



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

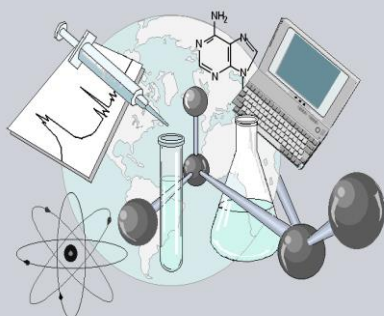
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Síntese e caracterização de carvões ativados magnéticos (CAMs) da casca do coco (*Cocos nucifera*): Estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo”**

Dissertação apresentada por **André Luiz Cazetta** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

**CEE**



**Centro de  
Ciências Exatas**

**MARINGÁ  
2014.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDRÉ LUIZ CAZETTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS  
(CAMs) DA CASCA DO COCO (*Cocos nucifera*): ESTUDOS DE ADSORÇÃO  
DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

Maringá

2014

ANDRÉ LUIZ CAZETTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS  
(CAMs) DA CASCA DO COCO (*Cocos nucifera*): ESTUDOS DE ADSORÇÃO  
DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

Dissertação apresentada por **André Luiz Cazetta** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida (DQI/UEM).

Maringá

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

C386s

Cazetta, André Luiz  
Síntese e caracterização de carvões ativados magnéticos (CAMs) da casca do coco (*Cocos nucifera*) : Estudos de adsorção do corante amarelo crepúsculo / André Luiz Cazetta. -- Maringá, 2014.  
vii, 77 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Carvão ativado magnético - Casca do coco - Caracterização. 2. Carvão ativado magnético - Casca do coco - Adsorção. 3. Adsorção - Corante. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 543

GVS-001908

ANDRÉ LUIZ CAZETTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS  
(CAMs) DA CASCA DO COCO (*Cocos nucifera*): ESTUDOS DE ADSORÇÃO  
DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

Dissertação apresentada por **André Luiz Cazetta** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 28 de agosto de 2014.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida  
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Jesus Vergílio Visentainer  
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia  
Membro - UEL

*Dedico esse trabalho à Sonia, minha mãe, ao meu pai, Altair  
e minha irmã, Andressa.*

## AGRADECIMENTOS

*À Deus, pela minha existência e por permitir que eu chegasse onde cheguei.*

*Aos meus pais, minha irmã e familiares, pelo carinho e incentivo.*

*Ao prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida pela orientação, apoio, amizade e incentivo, não durante apenas a realização deste trabalho, mas durante toda minha trajetória acadêmica.*

*Aos amigos do Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente (Pezoti, Sandra, Isis, Karen, Tais, Alessandro) pela convivência, ajuda e momentos de descontração.*

*Aos amigos de república (Fernando, Marcelo e Murillo) e demais amigos da graduação pela amizade e parceria de sempre.*

*Ao prof. Dr. Tewodros Asefa, da Universidade de Rutgers, The State University of New Jersey, Estados Unidos, pelas análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura*

*Ao prof. Dr. Andrea Paesano Junior e ao seu aluno de pós-doutorado Valdecir, do Departamento de Física, da Universidade Estadual de Maringá, pelas análises de Difração de Raio-X e Espectroscopia Mössbauer.*

*À Universidade Estadual de Maringá, ao Programa de Pós-Graduação em Química, aos professores e funcionários.*

*Ao CNPq, pelo suporte financeiro.*

*Lembro e agradeço às demais pessoas que também deram sua parcela de colaboração, não havendo aqui, infelizmente, condições de nominar todos.*

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar  
o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”*

*-Arthur Schopenhauer-*



## Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT .....	VII
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Carvões ativados (CA).....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Carvões Ativados Magnéticos (CAMs).....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Cocos nucifera .....	8
<b>2.3. Metodologias de síntese dos CAMs .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Magnetismo .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5. Óxidos de ferro .....</b>	<b>15</b>
2.5.1. Magnetita .....	16
2.5.2. Maghemita .....	17
2.5.3. Hematita .....	17
<b>2.6. Adsorção em sistemas sólido/gás .....</b>	<b>18</b>
<b>2.7. Adsorção em sistemas sólido/líquido .....</b>	<b>21</b>
2.7.1. Modelos Cinéticos de Adsorção .....	22
2.7.2. Modelos de Isotermas de Adsorção .....	24
<b>2.8. Corantes Alimentícios .....</b>	<b>27</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Objetivo geral .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>29</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
4.1. Material precursor.....	30

