

**Valorização de resíduos agroindustriais no desenvolvimento  
de catalisadores baseados em carbono e sua aplicação na  
oxidação de cafeína com peróxido de hidrogénio**

**Marcus Chamahum Saviotti**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para  
obtenção do Grau Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla  
diplomação com a Universidade FUMEC*

Orientado por

**Prof. Dr. Helder Teixeira Gomes**

**Prof. Dr. Hiram Jackson Ferreira Sartori**

**Dr. Jose Luis Díaz de Tuesta**

**Bragança**

**2019**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a melhor mãe que eu poderia ter. Obrigado **Leila**, por tornar esse sonho possível, com seu imenso esforço e amor incondicional, saiba que essa conquista é dedicada a você. Aos meus queridos irmãos, **Sarah** e **Lucas** que conseguiram me visitar, e ao meu irmão mais velho, **Estevão**, que infelizmente não conseguiu vir para continuar sendo um pai excepcional. Ao meu querido pai, **Vitório** e minha avó, **Maria Ignêz**. Agradeço aos meus supervisores, professor Dr. **Helder T. Gomes** do Instituto Politécnico de Bragança (**IPB**) e professor Dr. **Hiram Jackson Ferreira Sartori (FUMEC)**, obrigado pela oportunidade, conhecimento e confiança para trabalhar com os senhores.

Ao meu supervisor e amigo espanhol mais carismático que conheci, **Jose Luis**, por me passar tanto conhecimento e pela paciência que teve ao longo do ano, sem você não estaria perto de concluir esse grande desafio. Aos amigos que passaram pela mesma felicidade e apreensão em Bragança, Leonardo, Luiz, Rafael, Eduardo, Gregório, Isabela, Renan, Lucas e Bernardo vocês foram minha base no período que estiveram aqui, obrigado. Agradeço aos amigos de Belo Horizonte, Matheus Perillo, Bruno Cardoso, Matheus Rapalo, Leandro Gomes e Matheus Lima que sempre estiveram presentes pelas redes sociais me dando grande apoio.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos Projetos “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER); o Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); e o CIMO - (UID/AGR/00690/2019) através do FEDER no programa PT2020.



## ABSTRACT

In order to contain the advances in the generation of waste from the population, and make consumption more sustainable, in this research, 3 types of agro-industry waste were chosen to be used in a recovery process. High carbon wastes were used to produce activated carbons. The prepared materials were used as catalysts in a water treatment process and were produced by chemical and physical activation, with the activating agents: iron (III) hexahydrate, sulfuric acid and distilled water. The catalysts also underwent a calcination process, totaling 18 samples produced. For the preparation, three types of residues were used: sugarcane bagasse, malt and chia seed. The obtained materials were characterized by  $N_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K, to determine the type of material according to IUPAC, obtaining results of porosity and specific surface area ( $S_{BET}$ ). Materials prepared from malt bagasse and sugar cane have a high surface area ( $403 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). On the other hand, materials produced from chia seeds were not as successful, with much smaller surface areas ( $6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). After characterization, 10 materials were chosen to be tested as catalysts for caffeine degradation by hydrogen peroxide catalytic oxidation (CWPO). For this test, samples were collected at different times to analyze caffeine concentration, hydrogen peroxide concentration and total organic carbon (TOC). The best performing materials were the catalysts produced from  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  chemically activated malt and sugarcane, and the calcined activated samples. The catalysts BM-Fe, BM-Fe-C, BC-Fe-C showed the highest catalytic activity, allowing the total pollutant conversion between 15 and 60 minutes of reaction.

**Keywords:** CWPO; chemical activation; characterization; caffeine.

## RESUMO

De forma a conter os avanços da geração de resíduos da população, e tornar o consumo de forma mais sustentável, nesta pesquisa, foram escolhidos 3 tipos de resíduos da agroindústria para serem utilizados em um processo de valorização. Os resíduos com alto teor de carbono foram utilizados para produção de carvões ativados. Os materiais preparados foram utilizados como catalisadores em um processo de tratamento de água e foram produzidos por ativação química e física, com os agentes ativadores: ferro (III) hexahidratado, ácido sulfúrico e água destilada. Os catalisadores também passaram por um processo de calcinação, totalizando 18 amostras produzidas. Para a preparação foram utilizados três tipos de resíduos, o bagaço da cana-de-açúcar, do malte e a semente de chia. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de isotérmicas de adsorção-desorção de  $N_2$  a 77 K, para determinação do tipo de material de acordo com a IUPAC, obtendo resultados de porosidade e de área superficial específica ( $S_{BET}$ ). Os materiais preparados a partir dos bagaços de malte e da cana-de-açúcar revelaram possuir uma elevada área superficial ( $403 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Por outro lado, os materiais produzidos a partir das sementes de chia não tiveram o mesmo sucesso, com áreas superficiais bem inferiores ( $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Após a caracterização, foram escolhidos 10 materiais para serem testados como catalisadores na degradação da cafeína por oxidação catalítica por peróxido de hidrogénio (CWPO). Para este teste, as amostras foram coletadas em tempos diferentes para analisar a concentração da cafeína, concentração de peróxido de hidrogénio e carbono total orgânico (TOC). Os materiais com melhor desempenho foram os catalisadores produzidos a partir de malte e da cana-de-açúcar ativados quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e as amostras ativadas calcinadas. Os catalisadores BM-Fe, BM-Fe-C, BC-Fe-C, apresentaram a maior atividade catalítica permitindo alcançar conversão total do poluente entre 15 e 60 minutos de reação.

**Palavras-chaves:** CWPO; Ativação química; Caracterização; Cafeína.

# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
2.1	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	3
2.2	LEGISLAÇÃO RELATIVAS AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS. ....	7
2.3	TRATAMENTO DE RESÍDUOS POR VALORIZAÇÃO .....	9
2.4	PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS .....	10
2.4.1	ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.....	12
2.4.2	CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	12
2.5	TRATAMENTO DE ÁGUAS .....	13
2.5.1	ADSORÇÃO .....	14
2.5.2	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA .....	15
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>DESCRIÇÃO METODOLÓGICA.....</b>	<b>19</b>
4.1	REAGENTES E MATERIAIS .....	19
4.2	PREPARAÇÃO DE BIOCHAR E DE CARVÕES ATIVADOS .....	19
4.2.1	PRODUÇÃO DE BIOCHAR POR CALCINAÇÃO .....	19
4.2.2	PRODUÇÃO DE HYDROCHAR POR HTC.....	20
4.2.3	PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS POR PROCESSOS SEQUENCIAIS DE HTC E PIRÓLISE.....	22
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SÓLIDOS .....	24
4.4	CWPO DA CAFEÍNA.....	24
4.5	MÉTODOS ANALÍTICOS .....	25
4.5.1	ESPECTOFOTOMETRIA UV-Vis .....	25
4.5.2	HPLC .....	26
4.5.3	CARBONO TOTAL ORGÂNICO (TOC).....	27

4.5.4	CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO E DO CICLO DE HISTERESE DOS CATALISADORES .....	28
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
5.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARBONO .....	31
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	32
5.3	RESULTADOS DA CWPO DA CAFEÍNA .....	37
5.4	RESULTADOS DO TOC .....	42
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO E PESQUISA FUTURA .....</b>	<b>44</b>
6.1	CONCLUSÃO .....	44
6.2	PESQUISA FUTURA .....	44
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>46</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Hierarquia de gestão de resíduos (Comissão Europeia, 2016) .....	8
<b>Figura 2:</b> Forno tubular. ....	20
<b>Figura 3:</b> Reatores de aço inoxidável para o procedimento de HTC. ....	21
<b>Figura 4:</b> Filtração das amostras.....	21
<b>Figura 5:</b> Secagem do carvão filtrado na estufa. ....	22
<b>Figura 6:</b> Fluxograma do processo de produção dos catalisadores. ....	23
<b>Figura 7:</b> Sistema utilizado para os experimentos com o CWPO. ....	25
<b>Figura 8:</b> Curva de calibração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	26
<b>Figura 9:</b> Amostras para análise de espectrofotometria .....	26
<b>Figura 10:</b> Análise da concentração de cafeína no HPLC.....	27
<b>Figura 11:</b> Análises de carbono total orgânico.....	28
<b>Figura 12:</b> Classificação das isotermas de fisissorção .....	29
<b>Figura 13:</b> Classificação do ciclo de histerese .....	29
<b>Figura 14:</b> Caracterização das isotermas de adsorção dos materiais preparados por (A) calcinação, (B) HTC com ferro e calcinado, (C) HTC com ácido sulfúrico e (D) por HTC com água destilada.....	33
<b>Figura 15:</b> Carvão ativado produzido da cana-de-açúcar (BC-Fe-C) .....	37
<b>Figura 16:</b> Concentração da (A) remoção da cafeína e do (B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função do tempo de reação para os catalisadores preparados com BM por HTC com H <sub>2</sub> O e calcinação .	38
<b>Figura 17:</b> Concentração da (A) cafeína e do (B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função do tempo de reação para os catalisadores produzidos com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e calcinação .....	39
<b>Figura 18:</b> Concentração da (A) cafeína e do (B) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função do tempo de reação para os catalisadores produzidos com FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O e calcinação.....	41
<b>Figura 19:</b> Concentração de TOC dos catalisadores em função do tempo de reação. ...	42

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Estudos de catalisadores produzidos com o malte .....	4
<b>Tabela 2:</b> Estudos de catalisadores produzidos com a cana-de-açúcar .....	6
<b>Tabela 3:</b> Classificação dos poros segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) .....	10
<b>Tabela 4:</b> Método de ativação comum e agentes ativadores para preparação de carvão ativado .....	10
<b>Tabela 5:</b> Percursos de carbono.....	11
<b>Tabela 6:</b> Nomenclatura e processos de produção dos catalisadores .....	22
<b>Tabela 7:</b> Produção dos catalisadores.....	31
<b>Tabela 8:</b> Propriedades texturais dos materiais produzidos a partir dos resíduos dos bagaços de malte, cana-de-açúcar e da semente de chia, determinados a partir do método BET.....	35

## Lista de Abreviações

**ACF** – Fibras de carbono ativado

**AOP** – Advanced oxidation process

**BC** – Bagaço de cana-de-açúcar

**BC-C** – Bagaço de cana-de-açúcar calcinada

**BC-Fe** – Bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**BC-Fe-C** - Bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  calcinado

**BC-H<sub>2</sub>O** – Bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com água destilada

**BC-H<sub>2</sub>O-C** - Bagaço de cana-de-açúcar ativado fisicamente com água destilada calcinado

**BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** - Bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C** – Bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  calcinado

**BET** – Brunauer, Emmett e Teller

**BM** – Bagaço de malte

**BM-C** – Bagaço de malte calcinado

**BM-Fe** - Bagaço de malte ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**BM-Fe-C** - Bagaço de malte ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  calcinado

**BM-H<sub>2</sub>O** – Bagaço de malte ativado fisicamente com água destilada

**BM-H<sub>2</sub>O-C** - Bagaço de malte ativado fisicamente com água destilada calcinado

**BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** - Bagaço de malte ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C** – Bagaço de malte ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  calcinado

**CA** – Carvão ativado

**C-BC** - Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

**CC** – Casca de cevada

**CWPO** - Catalytic wet peroxide oxidation

**ETAR** – Estação de tratamento de águas residuais

**F-BC** - Fuligem do bagaço da cana-de-açúcar

**GAC** – Carvão ativado granular

**HPLC** – High performance liquid chromatography

**HTC** – Hydrothermal Carbonization

**IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry

**PC** – Palha de cevada

**PAC** - Carvão ativado em pó

**SC** – Semente de chia

**SC-C** – Semente de chia calcinada

**SC-Fe** – Semente de chia ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**SC-Fe-C** – Semente de chia ativado quimicamente com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  calcinado

**SC-H<sub>2</sub>O** – Semente de chia ativado fisicamente com água destilada

**SC-H<sub>2</sub>O-C** – Semente de chia ativado fisicamente com água destilada calcinado

**SC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Semente de chia ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**SC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C** – Semente de chia ativado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**S<sub>BET</sub>** – Superfície específica BET.

**S<sub>ext</sub>** – Superfície externa determinada pelo método *t*-plot.

**S<sub>mic</sub>** – Superfície microporosa.

**V<sub>mic</sub>** – Volume microporoso.

**V<sub>T</sub>** – Volume total de poros.

**TOC** – Total Organic Carbon



## 1 INTRODUÇÃO

A maioria dos países do mundo, com o objetivo de melhorar a qualidade de vida da população, caminham com seus pilares de desenvolvimento (agricultura, indústria, pecuária e serviços gerais) em constante avanço. Como consequência, são produzidos resíduos e subprodutos de maneira abrupta, degradando o meio ambiente, bem como seus recursos hídricos. Somado a isso, todo o ano novas tecnologias e produtos químicos são introduzidos no mercado, gerando novos resíduos que ainda não possuem tratamento conhecido. Como consequência, a gestão dos resíduos sólidos tornou-se um desafio, não apenas pela a quantidade de resíduos gerados, mas também pela complexidade dos novos produtos. É necessária uma busca constante no aperfeiçoamento e criação de novas técnicas e tecnologias, com o objetivo de conter a geração de resíduos, bem como reutilizá-los. A diretiva 2008/98/EC <sup>1</sup> introduz de maneira sucinta conceitos básicos e definições relacionados com a gestão de resíduos, de forma a aplicar a seguinte hierarquia de gestão de resíduos: prevenção, preparação para reutilização, reciclagem, valorização e, em último caso, disposição dos resíduos em aterro.

Os resíduos agroindustriais são subprodutos gerados por um conjunto de atividades relacionadas com a transformação das matérias-primas provenientes da agricultura, tais como bagaços e sementes da cana-de-açúcar, malte e chia. Com o objetivo de se evitar a sua disposição em aterros sanitários, existem numerosos estudos dedicados à valorização de resíduos agroindustriais, incluindo a preparação de materiais sólidos que possam ser utilizados no tratamento de águas residuais. Tal é possível considerando que os resíduos apresentam alto teor em carbono, condição necessária para a produção de materiais baseados em carbono, tais como carvões ativados (CA). Os CAs são preparados por ativação química, utilizando agentes ativadores no processo, como os ácidos  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ , ou os sais  $FeCl_3$  e  $ZnCl_2$ . Podem também ser preparados por ativação física, utilizando a água destilada como reagente em um processo hidrotérmico<sup>2</sup>.

Após a ativação do precursor de carbono (resíduo agroindustrial), outros processos são considerados para aperfeiçoar as propriedades texturais do material. A calcinação é um desses processos, o qual consiste na elevação da temperatura de carbonização do resíduo, de modo a obter materiais com elevada área superficial específica ( $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), permitindo a sua utilização como adsorvente ou como suporte catalítico. Nos últimos anos, materiais baseados em carbono, como o carvão ativado,

foram amplamente explorados no tratamento de águas residuais por CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation). A CWPO <sup>3</sup> é um processo de oxidação avançada (Advanced Oxidation Process = AOP) que consiste no uso de um catalisador e de peróxido de hidrogénio para decompor um poluente modelo. A utilização de peróxido de hidrogénio leva à geração de radicais hidroxilos, o que aumenta a oxidação da matéria orgânica presente em fase líquida. AOPs são processos tipicamente utilizados em tratamentos onde o poluente presente não é eliminado em tratamentos de água convencionais. Algumas substâncias encontradas em águas residuais, como fármacos ou cafeína, também não podem ser tratados pelos métodos biológicos convencionais, pois estes não estão focados no tratamento de substâncias deste tipo. A cafeína tem um efeito nos microrganismos dos tratamentos biológicos, sejam eles aeróbios ou anaeróbios, que faz com que baixe o rendimento do tratamento. A cafeína é de fato um biomarcador da ocupação humana e da população<sup>4</sup>, visto que é um produto que é consumido na maioria dos países, existindo conseqüentemente uma grande produção e, por tanto, encontrando-se presente nos esgotos e águas residuais em grande proporção.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A maioria dos países do mundo aumenta a sua produção anualmente, seja na na indústria, na agricultura, na pecuária ou nos serviços em geral. Isso ocorre para atender a procura da população, que tende a continuar aumentando. Segundo a Organização das Nações Unidas <sup>5</sup>, totaliza-se em 2018 cerca de 7,6 mil milhões de habitantes.

