

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação  
na adsorção de ácido cafeico**

LARISSA FERNANDES COSTA

São Carlos – SP  
2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação  
na adsorção de ácido cafeico**

LARISSA FERNANDES COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos básicos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos de Separação

**Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo**

São Carlos – SP

2018

Fernandes Costa, Larissa

Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação na adsorção de ácido cafeico / Larissa Fernandes Costa. -- 2018.  
77 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Luís Augusto Martins Ruotolo

Banca examinadora: Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Cristiane Sanchez Farinas, Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Luís Augusto Martins Ruotolo

Bibliografia

1. Adsorção. 2. Adsorventes magnéticos. 3. Efluentes Fenólicos. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE LARISSA FERNANDES COSTA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 11 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



Luis Augusto Martins Ruotolo  
**Orientador, UFSCar**



Francisco Guilherme Esteves Nogueira  
**UFSCar**



Cristiane Sanchez Farinas  
**EMBRAPA/UFSCar**



Melissa Gurgel Adeodato Vieira  
**UNICAMP**

*Bendito sejais para sempre, porque, mesmo quando Vos deixei,  
Vós não vos afastastes de mim por inteiro,  
Dando-me sempre a mão para que eu voltasse a me levantar;  
Muitas vezes, Senhor, eu não a queria, nem procurava entender  
porque tantas vezes, me chamáveis de novo...!  
Nada te perturbe, nada te amedronte.  
Tudo passa, a paciência tudo alcança.  
A quem tem Deus nada falta! Só Deus basta!  
– Santa Teresa D’Ávila, doutora da Igreja –*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, Mestre e Senhor de todas as coisas, por ter permanecido comigo durante esse tempo, muitas das vezes sendo minha única companhia, mas também sendo a única que me preenchia por inteiro, eu Te amo!

A Nossa Senhora, minha guia! Por ter sido a luz quando eu não conseguia enxergar e por tantas vezes ter me envolvido em teu colo!

A meus pais, Geraldo e Yara, e aos meus irmãos Luís e Alexandre, por terem sido apoio e por terem confortado meu coração, sejam por meio de palavras, orações ou pelo cuidado/preocupação. Muito obrigada! Essa vitória é nossa!

Ao meu companheiro, Leo, por sempre ser força e incentivo, por ser generoso e ter tido toda paciência durante esse tempo! E por me amparar a todo momento (mesmo quando era preciso viajar horas e horas)!

Ao meu orientador Prof. Dr. Luís A. M. Ruotolo e ao Prof. Dr. Francisco G. E. Nogueira, pela oportunidade de participar deste projeto, suporte, conhecimentos transmitidos e principalmente pela compreensão e paciência!

Aos meus colegas do LATEA, pelas conversas, risadas, encontros regados a comidas, e por terem me ajudado quando precisei. Vocês se tornaram verdadeiros amigos!

A Roberta, Kamilla, Pri, Dani e Isa por sempre me acolherem tão bem!

Aos amigos do MUR-SP, por terem me proporcionado momentos de profundo encontro com Deus e também muitos momentos de descontração! Muitos de vocês eu levo comigo!

Ao PPGEQ/UFSCar.

Aos laboratórios GSM (Prof. Dr. Adilson de Oliveira e Leonardo J. D. Costa) pelas análises de magnetometria, GAIA (Prof. Dr. Edenir R. P. Filho e Lucimar L. Fialho) pelas medidas de ICP-OES, CPqMAE (Prof. Dr. Francisco G. E. Nogueira) pelas análises de DRX, a EMBRAPA (pesquisadoras Jessica A. de Oliveira e Juliana V. de Freitas) pelas análises de PCZ, FTIR e TG, ao Departamento de Química da UFMG (Prof. Dr. Luiz Carlos A. Oliveira) pelas análises de fisissorção de N<sub>2</sub> e determinação da área superficial específica e distribuição de poros e ao LATEA pela infraestrutura para as sínteses e ensaios de adsorção/dessorção.

A INOVACAFÉ por ter cedido o efluente proveniente do processamento do café.

Aos membros da banca examinadora Profa. Dra. Cristiane S. Farinas (qualificação e defesa), Profa. Dra. Melissa G. A. Vieira (defesa) pela disposição em contribuir para o aperfeiçoamento do presente trabalho.

## RESUMO

O gerenciamento de águas residuárias tem ganhado cada vez mais espaço no cenário mundial, com avanços significativos tanto no âmbito ambiental quanto financeiro. Compostos fenólicos estão presentes em águas residuárias de vários processos, tais como em plantas petroquímicas, de papel, madeira, metalurgia, processos agroindustriais, indústria do café, moinhos de azeite, entre outros. Dentre os compostos fenólicos presentes nos resíduos industriais, o ácido cafeico tem um espaço importante, devido a seus efeitos biológicos positivos, tais como a inibição da carcinogênese, propriedades antioxidantes, antivirais, anti-inflamatórias e antirreumáticas. Apesar dos muitos estudos sobre a oxidação do ácido cafeico, pouco se tem feito sobre a sua recuperação por adsorção. No processo de adsorção, resíduos biomássicos podem ser utilizados como precursores na síntese de adsorventes, sendo uma fonte de baixo custo para processos de adsorção. Contudo, apesar destes materiais serem baratos e estarem disponíveis em grandes quantidades, dificuldades podem ser encontradas na separação ao final do processo de adsorção. Desta forma, este projeto teve como objetivo desenvolver adsorventes magnéticos, com diferentes concentrações de Fe, para adsorção e dessorção em batelada de ácido cafeico visando sua recuperação. A característica magnética do material em estudo é um fator chave para a separação do adsorvente da fase líquida quando o mesmo se torna saturado. Na síntese dos adsorventes, primeiramente foi obtido um polímero contendo ferro através do Método de Pechini modificado. Este polímero foi misturado com a casca de soja e essa mistura foi carbonizada e ativada em um reator de pirólise com fluxo de CO<sub>2</sub> sob diferentes temperaturas. Para caracterização do material foram realizadas análises de área superficial específica, potencial Zeta, difratometria de raio X (DRX), espectroscopia no Infravermelho (FTIR), análise de magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM) e análise termogravimétrica (TG). No estudo de adsorção em batelada foi avaliado o efeito do pH na adsorção e sua relação com potencial zeta do adsorvente. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados cinéticos da adsorção. Foram analisadas as isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas para verificar sua influência sobre o processo de adsorção, e determinar as grandezas termodinâmicas do processo e valores de calor isostérico. No estudo de dessorção, foram utilizadas soluções com diferentes concentrações de NaOH, metanol, etanol e água a 80 °C. Os adsorventes magnéticos sintetizados e ativados a 800 °C apresentaram elevadas capacidades adsorptivas, sendo que o carvão contendo 1,3% de Ferro (418 mg g<sup>-1</sup>) mostrou o melhor resultado, seguido pelo carvão contendo 12% de Fe (316 mg g<sup>-1</sup>). Além de favorecer a adsorção, a presença de ferro levou à formação de um adsorvente com propriedades

magnéticas. O carvão contendo 1,3% de Fe também apresentou uma cinética de adsorção mais rápida e com melhor propriedade magnética. Com relação à dessorção, foi possível dessorver aproximadamente 55% de ácido cafeico utilizando metanol. A adsorção de compostos fenólicos presente em um efluente real apresentou uma capacidade máxima de 52 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chaves:** Adsorção, adsorventes, bioadsorventes magnéticos, resíduos industriais, compostos fenólicos, ácido cafeico, dessorção.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Adsorção.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Adsorventes.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Preparação de carvões ativados.....	6
<b>2.3. Termodinâmica da adsorção.....</b>	<b>7</b>
2.3.1. Isotermas de adsorção.....	7
2.3.1.1. Isoterma de Langmuir.....	9
2.3.1.2. Isoterma de Freundlich.....	11
2.3.1.3. Isoterma de Redlich-Peterson.....	12
2.3.2. Parâmetros Termodinâmicos.....	12
2.3.3. Calor isostérico de adsorção e heterogeneidade da superfície.....	13
<b>2.4. Cinética de adsorção.....</b>	<b>14</b>
2.4.1. Modelo de pseudo primeira ordem.....	14
2.4.2. Modelo de pseudo segunda ordem.....	14
<b>2.5. Ácido cafeico.....</b>	<b>15</b>
<b>2.6. Adsorção de ácido cafeico ou efluentes fenólicos contendo ácido cafeico e síntese de adsorventes magnéticos: Estado da arte.....</b>	<b>16</b>
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>18</b>
<b>4. Materiais e Métodos.....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. Materiais.....</b>	<b>19</b>
<b>4.2. Procedimentos experimentais.....</b>	<b>20</b>

4.2.1. Síntese dos adsorventes.....	20
4.2.2. Caracterização dos adsorventes.....	22
4.2.2.1. Potencial Zeta.....	22
4.2.2.2. Difractometria de raio X – DRX.....	23
4.2.2.3. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR.....	23
4.2.2.4. Análise de magnetização por magnetometria de amostra vibrante - VSM.....	23
4.2.2.5. Análise termogravimétrica.....	24
4.2.2.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	24
4.2.2.7. Adsorção/ Dessorção de N <sub>2</sub> .....	24
<b>4.3. Procedimentos Analíticos.....</b>	<b>25</b>
4.3.1. Análise da concentração de ácido cafeico.....	25
4.3.2 Análise da concentração de compostos fenólicos no efluente real.....	25
<b>4.4. Procedimentos experimentais de adsorção.....</b>	<b>25</b>
4.4.1. Capacidade de adsorção.....	26
4.4.2. Cinética de adsorção.....	26
4.4.3. Efeito do pH.....	27
4.4.4. Obtenção das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.....	28
4.4.5. Dessorção de ácido cafeico.....	28
4.4.6. Estudo da adsorção e dessorção de um efluente real.....	29
<b>5. Resultados e discussões.....</b>	<b>29</b>
<b>5.1. Caracterização dos adsorventes.....</b>	<b>29</b>

5.1.1. Difractometria de Raio X.....	29
5.1.2. Análise termogravimétrica.....	31
5.1.3. Análise de fisissorção de N <sub>2</sub> e determinação de área superficial específica.....	33
5.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	34
5.1.5. Magnetização por magnetometria de amostra vibrante – VSM.....	36
5.1.6. Potencial Zeta.....	37
<b>5.2. Adsorção de ácido cafeico.....</b>	<b>38</b>
5.2.1 Influência do pH na adsorção.....	38
5.2.2. Termodinâmica do processo de adsorção do ácido cafeico.....	39
5.2.2.1. Determinação do calor isostérico e heterogeneidade da superfície.....	47
5.2.3. Cinética de adsorção.....	48
<b>5.3. Dessorção de ácido cafeico.....</b>	<b>50</b>
5.3.1. Cinética de adsorção e dessorção utilizando carvão regenerado.....	51
5.3.2. Adsorção de ácido cafeico em ciclos consecutivos.....	52
<b>5.4. Análise da concentração de ferro na fase líquida após a adsorção.....</b>	<b>53</b>
<b>5.5. Adsorção de um efluente real.....</b>	<b>54</b>
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>55</b>
<b>7. Perspectivas Futuras.....</b>	<b>56</b>
<b>8. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>57</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Nomenclatura do processo de adsorção.....	4
<b>Figura 2</b> - Ativação física com CO <sub>2</sub> .....	7
<b>Figura 3</b> - Isotermas de Adsorção.....	8
<b>Figura 4</b> - Tipos de isoterma de acordo com a classificação da IUPAC.....	8
<b>Figura 5</b> - Representação da molécula ácido 3,4-diidroxicinâmico, conhecida como ácido cafeico.....	16
<b>Figura 6</b> - (a) Ilustração da síntese do polímero pelo método de Pechini modificado e (b) ilustração das etapas de carbonização, ativação e lavagem do carvão de casca de soja.....	21
<b>Figura 7</b> - Imagens do reator de pirólise ( <i>Thermo Scientific Lindberg</i> , modelo Blue M 1100C Tube Furnace).....	22
<b>Figura 8</b> - Ilustração das etapas de carbonização e ativação da casca de soja.....	22
<b>Figura 9</b> - Espécies protonadas e desprotonadas do ácido cafeico em função do pH.....	28
<b>Figura 10</b> - Difratogramas de raios X para os adsorventes CM1,3-800 e CM12-800, (b) Diagrama de Chaudron (Oxi-redução).....	31
<b>Figura 11</b> - Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N <sub>2</sub> , das amostras de CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.....	32
<b>Figura 12</b> - Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de ar, das amostras de CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.....	32
<b>Figura 13</b> - a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para CM1,3-800, CM12-800 e CS-800; b) Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH.....	34
<b>Figura 14</b> - Figura 14 - Espectros de infravermelho do CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.....	36

<b>Figura 15</b> – Curva de magnetização por VSM para CM1,3-800, CM12-800.....	37
<b>Figura 16</b> - (a) Análise de potencial zeta para os adsorventes CM1,3-800, CM12-800, CS-800, CM3-700 e (b) desprotonação do ácido cafeico em função do pH.....	38
<b>Figura 17</b> - Porcentagem de ácido cafeico adsorvido em soluções com diferentes valores de pH, utilizando CM1,3-800 e CM12,4-800. $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente.....	39
<b>Figura 18</b> - Isotermas de equilíbrio de adsorção de ácido cafeico em carvão CM12,4-800, CM1,3-800, CM3-800. Condições de adsorção: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $V = 10 \text{ mL}$ . Para comparação é apresentada a isoterma obtida com o polímero submetido às mesmas condições de preparação do carvão ativado, porém sem a casca de soja.....	40
<b>Figura 19</b> - Modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de ácido cafeico em a) CM3-700 b) CS-800c) CM12-800 e d) CM1,3-800.....	41
<b>Figura 20</b> - Isotermas de adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 obtidas em temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Condições de adsorção: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente, $V = 10 \text{ mL}$ .....	43
<b>Figura 21</b> - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 nas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a), $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (c).....	44
<b>Figura 22</b> - Regressão de Van't Hoff para os parâmetros termodinâmicos da adsorção de ácido cafeico sobre CM1,3-800.....	46
<b>Figura 23</b> - Concentração de ácido cafeico na fase líquida em função do tempo para os adsorventes CS-800, CM1,3-800, CM12,4-800. $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , razão de 1:1 solução/massa de adsorvente, $V = 10 \text{ mL}$ .....	48
<b>Figura 24</b> - Concentração de ácido cafeico na fase sólida em função do tempo para adsorção de ácido cafeico em a) CM12,4-800, b) CS-800; e c) CM1,3-800.....	49
<b>Figura 25</b> - a) Cinética de dessorção do ácido cafeico em metanol e b) cinética de adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 regenerado. Condições: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 metanol/massa de adsorvente, $V = 10 \text{ mL}$ .....	52

<b>Figura 26</b> - Porcentagem de ácido cafeico adsorvido para três ciclos de adsorção consecutivos utilizando CM1,3-800. Condições: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 metanol/massa de adsorvente, V = 10 mL.....	53
<b>Figura 27</b> - Isoterma de adsorção de compostos fenólicos presentes no efluente da mucilagem do processamento por via úmida do café “Aranás” utilizando o adsorvente CM1,3-800 ( $C_0 = 189 \text{ mg AGE L}^{-1}$ , agitação orbital (150 rpm), 10 mg de CM1,3-800 e 10 mL de efluente.....	54
<b>Figura A1</b> - Curva de calibração de Fe.....	65
<b>Figura A2</b> - Curva de calibração de ácido cafeico.....	65

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Frações das espécies de ácido cafeico presentes em diferentes valores de pH obtidas pelo programa SPARC.....	27
<b>Tabela 2</b> - Resultados da análise termogravimétrica em atmosfera oxidante para os adsorventes magnéticos e de casca de soja.....	33
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de ácido cafeico em CS-800, CM1,3-800, CM12,4-800 e CM3-700. T = 30 °C.....	42
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros das isotermas para os modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C.....	45
<b>Tabela 5</b> - Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia para o processo de adsorção de ácido cafeico utilizando CM1,3-800.....	46
<b>Tabela 6</b> - Calor isostérico para diferentes valores de q da adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800.....	47
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros cinéticos de adsorção de ácido cafeico utilizando CS-800, CM12-800 e CM1,3-800.....	50
<b>Tabela 8</b> - Porcentagens de ácido cafeico dessorvido utilizando diferentes solventes.....	51
<b>Tabela 9</b> - Valores de $q_e$ e $a$ para adsorção de ácido cafeico sobre CM1,3-800 após três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.....	53
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson para adsorção de compostos fenólicos utilizando CM1,3-800.....	55

## 1. Introdução

Atualmente, em consequência do avanço industrial e crescimento populacional, muito se tem estudado sobre tratamento de águas residuárias em indústrias. Com isto, várias pesquisas nesse âmbito começaram a ser realizadas, mostrando que o tratamento de resíduos é viável e pode representar uma oportunidade de retorno financeiro à indústria, uma vez que existe a possibilidade de recuperar compostos presentes em seu resíduo, agregando valor ao mesmo.

Dentre os poluentes presentes nos resíduos industriais, os compostos fenólicos têm sido considerados prioritários pela EPA (Agência de Proteção Ambiental) e União Europeia (BRANCO *et al.*, 2013). Eles estão presentes nos efluentes de vários processos, tais como petroquímica, indústria de papel, madeira, metalurgia e agroindústrias (de produção de azeite, tomate, vinho e café) (BARRETO *et al.*, 2012; MURTHY e NAIDU, 2012).

Um composto fenólico importante é o ácido cafeico (3,4-diidroxicinâmico). Trata-se de um o-difenol que pode ser convertido em ácido felúrico, o qual tem vasta utilização na indústria de cosméticos, e é encontrado naturalmente em algumas frutas, vegetais, ervas, e no café. O ácido cafeico tem atraído a atenção de vários pesquisadores devido a seus efeitos biológicos positivos, tais como a inibição da carcinogênese e propriedades antioxidantes, antivirais, anti-inflamatórias e antirreumáticas (SINGLETON e CILLIERS, 1991). Porém, não foram encontrados estudos sobre sua recuperação por adsorção (BARRETO *et al.*, 2012).

Segundo a Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuaristas (Cocapec), o Brasil hoje é a maior nação produtora de café, sendo que 27.000 km<sup>2</sup> de seu território, em sua maioria localizada em Minas Gerais, São Paulo, e Paraná, são de plantações de café. O processo de beneficiamento de café pode ser feito por via úmida ou via seca, sendo que o primeiro além de gerar um produto com maior qualidade, possibilita reduzir a estrutura de secagem, o tempo e a mão de obra envolvida, sendo vantajoso economicamente (SOARES *et al.*, 2015). Entretanto este processo produz grandes volumes de efluentes contendo compostos fenólicos, entre eles o ácido cafeico.FI

Alguns autores caracterizaram a água residuária do processo de beneficiamento de café por via úmida, e encontraram teores médios de compostos fenólicos igual a 954,2 mg L<sup>-1</sup> no Centro de Tecnologia e Processamento do Café (CEPECAFÉ), na UFLA, com café proveniente da Fazenda experimental da EPAMIG/ Lavras (CAMPOS *et al.*, 2010) e 80 a 97 mg L<sup>-1</sup> no processo da Fazenda Monjolinho, localizada na cidade de Altinópolis - SP (BRUNO e OLIVEIRA, 2008). Estes efluentes devem passar por um tratamento adequado visto que

segundo a resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, a concentração total de fenóis permitida em efluentes residuais é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

O gerenciamento dos resíduos é feito de acordo com a análise qualitativa e quantitativa do que é gerado, e dependendo destes são necessárias técnicas específicas para sua reutilização ou eliminação. As técnicas de tratamento de águas residuárias podem ser classificadas em processos adsorptivos, biológicos, catalíticos, de membrana, de radiação ionizante e auxiliadas por campo magnético (AMBASTHA e SILLANPÄÄ, 2010).

Atualmente, o material que tem sido amplamente utilizado como adsorvente, uma vez que apresenta alta capacidade de adsorção, é o carvão ativado (DALLAGO, 2005). No processo de adsorção, quanto menores são as partículas do adsorvente mais favorável sua cinética e uma possível melhora na capacidade de adsorção pode ocorrer, em contrapartida, o processo de separação sólido-líquido em sistema em batelada torna-se mais difícil, fazendo com que sua utilização seja onerosa. (DALLAGO, 2005; WU *et al.*, 2005)

Devido a esse fato tem-se desenvolvido adsorventes magnéticos para sua utilização na adsorção. A combinação das propriedades de adsorção com a propriedade magnética em um único material permite a obtenção de um adsorvente com potencial aplicação no tratamento de águas residuárias, tendo em vista que este composto pode ser removido do meio utilizando um campo magnético externo (AMBASTHA e SILLANPÄÄ, 2010), tornando o processo de separação mais simples, quando comparado à filtração ou centrifugação (YAMAURA e FUNGARO, 2013).

Nesse contexto, é de grande interesse o desenvolvimento de adsorventes magnéticos para adsorção em batelada de ácido cafeico visando sua separação e recuperação. Como precursor do carvão foi utilizada a casca de soja, um subproduto gerado na etapa de limpeza do grão. Segundo PUKASIEWICZ *et al.* (2004), a casca de soja corresponde a 84,5% do resíduo sólido de uma indústria de soja.

Para síntese do adsorvente foi utilizada uma modificação do método de Pechini para obtenção de um polímero contendo ferro. Este polímero foi carbonizado juntamente com a casca de soja e ativado fisicamente com CO<sub>2</sub>. Para caracterização do material foram realizadas análises de adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial específica (BET) e distribuição do tamanho dos poros (BJH), difração de raios X (DRX) para análise da estrutura, análise de termogravimetria (TG/DTG) para aferir a estabilidade dos adsorventes, espectroscopia no infravermelho (FTIR) para obter informações sobre os grupos superficiais presentes no carvão, magnetometria de amostra vibrante (VSM) a fim de analisar a

magnetização de saturação dos carvões e análise de potencial zeta (PZ) para identificar o ponto de carga zero. Foram estudados os efeitos do pH e temperatura no processo de adsorção. Isotermas em diferentes temperaturas foram obtidas, e determinados os dados termodinâmicos da adsorção ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ ) e os calores isostéricos a fim de estabelecer a heterogeneidade da superfície. Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados às isotermas obtidas e os modelos de pseudo primeira e segunda ordem foram ajustados aos dados cinéticos de adsorção do ácido cafeico. Ademais, foram testados diferentes solventes a fim de separar o ácido cafeico, e com o solvente de melhor resultado foi estudado sua cinética de dessorção e adsorção do carvão regenerado. Por fim, foi construída a isoterma de adsorção de um efluente real, utilizando o adsorvente com os melhores resultados para ácido cafeico.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Adsorção**

O processo de adsorção é um processo que envolve principalmente a transferência de massa sólido-fluido e é usada amplamente na remoção de substâncias presentes na fase fluida (líquida ou gasosa) (WORCH, 2012).

