



ADRIENE MARIANA MARTINS

**ATIVAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL E TRANSFORMAÇÃO
DE RESÍDUO DA DECAPAGEM ÁCIDA EM PRODUTO DE
INTERESSE AMBIENTAL E COMERCIAL**

LAVRAS – MG

2023

ADRIENE MARIANA MARTINS

**ATIVACÃO DO CARVÃO VEGETAL E TRANSFORMAÇÃO DO RESÍDUO DA
DECAPAGEM ÁCIDA EM PRODUTO DE INTERESSE AMBIENTAL E
COMERCIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Química
(Bacharelado), para a obtenção do título de
Bacharel.

Dr. Fabiano Magalhães

Orientador

Dra. Aline Aparecida Caetano

Coorientadora

LAVRAS – MG

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Eloisa, meu pai José Cláudio, meu irmão Rusny e minha irmã Adriele por estarem sempre ao meu lado.

Também gostaria de agradecer ao meu orientador Fabiano Magalhães e a minha co orientadora Aline Aparecida Caetano por todos os ensinamentos e oportunidades.

Agradeço a todos meus amigos de laboratório e de universidade, pois sem eles, jamais conseguiria passar por todas as dificuldades enfrentadas. Gostaria de uma atenção especial a duas amigas, Mikaela e Jennifer que foram minhas grandes companheiras nessa reta final e que me ajudaram a conseguir finalizar tudo com perfeição.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade, aprendizado, fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos.

À Deus Uno e Trino e nossa Mãe Santíssima, pois eles são a razão de tudo.

RESUMO

Este trabalho aborda a produção simultânea de carvão ativado (CA) e óxidos de ferro reduzidos, utilizando carvão vegetal (CV) e resíduo de decapagem ácida (RDA), rico em hematita. A ativação do CV foi realizada utilizando CO_2 como agente ativante e o processo foi realizado variando temperatura (800°C e 900°C) e tempo (1h e 2h). A redução do RDA foi realizada por um processo específico e inovadoras, sendo realizada juntamente com a ativação do carvão. As amostras obtidas foram nomeadas da seguinte forma: CA800_1h, CA800_2h, CA900_1h, CA900_2h, RDA_1h e RDA_2h, conforme temperatura e tempo de obtenção. Testes preliminares de adsorção do azul de metileno, mostraram que as amostras CA900_1h e CA900_2h adsorveram cerca de 100% do corante, enquanto os CA800_1h e CA800_2h adsorveram cerca de 22 e 39%, respectivamente. Os resultados de caracterização das amostras CA900_1h e CA900_2h (melhores adsorventes) obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que estes materiais possuem morfologia muito semelhante ao do carvão vegetal utilizado como precursor para obtenção dos CA. No entanto, na amostra CA900_2h foi possível observar regiões que se assemelham a favos de mel. Os resultados obtidos por análise térmica mostram que os carvões ativados apresentam maior estabilidade térmica do que o CV, e ambos sofrem oxidação térmica entre 450 e 645°C . Os resultados das isotermas de adsorção do AM pelas amostras CV, CA900_1h e CA900_2h, mostraram que a capacidade máxima de adsorção destas amostras foram aproximadamente 10 , 150 e 180 mg g^{-1} , respectivamente, comprovando a ativação dos carvões. Os resultados de DRX obtido para o RDA, mostrou que o resíduo é rico em Fe_2O_3 . A resposta do RDA quando exposto a um campo magnético indica a presença de Fe_3O_4 . As caracterizações realizadas indicam que após tratamento, as seguintes fases foram formadas: Fe_3O_4 , FeO e Fe . O que também sugere a formação destas fases foi a mudança da cor (de vermelho para preto) e o magnetismo apresentado pelas amostras RDA_1h e RDA_2h. Portanto, os resultados revelam uma eficiente produção de carvão ativado e uma redução do resíduo de decapagem ácida promissora, propícia para futuras investigações.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão ativado..... | 13 |
| Figura 2 - Esquematização do processo de ativação química..... | 14 |
| Figura 3 - Processo de ativação física..... | 15 |
| Figura 4 - Comportamentos das isotermas de adsorção..... | 18 |
| Figura 5 - Classificações mais comuns das isotermas de adsorção..... | 19 |
| Figura 6 - Estrutura química do corante azul de metileno (AM)..... | 21 |
| Figura 7- Metodologia de ativação do carvão vegetal comercial (CV)..... | 25 |
| Figura 8 - Amostras no porta-amostra com fita de carbono dupla..... | 28 |
| Figura 9 - Comparação entre os resultados dos testes de adsorção do corante AM pelo carvão vegetal e carvões ativados preparados a 800°C e 900°C (10 mg de carvão e 10 mL de AM 50 mg L ⁻¹ sob agitação mecânica por 24h em temperatura ambiente de 27-30°C)..... | 30 |
| Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal..... | 32 |
| Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CA900_1h..... | 33 |
| Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CA900_2h..... | 34 |
| Figura 13 - Análise TGA dos carvões ativados. Taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹ sob fluxo de ar sintético..... | 35 |
| Figura 14 - Isotermas de adsorção do AM (50, 100, 200, 300, 500, 600 e 800 mg L ⁻¹) pelas amostras CV, CA900_1h e CA900_2h..... | 36 |
| Figura 15 - Difratoograma de raios X do RDA e cartas de referência das fases H - Hematita (PDF Number 00-101-1267) e M - Magnetita (PDF Number 000-72-2303) (ALTOMARE et al. 2015)..... | 37 |
| Figura 16 - Materiais na presença de um ímã apresentando propriedade magnética a) RDA; b) RDA_1h; c) RDA_2h..... | 38 |
| Figura 17 - Espectros EDS (a) RDA; (b) RDA_1h; (c) RDA_2h..... | 39 |
| Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento elementar (a-c) RDA; (d-f) RDA_1h; (g-i) RDA_2h..... | 40 |

Figura 19 - Análise TGA do RDA, RDA_1h e RDA_2h. Taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético..... 41

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química..... | 15 |
| Tabela 2 - Classificação dos corantes, características, aplicação e exemplos..... | 19 |
| Tabela 3 - Parâmetros experimentais utilizados na ativação do carvão vegetal comercial..... | 25 |
| Tabela 4 - Rendimentos obtidos após ativação dos carvões..... | 27 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|--|
| CV | Carvão vegetal |
| CA | Carvão ativado |
| RDA | Resíduo de decapagem ácida |
| DRX | Difração de raios-X |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| EDS | Espectroscopia por energia dispersiva |
| TG | Espectroscopia Raman e análise térmica |
| AM | Corante azul de metileno |
| LME | Laboratório de Microscopia Eletrônica |
| TGA | Análise termogravimétrica |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 OBJETIVO..... | 11 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 11 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 11 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 12 |
| 3.1 Carvão Vegetal..... | 12 |
| 3.2 Carvão Ativado..... | 13 |
| 3.3 Métodos de ativação..... | 14 |
| 3.4 Processo de adsorção..... | 15 |
| 3.4.1 Fatores que influenciam na adsorção..... | 16 |
| 3.4.2 Isotermas de adsorção..... | 17 |
| 3.5 Corantes..... | 19 |
| 3.5.1 Azul de metileno..... | 21 |
| 3.6 Resíduos sólidos industriais..... | 21 |
| 3.7 Resíduo da decapagem ácida (RDA)..... | 23 |
| 3.8 Conversão da hematita em fases de ferro reduzidas..... | 24 |
| 3.9 Aplicação de Fe ⁰ na degradação/redução de compostos inorgânicos..... | 25 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 25 |
| 4.1 Ativação de carvão vegetal comercial..... | 25 |
| 4.2 Testes preliminares dos carvões ativados..... | 26 |
| 4.3 Tratamento do resíduo decapagem ácida (RDA)..... | 27 |
| 4.4 Isoterma de adsorção do corante azul de metileno (AM)..... | 27 |
| 4.5 Caracterizações..... | 27 |
| 4.5.1 Difração de raios X (DRX)..... | 27 |
| 4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 28 |
| 4.5.3 Análise térmica..... | 29 |
| 4.5.4 Área superficial estimada..... | 29 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 29 |
| 5.1 Ativação do carvão vegetal comercial..... | 29 |
| 5.1.1 Caracterizações..... | 32 |
| 5.1.2 Testes de adsorção..... | 35 |
| 5.2 Caracterização do Resíduo da Decapagem Ácida (RDA)..... | 37 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 42 |
| REFERÊNCIAS..... | 43 |

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal desempenha um papel significativo na economia do Brasil. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, o Brasil é o maior produtor e consumidor de carvão vegetal do mundo. Existe uma ampla variedade de tipos de carvão, cujas propriedades podem ser avaliadas, principalmente aqueles provenientes dos resíduos do beneficiamento da madeira (FAO, 2014).

O carvão ativado, caracterizado por ser um material carbonáceo com alta área superficial (normalmente acima de $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e número significativo de poros, pode ser considerado como um excelente adsorvente. Devido a essas características, se tornou amplamente utilizado em processos como adsorção, catálise, separações de gás e armazenamento de energia. Quando se trata de efluentes contaminados por corantes, provenientes principalmente de indústrias têxteis o que gera um grande transtorno ambiental, o carvão ativado destaca-se como o principal material utilizado para o tratamento do mesmo, devido à sua simplicidade de manipulação e eficiência econômica na aplicação (DE SALES, 2015).

A produção de carvão ativado pode ser realizada por meio de métodos físicos ou químicos. No método físico, após a carbonização da matéria prima, rica em carbono, é realizado um tratamento térmico a altas temperaturas (800 a 1000°C) na presença de CO_2 ou/e H_2O , utilizados como agentes ativantes. Já no método químico, o processo envolve a impregnação do precursor com um agente ativador, sendo os principais o ZnCl_2 , H_3PO_4 e NaOH , seguido por uma etapa de carbonização em temperaturas que variam de 280 a 600°C (GUERRERO, 2015).

Pensando ainda em maneiras de evitar contaminantes no meio ambiente, um outro setor que gera muito resíduo é a indústria siderúrgica, anualmente, esse setor produz milhões de toneladas de resíduos, destacando a necessidade de investimento no tratamento desses resíduos para mitigar os impactos ambientais associados. Um exemplo de resíduo proveniente da indústria siderúrgica é o Resíduo de decapagem ácida (RDA), gerado em uma etapa específica do processo que consiste em remover da superfície metálica, com ação ácida, produtos da corrosão sobre o substrato, tais como óxidos. Em termos gerais, esses resíduos apresentam riscos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente, especialmente quando não são devidamente tratados e destinados corretamente (IABr, 2022b).

O RDA pode ser constituído principalmente de hematita (Fe_2O_3), seguida de uma camada intermediária, mais grossa, contendo magnetita (Fe_3O_4) e por fim, uma camada mais interna ainda mais espessa, pobre em oxigênio, constituída basicamente em wüstita (composição que se aproxima de FeO) (FaSSIO, 2020).

Assim como o CA é um excelente material aplicado para tratamento de efluentes contaminados, o Fe^0 vem ganhando destaque para tratamentos de águas residuais devido a seu potencial de degradação de vários contaminantes que podem ser tanto compostos orgânicos quanto compostos inorgânicos. O Fe^0 , pode atuar como um redutor, reagindo com contaminantes inorgânicos, pois ele possibilita a transferência de elétrons para os contaminantes, transformando estes últimos em espécies não tóxicas ou menos tóxicas (Wang et al., 2021).