<b>4.2. Síntese dos CAMs</b> .....	30
<b>4.3. Caracterização dos CAMs</b> .....	31
4.3.1. <i>Propriedades texturais</i> .....	31
4.3.2. <i>Caracterização química e morfológica</i> . ....	32
<b>4.4. Estudos de adsorção</b> .....	33
4.4.1. <i>Influência do pH na capacidade máxima de adsorção</i> .....	33
4.4.2. <i>Cinética de adsorção</i> .....	34
4.4.3. <i>Isoterma de adsorção</i> .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>5.1. Propriedades texturais</b> .....	35
<b>5.2. Caracterização química, morfológica e estrutural</b> .....	38
5.2.1. <i>Espectros de FT-IR</i> .....	38
5.2.2. <i>Espectroscopia de XPS</i> .....	39
5.2.3. <i>Difração de Raio-X</i> .....	44
5.2.4. <i>Espectroscopia de Mössbauer</i> .....	45
5.2.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	50
5.2.6. <i>pH<sub>pcz</sub></i> .....	51
<b>5.3. Estudos de adsorção</b> .....	52
5.3.1. <i>Influência do pH na adsorção do corante</i> .....	52
5.3.2. <i>Cinética de adsorção</i> .....	54
5.3.3. <i>Isoterma de adsorção</i> .....	56
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	60
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	62

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustração do procedimento de síntese de CAM utilizando a metodologia de ativação e impregnação simultânea. ....	12
<b>Figura 2.</b> Representação do momento atômico em óxidos ferrimagnéticos.....	13
<b>Figura 3.</b> Representação do momento atômico em óxidos ferromagnéticos.....	14
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da disposição do momento atômico em materiais antiferromagnéticos. ....	14
<b>Figura 5.</b> Distribuição das componentes magnéticas no paramagneto.....	15
<b>Figura 6.</b> Estrutura cristalina da magnetita.....	16
<b>Figura 7.</b> Representação do arranjo cristalino da hematita.....	18
<b>Figura 8.</b> Possíveis perfis isotérmicos exibidos por um sólido .....	19
<b>Figura 9.</b> Estrutura química do corante Amarelo Crepúsculo .....	28
<b>Figura 10.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> obtidas para os CAMs.....	36
<b>Figura 11.</b> Distribuição de poros calculada pelo método DFT para os CAMs.....	38
<b>Figura 12.</b> Espectros de FT-IR dos CAMs .....	38
<b>Figura 13.</b> Espectros de exame de XPS obtidos para os três compósitos sintetizados: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c). ....	40
<b>Figura 14.</b> Espectros deconvoluídos de XPS referente ao Fe2p presente CAMs sintetizados: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (3). ....	42
<b>Figura 15.</b> Espectros deconvoluídos de XPS referente ao O1s presente no CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).....	43
<b>Figura 16.</b> Difratomogramas de Raio-X para o: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c). ....	44
<b>Figura 17.</b> Espectros de Mössbauer obtidos para os CAMs sintetizados: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).....	47

<b>Figura 18.</b> Imagens MEV dos CAMs, CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c) .....	50
<b>Figura 19.</b> Gráficos de $pH_{pcz}$ obtidos para os carvões ativados magnéticos CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c). .....	52
<b>Figura 20.</b> Influência do pH na adsorção do corante AC.. .....	53
<b>Figura 21.</b> Ajuste dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich à cinética de adsorção: concentrações iniciais de AC de 10 mg L <sup>-1</sup> (a), 50 mg L <sup>-1</sup> (b) e 100 mg L <sup>-1</sup> (c) .....	54
<b>Figura 22.</b> Ajuste dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de adsorção (a) e o fator de separação de Langmuir (b) .....	57

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características texturais dos CAMs sintetizados nas razões de impregnação: 1:1 (CAM1); 2:1 (CAM2) e 3:1 (CAM3).....	37
<b>Tabela 2.</b> Composição elementar relativa dos CAMs. ....	41
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes do espectro Mössbauer...	48
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich calculados a partir do ajuste não linear dos modelos aos dados experimentais	55
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson calculados a partir do ajuste não linear dos modelos aos dados experimentais .....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	Amarelo Crepúsculo
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CAs	Carvões Ativados
CAMs	Carvões Ativados Magnéticos
CAM1	Carvão Ativado Magnético obtido na razão de impregnação 1:1
CAM2	Carvão Ativado Magnético obtido na razão de impregnação 2:1
CAM3	Carvão Ativado Magnético obtido na razão de impregnação 3:1
Cb	Precursor carbonizado
C <sub>o</sub>	Concentração inicial do adsorbato
C <sub>e</sub>	Concentração de adsorbato remanescente
DFT	Teoria de Densidade Funcional
D <sub>p</sub>	Diâmetro médio do poro
D-R	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difração de Raio-X
E	Energia livre relacionada ao processo de adsorção
eV	Elétron-Volt
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
h <sub>o</sub>	Taxa inicial de adsorção
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K <sub>a</sub>	Constante de Langmuir
K <sub>DR</sub>	Constante de Dubinin-Radushkevich
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich

$k_1$	Constate cinética de pseudo-primeira ordem
$k_2$	Constate cinética de pseudo-segunda ordem
ME	Espectroscopia Mössbauer
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$n_F$	Constante de Freundlich relacionada a energia de adsorção
$pH_{pcz}$	pH no ponto de carga zero
$Q_e$	Quantidade máxima adsorvida no equilíbrio
$Q_t$	Quantidade máxima adsorvida no tempo $t$
$Q_m$	Capacidade máxima de adsorção
$R_L$	Fator de separação de Langmuir
$S_{BET}$	Área Superficial BET
$t$	Tempo
$V_m$	Volume de mesoporo
$V_t$	Volume total de poro
$V_\mu$	Volume de microporo
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X
$\alpha$	Constante de Elovich relacionada à taxa inicial de adsorção
$\beta$	Constante de Elovich relacionada à dessorção

## RESUMO

Os carvões ativados magnéticos (CAMs) são materiais carbonáceos de baixo custo e toxicidade que quando aplicados em processos de adsorção podem ser facilmente removidos ou separados a partir do uso de um campo magnético externo. No presente trabalho os CAMs foram sintetizados a partir do material carbonizado (Cb) da casca do coco (*Cocos nucifera*) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando a metodologia simultânea de ativação e impregnação. A síntese dos CAMs foi realizada em razões de impregnação ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cb}$ ) de 1:1, 2:1 e 3:1 (m:m) e os materiais obtidos foram denominados como CAM1, CAM2 e CAM3, respectivamente. A caracterização textural mostrou que os CAMs são essencialmente microporosos e que a microporosidade aumenta com o aumento da razão de impregnação. Adicionalmente, os valores de área superficial BET ( $S_{\text{BET}}$ ) foram de 372, 337 e 238  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para o CAM1, CAM2 e CAM3, respectivamente. A análise elementar por XPS mostrou que os CAMs são constituídos majoritariamente por carbono e oxigênio, e os seus espectros deconvoluídos indicaram a presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Os difratogramas de Raio-X confirmaram a presença de hematita e a magnetita com alto grau de cristalinidade. A análise dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer confirmaram a presença de maghemita em mistura de fase com a magnetita e identificaram a presença de nanopartículas de hematita em estado superparamagnético. As imagens MEV mostram que com o aumento da razão de impregnação ocorreu supressão das fissuras de superfície dos CAMs. Os valores de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  mostraram que os materiais possuem características ácidas e que a acidez aumenta com o aumento da razão de impregnação. Os estudos de adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo sobre CAM1 mostraram que o modelo cinético de Elovich descreve de forma satisfatória os dados experimentais em valores baixos de concentração inicial, porém, com aumento desta, o modelo preterido é o de pseudo-segunda. O estudo de equilíbrio de adsorção indicou que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o processo, o qual apresentou um valor de capacidade de adsorção de 22,3  $\text{mg g}^{-1}$ . O modelo de Dubinin-Radushkevich mostrou que a quimissorção contribui significativamente no processo de adsorção.

*Palavras chave: Casca do coco, Carvão ativado magnético, Caracterização, Adsorção, Corante.*



## ABSTRACT

Magnetic activated carbons (MACs) are carbonaceous materials that exhibit low cost and toxicity, when applied in adsorption processes can be easily removed or separated using a magnetic external field. In the present work, the MACs were synthesized using the coconut shell (*Cocos nucifera*) carbonized (Cb) and ferric chloride ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) through the simultaneous process of activation and impregnation. The synthesis of MACs were performed in impregnations ratio ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cb}$ ) of 1:1, 2:1 and 3:1 (*wt:wt*), the obtained materials were denoted as MAC1, MAC2 e MAC3 respectively. Textural characterization showed that the MACs were essentially microporous, and that microporosity increases with the increase of the impregnation ratio. Additionally, BET surface area values ( $S_{\text{BET}}$ ) were 372, 337 and 238  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  for the MAC1, MAC2 and MAC3, respectively. Elementary analysis by XPS shown that the MACs are constituted mostly by carbon and oxygen, the analysis of the deconvoluted spectras indicated the presence of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). X-Ray pattern confirmed the presence of hematite and magnetite with high degree of crystallinity. The analysis of the hyperfine parameters of Mössbauer spectra showed the presence of maghemite in phase mixture with magnetite, in addition, was possible to identify the presence of nanoparticles of hematite in superparamagnetic state. SEM images showed that the increase of impregnation ratio causes a reduction on the surface cracks of the MACs.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  values showed that the materials have acidic characteristics and that the acidity increases with the increase of impregnation ratio. The adsorption studies of the food dye Sunset Yellow onto MAC1 showed that the Elovich model was satisfactory to describe the experimental data in low initial concentration; however, with the increasing of the concentration, the pseudo-second order model was best fitted. Equilibrium studies of adsorption indicated that the Langmuir model is more adequate to describe the process, presenting a monolayer adsorption capacity of 22.3  $\text{mg g}^{-1}$ . The Dubinin-Radushkevich model showed that the chemisorption contributes significantly in the adsorption process.