A adsorção é dependente da habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes. Uma definição geral de adsorção é a adesão de moléculas de um fluido sobre uma superfície sólida. O processo inverso é chamado de dessorção (GOMIDE, 1998; WORCH, 2012; BERNAL, 2012).

A Figura 1 mostra o esquema do processo de adsorção, onde na superfície da fase sólida, chamada de adsorvente, existem diferenças no número de coordenação de seus átomos superficiais em relação aos átomos de seu interior, isto resulta em forças desbalanceadas que têm capacidade de atrair moléculas da fase fluida para a zona interfacial do adsorvente. Essas moléculas, chamadas de adsorbato, ficarão retidas para compensar a diferença das forças não balanceadas (BERNAL, 2012).

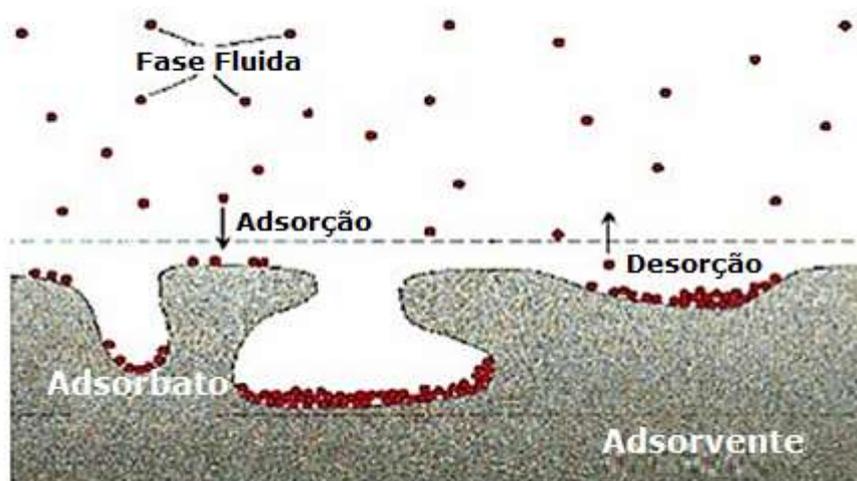


Figura 1- Nomenclatura do processo de adsorção (Adaptado de NÓBREGA, 2011).

Por ser um processo de superfície, a capacidade de adsorção pode aumentar proporcionalmente à área superficial acessível ao íon ou molécula que se quer adsorver. No entanto, um valor elevado de área superficial sozinho não é suficiente para garantir o sucesso da adsorção, pois é necessário também que a estrutura e a distribuição de poros do adsorvente sejam adequadas para garantir a acessibilidade do soluto aos sítios de adsorção.

O processo de adsorção encontra vasta aplicabilidade industrial, pois associa baixo custo e elevada capacidade de separação. Outro aspecto bastante vantajoso é que não se trata de um método destrutivo, possibilitando a recuperação do adsorbato sem perda de sua identidade química (DALLAGO *et al.*, 2005).

A intensidade das forças de atração entre o adsorvente e o adsorbato depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo de moléculas adsorvidas. Essa intensidade também pode variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente (GOMIDE, 1998).

A adsorção pode ser classificada como adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na adsorção química elétrons são transferidos e compartilhados entre o adsorbato e a superfície do adsorvente formando uma ligação química entre ambos (COONEY, 1998; GUIMARÃES, 2006). Como a quimissorção se trata de uma reação, a energia é da ordem de grandeza das entalpias de reação (40 a 400 kJ/mol) (GOMIDE, 1998). Na adsorção física, a força que mantém o adsorbato no adsorvente é relativamente fraca, chamada de força de Van der Waals, semelhante à força que predomina da condensação de vapores (GUIMARÃES, 2006). A entalpia do processo de fisissorção é menor que 40 kJ/mol. Existem alguns fatores

que podem influenciar a adsorção física, sendo alguns deles apresentados a seguir (COONEY, 1998):

- Temperatura: O aumento da temperatura faz com que as moléculas ganhem energia vibracional, fazendo com que essas se desprendam da superfície do adsorvente. Portanto o aumento de temperatura desfavorece a adsorção em fase gasosa e também na maioria dos casos de adsorção em fase líquida.

- Natureza do solvente: Dependendo de qual solvente for utilizado na adsorção ele pode competir com soluto na ocupação dos sítios de adsorção.

- Área superficial do adsorvente: A princípio, quanto maior a área superficial do adsorvente maior será a capacidade de adsorção, porém deve-se considerar o tamanho dos poros e o diâmetro cinético do adsorvente.

- Distribuição de tamanho de poro do adsorvente: materiais que possuem poros com tamanhos menores que 20 Å são chamados de microporos, entre 20 e 500 Å são chamados mesoporos e maiores que 500 Å são chamados macroporos.

- Natureza do soluto: A principal influência da natureza do soluto diz respeito sobre sua existência na forma neutra ou ionizada, a qual determina sua afinidade com o adsorvente.

- pH da solução: O pH da solução irá determinar a forma com que estarão distribuídas as espécies químicas em um determinado meio. O potencial de carga zero (PCZ) de uma superfície indica o valor do pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Para valores inferiores ao PCZ a carga superficial do adsorvente é positiva e a adsorção de espécies carregadas negativamente é favorecida. Por outro lado, para valores mais positivos que o PCZ a carga superficial é negativa favorecendo a adsorção de espécies carregadas positivamente (APPEL, 2003). Quando a carga da superfície de um adsorvente em um dado pH é igual a cargas da espécie que será adsorvida, acontecerá uma repulsão mútua, já que as forças de atração/repulsão são fortes em relação as forças fracas de adsorção como a de Van der Waals (COONEY, 1998).

## 2.2. Adsorventes

Os adsorventes têm vasta utilização industrial e geralmente sua finalidade é separar e/ou purificar determinada substância. Para um sólido ser considerado um bom adsorvente para uso industrial ele deve apresentar alta eficiência de remoção e estar disponível a um baixo custo (KURODA e ALBUQUERQ, 2005).

Adsorventes podem ser produzidos a partir de precursores biomássicos provenientes de um subproduto ou resíduo industrial, apresentando assim um baixo custo de obtenção (MOHAN e SREELAKSHMI, 2007). Como exemplo pode ser citada a casca de soja, que é um subproduto do setor de processamento de soja e representa, segundo PUKASIEWICZ *et al.* (2004), 84,5% do resíduo sólido total gerado. Esse subproduto é vendido a um baixo preço como ração animal (MARSHALL *et al.*, 1999).

Para serem utilizados como adsorventes, os materiais precisam apresentar algumas características, tais como seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, baixo custo de obtenção e processamento (sendo um diferencial importante para aplicação industrial em larga escala), inércia química, alta densidade, elevada área superficial específica e distribuição de poros adequada para a adsorção do soluto desejado. Estas características podem ser intrínsecas do material ou acontecer devido à forma de preparação do material.

### **2.2.1. Preparação de carvões ativados**

Para síntese de um material adsorvente utilizando como precursor uma biomassa, como por exemplo, a casca de soja, é necessário que esta passe por um processo de conversão termoquímica (SOARES, 2014), que geralmente envolve duas etapas: carbonização e ativação.

A carbonização, também conhecida como pirólise lenta, é aplicada para a produção de carvão e baseia-se na transformação da matéria orgânica, por aquecimento na ausência de O<sub>2</sub>, em que muitos compostos são removidos. Após esse processo o carvão formado permanece com preenchimento parcial de seus poros devido à presença de resíduos, como substâncias betuminosas e alcatrões. Diante deste fato, é necessário que o carvão resultante da carbonização passe por processo de ativação química e/ou física para desobstrução destes poros. Esse processo consiste em reações secundárias que resultam no aumento da área superficial (SCHNEIDER, 2008). A ativação química ocorre em um método de único passo na presença de substâncias químicas, enquanto a ativação física envolve carbonização e em seguida gaseificação na presença de um gás ativante que pode ser CO<sub>2</sub> ou vapor d'água.

Na ativação física o precursor desenvolve uma estrutura porosa que aumenta sua área superficial através de um tratamento térmico que pode variar de 700 a 1100 °C, conforme ilustrado na Figura 2. Essa ativação baseia-se no fato de que alguns átomos da estrutura são mais reativos com alguns gases do que a matriz carbonácea, por isso eles são retirados de forma seletiva. As reações que ocorrem durante a ativação são apresentadas pelas Equações 1 a 3.

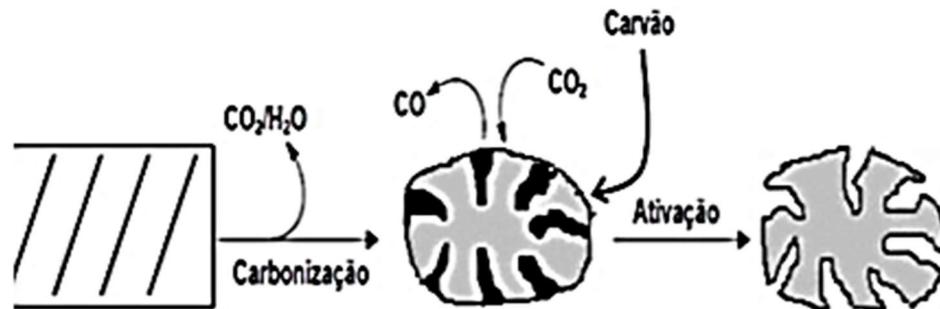
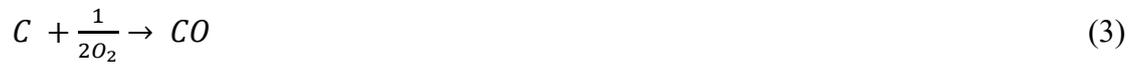
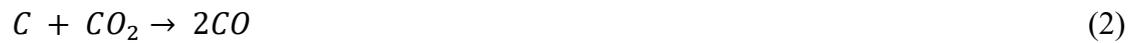


Figura 2: Ativação física com  $CO_2$  (SCHNEIDER, 2008).

### 2.3. Termodinâmica da adsorção

#### 2.3.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade do soluto adsorvido e a pressão ou concentração da fase fluida a uma temperatura constante (COONEY, 1998). Para a obtenção de uma isoterma são geradas várias concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ), quando a relação entre a concentração inicial ( $C_0$ ) e/ou a massa de adsorvente  $W$  é alterada. Os valores de concentração na fase sólida ( $q_e$ ) podem ser facilmente calculados pela Equação (4), a qual representa o balanço de massa no sistema. A representação gráfica dos valores de  $q_e$  em função de  $C_e$  é denominada de isoterma de adsorção (COONEY, 1998).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (4)$$

onde  $V$  é o volume da fase líquida.

Segundo McCABE *et al.* (1991) existem cinco formas de isotermas de adsorção para um determinado sistema: isoterma linear, isoterma favorável, isoterma fortemente favorável,

isoterma desfavorável e isoterma irreversível. A Figura 3 a seguir mostra como essas isotermas se comportam.

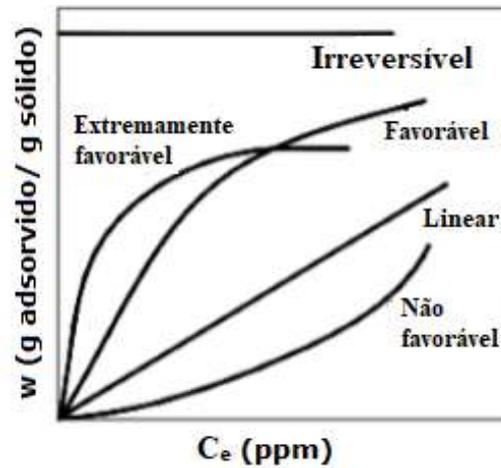


Figura 3- Isotermas de Adsorção (Adaptado de MCCABE *et al.*, 1991).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as isotermas de adsorção/dessorção de acordo com seu formato e tipo de histerese. Na Figura 4 são mostrados os seis tipos de isotermas segundo a IUPAC.

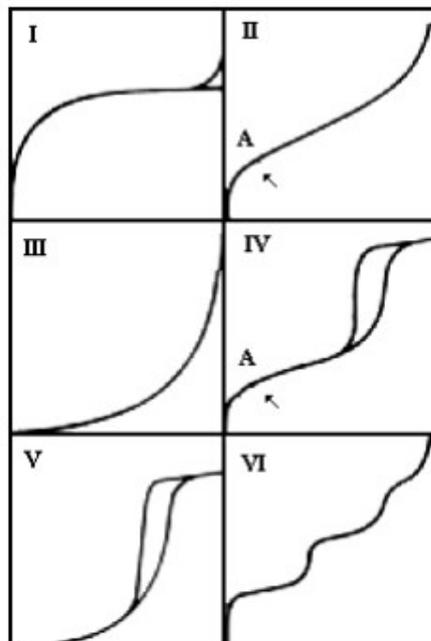


Figura 4 - Tipos de isoterma de acordo com a classificação da IUPAC (GREEG e SING, 1982).

A isoterma de tipo I é específica de adsorção em monocamada e apresenta um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão até certo patamar. Essa isoterma indica a presença de microporos na superfície. A isoterma tipo II é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos e o valor do ponto A que corresponde a uma monocamada adsorvida pode ser obtido caso o ponto de inflexão seja nítido. Na isoterma tipo III, as moléculas de soluto têm mais interações entre elas do que com a superfície, porém na medida em que a adsorção procede ela pode ser facilitada, sendo que a interação das moléculas do soluto será maior com a camada adsorvida. A isoterma tipo IV é obtida com adsorventes mesoporosos e no ponto A também há cobertura de uma monocamada. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressões relativas menor que 1 ( $P/P_0$ ). As isotermas do tipo V são comuns, mas podem aparecer em alguns adsorventes porosos, ele possui o *loop* de histerese como ocorre no tipo IV, porém possuem fracas interações como a isoterma III. A isoterma do tipo VI é associada a adsorção em superfícies não porosas uniformes e é uma variante da isoterma tipo II.

### 2.3.1.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que em um processo de adsorção, quando o equilíbrio é atingido, o fluxo de moléculas que adsorvem no sólido e que deixam a superfície são iguais (COONEY, 1998). O modelo de Langmuir assume quatro hipóteses: 1) A adsorção ocorre em um número definido de sítios; 2) a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio pode abrigar somente uma molécula; 3) a energia de adsorção é igual para todos os sítios e 4) não existe força de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, porque o número de sítios por unidade de massa é fixo, então a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja satisfeita.

A Equação 5, proposta por Langmuir, sugere que a taxa de adsorção é supostamente proporcional à concentração de soluto na solução ( $C_e$ ) e à área desocupada, onde  $\theta$  é a fração da superfície ocupada (COONEY, 1998).

$$\text{taxa de adsorção} = KC_e(1 - \theta) \quad (5)$$

onde  $K$  é uma constante de proporcionalidade. Como o modelo prevê sítios homogêneos e adsorção em monocamada, o valor de  $K$  é o mesmo para todos os sítios e a adsorção deixa de acontecer quando  $\theta = 1$  (COONEY, 1998). Segundo a Equação 6, Langmuir sugere que a taxa de dessorção será proporcional a uma constante de dessorção  $K'$  e a quantidade de soluto sobre a superfície.

$$\text{taxa de dessorção} = K'\theta \quad (6)$$

Conforme proposto por Langmuir, as taxas de adsorção e dessorção se igualam resultando nas Equações 7 e 8.

$$KC_e(1 - \theta) = K'\theta \quad (7)$$

$$\theta = \frac{KC_e}{(K' + KC_e)} = \frac{bC_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (8)$$

onde  $b$  é uma constante que relaciona a taxa de adsorção e dessorção, como mostra a Equação 9.

$$K_L = \frac{K}{K'} \quad (9)$$

A Equação 8 pode ser rearranjada, obtendo-se então a Equação 10, sendo usualmente preferível utilizar  $q$  em mg de soluto adsorvido por grama de adsorvente.

$$q = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

onde  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção. Fisicamente, o valor de  $q_m$  seria atingido quando se obtém uma monocamada completa. A Equação 11 representa a forma linearizada da equação de Langmuir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (11)$$

Segundo o modelo de Langmuir, existe um parâmetro adimensional chamado de fator de separação ( $R_L$ ), dado pela equação 12. Quando esse fator apresenta valores entre 0 e 1, a isoterma é do tipo favorável. Fisicamente, quanto menor o valor de  $R_L$  maior a afinidade do adsorbato pela fase sólida e mais convexa sua isoterma de adsorção. Em projetos industriais de

processos de adsorção em batelada, isotermas convexas necessitam de uma menor dosagem de adsorvente para diminuir a concentração de um certo volume de solução de  $C_0$  para um  $C_1$  arbitrário. Sendo que, dosagem é quantidade de adsorvente por volume ( $\text{mg L}^{-1}$ ) requerido no processo.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_e} \quad (12)$$

### 2.3.1.2. Isoterma de Freundlich

Geralmente o modelo de Freundlich representa a maioria dos dados obtidos para fase líquida (COONEY, 1998) e é dado pela Equação 13.

$$q = K C_e^{1/n} \quad (13)$$

A Equação 14 representa a forma linearizada da equação de Freundlich.

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (14)$$

Onde  $n$  é constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich dada em  $\text{L g}^{-1}$ .

O modelo Freundlich não impõe que a camada superior à superfície deva se aproximar de um valor constante, ou seja, forme uma monocamada completa à medida que  $C_e$  aumenta. Pelo contrário, como pode ser visto na Equação (13), o valor de  $q$  pode continuar a aumentar à medida que  $C_e$  aumenta. Contudo, fisicamente isto não é possível, por isso para valores elevados de  $C_e$  a equação de Freundlich não se ajusta (COONEY, 1998).

Em suma, para uma adsorção ser favorável o valor de  $n$  da equação de Freundlich deve estar entre 1 e 10 e quanto maior o valor de  $n$ , mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Quando o valor  $1/n$  for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando  $1/n$  é menor que 1, a adsorção é desfavorável (COONEY, 1998).

Ao contrário da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich pressupõe que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é exponencial e não uniforme. Porém, há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do

tipo exponencial e assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá fracamente (COONEY, 1998).

### 2.3.1.3. Isoterma de Redlich – Peterson

A partir das isotermas de Freundlich e Langmuir foi desenvolvida a isoterma de Redlich – Peterson. Essa isoterma incorpora três parâmetros relacionados com  $C_e$  para obter  $q_e$ , podendo ser aplicadas em sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação 15 representa o modelo de Redlich – Peterson.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a C_e^b} \quad (15)$$

onde,  $K_R$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ),  $a$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e o expoente  $b$  são as constantes de Redlich-Peterson. O parâmetro  $b$  varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de zero, maior é o grau de heterogeneidade na superfície de adsorção.

### 2.3.2. Parâmetros termodinâmicos

Conhecendo-se a influência da temperatura no processo de adsorção é possível determinar as grandezas termodinâmicas: energia de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ). Essas grandezas permitem identificar se o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico ou endotérmico (MALEKI *et al.*, 2015).

Valores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$  negativos sugerem que o processo é espontâneo. Porém, valores positivos para  $\Delta S$  sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido podendo acontecer mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Em relação a  $\Delta H$ , valores negativos acontecem em processos exotérmicos e valores positivos em processos endotérmicos (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

O  $\Delta H$  para processos de adsorção física são na maioria dos casos negativos e a energia liberada é chamada de entalpia de adsorção ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ). O equilíbrio desses processos é rapidamente estabelecido e os valores de  $\Delta H_{\text{ads}}$  estão geralmente na faixa entre  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não excedendo  $-60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . As moléculas adsorvidas na adsorção física geralmente não estão ligadas a um sítio específico e podem se mover, rotacionar e difundir lateralmente ao longo da superfície (ZUIM, 2010).

A variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) pode ser calculada utilizando a Equação 16 e é função da constante de equilíbrio  $K_L$ , que por sua vez varia em função da temperatura do processo de adsorção (ZUIM, 2010).  $\Delta G$  é também uma função de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  ( equação 17).

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura, em Kelvin (K). O valor de  $K_L$  é obtido a partir da isoterma de Langmuir.

Igualando-se as Equações 15 e 16 é possível obter os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  através dos coeficientes linear e angular da reta de  $\ln(K_L)$  em função de  $1/T$ , respectivamente (equação 18).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

### 2.3.3. Calor isostérico de adsorção e heterogeneidade da superfície do adsorvente

Calor isostérico de adsorção ( $\Delta H_{st}$ ) é o nome dado à energia liberada em um processo de adsorção para uma quantidade constante de cobertura da superfície ( $q_e$ ) e pode ser relacionado à temperatura e à concentração de equilíbrio pela Equação 19 (ZUIM, 2010), que após sua integração resulta na Equação 20.

$$\frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln C_e}{\partial T} \right)_{q_e} \quad (19)$$

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_{st}}{RT} + \text{constante} \quad (20)$$

O valor da concentração no equilíbrio  $C_e$  é obtido a partir das isotermas de adsorção para cada temperatura para um dado valor de  $q_e$ . O valor de  $\Delta H_{st}$  pode ser determinado a partir do coeficiente angular da reta de  $\ln C_e$  em função de  $1/T$ .

Uma superfície heterogênea irá apresentar variações nos valores de  $\Delta H_{st}$  mostrando que a superfície não é energeticamente uniforme, e estes valores decrescem a medida que a

quantidade adsorvida aumenta, enquanto que uma superfície homogênea não apresentará variação nos valores de  $\Delta H_{st}$  (ZUIM, 2010; SCHNEIDER, 2008).

## 2.4. Cinética da adsorção

A cinética de um processo de adsorção expressa a variação de remoção do soluto em função do tempo e envolve a transferência de massa de uma ou mais substâncias da fase líquida para a fase sólida, ocorrendo primeiramente através dos macroporos e depois se difundindo até o interior da partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A cinética de adsorção pode ser influenciada pelos processos de transferência de massa externa à partícula e pela difusão nos poros.

A cinética dos processos de adsorção pode ser expressa, por exemplo, por modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Estes modelos assumem que a diferença entre a massa adsorvida em um tempo qualquer e a massa adsorvida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção (AZIZIAN, 2004).