Diante a todos esses problemas ambientais e se fazendo necessário novas alternativas eficazes para o tratamento de efluentes contendo diversos contaminantes, neste trabalho atual, foi estudado e desenvolvido um método de obter CA e fases de ferro reduzido, em um processo único e simultâneo. Com o produto obtido pode-se utilizar CA no tratamento de efluentes contendo corantes.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é obter carvão ativado (CA) a partir de carvão vegetal comercial (CV) e fases de ferro reduzida a partir do resíduo da decapagem ácida (RDA). Além disso, busca-se caracterizar os materiais obtidos e avaliar a eficiência dos CA na adsorção do composto orgânico azul de metileno (AM), utilizado como contaminante modelo.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico para otimização do processo de ativação do carvão vegetal;
- Avaliar o processo de redução do RDA simultaneamente à ativação do carvão vegetal;

- Caracterizar os materiais por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TG);
- Avaliar a eficiência dos carvões ativados obtidos na adsorção do contaminante modelo azul de metileno (AM).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Carvão Vegetal

Para se produzir carvão vegetal requer a degradação parcial da madeira, alcançada por meio da aplicação controlada de calor, enquanto se mantém a ausência ou baixas proporções de oxigênio. O procedimento é denominado pirólise lenta da madeira, geralmente referido como carbonização. Seu propósito é elevar o teor de carbono fixo na massa resultante, que é o carvão vegetal, através da volatilização e eliminação dos demais componentes presentes na matéria-prima (SOARES, 2011).

Para além do carvão vegetal, a carbonização produz a emissão de vapor d'água e uma fração de gases parcialmente condensáveis. A condensação da matéria volátil resulta no licor pirolenhoso e no alcatrão insolúvel (BRITO et al., 2012).

Conforme destacado por Brito et al. (2012), a eficiência na obtenção do produto final e a quantidade de gases emitidos são grandemente influenciadas pelo controle da entrada de ar no sistema, juntamente com a escolha da espécie vegetal e a qualidade da matéria-prima, especialmente em relação à sua umidade.

Outras variáveis que afetam o processo de produção incluem o dimensionamento e a capacidade dos equipamentos utilizados, os materiais de construção, os níveis de controle do processo e o método inicial de fornecimento de calor, que pode ser gerado externa ou internamente ao sistema (SCREMIN, 2012).

Quando o sistema utiliza uma fonte interna para a geração de calor, aproximadamente 10 a 20% do peso da carga de madeira passa por combustão total, iniciando assim o processo de pirólise (SCREMIN, 2012). Este método é adotado pela maioria dos produtores de carvão vegetal devido à sua facilidade de aplicação e manipulação.

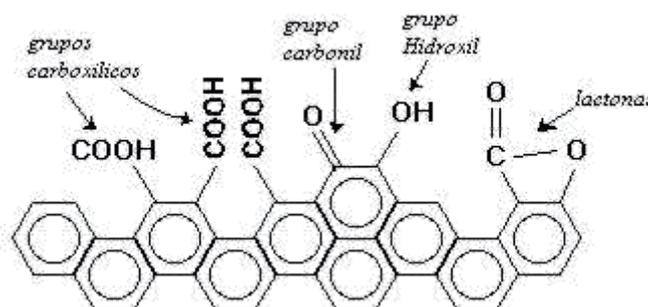
3.2 Carvão Ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos que foram submetidos a um processo de ativação para formação e aumento da porosidade. O aumento de porosidade confere ao carvão ativado uma elevada área superficial, o que o torna eficaz na adsorção de substâncias químicas e impurezas (MAGHSOUDI et al., 2015). Segundo os principais órgãos governamentais dedicados à preservação ambiental, a utilização de carvão ativado granular destaca-se como uma das tecnologias mais relevantes para a eliminação de compostos orgânicos, sejam sintéticos ou naturais, presentes em águas superficiais, rios ou efluentes industriais (UFSJ, 2008).

O carvão ativado pode ser obtido a partir da ativação de diferentes materiais, contanto que apresentem um elevado teor de carbono. A estrutura fundamental do carvão ativado é composta essencialmente por camadas hexagonais paralelas de carbono tetraédrico, conectadas pelos vértices dos átomos de carbono. Devido à sua alta porosidade, extensa área superficial e composição química específica, os carvões ativados tornam-se adsorventes de grande interesse. Essas características contribuem para uma diversidade de aplicações, incluindo a adsorção de gases, suporte para catalisadores, aplicações médicas e, sobretudo, na descontaminação e purificação de sistemas aquosos (MICHAEL et al., 2019; JAMIL et al., 2019; DIAZ-ELSAYED et al., 2019).

A maioria dos materiais carbonáceos exibe alguma porosidade, geralmente com uma área superficial na faixa de 10 a 15 m²/g. Durante o processo de ativação, a área superficial do carvão aumenta devido à oxidação dos átomos de carbono, sendo possível atingir uma área superficial superior a 800 m²/g (CLAUDINO, 2000).

Figura 1 - Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão ativado.



Fonte: UFSJ, 2008.

As propriedades distintas de cada carvão ativado estão diretamente relacionadas ao material precursor e ao método de ativação empregado. Dentre os materiais precursores podem ser citadas cascas de café, coco, arroz, bagaço de cana-de-açúcar, madeiras, ossos de animais, carvão vegetal entre outros. Quanto aos processos de ativação, podem ser categorizados como químicos ou físicos, dependendo do agente ativante empregado (YAHYA, 2015).

3.3 Métodos de ativação

A fabricação do carvão ativado compreende duas etapas principais: a ativação, que pode ser física ou química, e a pirólise em atmosfera inerte, a qual pode ocorrer de forma simultânea à ativação (HEYLMANN, 2015).

Conforme a Figura 2, a ativação química compreende a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, seguido por carbonização a temperaturas superiores a 400 °C. Posteriormente, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4), revelando a estrutura porosa do carvão ativado (NARSRIN, 2000). Embora os processos químicos demandem menos energia e forneçam uma área superficial elevada, estes exigem uma etapa de lavagem que geralmente geram efluentes secundários.

Figura 2 - Esquemática do processo de ativação química.

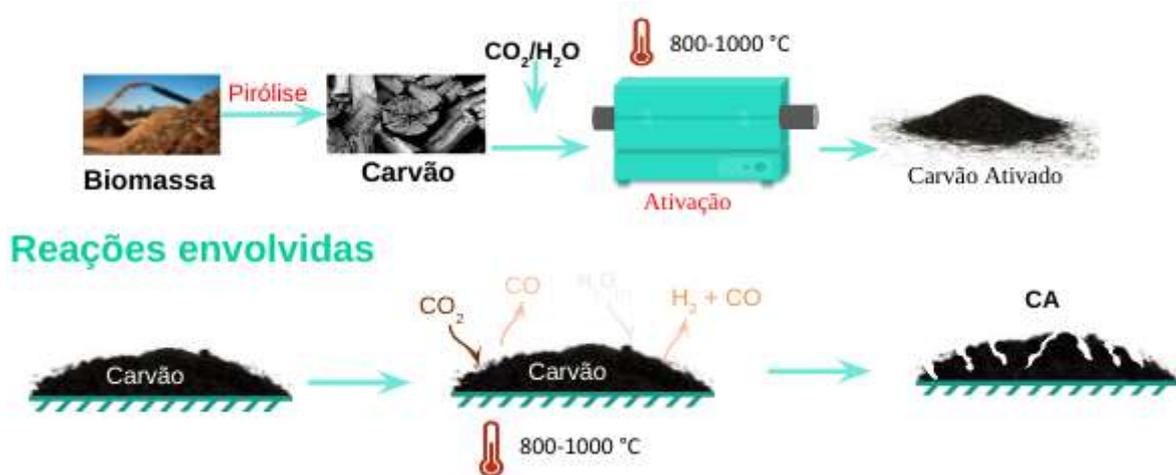


Fonte: do autor, 2023.

A ativação física envolve a reação do carvão com gases que contêm oxigênio combinado, geralmente H_2O , CO_2 ou uma mistura de ambos. De acordo com a Figura 3

durante a exposição do material a esses gases oxidantes a altas temperaturas, ocorre a formação de poros por meio de reações redox entre os agentes ativantes e a superfície dos materiais carbonizados. Embora ambas as etapas consumam energia, o que pode aumentar os custos de produção, a ativação física apresenta a vantagem, em comparação com a ativação química, por gerar menos resíduos químicos ao final do processo. Por se tratar de uma reação endotérmica, é necessário manter as partículas de carvão em íntimo contato com os gases oxidantes (SOARES, 2001).

Figura 3 - Processo de ativação física.



Fonte: do autor, 2023.

3.4 Processo de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual ocorre as transferências de massa, entre as moléculas de um fluido ou gás e são depositadas na superfície de um sólido. Esse fenômeno está vinculado ao equilíbrio entre duas fases: o adsorvente, que representa a superfície onde as moléculas se depositam, e o adsorbato, que é adsorvido durante o processo de adsorção (FRANCISKI, 2018).

Existem dois tipos de adsorção, como já foi citado anteriormente: adsorção física e adsorção química. As principais diferenças entre esses dois tipos estão resumidas na Tabela 1. Na fisissorção, também conhecida como adsorção física, ocorre uma atração entre o adsorvente e o adsorbato por meio de forças de London, que são fracas e de longo alcance. Isso resulta em um processo rápido e reversível, ocorrendo em múltiplas camadas. A entalpia do processo é negativa, indicando que há uma liberação de energia, sendo as energias liberadas consideradas baixas (CASTRO, 2009).

Na quimissorção, também conhecida como adsorção química, a interação entre o adsorvente e o adsorbato é intensa, envolvendo transferência de elétrons entre ambos. Esse fenômeno torna o processo praticamente irreversível. A elevação da temperatura durante a quimissorção favorece a adsorção, uma vez que a entalpia é positiva (ALFREDO, 2013).

Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|---|---|
| Forças de interações longas e fracas, como de Van der Waals | Forças de interações fortes, envolvem transferências de elétrons |
| Sem transferência de elétrons | Com transferência de elétrons |
| Calor de adsorção= 2 – 6 kcal mol ⁻¹ | Calor de adsorção= 10 – 200 kcal mol ⁻¹ |
| A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção | A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da adsorção |
| Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica | Somente formação de monocamadas |
| Acontece somente abaixo da temperatura crítica | Acontece também a altas temperaturas |
| Lenta ou rápida | Instantânea |
| Adsorvente quase não é afetado | Adsorvente altamente afetado na superfície |

Fonte: Cavalcante, 2015.

3.4.1 Fatores que influenciam na adsorção

Para alcançar a máxima eficiência no processo de adsorção, é essencial controlar diversos parâmetros, tais como temperatura, pH, velocidade de agitação, polaridade, concentração inicial do adsorbato, tamanho e forma das partículas, presença de contaminantes e espécies que competem por sítios de adsorção. Do ponto de vista industrial, é crucial que o adsorvente selecionado apresente uma elevada capacidade de adsorção, além de ser amplamente disponível e de baixo custo (SCHNEIDER, 2017).

A superfície do adsorvente exibe uma característica polar devido à presença de diversos grupos funcionais. A polaridade do adsorbato indica se ele terá mais afinidade com o solvente ou com a superfície do adsorvente. Grupos polares, como hidroxilas, carboxílicos e aminas, demonstram uma afinidade mais elevada por metais, intensificando a interação entre íons metálicos e o adsorvente (LESSA, 2018).

3.4.2 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é influenciada pela pressão (em gases) ou pela concentração (em líquidos), juntamente com a temperatura. Em processos nos quais a capacidade de adsorção varia com a pressão a uma temperatura constante, é possível obter curvas conhecidas como isotermas. Geralmente, os dados de equilíbrio de adsorção de um determinado adsorvente são determinados e apresentados por meio dessas curvas, sendo de grande importância para o projeto de sistemas de adsorção. Isso ocorre porque, em geral, os poros de adsorção operam a uma temperatura constante, enquanto a concentração pode variar (NASCIMENTO, 2014).