Contudo, devido à busca constante para melhorar a qualidade de vida da população, são geradas, de forma insustentável e danosa ao meio ambiente, enormes quantidades de resíduos e subprodutos das grandes produções. Alguns métodos de reutilização, como a reciclagem ou reutilização de produtos agroindustriais (ração animal e/ou indústria alimentar) são soluções que combatem a geração exacerbada de resíduos, porém a quantidade de resíduos gerados ainda é muito superior ao utilizado. Como exemplos o plástico, a borracha, fertilizantes ou resíduos da matéria orgânica provenientes da agricultura.

Três exemplos de resíduos agroindustriais, que serão utilizados neste trabalho, são os bagaços de malte e da cana-de-açúcar e a semente de chia. O malte, muito utilizado no Brasil para a produção de cerveja, na forma de grão <sup>6</sup>, é um cereal comum produzido a partir do grão da cevada, principal subproduto utilizado nas cervejeiras e que é descartado após os processos de produção. Este resíduo tem um valor nutricional alto e é o maior resíduo sólido produzido no processo de fabricação de cerveja, resultando num grande volume com pouco ou nenhum custo para a sua aquisição. Estima-se que o bagaço de malte corresponda a 85% da massa de resíduos gerada após o processo de fabricação da cerveja. Normalmente, para cada 100 kg de grão processado, são gerados cerca de 125 kg de bagaço húmido que, após um processo de mistura e filtração, corresponde de 14 a 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzido <sup>7</sup>. O malte também é utilizado na indústria de panificação, gerando grande quantidade de resíduo.

O uso do bagaço de malte para produção de catalisadores surge assim como uma possibilidade interessante, por ser uma matéria prima de baixo custo, apresentando alto teor em carbono, com grande potencial para a produção de um carvão ativado <sup>8</sup>, adequado para a sua utilização como um adsorvente. Na sua composição é necessário observar alguns parâmetros para concluir se a matéria prima poderá ser utilizada para produção do carvão ativado. Entre eles, sólidos totais, humidade, cinzas, extrato etéreo e a

determinação da fibra em detergente ácido (Celulose + lignina). Na tabela 1 são apresentados diversos estudos, onde o bagaço de malte e(ou) a casca de cevada são utilizados para produção de carvões ativados por diferentes métodos. É apresentada também a área superficial obtida em cada estudo.

Tabela 1: Estudos de catalisadores produzidos a partir do malte

Resíduo	Ativação	Carbonização	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Referência
CC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaOH, 130 °C, 0.25, 1 h	-	-	9
BM	CO <sub>2</sub> , 900 °C, 1 h	500-850 °C, 1 h	80.5	10
CC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 500 °C, 0.5 h	350 °C, 0.5 h	-	11
PC	-	-	9.3	12
CC	Vapor, 800 °C, (0.5 - 3 h e 0.1 - 1.5 h)	400 °C, 1 h	940-400	13
CC	Vapor, 800 °C	300, 400 e 600 °C, 3 h	409-698	14
CC	-	-	810	15
CC	ZnCl <sub>2</sub> , 300, 500 e 700 °C, (20 e 100 min, 3 h)	300, 500 e 700 °C, (20 e 100 min, 3 h)	811.4 4	16
CC	H <sub>2</sub> O deionizada, 24 h	400 °C, 0.5 h	1453	17

As pesquisas relacionadas com a produção de catalisadores utilizando o malte como matéria-prima, testaram diversos tipos de agentes ativadores e meios de ativação diferentes. Um fator importante para a produção de catalisadores é o tempo de ativação (1 – 24 h) e a temperatura de ativação (130 – 900 °C) que podem variar muito de uma pesquisa para outra. As variedades na forma de ativação resultam em diversos resultados (nomeadamente S<sub>BET</sub>), que podem auxiliar em novas pesquisas e na comparação de resultados.

A semente da *Salvia hispânica L.*, conhecido popularmente como chia, ou semente da chia. A chia é um cereal consumido há pelo menos 5.500 anos pelas populações astecas e maias. A semente é uma fonte natural de fibras e proteínas, ácidos gordos, ômega-3, além de fontes antioxidantes<sup>18</sup>. É uma planta herbácea da família *Lamiaceae*, cultivada há séculos no México, medindo até 2 metros de altura e produz uma média de 250 g de sementes por pé. É produzido comercialmente na Austrália, Bolívia, Colômbia, Guatemala, México, Peru, Argentina, nas províncias de Salta, Jujuy, Tucumán e Catamarca. No Brasil é cultivada e produzida nos estados de São Paulo e Rio Grande do

Sul. O alimento é muito utilizado para substituição de ingredientes menos nutritivos por outros com maior valor nutricional e tem grande relevância numa dieta saudável. A chia apresenta grande capacidade para reter água e óleo, características que fazem dela uma candidata para utilizar como aditivo, em produtos panificados e como emulsão alimentar.<sup>18</sup>

O bagaço da cana-de-açúcar é produto com extrema abundância no Brasil. É um resíduo com grande versatilidade, podendo a cana-de-açúcar ser explorada para obtenção de vários recursos úteis e economicamente viáveis. Com o bagaço é possível produzir álcool, açúcar, aguardente e combustíveis como o etanol por um processo hidrotérmico<sup>19</sup>. O resíduo é também utilizado para combustão e em caldeiras industriais, produzindo vapor e criando energia mecânica para movimentar turbinas e produzir energia elétrica. A cana-de-açúcar é utilizada também na produção de ração animal na indústria química. A produção da cana-de-açúcar no Brasil continua em crescimento, devido ao aumento de destilarias autônomas e ao aperfeiçoamento do uso de energia elétrica em antigas unidades.

O bagaço da cana-de-açúcar contém cerca de 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lenhina. A utilização desse resíduo como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos vem trazendo resultados positivos em diversos estudos.<sup>20</sup>

Alguns autores<sup>19</sup> descrevem que qualquer material que tenha um teor de carbono elevado tem condições para produzir um carvão ativado. As matérias-primas que são mais comuns a serem utilizadas são o carvão mineral, casca de coco, madeiras, resíduos do petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais. A tabela 2 apresenta diversos estudos onde o bagaço da cana-de-açúcar é utilizado para produzir carvões ativados por diferentes métodos, apresentando-se também a área superficial específica ( $S_{BET}$ ) obtida em cada amostra.

Tabela 2: Estudos de catalisadores produzidos a partir da cana-de-açúcar

Resíduo	Ativação	Carbonização	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Referência
C-BC	Nitrato de Ce, (680, 870 °C), (1, 5-6 h)	-	> 600	21
BC	ZnCl <sub>2</sub>	-	1843	22
BC	KOH, 130-850 °C, 2 h	130-450 °C, 2 h	1325	23
BC	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (750W, 2.75 GHz), 20 min	300 °C, 1 h	109.07	24
BC	-	-	7.14	25
BC	ZnCl <sub>2</sub> , (50, 100 °C), (1, 24 h)	5 °C/min	-	26
BC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 600 °C, 1.5 h	-	1023	27
BC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 24 h	900 °C, 3 h	-	28
BC	NaOH, 2 h	700 °C, 1.5h	1200/1400	29
F-BC	CO <sub>2</sub> , (800, 850 e 900 °C)	-	829	30
BC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400 °C, 1 h	1065/1254	31
BC	ZnCl <sub>2</sub> , 500 °C, 1 h	-	> 1500	32
BC	600 °C, 1 h	-	-	33
BC	AlCl <sub>3</sub> , 900 °C, 100 min	400 °C, 48 h	350	34
BC	ZnCl <sub>2</sub> , 80-100 °C, 2 h	700 °C, 0.5 h	864	35
BC	KOH, 105 °C, 72 h	600, 700 °C, 2, 3 h	99.95	36
BC	CO <sub>2</sub> -HCl, 850 °C, 0.5-4 h	850 °C, 1 h	900	37
BC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -ZnCl <sub>2</sub> , 80 °C, 72 h	850 °C, 4 h	160/2285	38
BC	500-900 °C, 0.5-2 h	800 °C, 1 h	-	39
BC	FeSO <sub>4</sub> , 24 h	600 °C, 4 h	179.5	40
BC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 26 °C, 24 h	900 °C, 3 h	599	41
BC	Vapor, 600 °C, 2 h	-	536	42
BC	NaOH, 105 °C	-	-	43
BC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 26 °C, 24 h	-	692	44
BC	Vapor, ZnCl <sub>2</sub> , 800 °C, 1 h	800-1000 °C	878	45
BC	KOH, (600W-2.45GHz), 5 min	700 °C	1620/2430	46
BC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 500 °C, 2 h	-	671.54	47
BC	KOH, 800 °C, 0.5 h	850 °C, 1 h	806.57	48
BC	ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 600 °C, 1 h	600 °C, 1 h	-	49

Os trabalhos encontrados até a data da pesquisa exploraram diferentes agentes ativantes físicos, como o CO<sub>2</sub> e o vapor de H<sub>2</sub>O, e especialmente os agentes ativantes

químicos, por apresentarem resultados superiores. Os trabalhos exploraram diferentes condições de operação, com temperaturas de ativação variando entre 50-900 °C e 0.5-6 h. Em casos atípicos a ativação decorre por mais de 24 h, com uma menor temperatura. A carbonização e pirólise depois da ativação e, em vários casos, antes da ativação, também é estudado em um amplo intervalo de condições de operação: 300-900 °C e 0.5-4 h em média. Em trabalhos específicos, o período de carbonização ultrapassa 24 h. Da análise da tabela 2 é possível observar que geralmente os ativadores químicos conduzem a melhores resultados que as ativações físicas. É possível notar que à medida que se aumenta a temperatura nos processos de carbonização, os resultados dos valores  $S_{BET}$  tendem a aumentar, variando entre 800-2000 m<sup>2</sup>/g.

Em relação à produção de catalisadores provenientes do precursor da semente de chia, não foram encontrados muitos estudos relacionados à ativação química, tampouco resultados expressivos para sua utilização.

## 2.2 LEGISLAÇÃO RELATIVAS AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A legislação e política ambiental referentes à gestão e ao tratamento de resíduos apresentam semelhanças no Brasil (na América do Sul) e em Portugal (União Europeia). Ambos os países recomendam um planeamento no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e económicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos, englobando todas as tipologias de resíduos e suas diversas origens, a fim de se preservar os recursos naturais.

Em Portugal é utilizado o Decreto-Lei nº 73, de 17 de junho de 2011, onde é colocada como prioridade a prevenção da produção de resíduos, de forma a reutilizar e reciclar, bem como proposta a valorização dos resíduos. A lei recomenda metas a serem cumpridas para reduzir satisfatoriamente os resíduos até o ano de 2020.<sup>50</sup>

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, adota o mesmo embasamento, seguindo a lei nº 12.305/2010 e acrescenta ainda uma meta para fechar ou diminuir, em grandes percentagens, os lixões ainda existentes no país. Os lixões são áreas nas quais se acumulam resíduos de forma irregular e danosa ao meio ambiente. Além disso o Planejamento Nacional de Resíduos Sólidos tem o objetivo de atingir uma meta de reciclagem de resíduos de 20%.

Um importante destaque na lei 12.305/2010 é a incorporação de novas ferramentas de apoio à legislação brasileira, nomeadamente a gestão integrada dos resíduos sólidos, responsabilidade compartilhada, logística reversa e a inclusão social de catadores de resíduos <sup>51</sup>.

Dessa forma são necessárias algumas atuações de extrema importância, como a diretiva 2008/98/CE, onde são definidos conceitos básicos e tópicos relacionados com gestão de resíduos, como caracterização do resíduo, reciclagem e recuperação. É exigido que os resíduos sejam geridos sem colocar em perigo a saúde humana e o ambiente, como a água, o ar, o solo, as plantas ou os animais, controlando a poluição sonora e a emissão de odores. Aplicando assim a seguinte hierarquia de gestão de resíduos representada na Figura 1.

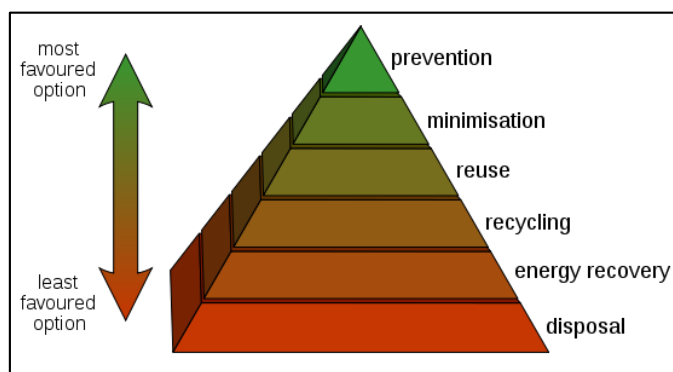


Figura 1: Hierarquia de gestão de resíduos (Comissão Europeia, 2016)

A redução da quantidade de resíduos gerados na fonte e a redução do conteúdo perigoso destes resíduos são considerados com maior prioridade. Ao melhorar o desempenho da prevenção no topo da pirâmide, automaticamente diminuirá o uso das ferramentas menos favorecidas relacionadas com a gestão de resíduos, contribuindo assim para um mundo ambientalmente mais correto.

Ultrapassada a prevenção, minimização e reuso dos resíduos, é necessário recorrer a algum tratamento, como a reciclagem, recuperação de energia, para que, no fim, não seja necessário recorrer à última e menos favorecida alternativa, a disposição de resíduos em aterros sanitários.

Os resíduos agroindustriais podem ser tratados visando diversas aplicações. Como exemplo a sua utilização em compostagem aeróbia, criando como produto final um material rico em compostos húmicos, que poderão ser utilizados no solo, como fertilizante natural para a agricultura. <sup>52</sup> Outro exemplo, a utilização do resíduo para produção

biotecnológica de xilitol.<sup>53</sup> Há ainda um meio de tratamento de resíduo agroindustrial, onde o resíduo é utilizado como substrato, para produção de mudas da espécie *Saccharum spp*, com melhores qualidades, mais vigorosas, mais resistentes às adversidades climáticas e com custos reduzidos.<sup>54</sup>

### 2.3 TRATAMENTO DE RESÍDUOS POR VALORIZAÇÃO

Entende-se como valorização de resíduos uma forma de utilizar um material cujo valor foi perdido durante algum processo industrial e que pode ser reaproveitado desenvolvendo e implementando processos sustentáveis capazes de converter o resíduo em um produto com valor agregado. Dessa forma gera-se menor impacto ambiental. O desenvolvimento de materiais sólidos, como o carvão ativado a partir da biomassa, é um exemplo de valorização.

O carvão ativado atualmente é usado principalmente como agente de adsorção, sendo as principais matérias-primas utilizadas para a sua produção carvões minerais, madeira, resíduos agroindustriais e lenhocelulose da biomassa.