### 2.4.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção de sólidos em sistemas sólido-líquido. A Equação 21 descreve esse modelo e é conhecida como equação de Lagergren. Na Equação 22 é apresentada sua forma linearizada (GUSAIN *et al.*, 2016).

$$q = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (21)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (22)$$

nestas equações  $K_1$  é a constante cinética de primeira ordem em  $\text{min}^{-1}$ ,  $q$  é a concentração de soluto na fase sólida em um tempo qualquer ( $t$ ).

### 2.4.2. Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 23 e sua forma linearizada é representada na Equação 24 (HO, 2006).

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{q_e K_2 t} \quad (23)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t} \quad (24)$$

onde,  $K_2$  é a constante cinética de segunda ordem dada em  $\frac{g}{mg \min}$ .

## 2.5. Ácido Cafeico

Grande parte dos compostos fenólicos em frutas, vegetais e alimentos derivados dos mesmos está associada à redução de doenças cardiovasculares, câncer e outras doenças crônicas (SPENCER *et al.*, 2008). Isto se deve à ação antioxidante desses compostos e sua habilidade de sequestrar radicais livres e metais pró-oxidantes (OLIVEIRA e BASTOS, 2011). Esses mesmos compostos podem ser encontrados também em alguns resíduos industriais, nos quais muitas vezes, são considerados como poluentes. Dentre esses resíduos destacam-se aqueles provenientes do processamento do azeite, vinho e do café (BARRETO *et al.*, 2012; MURTHY e NAIDU, 2012).

Dentre os compostos fenólicos estão os ácidos fenólicos, que podem ocorrer naturalmente ou então formar ligações entre si ou com outros compostos formando derivados. A ligação mais importante que ocorre dentre esses ácidos é a do ácido cafeico com o ácido quínico, originando o ácido clorogênico, que juntamente com o cafeico são relatados como os de maior atividade antioxidante (SOARES, 2002).

Além da capacidade antioxidante do ácido cafeico (Figura 5), destaca-se também sua capacidade de inibição do processo em que células normais se tornam células cancerígenas, suas propriedades antivirais, anti-inflamatórias e antirreumáticas (SINGLETON e CILLIERS, 1991). A molécula do ácido cafeico possui dois grupos, carboxílico e o-difenol, que possuem grande potencial para sequestrar metais na forma de complexos. São vários os estudos existentes na literatura sobre a oxidação do ácido cafeico, mas ainda são poucos os estudos sobre sua adsorção e recuperação (BARRETO *et al.*, 2012).

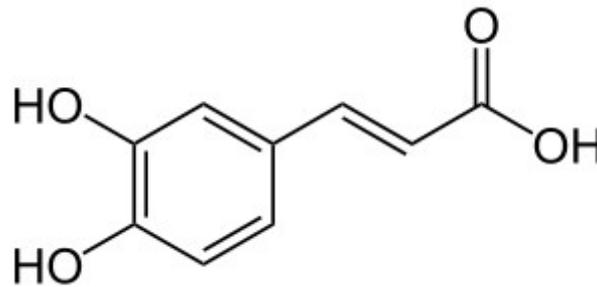


Figura 5 - Representação da molécula ácido 3,4-diidroxicinâmico, conhecida como ácido cafeico.

## 2.6. Adsorção de ácido cafeico ou efluentes fenólicos contendo ácido cafeico e síntese de adsorventes magnéticos: Estado da arte

Existem alguns estudos relatados na literatura sobre adsorção de ácido cafeico ou soluções/efluentes fenólicos contendo ácido cafeico, em diferentes adsorventes. POMPEU (2007) estudou a adsorção de ácido cafeico em diferentes em resinas sintéticas macroporosas (EXA118, EXA90, XAD16 e XAD 7), alcançando uma adsorção de 61,24 mg g<sup>-1</sup> em EXA118; 45,13 mg g<sup>-1</sup> em EXA90; 46,52 mg g<sup>-1</sup> em XAD16 e 63,13 mg g<sup>-1</sup> em XAD 7. As isotermas de adsorção para todas as resinas tiveram o melhor ajuste para Langmuir e os valores de  $\Delta G$  encontrados para o processo de adsorção foram entre -2,95 e -0,15 kJ mol<sup>-1</sup>. O tempo de equilíbrio de adsorção foi de 80 min pra EXA118 e XAD16, tendo suas cinéticas de adsorção seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem. BARRETO *et al.* (2012) também estudaram a adsorção de ácido cafeico, porém utilizando dióxido de titânio como adsorvente irradiados com luz solar, a fim de verificar se também não ocorria a degradação do ácido a luz natural. Através dos espectros de absorção em UV-vis foi observado que não ocorreu degradação do ácido cafeico. O modelo de BET foi o que melhor se ajustou à isoterma obtida, alcançando uma capacidade de adsorção máxima de 195,4 mg g<sup>-1</sup>.

RICHARD *et al.* (2009) estudaram a adsorção de compostos fenólicos, em carvão Picactif TE80<sup>®</sup>. A solução estudada continha tirosol, catecol e os ácidos verátrico, vanílico e cafeico. O valor de capacidade de adsorção encontrado para o ácido cafeico foi de 229 mg g<sup>-1</sup>, e o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou à isoterma.

ALIAKBARIAN *et al.* (2015) estudaram a adsorção de efluentes da produção de azeite utilizando azeitona *Taggiasca*, em carvão comercial. Foi quantificada a concentração de compostos fenólicos utilizando o método de Folin-Cicalteu. Estudos foram realizados variando

a quantidade de adsorvente e a temperatura, encontrando a condição ótima de 8 g de adsorvente/100 mL de solução. As capacidades máximas de adsorção de fenólicos a 10 °C, 25 °C e 40 °C foram de 35,8, 35,4 e 36,1 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados da isoterma e o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou aos dados cinéticos.

Carvões magnéticos já foram sintetizados por LEITE (2016), que misturou carvão ativado comercial com nanopartículas de ferro pelo método de co-precipitação. Este método consiste em adicionar soluções contendo ferro trivalente (Fe<sup>3+</sup>) e ferro bivalente (Fe<sup>2+</sup>), em uma proporção de 2:1 em um meio ácido (utilizando HCl) a 70 °C, em seguida, adicionar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 M e permanecer em agitação por 2 horas, posteriormente lavando e centrifugando por 10 vezes. O material obtido foi seco em estufa em 60 °C. Duas sínteses foram realizadas, uma utilizando carvão produzido pela Synth® (chamado de carvão A) e produzido pela Sigma Aldrich® (chamado de carvão B) com o intuito de estudar adsorção de bisfenol-A. As análises de DRX mostraram que foi formada a fase magnetita. Análises de ICP-OES revelaram um teor de 29,63 % e 36,48% de magnetita para o carvão A e B, respectivamente. As análises magnéticas por VSM alcançaram 23,5 meu g<sup>-1</sup> de magnetização de saturação para os dois carvões. E as análises de BET mostraram que a área do carvão A puro que era de 726,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> diminuiu para 437,15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> após a impregnação de ferro e a área do carvão puro B que era de 855,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> diminuiu para 320,39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, obtendo isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> típica de material microporos.

COSTA (2017) também utilizou carvão ativado comercial e impregnou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) pelo método de co-precipitação, porém utilizando solução de ferro bivalente seguida de rápida oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O carvão foi utilizado para adsorção de manganês. A presença da maghemita foi confirmada por DRX e Mossbauer.

FUNGARO, *et al.* (2010) sintetizaram zeólitas a partir de cinzas de carvão e as impregnaram com partículas magnéticas utilizando também o método de co-precipitação com soluções contendo ferro trivalente e bivalente na proporção 2:1 a 50 °C e utilizando uma razão em massa de 2:1 de zeolita/óxido de ferro. O adsorvente obtido foi utilizado para adsorção de Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. As análises de FTIR revelaram ligações Fe-O na superfície do adsorvente e as análises de DRX mostraram que foram formadas fases de magnetita e maghemita. O adsorvente apresentou uma área superficial específica de 53 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pelo método BET e uma magnetização de saturação de 17 emu g<sup>-1</sup> pela análise VSM.

MARIANO e COUCEIRO (2015) pirolisaram borra oleosa, resíduo da queima em usinas termoeletricas, a 450 °C (aumentando a temperatura em 50 °C a cada 2 h), e promoveram a ativação deste material utilizando cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) na proporção 1:1 (m/m), sob atmosfera de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), a temperatura de 400 °C por 3 h. O material foi lavado com ácido clorídrico. Óxido de ferro foi sintetizado pelo método de co-precipitação, a partir da decomposição térmica do nitrato férrico nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera oxidante a 400 °C por 4 h. Os adsorventes foram produzidos a partir da mistura do carvão ativado e óxido de ferro na proporção 1:1 (m/m), dissolvidos em acetona por 60 min a 60 °C, após este tempo três amostras foram calcinadas a temperatura de 400 °C, 600 °C e 800 °C sob fluxo de  $\text{N}_2$  ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ). Os adsorventes foram utilizados na adsorção de azul de metileno,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . As análises de FTIR mostraram que há ligações Fe-O na superfície do adsorvente e a análise de DRX revelou reflexões intensas e majoritárias de hematita e outras reflexões menores características da magnetita/maghemita. No carvão calcinado a 400 °C, reflexões apenas de magnetita/maghemita no carvão ativado a 600 °C e apenas fases de wustita e ferro metálico no carvão calcinado a 800 °C. As magnetizações dos carvões foram verificadas utilizando um ímã comum.

De acordo com os trabalhos apresentados, em todos os estudos, os carvões e os óxidos de ferro foram sintetizados separadamente, sendo que na síntese dos óxidos foi sempre por meio do método de co-precipitação. Apenas MARIANO e COUCEIRO (2015) sintetizaram seu carvão utilizando de matéria biomássica, e nenhum dos autores realizou o processo de adsorção em meio ácido, não podendo ser discutido a possível lixiviação de Fe no processo de adsorção. A maior capacidade de adsorção para ácido cafeico foi encontrada por RICHARD *et al.* (2009) utilizando carvão comercial, obtendo valor de  $229 \text{ mg g}^{-1}$ , e a maior capacidade de adsorção para efluentes reais fenólicos foi encontrada por ALIAKBARIAN *et al.* (2015) em carvão também comercial, com valor máximo de  $36,1 \text{ mg g}^{-1}$ . Apenas foram encontrados estudos de adsorção utilizando efluentes fenólicos da indústria do azeite. Não foram encontrados na literatura artigos relatando a adsorção de ácido cafeico em adsorventes magnéticos.

### 3. Objetivos

O objetivo geral foi desenvolver carvões ativados e magnéticos utilizando a casca de soja como material precursor, para a recuperação por adsorção de ácido cafeico. Para que este objetivo fosse alcançado os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. Sintetizar e caracterizar adsorventes magnéticos contendo diferentes teores de ferro.
2. Caracterizar os adsorventes obtidos: DRX, FTIR, TG, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, VSM e PCZ.
3. Determinar as isotermas de adsorção do ácido cafeico utilizando os adsorventes sintetizados.
4. Determinar a cinética de adsorção do ácido cafeico nos adsorventes magnéticos que obtiveram melhores resultados de capacidade de adsorção.
5. Estudar a influência do pH nos adsorventes magnéticos que apresentaram melhores resultados de capacidade de adsorção.
6. Estudar a influência da temperatura e determinar os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) e calores isostéricos de adsorção de ácido cafeico no adsorvente magnético com melhor resultado de adsorção (combinando capacidade de adsorção e cinética).
7. Testar a dessorção do ácido cafeico em diferentes solventes.
8. Obter a cinética de dessorção e adsorção do carvão regenerado para ácido cafeico.
9. Estudar a adsorção de um efluente real obtido do processo de beneficiamento do café no adsorvente magnético com melhor resultado de adsorção para ácido cafeico.

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1. Materiais**

Como precursor dos adsorventes utilizou-se casca de soja proveniente da soja disponível no varejo. Para a síntese do polímero contendo Fe, foi utilizado nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Synth), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Cinética Química) e etilenoglicol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , Synth). Para lavagem do carvão ativado soluções ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) a partir de ácido clorídrico 37% (AppliChem) foram preparadas. O ácido cafeico (Sigma-Aldrich) foi utilizado nos experimentos de adsorção. No processo de dessorção foram testadas soluções preparadas a partir de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich), metanol P. A. (Sigma-Aldrich) e etanol anidro P.A. (Sigma-Aldrich).

Os efluentes reais, eram resíduos da mucilagem do processamento por via úmida do café “Aranás” proveniente da lavoura da Agência da Inovação do Café (INOVA CAFÉ) /UFLA da safra de junho/2018. Para realização do método Folin-Cicalteu e a curva de calibração em

equivalentes de ácido gálico foi utilizado o reagente Folin-Cicalteu (Sigma-Aldrich), ácido gálico (Sigma-Aldrich) e carbonato de sódio (Synth).

## 4.2. Procedimentos experimentais

### 4.2.1 Síntese dos adsorventes

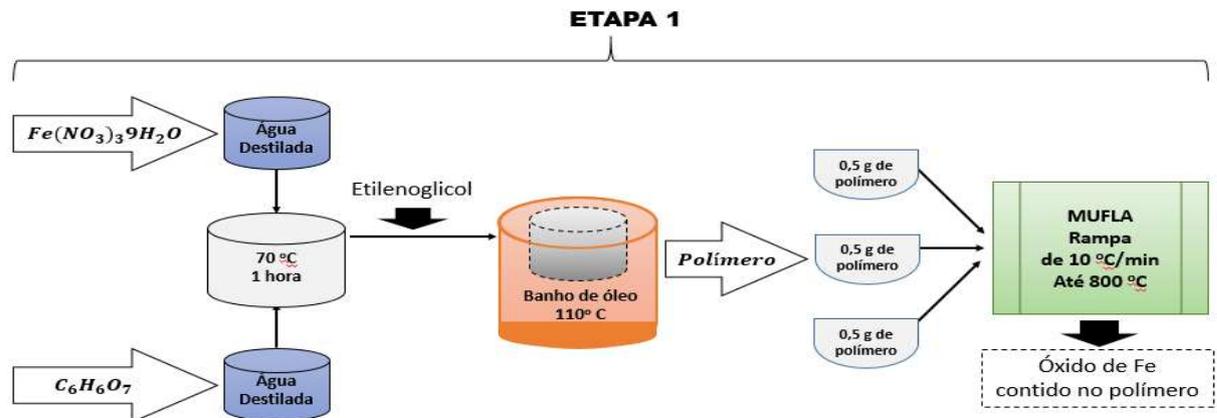
A síntese dos adsorventes foi realizada em 3 etapas: síntese do polímero contendo ferro, carbonização/ativação em reator de pirólise e lavagem do carvão. A primeira etapa é ilustrada na Figura 6(a), a segunda etapa na Figura 6(b) e a terceira na Figura 6(c).

Etapa 1: Primeiramente, foi formado o citrato metálico utilizando 15,14 g de nitrato férrico e 21,61 g de ácido cítrico, obedecendo a proporção 3:1 (molar) de ácido/metal. Os dois compostos foram dissolvidos separadamente em água destilada, misturados e mantidos a 70 °C por 1 hora. O citrato obtido foi adicionado ao etilenoglicol obedecendo a proporção de 6:4 (em massa) de citrato/etilenoglicol. A mistura foi colocada em um béquer e imersa em um banho de óleo a 110 °C até que fosse formada uma massa viscosa. Para quantificar a quantidade de ferro obtido no polímero, cadinhos contendo cada um 0,5 g do polímero foram colocados em uma mufla (EDG 7000) previamente programada com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 800 °C, e então mantida por 3 horas. Ao final deste tempo, as amostras foram pesadas. A razão entre a massa final e a massa inicial contida em cada cadinho forneceu a porcentagem de óxido de Fe contido no polímero.

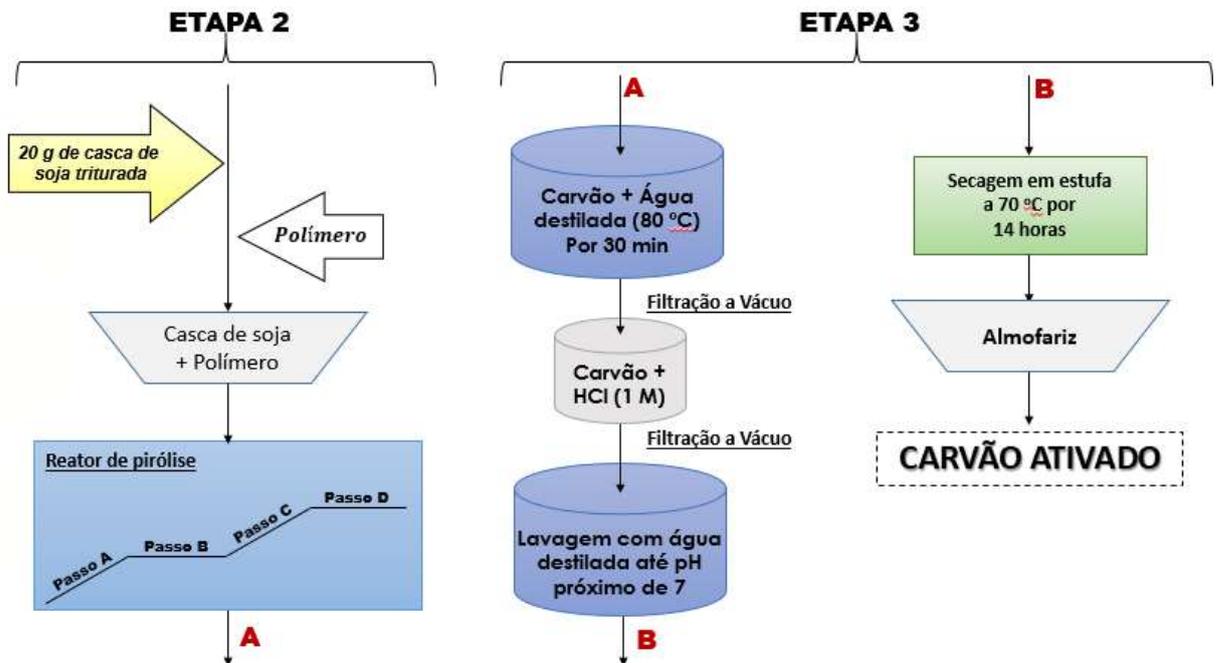
Etapa 2: Para carbonização foram utilizadas 20 g de casca de soja. O polímero e a casca de soja foram misturados e colocados em um reator de pirólise (Thermo Scientific Lindberg, Blue M 1100C Tube Furnace) mostrado na Figura 7, programado com os seguintes passos, conforme Figura 8: A) Rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> até uma temperatura de 550 °C; B) a temperatura de 550 °C foi mantida por 2 horas com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>; C) rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 700 °C ou 800 °C de com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e D) a temperatura de 700 °C ou 800 °C foi mantida por 1 hora com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> (Air Liquide). O Reator foi desligado e deixado resfriar com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

Etapa 3: Depois de retirado do forno o carvão foi lavado com água destilada a 80 °C por 30 minutos, duas vezes. Uma lavagem com HCl 1 M por 30 minutos foi realizada e novamente o carvão foi lavado com água destilada até que se atingisse um pH próximo ao neutro. O carvão

foi seco em uma estufa (Quimis Q317M) a 70 °C por 14 horas e então macerado em um almofariz.



a)



b)

Figura 6 – (a) Ilustração da síntese do polímero pelo método de Pechini modificado e (b) ilustração das etapas de carbonização, ativação e lavagem do carvão de casca de soja.

Foram preparados cinco adsorventes, sendo que para cada um foram utilizadas as seguintes proporções e temperaturas de ativação: 20 g de casca de soja e 3 g de polímero com ativação a 800 °C, 20 g de casca de soja e 5 g de polímero com ativação a 800 °C, 20 g de casca de soja e 3 g de polímero com ativação a 700 °C, 20 g de casca de soja com ativação a 800 °C e 5 g de polímero ativado a 700 °C. Esses adsorventes foram intitulados com as siglas: CM1,3-

800; CM12-800; CM3-700; CS-800 e polímero ativado, respectivamente. Essas condições foram estabelecidas com base na literatura e em testes preliminares.



Figura 7: Imagens do reator de pirólise (Thermo Scientific Lindberg, modelo Blue M 1100C Tube Furnace).

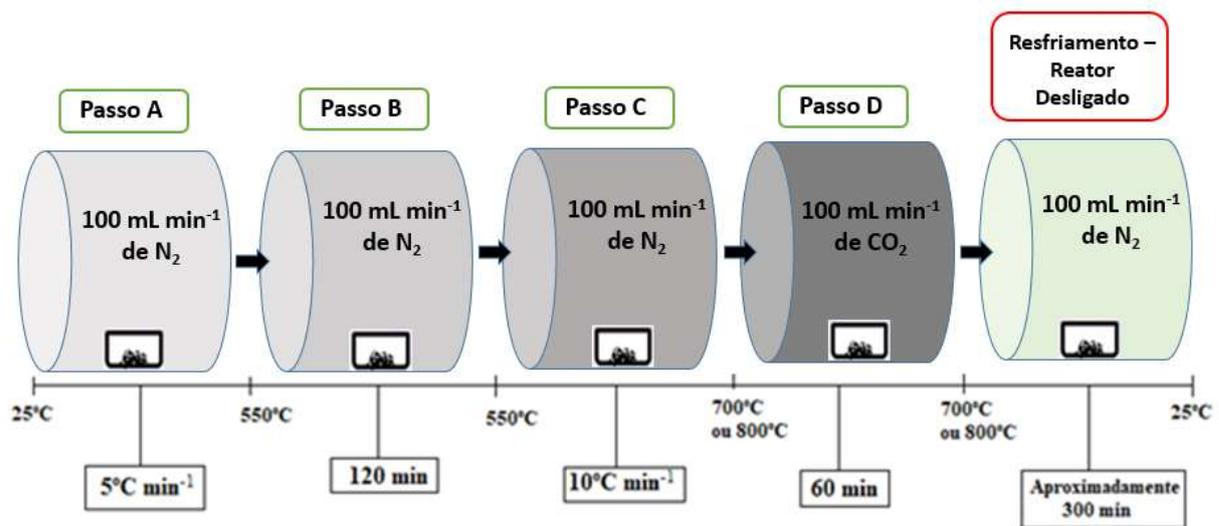


Figura 8: Ilustração das etapas de carbonização e ativação da casca de soja.

