante PR de acordo com pH do meio possível tipo de interações.

<b>pH<sub>meio</sub></b>	<b>CA (pH<sub>pcz</sub> ~ 6)</b>	<b>PR (pK<sub>a</sub> &lt; 0)</b>	<b>Interação</b>
< 0	Carga positiva	Carga negativa	Eletrostática
0 < pH < 6,0	Carga positiva	Carga negativa	Eletrostática
pH = 6	Neutro	Carga negativa	Van der Waals
> 6,0	Carga negativa	Carga negativa	Van der Waals

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados das isotermas de adsorção dos materiais para ambos os corantes, sendo o melhor ajuste determinado pelo parâmetro de determinação  $r^2$  (Anexo - Figuras A1 e A2). Nota-se na Tabela 10 que a CA1:3/600-1h, CA1:3/800-1h, CA1:3/900-0,5h e CA1:5/900-1h apresentaram melhor ajuste para o modelo de Freundlich, e os demais materiais, ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. Resultados semelhantes foram obtidos para o corante PR (Tabela 11). De forma geral, nota-se que as amostras em que a ativação foi mais eficiente, o modelo de Langmuir ajustou melhor aos resultados de adsorção. Esses resultados indicam que a superfície dos materiais ativados a 900 °C e utilizando a proporção de 1:3 (FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tem características mais homogêneas que os demais materiais (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela10. Parâmetros relativos aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante AM.

Amostra	*q <sub>exp.</sub>	Langmuir				Freundlich			
		*q <sub>L</sub>	**K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>	***K <sub>F</sub>	n	1/n	r <sup>2</sup>
<b>FBCA</b>	85	105±18	0,007±0,004	0,22	0,83	9±5	2,9±0,8	0,34	0,79
<b>CA1:3/600-1h</b>	136	133±15	0,06±0,05	0,03	0,81	48±11	6±2	0,17	0,91
<b>CA1:3/800-1h</b>	260	244±13	0,15±0,06	0,01	0,94	82±10	5,5±0,7	0,18	0,97
<b>CA1:3/900-0,5h</b>	163	187±35	0,006±0,004	0,25	0,83	23±7	3,5±6	0,28	0,94
<b>CA1:3/900-1h</b>	430	434±5	0,12±0,03	0,02	0,99	323±172	22±45	0,04	0,97
<b>CA1:3/900-2h</b>	394	419,22	0,05±0,01	0,04	0,97	90±26	4,1±0,9	0,24	0,90
<b>CA1:5/900-1h</b>	474	460±33	0,07±0,03	0,03	0,94	145±28	5±1	0,20	0,96

\*Unidade de q<sub>experimental</sub> e q<sub>m</sub>: mg g<sup>-1</sup>\*\* Unidade de K<sub>L</sub>: L mg<sup>-1</sup>\*\*\*Unidade de K<sub>F</sub>: mg<sup>1-1/n</sup> Kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup>

Tabela11. Parâmetros relativos aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante PR.

Amostra	*q <sub>exp.</sub>	Langmuir				Freundlich			
		*q <sub>L</sub>	**K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>	***K <sub>F</sub>	n	1/n	r <sup>2</sup>
<b>FBCA</b>	15	14±1	0,03±0,01	0,06	0,66	3±1	4±1	0,25	0,75
<b>CA1:3/900-1h</b>	129	128±6	0,19±0,7	0,01	0,93	61±9	8±1	0,125	0,91
<b>CA1:3/900-2h</b>	374	368±26	0,18±0,06	0,01	0,97	139±28	6±1	0,17	0,94
<b>CA1:5/900-1h</b>	378	371±27	0,3±0,1	0,01	0,92	182±28	8±1	0,125	0,97

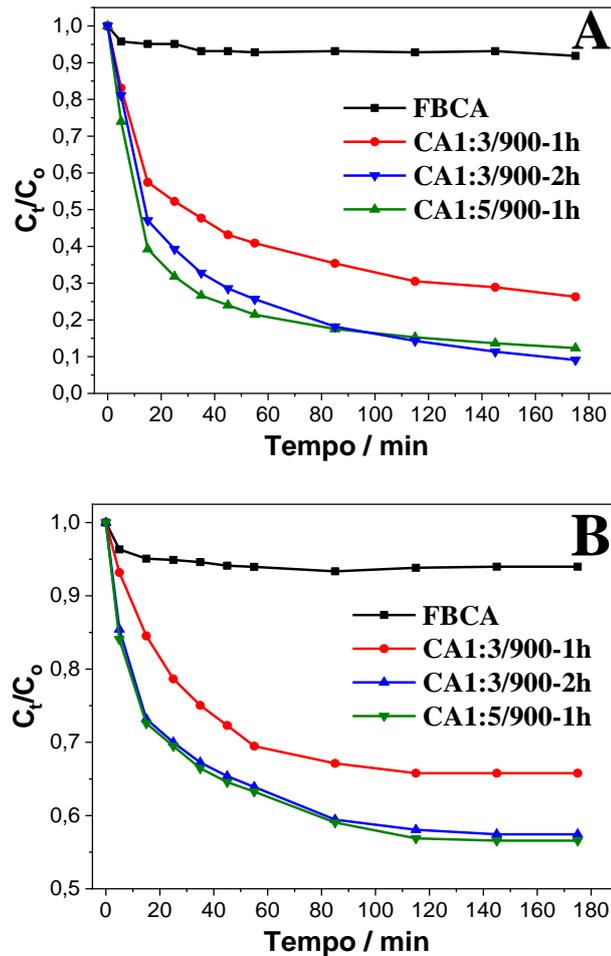
\* Unidade de q<sub>experimental</sub> e q<sub>m</sub>: mg g<sup>-1</sup>\*\* Unidade de K<sub>L</sub>: L mg<sup>-1</sup>\*\*\*Unidade de K<sub>F</sub>: mg<sup>1-1/n</sup> Kg<sup>-1</sup> L<sup>1/n</sup>

O valor de R<sub>L</sub> é um parâmetro de equilíbrio que permite classificar a isoterma como não favorável (R<sub>L</sub> > 1,0), linear (R<sub>L</sub> = 1,0), favorável (0 < R<sub>L</sub> < 1) e irreversível (R<sub>L</sub> = 0). Ao observar os valores de R<sub>L</sub> apresentados nas Tabelas 8 e 9, pode-se dizer a adsorção dos corantes AM e PR são favoráveis. Estes resultados estão de acordo com o formato das isotermas obtidas, que mostram aumento na adsorção com a concentração do adsorvato até que o equilíbrio seja estabelecido devido a saturação da superfície do adsorvente. Este perfil de isoterma é classificado tipo L2, o que indica forte afinidade entre o adsorvato e adsorvente, sugerindo que o processo de adsorção seja por quimissorção (GIUSTO, 2017).

Os estudos de cinética de adsorção para os corantes (Figura 11) revelam perfis de adsorção semelhantes, onde pode-se observar maiores velocidades de remoção para os materiais CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h. A maior velocidade de remoção para os CA indica uma maior

facilidade de interação entre a superfície dos CA e os adsorvatos (corantes), e reforça a ideia de que esses materiais possuem poros mais acessíveis aos adsorvatos que possam facilitar a difusão (WANG; GUO, 2020).

Figura11. Cinética de adsorção para os materiais FBCA, CA1:3/900-1h, CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h dos corantes (A) AM e (B) PR. Volume e concentração dos corantes de 250 mL e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , 30 mg de amostra e pH 6.



A avaliação de cinética de adsorção demonstrou a remoção de aproximadamente 90% do corante AM para os materiais CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h enquanto os CA1:3/900-1h e FBCA foi de 70 e 5% respectivamente, no tempo de 180 min (Figura 11A). Já para o PR ocorreu uma remoção de aproximadamente 45% para CA1:3/900-2h e CA1:5/900-1h, 35% para o CA1:3/900-1h e 5% para FBCA, no tempo de 180 min (Figura 11B).

Os modelos de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados para o processo de adsorção dos materiais para ambos os corantes (Tabelas 12 e 13). A avaliação foi realizada utilizando as equações não linearizadas e os dados de adsorção iniciais anteriores a região de equilíbrio do processo, quando necessário (Anexo -

Figuras A3 e A4), de forma a evitar uma identificação tendenciosa com a linearização da curva nos pontos finais (SIMONIN, 2016).

Tabela12. Parâmetros obtidos pela avaliação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizando o adsorvente AM.

Amostra	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	* $q_{pp}$	** $k_{pp}$	$r^2$	* $q_{ps}$	*** $k_{ps}$	$r^2$
<b>FBCA</b>	16±1	0,15±0,06	0,86	19±2	0,010±0,006	0,91
<b>CA1:3/900-1h</b>	176±5	0,05±0,005	0,97	201±4	0,00030±0,00003	0,99
<b>CA1:3/900-2h</b>	219±6	0,049±0,005	0,98	251±5	0,00020±0,00003	0,99
<b>CA1:5/900-1h</b>	214±4	0,073±0,006	0,98	238±4	0,00040±0,00005	0,99

\* Unidade de  $q_{pp}$  e  $q_{ps}$ :  $mg\ g^{-1}$

\*\* Unidade de  $K_{pp}$ :  $min^{-1}$

\*\*\* Unidade de  $K_{ps}$ :  $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$

Tabela13. Parâmetros obtidos pela avaliação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizando o adsorvente PR.

Amostra	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	* $q_{pp}$	** $k_{pp}$	$r^2$	* $q_{ps}$	** $k_{ps}$	$r^2$
<b>FBCA</b>	14,0±0,5	0,4±0,1	0,97	14,7±0,5	0,006±0,003	0,98
<b>CA1:3/900-1h</b>	74±3	0,018±0,004	0,94	83±3	0,0028±0,0008	0,98
<b>CA1:3/900-2h</b>	97±4	0,18±0,06	0,87	106±4	0,0026±0,0006	0,94
<b>CA1:5/900-1h</b>	98±4	0,18±0,06	0,87	108±4	0,0021±0,0006	0,95

\* Unidade de  $q_{pp}$  e  $q_{ps}$ :  $mg\ g^{-1}$

\*\* Unidade de  $K_{pp}$ :  $min^{-1}$

\*\*\* Unidade de  $K_{ps}$ :  $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$

A avaliação dos modelos cinéticos revela que o processo adsorção dos corantes pelos materiais estudados ocorre preferencialmente seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem, levando em consideração o coeficiente de determinação ( $r^2$ ). Esses resultados dão indícios de que os materiais possuem uma quantidade abundante de sítios de adsorção para os corantes (WANG; GUO, 2020).

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização obtidos neste trabalho demonstram que a eficiência do processo de ativação utilizando hematita como agente ativante, aumenta com o tempo, temperatura de reação e proporção do agente ativante. A maior eficiência do processo está

relacionada com o teor de hematita convertida para ferro metálico, que envolve reações promotoras da oxidação do carbono e conseqüentemente aumenta a área superficial do carvão.

Desta forma, os carvões ativados com maiores valores de área superficial (1259 a 1570  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) foram obtidos a 900 °C por pelo menos 1h de tratamento térmico. No final dessas reações uma alta porcentagem da hematita foi convertida a  $\text{Fe}^0$ . A aplicação dos CA para adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e preto reativo (PR), confirma a capacidade adsorptiva, que aumentou com a área superficial dos materiais. Os melhores CA adsorveram cerca de 430 e 378  $\text{mgg}^{-1}$  dos corantes AM e PR, respectivamente, valores que chegaram à 25 vezes maior do que a capacidade de adsorção da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar.