As principais características físicas do carvão ativado e que demonstram valiosos parâmetros relacionados com a adsorção, são o facto de serem materiais com grande porosidade, auxiliando na remoção de poluentes em meio aquoso ou gasoso, elevada área de superfície e o diâmetro dos poros. Possui também algumas características químicas variáveis.<sup>55</sup>

Em geral, os materiais de carbono podem ser usados em vários tipos de tratamentos por terem propriedades físico-químicas ajustáveis. Analisando morfológicamente, o material pode ser produzido entre vários formatos, que incluem o carvão ativado em pó (PACs), carvão ativado granular (GACs), fibras de carbono ativado (ACFs), monólitos de carbono e carbonos ativados esféricos.<sup>56</sup>

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, que podem variar de tamanho, e são classificados como microporos, mesoporos ou macroporos.<sup>57</sup> A classificação pode ser visualizada na tabela 3.

Tabela 3: Classificação dos poros segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função principal
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$	São importantes para adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos
Macroporos	$\theta_m < 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas

O uso de resíduos agroindustriais para produção de carvões ativados torna-se uma excelente escolha devido a concentração de carbono elevada e matéria orgânica renovável. A produção da biomassa tem baixo custo, o que explica o grande volume produzido de subprodutos ao longo do ano.

#### 2.4 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS

Existem diferentes métodos usados na preparação de carvões ativados e na sua ativação<sup>52</sup>, química e a física, como resumido na tabela 4.

Tabela 4: Métodos de ativação comum e agentes ativadores para preparação de carvão ativados

Método de ativação	Agente ativador
Ativação física	Vapor de água
	Vapor (pré-tratamento com $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
	Vapor de água, $\text{CO}_2$
	$\text{CO}_2/\text{N}_2$
Ativação química	Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
	Hidróxido de potássio (KOH)
	Carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )
	Hidróxido de sódio (NaOH)
	Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
Ativação físico-química	Hidróxido de potássio (KOH)/ $\text{CO}_2$

A existência de uma grande variedade de carvões ativados ocorre pela utilização de diferentes resíduos <sup>5</sup>, tais como resíduos da agricultura, das indústrias de madeira, e resíduos convencionais e não convencionais, estes relacionados com as atividades industriais.

O descarte destes resíduos tem sido um problema para a gestão de resíduos, tornando a reutilização com métodos ambientalmente sustentáveis cada vez mais atrativos. Desta maneira a utilização de resíduos como fonte de carbono para a produção de carvão ativado, somado a um baixo custo, beneficiaria uma gestão de resíduos eficiente.

A tabela 5 apresenta vários exemplos de precursores de carbono, métodos de ativação, tipos de agentes ativadores e as técnicas utilizadas em diferentes estudos com preparação de carvão ativado a partir de diversos resíduos, evidenciando uma grande variedade de fontes de carbono.

*Tabela 5: Precursores de carbono*

<b>Precursor de carbono</b>	<b>Método de ativação</b>	<b>Agente ativador</b>	<b>Técnica</b>	<b>Referências</b>
Talos de milho	Ativação física	CO <sub>2</sub>	Ativação com CO <sub>2</sub>	58
Cama de aviário	Ativação física	Vapor de água	-	59
Fibras de cacto	Ativação química	HNO <sub>3</sub>	Nitração e redução	60
Sementes de cerejeira	Ativação química	NaOH	-	61
Casco de amendoim	Ativação química	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Modificado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62
Palha de arroz	Ativação química	HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxidado com mistura de HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63
Casca de fruta do céu	Ativação química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	64
Madeira de eucalipto	Ativação química	KOH/NaOH	-	65
Resíduos de chá	Ativação química	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ativação com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	66
Medula do coco	Ativação química	KOH	-	67
Banana rica em amido	Ativação química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ativação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	68
Sementes de pêssigo	Ativação química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ativação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	69

Notam-se diversos estudos com resíduos da agricultura, muitos dos quais apresentam baixo custo. Além disso, existem vários tipos de ativação de carbono, cada

um deles com uma característica de interesse para o seu uso final, como maior ou menor área superficial, para o tipo de adsorção que se deseja estudar.

#### 2.4.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA

O processo de ativação química consiste no tratamento do precursor de carbono, incluindo resíduos com alto teor de carbono, com agentes ativadores, que podem ser sais, ácidos, bases ou óxidos.

Um tipo de ativação química é por tratamento ácido, utilizando diversos agentes ativadores como meio de tratamento, tais como  $ZnCl_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  ou  $H_2SO_4$ <sup>70</sup>, de forma a oxidar a superfície do carbono poroso, aumentando as suas propriedades ácidas, removendo os elementos minerais e beneficiando a natureza hidrófila da superfície.

Este processo mostra-se vantajoso, em comparação com tratamentos físicos, por usar menor temperatura de pirólise no processo de preparação dos carvões ativados, pelo maior rendimento e pela obtenção de uma maior área superficial específica. Outro agente ativante, pouco utilizado nos processos e com menor custo comparado aos comumente utilizados, é o cloreto de ferro,  $FeCl_3$ <sup>71</sup>. O agente ativante pode ser aplicado com diferentes resíduos agrícolas, como casca de coco<sup>72</sup>, sementes da fruta do céu<sup>64</sup>, caule de algodão<sup>73</sup>, caroços de pêsego<sup>69</sup>, resíduo da erva mate<sup>74</sup>, casca de arroz<sup>75</sup> e também da casca proveniente da despolpa de café<sup>76</sup>, produto com grande abundância no Brasil.

Em uma ativação física, a matéria prima é carbonizada a temperaturas até 700 °C, controlando-se a gaseificação a altas temperaturas num fluxo de gás oxidante (vapor de água,  $CO_2$ , ar, ou uma mistura destes), sem a presença de um catalisador<sup>55</sup>.

#### 2.4.2 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A carbonização hidrotérmica (HydroThermal Carbonization - HTC) é uma tecnologia mais prática que consiste na conversão direta de biomassa húmida em carvão ativado. Neste processo utiliza-se um reator no qual o agente ativador é depositado juntamente com a biomassa. De seguida a temperatura do material é aumentada até valores elevados e, posteriormente, o carvão produzido é filtrado, separando e recuperando a fração líquida e sólida.

Podem-se classificar dois processos distintos na utilização do HTC. Um processo a alta temperatura, variando entre 300 °C e 800 °C, que permite assim a síntese de materiais de nanotubos de carbono, grafite e carvão ativado sob alta pressão (na ordem

dos 100 Mpa). Um segundo processo com temperaturas mais baixas, até 250 °C, que permite a ocorrência de processos químicos de forma mais ecológica, com o uso de recursos renováveis, alta economia de energia e átomos, produzindo o material carbono por reações de desidratação e polimerização<sup>77</sup>.

Os reatores e equipamentos usados no processo HTC variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada, a temperatura, o tempo de reação e a percentagem de rendimento sólido. Alguns reatores utilizados são caracterizados como reatores revestidos por aço inoxidável, reatores de vidro, reatores de pressão agitados, reatores de aço inoxidável agitados, autoclaves em escala laboratorial, reatores fechados pressurizados, reatored de autoclave de aço inoxidável, entre outros<sup>78</sup>.

## 2.5 TRATAMENTO DE ÁGUAS

Tipicamente, o tratamento de água convencional consiste num conjunto de operações e processos físicos e químicos aplicados à água, para que esta fique em condições adequadas para consumo pela população. A primeira operação é realizada desinfetando e oxidando a matéria orgânica presente na água, adicionando cloro, dióxido de cloro ou em poucos casos peróxido de hidrogénio<sup>79</sup>, com o objetivo de eliminar compostos cuja presença na água altera a sua cor, odor ou sabor, como também compostos de manganês e ferro<sup>79</sup>.

Após o processo primário, é iniciado o processo de coagulação/floculação, introduzindo sais de alumínio ou ferro, denominados coagulantes, com cargas positivas que neutralizam as cargas negativas das partículas dissolvidas e em suspensão na água. Agregam-se as partículas entre si, de forma a aumentar o peso e o tamanho, levando por fim à sua sedimentação, permitindo desta forma remover uma grande quantidade de compostos orgânicos, incluindo até alguns elementos patogênicos.

Em seguida, para remover o restante da matéria orgânica que não foi removida na decantação, é feita uma filtração por um meio poroso, com o uso de areia, brita calcária ou carvão ativado granulado, utilizado como adsorvente.

Por fim, é realizado um último tratamento para eliminar possíveis microrganismos patogênicos, utilizando produtos químicos, tais como permanganato de potássio, água oxigenada ou ozono. É possível também realizar o tratamento num meio físico, por meio

da radiação ultravioleta, atingindo os ácidos nucléicos dos microrganismos e possibilitando que ocorram reações fotoquímicas, de forma a inativá-los <sup>79</sup>.

Este tipo de tratamento de água é apenas um entre vários existentes, e, por ser um tratamento convencional, abre portas para diversos outros estudos com o mesmo propósito, eliminar poluentes do meio aquoso. Entre os métodos de tratamento da água, a adsorção de poluentes e processos de oxidação avançada são comumente estudados para gerar novas alternativas para tratar a água.

### 2.5.1 ADSORÇÃO

A adsorção química ou quimissorção, ocorre quando as moléculas se unem à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, covalentes, e ficam imobilizadas em sítios que fazem com que ocorra uma maior interação com o substrato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície. A existência de fragmentos moleculares adsorvidos responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas <sup>57</sup>.

A adsorção quando utilizada em fase líquida é mais eficiente se os poluentes estiverem presentes em baixas concentrações. O processo pode ser aplicado em dois tipos de casos: quando os componentes adsorvidos precisam de ser removidos, como os metais pesados presentes em efluentes, ou quando certos componentes com valor agregado devem ser recuperados. Os adsorventes apresentam poros na sua superfície com cargas que atuam no processo de separação. Existem forças atractivas responsáveis pela interação entre o adsorvente e a substância química (adsorvato), que são classificadas como interações químicas e físicas <sup>80</sup>.

Quando é utilizado o carvão ativado (CA) no processo de adsorção, ocorrem interações entre a superfície do CA e o adsorvato, sendo interações eletrostáticas ou não. Quando o adsorvato é um eletrólito ocorrem interações eletrostáticas, sendo necessário ter em consideração alguns parâmetros relevantes no processo, tais como densidade da carga superficial do carvão, força iónica da solução e características químicas. Interações não eletrostáticas operam sempre com atração e incluem forças de van der Waals; ligações de hidrogénio e interações hidrofóbicas <sup>81</sup>.

De acordo com outros autores <sup>82</sup>, alguns parâmetros são também relevantes para a utilização de adsorventes, tais como densidade, superfície específica, granulometria,

resistência mecânica, custo, disponibilidade, capacidade de adsorção, entre outros. O desempenho dos adsorvedores serão afetados dependentes de suas características.

## 2.5.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

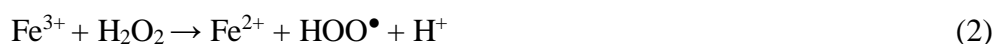
Existem várias alternativas tecnológicas para o tratamento de águas residuais. Entre elas destacam-se os processos de oxidação avançada (POA), onde por meio da ação de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) os poluentes orgânicos presentes nas águas residuais são oxidados. Embora tenha um custo maior do que os processos de tratamento biológicos, a sua aplicação permite um forte poder de oxidação não-seletivo, oxidando em maior proporção os componentes orgânicos, incluindo os compostos tóxicos e não-biodegradáveis <sup>83</sup>.

Os processos de oxidação avançada incluem várias técnicas, tais como a utilização de plasma, ultra-sons, fotólise, fotocatalise e descarga eletro-hidráulica, junto com processos onde a aplicação contem peróxido de hidrogénio, sem catalisador (WPO), com catalisadores heterogéneos (CWPO) ou com catalisador homegéneo à base de ferro (processo Fenton).

### 2.5.2.1 PROCESSO FENTON

O processo Fenton é um POA baseado na produção de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) a partir do chamado reagente Fenton <sup>84</sup>, que consiste numa mistura de iões ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), que atuam como catalisadores, e peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que é decomposto nesses radicais. O elevado potencial de oxidação dos radicais hidroxilo faz com que o processo seja capaz de remover diferentes poluentes, tais como pesticidas, corantes, produtos farmacêuticos e outros poluentes orgânicos, como a cafeína.

As principais reações do processo Fenton compreendido no ciclo catalítico são descritos pelas equações (1) e (2).



A interação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  num meio ácido resulta na decomposição do peróxido de hidrogénio através da oxidação do ião ferroso a ião férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), formando iões hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e  $\text{HO}^\bullet$ . Mediante esta interação, a regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$  através do  $\text{Fe}^{2+}$  é alcançada através da reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . É possível verificar-se da mesma

forma a regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , procedendo da reação  $\text{Fe}^{3+}$  com radicais hidropéroxilo ( $\text{HOO}^\bullet$ ), representados na equação (3).



O processo Fenton é um processo homogéneo largamente utilizado, porém a comunidade científica aponta grande interesse para o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos, com a finalidade de evitar a formação de lamas de ferro. O ferro pode ser encontrado acima dos limites permitidos em muitos casos depois do tratamento ( $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), de acordo com a legislação europeia, produzindo lodos de ferro em excesso <sup>85</sup>.

A catálise oferece vários benefícios, que incluem menor exigência energética, aumento seletivo e diminuição de agentes do processo de separação, diminuindo, portanto, o uso de materiais tóxicos e a produção de resíduos.

Existem dois tipos de categorias referentes aos catalisadores, os homogéneos, onde os reagentes e o catalisador se dissolvem numa mesma fase, dificultando a remoção do catalisador, e os heterogéneos, que apresentam numa fase o catalisador e os reagentes separados. Neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases, possibilitando que o catalisador possa ser removido mais facilmente do meio reacional.

#### 2.5.2.2 CWPO

Entre os processos de oxidação avançada, a CWPO (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*), é um processo comumente utilizado em condições de pressão e temperaturas moderadas (até  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $10 \text{ bar}$ ) <sup>86</sup>. A utilização do oxidante peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) no processo, de certa forma tende a não prejudicar o meio ambiente, por ser rapidamente biodegradável e por ser um líquido seguro para manuseamento. No processo é necessária a utilização de um catalisador sólido, tal como carvões ativados, para geração de radicais hidroxilo a partir da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permitindo a oxidação da matéria orgânica presente nas águas residuais<sup>56</sup>.

Quando a CWPO é realizada usando um material catalítico heterogéneo, alguns materiais podem servir como suporte, como por exemplo, a sílica, a alumina, os zeólitos e os carvões ativados. Estes materiais apresentaram em diversos estudos uma atividade e estabilidade adequadas para serem utilizados como catalisadores. O desenvolvimento de catalisadores sem presença de metais no processo de CWPO é de grande interesse, por

Marcus Chamahum Saviotti

evitar a lixiviação do ferro, desativação e utilização de metais com um custo alto, portanto é imprescindível que o catalisador apresente um comportamento estável.

### 3 OBJETIVOS

O trabalho tem como principal objetivo estudar a valorização de resíduos agroindustriais, a fim de produzir materiais sólidos baseados em carbono, os quais possam ser utilizados em processos de tratamento de águas, enfrentando simultaneamente os problemas que atualmente preocupam a comunidade científica, a gestão de resíduos sólidos e a gestão de águas residuais. Desta forma pretende-se aprofundar o estudo dos processos de valorização dos resíduos agroindustriais, para que, através de um plano experimental, se possa identificar e utilizar os melhores métodos para transformar o resíduo orgânico em um produto final, carvão ativado, com bom aproveitamento no contraste ambiental, obtendo resultados nos tratamentos de poluentes em meio aquoso.