## 4.2.2. Caracterização dos adsorventes

### 4.2.2.1. Potencial Zeta

O potencial zeta fornece uma medida da repulsão ou atração provenientes das cargas das partículas. O potencial é medido através da mobilidade eletroforética em um campo elétrico. O potencial zeta não pode ser medido diretamente, por isso é calculado através do acompanhamento do movimento de partículas em um campo elétrico (ABREU, 2011). As análises foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano ZS. Antes da análise os

adsorventes foram dispersos em água milli-Q com o auxílio de um ultrassom de alta potência (UP1000/Hielscher). O pH do meio foi modificado de 1 a 14 com auxílio de uma solução de HCl 1,0 M e KOH 1,0 M. Mediu-se o valor do potencial Zeta (em mV) para cada valor de pH.

#### **4.2.2.2. Difratometria de raio X – DRX**

As análises de DRX foram realizadas para determinar a estrutura cristalina do material, identificando os óxidos de Fe formados no adsorvente. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 utilizando radiação de Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), em um intervalo de  $10\text{--}80^\circ$  sob corrente de 30 mA e tensão de 30 kV.

#### **4.2.2.3. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR**

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fim de verificar a presença de grupos químicos na superfície do carvão. Essa técnica se baseia na absorção da radiação no infravermelho e sua transformação em energia vibracional e rotação molecular (BARBOSA, 2007). As medidas foram realizadas em espectrômetro FTIR Bruker Vertex 70. Para tanto, foram preparadas pastilhas contendo 1,0 mg de amostra e 100 mg de KBr. As pastilhas foram armazenadas em estufa de modo que não houvesse a presença de umidade durante a análise. Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.2.4. Análise de magnetização por magnetometria de amostra vibrante - VSM**

A análise MPMS (Magnetic Property Measurement System), também conhecida pelo nome de seu sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) é uma técnica de detecção de magnetização de partículas através da histerese magnética. Esta técnica se baseia no efeito Josephson (aparecimento de uma corrente elétrica que flui entre dois materiais supercondutores fracamente ligados) e detecção de um sinal de tensão proporcional à variação do fluxo magnético produzido pelo deslocamento da amostra ao longo de um sistema de detecção formado por bobinas (SANTOS, 2015).

As amostras foram pesadas e envoltas em capsulas. Estas foram encaixadas no sistema VSM (Vibrating Sample Magnetometer) modelo 4500 acoplado a um eletroímã. O campo eletromagnético do eletroímã foi variado de 0 Oe até 10 kOe e de -10 kOe até 10 kOe.

#### 4.2.2.5. Análise Termogravimétrica – TG

Essa é uma técnica que acompanha a perda de massa da amostra em função da temperatura. A termogravimetria diferencial (TGD) determina a perda de massa em cada temperatura analisada. As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q500, em um intervalo de temperatura de 22 °C a 800 °C, com uma taxa de 10 °C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de ar (60 mL min<sup>-1</sup>) e nitrogênio (40 mL/min). Como porta amostra foi utilizado cadinho de platina.

#### 4.2.2.6. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A análise de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente se baseia na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta, sendo possível quantificar elementos como metais e semimetais. Esta análise foi utilizada para determinar a concentração de ferro nas soluções após os processos de adsorção e dessorção.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Duo, da Thermo Scientific. As condições operacionais utilizadas foram: potência de radiofrequência de 1150 W, Plasma de 12,0 L min<sup>-1</sup> de argônio, vazão de gás auxiliar de 0,5 L min<sup>-1</sup> de argônio, vazão de gás no nebulizador de 0,5 L min<sup>-1</sup> de argônio. Três comprimentos de onda do elemento Fe foram monitorados (2382, 2395 e 2599 nm). Para análise de dados foi utilizado o comprimento para o qual se obteve a maior intensidade (2599 nm).

A curva analítica de calibração (Figura A1) foi obtida a partir de concentrações crescentes de Fe (0,005; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2 e 4 ppm), preparadas a partir de um padrão de 1000 ppm (Dinâmica) diluído em uma solução HNO<sub>3</sub> 1,0 M (Sigma). Como 'branco' foi utilizado a solução de HNO<sub>3</sub> 1,0 M.

#### 4.2.2.7. Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos adsorventes sintetizados foram obtidas por meio da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K em um equipamento Quantachrome Autosorb iQ. A área superficial foi calculada de acordo com modelo de

BRUNAUER, *et al.* (1938) – BET - e a distribuição de tamanho de poros pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). As amostras foram previamente tratadas a 180 °C por 1 hora.

### **4.3. Procedimentos analíticos**

#### **4.3.1. Análise da concentração de ácido cafeico**

Para a determinação da concentração de ácido cafeico nas amostras antes e depois da adsorção foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Ultrospec, modelo 210Pro. As absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de 314 nm, característico do ácido cafeico (BARRETO *et al.*, 2012). Os valores de concentração foram determinados a partir de uma curva de calibração (Figura A2).

#### **4.3.2 Análise da concentração de compostos fenólicos no efluente real**

A fim de quantificar os compostos fenólicos presente no efluente, foi utilizado o método do reagente Folin-Ciocalteu. Este se baseia na redução dos ácidos presentes no reagente Folin-Ciocalteu que são o ácido fosfotungstíco ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), o ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), o tungstênio ( $W_8O_{23}$ ) e o óxido de molibdênio ( $Mo_8O_{23}$ ) em meio alcalino. Esses óxidos apresentam coloração azul e absorvância em 760 nm.

O método foi realizado seguindo o mesmo procedimento utilizado por ROMERO (2017), adaptado de SINGLETON e ROSSI (1965). Em suma, colocou-se em tubos Falcon 500  $\mu$ L de amostra (diluídas dez vezes), 2 mL de água destilada, 500  $\mu$ L de reagente Folin-Ciocalteu e 2 mL de uma solução de carbonato de sódio a 10 %m/V. Por fim, as soluções foram homogeneizadas e deixadas durante 60 minutos no escuro. Assim desenvolveu-se uma coloração azul que foi lida em um Espectrofotômetro Digital SP-22 da Biospectro. Em todas as leituras um branco foi preparado da mesma forma que as amostras, porém substituindo a amostra por água destilada. Através de uma curva de calibração de ácido gálico é possível quantificar a amostra em equivalência de ácido gálico (GAE).

### **4.4. Procedimentos experimentais de adsorção**

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em batelada. Para realização dos experimentos foi mantida a relação de massa (mg) /volume de solução (mL) igual a 1. No

preparo das soluções de ácido cafeico foi utilizada uma pequena quantidade de metanol para promover a solubilidade do mesmo. Para cada 100 mg de ácido cafeico adicionava-se aproximadamente 1 mL de metanol. Após completa dissolução, adicionava-se água destilada até o volume requerido para cada concentração.

O procedimento experimental consistiu em adicionar 10 mL da solução de ácido cafeico, ou 10 mL do efluente real filtrado, em contato com 10 mg de adsorvente, em um erlenmeyer. Os erlenmeyers foram colocados em um shaker (TECNAL TE-420), com agitação orbital de 165 rpm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Nos experimentos em que eram necessárias temperaturas diferentes da temperatura ambiente, os erlenmeyers eram colocados em um banho Metabólico (Dubinoff SL157). Ao final de cada experimento a solução final era centrifugada em uma centrífuga para tubos (QUIMIS).

#### **4.4.1. Capacidade de adsorção**

Isotermas de adsorção foram construídas para cada adsorvente a fim de comparar suas capacidades de adsorção. Para tanto foram preparadas soluções contendo 60, 100, 200, 250, 300, 400, 500 e 600 ppm de ácido cafeico em água destilada (foi mantido o pH natural da solução), as quais permaneceram em contato com adsorvente por 24 horas sob agitação em shaker. Esse tempo foi necessário para garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido. Ao final de cada experimento a absorvância foi medida e então determinada a concentração de ácido cafeico na fase líquida no equilíbrio ( $C_e$ ). A razão entre a massa de soluto adsorvida e a massa de adsorvente ( $q_e$ ) foi calculada utilizando a Equação 7. As isotermas  $q_e$  em função de  $C_e$  foram classificadas quanto ao seu tipo (1 a 5) segundo MACCBE *et al.* (1991) (Figura 3) e o melhor modelo de isoterma para o processo foi ajustados usando o programa STATISTICA .

#### **4.4.2. Cinética de adsorção**

A cinética de adsorção foi determinada para os dois melhores adsorventes magnéticos e para o carvão de casca de soja. Definiu-se uma a concentração de 100 ppm para este experimento de acordo com os resultados das isotermas. Vários erlenmeyers contendo 100 ppm de ácido cafeico e 10 mg de adsorvente foram colocadas sob agitação em shaker e retirados separadamente em intervalos de tempo de diferentes. As curvas cinéticas foram expressas em

termos de  $C_e$  ou  $q_e$  em função do tempo. Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda foram ajustados aos dados cinéticos utilizando o programa STATISTICA e as Equações 21 e 23, respectivamente.

#### 4.4.3. Efeito do pH

Para verificar a influência do pH no processo de adsorção foram determinados os valores de potencial de carga zero do adsorvente juntamente com a especiação do ácido cafeico em diferentes valores de pH, a fim de obter o valor que seria mais favorável a adsorção. Os dados estão na Tabela 1 e a representação das diferentes espécies em que o ácido cafeico se apresenta em função do pH está mostrado na Figura 9.

Tabela 1: Frações das espécies de ácido cafeico presentes em diferentes valores de pH obtidas pelo programa SPARC (SEQUEIROS, 2009).

pH	Espécie 1/ %	Espécie 2/ %	Espécie 3/ %	Espécie 4/ %	Espécie 5/ %
1	1	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0
3	0,96	0,04	0	0	0
4	0,71	0,29	0	0	0
5	0,2	0,8	0	0	0
6	0,02	0,97	0	0	0
7	0	0,95	0,05	0	0
8	0	0,65	0,32	0	0,03
9	0	0,15	0,77	0	0,07
10	0	0,02	0,9	0	0,08
11	0	0	0,91	0,01	0,08
12	0	0	0,86	0,07	0,08
13	0	0	0,54	0,41	0,05
14	0	0	0,11	0,87	0,01

Soluções com uma concentração de 100 ppm de ácido cafeico foram preparadas com diferentes valores de pH, previamente ajustados, utilizando soluções de KOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Essas soluções foram colocadas em contato com o adsorvente em um erlenmeyer e deixadas sob agitação em shaker até que o tempo de equilíbrio fosse atingido. Esse experimento foi realizado apenas para os adsorventes magnéticos que apresentaram melhor capacidade de adsorção.

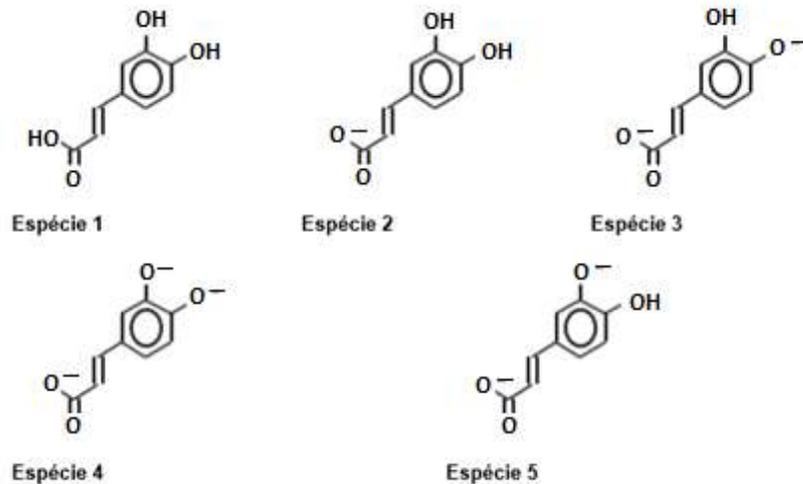


Figura 9: Espécies protonadas e desprotonadas do ácido cafeico em função do pH (SEQUEIROS, 2009).

#### 4.4.4. Obtenção das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas

Utilizando o adsorvente que mostrou os melhores resultados de capacidade de adsorção foram realizados experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C, conforme procedimento já descrito no item 4.3.1, utilizando o carvão magnético de melhor resultado. Para esse experimento foi utilizado um banho termostático com agitação orbital Dubnoff, modelo SL 157.

#### 4.4.5. Dessorção de ácido cafeico

Nos experimentos de dessorção do ácido cafeico utilizou-se o carvão magnético com melhor resultado. A partir de 10 g do carvão ativado saturado adicionou-se 10 mL de metanol, soluções de NaOH (pH 10 e 11) e água a 80 °C. Os experimentos foram realizados em triplicata. As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas e ao final deste tempo a concentração de ácido cafeico foi medida no espectrofotômetro. Para a solução de dessorção para a qual se

obteve o melhor resultado foi então realizada a cinética de dessorção e adsorção utilizando o carvão regenerado, aplicando-se o mesmo procedimento descrito nos experimentos de cinética de adsorção. Após essa etapa, foram então realizados ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, observando-se a variação da quantidade adsorvida em cada processo.

#### **4.4.6. Estudo de adsorção e dessorção de um efluente real**

Um volume de 10 mL do efluente real foi colocado em diferentes erlenmeyers contendo 10 gramas do carvão magnético CM1,3-800. Estes foram deixados em agitação por 24 horas. Ao final deste tempo foi determinada a concentração final de compostos fenólicos através do método de Folin-Ciocalteu. A concentração inicial do efluente foi medida através do método de Folin-Ciocalteu.

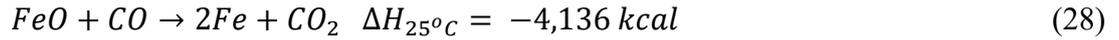
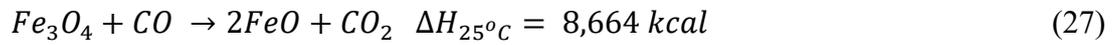
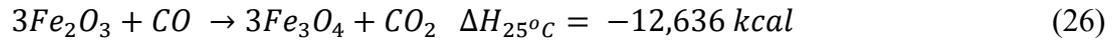
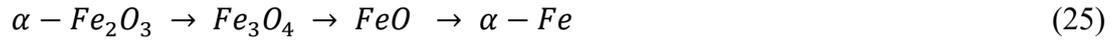
### **5. Resultados e discussões**

#### **5.1. Caracterização dos adsorventes**

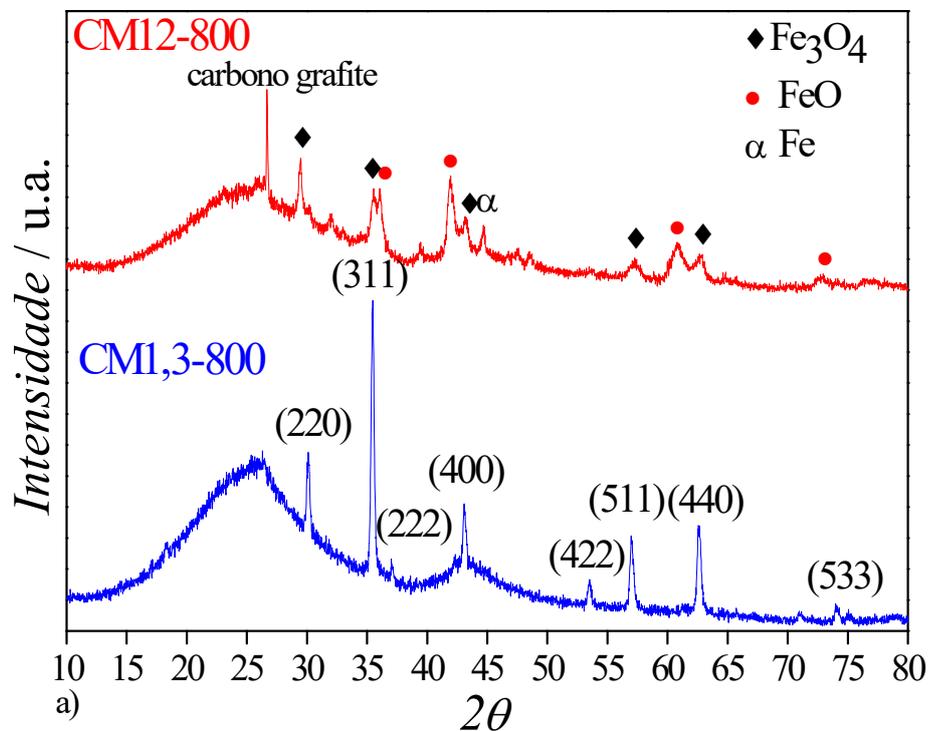
##### **5.1.1. Difractometria de Raios X**

Na Figura 10 são apresentados os padrões de difração de raios X obtidos para os adsorventes CM1,3-800 e CM12-800.

Observa-se na Figura 10(a) que o adsorvente CM1,3-800 apresentou planos principais da fase cristalina magnetita em (220) (311) (222), (400), (422), (511), (440) e (433), o que está de acordo com a ficha JCPDS N° 190629. Além disso, observa-se um halo amorfo centrado em  $2\theta = 24^\circ$ , característico de estruturas de carbono não cristalinas. Entretanto, com o aumento no teor de ferro na matriz de carbono para 12 % (CM1,3-800) é possível observar a formação de duas novas fases: a wüstita (FeO) e  $\alpha$ -Fe. A wüstita e a fase  $\alpha$ -Fe podem ser formadas a partir da redução da magnetita na presença de carbono, uma vez que durante as etapas de pirolise e ativação gases redutores como o CO podem ser liberados da matriz carbonácea utilizada para síntese dos carvões magnéticos, o qual pode levar a uma redução total ou parcial das espécies de ferro presentes, de acordo com as Equações 25 a 28 abaixo (HERRANZ *et al.*, 2006; DING *et al.*, 1996; DING *et al.*, 1998; EMELYANOV *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2016).



Observa-se ainda que para o adsorvente CM12-800 há formação de carbono grafítico, devido a possível ocorrência da reação reversa de Boudouard (Equação 29), a qual pode ser favorecida pela presença das espécies de ferro no material, de acordo com o Diagrama de Chaudron (NOLDIN-JÚNIOR, 2002).



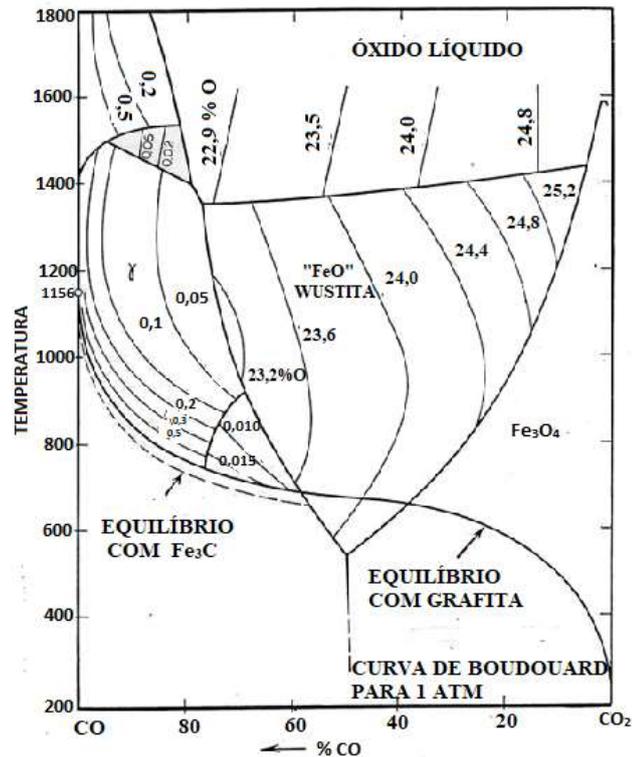


Figura 10: (a) Difratomogramas de raios X para os adsorventes CM1,3-800 e CM12-800, (b) Diagrama de Chaudron (Oxi-redução) (NOLDIN-JÚNIOR, 2002).

### 5.1.2. Análise termogravimétrica

Os materiais foram analisados por análise termogravimétrica, sob atmosfera de  $N_2$  e Ar a fim de determinar a estabilidade térmica, e o teor cinzas do precursor (casca de soja). Os termogramas (TG) e as derivadas termogravimétricas (DTG) são mostradas na Figura 11.

Observa-se que para o precursor (CS-800) sob atmosfera inerte ( $N_2$ ) há uma perda de massa de aproximadamente 18,37 %, enquanto que para os adsorventes magnéticos as perdas foram de aproximadamente 15 % para ambos os materiais. Grande parte dessa perda de massa ocorre entre 30 °C e 150 °C devido a moléculas de água adsorvidas fisicamente na estrutura dos materiais. Além disso, pode-se observar pelas análises de DTG dos materiais um evento térmico em 600 e 670 °C, devido à oxidação de uma pequena parte da estrutura dos materiais, que corresponde à presença de grupos oxigenados tais como: hidroxilas, fenóis, carboxílicos entre outros presentes nos adsorventes.

Na Figura 12, são apresentados os dados termogravimétricos obtidos em atmosfera oxidante. Observa-se para todos os materiais uma pequena perda de massa em temperaturas

inferiores 100 °C devido a moléculas de água fisissorvida na estrutura. É importante ressaltar ainda que todos os materiais apresentam elevada estabilidade térmica, em que se concerne que somente a partir de 450 °C começa a oxidação da estrutura carbonácea dos materiais.

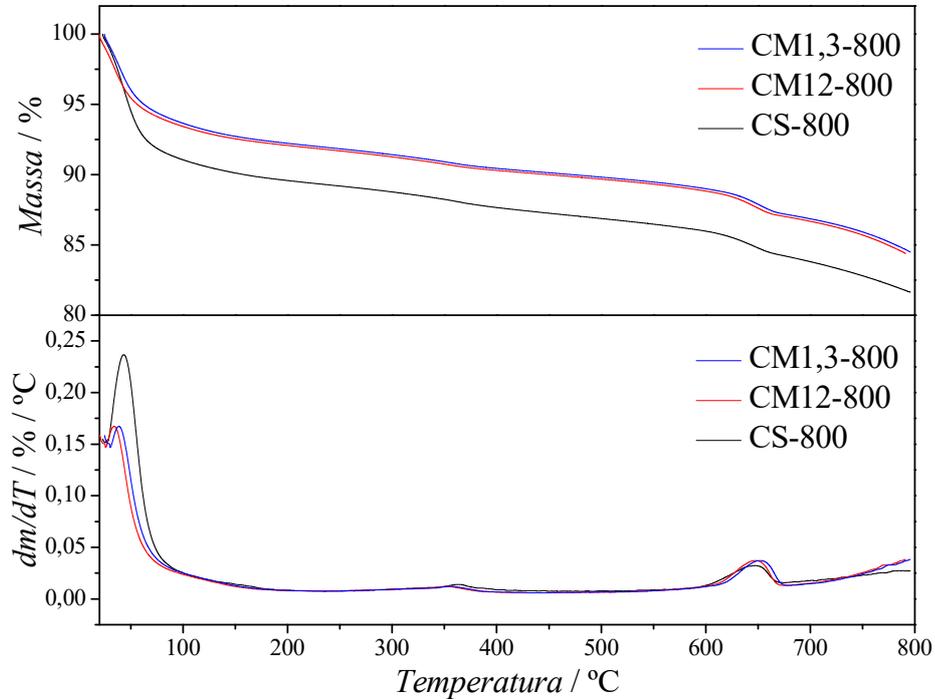


Figura 11: Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N<sub>2</sub>, das amostras de CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.