Foi possível observar o potencial de aplicação da hematita como agente ativante, e como a variação de alguns parâmetros de ativação influenciam no CA obtido ao final do processo. Por se tratar de uma metodologia relativamente nova otimizações do processo ainda são necessárias. Porém, os resultados demonstram que a obtenção de CA utilizando hematita como agente ativante apresenta grande potencial como alternativa para obtenção de CA com elevada área superficial, similar a áreas obtidas por métodos de ativação tradicionais. Além disso, a aplicação de hematita como agente ativante gera como coproduto o ferro metálico, em um único processo.

Também existe a possibilidade de se utilizar resíduos no processo, como resíduos agroindustriais como fonte de carbono e da mineração/siderurgia ricos em óxidos de ferro como agente ativante, tais como lama de mineração, pó de aciaria elétrica, entre outros, como forma de agregar valor e contribuir para a economia circular.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à UFLA, PPGMQ e CAPES pelo financiamento, estrutura e apoio. Assim como, a Central de Análise e Prospecção Química da UFLA (CAPQ-UFLA), ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFLA. E a outras instituições como a UFMG, UNIFAL, UFU e seus colaboradores pelas análises de caracterização.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, M.A.; DA'ANA, D.A.; Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ANASTOPOULOS, I.; *et al.* A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 179–188, 2017.
- AMORIM, C.; *et al.* Use of tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. **Chemosphere**, v. 109, p. 143–149, 2014.
- BATRA, V.S.; URBONAITE, S.; SVENSSON, G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. **Fuel**, v. 87, p. 2972–2976, 2008.
- BRASIL, Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 - **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Disponível em: Acesso em 29 de agosto de 2019.
- CONAB. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. **Companhia Nacional de abastecimento**, p. 160, 2011.
- DASTJERDI, B.; *et al.* A systematic review on life cycle assessment of different waste to energy valorization technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125747, 2021.
- FREITAS, J.V.; RUOTOLO, L.A.M.; FARINAS, C.S. Adsorption of inhibitors using a CO<sub>2</sub>-activated sugarcane bagasse fly ash for improving enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation in biorefineries. **Fuel**, v. 251, p. 1–9, 2019.
- GIUSTO, L.A.R.; *et al.* Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption. **Water Air Soil Pollution**, p. 228-249, 2017.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.
- GURGEL, M.N.A.; *et al.* TECHNOLOGY FOR SUGARCANE AGROINDUSTRY WASTE REUSE AS GRANULATED ORGANOMINERAL FERTILIZER. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v.35, n.1, p.63-75, 2015.
- HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: the role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 50–55, 2017.
- HOSSAIN, N.; *et al.* Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120261, 2020.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2/3, p. 434–442, 2010.

KAMAL, A.S.; JABARULLAH, N.H.; OTHMAN, R. Catalytic graphitization of Oil Palm Frond using iron and silica. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 211–216, 2020.

KOBAYASHI, T.; NAKAJIMA, L. Sustainable development goals for advanced materials provided by industrial wastes and biomass sources. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 28, p. 100439, 2021.

KUMAR, N.; *et al.* Cleaner production of iron by using waste macadamia biomass as a carbon resource. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 218–224, 2017.

MAGALHÃES, F.; *et al.* **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓXIDO DE FERRO COMO AGENTE ATIVANTE**. Titular: Universidade Federal de Lavras. BR 10 2017 024601 9. Depósito: 16 nov. 2017.

MAGALHÃES, F., *et al.* 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.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**, Elsevier Science, 2006. 554 p.

NAJMI, N.M.; *et al.* The correlation between structural and reduction kinetics of carbon from agricultural waste with hematite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2 p. 1720–1728, 2019.

PARK, J.; *et al.*; Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures, **Colloids and Surfaces A**, v. 572, p. 274–282, 2019.

RAMOS, P. H.; *et al.* **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO DEFEITO PRETO, VERDE, ARDIDO (PVA) DO CAFÉ**. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.

RASHEED, T.; *et al.* Valorisation and emerging perspective of biomass based waste-to-energy technologies and their socio-environmental impact: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112257, 2021.

ROUQYEROL, J.; ROUQYEROL, F.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 1999. 467 p.

SANTOSO, E.; *et al.* Review on recent advances of carbon based adsorbent for methyleneblue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v.16, p. 100233, 2020.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemistry Engineering Journal**, v.300, p. 254–263, 2016.

STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1/2, p. 79–85, 2005.

STROKAL, M.; *et al.* Global multi-pollutant modelling of water quality: scientific challenges and future directions. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 36, p. 116–125, 2019.

SYDNEY, E.B.; *et al.* Current developments and challenges of green technologies for the valorization of liquid, solid, and gaseous wastes from sugarcane ethanol production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124059, 2021.

TORQUATO, S.A.; RAMOS, R.C. BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR E A GERAÇÃO DE BIOELETRICIDADE EM SÃO PAULO: usinas signatárias ao Protocolo Agroambiental Paulista. **Informações Econômicas**, v. 43, n. 5, 2013.

TRAN, H. I.; *et al.* Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168-180, 2017.

UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, <https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/bioeletricidade/>. Acessado em 20/05/2021.

USMANI, Z.; *et al.* Advancement in valorization technologies to improve utilization of bio-based waste in bioeconomy context. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 131, p. 109965, 2020.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122-156, 2020.

## ANEXO

Figura A1. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de AM pelos materiais.

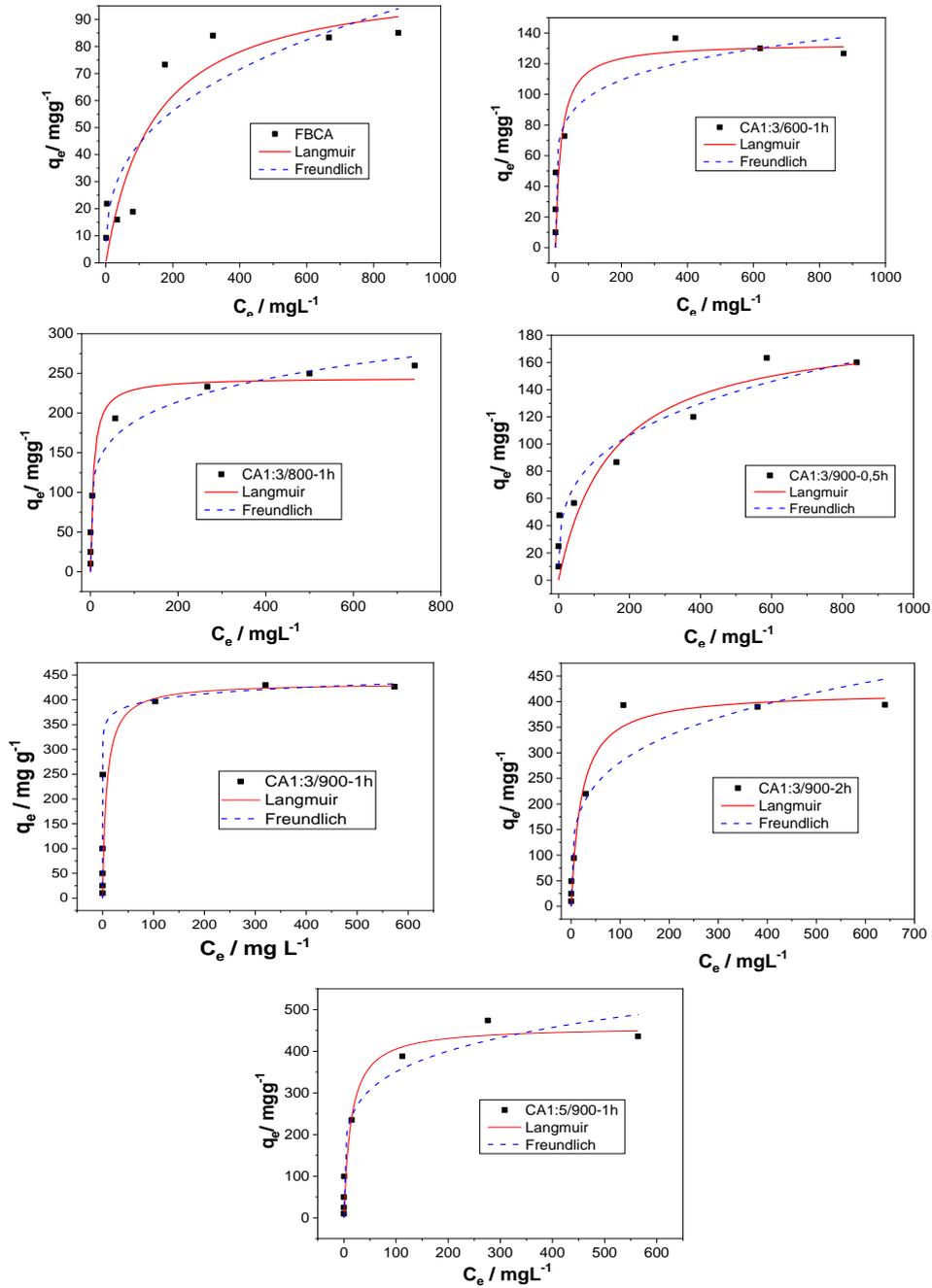


Figura A2. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de PR pelos materiais.

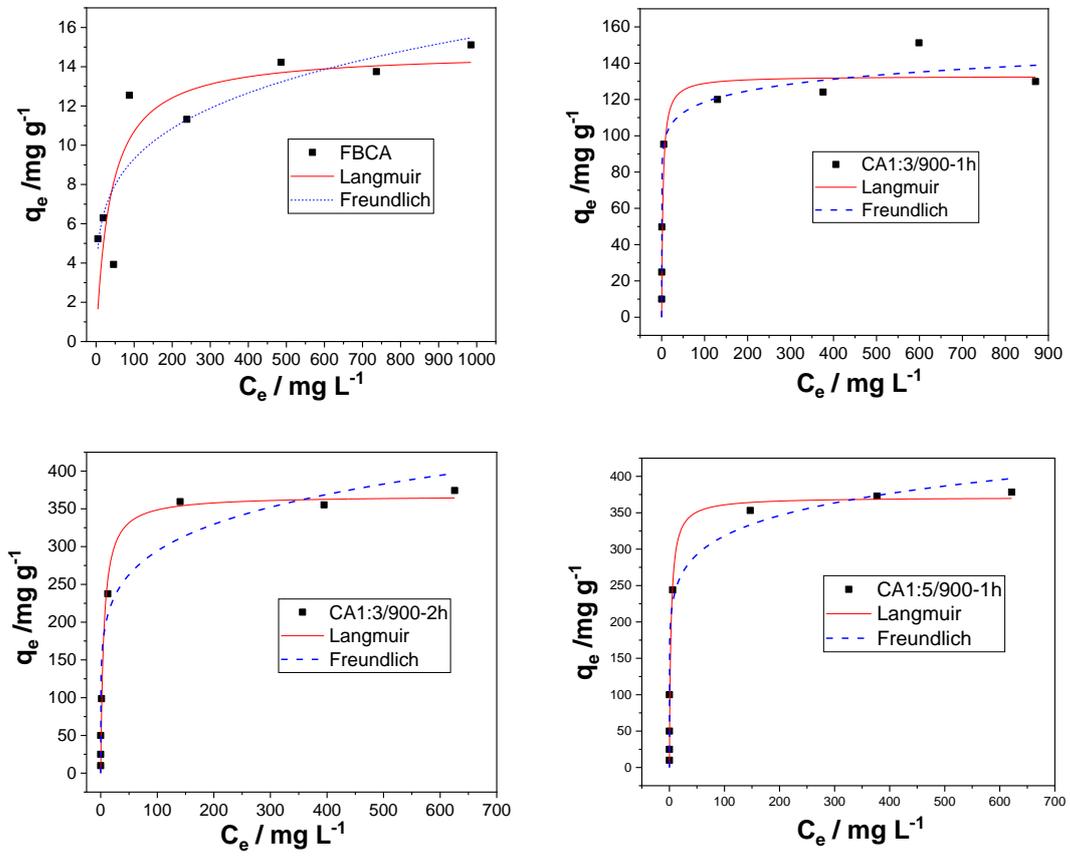


Figura A3. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem cinética de adsorção do AM pelos materiais.