A isoterma de adsorção é uma curva que representa a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluida (C_e), medida em mg L^{-1} , e a concentração do adsorbato no adsorvente (Q_e), medida em mg g^{-1} , a uma temperatura constante. Essas informações podem ser obtidas por meio da Equação 1. A análise da isoterma de adsorção oferece informações sobre a capacidade de adsorção do material, possibilitando também uma avaliação econômica em relação ao tratamento de impurezas (MORAIS; SANTANA; LELIS; PAES, 2014; ODY, 2014).

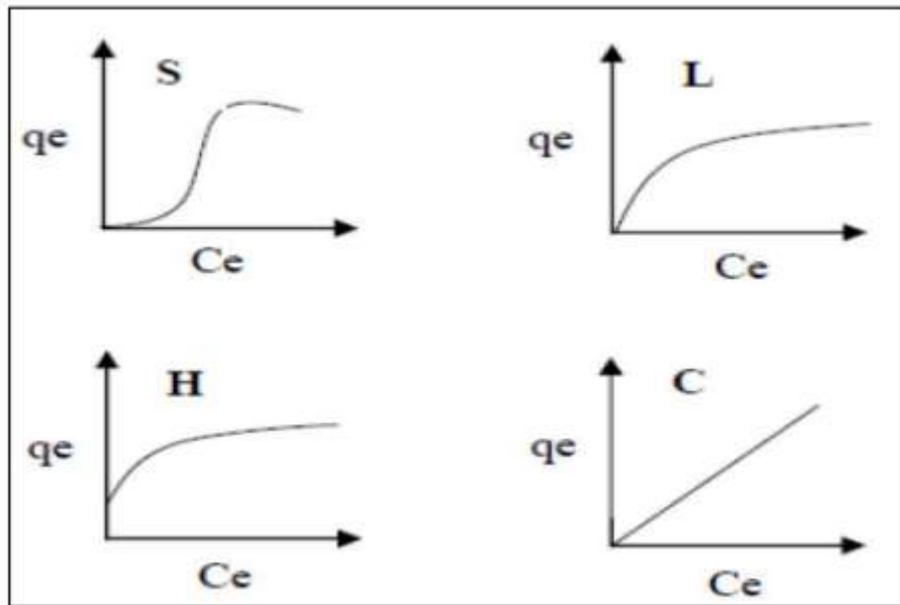
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

- q_e : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});
- C_o : concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1});
- C_e : Concentração de adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1});
- V : volume de solução (L);
- m : massa de adsorvente (g).

As isotermas podem ser categorizadas em quatro classes principais, determinadas pela inclinação inicial. Dentro de cada grupo, há possíveis subdivisões com base nas porções superiores da curva. As classes são denominadas como Spherical (S), Langmuir (L), High affinity (H) e Constant partition (C), conforme ilustrado na Figura 4 (GOUVEIA, 2014).

Figura 4 - Comportamentos das isotermas de adsorção.



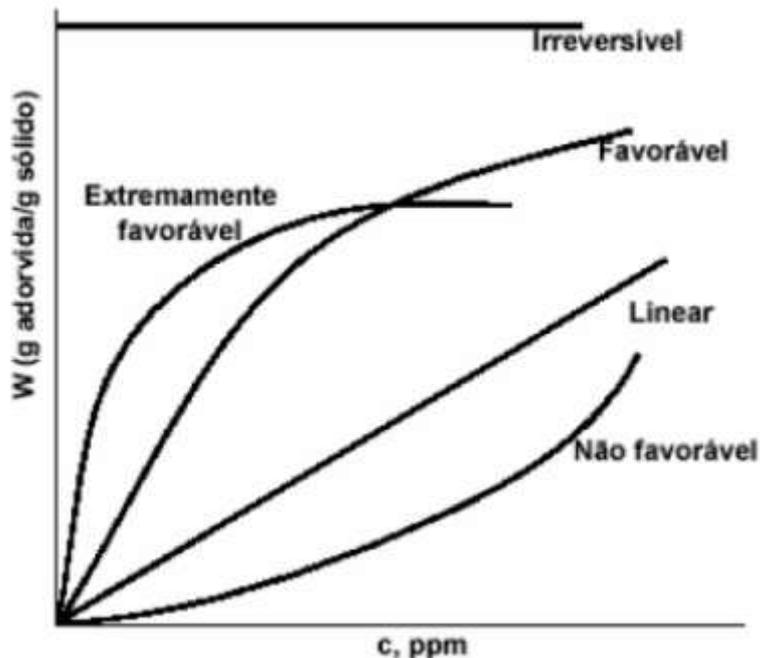
Fonte: Giles, Macewan, Nakhwa e Smith, 1960.

A Isoterma S sugere que a adsorção inicial é baixa, mas tende a se verticalizar à medida que aumenta a quantidade de moléculas adsorvidas. Enquanto a isoterma L mostra uma inclinação leve e não linear com uma pequena concavidade, resultante de uma afinidade significativa entre o soluto e o adsorvente, especialmente em baixas concentrações tanto do soluto quanto da solução. Já a isoterma H é caracterizada por uma inclinação inicial muito acentuada, seguida por uma quase linearidade; isso se deve à alta afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, sendo fortemente associada à quimiossorção. E por fim, a isoterma C revela uma faixa linear constante, indicando a partição do adsorbato entre a solução e o material adsorvente. Essa característica é frequentemente observada em adsorventes microporosos e apresenta semelhanças significativas com a isoterma do tipo L.

Dentre os modelos matemáticos mais empregados na determinação de isotermas, destacam-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin. Os modelos de Langmuir e Freundlich são mais apropriados para fisissorção e quimiossorção, enquanto os modelos BET e Dubinin são mais adequados para a adsorção de gases e vapor em carbonos porosos (BOLIGON, 2015).

Dentre os modelos de isotermas comuns pode-se ser classificado em cinco tipos, conforme ilustrado na Figura 5, com base em seus formatos: irreversível, não favorável, linear, favorável e muito favorável.

Figura 5 - Classificações mais comuns das isotermas de adsorção.



Fonte: Morais, Santana; Lelis; Paes, 2014.

Uma isoterma irreversível se dá em virtude de quando a quantidade de massa do adsorbato adsorvida não depende da concentração de equilíbrio. Enquanto, em uma isoterma desfavorável, ela se caracteriza pela quantidade de massa adsorvida de adsorbato sendo muito baixa, mesmo em presença de uma elevada concentração de equilíbrio. Ao observar uma isoterma linear é possível perceber que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio. Já em uma isoterma favorável, ela é observada quando a massa adsorvida do adsorbato é significativamente alta, mesmo em concentrações de equilíbrio baixas. E por fim, uma isoterma muito favorável ocorre de maneira semelhante à isoterma favorável, mas com uma intensidade de retenção do adsorbato ainda mais pronunciada (RODRIGUES, 2018).

3.5 Corantes

Os corantes são compostos químicos aromáticos utilizados para conferir cor a um substrato específico. A busca por novas formas de corantes levou ao desenvolvimento dos corantes sintéticos, que oferecem uma maior variedade de cores, além de serem mais fáceis de obter e utilizar. Estima-se que anualmente são produzidas cerca de 800 milhões de toneladas desse de corante sintético (FRANCISKI, 2018).

A fórmula química da maioria dos corantes torna-se difícil de determinar por serem muito complexas, pois muitas vezes são misturas de vários compostos, portanto, são geralmente identificados pelos seus nomes comerciais. Os corantes são frequentemente classificados de acordo com o substrato em que são empregados, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos corantes, características, aplicação e exemplos.

| Classe do corante | Característica | Aplicação | Exemplo |
|--------------------------|--|---|---|
| Ácidos | Solúveis em água, possuem ácidos sulfônicos ou outros em sua estrutura | Lã, seda e poliamida sintética | Fucsina ácida, azul de anilina e Orange G |
| Básicos | São solúveis em água e liberam cátions coloridos em solução | Fibras acrílicas | Azul de metileno, verde metil e azul de toluidina |
| Dispersos | Insolúveis em água, não são iônicos | Fibras hidrofóbicas, e fibras de celulose | Dispersol XF |
| Diretos | Solúveis em água, podem tingir fibras de celulose gerando pouco resíduo, sua fixação é aumentada por eletrólitos | Algodão e viscose | Vermelho Congo |
| Azoicos | Coloridos, insolúveis em água, alta fixação, resistência à luz e umidade | Celulose | Amarelo de alizarina R, vermelho de metila |
| Sulfurosos | Insolúveis em água, geram resíduos altamente tóxicos | Fibras celulósicas | Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido |
| À tina | Insolúveis em água, durante o processo de tintura tornam-se solúveis em água | Algodão | Índigo |
| Pré-metalizados | Contém metais formando complexos metálicos, geram efluentes com alto conteúdo de metais | Fibras proteicas e poliamida | VII cromo/corante 1:1 |
| Branqueadores | Apresentam aparência amarelada por absorver luz em baixo comprimento de onda | Algodão, poliamida, lã e papel | VIII corante fluorescente 32 |

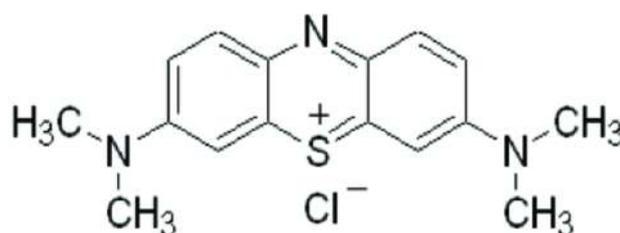
Fonte: Dutra, 2021.

Um dos grandes problemas ambientais associados aos corantes é a contaminação de recursos hídricos por efluentes de indústrias têxteis. Esses corantes interferem na passagem dos raios solares, afetam a fotossíntese de plantas subaquáticas e seus produtos de degradação podem ser potencialmente cancerígenos e tóxicos. Com isso as grandes indústrias buscam maneiras e técnicas, eficazes e baratas para tratamento de efluentes com corantes, dentre elas a adsorção surge como um método simples e de baixo custo-benefício (PATIAS et al., 2015).

3.5.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico, aromático e heterocíclico, solúvel em água e álcool, e quando solubilizado contém em solução uma cor azul; quando em estado sólido contém uma cor verde escuro. De acordo com a nomenclatura da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), sua designação é 3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride, com massa molar de 319,85 g/mol. Ele apresenta maior absorção na região do UV-visível ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$) e possui a fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, conforme mostrado na Figura 6 (BRUNO, 2018). O azul de metileno é amplamente utilizado na indústria de papel; indústria têxtil; medicina; biologia; indústria química, entre outros (FRANCISKI, 2018).

Figura 6 - Estrutura química do corante azul de metileno (AM)



Fonte: Bruno, 2008.

O azul de metileno interage com diferentes substratos e isso o torna um ótimo corante para estudos como uma molécula modelo e ensaios de tratamentos de efluentes. Devido a sua característica desafiadora de interação, como a adsorção, onde pode ser tratado com sucesso (CASTRO, 2009).

3.6 Resíduos sólidos industriais

Resíduos são definidos, seguindo as recomendações da NBR 10004 (ABNT, 2004) da seguinte maneira:

“[...] nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

Os resíduos sólidos industriais são reconhecidos como um dos maiores problemas globais na atualidade, devido à sua elevada toxicidade e ao potencial degradante para o meio ambiente. O conhecimento sobre o impacto ambiental e na saúde é de extrema importância, pois esses resíduos contêm uma quantidade significativa de materiais perigosos, estimada em cerca de 40%. Com as informações obtidas, é possível desenvolver meios para o gerenciamento eficaz desses resíduos (IPEA, 2012).