Os resíduos utilizados neste trabalho são os bagaços de cana-de-açúcar e de malte, e a semente de chia, que passarão a ser valorizados por meio de uma ativação química, a fim de se obter melhores desempenhos nos parâmetros referentes à adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos em um corpo de água.

Os materiais sólidos baseados em carbono serão avaliados como catalisadores no processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO), para o tratamento de uma água sintética contaminada com cafeína, usada como poluente de referência. A cafeína é um contaminante emergente, que pode ser encontrada em baixas concentrações ( $\text{mg.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$ ), geralmente em estações de tratamentos de águas residuais (ETARs), aos quais os fármacos podem ser degradados ou resistir aos tratamentos<sup>87</sup>. Os efeitos no organismo humano não devem ser desprezados, uma vez que essas substâncias acumulam nos tecidos humanos, causando efeitos crônicos nocivos à saúde<sup>4</sup>, bem como na interferência do processo de digestão de animais.

## 4 DESCRIÇÃO METODOLÓGICA

### 4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os bagaços da cana-de-açúcar, do malte e a semente de chia foram fornecidos com o apoio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no Brasil. O ferro (III) hexahidratado (97 % wt. %) em estado sólido foi obtido pela Panreac, o ácido sulfúrico (98% wt. %) em estado líquido foi obtido pela LabKem e o ácido fosfórico (85% wt. %) foi obtido pela Riedel-de Haen, o peróxido de hidrogénio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% w/v), foi obtido pela Fluka, o acetonitrilo (99% wt. %), obtido pela Fisher Chemical e sulfito de sódio anidro, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (98 %), obtido pela Panreac. A solução de oxissulfato de titânio (IV) (15% wt. %) em ácido sulfúrico diluído (99,99%) foi obtido pela Sigma-Aldrich. O poluente modelo utilizado no trabalho foi a cafeína, com 99% de pureza, obtido pela VWR Chemicals. Água destilada foi utilizada durante todo o trabalho.

### 4.2 PREPARAÇÃO DE BIOCHAR E DE CARVÕES ATIVADOS

Os materiais foram preparados por tratamentos de carbonização hidrotérmica (*HTC*) na presença de diferentes agentes ativadores, resultando na produção de 18 amostras de carvões. Para a preparação desses materiais foram utilizados como precursores de carbono, o bagaço da cana-de-açúcar, de malte e a semente de chia.

#### 4.2.1 PRODUÇÃO DE BIOCHAR POR CALCINAÇÃO

Para cada experiência, as amostras foram pesadas numa balança analítica de precisão (RADWAG AS 60/220 - R2), aproximadamente uma massa de 5 g de cada biomassa residual. Em seguida, o resíduo foi carregado num reator tubular de quartzo, com capacidade para trabalhar a temperaturas até 900 °C (Figura 2). Um fluxo de azoto (100 Ncm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) foi deixado circular pelo forno durante 2 h antes de iniciar o processo de calcinação, para garantir que o sistema ficasse inerte, retirando qualquer ar existente internamente. Após essas 2 h iniciou-se o processo de calcinação, que foi programado para aquecer a 10 °C/min e manter uma fase isotérmica durante 1 h a 120, 400 e 600 °C e, de seguida, a 800 °C por 4 h sob fluxo de azoto (100 Ncm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Estes processos foram utilizados para cada resíduo resultando nas amostras BC-C, BM-C e SC-C para o bagaço de cana de açúcar, de malte e a semente de chia, respectivamente.



*Figura 2: Forno tubular.*

#### 4.2.2 PRODUÇÃO DE HYDROCHAR POR HTC

Os materiais produzidos por HTC foram preparados utilizando 2.5 g de biomassa, 25 mL de três meios aquosos diferentes: água destilada, uma solução de  $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  e  $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  afim de comparar de forma equimolar o efeito destes dois agentes ativadores, resultando nas amostras BC/BM-SC- $\text{H}_2\text{O}_2$ , BC/BM-SC- $\text{FeCl}_3$  e BC/BM-SC- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A carbonização hidrotérmica ocorreu dentro de recipientes herméticos de aço inoxidável revestidos com teflon, aquecidos em estufa até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h nessa fase isotérmica. Os reatores só foram colocados dentro da estufa quando esta alcançou a temperatura designada. Depois das três horas ficaram em arrefecimento dentro da estufa até chegar à temperatura ambiente. A figura 3 mostra 3 dos reatores utilizados no processo HTC.



*Figura 3: Reatores de aço inoxidável para o procedimento HTC.*

Após o tratamento todas as amostras foram filtradas, a fase líquida separada do carvão produzido, para análise, e a amostra sólida foi lavada com água destilada sucessivas vezes até que a água de lavagem apresentasse pH neutro e sem cor (Figura 4). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60 °C por um período de 24 h (Figura 5).



*Figura 4: Filtração das amostras.*



Figura 5: Secagem em estufa do carvão obtido após filtração.

#### 4.2.3 PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS POR PROCESSOS SEQUENCIAIS DE HTC E PIRÓLISE

Todas as amostras preparadas por HTC, com exceção dos materiais ativados quimicamente a partir do resíduo da semente de chia, foram pirolisadas no mesmo procedimento que as amostras BC-C, BM-C e SC-C, resultando em 6 amostras adicionais. A tabela 6 mostra um resumo da nomenclatura utilizada no processo de produção do total das 18 amostras.

Tabela 6: Nomenclatura e processos de produção das amostras.

Processos utilizados para produção das amostras		
Resíduo	Ativação Física - HTC (H <sub>2</sub> O destilada)	Calcinação
Bagaço de malte	BM-H <sub>2</sub> O	BM-H <sub>2</sub> O-C
Bagaço da cana-de-açúcar	BC-H <sub>2</sub> O	BC-H <sub>2</sub> O-C
Semente de chia	SC-H <sub>2</sub> O	
Resíduo	Ativação Química - HTC (FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	Calcinação
Bagaço de malte	BM-Fe	BM-Fe-C
Bagaço da cana-de-açúcar	BC-Fe	BC-Fe-C
Semente de chia	SC-Fe	
Resíduo	Ativação Química - HTC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Calcinação
Bagaço de malte	BM-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BM-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -C
Bagaço da cana-de-açúcar	BC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -C
Semente de chia	SC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Resíduo	Calcinação - Forno tubular	
Bagaço de malte	BM-C	
Bagaço da cana-de-açúcar	BC-C	
Semente de chia	SC-C	

Na figura 6 é demonstrado um fluxograma com o processo de tratamento empregado para cada amostra preparada neste trabalho.

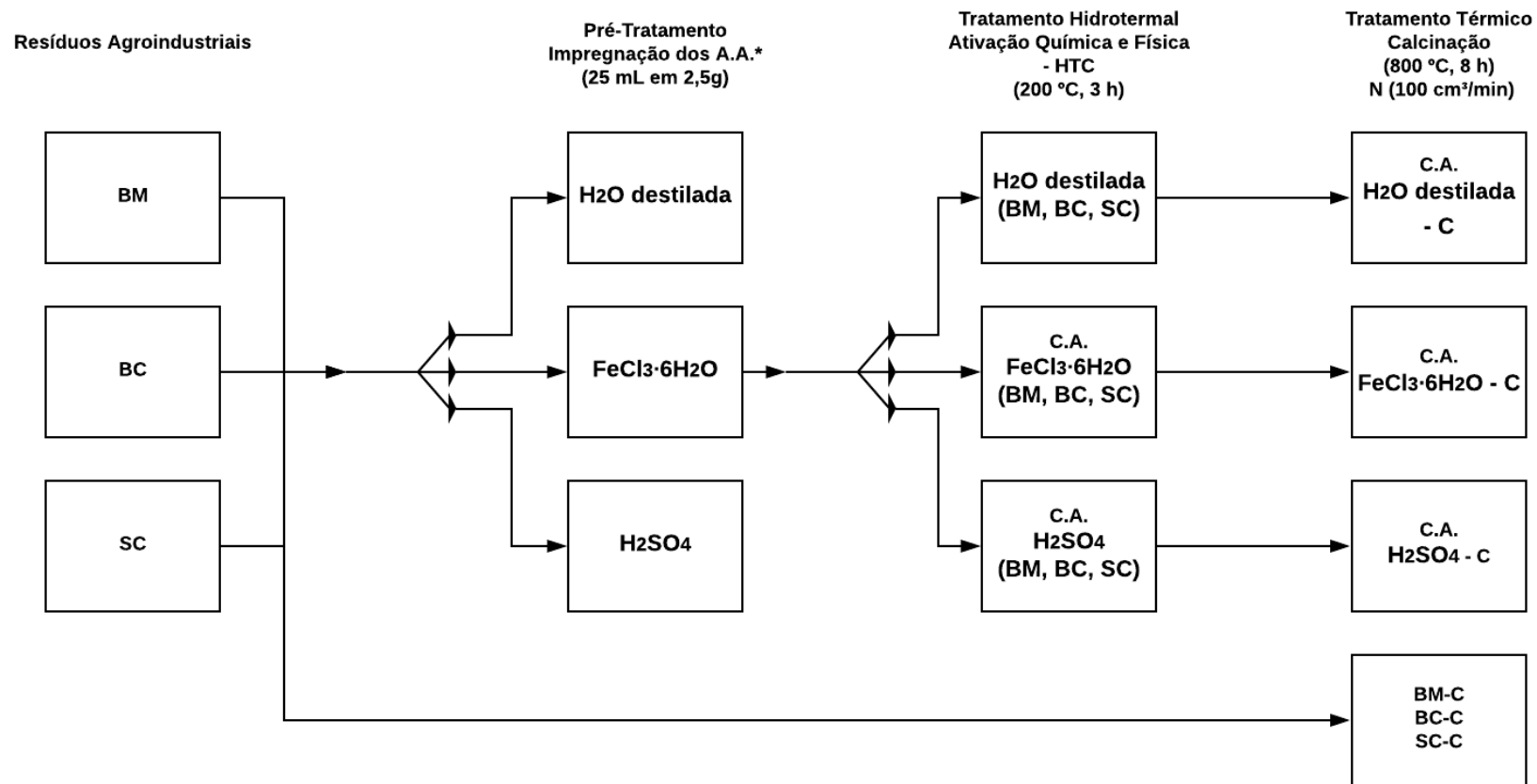


Figura 6: Fluxograma do processo de produção dos catalisadores.

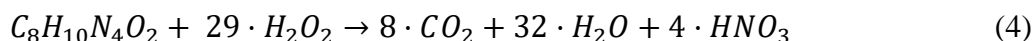
A.A.\* - Agentes ativadores

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SÓLIDOS

As propriedades texturais dos materiais foram determinadas a partir de isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, obtidas em um analisador de adsorção de gases Quantachrome NOVA TOUCH LX<sup>4</sup>, utilizando células longas com bulbo e diâmetro externo de 9 mm. O método de degaseificação foi feito a 120 °C durante um período de 16 h, de acordo com o tempo proposto pela IUPAC. A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) foi calculada usando o método BET, utilizando o software Quantachrome TouchWin, na faixa de pressão relativa ( $p/p_0$ ) de 0.05 - 0.35. A área de superfície externa ( $S_{ext}$ ) e o volume de microporos ( $V_{mic}$ ) foram obtidos pelo método- $t$  (a espessura foi calculada utilizando o padrão ASTM D-6556-01). O volume total de poros ( $V_{total}$ ) foi calculado em  $p/p^0 = 0.98$ . A área de superfície microporosa ( $S_{mic}$ ) foi determinada como a subtração de  $S_{EXT}$  do  $S_{BET}$  e a largura média do poro ( $W_{mic}$ ) por aproximação ( $W = 4 \cdot V_{mic}/S_{mic}$ ).

### 4.4 CWPO DA CAFEÍNA

A reação de CWPO foi feita num reator de vidro redondo com volume máximo de 250 mL, equipado com um condensador, um medidor de temperatura, e um coletor de amostras. Foi introduzido no reator 100 mL de uma solução com concentração de 100 mg·L<sup>-1</sup> de cafeína, e com pH previamente ajustado por meio de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 M), atingindo o valor de pH 3. Em seguida, a solução foi agitada com agitador magnético e aquecida por imersão do reator em banho termostatizado, monitorizado por um controlador de temperatura. Após estabilização da temperatura desejada, o volume calculado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% m/v) foi então injetado no sistema (167 µL), de modo a atingir uma concentração de 508 mg·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A concentração utilizada é o valor estequiométrico necessário para que ocorra a mineralização da cafeína (oxidação completa da matéria orgânica), de acordo com a seguinte equação química:



Após a sua mistura completa, o catalisador foi introduzido na solução, sendo esse momento considerado como  $t_0 = 0$  min. As experiências foram realizadas durante o tempo máximo de 1440 min, com temperatura constante de 80 °C, e os catalisadores foram utilizados com 2.5 g·L<sup>-1</sup> de concentração. As amostras para análise foram periodicamente retiradas seguindo os tempos selecionados: 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 1440 min, e colocadas em 3 eppendorf contendo cada 1 mL de amostra. Após centrifugadas, a fase sólida foi separada da fase líquida. As amostras foram levadas para determinação da

concentração da cafeína, carbono orgânico total (TOC) e concentração de  $H_2O_2$  (espectrofotometria). Dois eppendorfs de cada tempo foram destinadas à análise de TOC e HPLC, contendo cada 0.05 g de  $Na_2SO_3$  para consumir o  $H_2O_2$  (ensaios prévios mostraram que a adição de  $Na_2SO_3$  não afetam as análises de TOC e de HPLC). A figura 7 mostra a instalação reacional utilizada nas experiências descritas.



Figura 7: Sistema reacional utilizado para as experiências de CWPO.

Após as análises, o catalisador foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas.

## 4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

### 4.5.1 ESPECTOFOTOMETRIA UV-Vis

As amostras retiradas nos ensaios de CWPO, ao longo dos 9 intervalos de tempo, foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis para determinar a concentração de  $H_2O_2$ . Num primeiro momento separou-se a fase líquida do catalisador por centrifugação. Após separação, foi utilizado 0,4 mL da amostra para a análise de decomposição do  $H_2O_2$ . A amostra diluída foi adicionada a um balão volumétrico de 5 mL contendo 1 mL de  $H_2SO_4$  0.5 M e 0.1 mL de  $TiOSO_4$  e diluído novamente com água destilada. Em seguida, as amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis (espectrofotômetro Jasco V-530/2004) no comprimento de onda 405 nm para determinar a sua absorbância. A calibração do equipamento com diferentes alíquotas é representada na figura 8.