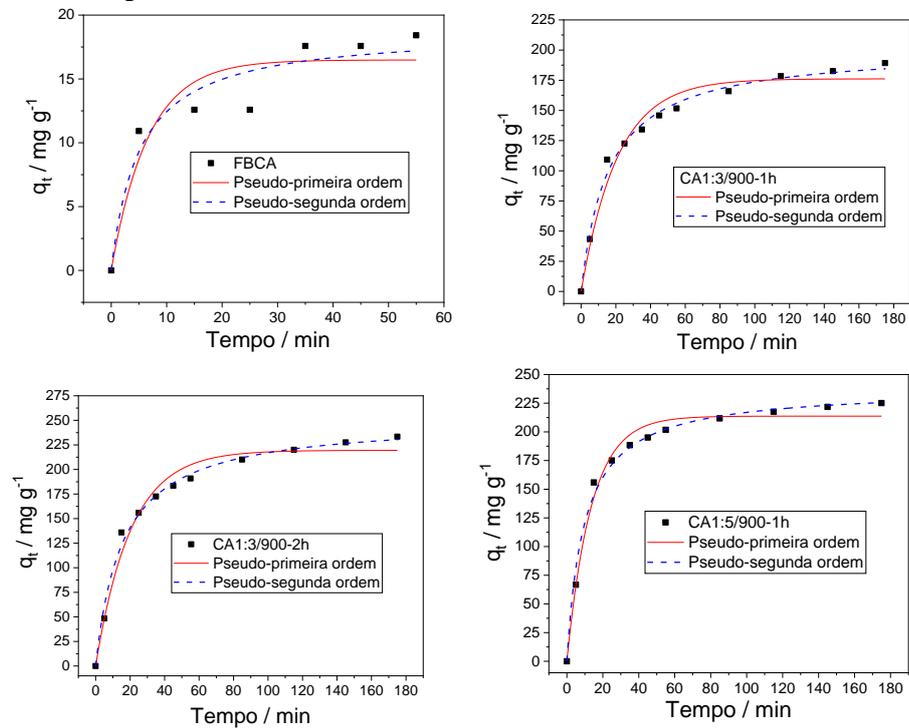
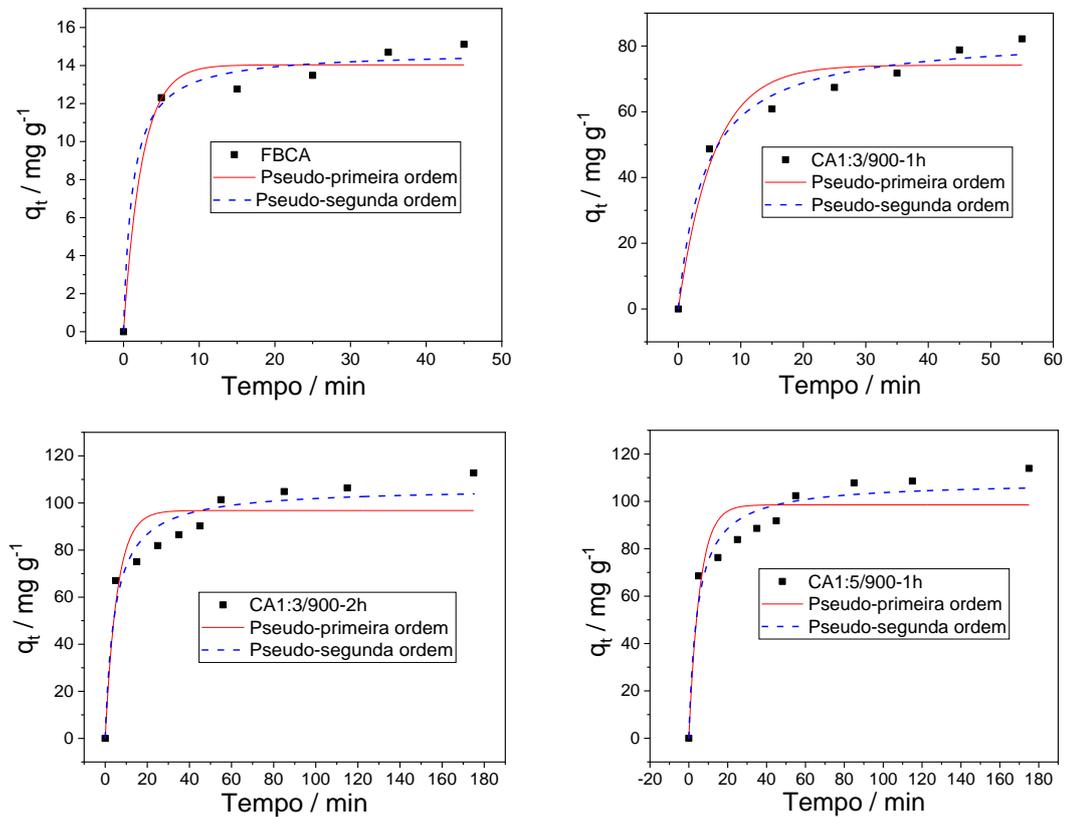


Figura A4. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem cinética de adsorção do PR pelos materiais.



## Artigo 2- “Obtenção de Fe<sup>0</sup> como subproduto do processo de ativação da FBCA e aplicação em reações de interesse ambiental”

De acordo com a Norma NBR 6022 (ABNT 2018)

Pedro Barroso Gomes<sup>1</sup>, José Domingos Árdisson<sup>2</sup> Fabiano Magalhães<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, Lavras, MG 37200-000, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil

### RESUMO

Neste trabalho amostras ricas em ferro metálico foram obtidas como produto secundário de um processo para obtenção de carvão ativado utilizando hematita como agente ativante. No processo, foram realizadas misturas a seco de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar (FBCA) e hematita nas proporções de 1:3 e 1:5 (m/m). Essas misturas foram então expostas a tratamentos térmicos em temperaturas de 600, 800 e 900 °C com tempos de residência variados de 30, 60 e 120 min. Após o tratamento térmico as frações magnéticas, contendo ferro reduzido e carvão ativado foram separadas magneticamente. Os resultados de caracterização realizados por análise elementar CHN, análise termogravimétrica, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raio-X, mostraram que as amostras obtidas à 900 °C possuem maior teor de ferro metálico (66 a 100%) além das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeO. As amostras obtidas à 600 e 800 °C, possuem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO e Fe em menor quantidade, respectivamente. Esses materiais foram utilizados em reações para redução do Cr(VI) a Cr(III) e conversão do nitrobenzeno em anilina. Os resultados mostraram que as reações realizadas para redução do Cr(VI) utilizando as amostras tratadas à 900 °C, apresentaram alta eficiência (66 a 100%). Os testes de reutilização da amostra Fe1:3/900-1h para redução do Cr(VI), mostrou que a eficiência reduziu de 99 a 15% entre a primeira e quinta reação. A aplicação desta mesma amostra para redução do nitrobenzeno, mostrou alta eficiência, com conversão de 90% em apenas 6 minutos de reação. De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho, mostram que o processo utilizado para obter carvão ativado utilizando hematita como agente ativante, produz um produto secundário rico em ferro metálico e que pode ser utilizado em reações para descontaminação ambiental.

**Palavras-chave:** Ferro. Hematita. Contaminação ambiental. Redução. Cromo hexavalente. Nitrobenzeno.

### 1 INTRODUÇÃO

Diversos contaminantes são gerados diariamente em escala global devido a diversos processos de atuação humana. Uma grande diversidade de moléculas quando liberadas na

natureza pode gerar a poluição do meio ambiente (ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021, BILAL *et al.*, 2021). Os corpos d'água estão entre os ambientes mais afetados pela contaminação ambiental, já que estão vinculados a grande parte dos processos industriais e de dejetos municipais. Por isso são necessários o desenvolvimento de materiais e sistemas de tratamento eficazes para serem aplicados aos mais diversos contaminantes, de forma a reduzir a contaminação ambiental.

Nos dias atuais existem diferentes sistemas de tratamento que podem ser utilizados para contaminantes específicos ou grupos de contaminantes. Esses sistemas se utilizam geralmente de materiais que possuam propriedades que possam de alguma forma eliminar contaminantes do meio, seja por degradação ou retenção (SHAHID *et al.*, 2021). O ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) ganha destaque, dentre os materiais aplicados em sistemas de tratamento de águas residuais, devido a seu potencial de degradação de vários contaminantes com característica tanto orgânicas quanto inorgânicas (LUMBAQUE *et al.*, 2021; NOUBACTEP, 2021). O  $\text{Fe}^0$  atua por diferentes mecanismos durante a remoção de contaminantes orgânicos que incluem redução, adsorção, oxidação e precipitação (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014; SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021). Isso devido as características do ferro metálico, que é um redutor eficaz ao reagir com contaminantes inorgânicos oxidados. O que permite a transferência de elétrons do  $\text{Fe}^0$  para os contaminantes e transforma o último em espécies não tóxicas ou menos tóxicas (Wang *et al.*, 2021). O  $\text{Fe}^0$  também pode levar a degradação de compostos orgânicos na presença de oxigênio dissolvido, ao transferir elétrons para  $\text{O}_2$  e produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde pode ocorrer reações do tipo Fenton (SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021).

Além de atuar por diferentes mecanismos, o  $\text{Fe}^0$  têm sido alvo de diversas pesquisas devido às suas características, como atoxicidade, fácil obtenção, baixo custo e abundância (LI *et al.*, 2019). Existe atualmente um interesse crescente na utilização de  $\text{Fe}^0$  para remoção de contaminantes de águas subterrâneas e águas residuais, onde os principais contaminantes, tratados por  $\text{Fe}^0$  durante os últimos anos, incluem arsênio, nitrato, fenol,  $\text{Cr(VI)}$ , nitrobenzeno (NB), dentre outros (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014).

Frente a essa necessidade de tratamentos eficazes de efluentes contendo diferentes contaminantes e as características do ferro, o presente estudo compreende a avaliação de materiais ricos em  $\text{Fe}^0$ , obtidos via redução carbotérmica de hematita, como alternativa para redução de  $\text{Cr(VI)}$  e degradação de nitrobenzeno, contaminantes de grande risco ambiental.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção dos materiais

As amostras de Fe<sup>0</sup> foram obtidas como produto secundário de um processo inovador para obtenção de carvão ativado a partir da ativação da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBCA) utilizando hematita comercial ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como agente ativante (MAGALHÃES, 2017). Neste processo foram misturados FBCA com  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes proporções (1:3 e 1:5 m/m) e tratadas termicamente (600, 800 e 900 °C) em atmosfera inerte. A mistura FBCA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi inserida em um tubo de quartzo e o tratamento térmico foi realizado em forno tubular. A etapa de aquecimento foi realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de residência, e mantida nessa temperatura por períodos que variaram de 30 a 120 min. Após o resfriamento a mistura Fe<sup>0</sup>/carvão foi separada magneticamente. Em seguida a porção magnética foi lavada com etanol e seca em estufa a 80 °C por 2 h. A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas para obter cada amostra e a nomenclatura utilizada.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para obtenção das amostras.