Resíduos com diversas características são gerados pelas atividades industriais em diferentes setores, como metalurgia, siderurgia, química, petroquímica, papel e celulose, alimentício, mineração, entre outros, sendo genericamente denominados como resíduos industriais. Conforme a Resolução Conama nº 313/2002, que trata do Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, resíduo sólido industrial é definido como:

“[...] tudo o que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi sólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isto soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição (BRASIL, 2002). ”

A classificação dos resíduos industriais no Brasil é estabelecida pela norma ABNT NBR 10004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas. Essa norma identifica e categoriza os resíduos sólidos (urbanos, industriais e agrícolas) com base em seu potencial nocivo em relação a características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. De forma geral, a NBR 10004 classifica os resíduos sólidos em dois grandes grupos:

- Perigosos (Classe 1) – Lodo de estações de tratamento de efluentes, solventes, agrotóxicos, fibras de amianto, pilhas, baterias, catalisadores usados, lâmpadas com vapor de mercúrio, resíduo de tinta, óleo lubrificante usado ou contaminado e outros;
- Não Perigosos (Classe 2) – que estão divididos em duas subcategorias: Não inertes e Inertes.

Na indústria de mineração, os resíduos englobam todo o material resultante do processo minerário, desde as pedras extraídas do minério principal até a escória remanescente

após a destilação das minas de refino, conhecidas como rejeitos. Já na indústria metalúrgica, são produzidas as escórias, que constituem os resíduos sólidos decorrentes do processamento de metais e não metais (HABIB et al., 2019).

Na indústria metalúrgica, diversos tratamentos superficiais são empregados para aprimorar a qualidade e durabilidade dos materiais. No caso da produção de aço, um dos métodos amplamente utilizados é a decapagem química, que envolve a imersão do material em um banho ácido para prevenir a oxidação. Ao longo do tempo, a solução utilizada no processo torna-se saturada de cátions metálicos, perdendo sua eficácia na remoção da oxidação do material (CATALISA, 2023).

3.7 Resíduo da decapagem ácida (RDA)

Nas siderúrgicas, após o processo de laminação, uma camada composta por diversos óxidos e outras impurezas inorgânicas se forma na superfície metálica do aço acabado. Para resolver esse problema de contaminação, o aço laminado é submetido a um processo de decapagem química, que envolve o uso de ácidos fortes, geralmente ácido clorídrico (HCl). Nesse processo, o aço é imerso em tanques contendo uma solução de HCl a uma temperatura de 80 a 90°C por alguns minutos. Obviamente fatores como a natureza do aço laminado, a concentração do ácido e a espessura da camada de impurezas têm influência direta no tempo de imersão. Nesse processo, o ácido clorídrico (HCl) reage com o ferro presente nas impurezas e nos óxidos, formando FeCl_2 e FeCl_3 conforme as seguintes equações:



Após a etapa de lavagem ácida, o aço laminado é submerso em tanques contendo água, com o propósito de limpar sua superfície e prevenir possíveis oxidações (GLÓRIA, 2016).

Existem diversas formas de recuperação de ácido clorídrico atualmente, permitindo o reaproveitamento de aproximadamente 90% de HCl livre de óxidos e outras impurezas para ser reutilizado em novos processos de decapagem. O "Spray Roaster" é o reator mais empregado em escala industrial devido à sua eficiência notável na recuperação, embora seu

uso envolva custos econômicos e energéticos significativos (CULLIVAN E CULLIVAN ,2013). Este reator é essencialmente composto por um recipiente com um fundo cônico, onde a solução ácida será evaporada. Após o aquecimento do reator, ocorre a combustão da solução e quando atinge aproximadamente 800°C, inicia-se a reação de piroidrólise, na qual o cloreto de ferro é convertido em óxido de ferro, produzindo também ácido clorídrico gasoso, como mostrado na Equação 5:



E é assim que ocorre a formação de um pó conhecido como resíduo da decapagem ácida, composto principalmente por Fe_2O_3 . Esse resíduo, gerado em grande quantidade, necessita ser separado e tratado devido ao seu potencial como fonte de contaminação ambiental.

3.8 Conversão da hematita em fases de ferro reduzidas

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) representa o maior estado de oxidação do ferro, esta substância apresenta uma dureza de 6,5 na escala de Möhs, possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta e exibe uma coloração vermelho ocre quando reduzida a pó, com uma densidade aproximada de 5,3 g/cm³. Já a magnetita (Fe_3O_4), possui propriedades magnéticas intensas, apresenta coloração preta, dureza de 5,5 a 6 na escala de Möhs, densidade aproximada de 5,1 g/cm³ e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). E por fim, a wüstita também exibe estrutura cristalina CFC e torna-se instável a temperaturas inferiores a 560 °C. Seus percentuais de oxigênio variam de 51,26% a 54,57% (MELO, 2014).

As Equações 6 a 8 apresentadas abaixo exemplificam reações de redução da hematita a ferro metálico:



O conceito de redução pode ser compreendido como a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas na reação. Nesse contexto, o agente redutor é a espécie encarregada de doar elétrons e induzir a redução da outra espécie. Por sua vez, a espécie que recebe elétrons conduz à oxidação da espécie doadora, sendo denominada agente oxidante. Nas Equações 6 -

8 e 7 o H_2 atua como agente redutor, enquanto a hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO) desempenham o papel de agente oxidante (MELO, 2014).

3.9 Aplicação de Fe^0 na degradação/redução de compostos inorgânicos

O ferro metálico (Fe^0) tem uma ampla variedade de aplicações, desde a fabricação de utensílios até a produção de aço e ligas, entre outras utilizações. Além das aplicações voltadas para a produção de materiais, o ferro metálico pode ser empregado na degradação de compostos em sistemas aquosos. A capacidade do Fe^0 em processos de degradação é derivada de seu potencial oxidativo, que pode promover a redução da matéria seja ela orgânica ou inorgânica (PERALTA-ZAMORA, 2005).

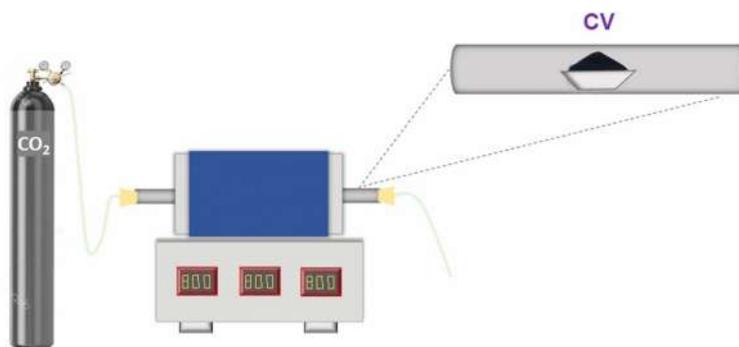
A redução de compostos inorgânicos ocorre devido às características do ferro zero valente (Fe^0), que atua como um redutor eficaz ao reagir com contaminantes inorgânicos oxidados. Isso possibilita a transferência de elétrons do Fe^0 para os contaminantes, transformando-os em espécies não tóxicas ou menos tóxicas (WANG et al., 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Ativação de carvão vegetal comercial

A ativação do carvão vegetal comercial (CV), previamente triturado em um moinho de bolas por 5 min e tamisado em peneira de 40 Mesh, foi realizada em um forno tubular horizontal da marca Sanchis, utilizando dióxido de carbono (CO_2) como agente ativante como demonstrado na Figura 7.

Figura 7- Metodologia de ativação do carvão vegetal comercial (CV).



Fonte: do autor, 2023.

O processo de ativação envolveu temperaturas de $800^{\circ}C$ e $900^{\circ}C$, com tempos de residência de 1 h e 2 h, sob fluxo constante de gás CO_2 . A massa inicial de CV utilizada no

processo de ativação foi de 2 g. O CV foi acondicionado em navículas de cerâmica e inserido em um tubo de aço inoxidável de 94,5 cm x 3,5 cm, localizado dentro do forno tubular. A Tabela 3 apresenta os principais parâmetros experimentais utilizados no processo de ativação do CV, bem como os materiais obtidos após o procedimento.

Tabela 3 - Parâmetros experimentais utilizados na ativação do carvão vegetal comercial.

| Massa CV (g) | Temperatura (°C) | Tempo de resistência (h) | Taxa de aquecimento (°C min⁻¹) | Amostra |
|-------------------------|-----------------------------|---|--|----------------|
| 2 | 800 | 1 | 20 | CA800_1h |
| 2 | 800 | 2 | 20 | CA800_2h |
| 2 | 900 | 1 | 20 | CA900_1h |
| 2 | 900 | 2 | 20 | CA900_2h |

Fonte: do autor, 2023.

Foi calculada a redução de massa das amostras (grau de burn-off) e o rendimento, em massa, do material carbonizado e ativado nas diferentes temperaturas e tempos, conforme as Equações 9 e 10.

$$\text{Burn-off} = \frac{M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (9)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde para o cálculo de burn-off, M_{inicial} é a massa inicial do material já carbonizado pronto para a ativação e M_{final} é a massa obtida após a ativação.

4.2 Testes preliminares dos carvões ativados

A avaliação da ativação do carvão vegetal comercial foi realizada por meio da análise do rendimento do material ao final do processo e da capacidade de adsorção do corante azul de metileno (AM). Para isso, foram adicionados 10 mL de solução de AM a 10 mg dos carvões ativados preparados conforme a Tabela 3. Com base nesses resultados, a melhor

temperatura de ativação foi determinada e escolhida para o tratamento do resíduo da decapagem ácida (RDA).

4.3 Tratamento do resíduo decapagem ácida (RDA)

O RDA foi tratado termicamente juntamente com o processo de ativação do carvão vegetal, em condições experimentais específicas para que o mesmo fosse reduzido à óxidos de ferro (Fe_3O_4 e FeO) ou até mesmo em ferro metálico. Por se tratar de um processo inovador, passível de proteção intelectual, detalhes experimentais não serão apresentados neste documento. No final do tratamento realizado foram obtidas duas amostras de RDA reduzidas, as quais foram nomeadas de RDA_1h e RDA_2h.

4.4 Isoterma de adsorção do corante azul de metileno (AM)

As isotermas de adsorção dos carvões ativados foram obtidas pela adição de 10 mL de solução de AM em diferentes concentrações (25, 50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg L^{-1}) a 10mg de CV, CA_1h e CA_2h. Os sistemas foram mantidos sob agitação durante 24 h. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas e os sobrenadantes coletados. A adsorção do corante AM foi monitorada por espectroscopia UV-visível, com a leitura de absorbância no comprimento de onda de máxima absorbância do corante em 665 nm. A concentração residual do AM foi calculada a partir de sua curva analítica (ANEXO). A capacidade de adsorção foi avaliada com base na quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente (q_e), conforme a Equação 11, em relação a concentração de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (11)$$

Na equação, C_o representa a concentração inicial do corante e C_e a concentração do corante no equilíbrio.

4.5 Caracterizações

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios x foi realizada na faixa angular de 8° a 90° (2θ), com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 2s por passo, usando radiação $K\alpha$ do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$) em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), no Departamento de Fitopatologia da UFLA em um equipamento FEG da marca Tescan, modelo Clara. As voltagens de aceleração empregadas foram de 5kV e 20 kV. A microanálise de raios X EDS (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva) foi realizada por uma sonda da Bruker acoplada ao microscópio eletrônico. Uma pequena quantidade das amostras de carvão foi adicionada a cerca de 2 mL de metanol e submetida a um banho de ultrassom (60W) por 5 min para uma melhor dispersão do sólido. A mistura foi gotejada em um porta-amostras (stub) como mostra a Figura 8, que havia sido previamente revestida com papel alumínio, e o sólido foi depositado após a evaporação do solvente. Após a montagem dos stubs, eles foram submetidos a um processo de metalização com ouro, visando aumentar a resistência das amostras e melhorar a condutividade. As amostras dos resíduos foram fixadas no porta-amostras utilizando uma fita de carbono dupla face, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Amostras no porta-amostra com fita de carbono dupla



Fonte: do autor, 2023.