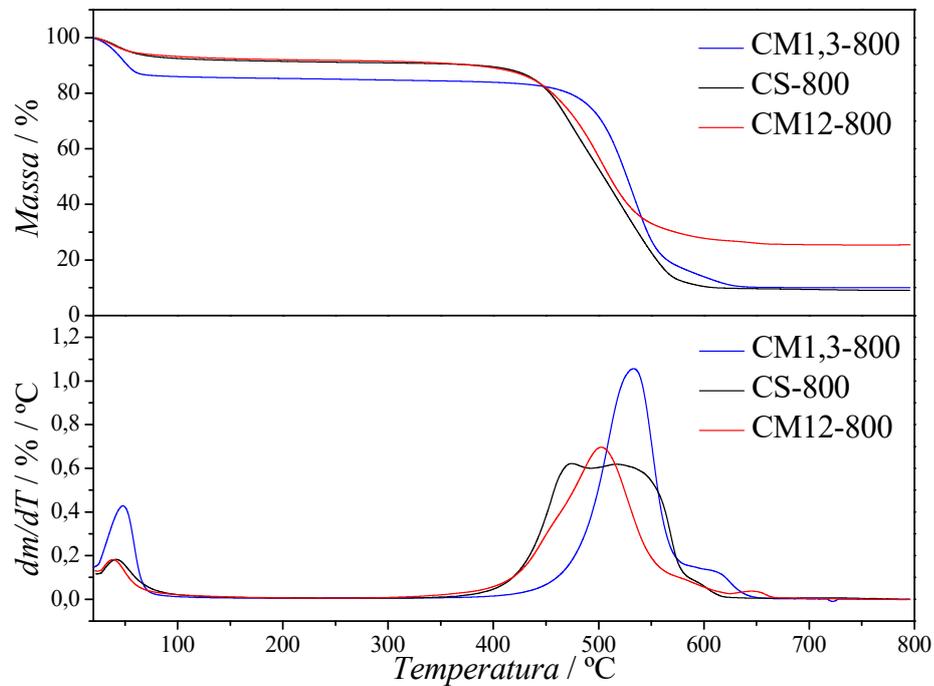


Figura 12 - Curvas TG e DTG, obtidas em atmosfera de ar, das amostras de CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.

A quantidade de óxido de ferro nos adsorventes magnéticos foi calculada através da diferença entre as massas iniciais e finais dos adsorventes, após a completa oxidação dos compostos orgânicos presentes. Para isto, foi subtraído a massa de inorgânicos (cinzas) presente no carvão de casca de soja puro (CS-800) da massa de matéria inorgânica dos adsorventes contendo ferro. Na Tabela 2 observa-se que o adsorvente CM1,3-800 apresenta uma % mássica de Fe de 1,3 %, enquanto o material CM12-800, apresenta um teor de aproximadamente 12 % de Fe. Além disso, é importante destacar o baixo teor de cinza (8,22 %) presente no material precursor, o que faz deste material um excelente precursor para síntese de carvões ativados.

Tabela 2: Resultados da análise termogravimétrica em atmosfera oxidante para os adsorventes magnéticos e de casca de soja.

Adsorvente	% mássica de matéria inorgânica	Massa de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / mg	Massa de Fe/ mg	% mássica de Fe
CS 800	8,22	-	-	-
CM1,3-800	10,1	0,171	0,119	1,3
CM12-800	25,3	1,527	1,069	12

### 5.1.3. Análise de fisissorção de N<sub>2</sub> e determinação da área superficial específica

Na Figura 13, são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os adsorventes CS-800, CM1,3-800 e CM12-800. É possível observar, com base no perfil das isotermas e a Figura 4, que elas são do tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC), característica de materiais mesoporosos.

Observa-se que o material CS-800 apresenta área superficial específica de aproximadamente 757 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. No entanto, após a adição de Fe há uma redução na área superficial específica dos materiais para aproximadamente 580 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que pode ser atribuído à obstrução dos poros do carvão ativado, pela deposição do óxido de ferro. Além disso, todos os materiais apresentam uma distribuição de poros em torno de 20 Å, em que se verifica que a adição de Fe nos materiais não altera a estrutura dos poros presentes.

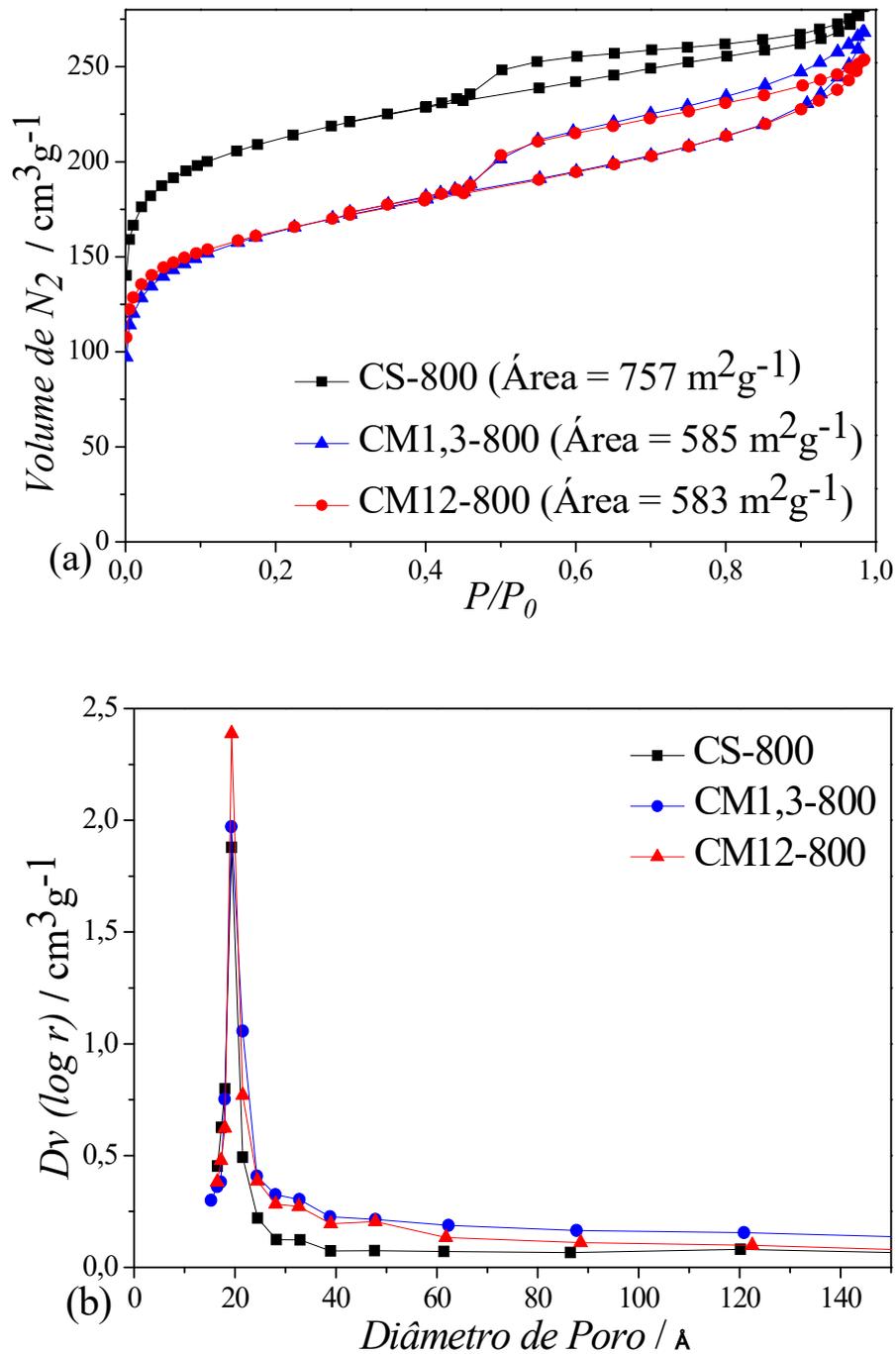


Figura 13 - a) Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para CM1,3-800, CM12-800 e CS-800; b) Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH.

#### 5.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho para os materiais CM1,3-800, CM12-800 e CS-800 estão ilustrados na Figura 14. Observa-se para todos os materiais uma banda larga centrada em 3420

$\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento axial O-H. É importante ressaltar que com a adição de Fe nos materiais há um aumento significativo desta banda, quando comparada com o material CS-800 (sem ferro). Esse comportamento pode ser atribuído a um aumento de grupos oxigenados nas superfícies desses materiais tais como: grupos carboxílicos, fenólicos e álcoois, bem como água fisisorvida cuja a presença foi verificada pelas análises termogravimétricas. Além disso, verifica-se que os adsorventes contendo Fe apresentam uma banda centrada em  $1037 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da ligação C-O de grupos fenólicos ( $1220\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) e éteres ( $1300\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) (GUO e LUA, 2000; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). As bandas localizadas em  $1379 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1437 \text{ cm}^{-1}$  e  $1572 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico da ligação O-H e ao estiramento da ligação  $\text{CH}_2$  e  $\text{C}=\text{C}$  dos grupos aromáticos, respectivamente. Nos espectros dos adsorventes magnéticos observa-se ainda duas bandas centradas em  $879 \text{ cm}^{-1}$ ,  $566 \text{ cm}^{-1}$  as quais correspondem a ligação Fe-O (RENDON e SERNA, 1981; FERRETO e GLISENTI, 2002; RAMOS, 2008). Esses resultados mostram que a presença de Fe nos materiais leva a uma maior oxidação das espécies de carbono formadas durante o processo de síntese, como pode ser observado pelo aumento de grupos oxigenados na superfície desses materiais.

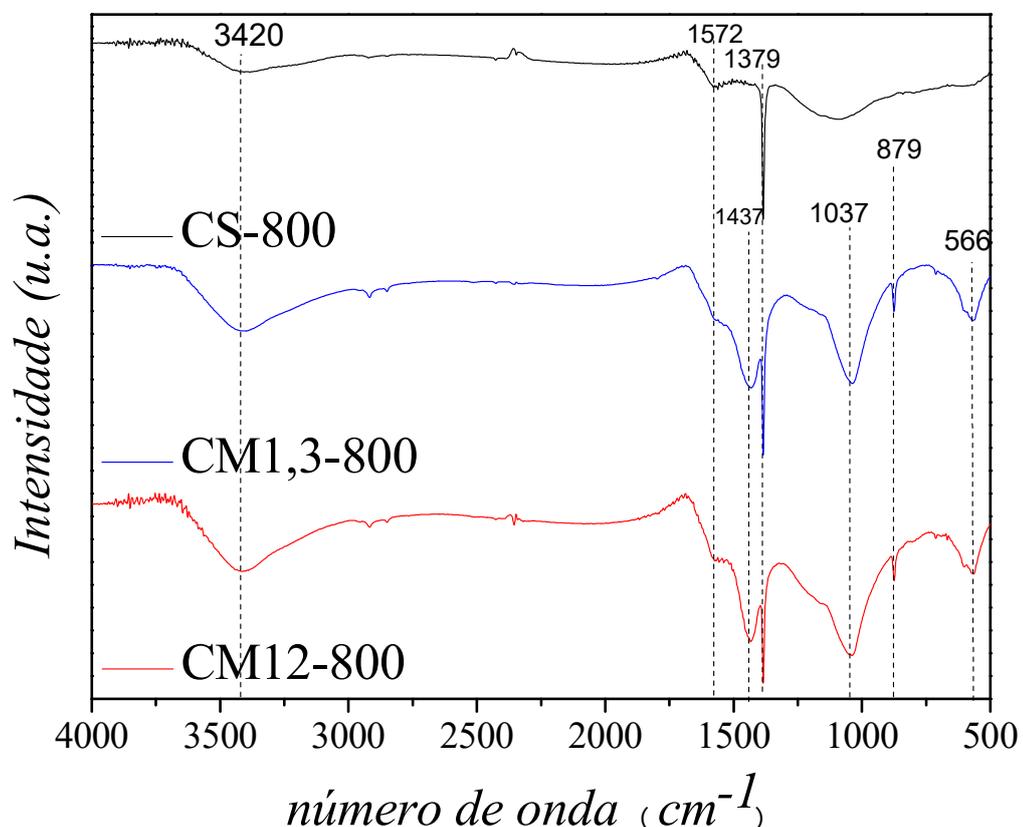


Figura 14 - Espectros de infravermelho do CM1,3-800, CM12-800 e CS-800.

### 5.1.5. Magnetização por magnetometria de amostra vibrante - VSM

Na Figura 15 são mostradas as curvas de magnetização obtidas em temperatura ambiente, em função do campo magnético aplicado em oersted (1 Oe equivale a 79,7 A/m), para os adsorventes CM1,3-800 e CM12,4-800. Observa-se que a magnetização aumenta à medida que o campo magnético se intensifica, até atingir magnetização de saturação em cerca de 100 emu/g e 40 emu/g para CM1,3-800 e CM12-800, respectivamente.

Apesar do aumento da quantidade de ferro nos adsorventes, sua magnetização de saturação diminuiu, o que se deve ao fato do adsorvente CM12-800 possuir a fase wustita, que apresenta características paramagnéticas, respondendo fracamente quando submetida a um campo magnético externo à temperatura ambiente (PAIS, 2010; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). WU *et al.* (2005) sintetizaram adsorventes de óxido de ferro e alcançaram uma magnetização de saturação 36,7 e 45,6 emu g<sup>-1</sup> e em seus experimentos de adsorção conseguiram recuperar 99% das partículas do adsorvente utilizando um ímã permanente. Da mesma forma, observou-se neste estudo que os valores de magnetização obtidos para os adsorventes CM1,3-800 e CM12-800 são suficientes para proporcionar sua separação após o processo de adsorção.

De acordo com a Figura 15, quando se realiza a varredura inversa do campo magnético da direita para a esquerda verifica-se a ocorrência de histerese, com uma magnetização remanescente de 40 emu/g e 9 emu/g para CM1,3-800 e CM12-800, respectivamente, e um campo coercitivo de -205 Oe para os dois adsorventes, indicando que as partículas apresentam características ferromagnéticas decorrentes da presença da fase magnetita (SILVA, 2007).

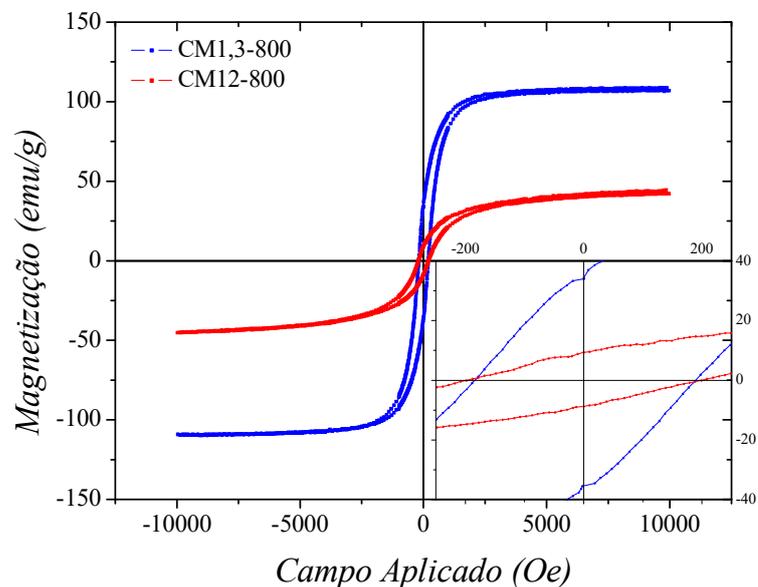


Figura 15 – Curva de magnetização por VSM para os adsorventes CM1,3-800, CM12-800.

### 5.1.6. Potencial Zeta

Na Figura 16 são mostradas a análise de potencial zeta para o adsorvente (Figura 16(a)) e protonação/desprotonação do ácido cafeico em função do pH (Figura 16b). Os dados, utilizados para plotar a distribuição da molécula de ácido cafeico, foram obtidos por SEQUEIROS (2009), por meio do programa “SPARC”. Como pode ser observado na Figura 16(a), o ponto de carga zero dos adsorventes CM1,3-800, CM12-800 e CS-800 é próximo do pH 4 e, para CM3-700, é próximo de 2. O ácido cafeico tem seu primeiro valor de pKa, ou seja, pH, no qual a molécula é desprotonada, em 4,4. Os outros valores de pH em que ocorre a desprotonação são 8,26 e 13,16.

Em valores de pH menores que 4, a superfície dos adsorventes CM1,3-800, CM12-800 e CS-800 tem uma carga positiva, enquanto a molécula do ácido cafeico encontra-se em sua forma neutra. Em valores de pH maiores que 4, a superfície do adsorvente é negativa, enquanto a molécula de ácido cafeico tem carga também negativa. Portanto, no último caso, pode ocorrer repulsão entre as moléculas de ácido cafeico e a superfície do carvão, o que seria desfavorável ao processo de adsorção. Portanto, é recomendável que o processo de adsorção do ácido cafeico ocorra em valores de pH próximos ao potencial de carga zero, ou seja, em valores próximos a 4.

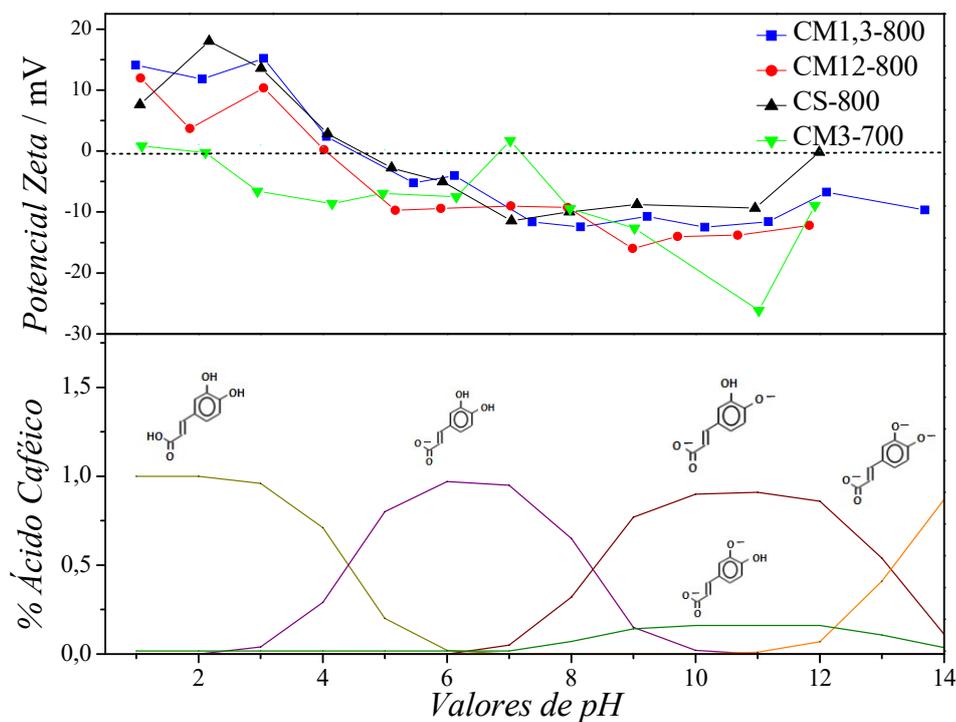


Figura 16: (a) Análise de potencial zeta para os adsorventes CM1,3-800, CM12-800, CS-800, CM3-700 e (b) desprotonação do ácido cafeico em função do pH.

## 5.2. Adsorção de ácido cafeico

### 5.2.1. Influência do pH na adsorção

As análises de potencial Zeta e a distribuição das espécies protonadas de ácido cafeico em função do pH (Figura 17) indicaram que a adsorção seria favorável em pH próximo a 4. Portanto, experimentos de adsorção foram realizados utilizando CM1,3-800 e CM12-800 em valores de pH menor, maior e igual a 4. Os resultados são mostrados na Figura 18, em termos da porcentagem de ácido cafeico adsorvido.

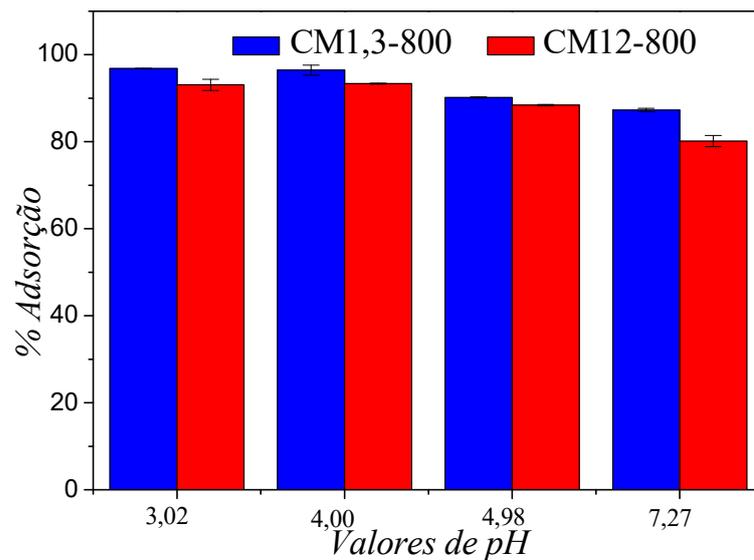


Figura 17 – Porcentagem de ácido cafeico adsorvido em soluções com diferentes valores de pH, utilizando CM1,3-800 e CM12,4-800.  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente.