Amostra	Temperatura de reação / °C	Tempo de residência / h	Proporção FBCA:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / m:m
Fe1:3/600-1h	600	1	1:3
Fe1:3/800-1h	800	1	1:3
Fe1:3/900-0,5h	900	0,5	1:3
Fe1:3/900-1h	900	1	1:3
Fe1:3/900-2h	900	2	1:3
Fe1:5/900-1h	900	1	1:5

### 2.2 Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X em pó (DRX), espectroscopia Mössbauer de Fe<sup>57</sup> e microscopia eletrônica de varredura com mapeamento por energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS). As análises quanto aos teores de C, H, e N foram realizadas no Analisador

Elementar CHN PE2400 (2400 CHN Elemental Analyzer), utilizando porta amostra de estanho. As análises térmicas foram obtidas utilizando uma termobalança- Shimadzu –DTG - 60AH e cadinho de alumina, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera oxidante ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) em um aparelho da marca LEOEVO40XVP (Carl Zeiss SMT), utilizando tensão de 20 KV. Os espectros Mössbauer foram realizados à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, aceleração constante, utilizando  $\alpha\text{-Fe}^0$  como padrão).

## 2.3 Aplicação das amostras de $\text{Fe}^0$ em reações redox de interesse ambiental

### 2.3.1 Reações para redução do Cr(VI)

Os testes de redução do Cr (VI) em solução aquosa foram realizados utilizando-se 30,0 mL da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , com uma concentração de Cr(VI) igual a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3 e 20 mg de cada amostra. Durante a reação, o pH foi monitorado e quando necessário ajustado para 3 utilizando solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v). A cinética destas reações foi acompanhada utilizando o método modificado da difenilcarbazida (1,5-difenilcarbazida), medida por espectroscopia UV-visível (Micronal AJX-3000PC), no comprimento de onda de 543 nm. Neste método, alíquotas de 0,1 mL da solução de  $\text{Cr}^{6+}$  (pH 3) em diferentes tempos de reação foram coletadas e transferidas para um balão volumétrico de 5,00 mL e adicionados 0,5 mL do reagente 1,5-difenilcarbazida ( $5 \text{ g L}^{-1}$  em acetona), completando posteriormente o volume do balão com uma solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v).

Para avaliar possível adsorção do Cr(VI) pelas amostras de ferro metálico foi realizado o teste de dessorção. Após reação de 30 mL de solução ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ - pH 3) e 20 mg de Fe1:3/900-1h por 30 min o material foi separado da solução com auxílio de um ímã. Em seguida o material foi lavado três vezes com água deionizada e posteriormente colocado em contato por 2 h com 2,0 mL de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Após o tempo de contato foram retiradas alíquotas de 0,1 a 1,0 mL para quantificação de  $\text{Cr}^{6+}$  pelo método da difenilcarbazida mencionado anteriormente.

Também foi avaliada a reação do Cr(VI) com ferro lixiviado durante as reações. Para isso, ao final da reação de 30 mL de solução de Cr(VI) ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ - pH 3) e 20 mg de Fe1:3/900-1h por 30 min a fase sólida foi separada magneticamente. Então 28,5 mL da

solução utilizada na reação anterior foram misturados com 1,5 mL de solução de  $\text{Cr}^{6+}$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  - pH 3). Em seguida foi avaliada a cinética de redução conforme a metodologia descrita anteriormente.

### 2.3.2 Interferência do pH na reação de redução do Cr(VI)

Uma reação foi realizada utilizando 90 mL de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{6+}$  (pH 3) e 20 mg de Fe1:3/900-1h. A cada 5 min de reação foi retirada uma alíquota de 0,1 mL para quantificação de Cr(VI) e o pH foi medido com auxílio de uma fita indicadora de pH universal. O controle de pH foi realizado utilizando uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v).

### 2.3.3 Reuso da amostra Fe1:3/900-1h em reações para redução do Cr(VI)

A amostra Fe1:3/900-1h foi utilizada em cinco reações de redução do cromo hexavalente com o objetivo de avaliar seu tempo de vida e possível reuso após aplicação. Nestas reações 100 mg da amostra foram misturadas com 300 mL da solução de Cr(VI)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3. As demais condições experimentais foram realizadas conforme descrito no item “Reações para redução do Cr(VI)”, porém no final de cada reação, após separação magnética, a amostra Fe1:3/900-1h foi lavada com água deionizada e utilizada em outra reação. Após 5 reações, a amostra foi lavada com água deionizada seguido de lavagem com etanol e seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ .

### 2.3.4 Reação para redução do nitrobenzeno

A reação para redução do nitrobenzeno (NB) foi realizada utilizando 4,0 mL de solução com concentração de  $0,406 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), mantida em contato com 30 e 10 mg do Fe1:3/900-1h utilizando soluções com pH 5 e 3, respectivamente. As reações foram realizadas a temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e sem agitação. A quantificação do nitrobenzeno e anilina foram realizadas por espectroscopia UV/vis no comprimento de onda de 270 nm e 230 nm, respectivamente.

### 2.3.5 Reação de redução do nitrobenzeno utilizando o Fe lixiviado

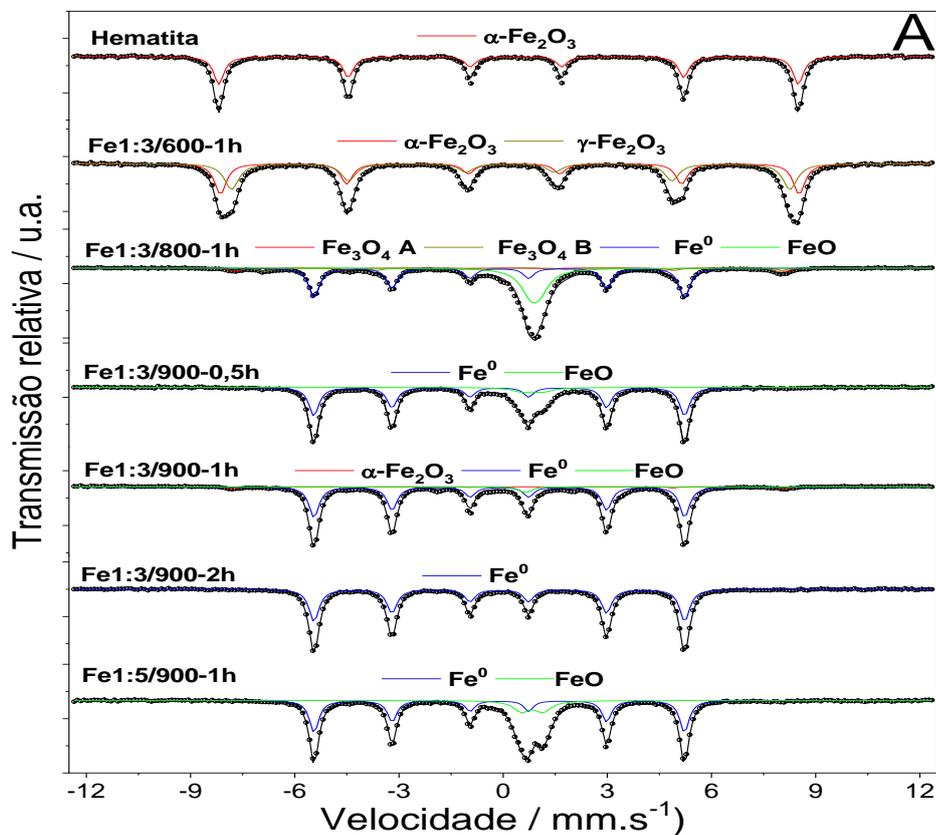
Após realizar uma reação de redução do NB utilizando 4 mL (50 mg L<sup>-1</sup>- pH 3) de solução (50 mg L<sup>-1</sup>- pH 3) e 10 mg de Fe1:3/900-1h por 30 min o material foi separado da solução com auxílio de um imã. Então 3,8 mL da solução resultante da reação anterior, contendo o lixiviado, foi misturada com 0,2 mL de solução de NB (1000 mg L<sup>-1</sup>- pH 3) e foi realizada a cinética de redução conforme a metodologia descrita anteriormente.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 1 apresenta os espectros Mössbauer (Figura 1A) e a quantificação de fases de ferro (Figura 1B). Enquanto os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 2, sendo referentes as amostras obtidas e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Figura 1. Análise por espectroscopia Mössbauer (A) espectros Mössbauer e (B) composição das fases de ferro.



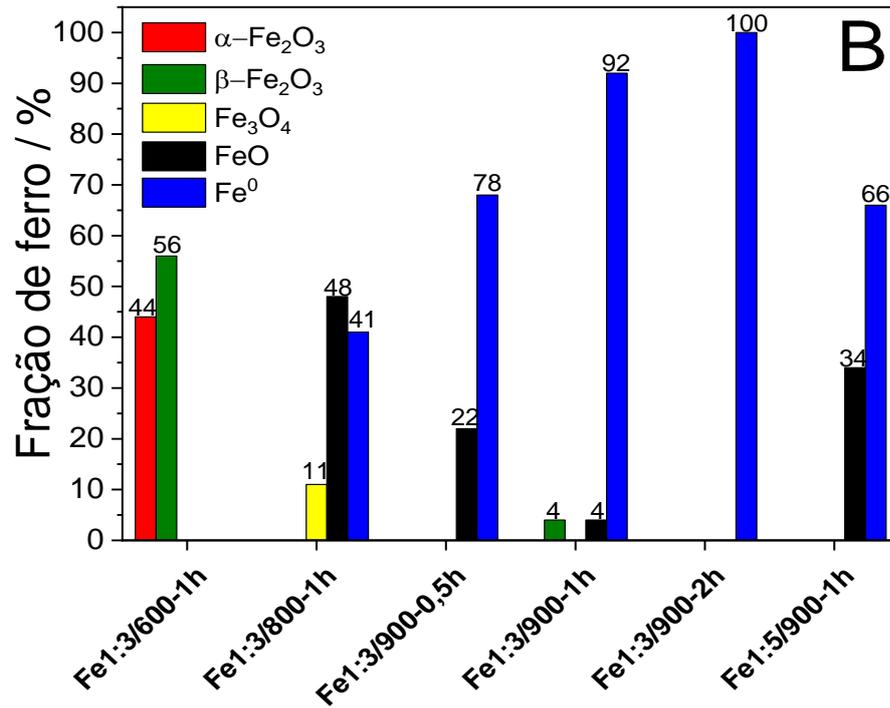


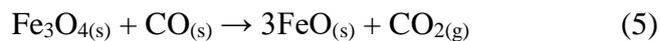
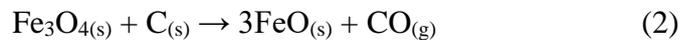
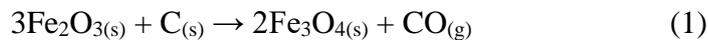
Tabela 2. Parâmetros hiperfinos Mössbauer e área subspectral relativa obtidas para as amostras de Fe estudadas neste trabalho.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s <sup>-1</sup> )	$B_{\text{HF}} (\pm 0.5)$ (T)	RA ( $\pm 1$ ) (%)
<b>Hematita</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.36	-0.21	51.7	100
<b>Fe1:3/600-1h</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.35	-0.13	51.6	44
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.31	-0.01	49.8	56
<b>Fe1:3/800-1h</b>	( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) A	0.25	0.02	49.1	5
	( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) B	0.60	0.01	45.8	6
	FeO	1.01	0.25	-	48
	$\text{Fe}^0$	0.0	0.0	33.0	41
<b>Fe1:3/900-0,5h</b>	FeO	0.94	0.59	-	22
	$\text{Fe}^0$	0.0	0.0	33.0	78
<b>Fe1:3/900-1h</b>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.32	-0.09	49.2	4
	FeO	0.74	0.19	-	4
	$\alpha\text{-Fe}^0$	0.0	0.0	33.0	92

<b>Fe1:3/900-2h</b>	Fe <sup>0</sup>	0.0	0.0	33.0	100
<b>Fe1:5/900-1h</b>	FeO	0.93	0.62	-	34
	Fe <sup>0</sup>	0.0	0.0	33.0	66

$\delta$  = deslocamento isomérico,  $\varepsilon$  =deslocamento quadrupolar;  $B_{hf}$ = campo hiperfino;  $RA$  = área subspectral relativa, A e B = sítio tetraédrico e octaédrico da magnetita, respectivamente.