4.5.3 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada sob atmosfera de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura de $22\text{-}25^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise foi conduzida na Central de Análises e Prospecção Química, no Departamento de Química da UFLA, em um equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 da Shimadzu.

4.5.4 Área superficial estimada

A área superficial estimada dos carvões ativados pode ser calculada por meio da adsorção da molécula modelo de azul de metileno (AM). Em que $S_{AM}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ é a área do carvão ativado acessível ao AM, S°_{AM} é a área superficial do AM ($1,93\text{ m}^2\text{ mg}^{-1}$) e q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção dos carvões ativados. Em vez de q_m , os cálculos serão realizados utilizando os valores experimentais de quantidade máxima adsorvida (q_e) obtidos a partir das isotermas de adsorção do corante AM, como exposto na Equação 12.

$$S_{AM} = 1000 \cdot S^{\circ}_{AM} \cdot q_e \quad (12)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ativação do carvão vegetal comercial

Na Tabela 4 estão apresentados os rendimentos de carvão ativado após a etapa de ativação.

Tabela 4 - Rendimentos obtidos após ativação dos carvões.

| Amostra | Rendimento (%) | Grau de Burn-off (%) |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|
| CA800_1h | 22,4 | 77,6 |
| CA800_2h | 23,3 | 77,0 |
| CA900_1h | 22,2 | 77,8 |
| CA900_2h | 21,1 | 79,1 |

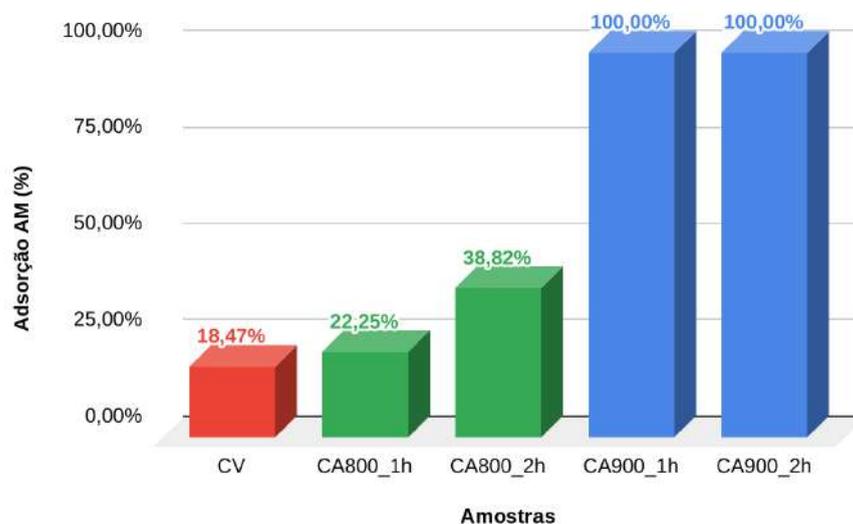
Fonte: do autor, 2023.

As amostras de carvões preparadas a 800°C apresentaram rendimentos semelhantes, situando-se na faixa de 22-23%. O aumento da temperatura de ativação para 900°C resultou

em uma ligeira redução no rendimento dos materiais CA900_1h e CA900_2h para 22,2% e 21,1%, respectivamente. O burn-off, também conhecido como taxa de queima, foi calculado para os carvões ativados, e os resultados estão apresentados na tabela 4. Os valores encontrados para o CA800_1h, CA800_2h e CA900_1h foram bem similares, aproximadamente 77%. O material CA800_2h apresentou um grau de burn-off ligeiramente superior, atingindo 79%. O termo "burn-off" refere-se à percentagem de material perdido durante o processo de ativação do carvão ativado. Os resultados indicam que a temperatura mais elevada de 900°C, combinada com o aumento do tempo de tratamento para 2 horas, resultou em um maior valor de "burn-off" para o material CA800_2h.

A Figura 8 apresenta os testes de adsorção realizados com as amostras de CA obtidas. Ao relacionar a quantidade de AM adsorvida pelos carvões ativados, conforme mostrado na Figura 9, observa-se que aqueles que foram ativados obtiveram melhores resultados quando comparado ao CV. Os resultados obtidos com a ativação mostram que o aumento do tempo resultou em um melhor CA. Carvões obtidos a 900°C, adsorveram cerca de 100% do corante. Por outro lado, as amostras CA800_1h e CA800_2h adsorveram 22,25 e 38,82% do corante, respectivamente. Desta forma, ficou evidente que a temperatura de 900 °C alcançou os melhores resultados. Estes resultados indicam que a ativação à 900°C foi mais eficiente e que deste modo, esta faixa de temperatura foi escolhida como a temperatura de tratamento para os processos simultâneos com o RDA.

Figura 9 - Comparação entre os resultados dos testes de adsorção do corante AM pelo carvão vegetal e carvões ativados preparados a 800°C e 900°C (10 mg de carvão e 10 mL de AM 50 mg L⁻¹ sob agitação mecânica por 24h em temperatura ambiente de 27-30°C).



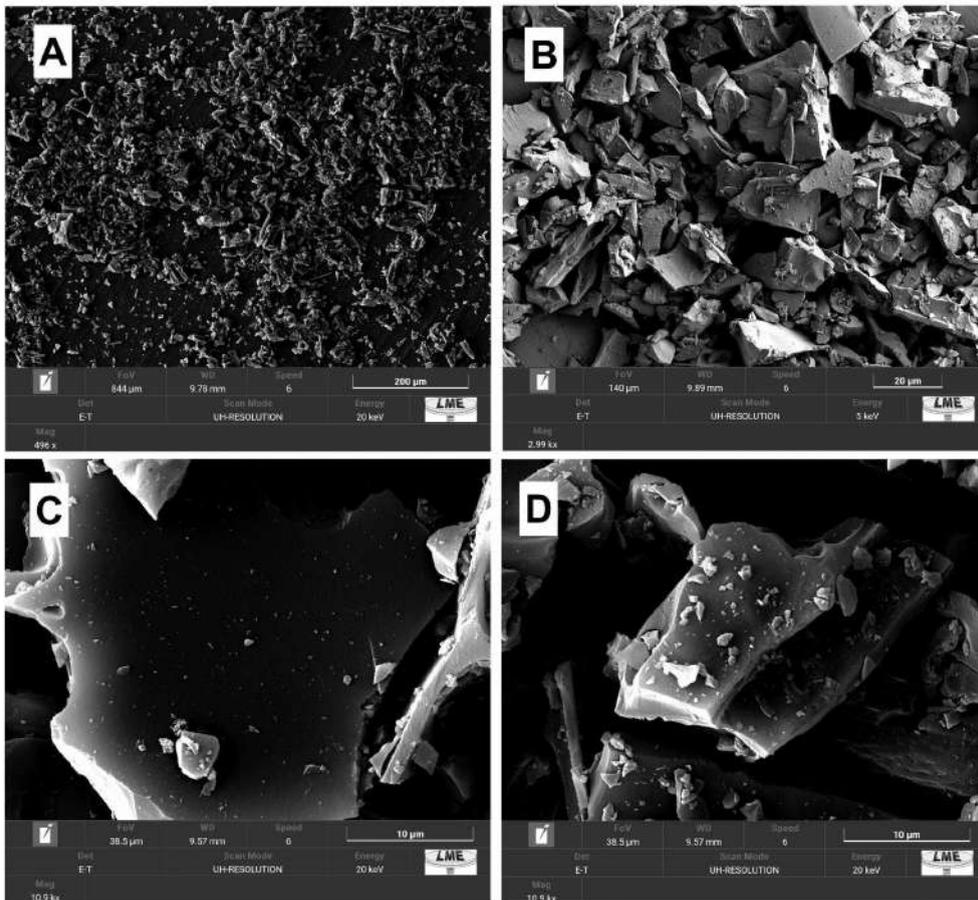
Fonte: do autor, 2023.

Ressalta-se que os resultados apresentados na figura 9, foram empregados unicamente para determinar a temperatura ideal de ativação do carvão vegetal. Como os carvões preparados a 900°C adsorveram 100% do AM na concentração de 50 mg L⁻¹, é impossível determinar apenas por esses resultados qual seria o tempo de tratamento ideal para alcançar a melhor ativação. Portanto, o comparativo entre os tempos de tratamento de 1h e 2h será realizado com base nas isotermas de adsorção do AM pelos materiais CA900_1h e CA900_2h.

5.1.1 Caracterizações

As morfologias do CV e das amostras após a ativação (CA900_1h e CA900_2h) foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas imagens de microscopia do carvão vegetal, Figura 10 (a) e 10 (b), é possível observar partículas de tamanhos variados com morfologia granular, sem nenhuma orientação ou formato específico. As micrografias de alta ampliação apresentadas nas Figuras 10 (c) e 10 (d) evidenciam uma superfície lisa, isenta de cavidades.

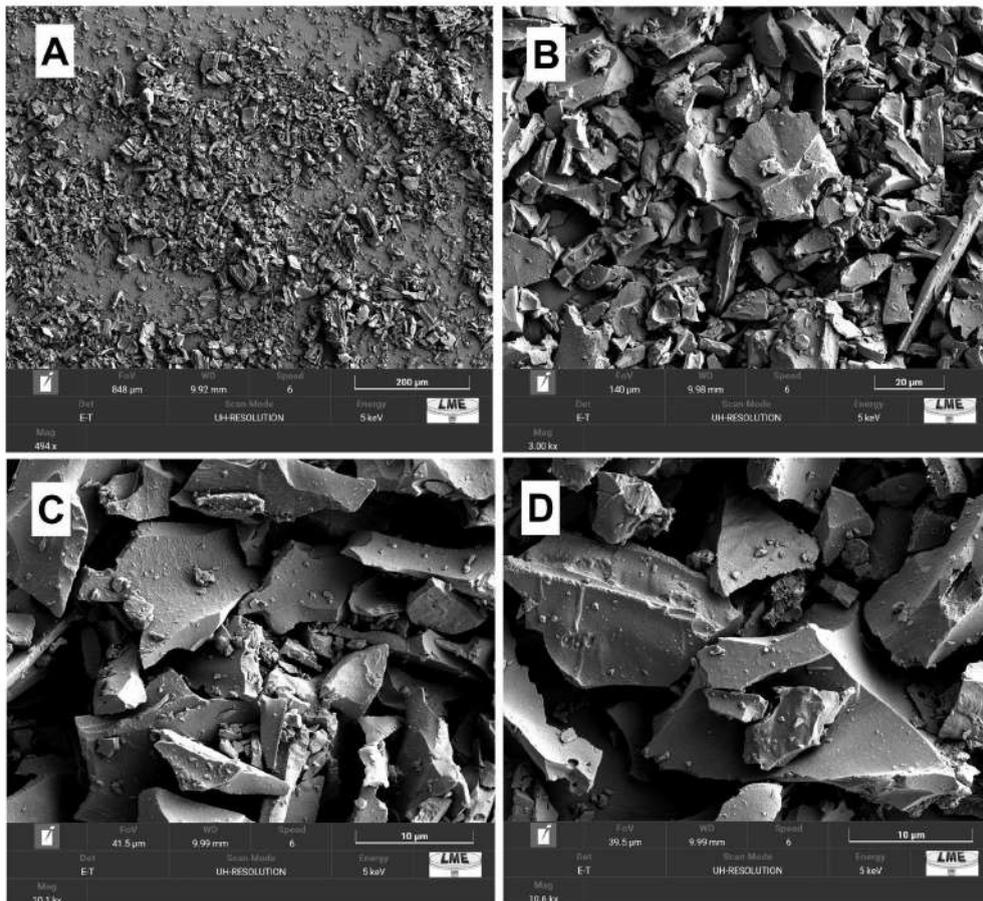
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal.