A Figura 17 mostra que à medida que o pH aumenta a quantidade adsorvida decresce ligeiramente, o que pode ser explicado pela repulsão que passa a ocorrer quando a molécula de ácido cafeico é desprotonada e apresenta carga parcial negativa, ao mesmo tempo em que a carga superficial dos adsorventes também é negativa. Quando o pH diminui para 3, a quantidade adsorvida não sofre variação significativa, sendo que, a molécula de ácido cafeico permanece em seu estado neutro e a superfície do CM1,3-800 e do CM12-800 adquire uma carga

superficial positiva, mostrando que a adsorção é favorável em soluções ácidas. Como a molécula de interesse se trata de um ácido fenólico, pode-se afirmar que o processo de adsorção é favorecido para efluentes industriais em que o pH seja menor ou igual a 5.

### 5.2.2. Termodinâmica do processo de adsorção de ácido cafeico

Experimentos de adsorção foram realizados utilizando todos os adsorventes sintetizados com a finalidade de se obter a capacidade máxima de adsorção. A Figura 18 mostra as isotermas obtidas para cada material.

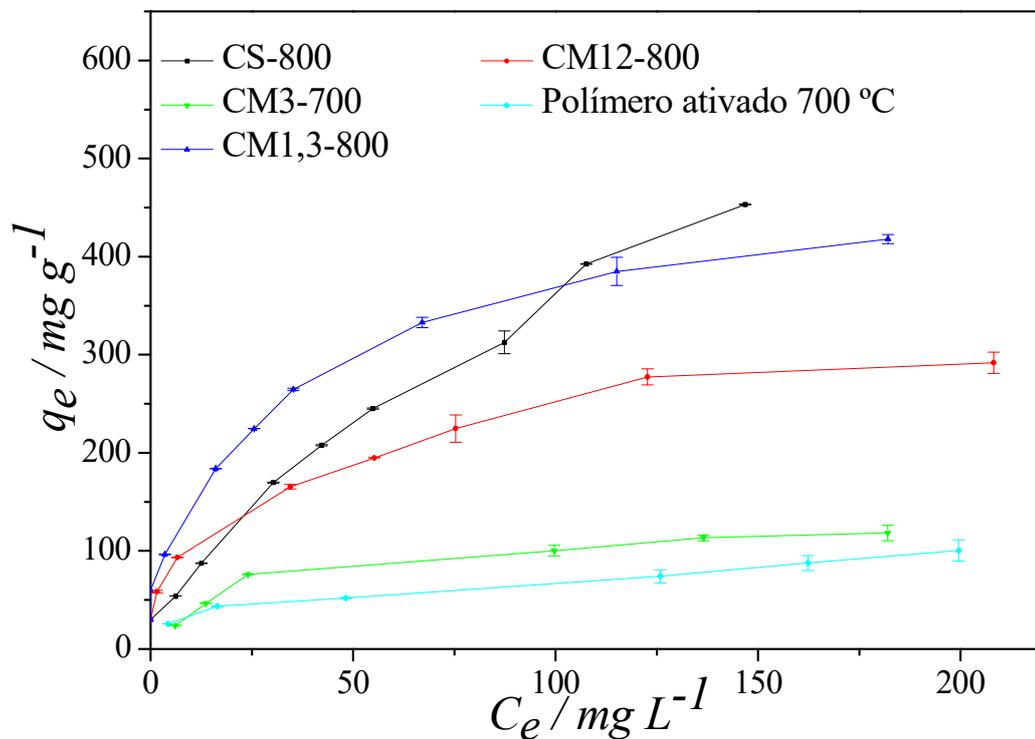


Figura 18 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de ácido cafeico em carvão CM12,4-800, CM1,3-800, CM3-800. Condições de adsorção: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$ , valores de pH entre 4,0 e 4,7. Para comparação é apresentada a isoterma obtida com o polímero submetido às mesmas condições de preparação do carvão ativado, porém sem a casca de soja.

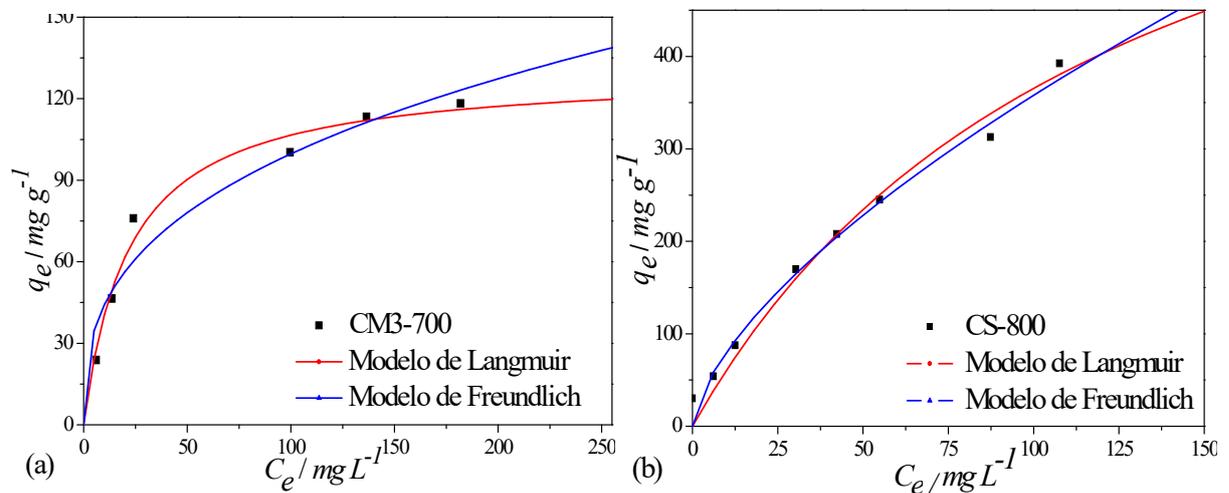
A Figura 18 mostra que o CS-800 possui uma maior capacidade de adsorção, atingindo um valor máximo de  $q_e$  de  $450 \text{ mg g}^{-1}$ , seguido pelo CM1,3-800, CM12-800, CM3-700 e o polímero, com valores de  $418 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $316 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $118 \text{ mg g}^{-1}$  e  $100 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Porém, apesar do CS-800 apresentar o maior valor de  $q_e$ , a isoterma para o carvão CM1,3-800

é mais côncava, ou seja, mais próxima ao eixo da ordenada, em relação às isotermas dos demais adsorventes, o que implica em uma maior afinidade entre o ácido cafeico e o CM1,3-800.

Estes resultados também mostram que quando a temperatura de ativação do adsorvente é aumentada de 700 °C para 800 °C, ocorre uma melhora significativa no processo de adsorção. Isto pode decorrer de uma maior quantidade de poros que possivelmente são formados quando o carvão é ativado a 800 °C, devido à oxidação do carbono.

Várias pesquisas sobre o processo de adsorção de ácido cafeico, como as de POMPEU (2007), BARRETO *et al.* (2012) e RICHARD *et al.* (2009), chegaram a valores de capacidade máxima de adsorção de 63,13 mg de ácido cafeico/g de XAD7 e 195,4 mg de ácido cafeico/g de TiO<sub>2</sub>, e 229 mg de ácido cafeico/g de carvão comercial, respectivamente. Nesse contexto, os carvões ativados CM1,3-800, CS-800 e CM12-800 estão entre os adsorventes com maior capacidade de adsorção em relação àqueles relatados na literatura.

Os modelos de Langmuir (Equação 10) e Freundlich (Equação 13) foram ajustados aos dados das isotermas de adsorção através de regressão não linear de Gauss-Newton utilizando o *software* Statistica 7.0. A Figura 19 mostra o resultado destes ajustes enquanto na Tabela 3 são mostrados os valores dos parâmetros.



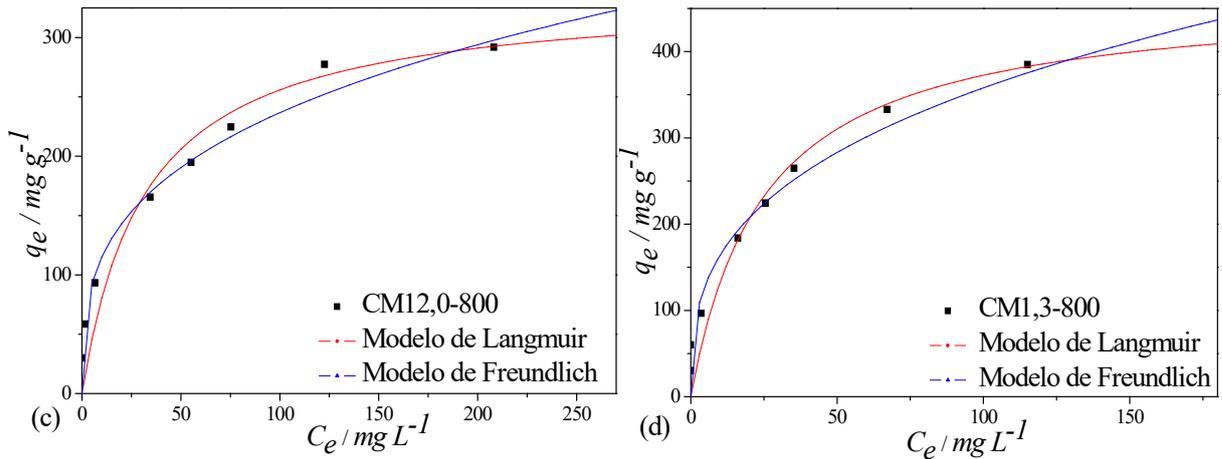


Figura 19 – Modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de ácido cafeico em a) CM3-700 b) CS-800 c) CM12-800 e d) CM1,3-800.

Tabela 3: Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção de ácido cafeico em CS-800, CM1,3-800, CM12,4-800 e CM3-700. T = 27 °C.

Adsorvente	Langmuir	Freundlich
CS-800	$K_L = 0,009 \pm 0,001 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 765,6 \text{ mg g}^{-1} \pm 74,7$ $R^2 = 0,9545$	$K_F = 18,0 \pm 2,8 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 1,54 \pm 0,08$ $R^2 = 0,9912$
CM12-800	$K_L = 0,034 \pm 0,008 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 331,1 \pm 18,8 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9872$	$K_F = 52,2 \pm 5,8 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 3,01 \pm 0,22$ $R^2 = 0,9850$
CM1,3-800	$K_L = 0,043 \pm 0,006 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 465,3 \pm 15,8 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9942$	$K_F = 75,2 \pm 14,1 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 2,95 \pm 0,37$ $R^2 = 0,9620$
CM3-700	$K_L = 0,040 \pm 0,006 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 133,0 \pm 4,4 \text{ mg L}^{-1}$ $R^2 = 0,9956$	$K_F = 19,6 \pm 5,3 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 2,83 \pm 0,46$ $R^2 = 0,9372$

De acordo com os valores apresentados na Tabela 3 e os ajustes da Figura 19, constata-se que o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais para a maioria dos adsorventes estudados é o de Langmuir. A exceção é o CS-800, que apresentou um melhor valor de  $R^2$  para a isoterma de Freundlich, porém, observando-se a Figura 19(b) constata-se que o modelo de Langmuir também é bastante satisfatório.

Calculando o parâmetro de equilíbrio  $R_L$  utilizando-se da Equação (12), obtém-se os seguintes valores em ordem decrescente: 0,048 (CM1,3-800) < 0,082 (CM12-800) < 0,127(C800) < 0,158 (CM3-700). Uma vez que todos os valores de  $R_L$  estão entre 0 e 1 a adsorção é favorável, sendo que quanto menor o valor de  $R_L$  mais côncava é a isoterma e maior a afinidade do soluto pelo adsorvente, o que pode ser também constatado nas isotermas da Figura 18.

A capacidade de adsorção do carvão ativado de casca de soja (CS-800) é surpreendente, porém a presença de Fe nas amostras aumenta a afinidade da molécula pelo adsorvente, além de tornar as partículas magnéticas, facilitando sua separação da fase líquida. Outro aspecto importante a se observar é a influência da temperatura de ativação sobre a capacidade de adsorção.

Para avaliação da influência da temperatura no processo, foi escolhido o adsorvente CM1,3-800, uma vez que este foi o adsorvente magnético que apresentou os melhores resultados de adsorção. A Figura 20 mostra as isotermas de adsorção de ácido cafeico obtidas em três temperaturas diferentes. Conforme esperado para um processo de adsorção, o aumento da temperatura causa um aumento da energia cinética das moléculas adsorvidas, fazendo com que estas se desprendam da superfície do adsorvente.

O modelo de Langmuir (Equação 10) e Freundlich (Equação 13) foram ajustados aos dados experimentais obtidos para as isotermas em cada temperatura com auxílio do *software* Statistica 7.0, utilizando o método de Gauss-Newton. A Figura 21 mostra os ajustes para os dois modelos e os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 4.

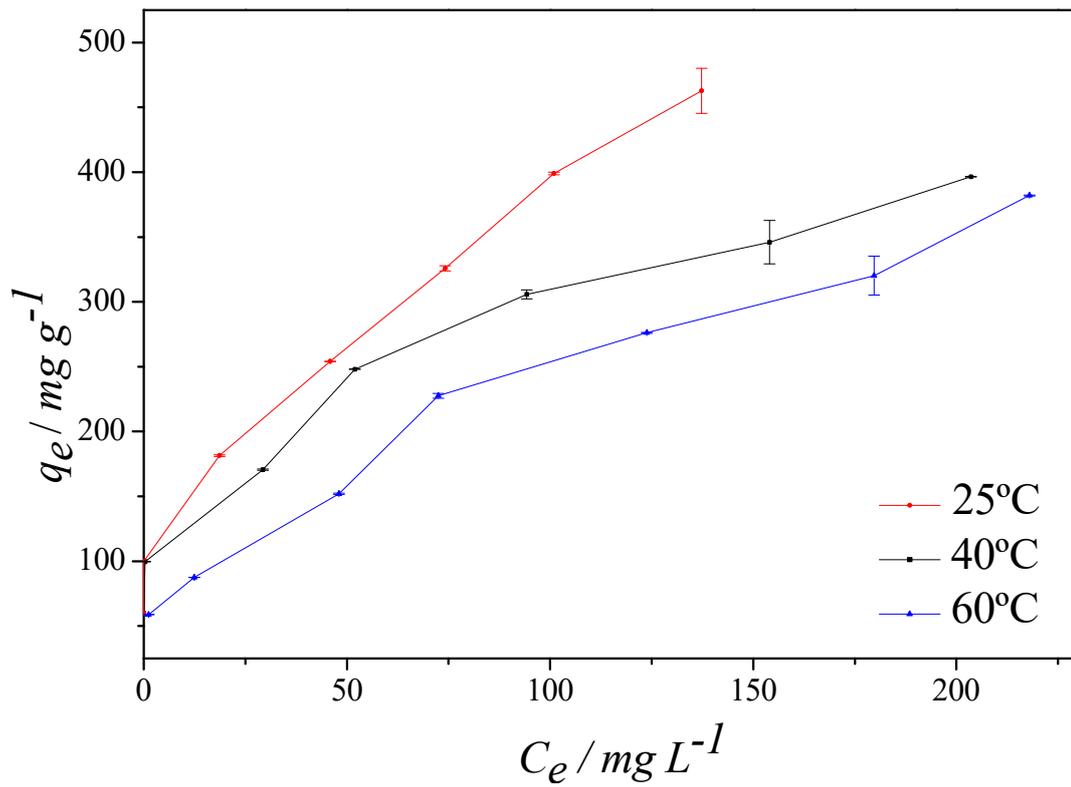
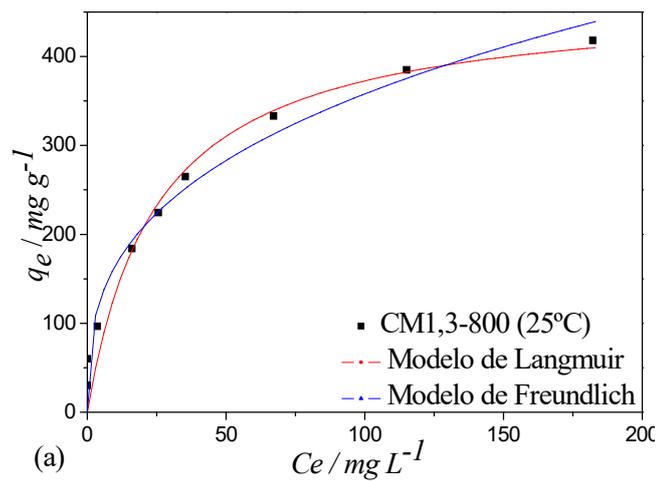


Figura 20 – Isothermas de adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 obtidas em temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C. Condições de adsorção: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 solução/massa de adsorvente,  $V = 10 \text{ mL}$ .



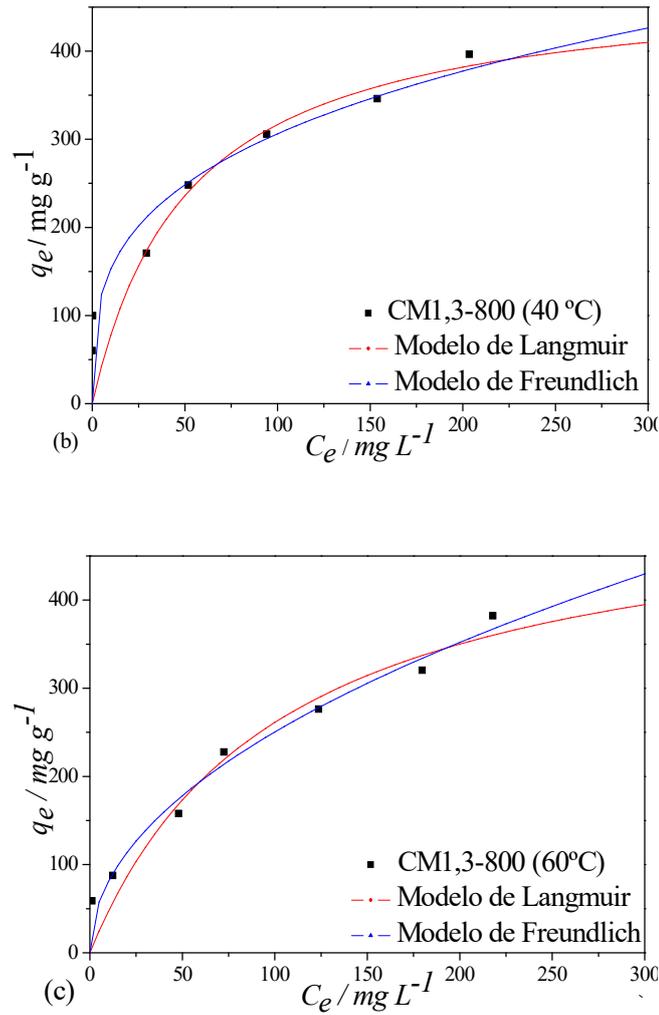


Figura 21 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 nas temperaturas de 25 °C (a), 40 °C (b) e 60 °C (c).

Tabela 4: Parâmetros das isotermas para os modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C.

Temperatura	Langmuir	Freundlich
25 °C	$K_L = 0,043 \pm 0,006 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 465,3 \pm 15,8 \text{ mg g}^{-1}$ $R^2 = 0,9942$	$K_F = 75,2 \pm 14,1 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 2,95 \pm 0,37$ $R^2 = 0,9620$
40 °C	$K_L = 0,036 \pm 0,019 \text{ L mg}^{-1}$ $q_m = 423,4 \pm 44,9 \text{ mg g}^{-1}$	$K_F = 75,1 \pm 22,1 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$ $n = 3,28 \pm 0,67$

	$R^2 = 0,9569$	$R^2 = 0,9312$
60 °C	$K_L = 0,016 \pm 0,004 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 26,3 \pm 5,6 \text{ L mg}^{1/n} \text{ g}^n$
	$q_m = 421,2 \pm 44,8 \text{ mg g}^{-1}$	$n = 2,06 \pm 0,19$
	$R^2 = 0,9671$	$R^2 = 0,9836$

Utilizando-se as constantes de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $K_L$ ), foram calculados  $\Delta H$  e  $\Delta S$  a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da reta de  $\ln(K_L)$  em função de  $1/T$  (Equação 18). A partir destes valores, foram então calculados os valores de  $\Delta G$  (Equação 17) para as três temperaturas estudadas (Tabela 5). Os valores dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 5.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

O valor negativo da entalpia indica a natureza exotérmica do processo de adsorção, estando dentro da faixa de valores que sugerem a ocorrência de fisissorção. O valor de  $\Delta H$  igual a  $-23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  sugere uma interação moderada entre o adsorvente e o ácido cafeico, enquanto o valor negativo de  $\Delta G$  mostra que o processo é espontâneo para as temperaturas estudadas.

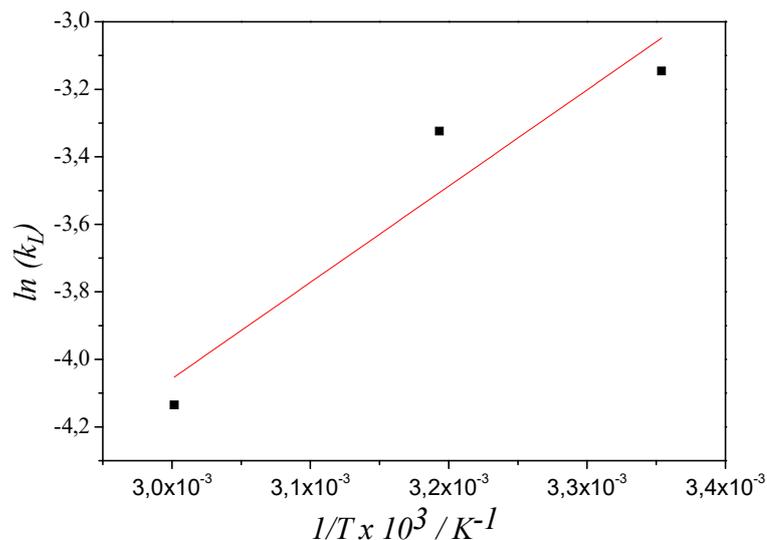


Figura 22 – Regressão de Van't Hoff para os parâmetros termodinâmicos da adsorção de ácido cafeico sobre CM1,3-800.

Tabela 5: Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia para o processo de adsorção de ácido cafeico utilizando CM1,3-800.