É possível observar no espectro Mössbauer da hematita, um único sexteto com deslocamento isométrico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) que confirmam a presença deste óxido na amostra (SAMOUHOS *et al.*, 2017). O espectro Mössbauer do Fe1:3/600-1h, possui dois sextetos referentes às fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) com valores área relativa iguais à 44 e 56%, respectivamente (COSTA *et al.*, 2010). Por outro lado, os espectros Mössbauer das amostras obtidas pelos tratamentos térmicos realizados à 800 e 900 °C, apresentam fases reduzidas de ferro, comprovando a redução carbotérmica da hematita (Equações 1 a 6) (KUMAR *et al.*, 2017; NAJMI *et al.*, 2019).



Nota-se que o espectro Mössbauer da amostra Fe1:3/800-1h apresenta dois sextetos muito discretos com áreas relativas iguais à 5 e 6% referente aos sítios tetraédrico e octaédrico da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), respectivamente (CAETANO *et al.*, 2020). Nota-se também um terceiro sexteto e um duplete com maiores valores área relativa (41 e 48%), que são atribuídos às fases Fe<sup>0</sup> e FeO, respectivamente. Os valores dos parâmetros hiperfinos, confirmam a presença dessas fases na amostra. Já as amostras obtidas à 900 °C, apresentam espectros Mössbauer, que confirmam a presença de FeO e Fe<sup>0</sup>, onde este último foi formado em altas quantidades, onde a amostra Fe1:3/900-2h apresenta 100% de ferro metálico. Este maior teor de Fe<sup>0</sup> na amostra tratada a 900 °C por duas horas, certamente está relacionado com o maior tempo de

reação, que foi suficiente para promover a redução completa da hematita. A presença de 4% de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na amostra Fe1:3/900-1h, pode estar relacionada com a oxidação das fases reduzidas presentes na superfície do material, quando exposto ao oxigênio atmosférico. O maior teor de FeO presente na amostra Fe1:5/900-1h, certamente está relacionado com a maior quantidade de hematita misturada à FBCA em relação às outras amostras e que não foi completamente reduzida. Desta forma, para obter maior eficiência no processo de redução carbotérmica da hematita, seria necessário maior tempo de reação.

### 3.2 Análise elementar e análise termogravimétrica

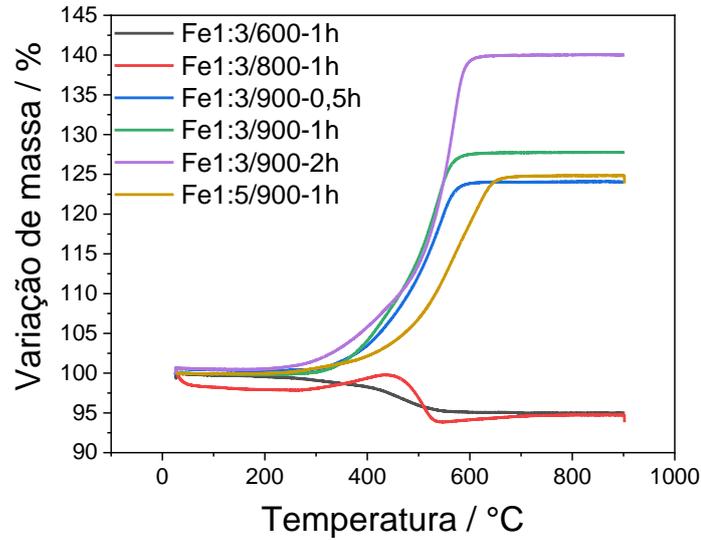
Os resultados de análise elementar CHN (Tabela 3) mostram que as amostras de Fe obtidas após as reações de redução carbotérmica da hematita possuem de 1,0 a 8,3% de carbono. Esses resultados mostram que a separação magnética utilizada para separar o Fe do carvão não foi totalmente eficiente.

Tabela3. Teores elementares de carbono, hidrogênio de nitrogênio.

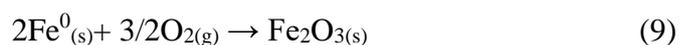
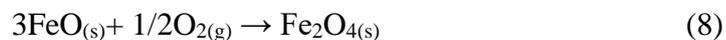
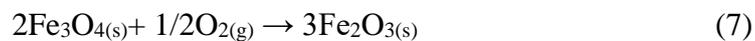
<b>Amostra</b>	<b>% Carbono</b>	<b>% Hidrogênio</b>	<b>% Nitrogênio</b>
Fe1:3/600-1h	3,9	0,1	0,3
Fe1:3/800-1h	8,3	0,1	0,3
Fe1:3/900-0,5h	4,6	0	1,5
Fe1:3/900-1h	3,9	0,2	1,5
Fe1:3/900-2h	1,0	0	1,2
Fe1:5/900-1h	1,4	0	0,2

Os dados obtidos com a análise termogravimétrico são apresentados na Figura 2, onde é possível observar ganhos de massa que ocorrem devido a atmosfera oxidante de ar sintético.

Figura2. Análise termogravimétrica das amostras. Atmosfera de ar sintético ( $100 \text{ mLmin}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



A curva TG obtida para a amostra Fe1:3/600-1h, apresenta uma perda de massa de 5,1% entre c.a 236 e 570  $^\circ\text{C}$ , devido à oxidação do carbono presente na amostra. Este valor está próximo ao teor de carbono obtido por análise elementar CHN (3,9%). A amostra Fe1:3/800-1h, apresenta dois eventos com perda de massa e dois com ganho, que ocorrem na seguinte ordem: (i) até 80  $^\circ\text{C}$  nota-se uma perda de 1,8% devido à perda de umidade, (ii) ganho de 1,7% entre 278 e 439  $^\circ\text{C}$ , ocasionado pela oxidação da magnetita e wustita (Equações 7 e 8), (iii) perda de 6,1% entre 450 e 543  $^\circ\text{C}$ , devido à oxidação do carbono e (iv) ganho de 1,2% entre 543 e 765  $^\circ\text{C}$ , promovido pela oxidação da wustita e ferro metálico (Equações 8 e 9). As curvas TG das demais amostras, obtidas à 900  $^\circ\text{C}$  são similares, e apresentam ganhos de massa que variam de 24 a 39,9%, ocasionado pela oxidação das fases FeO e Fe<sup>0</sup> (MAGALHÃES *et al*, 2009). As diferenças de ganho de massa observadas estão relacionados com as diferentes quantidades de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Fe<sup>0</sup> e carbono presente nas amostras estudadas. A presença de carbono nas amostras certamente está mascarando o ganho de massa real, pois o carvão se decompõe termicamente entre 300 e 550  $^\circ\text{C}$ , aproximadamente, desta forma entre este intervalo de temperatura, pode estar ocorrendo perda e ganho de massa simultaneamente (HU; GHOLIZADEH, 2019).



A Tabela 4 apresenta os valores de perda e ganho de massa calculados pelos resultados das curvas TG e estimados pelos de análise elementar CHN e pelas áreas subespectrais obtidas dos espectros Mössbauer. As porcentagens de ganho de massa calculadas pelos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, foram calculadas a partir do ganho de massa teórico estimado para cada porcentagem de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO e Fe (Equações 7-9) presentes nas amostras estudadas e subtraindo o teor de carbono (CHN).

Tabela 4. Perdas e ganhos de massa das amostras obtidos por análise térmica e estimados pelos resultados de análise elementar CHN e pelas fases presentes nas amostras obtidos por espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Perda de massa (%)		Ganho de massa (%)	
	TG	CHN	TG	*E. Mössbauer
Fe1:3/600-1h	5,1	3,9	0,0	0,0
Fe1:3/800-1h	6,1	8,3	2,8	15,0
Fe1:3/900-0,5h	0,0	4,6	24,0	31,4
Fe1:3/900-1h	0,0	3,9	27,6	35,7
Fe1:3/900-2h	0,0	1,0	39,9	42,0
Fe1:5/900-1h	0,0	1,4	24,8	27,4

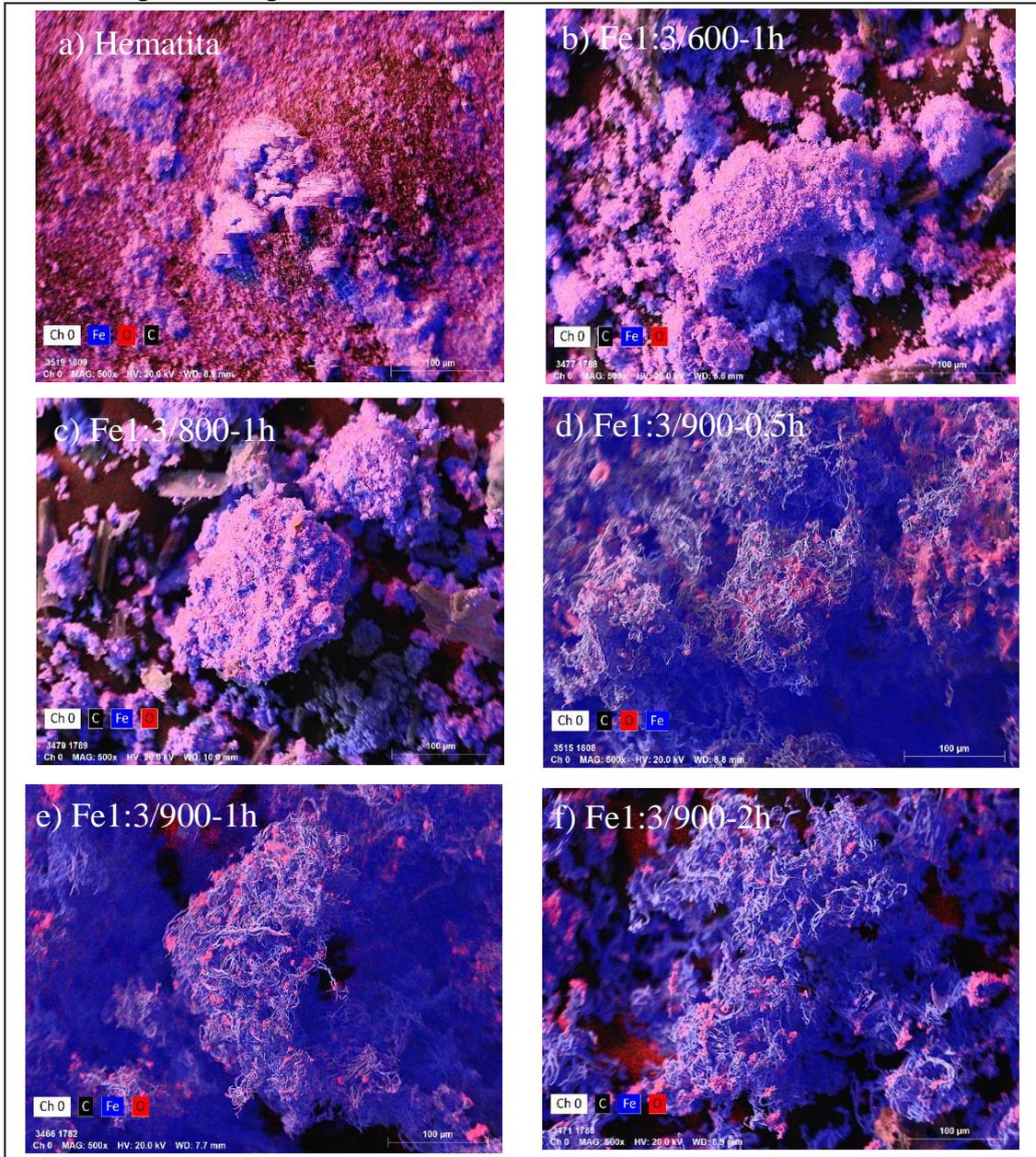
\*Valores teóricos calculados por meio da quantificação das fases de ferro por Mössbauer.