Fonte: do autor, 2023.

Ao observar a Figura 11 nota-se partículas de carvão de menores dimensões sobre os “blocos” de CA, mas não foi possível perceber grandes mudanças morfológicas no CA900_1h.

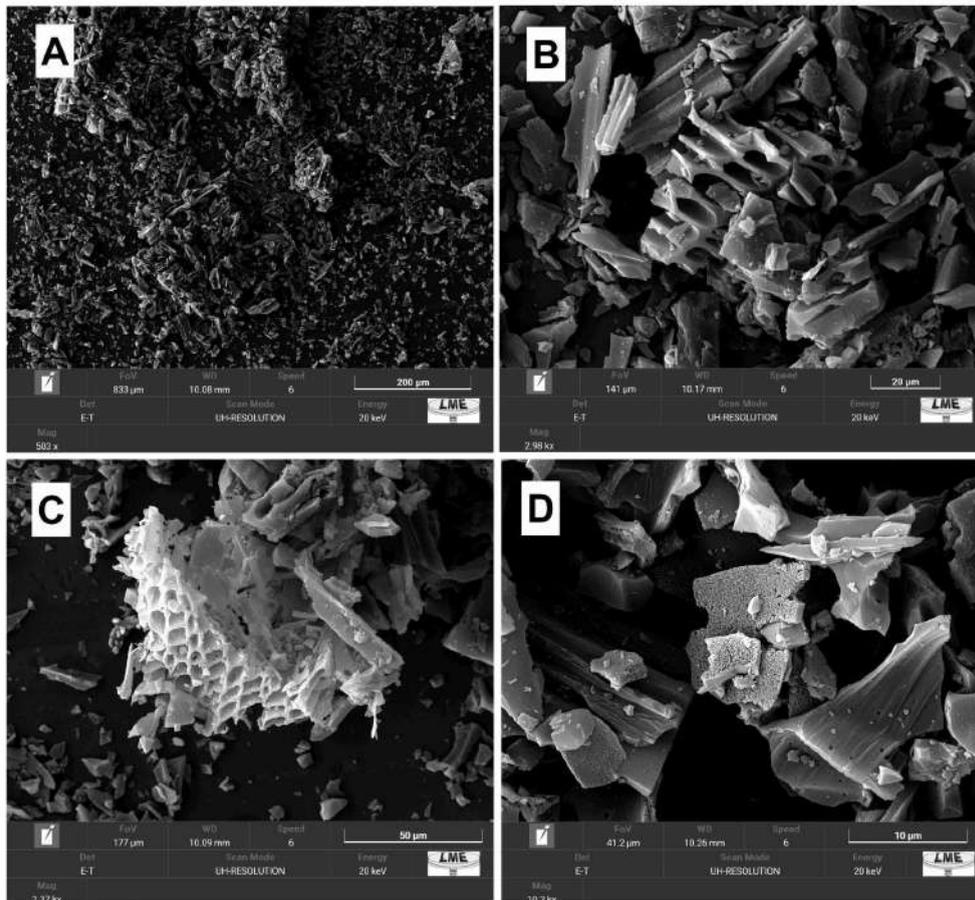
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CA900_1h.



Fonte: do autor, 2023.

Entretanto, o carvão ativado CA900_2h apresentou na Figura 12 características diferentes daquelas observadas para as amostras CV e CA900_1h. Observa-se na Figura 11B e 11C, a presença de cavidades que agrupadas formam estruturas semelhantes ao favo de mel, estas podem favorecer o aumento da área superficial.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CA900_2h.

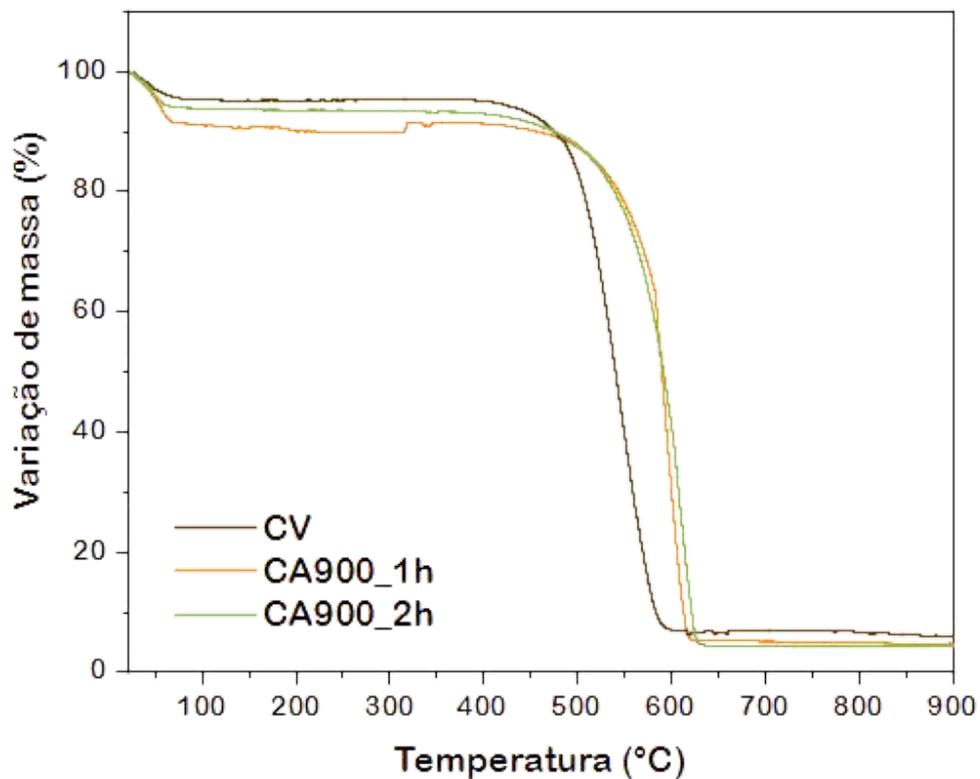


Fonte: do autor, 2023.

A Figura 13 apresenta os resultados de TGA dos carvões ativados. observar-se uma região de perda de massa (~4 a 10 %) entre 50 °C até aproximadamente 100 °C relativa à perda de umidade. Um segundo evento ocorreu entre 450 e 600 °C, nota-se uma grande perda de massa da amostra CV que é atribuída à oxidação do carbono presente na mesma (HU;GHOLIZADEH, 2019). Pode-se notar, uma grande perda de massa que é atribuída à oxidação do carbono presente, entre 500 e 645 °C para as amostras CA900_1h e CA900_2h. Com esses resultados é possível inferir uma maior estabilidade térmica dos CA obtidos a 900 °C, uma vez que a perda de massa relativa à oxidação do carbono inicia a temperatura mais

alta. Isso implica que há formação de carbono mais estável durante o tratamento térmico realizado durante a obtenção do CA.

Figura 13 - Análise TGA dos carvões ativados. Taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético.

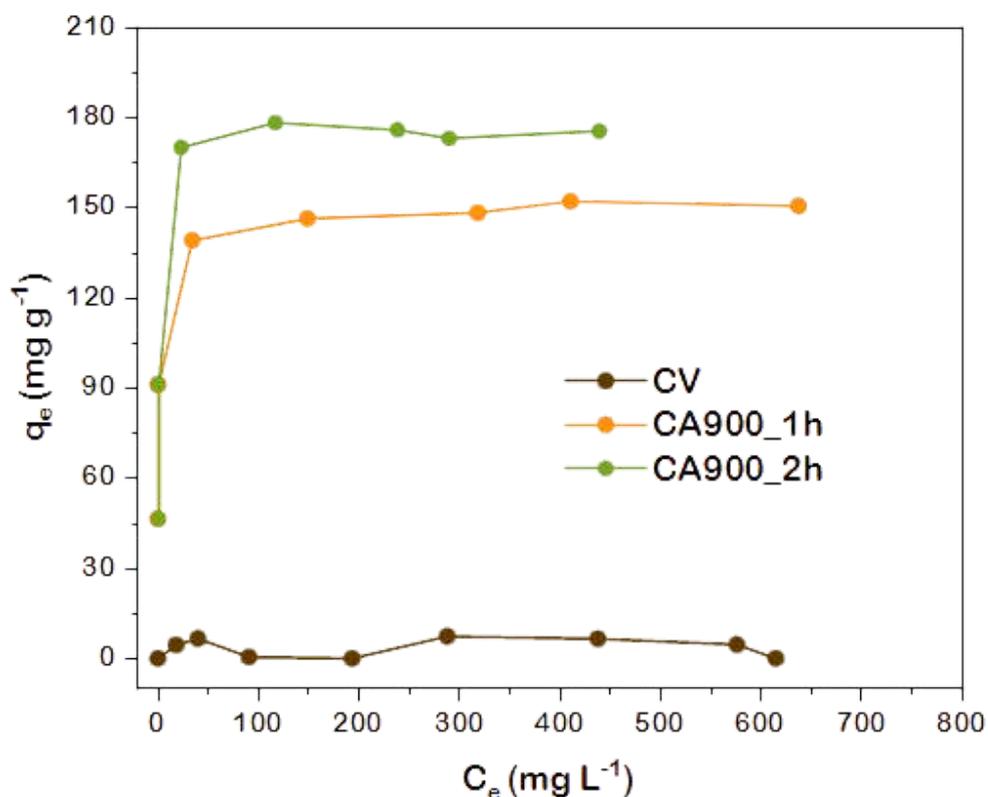


Fonte: do autor, 2023.

5.1.2 Testes de adsorção

Foram realizados estudos de adsorção do corante azul de metileno pelos carvões obtidos (Figura 14).

Figura 14 - Isotermas de adsorção do AM (50, 100, 200, 300, 500, 600 e 800 mg L⁻¹) pelas amostras CV, CA900_1h e CA900_2h.



Fonte: do autor, 2023.

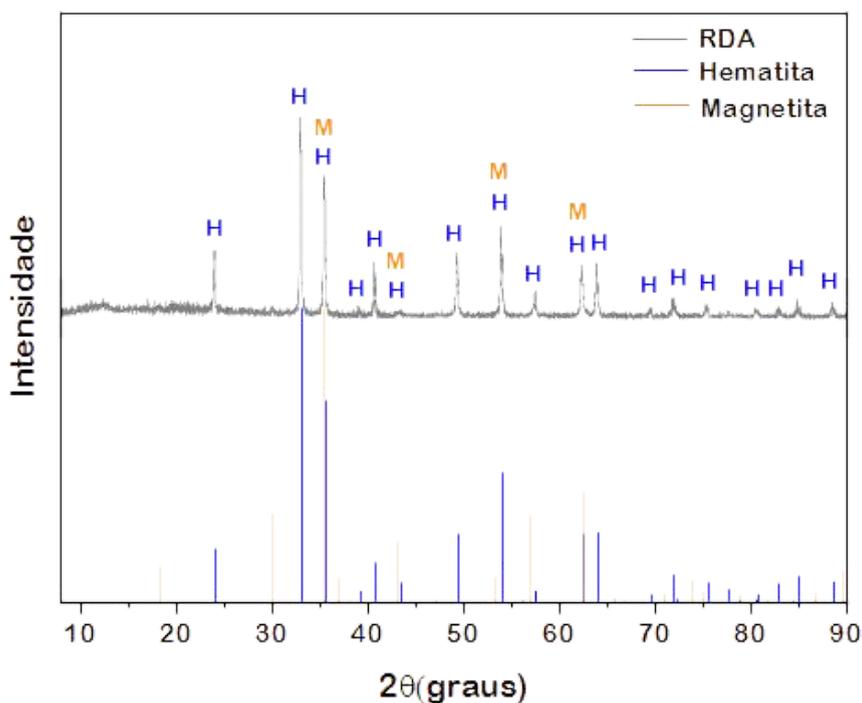
Nota-se na Figura 14, que a capacidade de adsorção das amostras aumentou como o tempo de residência do carvão durante o processo de ativação. Os CA obtidos nas reações realizadas durante 1 e 2 h, apresentaram capacidades de adsorção de ~150 e ~180 mg g⁻¹ respectivamente, indicando que o tempo necessário para uma melhor ativação foi de 2 h. Este resultado está relacionado com o aumento da área superficial de acordo com o tempo de ativação. Também é possível notar a baixa adsorção do AM pelo CV, que apresentou capacidade máxima de adsorção próxima à 10 mg g⁻¹.