*Keywords: Coconut shell, Magnetic activated carbon, Characterization, Adsorption, Dye.*

## 1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados (CAs) são materiais quimicamente inertes, constituídos essencialmente de carbono e que possuem área superficial bem desenvolvida. Devido suas características texturais e capacidade de adsorver seletivamente gases, líquidos ou sólidos, têm sido muito utilizado em processos de clarificação, desodorização e purificação (Mahapatra et al., 2012).

Os CAs podem ser produzidos a partir do carvão mineral, que é uma fonte não renovável, ou de alguns materiais vegetais (biomassas), que são fontes renováveis. O uso de materiais renováveis, como as biomassas provenientes de resíduos agroindustriais, na preparação de CAs têm sido de grande interesse de estudo por diversos pesquisadores em todo mundo. Dentre estes resíduos a literatura relata: casca do buriti (Pezoti Jr. et al., 2014), resíduos do processamento de alimentos (Mahapatra et al., 2012), fibras vegetais (Cherifi et al., 2013), caroço de cereja (Olivares-Marín, et al., 2012), palha de soja (Miao et al., 2013), lodo de esgoto (Wang et al., 2011), casca da macadâmia (Pezoti Junior et al., 2014), entre outros.

O processo de preparação de CAs é importante para a obtenção de materiais de elevada área superficial ou para o controle das características de micro ou mesoporosidade. Este controle das características texturais é dependente do material precursor e do tipo de agente ativante aplicado. De uma forma geral, o processo de ativação pode ser classificado como sendo físico ou químico e realizado em uma ou duas etapas. A ativação física geralmente é realizada a partir de duas etapas, na qual a primeira consiste no processo de carbonização do material precursor, que é realizada em elevadas temperaturas e ambiente inerte (uso de  $N_2$ ), seguida da etapa na qual o material carbonizado é colocado na presença do gás que age como agente oxidante ( $CO_2$ , ar ou vapor de água) em temperatura elevadas (Arami-Niya et al., 2011; Prauchner e

Rodríguez-Reinoso, 2012). A ativação química, por sua vez, pode ser realizada a partir de uma ou duas etapas, onde o precursor ou material carbonizado, respectivamente, são misturados com certas quantidades de reagente químicos, tais como NaOH (Cazetta et al., 2014), KOH (Gao et al., 2013), FeCl<sub>3</sub> (Theydan e Ahmed, 2012), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Foo e Hameed, 2012), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Hadoun et al., 2013), e ZnCl<sub>2</sub> (Arami-Niya et al., 2010). Estes agentes químicos são responsáveis pelo desenvolvimento da estrutura porosa dos materiais (Kong et al., 2013; Pezoti Jr. et al., 2014).

Nos últimos anos, estudos têm relatado o uso de CAs como material suporte de catalisadores, os quais podem ser aplicados em processos de síntese de biocombustível (Naranjo et al., 2010), ou em processos de tratamento de efluentes, como no método de fotodegradação (Rajendran et al., 2014). No entanto, o uso de CAs como material adsorvente em processos de tratamento de diversos poluentes continua sendo sua maior aplicação. Os novos CAs obtidos têm sido aplicados na remoção de diversos tipos de poluentes, tais como; metais pesados (Sánchez-Polo e Rivera-Utrilla, 2002), pesticidas (Ioannidou et al., 2010), fármacos (Ahmed e Theydan, 2013) e corantes (Njoku et al., 2014).

Diante da perspectiva de preparar/sintetizar novos materiais adsorventes para serem aplicados em processos de adsorção, recentemente, a atenção de muitos pesquisadores tem se voltada para a obtenção dos carvões ativado magnéticos (CAMs). Os CAMs destacam-se por apresentarem baixo custo e toxicidade e, quando aplicados em processos de adsorção, podem ser facilmente removidos ou separados da solução a partir do uso de um campo magnético externo (Luo et al., 2013; Zhu et al., 2014; Tang et al., 2014), eliminando ou facilitando o processo de separação/filtração.