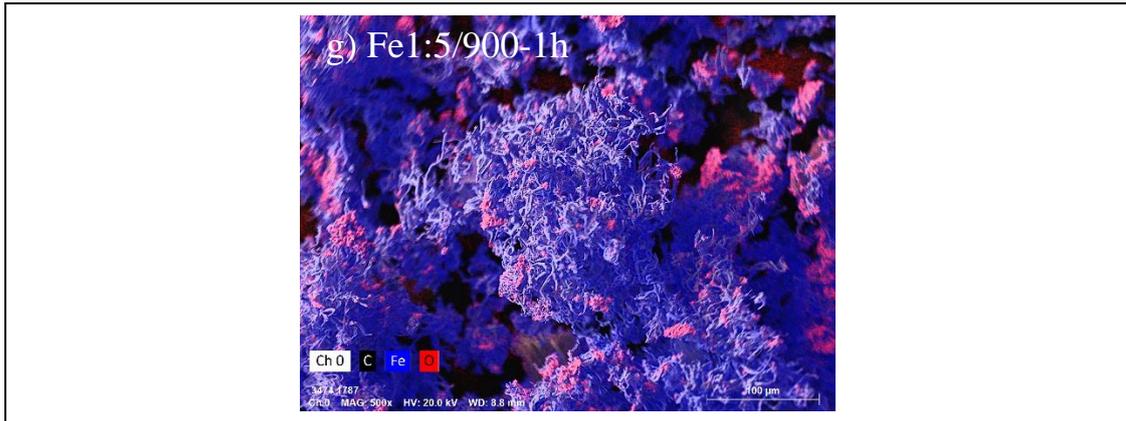
Os valores calculados (por TG) e estimados (CHN e E. Mössbauer) de perdas de massa para as amostras Fe1:3/600-1h e Fe1:3/800-1h, são relativamente próximos. As amostras tratadas à 900 °C, não apresentaram perdas de massa nas curvas TG apesar de possuírem carbono (1,0 a 4,6%). Este resultado certamente está relacionado com o ganho de massa devido à oxidação dos compostos de ferro presente nestas amostras, que ocorrem na mesma temperatura em o carvão é oxidado. Em relação ao ganho de massa, nota-se que os valores estimados para as amostras Fe1:3/900-2h e Fe1:5/900-1h, são próximos aos calculados pelas curvas TG. Nota-se também que estas duas amostras possuem menor teor de carbono, o que certamente contribuiu para estes resultados mais próximo. Por outro lado, as amostras que possuem maior teor de carbono e fases de ferro reduzidas, os valores de ganho de massa calculado e estimado, apresentaram maiores diferenças, o que está relacionado com a interferência causada pelo queima do carvão e oxidação dos compostos de ferro na mesma faixa de temperatura.

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

As imagens de microscopia eletrônica de varredura vinculada ao mapeamento elementar por espectroscopia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), apresentada na Figura 3, mostram uma morfologia heterogênea com partículas de tamanhos e formatos variados.

Figura3. Imagem de MEV/EDS das amostras, aumento de 500 vezes.





A coloração azul é referente a átomos de ferro e em vermelho os átomos de oxigênio, enquanto a tonalidade rosa representa a presença tanto de ferro como de oxigênio (sobreposição de cores). Pode-se observar que os materiais obtidos a temperaturas inferiores a 900 °C (Fe1:3/600-1h e Fe1:3/800-1h) mantêm características similares a da hematita, formando aglomerados de formatos irregulares, típicos de óxidos de ferro (NACIMENTO; MOURÃO; CAPPOCHI, 1998). Já os materiais obtidos a 900 °C apresentam morfologia distinta, composta por partículas intrrelaçadas no formato de “emaranhados de fios”. Nota-se nas imagens que a coloração vermelha e rosa diminuem e a coloração azul aumenta com o aumento da temperatura e tempo de reação, indicando que os óxidos de ferro estão sendo reduzidos até ferro metálico. Isso ocorre devido à formação de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  durante a redução dos óxidos de ferro (Equações 1 a 7), e formação de compostos que possuem menor teor de oxigênio até formação do  $\text{Fe}^0$  (KUMAR, *et al.*, 2017; NAJMI *et al.*, 2019).

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises semi-quantitativa obtidas por EDS das amostras de ferro estudadas e os teores de ferro metálico estimados segundo os valores de área subspectral obtidas por espectroscopia Mössbauer.

Tabela 5. Análise semi-quantitativa dos teores de ferro, oxigênio e carbono obtidos por EDS e estimados pelas fases presentes nas amostras conforme resultados de espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Teor dos elementos (%)			
	Fe	O	C	Fe*
Hematita	42,5	57,3	-	40,0
Fe1:3/600-1h	56,1	40,2	3,7	40,0
Fe1:3/800-1h	53,8	43,5	2,7	69,7
Fe1:3/900-0,5h	89,6	10,3	-	89,0
Fe1:3/900-1h	95,1	4,8	-	95,6
Fe1:3/900-2h	94,8	5,2	-	100,0
Fe1:5/900-1h	85,7	14,3	-	83,0

\*Estimados pelas fases presentes nas amostras segundo área subspectral obtidas por espectroscopia Mössbauer.

Os dados obtidos para os teores elementares demonstram claramente que ocorre um aumento na concentração de ferro nos materiais com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico. De forma geral, os teores de ferro presentes nas amostras, obtidos por EDS e aqueles calculados a partir dos dados de espectroscopia Mössbauer são semelhantes, principalmente para as amostras hematita e ferro obtidas à 900 °C. Esses resultados confirmam a eficiência na obtenção de ferro metálico, como um produto secundário do processo utilizado para obtenção de carvão ativado por meio da redução carbotérmica. Os resultados obtidos também mostram que as condições mais favoráveis para reduzir toda a hematita a ferro metálico são: temperatura de 900 °C, tempo de residência superior a 1h e proporção FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:3 m/m.

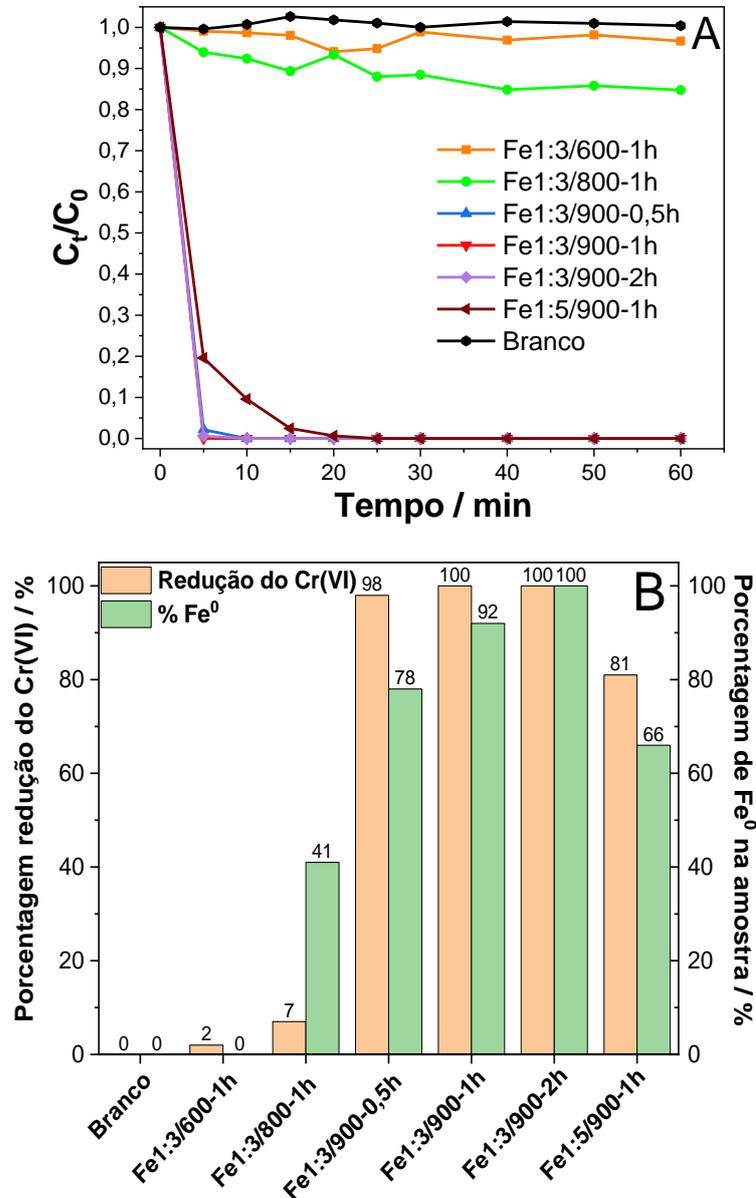
### 3.4 Testes de redução de cromo hexavalente

A cinética de redução do Cr(VI) utilizando as amostras de Fe (Figura 4) revela que os materiais obtidos a 900 °C apresentaram alta eficiência para redução do cromo hexavalente, e ocorrem de acordo com a reação citada (Equação 10) (FU, DIONYSIOU, LIU, 2014; WANG, *et al.* 2021).



As amostras obtidas à 900 °C reduziram 100% do Cr(VI) em poucos minutos de reação (5 a 15 minutos) (Figura 4A). Isso certamente ocorreu devido à maior fração de Fe<sup>0</sup> presente nessas amostras em relação às obtidas a 800 e 600 °C (AMORIM, *et al.* 2014). A partir desses dados observa-se também que com aumento na quantidade de hematita utilizada no processo em que as amostras foram obtidas, de 1:3 para 1:5 (FBCA:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> m/m), a eficiência da reação diminuiu e pode ter sido causada pela diminuição no teor de Fe<sup>0</sup> formado. Isso evidencia que o tempo de reação carbotérmica não foi suficiente para reduzir todo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à Fe<sup>0</sup>.

Figura4. Avaliação da redução de Cr(VI), (A) Cinética de redução de Cr(VI) e (B) porcentagem de Cr (VI) reduzido no tempo de 5 min em relação ao teor de Fe<sup>0</sup> obtido por Mössbauer, 30 mL de solução de Cr(VI) 50 mgL<sup>-1</sup> e 20 mg das amostras (pH 3).