A partir dos cálculos de área superficial específica (S_{AM}) para os carvões, foi verificado que o CV, CA900_1h e CA900_2h apresentam área superficial estimada de 19,3 m²/g, 289,5 m²/g e 347,4 m²/g, respectivamente. Isso indica que a ativação do carvão vegetal a 900°C por 1h e 2h proporcionou um aumento de área de aproximadamente 15 e 18 vezes, respectivamente, quando comparado ao material precursor (CV).

5.2 Caracterização do Resíduo da Decapagem Ácida (RDA)

O difratograma de raios-X do RDA é apresentado na Figura 15. Com base nas cartas de referência exibidas na mesma Figura, é possível inferir que o resíduo é constituído majoritariamente por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), além de magnetita (Fe_3O_4), identificada principalmente pelo pico de difração observado em $35,4^\circ$ (ALTOMARE et al. 2015).

Figura 15 - Difratograma de raios X do RDA e cartas de referência das fases H - Hematita (PDF Number 00-101-1267) e M - Magnetita (PDF Number 000-72-2303) (ALTOMARE et al. 2015).

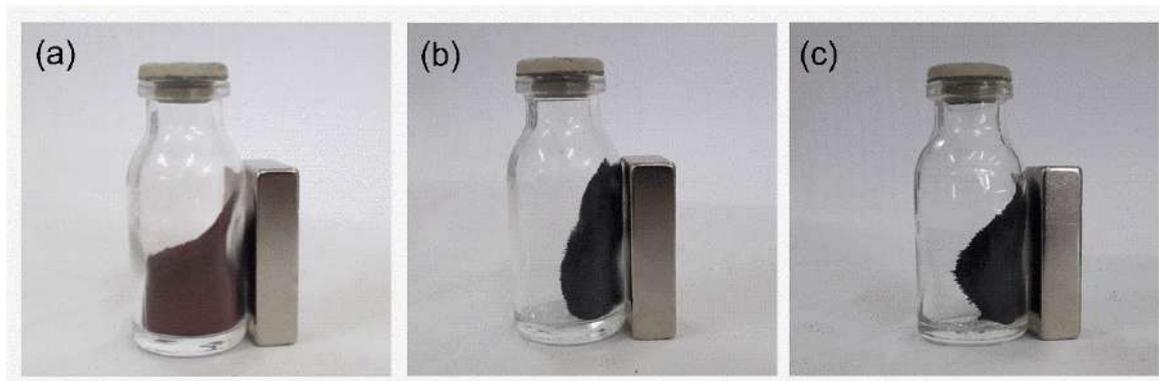


Fonte: do autor, 2023.

O RDA é um sólido vermelho que manifesta uma leve propriedade magnética quando exposto a um ímã (Figura 16a). Sua coloração se deve a presença da fase hematita e suas propriedades magnéticas na fase magnetita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Após o processo de redução da hematita presente no RDA, pode se notar um aumento no magnetismo, conforme pode ser observado nas Figuras 16(b) e 16(c). Este resultado indica

que houve uma redução significativa da hematita formando óxidos de ferro reduzidos ou até mesmo ferro metálico.

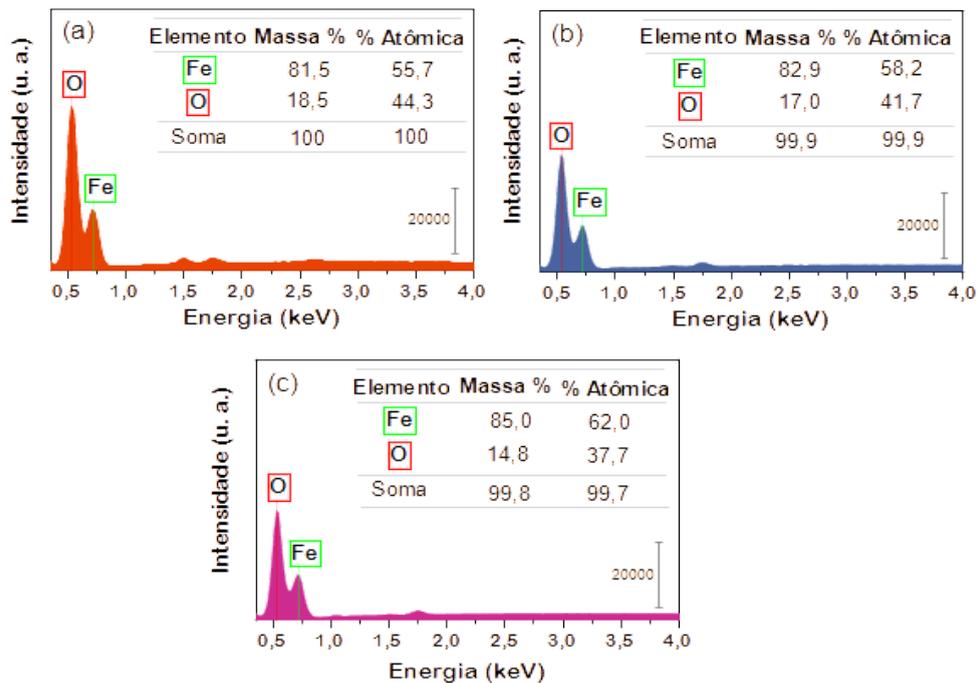
Figura 16 - Materiais na presença de um ímã apresentando propriedade magnética a) RDA; b) RDA_1h; c) RDA_2h.



Fonte: do autor (2023).

Na Figura 17 estão apresentados os resultados da análise semiquantitativa EDS do resíduo RDA e após o tratamento (RDA_1h e RDA_2h). Ferro e oxigênio foram os únicos elementos identificados nas amostras. Os valores apresentados mostram que o teor de ferro aumentou nas amostras RDA_1h e RDA_2h em relação ao sólido precursor RDA enquanto que, o teor de oxigênio diminuiu. Estes resultados confirmam a redução do resíduo da decapagem ácida pelo processo realizado. Ainda de acordo com os dados apresentados, é possível inferir que no tempo de tratamento de 2h o resíduo sofreu uma maior redução em comparação com o tratamento por 1h.

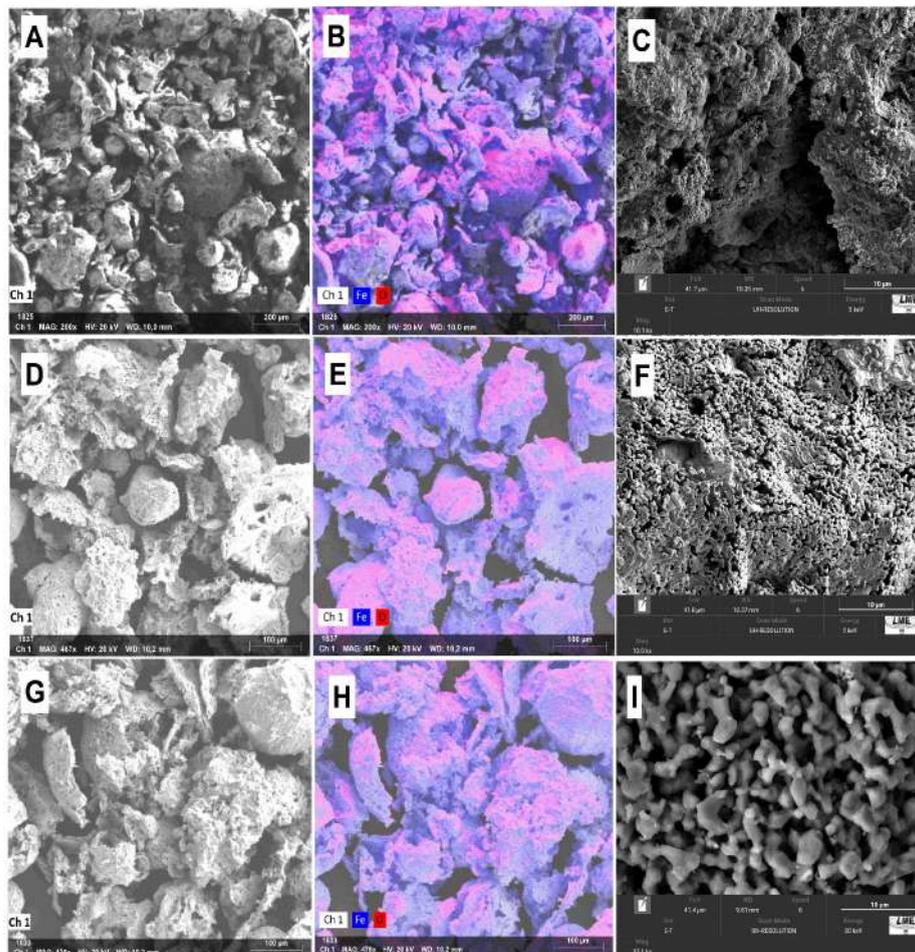
Figura 17 - Espectros EDS (a) RDA; (b) RDA_1h; (c) RDA_2h.



Fonte: do autor, 2023.

Na Figura 18 estão apresentadas as imagens de MEV e mapeamento por EDS das amostras RDA, RDA_1h e RDA_2h. Como mostrado na Figura 18(a), o RDA apresenta partículas ocas em formatos esféricos e fragmentados. O mapeamento elemental evidencia a distribuição homogênea dos elementos ferro e oxigênio na superfície do sólido (Figura 18 b). Após o tratamento térmico, as amostras RDA_1h e RDA_2h preservaram as características morfológicas do material precursor RDA, além de exibirem uma distribuição uniforme de Fe e O, como mostrado nas Figuras 18(e), e 18(h). No entanto, uma análise mais aprofundada da superfície dos materiais RDA_1h e RDA_2h sob maior ampliação no microscópio eletrônico, revela um aumento na rugosidade, que pode ser atribuída ao processo realizada para redução da hematita (Figuras 18(c), 18(f) e 18(i)).

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento elemental (a-c) RDA; (d-f) RDA_1h; (g-i) RDA_2h.