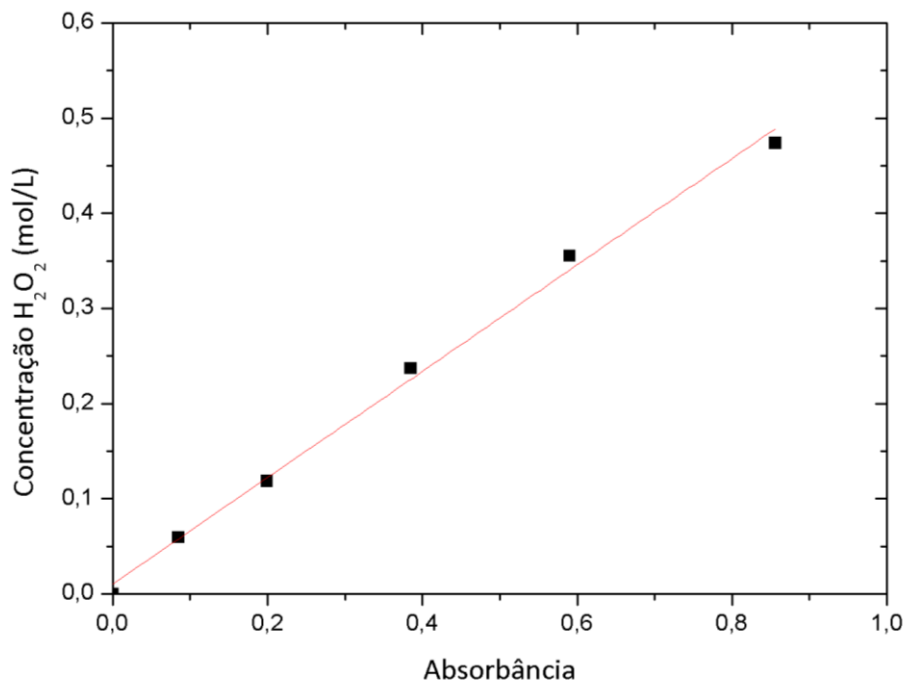


Figura 8: Curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O valor de R<sup>2</sup> é 0.9958, e os 6 pontos de calibração têm um bom ajuste. Este resultado permite quantificar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da absorvância das amostras.

As amostras preparadas para as análises por espectrofotometria e a diferença de coloração em relação ao longo do tempo reacional podem ser visualizadas na figura 9.

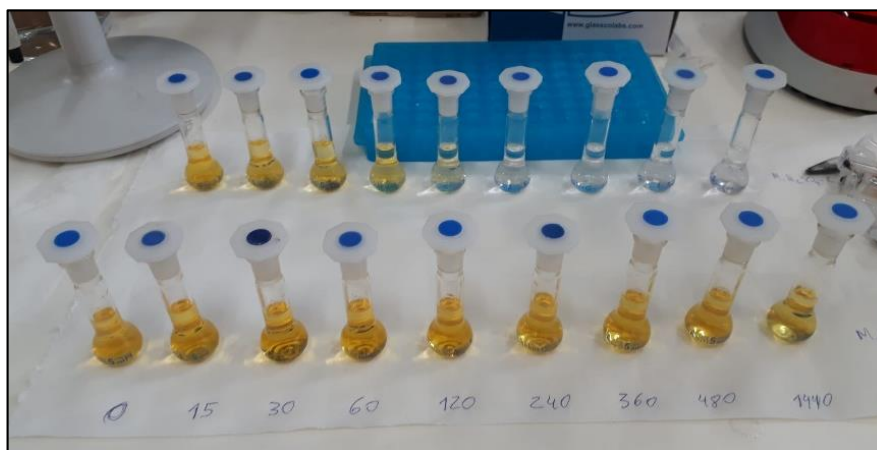


Figura 9: Amostras para análise de espectrofotometria

#### 4.5.2 HPLC

A cromatografia líquida de alta performance (HPLC) foi realizada em um equipamento Jasco equipado com um detector UV-vis (UV-2075 Plus), uma bomba de

gradiente quaternário (PU-2089 Plus) para fornecimento de solvente ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) e uma coluna RES ELUT 5  $\mu$  C18 90A (150 mm x 4,6 mm) de AGILENT.

A fase móvel utilizada foi produzida filtrando primeiro uma solução ácida de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) num balão volumétrico de 1 L diluído com água ultrapura, posteriormente adicionando 100 mL de acetronitrilo (previamente filtrado), completando 1 L de fase móvel. Finalmente foi filtrada a solução final de água ultrapura acidificada com 10% de acetronitrilo.

O equipamento Jasco, de coloração cinza, a coluna cromatográfica de coloração vermelha e as amostras separadas e armazenadas num suporte de microtubos azul, podem ser visualizados na figura 10.



*Figura 10: Sistema de análise da concentração de cafeína por HPLC.*

#### 4.5.3 CARBONO TOTAL ORGÂNICO (TOC)

A quantificação do Carbono Orgânico Total (TOC) das amostras líquidas retiradas dos ensaios de CWPO e de HTC foi realizada usando um equipamento Shimadzu TOC-L CSH/CSN. Para preparar as amostras para análise foi feita primeiro uma diluição utilizando 0.1 mL da amostra num balão volumétrico de 20 mL, completando o restante com água ultrapura. As análises com o equipamento de TOC podem ser visualizadas na figura 11.



*Figura 11: Analisador para determinação de carbono orgânico total.*

#### 4.5.4 CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO E DO CICLO DE HISTERESE DOS CATALISADORES

Em 1985, a IUPAC agrupou as isotérmicas de adsorção em seis tipos. No entanto, nos últimos 30 anos foram identificadas novas características nas isotérmicas, que mostraram estarem intimamente relacionadas com estruturas particulares de poros. Neste contexto a IUPAC considerou conveniente refinar a classificação original das isotérmicas de fisissorção e os loops de histerese associados <sup>88</sup>. A nova classificação das isotérmica de adsorção pode ser visualizada na figura 12 e a classificação para o loop de histerese na figura 13.

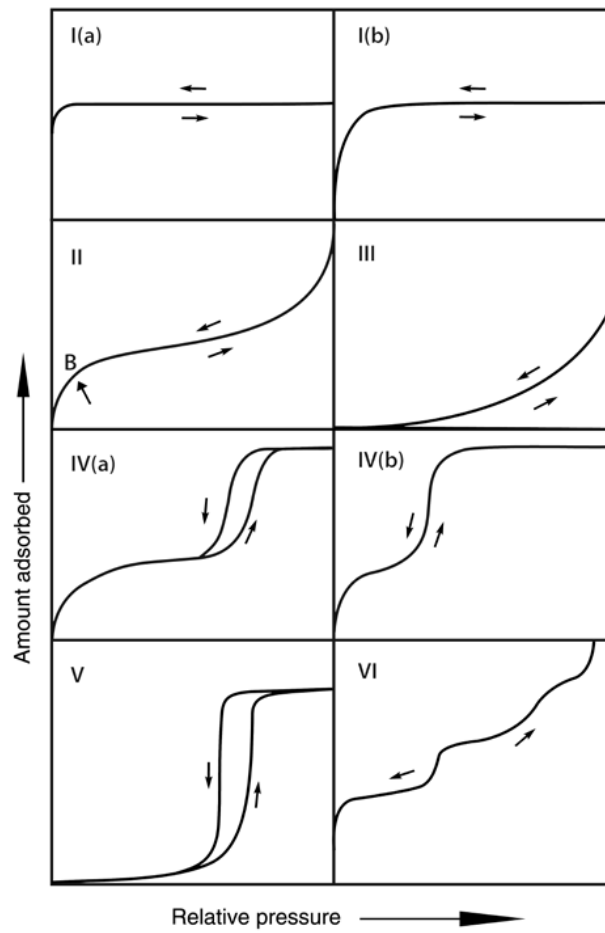


Figura 12: Classificação das isotérmicas de fisissorção<sup>88</sup>

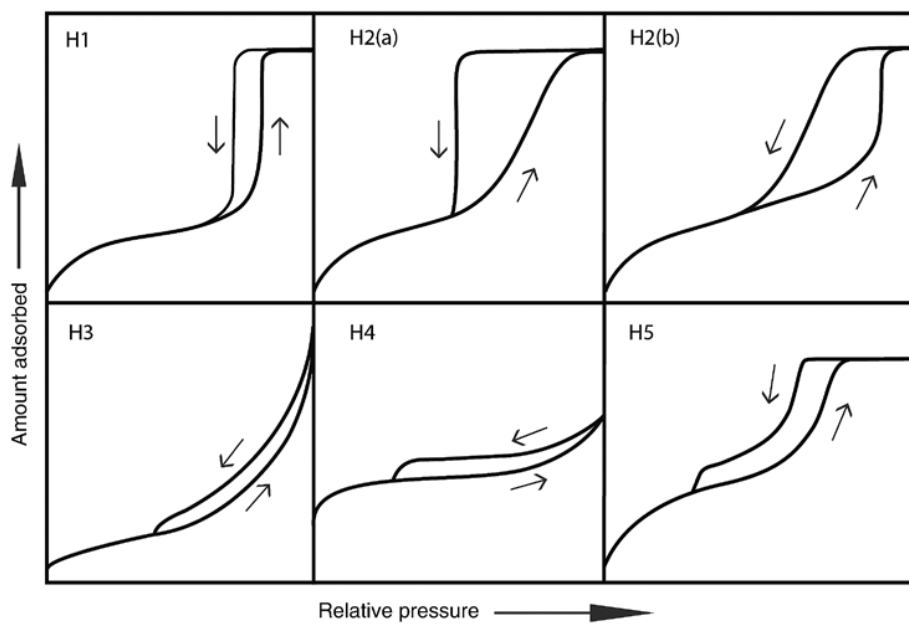


Figura 13: Classificação do ciclo de histerese<sup>88</sup>

Com as isotérmicas de adsorção obtidas nas análises realizadas, é possível classificar os catalisadores sobre o tipo de material e também classificar o loop de histerese.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARBONO

A tabela 7 mostra a produção dos catalisadores com os diversos métodos de produção, bem como as massas iniciais, finais e a percentagem de perda de materiais obtida após todos os processos aos que foi submetida cada amostra (Burn-off).

Tabela 7: Produção dos catalisadores

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial</b>	<b>Massa final</b>	<b>Burn-off</b>	<b>TOC</b>
	<b>(g)</b>	<b>(g)</b>	<b>(%)</b>	<b>(g/L)</b>
<b>BC-C</b>	9.769	2.044	79.1	
<b>BM-C</b>	15.002	3.625	75.8	
<b>SC-C</b>	10.001	2.181	78.2	
<b>BC-H<sub>2</sub>O</b>	7.501	3.405	54.6	16.14
<b>BM-H<sub>2</sub>O</b>	7.503	3.828	49	11.02
<b>SC-H<sub>2</sub>O</b>	15.006	9.098	39.4	10.93
<b>BC-H<sub>2</sub>O-C</b>	5.006	0.570	88.6	
<b>BM-H<sub>2</sub>O-C</b>	5.002	0.625	87.5	
<b>BC-Fe</b>	15.085	4.822	68	6.18
<b>BM-Fe</b>	12.515	4.607	63.2	12.82
<b>SC-Fe</b>	5.004	2.230	55.4	15.70
<b>BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	7.502	2.778	63	16.80
<b>BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	7.505	3.190	57.5	11.76
<b>SC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	7.507	3.880	48.3	14.65
<b>BM-Fe-C</b>	5.003	0.673	86.6	
<b>BC-Fe-C</b>	7.502	1.257	83.2	
<b>BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C</b>	7.502	1.106	85.3	
<b>BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C</b>	7.505	1.100	85.3	

O Burn-off foi calculado usando a equação 5.

$$Burn - off = 100 - \frac{(Massa\ final * 100)}{(Massa\ inicial)} \quad (5)$$

Como é possível observar, o resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (BC) apresentou maiores perdas que os outros resíduos durante a preparação das amostras. É também possível constatar que o uso de um agente químico, como o cloreto de ferro ou o ácido sulfúrico, leva a uma maior perda de massa durante os processos (48.3 – 68 %), em comparação com a produção de catalisadores por HTC utilizando água destilada (39.4 – 54.6 %). Como esperado, o uso sequencial de HTC e calcinação leva a maiores perdas (83.2 – 88.6 %) do que na produção dos catalisadores por HTC (39.4 - 68 %) ou por calcinação (75.8 – 79.1 %). As amostras preparadas por HTC tiveram a sua fase líquida recolhida para analisar os valores de carbono orgânico total. Dessa forma é possível confirmar a quantidade de carbono orgânico que foi perdido ao longo do processo hidrotérmico. As variações do carbono orgânico total para todos os catalisadores produzidos são semelhantes (10.93 – 16.80 g/L), como exceção do BC-Fe que apresentou menor valor (6.18 g/L).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Na figura 14 estão representadas as isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos 14 catalisadores que foram produzidos. Os resultados foram analisados para classificação IUPAC, determinando o tipo das isotérmicas de fisissorção obtidas e do ciclo de histerese.

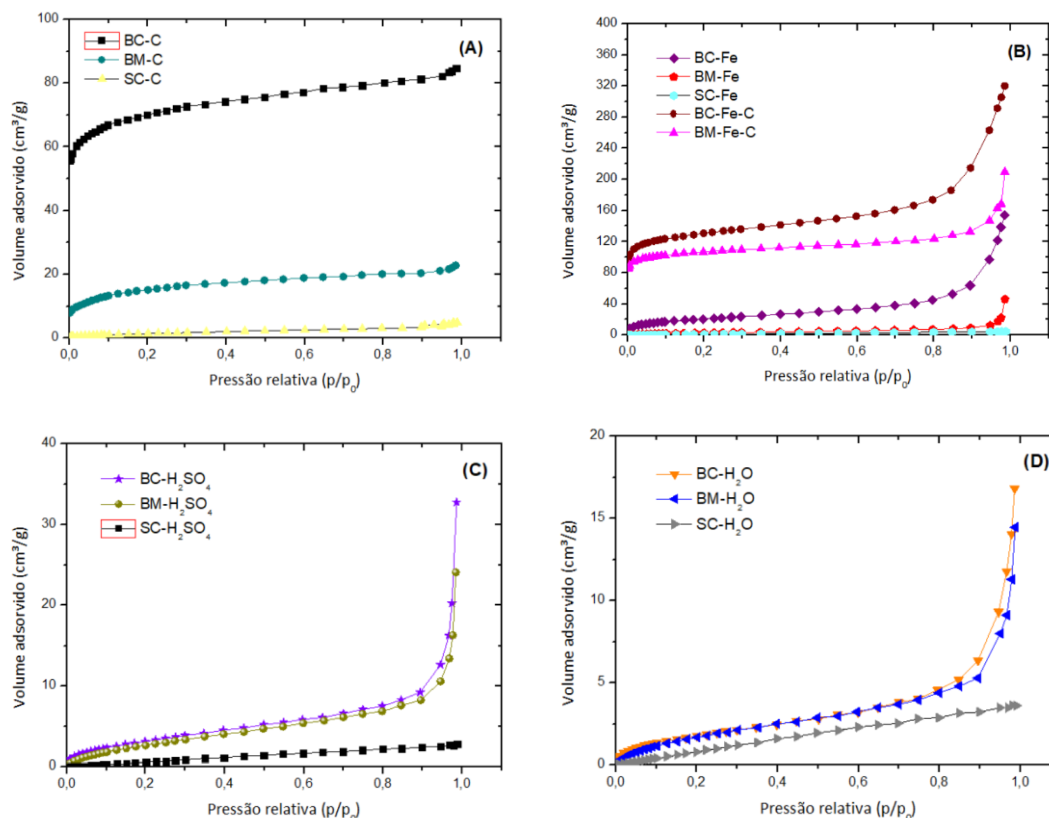


Figura 14: Caracterização das isotérmicas de adsorção dos materiais preparados por (A) calcinação, (B) HTC com Ferro e calcinado, (C) HTC com ácido sulfúrico e (D) HTC com água destilada

Segundo a classificação IUPAC, é possível concluir que as isotérmicas de fisissorção das amostras BC-C e BM-C se enquadram no Tipo II. As isotérmicas do Tipo II reversíveis são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. A forma é o resultado da adsorção monocamada-multicamada irrestrita para um parâmetro alto relacionado ao  $p/p_0$ . Outro ponto importante a realçar é o momento em que a espessura da multicamada adsorvida parece aumentar sem limite quando  $p/p_0 = 1$ , indicando o início de adsorção de multicamadas. Todas as amostras produzidas com o resíduo da semente de chia, ativadas quimicamente, e a amostra calcinada, não tiveram a mesma curvatura semelhante às outras amostras, sugerindo uma classificação do Tipo III. No caso de uma isotérmica do tipo III, não há formação identificável de monocamada. Neste caso, as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas à volta dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. As propriedades texturais menos desenvolvidas confirmam essa classificação.