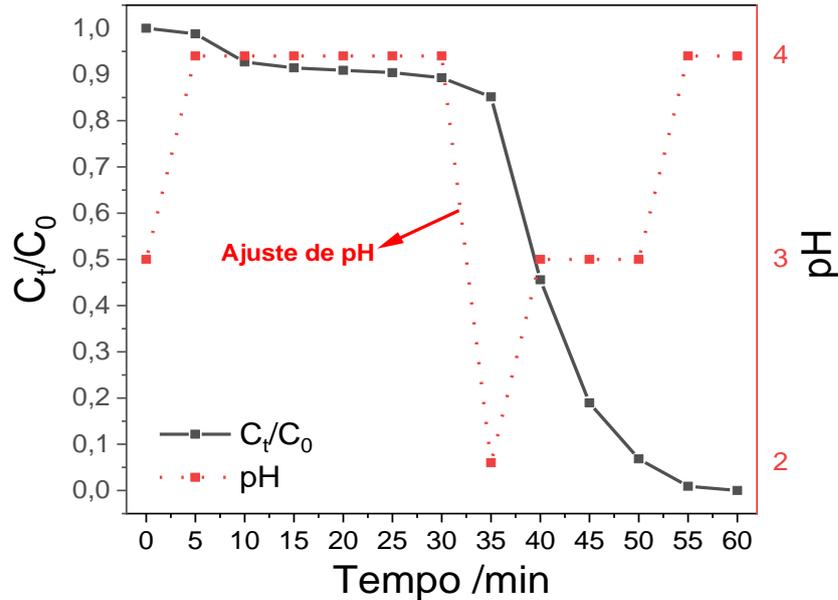
Nota-se que a eficiência do processo aumenta com o teor de Fe<sup>0</sup> nas amostras, onde o Fe1:3/900-1h e Fe1:3/900-2h reduziram 100% do Cr(VI) a Cr(III) em apenas 5 minutos de reação, seguidos pelo Fe1:3/900-0,5h que reduziu 98% (Figura 4B). Essas três amostras possuem maior teor de Fe<sup>0</sup>. Esses resultados mostram que a eficiência das reações de redução do Cr(VI) depende fortemente da quantidade de ferro metálico presente na amostra (AMORIM, *et al.* 2014).

Uma vez que a amostra Fe1:3/900-1h apresentou 100% de eficiência para redução do Cr(VI) em apenas 5 minutos, e possui alto teor de Fe<sup>0</sup>, sendo obtida pelo tratamento térmico

de 1h, esta amostra foi selecionada para realizar os demais experimentos com as reações de redução.

A Figura 5 apresenta os resultados da reação realizada com Fe1:3/900-1h para redução do Cr(VI) com monitoramento e ajuste de pH em diferentes tempos de reação.

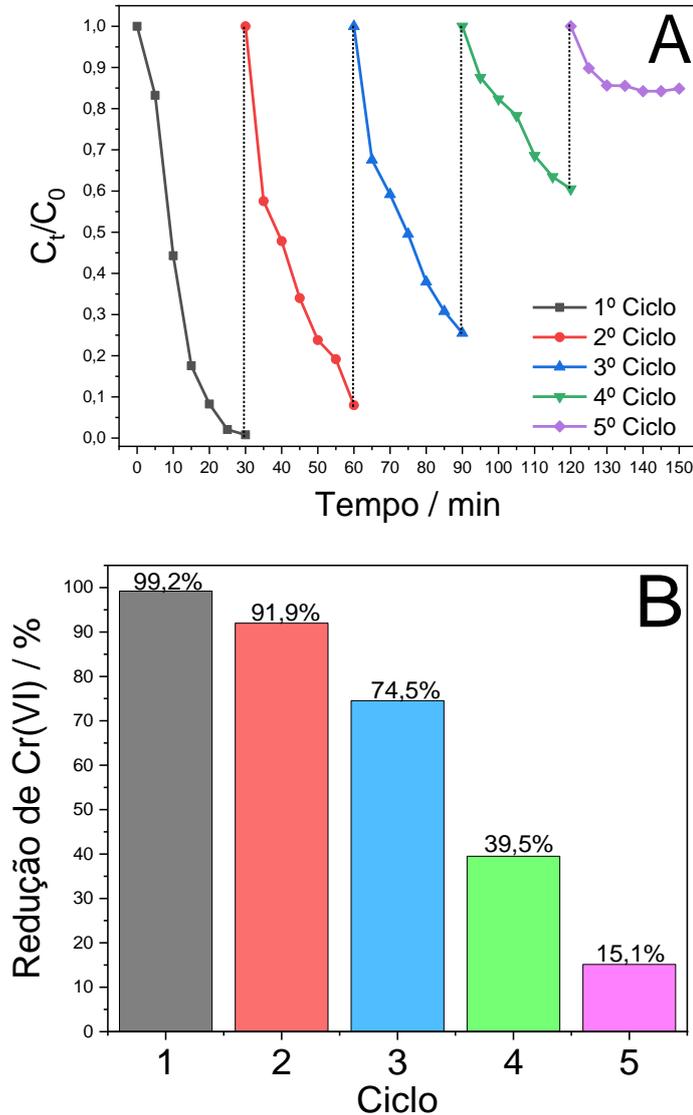
Figura5. Dependência do pH na reação de redução do Cr(VI) (90 mL de solução de  $\text{Cr}^{6+}$  50  $\text{mg L}^{-1}$  e 20 mg de Fe1:3/900-1h).



Ao avaliar a interferência do pH para reação nota-se que em pH mais ácidos, menores que 4, a reação ocorre de forma rápida. Nota-se que nos primeiros 5 minutos de reação o pH aumenta de 3 para 4 e a reação para de acontecer. Após ajuste do pH (em 30 minutos), nota-se que a reação reinicia e promove rápida redução do Cr(VI). Nota-se também que após 45 minutos, a reação fica mais lenta, o que indica que sua cinética está dependendo da concentração do cromo hexavalente, mas também do pH da solução que aumenta para 3 e depois para 4. Esses resultados mostram que a reação consome íons  $\text{H}^+$  (Equação 10) e possui forte dependência do pH da solução (FU, DIONYSIOU, LIU, 2014; WANG, *et al.* 2021).

Para avaliar a capacidade de remoção de Cr(VI) e possibilidade de reuso dos materiais foram realizados ciclos de reações de redução consecutivos, utilizando a amostra Fe1:3/900-1h (Figura 6).

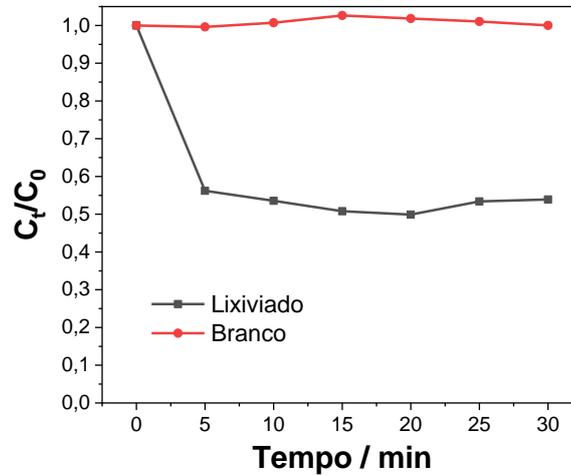
Figura6. Ciclos de reações redutivas de Cr (VI), (A)  $C_t/C_0$  e (B) porcentagem de remoção de Cr (VI), utilizando a amostra Fe1:3/900-1h (pH 3).



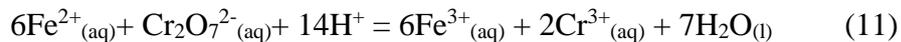
Os resultados obtidos, para os ciclos de reação (Figura 6A), mostram que ocorre diminuição na capacidade de redução do Cr(VI) pelo Fe1:3/900-1h a cada ciclo (Figura 6B). Esse resultado pode ser justificado pela oxidação da amostra Fe1:3/900-1h durante as reações, diminuindo assim a quantidade de ferro metálico na sua superfície (MAGALHÃES *et al.*, 2009). Ao final do quinto ciclo ocorre a desativação do material durante a reação, podendo ser observado pela estabilização da concentração de Cr(VI).

Uma vez que o ferro metálico e óxidos de ferro são solúveis em meio ácido, foi realizada uma reação de redução do Cr(VI) com solução contendo o lixiviado da reação com Fe1:3/900-1h (Figura7).

Figura7. Reação de redução de Cr(VI) utilizando solução de 50 mg L<sup>-1</sup> (30 mL - pH 3), contendo lixiviado.



O resultado demonstra que os íons Fe<sup>2+</sup> presentes em solução apresentam capacidade de redução dos íons Cr<sup>6+</sup> para Cr<sup>3+</sup> e podem estar atuando segundo a Reação (11) (WANG *et al.*, 2021).



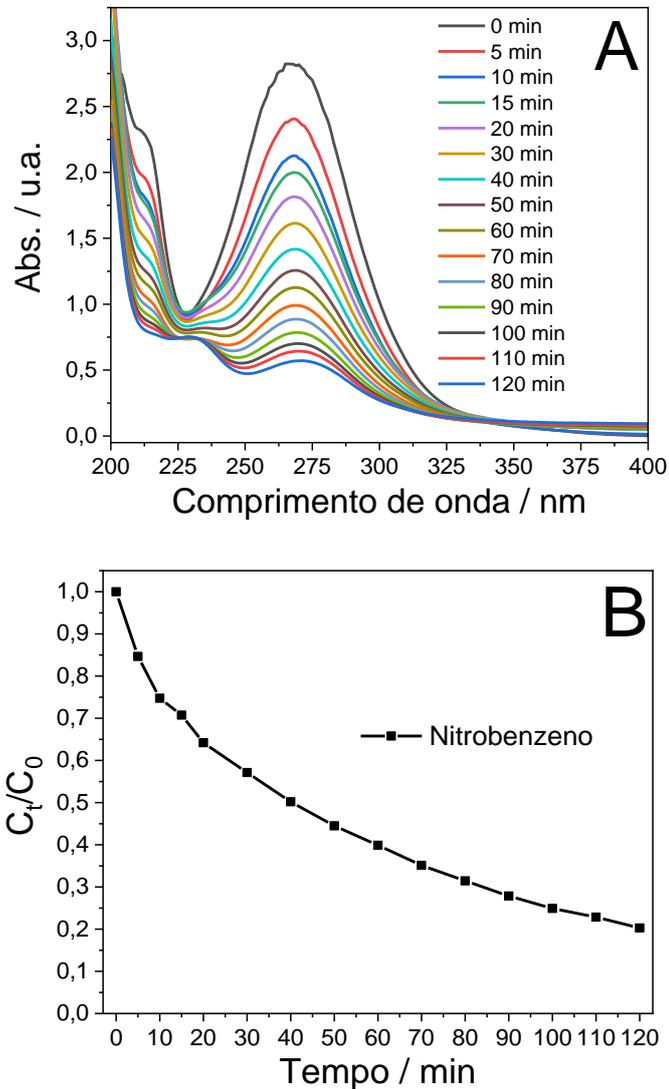
Os resultados demonstram que a reação envolve as espécies Fe<sup>0</sup> e Fe<sup>2+</sup>, que podem atuar sinergicamente. Os íons de ferro dissolvidos durante a lixiviação contribuem para reações em solução, enquanto o Fe<sup>0</sup> e seus óxidos (gerados durante as reações) na superfície participam de reações na interfase sólido/solução (Xu *et al.*, 2012).

Devido à presença de carbono nos materiais torna-se interessante avaliar a contribuição do processo de adsorção para remoção do contaminante. Isso foi feito por meio do processo de dessorção dos íons presentes no material utilizado para reação inicial de redução do cromo hexavalente. Os dados demonstram que o processo é predominantemente redutivo, não sendo observada a presença de íons Cr(VI) após a dessorção.

### 3.5 Testes de redução de nitrobenzeno

Ao analisar as reações de redução do nitrobenzeno (NB), iniciadas em pH 5 (Figuras 8), aparentemente ocorre somente a adsorção do nitrobenzeno na superfície do material, não sendo observado pelo perfil dos espectros de UV/vis a formação de novas bandas durante o processo (Figuras 8A) (CAVALOTTI, *et al* 2009, YING, *et al.* 2012).