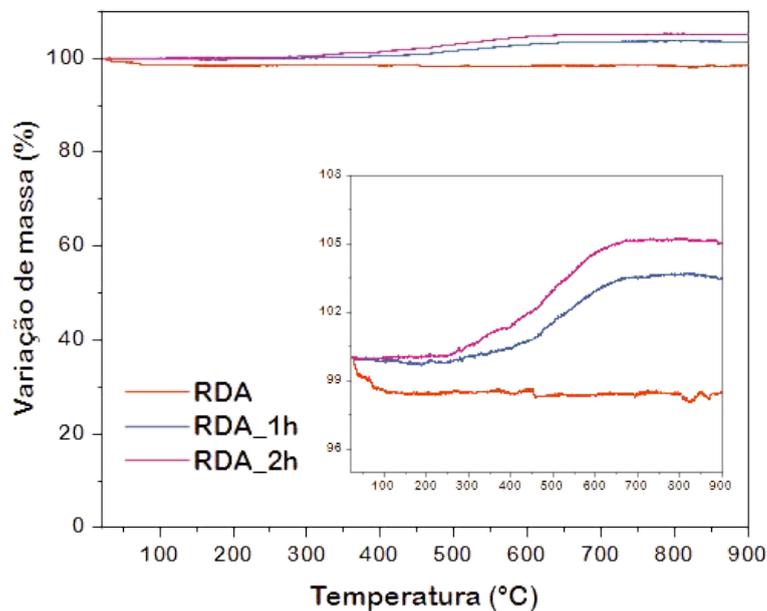
Fonte: do autor, 2023.

Estes resultados são reforçados ao observar as curvas TGA do RDA, RDA_1h e RDA_2h (Figura 19). Observa-se nas curvas TG das amostras RDA_1h e RDA_2h, um aumento de massa de 3,6% e 5,2%, respectivamente na faixa de temperatura de 250-670°C. Este ganho de massa pode ser atribuído às reações de oxidação das fases reduzidas de ferro (Fe_3O_4 , FeO e Fe) (Equações 13-15), que certamente foram obtidas durante o processo de redução do RDA.



Pode-se notar que a amostra RDA_2h teve um maior ganho de massa, o que pode implicar que esta amostra possui maior teor de fases reduzidas de ferro. Em relação ao resíduo precursor, é observado uma pequena perda de massa de 1,4% abaixo da temperatura de 120°C, correspondente a desidratação. O elevado teor de resíduo (98,6%) e evidente estabilidade térmica do RDA está relacionado com a sua composição uma vez que é constituído basicamente por óxidos de ferro, conforme apresentado na análise DRX.

Figura 19 - Análise TGA do RDA, RDA_1h e RDA_2h. Taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético



Fonte: do autor, 2023.

Diante dos resultados obtidos, pode-se dizer que as amostras RDA_1h e RDA_2h, por apresentarem fases reduzidas de ferro os mesmos podem ter algumas aplicações tais como em reações para redução de metais tóxicos e degradação reductiva de compostos orgânicos não biodegradáveis e também aplicações na indústria siderúrgica e na mineração. Desta forma, nota-se que o processo inovador desenvolvido neste trabalho funcionou de forma eficiente e para transformar um resíduo rico em Fe₂O₃ em material de valor agregado e com grande aplicação.

6 CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações obtidas neste estudo indicam que o processo de ativação do carvão e redução da hematita presente no resíduo de decapagem ácida, foi altamente eficiente.

Os carvões ativados do processo que apresentaram maiores valores de área superficial foram obtidos a 900 °C, por 1h e 2h de tratamento térmico. A aplicação desses carvões ativados para a adsorção dos corantes azul de metileno (AM) confirmou sua notável capacidade adsorvente, a qual se intensificou com o tempo de ativação dos materiais.

As reduções da hematita presente no RDA apresentaram resultados positivos, indicando que foi possível obter fases de ferro reduzidas. No entanto, não foi possível identificar qual fase reduzida foi formada, necessita de caracterizações que estão sendo realizadas.

Devido à natureza relativamente recente e nova da metodologia em questão, ainda são necessárias otimizações e alguns ajustes no processo. No entanto, os resultados indicam que a obtenção de CA e a redução do resíduo de decapagem ácida é uma área promissora que pode-se gerar novos estudos, uma vez que o processo ocorre de maneira simultânea, gerando economia na obtenção dos produtos.

Adicionalmente, há a viabilidade de aumentar a quantidade de resíduos utilizada no processo e trocá-los por resíduos agroindustriais/mineração/siderurgia ricos em óxidos de ferro. Essa abordagem visa não apenas agregar valor, mas também contribuir para a economia circular, promovendo a reutilização de materiais e reduzindo o impacto ambiental associado aos resíduos.

REFERÊNCIAS

Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R., 2015. 60 QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *J. Appl. Cryst.* 48, 598-603.

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.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

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.

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.

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.

DIAZ-ELSAYED, N.; et al. Wastewater-based resource recovery technologies across scale: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 145, p. 94-112, 2019.

NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J.; Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. *Carbon* 38, p. 1905-1915, Chicago, 2000

SOARES, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

ALFREDO, Ana Priscila Cristine. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. 2013. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, PR, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3689>>. Acesso em: 15 nov. 2023.

CASTRO, C. de. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes 63 orgânicos em meio aquoso. 2009, 105f. Dissertação - (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, MG, 2009. Disponível em: <<http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/6739>>. Acesso em: 15 nov. 2023.

FRANCISKI, Mauro A. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno. 2018, 77f. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

SCHNEIDER, L. T. Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual. 2017, 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2017. Disponível em: <<http://131.255.84.103/bitstream/tede/2997/5/Lara%20Talita%20Schnider.pdf>>.

LESSA, Raquel Studart de Farias. Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano. 2018, 155f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/34464/5/2018_tese_rslessa.pdf>.

An Introduction to BET Theory. Quantachrome Corporation Catalogue, p. 31, 2000.

GOUVEIA, Andreia de F. Remoção de azul de metileno e vermelho remazol por adsorção utilizando lodo de estação de tratamento de água e carvão ativado granular. 2014. 91f. Monografia (Graduação Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

MORAIS, E. D. de. Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do cocode-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, jun. 2014.

SANTANA, Gregório Mateus; TRUGUILHO, Paulo Fernando; BORGES, Willian Miguel da Silva; BIANCHI, Maria Lúcia; PAES, Juarez Benigno; NOBRE, João Rodrigo Coimbra; MORAIS, Rayssa de Medeiros. Carvão ativado a partir de resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris*) utilizando CO₂ como agente ativante para adsorção de azul de metileno e fenol. *Ciência Florestal*, Santa Maria, RS, v. 29, n.2, p. 769-778, abr./jun. 2019.

GOUVEIA, Andreia de F. Remoção de azul de metileno e vermelho remazol por adsorção utilizando lodo de estação de tratamento de água e carvão ativado granular. 2014. 91f. Monografia (Graduação Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

BOLIGON, J. Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel. 2015, 87f. Dissertação - (Mestrado em Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 2015.

RODRIGUES, Patrícia V. Aplicação de Palygorskita na adsorção de glifosato em efluente aquoso. 2018, 75f. Monografia (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas,) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2018.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Produção mundial de carvão vegetal. 2014.

ASIMBAYA Christopher; ROSAS, Nelly; ENDARA, Diana; GUERRERO, Vitor Hugo. Obtención de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos de Canelo, Laurel y Eucalipto. Revista Politécnica, Salvador, BA, v. 36, n. 3, p. 1-6, set. 2015. Disponível em: <http://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/537>.

DE SALES, Priscila. F.; BERTOLI, Alexandre C.; PINTO, Felipe M.; MAGRIOTIS, Zuy Maria. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. Revista Virtual de Química, Niterói, RJ, v.7, n.4, 21 jan. 2015. ISSN 1984-6835. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/831>>.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley, p. 1-210, 2003.

FRANCISKI, Mauro A. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno. 2018, 77f. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

PATIAS, Samira Gabrielli Oliveira; SÁVIO, Juliana.; COSTELLI, Murilo Cesar; SILVA, Adriano da, CANCELIER, Adriano; LOPES, Toni Jefferson. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (Caryocar brasiliense) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, Santa Maria, RS, v.19, n.2, p.1482-1492, mai./ago. 2015.

CASTRO, C. de. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 2009, 105f. Dissertação - (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, MG, 2009.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais - Relatório de Pesquisa. 2012.

ABR. O parque Siderúrgico. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2022c. Disponível em: <<https://institutoacobrasil.net.br/site/parque-siderurgico>>. Acesso em: 20 de novembro de 2023.

HABIB, A.; BHATTI, H. N.; LQBAL, M. Metallurgical Processing Strategies for Metals Recovery from Industrial Slags. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2019.

GLÓRIA, L. M.; VIVEIROS, B. V. G. Análise econômica de processo de recuperação de ácido clorídrico. *Revista Acadêmica Oswaldo Cru*, 17ª edição, 2016.

CULLIVAN, J.; CULLIVAN, B. Economic and Chemical Comparisons of Hydrochloric Acid Recovery Technologies for Iron Pickling Operations. Beta Control Systems, Inc. 2013.

MELO, C.N.M. Estudo Da Autorredução De Óxidos De Ferro Usando Diferentes Fontes Carbonáceas. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

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.

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.

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

SOARES, V. C. Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras. Programa de PósGraduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras, 2011.

BRITO, J. O. Produção de carvão vegetal no Brasil e o atual estágio das tecnologias para aproveitamento dos gases do processo. Universidade de São Paulo, 2012.

SCREMIN, A. L. T. Estudo energético e fisicoquímico do carvão vegetal de *Eucalyptus dunnii* Maiden. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Guarapuava, 2012.

MAGHSOUDI, M.; GHAEDI, M.; ZINALI, A.; GHAEDI, A.M.; HABIBI, M.H., Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 134, p. 1– 9, 2015.

Universidade Federal de São João Del-Rei. 2008. Disponível em: <
https://ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php>. Acesso em: 1 de novembro de 2023.

NASCIMENTO, R.F.; et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

ANEXO

Curva analítica do Azul de metileno (AM)

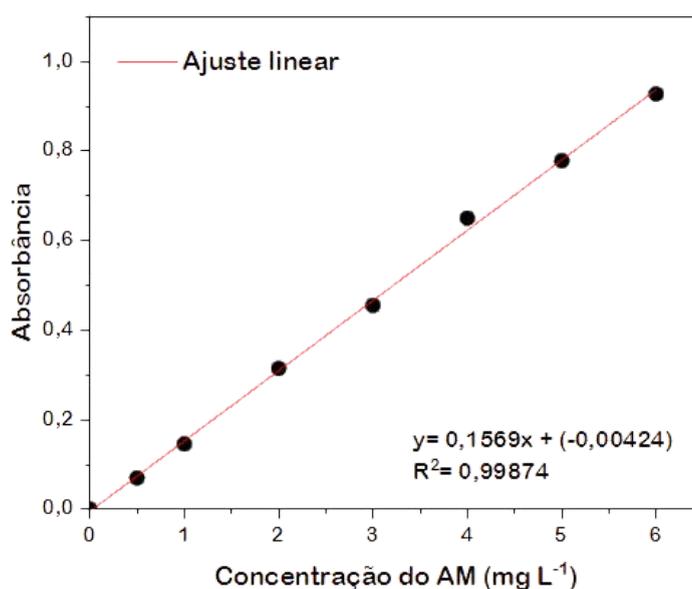
As soluções de AM foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Os volumes utilizados e os resultados da absorbância obtidos para cada ponto da curva analítica estão expostos na Tabela A.

Tabela A - Dados para construção da curva analítica do AM.

| Concentração AM (mg L ⁻¹) | Volume de AM 1000 mg L ⁻¹ (μL) | Volume total de solução (mL) | Absorbância |
|---------------------------------------|---|------------------------------|-------------|
| 0,5 | 50 | 100 | 0,0697 |
| 1 | 50 | 50 | 0,1456 |
| 2 | 100 | 50 | 0,3141 |
| 3 | 75 | 25 | 0,4552 |
| 4 | 100 | 25 | 0,6498 |
| 5 | 125 | 25 | 0,778 |
| 6 | 60 | 10 | 0,9272 |

Fonte: do autor (2023).

Figura A - Curva analítica do corante AM.



Fonte: do autor (2023).