Os procedimentos de sínteses mais aplicados para preparação de CAMs consistem em dois processos. No primeiro, o material precursor é submetido a um

processo de carbonização e subsequente ativação, obtendo assim o material poroso (CA). Em seguida, o CA é misturado com sais de ferro, ou com uma solução mistura de Fe (II) e Fe (III), que é co-precipitado. Posteriormente a mistura é submetida a aquecimento, usando forno mufla (Mohan et al., 2011; Nethaji et al., 2013), microondas (Mubarak et al., 2014), ou processo hidrotermal (Zhu et al., 2014). No segundo processo, o precursor carbonizado (Cb) é colocado em contato com sal de ferro e em seguida submetido a aquecimento. Neste último processo, o sal de ferro atua tanto como agente desenvolvedor de porosidade, quanto impregnante de partículas de ferro, levando a obtenção de CAMs com menor custo efetivo (Dastgheib et al., 2014).

Na síntese de CAMs são formadas, sobre a superfície do material carbonáceo, partículas cristalinas de óxidos de ferro nas formas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). As partículas de óxido de ferro, quando presentes em escala nanométrica, exibem comportamento físico muito diferente daquele observado quando presentes em escala normal. Estas podem exibir três arranjos magnéticos distintos, sendo eles: *ferromagnético*, *antiferromagnético* e *ferrimagnético*. Os materiais *ferromagnéticos* exibem forte interação entre as partículas devido à sua orientação paralela do momento magnético, o que proporciona uma forte atração por campos magnéticos externos. Por outro lado, os *antiferromagnéticos*, possuem um momento magnético com arranjo antiparalelo, o que torna difícil a sua magnetização na presença de um campo externo. Os materiais *ferrimagnéticos*, tais como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), possuem arranjo do momento magnético que é paralelo e antiparalelo ao campo externo aplicado, porém com diferentes intensidades, fazendo com que estes materiais exibam magnetismo espontâneo (Leslie-Pelecky e Rieke, 1996; Bedanta e Kleemann, 2009; Dutz et al., 2012; Muscas et al., 2013; Zaim et al., 2013). CAMs têm sido preparados a partir de resíduos agroindustriais, tais como: cascas de

amêndoas (Mohan et al., 2011), resíduos de cenoura (Bastami & Entezari, 2012) algodão (Zhang et al., 2013), casca do dendê (Mubarak et al., 2014), sabugo de milho (Nethaji et al., 2013). Considerando a necessidade da utilização de precursores abundantes e de baixo custo, a casca de coco se apresenta como um material lignocelulósico em potencial, pois a casca corresponde à aproximadamente 35% em massa do fruto e não possui uma disposição final apropriada. O seu uso como precursor de CAs têm sido relatado na literatura (Cazetta et al., 2011), no entanto, não há relatos sobre a sua aplicação para síntese de CAMs.

Os CAMs obtidos a partir destes resíduos ou da utilização de outros precursores de carbono (nanotubos, surfactantes, etc.), têm sido aplicados em estudos de adsorção de tetraciclina (Zhu et al., 2014), azul de metileno (Xiao et al., 2013; Wang et al., 2014; Zhou et al., 2014), arsênio (Zhang et al., 2013b), cromo hexavalente (Luo et al., 2013; Nethaji et al., 2013; Tang et al., 2014), zinco (Mubarak et al., 2013), corantes básicos (Zhang et al., 2013a), *p*-nitrofenol (Bastami e Entezari, 2012; Han et al., 2013), corante ácido amarelo 17 (Ranjithkumar et al., 2014), trinitrofenol (Mohan et al., 2011), entre outros, no entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizem CAMs para adsorção de corantes alimentícios.

Desde a antiguidade, as civilizações se utilizam de componentes cromóforos presentes em determinadas plantas e alimentos como condimento para colorir e assim melhorar sua aparência. Os egípcios utilizavam vinhos e extratos naturais para conferir cor e melhor aparência a alimentos (Prado e Godoy, 2003). Atualmente, as indústrias farmacêuticas e de alimentos utilizam pigmentos e corantes com o único objetivo de conferir cor e boa aparência ao produto, haja vista que não se conhece qualquer efeito benéfico relacionado às propriedades nutricionais destes corantes. Estudos vinculam que estas substâncias possuem efeitos tóxicos ao organismo, como intolerância, alergia e até

mesmo efeitos carcinogênicos. Os efeitos carcinogênicos atribuídos a esses corantes estão diretamente relacionada à porção azo (N=N) observada em sua estrutura (Prado e Godoy, 2003; Vargas et al., 2012).

No Brasil, a legislação atual que se embasa na Resolução nº 4 de 24 de novembro de 1988 e adaptada em termos das quantidades máximas permitidas de cada corante por classe de alimento, através de resoluções posteriores de 1999, 2000 e 2001, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) permite o uso de apenas oito corantes artificiais para atribuir cor a bebidas e alimentos, sendo eles: Amarelo Crepúsculo, Azul Brilhante, Bordeaux S ou Amaranato, Eritrosina, Indigotina, Ponceau 4R, Tartrazina e Vermelho 16.035 (ANVISA, 2004).