As amostras produzidas por carbonização hidrotérmica (HTC), bem como as amostras que foram calcinadas posteriormente, apresentam claramente uma classificação

de isotérmicas reversíveis do Tipo II. É importante destacar que os materiais com ativação ferrosa, a excluir das amostras com a semente de chia, obtiveram os maiores volumes adsorvidos em comparação com todas as outras amostras produzidas, confirmando possuir um bom método de produção, alinhado a bons agentes ativadores.

Os catalisadores produzidos a partir do bagaço de malte e da cana-de-açúcar, e que foram ativados quimicamente com o  $H_2SO_4$ , obtiveram uma classificação IUPAC do Tipo II.

As amostras ativadas fisicamente com água destilada foram comparadas com os outros catalisadores ativados quimicamente. Constata-se o baixo volume adsorvido nas amostras derivadas dos 3 tipos de resíduos utilizados. No entanto, o aumento repentino na curva perto do ponto  $p/p_0$  evidencia, para as amostras BC e BM, a classificação do Tipo II.

Em relação à classificação IUPAC dos ciclos de histerese, as amostras de cana-de-açúcar foram classificadas majoritariamente como Tipo H3. Apenas a amostra BC-C obteve classificação do Tipo H4. Existem duas características distintas do ciclo do Tipo H3: (i) o ramo de adsorção assemelha-se a uma isotérmica do Tipo II (ii), o limite inferior do ramo de dessorção está normalmente localizado na  $p/p_0$  ao qual é induzida pela cavitação, ponto este relacionado a vaporização de um líquido pela redução de pressão. Loops deste tipo são gerados por agregados não rígidos de partículas tipo placa, mas também podem ser gerados se a rede de poros consistir em macroporos, os quais não estão completamente preenchidos com poros condensados.

A amostra BC-C, classificada como Tipo H4, tem um ciclo um pouco semelhante ao H3, mas o ramo de adsorção é agora um composto dos Tipos I e II, sendo a adsorção mais pronunciada a baixos valores de  $p/p_0$  e associada ao enchimento de microporos. Os loops no H4 são frequentemente encontrados com cristais agregados de zeólitos, sendo alguns zeólitos mesoporosos e outros carbonos micro-mesoporosos.

Neste contexto, os resultados referentes às análises das isotérmicas são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Propriedades texturais dos materiais produzidos a partir dos resíduos dos bagaços de malte, da cana-de-açúcar e da semente de chia, determinados a partir do método BET

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	<b>S<sub>EXT</sub></b> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	<b>S<sub>mic</sub></b> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	<b>V<sub>mic</sub></b> (mm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	<b>V<sub>T</sub></b> (mm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	<b>Burn-off</b> (%)
<b>BC-Fe-C</b>	403	114	289	153	473	83.2
<b>BM-Fe-C</b>	322	44	278	148	261	86.5
<b>BC-C</b>	214	23	191	101	129	79.1
<b>BC-Fe</b>	75	65	10	0	215	68.0
<b>BM-C</b>	50	11	39	20	34	75.8
<b>BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	13	11	2	0	31	63.0
<b>BM-Fe</b>	12	11	1	0	34	63.2
<b>BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	12	11	1	0	25	57.5
<b>SC-Fe</b>	9	7	2	0	7.2	55.4
<b>BC-H<sub>2</sub>O</b>	7	7	0	0	22	54.6
<b>BM-H<sub>2</sub>O</b>	7	7	0	0	18	49.0
<b>SC-H<sub>2</sub>O</b>	7	5	2	0	5.6	39.4
<b>SC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	7	4	3	0	4	48.3
<b>SC-C</b>	6	4	2	0.7	6.8	78.2

O primeiro destaque dos catalisadores produzidos com a cana-de-açúcar são as variações da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) em relação a todos os materiais porosos e seus diferentes métodos de produção. Os resultados também demonstram que é possível obter uma maior superfície BET utilizando os carvões ativados com  $FeCl_3$  ( $S_{BET} = 9 - 75$  m<sup>2</sup>/g,  $S_{mic} = 2 - 10$  m<sup>2</sup>/g) quando comparado com o HTC por água destilada ( $S_{BET} = 7$  m<sup>2</sup>/g,  $S_{mic} = 0 - 2$  m<sup>2</sup>/g) ou por ácido ( $S_{BET} = 7 - 13$  m<sup>2</sup>/g,  $S_{mic} = 1 - 3$  m<sup>2</sup>/g). Nota-se que os materiais produzidos por HTC e subsequente calcinação apresentaram os maiores valores relacionados à sua área superficial e volume de poros ( $S_{BET} = 322 - 403$  m<sup>2</sup>/g,  $S_{mic} = 278 - 289$  m<sup>2</sup>/g). Também é possível observar que os materiais preparados por HTC e calcinação, apresentaram melhores propriedades em comparação com os materiais que passaram apenas pelo processo de calcinação (BC-C, BM-C, SC-C).

Outro ponto importante está relacionado com o burn-off dos resíduos, ou seja, a perda de massa do material produzido desde o início da sua preparação até ao final. Neste sentido observa-se que quanto maior é a massa perdida no final do processo, maior é a área de superfície. No caso dos materiais preparados a partir do BC com o processo de HTC, as amostras BC-H<sub>2</sub>O, BC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e BC-Fe obtiveram burn-offs de 54.6, 63 e 68 % respectivamente, e valores  $S_{BET}$  de 7, 13 e 75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. As amostras que passaram por um processo de calcinação e outra amostra que foi ativada previamente, BC-C e BC-Fe-C, obtiveram burn-off de 79.1 e 83.2 % e valores  $S_{BET}$  de 214 e 403 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Seguindo o

mesmo modelo de análise para os materiais preparados a partir do BM, as amostras que foram carbonizadas hidrotermicamente, BM-H<sub>2</sub>O, BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e BM-Fe apresentaram burn-offs de 49, 57.5 e 63.2 % respectivamente, e S<sub>BET</sub> de 7, 12 e 12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. As amostras BM-C e BM-Fe-C, obtiveram burn-offs de 75.8 e 86.5 % e S<sub>BET</sub> de 50 e 322 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente. Nota-se que, para os dois resíduos, os melhores valores corresponderam para o mesmo tipo de processo de produção do catalisador. Os resultados dos materiais produzidos a partir da semente de chia não foram tão expressivos, quer no burn-off obtido, quer no resultado do S<sub>BET</sub>, variando entre 39,4 e 78,2 % e 6-9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente para todos os processos de produção dos catalisadores a partir de SC.

Outro ponto importante é a área superficial microporosa dos catalisadores calcinados, que apresentam maior área em comparação com a área externa. De forma oposta, ao analisar os catalisadores que não passaram pelo processo de calcinação, a área superficial microporosa é menor que a área externa. Isso pode ser explicado através do processo de HTC e(ou) ativação química, na qual a área de superfície é parcialmente ou totalmente oxidada, formando grupos oxigenados superficiais. Quando a calcinação é realizada, os grupos funcionais mais fracos são desdobrados, criando porosidade. Por outro lado, quando a calcinação não é realizada e o material está oxidado, os grupos funcionais superficiais às vezes evitam a entrada nos poros. De fato, são os materiais calcinados os que mostram valores de superfície (S<sub>BET</sub> = 403 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e volume microporoso (V<sub>mic</sub> = 153 mm<sup>-3</sup>.g<sup>-1</sup>) mais significativos, no caso o catalisador BC-Fe-C, que pode ser visualizado na figura 15.



Figura 15: Carvão ativado produzido a partir da cana-de-açúcar (BC-Fe-C)

Em comparação com outros trabalhos <sup>40</sup>, os resultados são similares aos obtidos no presente trabalho, onde a área superficial do carvão ativado ( $S_{BET}$ ) produzido com  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  chegou a  $179.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , utilizando a cana-de-açúcar como precursor de carbono, uma temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de carbonização (4 h). O carvão ativado BC-Fe-C produzido neste trabalho alcançou inclusive melhores resultados, demonstrando um eficiente método de produção de catalisadores. Em comparação com outros trabalhos<sup>2</sup>, verificou-se que algumas pesquisas apresentaram materiais com melhores propriedades texturais ( $S_{BET}$ ), o que pode estar relacionado com o facto dos resíduos utilizados neste trabalho não passarem por um processo de trituração e peneiração, tendo ao invés sido utilizados sua forma original, com dimensões maiores.

### 5.3 RESULTADOS DA CWPO DA CAFEÍNA

Neste trabalho foram produzidos no total 18 catalisadores a partir de 3 tipos de resíduos da agroindústria. Entre estes materiais, alguns foram selecionados para serem utilizados na CWPO da cafeína. Todos os materiais produzidos a partir do resíduo de malte foram utilizados no tratamento de oxidação avançada por apresentarem bons resultados na sua caracterização textural. Os dois catalisadores com melhores resultados produzidos a partir da cana-de-açúcar, também foram selecionados para o processo de remoção do poluente em meio aquoso (BC-Fe-C e BC- $H_2SO_4$ -C). Foram realizados assim 10 ensaios de CWPO, a contar com a realização de um ensaio não catalítico. Na figura 16 apresenta-se a concentração de  $H_2O_2$  e da cafeína em função do tempo de reação, utilizando os catalisadores produzidos sem ativação química.

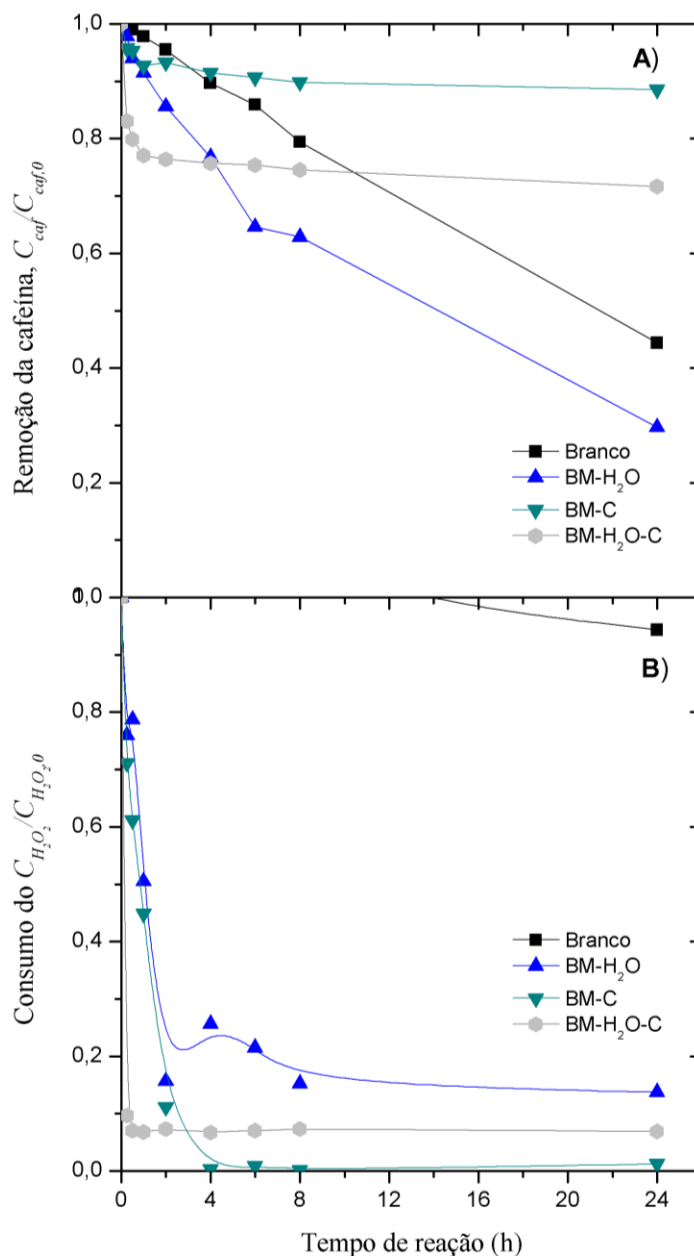


Figura 16: Concentração da (A) cafeína e do (B)  $H_2O_2$  em função do tempo de reação usando os catalisadores preparados com BM por HTC com  $H_2O$  e calcinação

Analisando o perfil de concentração da cafeína e do  $H_2O_2$ , é possível observar que todos os materiais produzidos apresentam atividade catalítica. O primeiro destaque é a remoção da cafeína utilizando o catalisador sem nenhuma ativação química. A amostra BM-C demonstrou baixa remoção da cafeína, com apenas 11.5% durante todo o período de tratamento (24 h). Comparando com as outras duas amostras, neste caso a amostra que passou apenas pelo processo de carbonização hidrotérmica (BM- $H_2O$ ) obteve melhores resultados na eliminação da cafeína. O BM- $H_2O$  conseguiu remover no final do processo de oxidação avançada (24 h) aproximadamente 71% da cafeína no meio aquoso. Em

comparação com o BM-H<sub>2</sub>O-C, este removeu apenas 29% da cafeína no final do tratamento. Pode-se notar que a partir das 4 h de tratamento, no momento em que a remoção da cafeína atinge 25%, até o final do tratamento, a eliminação do poluente foi mínima.

Na figura 17 apresentam-se os resultados obtidos na CWPO de cafeína com os catalisadores preparados por HTC com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e calcinação.