Temperatura	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
25 °C	-7,8	-23,7	-0,105
40 °C	-8,7		
60 °C	-11,4		

Os valores de entre -7,8 e -11,4  $\text{kJ mol}^{-1}$  confirmam a adsorção física e indicam que a energia livre superficial do sistema decresce à medida em que ocorre a adsorção e que os graus de liberdade do sistema diminuem, ou seja, as moléculas que estão adsorvidas deslocam-se apenas sobre a superfície dos adsorventes; sendo assim o processo acontece espontaneamente.

No caso da entropia, o valor negativo de  $\Delta S$  confirma a espontaneidade do processo, dado que após a adsorção as moléculas de ácido cafeico perdem graus de liberdade, diminuindo o grau de desorganização na interface sólido/solução.

POGORELLY *et al.* (2007) estudaram a adsorção de ácido cafeico sobre sílica A-300 em meio de água e etanol e obtiveram um valor de  $\Delta G$  igual a  $-39 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto POMPEU (2007) encontrou valores de  $\Delta G$  entre  $-2,95$  e  $-0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$  para adsorção de ácido cafeico em diferentes resinas sintéticas. Esses trabalhos foram os únicos encontrados da literatura que reportam valores de  $\Delta G$  para a adsorção de ácido cafeico e, como pode ser verificado, em ambos os casos ocorre adsorção física e o processo é espontâneo, porém os valores de  $\Delta G$  podem variar bastante dependendo da natureza do adsorvente e da solução. Não foram encontrados na literatura trabalhos que relatam valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para a adsorção de ácido cafeico.

### 5.2.2.1. Determinação do calor isostérico e heterogeneidade da superfície

O calor isostérico de adsorção ( $\Delta H_{st}$ ) para o processo com CM1,3-800, foi calculado usando a Equação 20. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 6.

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_{st}}{RT} + \text{constante} \quad (20)$$

Tabela 6: Calor isostérico para diferentes valores de q da adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800.

q / mg g <sup>-1</sup>	$\Delta H_{st}$ / J mol <sup>-1</sup>
305	19216
310	19101
315	18984
320	18806
325	18745

Os valores de  $\Delta H_{st}$  diferem em função do grau de cobertura (q) do CM1,3-800 com ácido cafeico, indicando que a adsorção sobre a superfície do CM1,3-800 é heterogênea, o que pode ser atribuído à interação do ácido cafeico com os compostos de ferro presentes no adsorvente. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores que utilizaram biomassa como precursor na síntese de adsorventes (SCHNEIDER, 2008; ZUIM, 2010; SRIVASTAVA, *et al.* 2006 e CHOWDHURY, *et al.* 2011) na adsorção de compostos fenólicos (fenol, p-cresol, m-cresol e hidroquinona), compostos do aroma do café (benzaldeído e ácido acético), metais tóxicos (cádmio, níquel e zinco) e corante verde malaquita, respectivamente. Sendo que os dois primeiros utilizaram o endocarpo do coco como precursor na produção de carvão ativado, e os dois últimos utilizaram casca de arroz.

### 5.2.3. Cinética de adsorção

As curvas de concentração de ácido cafeico na fase líquida em função do tempo para os adsorventes CM1,3-800, CM12-800 e CS-800 são apresentados na Figura 23. O adsorvente CM3-700 não foi avaliado devido à sua baixa capacidade de adsorção.

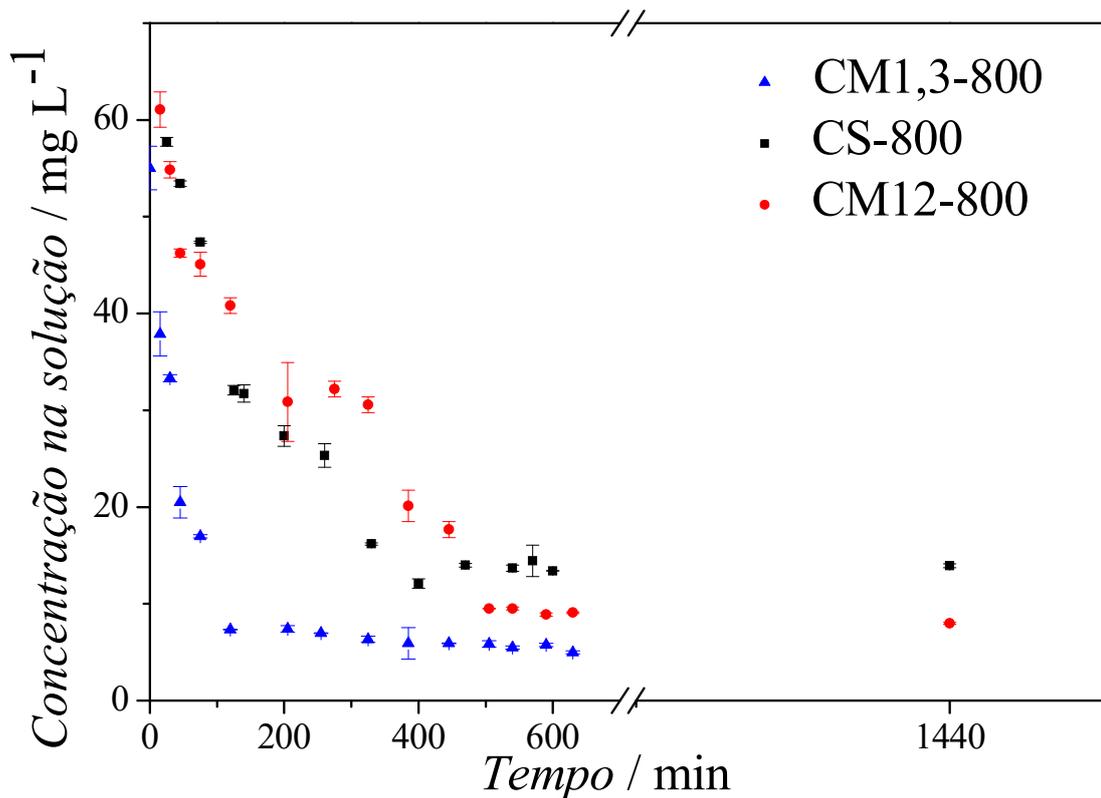


Figura 23 – Concentração de ácido cafeico na fase líquida em função do tempo para os adsorventes CS-800, CM1,3-800, CM12,4-800.  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , razão de 1:1 solução/massa de adsorvente,  $V = 10 \text{ mL}$ .

A adsorção do ácido cafeico é rápida nos instantes iniciais e lenta ao se aproximar do equilíbrio. No início do processo de adsorção todos os sítios dos adsorventes estão vazios e disponíveis para que ocorra a adsorção.

A cinética mais rápida observada para o CM1,3-800, com tempo de equilíbrio igual a 200 minutos, pode ser explicada pelo fato deste adsorvente ser altamente mesoporoso (47,5 % de mesoporos), o que faz com que a difusão no interior da fase sólida ocorra mais facilmente. Para os adsorventes CS-800 e CM12-800, a porcentagem de mesoporos é menor (29,6% e 40,3%, respectivamente), sendo assim a cinética de adsorção é mais lenta e o tempo para que se atinja o equilíbrio é mais longo.

Os modelos de pseudo-primeira (Equação 21) e pseudo-segunda (Equação 23) ordem foram ajustados aos dados experimentais e os resultados são mostrados na Figura 24, em termos da concentração na fase sólida em função do tempo. As constantes cinéticas resultantes dos ajustes são mostradas na Tabela 7.

$$q = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (21)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{q_e K_2 t} \quad (23)$$

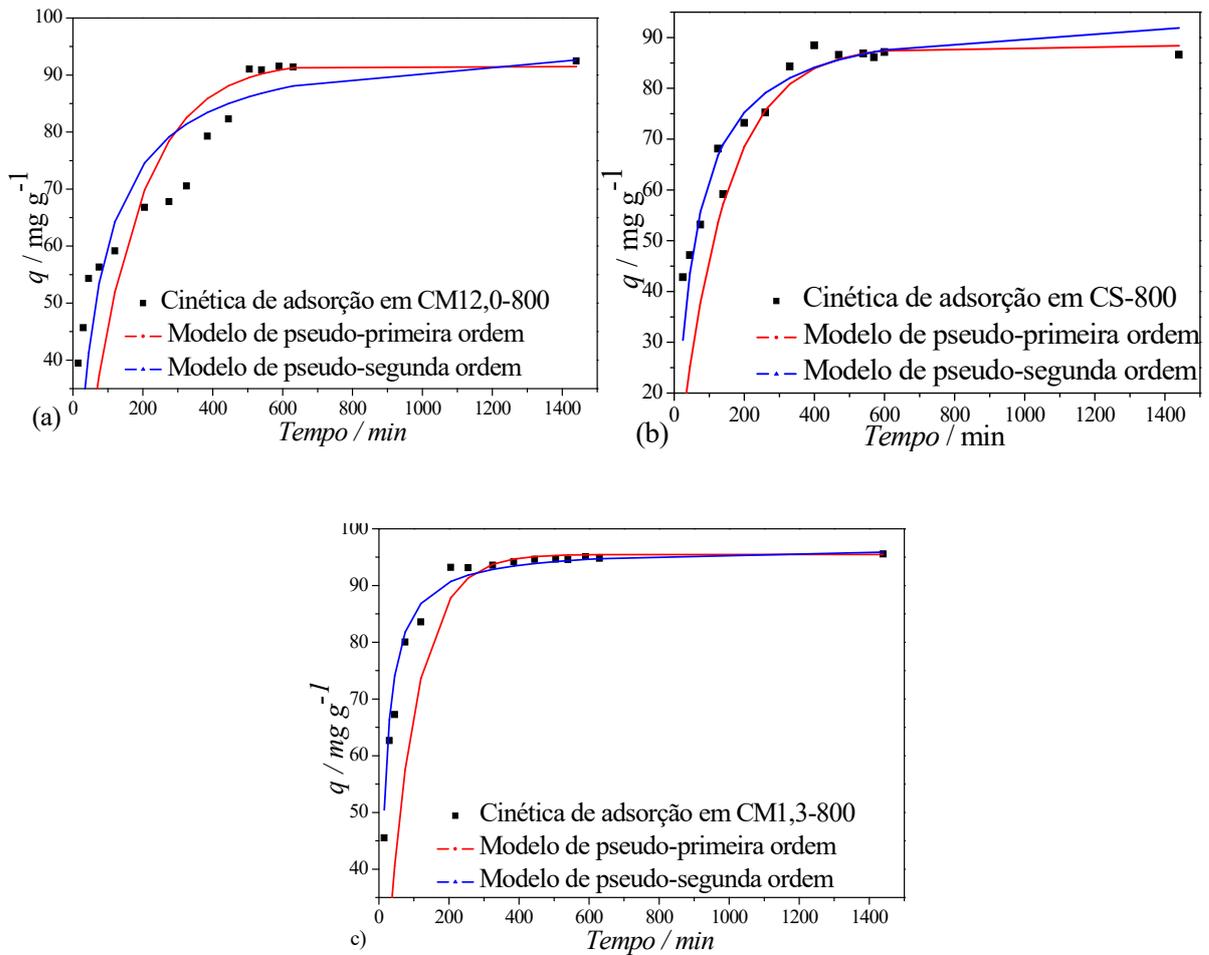


Figura 24 – Concentração de ácido cafeico na fase sólida em função do tempo para adsorção de ácido cafeico em a) CM12,4-800, b) CS-800; e c) CM1,3-800.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos de adsorção de ácido cafeico utilizando CS-800, CM12-800 e CM1,3-800.

Adsorvente	Modelo de pseudo-primeira ordem	Modelo de pseudo-segunda ordem
CM12-800	$K_1 = 6,84 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 92,5 \text{ mg g}^{-1}$	$K_2 = 1,72 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $q_e = 96,5 \text{ mg g}^{-1}$

	$R^2 = 0,8645$	$R^2 = 0,9921$
CS-800	$K_1 = 7,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_2 = 1,97 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$q_e = 88,4 \text{ mg g}^{-1}$	$q_e = 95,3 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2 = 0,9119$	$R^2 = 0,9949$
CM1,3-800	$K_1 = 12,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_2 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$q_e = 95,5 \text{ mg g}^{-1}$	$q_e = 96,8 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2 = 0,7504$	$R^2 = 0,9999$

A partir da Figura 25 e os dados apresentados na Tabela 7, pode-se afirmar que a adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 e CS-800 ocorrem com uma cinética de pseudo-segunda ordem. A constante cinética  $K_2$ , relacionada com a velocidade de adsorção, foi maior para o processo de adsorção em CM1,3-800. Ambos os modelos avaliados não se ajustaram à cinética de adsorção usando CM12-800.

### 5.3. Dessorção do ácido cafeico

OZAKAYA (2006) conseguiu dessorver 61% dos compostos fenólicos adsorvidos em carvão comercial utilizando uma solução de NaOH (0,15 M). Já ESPINDOLA *et al.* (2014) estudou a extração de compostos fenólicos da folha de *Alcachofra* utilizando metanol e etanol, e observou que a solução de etanol obteve apenas 60% da extração utilizando metanol, devido ao fato do metanol ser um composto mais polar que o etanol.

Com a finalidade de estudar a dessorção do ácido cafeico adsorvido em CM1,3-800, uma massa de 10 g deste adsorvente saturado com ácido cafeico foi colocada em contato com uma solução de NaOH (pH 11 e 13), metanol, etanol anidro e água (80 °C). A porcentagem de ácido cafeico dessorvido é mostrada na Tabela 8.

O melhor resultado de dessorção foi obtido utilizando o metanol, o que poderia ser explicado em parte pelo fato do ácido cafeico ser totalmente solúvel neste solvente e parcialmente solúvel nos demais. No entanto, apesar de ocorrer uma adsorção física ( $\Delta G = -17,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a dessorção não aconteceu completamente, o que poderia ser explicado pelo fato de haver uma interação moderada entre o ácido cafeico e o adsorvente ( $\Delta H = -23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Fisissorção com interações fracas soluto/adsorvente são esperadas em valores de  $\Delta H$  entre 2,1 e 20,9  $\text{kJ mol}^{-1}$  (LIU, 2009).

Tabela 8: Porcentagens de ácido cafeico desorvido utilizando diferentes solventes.

Solvente	Porcentagem desorvida/ %
Solução de NaOH (pH 11)	0
Solução de NaOH (pH 13)	$7,6 \pm 0,2$
água (80 °C)	0
Etanol	$16,4 \pm 1,2$
Metanol	$51,1 \pm 0,9$

### 5.3.1. Cinética de adsorção e desorção utilizando carvão ativado regenerado

A Figura 25 mostra a cinética de adsorção do ácido cafeico usando o CM1,3-800 regenerado, ou seja, após o processo de desorção com metanol.

O tempo de equilíbrio de desorção do ácido cafeico (Figura 25(a)) é pequeno se comparado à sua cinética de adsorção, atingindo o equilíbrio de desorção em aproximadamente 40 minutos. Já no processo de adsorção com CM1,3-800 regenerado, o tempo de equilíbrio foi um pouco maior (250 min) do que aquele utilizando o mesmo adsorvente recém preparado, o que pode ser explicado pelo fato do CM1,3-800 regenerado ainda possuir parte dos seus sítios de adsorção ocupados pelo ácido cafeico.

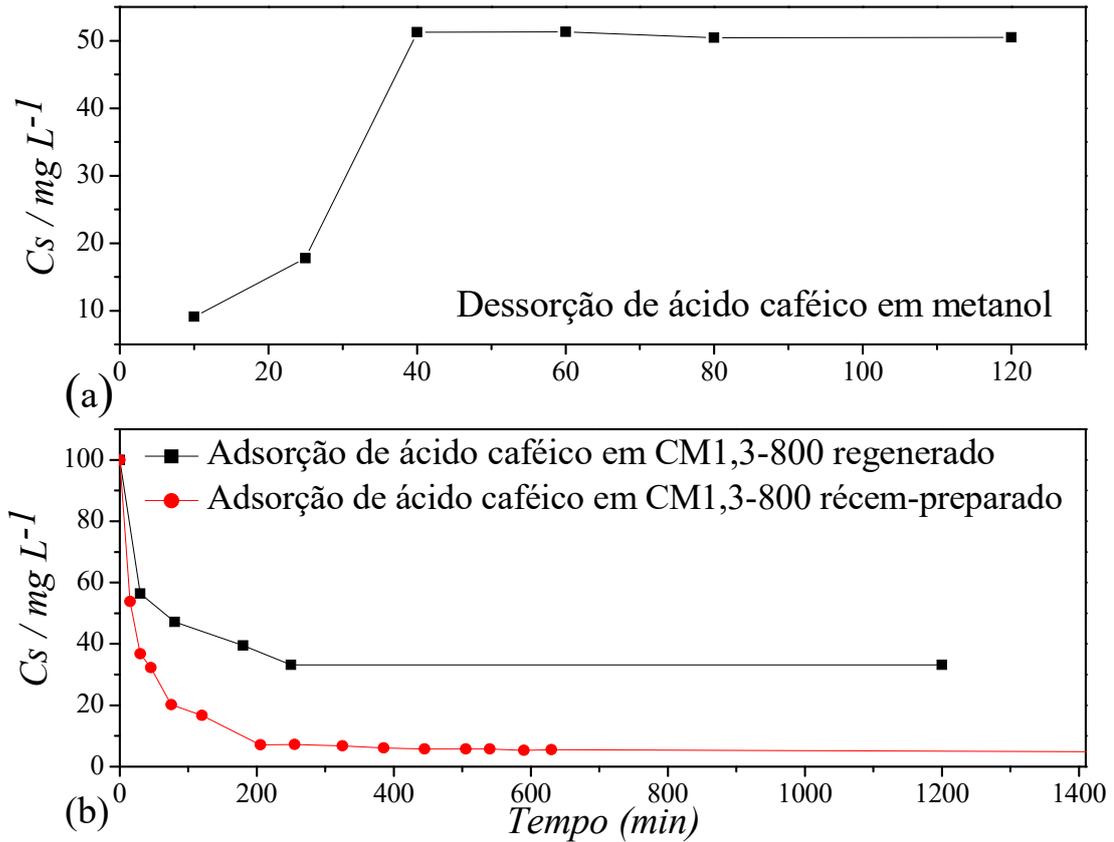


Figura 25 – a) Cinética de dessorção do ácido cafeico em metanol e b) cinética de adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 regenerado. Condições: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 metanol/massa de adsorvente,  $V = 10 \text{ mL}$ .

### 5.3.2. Adsorção de ácido cafeico em ciclos consecutivos

Três ciclos de adsorção e dessorção foram realizados utilizando o CM1,3-800. As porcentagens de ácido cafeico adsorvido em cada ciclo são apresentadas na Figura 26.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de concentração de ácido cafeico na fase sólida no equilíbrio. Observa-se que o carvão, mesmo já saturado no processo anterior consegue, quando submetido a um novo ciclo de adsorção, adsorver mais soluto da solução, o que é esperado uma vez que a força motriz para a transferência de massa em cada ciclo é diferente. O fato relevante aqui é mostrar que o adsorvente, apesar de ter sido submetido a uma dessorção parcial ( $\sim 50\%$ ), ainda pode ser utilizado de maneira eficiente por, pelo menos, mais um ciclo, sem uma perda significativa de sua capacidade de adsorção ( $\sim 12\%$ ).

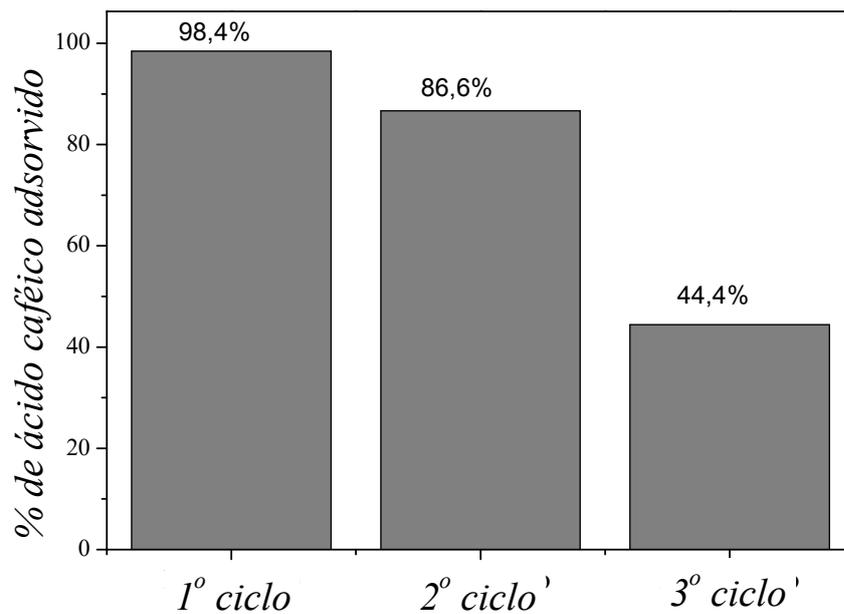


Figura 26 – Porcentagem de ácido cafeico adsorvido para três ciclos de adsorção consecutivos utilizando CM1,3-800. Condições: agitação orbital de 150 rpm, razão de 1:1 metanol/massa de adsorvente,  $V = 10$  mL.

Tabela 9: Valores de  $q_e$  a para adsorção de ácido cafeico sobre CM1,3-800 após três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

Adsorção	$q_e / \text{mg g}^{-1}$
1º ciclo de adsorção	86,8
2º ciclo de adsorção	162,8
3º ciclo de adsorção	201,9

#### 5.4. Análise da concentração de Fe na fase líquida após adsorção

A fim de verificar se o Fe presente nos adsorventes não sofreu lixiviação após o processo de adsorção e dessorção, foram realizadas análises de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). As análises foram feitas utilizando as soluções após a adsorção em CM1,3-800, CM12-800 e CS-800 e após dessorção em NaOH (pH 11 e 13) e metanol.

As concentrações de Fe encontradas para todas as soluções de ácido cafeico após a adsorção e dessorção ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, indicando que o Fe não foi lixiviado do adsorvente em nenhuma das condições analisadas.

### 5.5. Adsorção de compostos fenólicos de um efluente real

Na Figura 27 é apresentada a isoterma de adsorção de compostos fenólicos presentes em um efluente da mucilagem do processamento por via úmida do café “Aranás”, proveniente da lavoura da Agência da Inovação do Café (INOVA CAFÉ) /UFLA, safra de junho/2018. O adsorvente utilizado foi o CM1,3-800. A concentração inicial de compostos fenólicos no efluente foi determinada experimentalmente pelo método de Folin-Cicalteu. A concentração foi de  $189 \text{ mg L}^{-1}$  em AGE (ácido gálico equivalente). O pH do efluente também foi aferido, apresentando um valor de 4,98.