O corante Amarelo Crepúsculo (Amarelo ácido 6), registrado no Índice Internacional de Corantes sob o número 15985, é classificado como um azo corante com características ácidas que exibe estabilidade à presença de luz, ácidos e calor. Devido às características estruturais, a molécula de Amarelo Crepúsculo apresenta resistência a processos de biodegradação, ocasionando riscos a saúde humana, podendo ser uma substância potencial causadora de câncer e outras enfermidades (Moreira et al., 2013). Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar CAMs a partir da casca de coco e aplicar este material em estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Carvões ativados (CA)**

A utilização de carvões ativados (CAs) em processos de purificação de água é registrada desde 2000 a.c. pelos povos egípcios. O seu uso foi intensificado durante a I Guerra Mundial, quando, após serem obtidos na forma granular, foram utilizados em máscaras de gás. Por sua vez, sua produção em escala industrial ocorreu apenas nos anos 50, onde passaram a ser utilizados em processos de purificação de água e no controle de poluentes (Pereira, 2012).

A síntese de CAs pode ser realizada a partir de duas etapas distintas, sendo, a etapa de carbonização e etapa de ativação. A etapa de carbonização consiste em submeter o precursor a aquecimento em temperaturas próximas de 500°C, na ausência de ar ou sob a presença de gás inerte, o qual tem como função minimizar a formação de cinzas (óxidos). Essa etapa, também denominada como pirólise do precursor, remove componentes voláteis, assim como gases considerados leves, tais como, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O material obtido é formado majoritariamente por carbono e apresenta uma estrutura porosa primária desenvolvida (Sekirifa et al., 2013).

A etapa de ativação pode ser realizada a partir de processos físicos ou químicos, os quais levam a obtenção de CAs com características texturais peculiares. A ativação física é realizada em temperaturas próximas de 1000°C na presença de gases que possuam em sua estrutura oxigênio combinado, tais como, CO<sub>2</sub>, vapor de água ou mesmo ar atmosférico. A elevada temperatura, esses gases atuam como agente oxidante moderado, levando a remoção de parte do carbono do material e conseqüentemente, a formação dos poros. A ativação física leva a obtenção de materiais com menores rendimentos (Yang et al., 2010).

Na ativação química, o precursor carbonizado é misturado com agente químico e posteriormente submetido ao procedimento de pirólise. Esta combinação promove reações de desidrogenação e oxidação, levando ao desenvolvimento de porosidade no material. As temperaturas de aquecimento são mais brandas quando comparadas as utilizadas na ativação física ( $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ), levando à maiores valores de rendimento. Agentes químicos de características ácidas ou básicas têm sido utilizados, dentre eles pode-se citar:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{ZnCl}_2$ . O uso da ativação química na preparação de CAs permite utilizar menores tempos de ativação, obtendo materiais com elevada área superficial (Guo et al., 2009; Vargas et al., 2011).

Aplicação dos CAs vem sendo relatada na literatura em estudos de adsorção e no uso destes como materiais suportes. Nos estudos de adsorção, novos CAs têm sido preparados e aplicados na remoção de corantes (Cazetta et al., 2011; Berrios et al., 2012; Ahmed e Dhedan, 2012; Pezoti Junior et al., 2014; Pezoti Jr. et al., 2014), pesticida (Salan et al., 2011), gases (Arami-Niya et al., 2010), ânions (Sivasankar et al., 2012) e metais pesados (Wang et al., 2011). A aplicação dos CAs em processos de adsorção para remediação de poluentes está diretamente relacionada às suas propriedades texturais, as quais devem proporcionar altos valores de capacidade de adsorção (Gao et al., 2013). O uso de CAs como materiais suportes têm sido descrito para síntese de compósitos de CA- $\text{TiO}_2$ , os quais podem ser aplicados em processos de fotocatalise (Zhang et al., 2010; Meng et al., 2014) e na síntese de compósitos com ferro para a obtenção de carvões ativados magnéticos (CAMs) (Han et al., 2013; Dastgheib et al., 2014; Ranjithkumar et al., 2014).



## 2.2. Carvões Ativados Magnéticos (CAMs)

Os CAMs são materiais compósitos que exibem área superficial desenvolvida, associada à presença de espécies magnéticas em sua superfície, os quais têm sido usados como adsorventes. A vantagem dos CAMs em comparação aos demais adsorventes utilizados, está relacionada, principalmente, à sua fácil remoção em solução. Por apresentar caráter magnético, quando presente em solução e submetido a um campo magnético externo, os CAMs são atraídos pelo campo, permitindo assim sua remoção sem a necessidade da etapa de filtração.