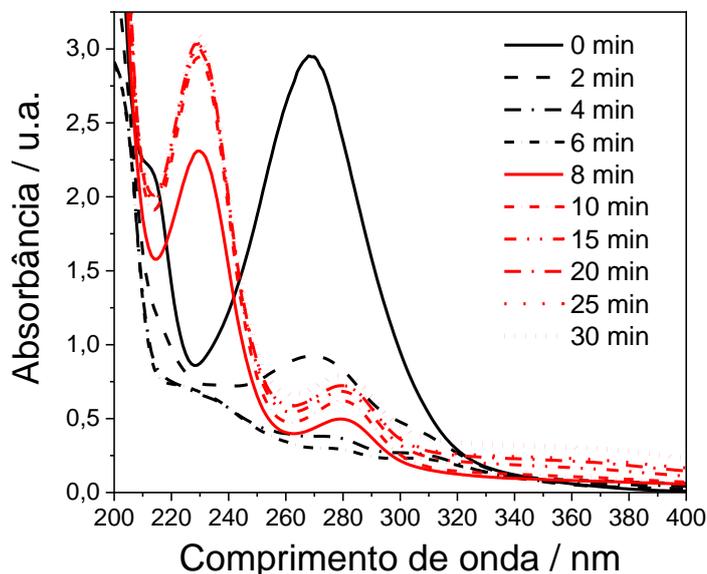
Figura8. Cinética de redução do nitrobenzeno, utilizando 4,0 mL com concentração de 0,406 mmol L<sup>-1</sup> e 30 mg Fe1:3/900-1h (pH 5), (A) espectros de absorção molecular UV/vis e (B) C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>.



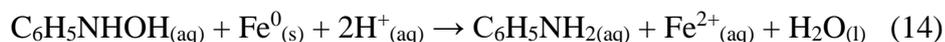
Mesmo o processo de redução do NB não tendo ocorrido, foi observada a remoção de aproximadamente 80 % do contaminante do meio por adsorção no tempo de 120 min, indicado pela Figura 8B. Essa elevada adsorção pode ser devido a morfologia da amostra de Fe1:3/900-1h que se apresenta repleta de cavidades, observadas pela análise de MEV/EDS.

Ao alterar o pH da reação de 5 para 3, é possível observar a redução do nitrobenzeno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) pelos espectros de absorção no UV/vis (Figura 9).

Figura 9. Espectros de absorção molecular UV/vis relativos à cinética de redução do nitrobenzeno, utilizando 4,0 mL com concentração de 0,406 mmol L<sup>-1</sup> e 10 mg Fe1:3/900-1h (pH 3).

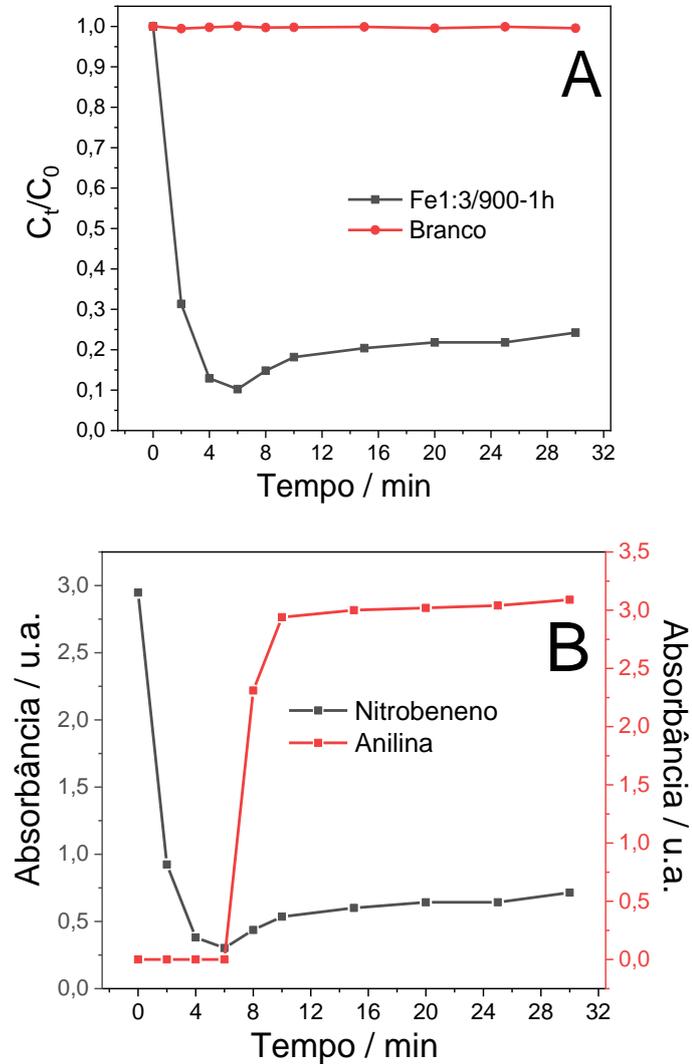


O desaparecimento da banda característica do NB ( $\lambda_{\text{máx.}} = 270$  nm) ocorre de forma rápida, sendo que no tempo de 8 min se torna evidente o aparecimento de bandas características da anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) com máximos de absorção em 229 e 280 nm (CAVALOTTI, *et al.*, 2009). O mecanismo de redução envolve possivelmente as reações representadas pelas seguintes equações químicas (YANG, *et al.* 2018):



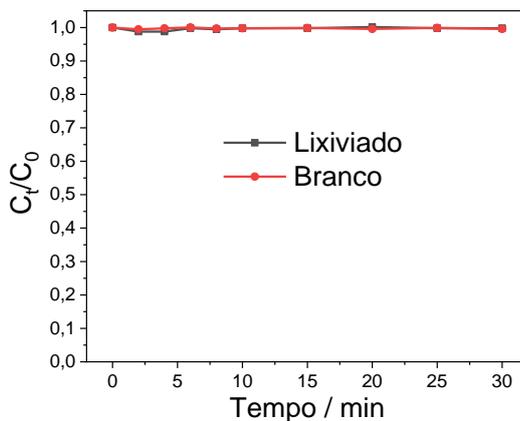
Fica evidente que ocorre a sobreposição de bandas da anilina sobre a de nitrobenzeno, dificultando a quantificação exata da concentração remanescente do nitrobenzeno a partir de 8 min de reação (Figura 10). Porém, é possível quantificar uma redução de aproximadamente 90% do NB até os 6 min de reação (Figura 10A). Nota-se também que enquanto a concentração do nitrobenzeno diminui, a de anilina aumenta (Figura 10B), o que confirma que a reação está ocorrendo devido à presença do Fe1:3/900-1h (PAULA, *et al.*, 2015).

Figura10. Cinética de redução do nitrobenzeno, utilizando 4,0 mL com concentração de 0,406 mmol L<sup>-1</sup> e 10 mg Fe1:3/900-1h (pH 3), (A) em razão da concentração de NB e (B) relação entre as absorbâncias do NB e anilina.



A reação foi repetida utilizando a solução da reação anterior contendo o lixiviado para avaliar a redução de NB por íons Fe<sup>2+</sup> solubilizados. Os resultados se encontram na Figura 11, onde pode-se observar que a quantidade de Fe<sup>2+</sup> lixiviado não foi capaz de reduzir o NB a anilina.

Figura 11. Reação de redução de NB utilizando solução de  $0,406 \text{ mmol L}^{-1}$  (30 mL - pH 3) contendo lixiviado.



Esses resultados confirmam que a redução de anilina ocorre pela reação com  $\text{Fe}^0$ , de acordo com as reações apresentadas anteriormente (Equações 12 a 14). Sendo necessário para redução eficiente do NB a anilina materiais ferrosos ricos em  $\text{Fe}^0$ , como foi o caso da amostra Fe1:3/900-1h.

#### 4 CONCLUSÃO

A eficiência do processo de redução carbotérmica da hematita, depende da temperatura, tempo e proporção de FBCA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$  utilizados. Os melhores resultados foram obtidos à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  e 1-2h de tratamento térmico, onde foi possível obter amostras com até 100% de  $\text{Fe}^0$ . A eficiência das amostras obtidas à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , nas reações para redução do Cr(VI) a Cr(III) variou de 98 a 100% em apenas 5 minutos, o que comprovou a necessidade de alta quantidade de ferro metálico nas amostras. As reações de reuso do Fe1:3/900-1h para redução do Cr(VI), mostrou eficiência até a quinta reação, onde a cada ciclo a amostra perde eficiência, o que está relacionado com a oxidação do  $\text{Fe}^0$  superficial da amostra. Este material também apresentou alta eficiência para converter o nitrobenzeno à anilina, por meio de reação redutiva promovida pelo  $\text{Fe}^0$  presente. De forma geral, os resultados obtidos comprovaram a eficiência do processo de redução carbotérmica para obtenção de amostras ricas em ferro metálico que podem ser utilizados em reações de interesse ambiental ou até mesmo com aplicação em indústrias siderúrgicas para obtenção de ligas metálicas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFLA, PPGMQ e CAPES pelo financiamento, estrutura e apoio. Assim como, o CAPQ-UFLA, LME-UFLA e demais instituições que de alguma forma contribuíram com o trabalho (UFMG, UNIFAL e UFU).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## REFERÊNCIAS

- BILAL, M.; *et al.* Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. **Journal of Environmental Management**. v. 291, p. 112685, 2021.
- CAETANO, A.A.; *et al.* Nanostructured iron oxides stabilized by chitosan: using copper to enhance degradation by a combined mechanism. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, p. 5013-5026, 2020.
- CAVALOTTI, L.F.R.; *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**, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, 2009.
- COSTA, R.C.C.; *et al.* Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). **Chemosphere**, v. 78, p. 1116–1120, 2010.
- FU, F.; DIONYSIOU, D.D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194–205, 2014.
- HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019
- KUMAR, U.; *et al.*; Cleaner production of iron by using waste macadamia biomass as a carbon resource. **Journal of Cleaner Production**, v. 158 p. 218-224, 2017.
- LUMBAQUE, E.C.; *et al.* Current trends in the use of zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) for degradation of pharmaceuticals present in different water matrices. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. e00069, 2019.
- LI, J.; *et al.* Characterization methods of zerovalent iron for water treatment and remediation. **Water Research**, v. 148, p. 70-85, 2019.

MAGALHÃES, F., *et al.* 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.

NAJMI, N.M.; *et al.* The correlation between structural and reduction kinetics of carbon from agricultural waste with hematite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2 p. 1720–1728, 2019.

NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D. T. REDUCTION-SWELLING BEHAVIOUR OF PELLETS BEARING IRON ORE AND CHARCOAL. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 441-448, 1998.

NOUBACTEP, C. Metallic iron for the removal of metals and metalloids from aqueous solutions: an old-timer view. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 22:100256, 2019.

PAULA, L.N.; *et al.* Efficient reduction of nitrobenzene into aniline using Fe-rich waste from electric furnace dust. **Environment Chemical Letters**, v. 13, p. 347–351, 2015.

SAMOHOU, M.; *et al.* Controlled reduction of red mud by H<sub>2</sub> followed by magnetic separation. **Minerals Engineering**, v. 105, p. 36–43, 2017.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NUDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.

SHAHID, M.K.; *et al.* Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 442, p. 213993, 2021.

XU, J.; *et al.* Promotion effect of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on nitrate reduction using zero-valent iron. **Desalination**, v. 284, p. 9–13, 2012.

WANG, X.; *et al.* Advances in metal(loid) oxyanion removal by zero valent iron: Kinetics, pathways, and mechanisms. **Chemosphere**, v. 280, p. 130766, 2021.

YANG, Z.; *et al.* Enhanced Nitrobenzene reduction by zero valent iron pretreated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl. **Chemosphere**, v. 197, p. 494-501, 2018.

YING, W.; *et al.* Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 198–204, 2012.

ZAMORA-LEDEZMA, C.; *et al.* Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101504, 2021.