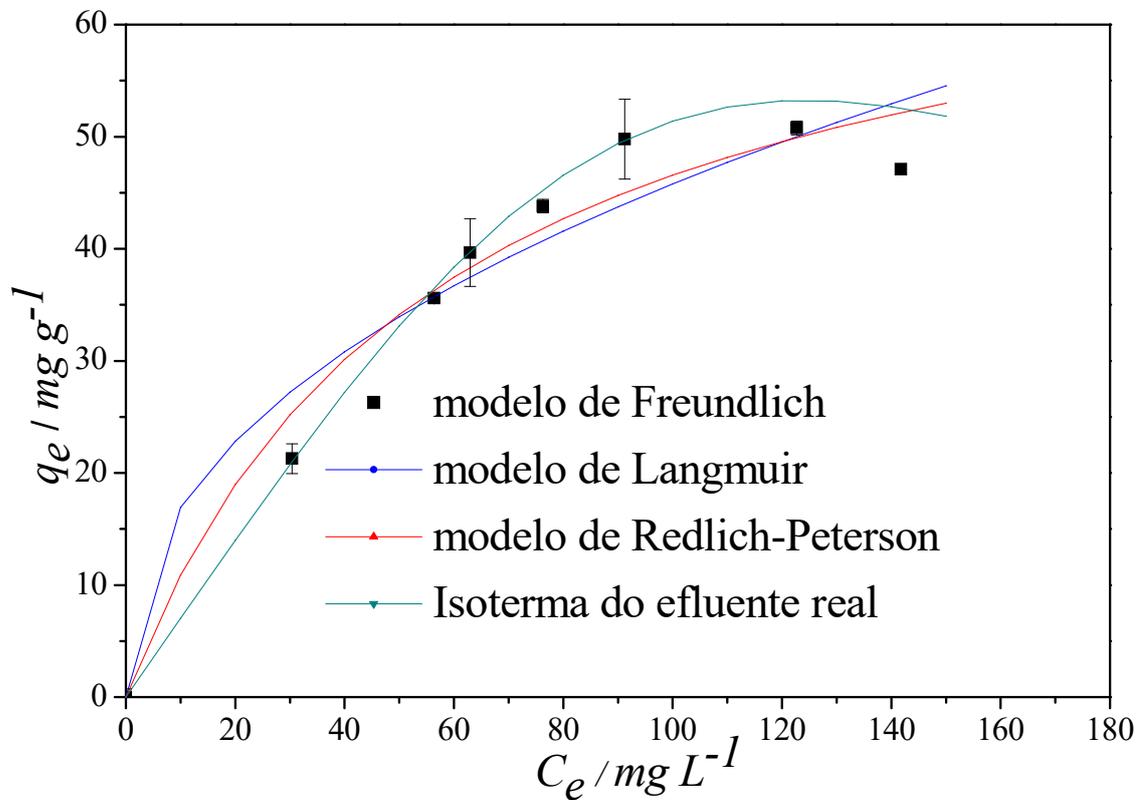


Figura 27 – Isoterma de adsorção de compostos fenólicos presentes no efluente da mucilagem do processamento por via úmida do café “Aranás” utilizando o adsorvente CM1,3-800 ( $C_0 = 189 \text{ mg AGE L}^{-1}$ , agitação orbital (150 rpm), 10 mg de CM1,3-800 e 10 mL de efluente).

Observa-se que a quantidade máxima de compostos fenólicos adsorvidos ( $50 \text{ mg g}^{-1}$ ) é inferior à quantidade de ácido cafeico, mas mesmas condições de adsorção, o que indica que

há uma competição dos outros solutos presentes no efluente (tais como cafeína, frutose, galactose, glicose, proteínas, pectinas, ácido clorogênico e tanino) pelos sítios de adsorção.

O modelo de Langmuir (Equação 10), Freundlich (Equação 13) e Redlich-Peterson (Equação 15) foram ajustados aos dados da isoterma. Os valores de cada parâmetro e os respectivos coeficientes de correlação ao quadrado são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson para adsorção de compostos fenólicos utilizando CM1,3-800.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$K_L = 0,02 \text{ mg L}^{-1}$	$K_F = 6,33 \text{ L mg}^{-1} \pm 2,7$	$K_{RP} = 0,71 \text{ L mg}^{-1}$
$q_m = 73,2 \pm 36$	$n = 2,3 \pm 0,5$	$a = 2,5 \pm 0,4 \text{ L mg}^{-1}$
		$b = 0,000003$
$R^2 = 0,983$	$R^2 = 0,971$	$R^2 = 0,995$

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Redlich-Peterson. Este modelo também foi adequado para a adsorção de fenol, p-cresol, m-cresol e hidroquinona sobre carvão ativado de coco (SCHNEIDER, 2008). O baixo valor do parâmetro  $b$  ( $3 \times 10^{-5}$ ) da isoterma de Redlich-Peterson indica que a adsorção na superfície do CM1,3-800 é heterogênea.

Não foi testada a dessorção dos compostos fenólicos adsorvidos em CM1,3-800, porém, a partir dos resultados obtidos com ácido cafeico acredita-se que a utilização de metanol como solvente proporcionará uma dessorção preferencial do ácido cafeico. Entretanto, na solução resultante da dessorção haverá também a presença de outros compostos fenólicos e açúcares, mesmo que em baixas quantidades. Para fins de recuperação dos compostos fenólicos em escala industrial, pode ser aplicado o processo de cromatografia.

## 6. Conclusões

O método de síntese de adsorventes magnéticos foi bem-sucedido, conseguindo impregnar partículas de óxido de Fe no carvão, tornando-o magnético. O carvão com 1,3% de Ferro apresentou maior magnetização que o carvão contendo 12% de Ferro devido ao fato de no CM12-800 terem sido formadas fases do óxido wustita, a qual apresenta características paramagnéticas. Também foi observado que uma maior presença de ferro no carvão pode

favorecer a formação de carbono grafitico. A presença de óxido de ferro nos adsorventes fez com que o adsorvente apresentasse maior afinidade em relação ácido cafeico, apesar de diminuir sua área superficial específica, devido a formação de outros grupos superficiais.

O carvão de casca de soja é um bom precursor na síntese de carvão, apresentando um baixo teor de cinzas. Os adsorventes CS-800, CM1,3-800 e CM12-800 apresentaram capacidades de adsorção iguais a 450, 418 e 316 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, maiores que as encontradas na literatura, além de apresentarem PCZ próximo de 4, o que favorece a adsorção de efluentes com características ácidas. As isotermas de adsorção para os adsorventes sintetizados seguem o modelo de Langmuir. A cinética de adsorção de ácido cafeico em CM12-800, CM1,3-800 e CS-800 seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. A adsorção de ácido cafeico em CM1,3-800 é espontânea e exotérmica, apresentando valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  iguais a -23,7 kJ mol<sup>-1</sup> e -201 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, e valores de  $\Delta G$  entre -7,8 e -11,4 kJ mol<sup>-1</sup>.

A adsorção do efluente real utilizando CM1,3-800 alcançou valores de 50 mg g<sup>-1</sup>, e sua isoterma segue ao modelo de Redlich-Peterson. Utilizando o solvente metanol foi possível dessorver ~ 50 % do ácido cafeico contido no CM1,3-800

## 7. Sugestões para futuros trabalhos

A fim de compreender melhor o mecanismo de adsorção é necessário testar outros modelos cinéticos de transferência de massa, além de estudar a interação dos diferentes grupos superficiais presentes na superfície de cada adsorvente e os compostos fenólicos, através da análise de FTIR antes e após a adsorção. Outras caracterizações após a adsorção podem se fazer necessárias afim de entender o mecanismo, como o DRX.

Devido ao fato da casca de soja ter se mostrado uma boa precursora na produção de carvão ativado, sugere-se testar o adsorvente CS-800 em sistemas de adsorção em múltiplos estágios, uma vez que as partículas podem ser facilmente separadas magneticamente entre um estágio e outro. Esse fato também permite projetar processos de adsorção industriais em bateladas consecutivas (em série ou contracorrente), de maneira a utilizar plenamente a capacidade de adsorção do material.

## 8. Referências Bibliográficas

- ABREU, S. L., Caracterização e dispersão em meio aquoso da  $\alpha$ -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico. 67p., Dissertação - Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011
- ABREU, T. F. Desenvolvimento de processo eletroquímico para recuperação seletiva de cobre, zinco e estanho a partir de resíduos de equipamentos eletrônicos. 88 p. Dissertação Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná, 2017.
- ALIAKBARIAN, B., CASAZZA, A. A e PEREGO, P, Kinetic and Isotherm Modelling of the Adsorption of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater onto Activated Carbon. **Food Technology and Biotechnology**, v. 53, n. 2, p. 207–214, 2015.
- AMBASHTA, R. D. e SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 38–49, 2010.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; DEAN, R. R.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.
- BARBOSA, L. C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. **Editora UFV**, Viçosa, 2007
- BARRETO, W. J.; ANDO, R. A.; ESTEVÃO, B. M.; ZANONI, K. P. da S. Adsorption of caffeic acid on titanium dioxide: A spectroscopic study. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 2, p. 16-20, 2012.
- BERNAL, P. A. M. Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água. 117 p., Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Santa Catarina, 2012.
- BRASIL, Ministerio do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 – In: Resoluções, 2011.

- BRANCO, S. B.; SILVEIRA, C. B.; CAMPOS, M. L.; GATIBONI, L. C.; MIQUELLUTI, D. J. Atributos químicos do solo e lixiviação de compostos fenólicos após adição de resíduo sólido alcalino. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v. 17, n. 5, p. 543-550, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. e TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BRUNO, M.; de OLIVEIRA, R. A. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores uasb em dois estágios. **Engenharia Agrícola Jaboticabal**, v. 28, n.2, p. 364-377, 2008.
- CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience journal**, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.
- CHEN Z., CHOU K., MORITA K., Mechanism of Metastable Wüstite Formation in the Reduction Process of Iron Oxide below 570°C, **Materials Transactions**, v. 57, n. 9, p. 1660 to 166, 2016.
- CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SHARA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, **Desalination**. v. 265, p.159-168, 2011.
- COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment, **USA: Lewis Publishers**, 1998.
- CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. The Iron oxide: Properties, Reactions, Occurrences and Uses s.1.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- COSTA, A. E. Desenvolvimento de adsorventes magnéticos para remoção de manganês de efluente da fabricação de ferro-ligas de manganês. 37 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.
- DALLAGO, R.; SMANIOTTO, A. e de OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova[online]**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

- DING J., MIAO W.F e MCCORMICK, P.; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Fe magnetic composite synthesized by mechanical alloying. **Scripta Materialia**. v. 35, p. 1307–1310, 1996.
- DING J., MIAO W.F., STREET, R., PIRAULT, E. e MCCORMICK, P.G.; Mechanical alloying of iron–hematite powders. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 267, p 199-204, 1998.
- EMELYANOV D., KOROLEV K., MIKHAILENKO M., KNOT'KO A., OLEINIKOV N., TRET'YAKOV Y.D. e BOLDYREV V.; Mechanochemical Synthesis of Wüstite, Fe<sub>1-x</sub>O, in High-Energy Apparatuses. **Inorganic Materials**. v. 40, p.632–635, 2004.
- ESPINDOLA I. G. S.; KAMINSKI, T. A.; ESPINDOLA, I.; DOTTO, N. A.; SAUCEDA, M. F. de S.; RIBEIRO, P. F de A. Eficiência de extração dos compostos fenólicos da alcachofra a partir de diferentes solventes. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**. v. 6, n. 2, 2014.
- FERRETO, L. e GLISENTI, A. Study of the surface acidity of an hematite poder. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.187, p. 119–128, 2002.
- FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M. e GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova [online]**, v. .33, n.6, p.1275-1278, 2010.
- GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª edição, v. 4. São Paulo. **Dag Gráfica e Editora Ltda.**, 1988.
- GUO, J.; LUA, A. C. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 47–55, 2000.
- GREEG, S. J. e SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, **Academic Prees**; London, 1982.
- GUIMARÃES, I. da S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm. 63 p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

- GUSAIN, D.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPA, M.; SHARMA, Y. C. Kinetics and isotherm study on adsorption of chromium on nano crystalline iron oxide/hydroxide: linear and nonlinear analysis of isotherm and kinetic parameters. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 9, p. 7133–7151, 2016.
- HAJI, A. e MAHMOODI, N. M. Soy meal hull activated carbon: preparation, characterization and dye adsorption properties, **Desalination and Water Treatment**, v. 44, p. 237-244, 2012.
- HERRANZ T., ROJAS, S., PÉREZ-ALONSO F.J., OJEDA, M., TERREROS M. e FIERRO, J.L.G.; Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. **Journal of Catalyses**, v. 308, p. 19–30, 2006.
- HO, Y. Review of second-order models models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.681-689, 2006.
- ISHIZAKI, C. e MARTÍ, I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon. **Carbon**. v. 19, n. 6, p. 409-412, 1981.
- NOLDIN JÚNIOR, J. H. Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores; Dissertação - Mestrado em Engenharia Metalúrgica - Departamento de ciência dos materiais e metalurgia, Rio de Janeiro, 2002.
- KURODA, E.K. e ALBUQUERQ, E. C de. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. **In: 23º Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental**, Anais, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.
- LEITE, M. A. F. de A. Elaboração de carvão magnético para remoção de bisfenol a em águas contaminadas, Dissertação – Mestrado em Nanociências e Nanobiotecnologia. Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- LIU, Y., Is the free energy change of adsorption correctly calculated. **Journal of Chemical & Engineering**. v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.
- MALEKI, A.; HAYATI, B.; NAGHIZADEH, M.; JOO, S. W.; Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 211–216, 2015.

- MARIANO, F. A. F. e COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso, **Revista Virtual de Química**, v. 7 n.6, p. 2202-2220, 2015.
- MARSH, H. e RODRÍGUEZ- REINOSO, F. Activated Carbon. **Editora Elsevier Science**, 554 p. London, 2006.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H.; BOLER, D. E.; JOHNS, M. M.; TOLES, C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, **Bioresource Technology**, v. 69, 1999.
- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias em Ingeniería Química. 4ª Ed. **Madrid: McGraw-Hill/Interamericana**, 1991.
- MOHAN, S. e SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 75–82, 2007.
- MURTHY, P. S. e NAIDU, M. M. Conservation and Recycling Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.
- NASCIMENTO, R. F., LIMA A. C. A., VIDAL C. B., MELO D.Q., RAULINO G. S. C. . Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, 2014.
- NÓBREGA, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. 85 p. Dissertação - Departamento de Engenharia Química, Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- OLIVEIRA, D. M e BASTOS, D. H. M. Biodisponibilidade de ácidos fenólicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p.1051-1056, 2011.
- OZAKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol of activated carbono and a comparison of isotherms models. **Journal of Hazardous Materials**. v. 129, p. 158-163. 2006.
- PAIS, R. W. D. Estudo da viabilidade de Utilização de Lama de Aciaria como Matéria Prima para produção de Materiais Magnéticos. Dissertação – Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto, 2010.

- POGORELLY, V. K.; KAZAKOVA, O. A.; BARVINCHENKO, V. N.; SMIRNOVA, O. V.; PAKHLOV E. M.; GUN'KO V. M. Adsorption of cinnamic and caffeic acids on the surface of highly dispersed silica from different solvents. **Colloid Journal**, v. 69, n. 2, p. 203–211, 2007.
- POMPEU, D. R.; Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em Resinas Sintéticas Macroporosas. Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.
- PUKASIEWICZ, S., R. M.; de OLIVEIRA, I. L.; PILATTI, L. A. Estudo de caso: gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma indústria processadora de soja. **XI SIMPEP**, Bauru, São Paulo, 2004.
- RAMOS, P. H. Preparação e ativação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA no café na remoção de poluentes no meio aquoso. 102 p. Dissertação – Mestrado em Agroquímica – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- RENDON, J. L. e SERNA, C. J. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. **Clay Minerals**, v.16, p. 375-381, 1981.
- RICHARD, D.; DELGADO N. M. de L. e SCHWEICH, D. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 213–219, 2009.
- ROMERO, N. G. Extração de compostos fenólicos a partir de café e sua caracterização química e funcional. Dissertação - Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia/ Universidade Nova de Lisboa, 2017.
- RUTHVEN, Douglas M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- SANTOS, P. R. Desenvolvimento De Um Sistema Sensorial Utilizando Sensor Hall Para Detecção De Nanopartículas Magnéticas. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia) – Universidade de Brasília, Brasília, 88 p., 2015.
- SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 93 p. Dissertação

- Mestrado em Desenvolvimento de Processos - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Toledo, 2008.

SEQUEIROS, R. C. P. Aplicação de novas metodologias analíticas no estudo de compostos fenólicos em matrizes alimentares. 70 p. Dissertação - Mestrado em Química - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2009.

SILVA, A. S. W. T. Propriedades Magnéticas de nanopartículas de ferro em substratos antiferromagnéticos. Tese – Doutorado em Física – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SINGLETON, V. L. e CILLIERS, J. L. Characterization of the Products of Nonenzymic Autoxidative Phenolic Reactions in a Caffeic Acid Model System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1298–1303, 1991

SINGLETON, V. L. e ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, v.16, p.144-158, 1965.

SOARES, L. A. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 86p. Dissertação - Mestrado em Engenharia Química - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SOARES, S. E. Ácidos Fenólicos Como Antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71–81, 2002.

SOARES, S. F.; MORELI, A. P.; DONZELES, S. M. L.; SILVA J. de S.; VITOR, D. G. Produção de café cereja descascado com gasto mínimo de água, **Informe Agropecuário**, v. 36, n. 285, p.50-58, 2015

SPENCER, J. P. E.; MOHSEN, M. M. A. E.; MINIHANE, A. e MATHERS, J. C. Biomarkers of the intake of dietary polyphenols: strengths, limitations and application in nutrition research. **British Journal of Nutrition**, v. 99, n. 1, p. 12–22, 2008.

SRIVASTAVA, M. M. L.Q., SANTOS, J.A.G., Three new arsenic hyper accumulating ferns. **Scienc Total Environmental**, v. 364, p 24–31, 2006.

- WORCH, E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. Alemanha, **Walter de Gruyter**, 2012.
- WU, R.; QU, J. e CHEN, Y. Magnetic powder MnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite - A novel material for the removal of azo-dye from water. **Water Research**, v. 39, n. 4, p. 630–638, 2005.
- YAMAURA, M. e FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5093–5101, 2013.
- ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel, 154 p. Dissertação - Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Toledo, 2010.

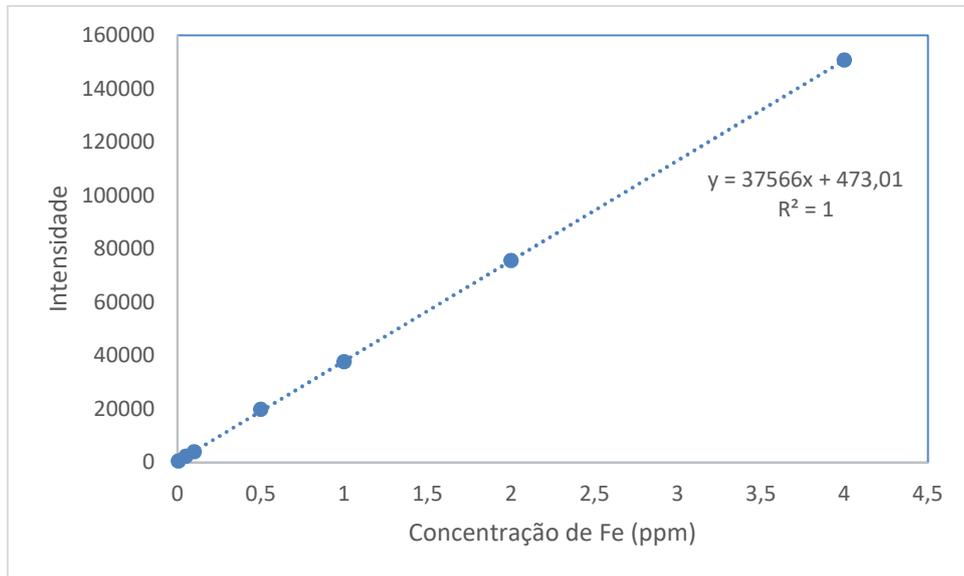
**APÊNDICE**

Figura A1: Curva de calibração de Fe.

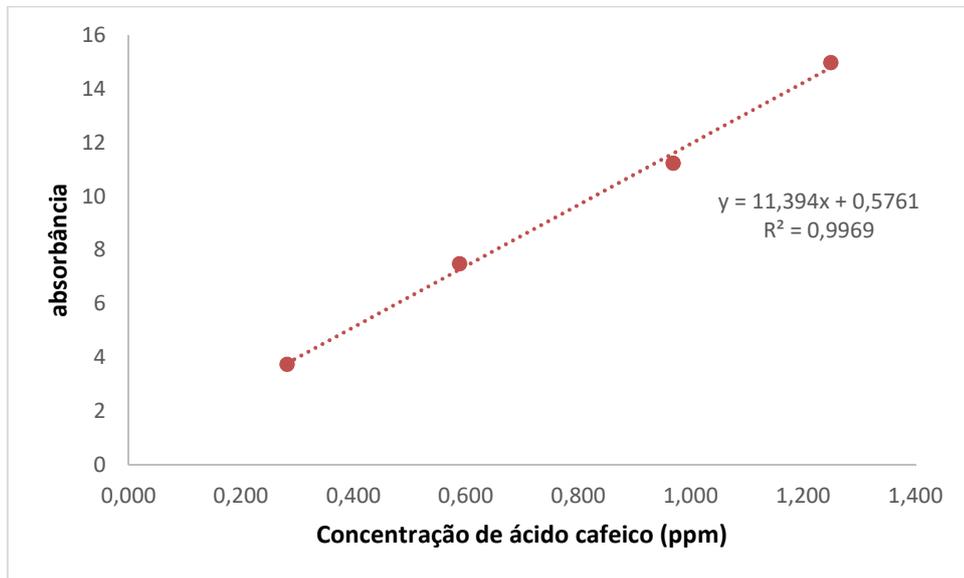


Figura A2: Curva de calibração de ácido cafeico.