Os CAMs podem ser sintetizados a partir de precursores que possuam elevadas quantidades de carbono em sua composição. No entanto, o uso de precursores provenientes de fontes não renováveis elevavam os custos dos CAMs, inviabilizando sua aplicação em escala industrial (Mohan et al., 2011; Darezereshki et al., 2013). Assim sendo, diversos estudos ao redor do mundo têm sido realizados diante da perspectiva de obter CAMs a partir de metodologias de síntese simples e precursores baratos que podem ser encontrados em abundância (Zhang et al., 2014b; Zhu et al., 2014).

Os precursores lignocelulósicos biorenováveis têm sido relatados como promissoras fontes de carbono para a síntese dos CAMs. Esses materiais geralmente são resíduos do processamento industrial ou da atividade agrícola, os quais em sua maioria, não possuem uma disposição final adequada. Neste sentido, a casca do coco apresenta-se como um precursor em potencial para síntese de CAs e CAMs.

### 2.2.1. *Cocos nucifera*

Os coqueirais (*Cocos nucifera*) são pertencentes à família Arecaceae e se distribui por todo o território brasileiro. O coqueiro cresce nas costas arenosas através

dos trópicos e na maioria das regiões subtropicais; é uma palmeira alta e reta, usualmente exibe de 10 a 20 m de altura, sendo seu fruto utilizado como fonte de alimento, óleo, fibras, combustível, madeira e outros produtos.

Os coqueiros são plantas que possuem alta adaptabilidade, fazendo com que eles sejam encontrados praticamente em toda parte do mundo. Originário de ilhas tropicais e subtropicais, seu surgimento é vinculado às regiões pertencentes ao Oceano Pacífico, sendo o Sudeste Asiático como principal referência. No entanto, seu cultivo se estendeu por áreas da América Latina, Caribe e África Tropical (Martins e Jesus Junior, 2011). No Brasil, as plantas estão distribuídas por todo o território nacional, apresentando uma produção, em 2013, de 1.935.435 frutos, sendo a Região Nordeste a maior produtora do país com uma produção de 1.434.114 frutos (IBGE, 2013).

O fruto do coqueiro (coco) pode ser dividido em três partes: *epicarpo*, que corresponde à porção mais externa da casca; *mesocarpo*, porção fibrosa do coco e se encontra entre o epicarpo e o *endocarpo*, este último, corresponde à porção interna e separa a casca do interior comestível (Andrade et al., 2004). Por ser um material abundante e constituída por aproximadamente 40% de lignina e 35% de celulose (Sátiro et al., 2012), a casca do coco tem sido usada na indústria automotiva para produção de estofados (Silveira, 2008), síntese de CAs (Cazetta et al., 2011; Foo e Hameed, 2012; Cherifi et al., 2013) e de alguns compósitos (Le et al., 2012; Khraisheh et al., 2014).

### **2.3. Metodologias de síntese dos CAMs**

CAMs podem ser sintetizados utilizando diferentes processos que objetivam converter espécies de ferro (na forma de sal ou óxidos precipitados) em óxidos magnéticos, além de permitir que o material obtido exiba porosidade suficiente para ser

utilizado em processos de adsorção. Diversos processos são descritas na literatura objetivando a obtenção de materiais carbonáceos magnéticos.

Daou et al. (2006) utilizou o processo hidrotermal para síntese de nanopartículas magnéticas utilizando hidróxido de tetrametilamônio na presença de uma mistura de Fe(II) e Fe(III) sob fluxo constante de argônio que foram posteriormente submetidos ao tratamento térmico. Em seu estudo, Han et al. (2013) utilizaram carvão ativado comercial previamente tratado com uma solução de ácido nítrico ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ), o qual foi impregnação com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e submetido ao processo calcinação na presença de vapor de ácido etanoico (ácido acético) à  $250^\circ\text{C}$ . Além deste procedimento, os autores também investigaram a síntese de carvão ativado magneticamente modificado utilizando a técnica de co-precipitação.

Xiao et al. (2013) utilizou inúmeras etapas de síntese para obtenção do material magnético. Inicialmente os autores utilizaram uma mistura de Fe(III), ácido 1,3,5-benzenocarboxílico, ácido fluorídrico e ácido nítrico, a qual foi inserida em autoclave a  $150^\circ\text{C}$  por 2h e assim obtendo o material designado como arranjo metal-orgânico de ferro. A este material, foi misturado álcool furfurílico e diferentes razões de  $\text{ZnCl}_2$ , que posteriormente foram aquecidos em forno microondas em diferentes potências, para então, obter o carvão magnético nanoporoso.