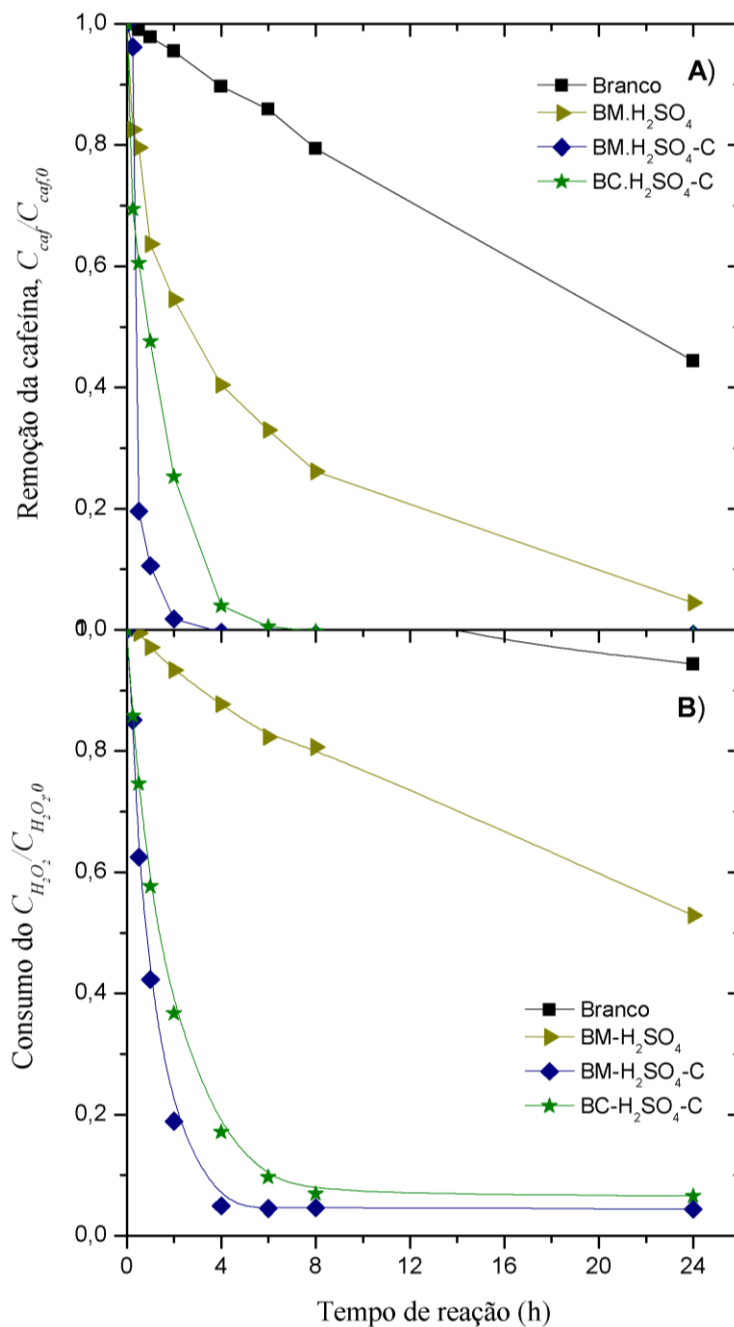


Figura 17: Concentração da (A) cafeína e do (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do tempo de reação usando os catalisadores produzidos com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e calcinação

A remoção da cafeína utilizando os materiais produzidos por ativação química com  $H_2SO_4$  obteve bons resultados. A amostra BM- $H_2SO_4$  com 8 h de tratamento, removeu 95% da cafeína no final do período de oxidação. As outras amostras, BM- $H_2SO_4$ -C e BC- $H_2SO_4$ -C, que foram calcinadas após a ativação química, alcançaram resultados (100 %) bem acima da amostra BM- $H_2SO_4$ , sugerindo que o efeito da pirólise está diretamente ligado a uma boa adsorção do poluente no catalisador. A amostra preparada a partir do bagaço de malte mostrou-se superior com remoção total da cafeína após 4 h de reação. A amostra com a cana-de-açúcar obteve o mesmo sucesso após 6 h.

Na figura 18 podem ser observado os resultados obtidos utilizando os carvões ativados com  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .

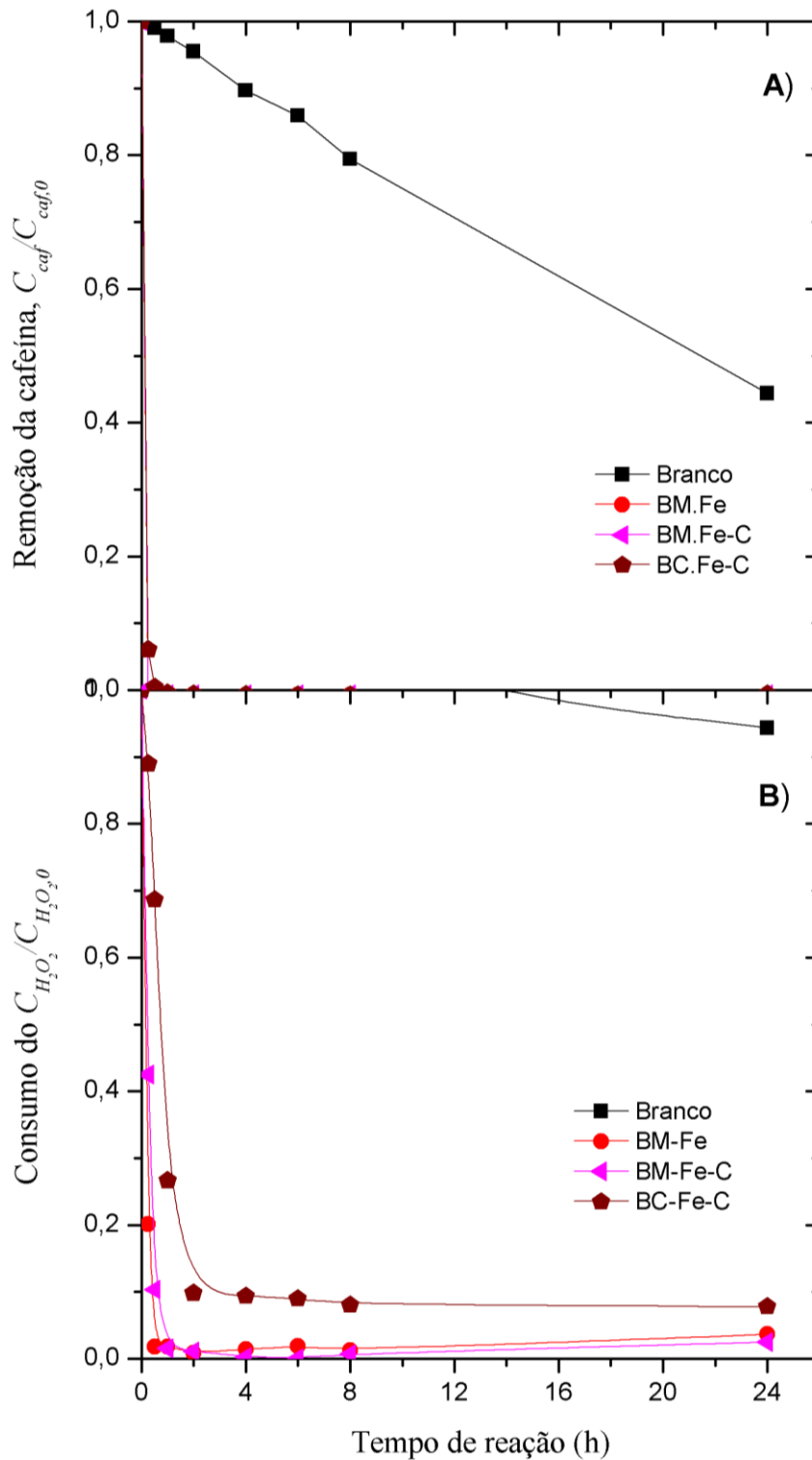


Figura 18: Concentração da (A) cafeína e do (B)  $H_2O_2$  em função do tempo de reação usando os catalisadores produzidos com  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  e calcinação

Os melhores resultados foram obtidos com as amostras que preparadas por HTC ou ativadas quimicamente com  $FeCl_3 \cdot H_2O$ . O primeiro destaque é o catalisador BM-Fe que revela excelentes resultados, removendo 100% de cafeína em apenas 0.5 h de

tratamento, confirmando melhores resultados em catalisadores ativados quimicamente. As amostras ativadas quimicamente que passaram por um processo de calcinação alcançaram ótimos resultados na remoção do poluente. As amostras calcinadas BM-Fe-C e BC-Fe-C removeram 100% de cafeína após 0.5 e 1 h de tratamento, respectivamente. Estes resultados estão alinhados com os resultados da Figura 18 (B), onde é mostrada a conversão de  $H_2O_2$  em cada reação. O tempo necessário para eliminar o poluente modelo com esses materiais é reduzido.

Os catalisadores mostraram promover maior remoção na seguinte ordem: BM < BC.

#### 5.4 RESULTADOS DO TOC

As análises de TOC foram realizadas com as amostras retiradas do meio de reação nos diferentes tempos. Os resultados estão apresentados na figura 19.

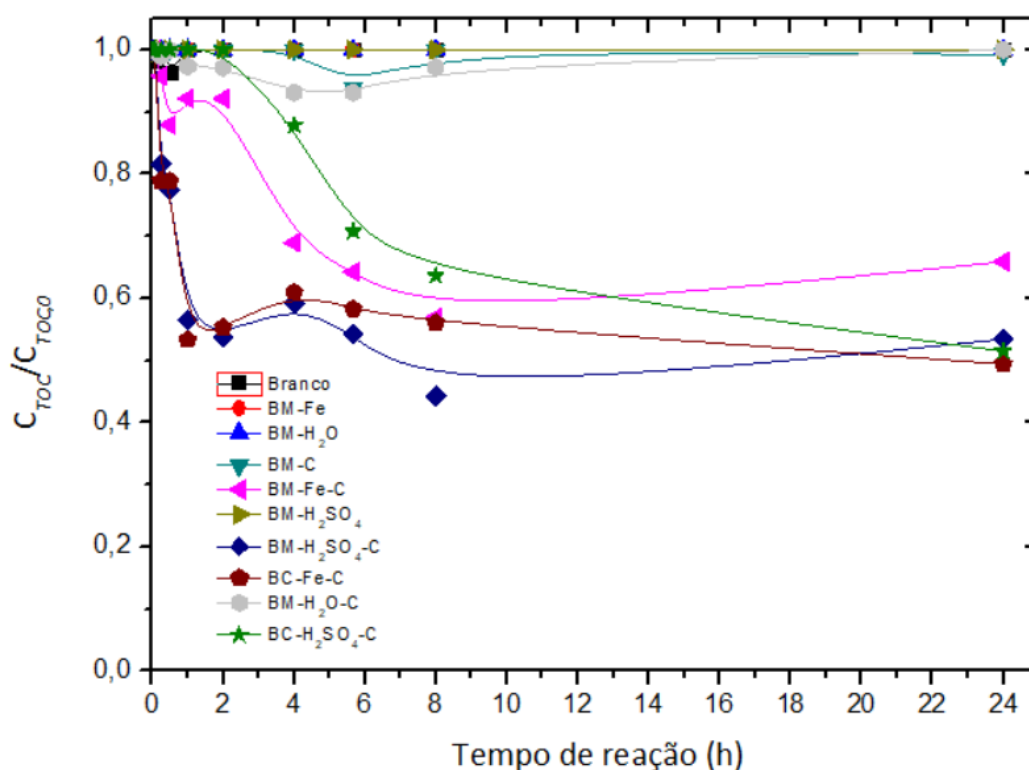


Figura 19: Concentração de TOC dos catalisadores em função do tempo de reação.

$$C_{\text{Cafeína}} = 100 \text{ mg/L}, C_{H_2O_2} = 508 \text{ mg/L}, C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}.$$

Como pode ser observado, o material BC-Fe-C apresentou a melhor conversão (50,6 %) de TOC, o que concorda com os resultados obtidos na conversão da cafeína e de  $H_2O_2$ . A conversão de TOC decresce da seguinte forma: BC-Fe-C >

BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C > BM-Fe-C > BM-C > BM-H<sub>2</sub>O-C. A primeira constatação observada é que todos os materiais calcinados apresentam conversões (50.6, 34, 1, 0 %, respectivamente) superiores aos materiais preparados apenas por HTC. Os catalisadores preparados apenas por HTC (BM-Fe > BM-H<sub>2</sub>O > BM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) estão representados em ordem decrescente ao avaliar a concentração de TOC, mostrando maior representatividade do resultado, uma vez que a tendência foi obedecida para a análise correlacionada. Isso pode ser explicado pelo fato do material BM-Fe ter mais ferro que os outros, e os materiais ativados e calcinados apresentarem maior área de superfície.

## **6 CONCLUSÃO E PESQUISA FUTURA**

### **6.1 CONCLUSÃO**

Com base nos objetivos deste trabalho, as alternativas propostas para a valorização de resíduos, por meio da produção de materiais economicamente viáveis, para serem utilizados como catalisadores no tratamento de águas residuais, apresentaram resultados promissores para uso em remediação ambiental.

Os resultados obtidos para as isotérmicas de adsorção permitiram classificar os materiais como tipo II e III, característicos de materiais micro-macroporosos. Foi demonstrado que os materiais BM-Fe, BM-Fe-C e BC-Fe-C são catalisadores muito eficientes para a oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio da cafeína em condições suaves de temperatura (80 °C) e pressão. Com os resultados obtidos neste estudo, também é possível concluir que o melhor material foi o BM-Fe, uma vez que a degradação total da cafeína foi mais rápida (15 min) do que com outros catalisadores. Por outro lado, os materiais calcinados, BM-Fe-C e BC-Fe-C, conduziram também a uma rápida degradação, 0.5 e 1 h, respectivamente, da cafeína. Outro ponto significativo foi a redução da massa dos resíduos após os processos de produção dos catalisadores, observando-se diminuições até 86 %. Ao mesmo tempo, promoveu-se a sua reutilização para eliminar poluentes em meio aquoso sem prejudicar o mesmo com níveis excessivos de carbono orgânico.

### **6.2 PESQUISA FUTURA**

Os carvões ativados produzidos a partir dos resíduos da agroindústria foram utilizados para caracterização e usados como catalisador, no tratamento de efluentes de águas residuais, contendo a cafeína como poluente modelo. Alguns carvões ativados quimicamente com o Ferro apresentaram ótimos resultados na eliminação da cafeína da água no CWPO. Seria interessante para futuras pesquisas a utilização de diferentes métodos de produção do carvão ativado, modificando a temperatura e o tempo de ativação química, para comparar os resultados do presente trabalho e também utilizar outros resíduos da agroindústria para produção de outro tipo de carvão ativado. É importante utilizar os carvões ativados que passaram pelo processo do CWPO, em uma nova reação, para concluir se o carvão continua ativo. Da mesma forma, pretende-se utilizar outros

poluentes a serem tratados, como amostras reais das águas residuais, que poderiam ser coletadas em ETAR's.

Sabe-se que alguns gases são emitidos para a atmosfera durante a produção dos carvões ativados, tal como o COV (Compostos orgânicos voláteis). Existe a opção de utilizar o próprio carvão ativado produzido, para adsorver os gases produzidos nas saídas dos exaustores presentes no laboratório. Outra ideia para futuras pesquisas, é separar o óleo gerado no processo de pirólise, para armazená-lo e utilizá-lo em outras áreas de investigação.

## REFERÊNCIAS

1. Parlamento Europeu e do Conselho. **DIRECTIVA 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas.** *J. Of. da União Eur.* **312**, 3–30 (2008).
2. Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., Mumme, J. **Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production.** *Appl. Bioenergy* **1**, 11–29 (2014).
3. Gomes, H. T., Miranda, S. M., Sampaio, M. J., Silva, A. M. T. & Faria, J. L. **Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation.** *Catal. Today* **151**, 153–158 (2010).
4. Ide, A. H., Cardoso, F. D., Santos, M. M., Kramer, R. D., Azevedo, J. C. R., Mizukawa, A. **Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu.** *RBRH-Revista Brasileira de Recursos Hídricos.* **18**, (2013).
5. **População mundial atingiu 7,6 bilhões de habitantes** | ONU News. Available at: <https://news.un.org/pt/story/2017/06/1589091-populacao-mundial-atingiu-76-bilhoes-de-habitantes>. (Accessed: 2nd February 2019)
6. Cordeiro, L. G., El-Aouar, Â. A. & Gusmão, R. P. **Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias.** *Rev. Verde* **7**, 20–22 (2012).
7. Thiago, R. dos S. M., Pedro, P. M. de M. & Eliana, F. C. S. **Solid wastes in brewing process: A review.** *J. Brew. Distill.* **5**, 1–9 (2014).
8. Gonçalves, G. C., Nakamura, P. K., Veit, M. T., Fiametti, K. G. & Silva, G. M. C. **Produção e caracterização de carvão ativado granulado e bio-óleo a partir dos resíduos da indústria cervejeira.** *Biomass and BioEnergy.* **85**, (2016).
9. Perez-Ameneiro, M., Bustos, G., Vecino, X., Barbosa-Pereira, L., Cruz, J. M., Moldes, A. B. **Heterogenous lignocellulosic composites as bio-based adsorbents for wastewater dye removal: a kinetic comparison.** *Water. Air. Soil Pollut.* **226**, (2015).

10. Franciski, M. A., Peres, E. C., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E. L., Colazzo, G. C., Dotto, G. L. **Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption.** *Waste Manag.* **78**, 630–638 (2018).
11. Osasona, I., Aiyedatiwa, K., Johnson, J. A. & Faboya, O. L. **Activated carbon from spent brewery barley husks for cadmium ion adsorption from aqueous solution.** *Indones. J. Chem.* **18**, 145–152 (2018).
12. Melia, P. M., Busquets, R., Ray, S. & Cundy, A. B. **Agricultural wastes from wheat, barley, flax and grape for the efficient removal of Cd from contaminated water.** *RSC Adv.* **8**, 40378–40386 (2018).
13. Hsi, H. C., Horng, R. S., Pan, T. A. & Lee, S. K. **Preparation of activated carbons from raw and biotreated agricultural residues for removal of volatile organic compounds.** *J. Air Waste Manag. Assoc.* **61**, 543–551 (2011).
14. Hsi, H. C., Tsai, C. Y., Kuo, T. H. & Chiang, C. S. **Development of low-concentration mercury adsorbents from biohydrogen-generation agricultural residues using sulfur impregnation.** *Bioresour. Technol.* **102**, 7470–7477 (2011).
15. Loredó-Cancino, M., Soto-Regalado, E., García-Reyes, R. B., Cerino-Córdova, F. J., Garza-González, M. T., Alcalá-Rodríguez, M. M., Dávila-Gúzman, N. E. **Adsorption and desorption of phenol onto barley husk-activated carbon in an airlift reactor.** *Desalin. Water Treat.* **57**, 845–860 (2016).
16. Loredó-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R. B., García-León, A. M., Garza-González, M. T. **Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization.** *J. Environ. Manage.* **125**, 117–125 (2013).
17. Liang, W., Wang, J., Zang, X., Dong, W., Wang, C., Wang, Z. **Barley husk carbon as the fiber coating for the solid-phase microextraction of twelve pesticides in vegetables prior to gas chromatography–mass spectrometric detection.** *J. Chromatogr. A* **1491**, 9–15 (2017).
18. Coelho, M. S. & Salas-Mellado, M. de L. M. **Revisão: Composição química,**

- propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispanica L*) em alimentos.** *Brazilian J. Food Technol.* **17**, 259–268 (2014).
19. Santos, F. A., Colodette, J. L. & Manfredi, M. **Optimization of hydrothermal pretreatment of cane sugar.** *Química nova.* V **37**, 1. (2014).
  20. Silva, V. L. M. M., Gomes, W. C. & Alsina, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos.** *Revista eletrônica de materiais e processos*, v.2, **1**, 27–32 (2007).
  21. Kaushik, A., Basu, S., Singh, K., Batra, V. S. & Balakrishnan, M. **Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery.** *J. Environ. Manage.* **200**, 29–34 (2017).
  22. Li, S. Y., Wang, L. N., Yang, X. Q. & Wang, Y. W. **Activated carbon produced from sugarcane bagasse waste as a low-cost dye-containing wastewater adsorbent for reactive turquoise blue removal.** *Desalin. Water Treat.* **81**, 315–321 (2017).
  23. Chang, K. L., Shih, Y. H., Tseng, C. H., Chen, S. T. & Chen, C. C. **Adsorption studies on the removal of an herbicide (atrazine) using activated carbons prepared from agricultural waste sugarcane bagasse.** *Appl. Mech. Mater.* **251**, 378–382 (2013).
  24. Jiang, W., Zhang, L., Guo, X., Yang, M., Lu, Y., Wang, Y., Zheng, Y., Wei, G. **Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method.** *Environ. Technol. (United Kingdom)* **0**, 1–14 (2019).
  25. Rosmi, M. S., Azhari, S. & Ahmad, R. **Adsorption of cadmium from aqueous solution by biomass: Comparison of solid pineapple waste, sugarcane bagasse and activated carbon.** *Adv. Mater. Res.* **832**, 810–815 (2014).
  26. Cronje, K. J., Chetty, K., Carsky, M., Sahu, J. N. & Meikap, B. C. **Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride.** *Desalination* **275**, 276–284 (2011).
  27. Alsadi, J. & And Esfandiari, K. **Synthesis of activated carbon from sugarcane**

- bagasse and application for mercury adsorption.** *Pollution* **5**, 585–596 (2019).
28. Kane, S. N., Mishra, A. & Dutta, A. K. **Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016).** *J. Phys. Conf. Ser.* **755**, 0–7 (2016).
  29. Gonçalves, S. P. C., Strauss, M., Delite, F. S., Clemente, Z., Castro, V. L., Martinez, D. S. T. **Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment.** *Sci. Total Environ.* **565**, 833–840 (2015).
  30. Giusto, L. A. R., Pissetti, F. L., Castro, T. S. & Magalhães, F. **Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse soot and methylene blue adsorption.** *Water. Air. Soil Pollut.* **228**, (2017).
  31. Chen, C. X., Huang, B., Li, T. & Wu, G. F. **Preparation of phosphoric acid activated carbon from sugarcane bagasse by mechanochemical processing.** *BioResources* **7**, 5109–5116 (2012).
  32. Van Tran, T., Bui, Q. T. P., Nguyen, T. D., Le, N. T. H. & Bach, L. G. A **comparative study on the removal efficiency of metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>) using sugarcane bagasse-derived ZnCl<sub>2</sub> - activated carbon by the response surface methodology.** *Adsorpt. Sci. Technol.* **35**, 72–85 (2017).
  33. Karunarathne, H. D. S. S. & Amarasinghe, B. M. W. P. K. **Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse.** *Energy Procedia* **34**, 83–90 (2013).
  34. Liang, M., Zeng, H., Zhu, Y., Xu, Z. & Liu, H. **Adsorption removal of phosphorus from aqueous solution by the activated carbon prepared from sugarcane bagasse.** *Adv. Mater. Res.* **183–185**, 1046–1050 (2011).
  35. Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., Valle, J. O., Fernández-Pereira, C. **Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse.** *Chem. Eng. J.* **144**, 42–50 (2008).
  36. Azmi, N. B., Bashir, M. J. K., Sethupathi, S. & Ng, C. A. **Anaerobic stabilized landfill leachate treatment using chemically activated sugarcane bagasse**

- activated carbon: kinetic and equilibrium study.** *Desalin. Water Treat.* **57**, 3916–3927 (2016).
37. Gonçalves, G. da C., Pereira, N. C. & Veit, M. T. **Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses.** *Biomass and Bioenergy* **85**, 178–186 (2016).
38. Suescún-Mathieu, E., Bautista-Carrizosa, A., Sierra, R., Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J. C. **Carboxylic acid recovery from aqueous solutions by activated carbon produced from sugarcane bagasse.** *Adsorption* **20**, 935–943 (2014).
39. Hazzaa, R. & Hussein, M. **Cationic dye removal by sugarcane bagasse activated carbon from aqueous solution.** *Glob. Nest J.* **17**, 784–795 (2015).
40. Park, J. H., Wang, J. J., Xiao, R., Tafti, N., DeLaune, R. D., Seo, D. C. **Degradation of orange g by fenton-like reaction with fe-impregnated biochar catalyst.** *Bioresour. Technol.* **249**, 368–376 (2018).
41. Umar Salihi, I., Rahman Mohamed Kutty, S. & Hasnain Isa, M. **Equilibrium and kinetic studies on lead (II) adsorption by sugarcane bagasse derived activated carbon.** *Int. J. Eng. Trans. B Appl.* **30**, 1647–1653 (2017).
42. Anoop Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. G. & Baiju, R. S. **Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith.** *Bioresour. Technol.* **102**, 10239–10247 (2011).
43. Shan, H., Sun, X., Zhang, H., Wang, D., Wu, Y. **Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse for nitrobenzene removal in aqueous solutions.** Title. *Fresenius Environmental Bulletin.* **73**, 1–21 (2018).
44. Eslami, A., Borghei, S. M., Rashidi, A. & Takdastan, A. **Preparation of activated carbon dots from sugarcane bagasse for naphthalene removal from aqueous solutions.** *Sep. Sci. Technol.* **53**, 2536–2549 (2018).
45. Xia, J., Noda, K., Kagawa, S. & Wakao, N. **Production of activated carbon from bagasse (waste) of sugarcane grown in Brazil.** *J. Chem. Eng. Japan* **31**, 987–990 (1998).
46. Foo, K. Y., Lee, L. K. & Hameed, B. H. **Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of**

- semi-aerobic landfill leachate.** *Bioresour. Technol.* **134**, 166–172 (2013).
47. Elwakeel, K. Z., El-Sayed, G. O. & Abo El-Nassr, S. M. **Removal of ferrous and manganous from water by activated carbon obtained from sugarcane bagasse.** *Desalin. Water Treat.* **55**, 471–483 (2015).
  48. Tao, H. C., Zhang, H. R., Li, J. B. & Ding, W. Y. **Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater.** *Bioresour. Technol.* **192**, 611–617 (2015).
  49. Amin, N. K. **Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith.** *Desalination* **223**, 152–161 (2008).
  50. Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território. **Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho.** *Diário da República 1ª Série*, 3251–3300 (2011).
  51. Brasil. **Lei 12.305/2010.** *Lei 12.305/2010 - Política Nac. Resíduos Sólidos - PNRS* 21 (2010). Available at: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm) (Accessed: 2nd February 2019).
  52. Fiori, M. G. S., Schoenhals, M. & Follador, F. A. C. **Análise da evolução tempo-eficiência de duas composições de resíduos agroindustriais no processo de compostagem aeróbia.** *Eng. Ambient.* **5**, 178–191 (2008).
  53. Tamanini, C., Haully, M. C. de O. & Haully, M. C. de O. **Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol.** *Semin. Ciências Agrárias* **25**, 315 (2004).
  54. Ferreira Morgado, I. F., Carneiro, J. G. A., Leles, P. S. S., Barroso, D. G. **Resíduos agroindustriais prensados como substrato para a produção de mudas de cana-de-açúcar.** *Scientia Agricola*, v **57**,
  55. Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A. & Foul, A. A. **A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 1183–1190 (2013).
  56. Masso, C. M. **Valorization of compost in the production of carbon-based**

- materials for the treatment of contaminated wastewater.** *Mestr. IPB* 1–62 (2018).
57. Mucciacito, J. C. **Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** *Rev. Meio Filtrante* (2009).
  58. Nguyen, M. & Lee, B. **A novel removal of CO<sub>2</sub> using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent.** *Process Saf. Environ. Prot* **104**, 490–498 (2016).
  59. Lima, Isabel, M., Boykin, Debbie, L., Klasson, K. T. & Uchimiya, M. **Influence of post-treatment strategies on the properties of activated chars from broiler manure.** *Chemosphere* **95**, 96–104 (2017).
  60. Hadjittofi, L., Prodromou, M. & Pashalidis, I. **Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions.** *Bioresour. Technol.* **159**, 460–464 (2014).
  61. Pietrzak, R., Nowicki, P., Kazmierczak, J., Kuszynska, I., Goscianska, J., Przepiórski, J. **Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones.** *Chem. Eng. J.* **92**, 1187–1191 (2014).
  62. Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., Ro., K. S.. **Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests.** *Chem. Eng. J.* **200–202**, 673–680 (2012).
  63. Qian, L. & Chen, B. **Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process.** *J. Agric. Food Chem.* **62**, 373–380 (2014).
  64. Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M. & Hameed, B. H. **Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption.** *Chem. Eng. J.* **251**, 183–191 (2014).
  65. Lillo-Ródenas, M. A., Marco-Lozar, J. P., Cazórla-Amorós, D. & Linares-Solano, A. **Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide.** *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **80**, 166–174 (2007).

66. Gurten, I. I., Ozmak, M., Yagmur, E. & Aktas, Z. **Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ .** *Biomass and Bioenergy* **37**, 73–81 (2012).
67. Saman, N., Aziz, A. A., Johari, K., Song, S.-T. & Hanapi, M. **Adsorptive efficacy analysis of lignocellulosic waste carbonaceous adsorbents toward different mercury species.** *Process Saf. Environ. Prot* **96**, 33–42 (2015).
68. Romero-Anaya, A. J., Molina, A., Garcia, P., Ruiz-Colorado, A. A., Linares-Solano, A., Lecea, C. S. M. **Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants.** *Biomass and Bioenergy* **35**, 1196–1204 (2011).
69. Martin-Martinez, M., Álvarez-Torrellas, S., García, J., Silva, A. M. T., Faria, J. L., Gomes, H. T. **Exploring the activity of chemical-activated carbons synthesized from peach stones as metal-free catalysts for wet peroxide oxidation.** *Catal. Today* **313**, 20–25 (2018).
70. Werlang, E. B., Schneider, R. C. S., Rodriguez, A. L., Niedersberg, C. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais revisado.** *Rev. Jovens Pesqui.* 156–167 (2013).
71. Pereira, E. Oliveira, L. C. A., Vallone, A., Sapag, K., Pereira, M. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de  $FeCl_3$  como agente ativante.** *Quim. Nova* **31**, (2008).
72. Fernandes, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** Universidade Federal Da Paraíba (2009).
73. Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G. & Wang, X. **Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk.** *Chem. Eng. J.* **172**, 326–334 (2011).
74. Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., Bianchi, M. L., Oliveira, L. C. A., Pereira, E. I., Dallago, R. M. **Production of charcoal from maté waste to remove organic contaminants from aqueous solution.** *Ciência Agrotecnologia* **31**, 1386–1391 (2007).

75. Schettino Jr, M. A., Freitas, J. C. C., Cunha, A. G., Emmerich, F. G. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz.** *Quim. Nova* **30**, (2007).
76. Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., de Oliveira, L. C. A. & De Castro, C. S. **A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal.** *J. Environ. Manage.* **127**, 206–211 (2013).
77. Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., Titirici, M.M. **Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass.** *Adv. Mater.* **22**, 813–828 (2010).
78. Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A., Ali, B. S. **An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* **73**, 1289–1299 (2017).
79. Martins, T. J. C. **Sistemas de Abastecimento de Água para Consumo Humano – Desenvolvimento e Aplicação de Ferramenta Informática para a sua Gestão Integrada.** *Instituto Politécnico de Bragança.* 1–100 (2014).
80. Abreu, M. B. **Preparação de carvão ativado de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd ( II ) e Cu ( II ).** *UTFPR*, 53 (2013).
81. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J. & Sánchez-Polo, M. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.** *J. Environ. Manage.* **85**, 833–846 (2007).
82. Abaturon, L. V. **Thermal movements of proteins: small-scale fluctuation and conformation substates.** *Mol. Biol. (Mosk).* **17**, 683–704 (2002).
83. Oturan, M. A. & Aaron, J.-J. **Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review.** *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 2577–2641 (2014).
84. Ganzenko, O., Oturan, N., Huguenot, D., Hullebusch, E. D. V., Esposito, G., Oturan, M. A. **Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters**

- on removal efficiency. *Sep. Purif. Technol.* **156**, 987–995 (2015).**
85. Ribeiro, R. S., Silva, A. M. T., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Gomes, H. T. **The role of cobalt in bimetallic iron-cobalt magnetic carbon xerogels developed for catalytic wet peroxide oxidation. *Catal. Today* **296**, 66–75 (2017).**
86. Diaz de Tuesta, J. L., Quintanilla, A., Casas, J. A. & Rodriguez, J. J. **Kinetic modeling of wet peroxide oxidation with a carbon black catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **209**, 701–710 (2017).**
87. Gaffney, V. J., Cardoso, V. V., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliei, M. J., Almeida, C. M. M. **Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-ms/ms. *Quim. Nova*, **37**, 138-149 (2014).**
88. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).**