Além dos processos descritos acima, os CAMs também podem ser sintetizados utilizando o procedimento de ativação seguida de impregnação. Neste procedimento, o CA é primeiramente sintetizado utilizando o processo químico ou físico de ativação, os quais fornecem materiais com elevada área superficial e bons rendimentos. (Vargas et al., 2011; Basta et al., 2009). Após a obtenção do CA, este é misturado com sal de ferro de forma direta ou em uma mistura co-precipitada, e novamente, submetido a aquecimento. A síntese de CAMs utilizando a metodologia de ativação seguida de

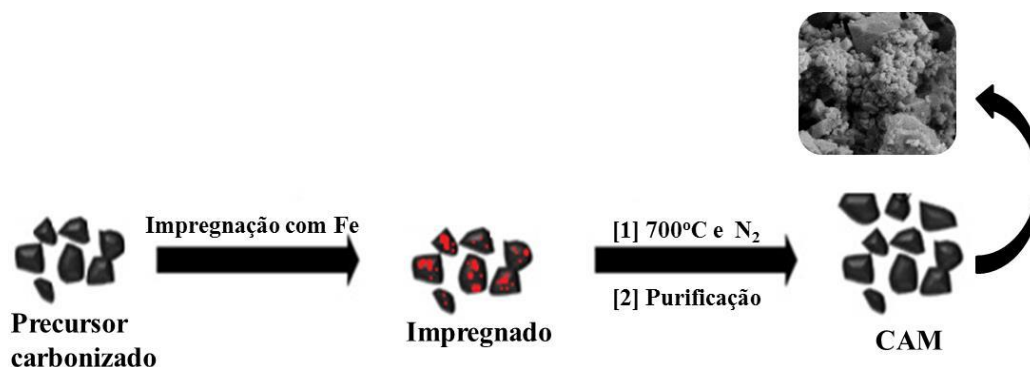
impregnação, tal como as anteriores, possui como desvantagem a necessidade da realização de várias etapas para obtenção do material magnético.

O processo de co-precipitação para obtenção de óxidos magnéticos é um dos mais antigos relatados na literatura. Na reação de precipitação, o precursor de metal é dissolvido em um solvente (água) e um agente precipitante é adicionado formando um sólido insolúvel (Willard et al., 2004). Dentre esses agentes precipitantes, são usados o hidróxido de sódio, hidróxido de tetrametilamônio, amônia e outros (Daou et al., 2006; Mohan et al., 2011; Nethaji et al., 2013; Zhang et al., 2013a).

Este método é muito eficiente para obtenção de nanopartículas magnéticas, apresentando alto rendimento. No entanto, o controle do tamanho destas partículas é difícil, fazendo com que o material obtido apresente morfologia irregular e distribuição de partículas em uma ampla faixa de valores. O tamanho das partículas obtidas e a morfologia destas estão diretamente relacionados a parâmetros experimentais, tais como, pH da solução, concentração do cátion metálico e o tipo de agente precipitante empregado (Willard et al., 2004).

O procedimento de ativação e impregnação simultânea tem sido relatado por vários trabalhos na literatura, os quais usam um sal de ferro como agente químico no processo de ativação para obtenção de CA e consequente deposição de óxidos de ferro na superfície do material (Nethaji et al., 2013; Dastgheib et al., 2014; Tang et al., 2014; Zhu et al., 2014). Considerando a capacidade de sais de ferro em desenvolver porosidade do material, somada a presença da espécie de interesse para desenvolvimento dos óxidos magnéticos, diversos estudos têm relatado a aplicação do ferro na forma de sal ou a partir da mistura co-precipitada de Fe(II) e Fe(III) (Bastami e Enterazi, 2012; Zhang et al., 2013b; Zhu et al., 2014). A síntese de CAMs utilizando o método de ativação e impregnação simultânea é uma opção simples e rápida para

preparo de carvões ativados magnéticos, além de apresentar um custo efetivo menor quando comparado aos demais métodos convencionais (Dastgheib et al., 2014). A ilustração apresentada na Figura 1 mostra o processo de obtenção de CAM pelo método de ativação e impregnação simultânea.



**Figura 1.** Ilustração do procedimento de síntese de CAM utilizando a metodologia de ativação e impregnação simultânea.

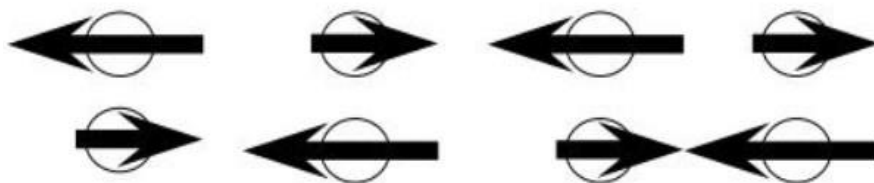
Conforme pode ser observado na Figura 1, a síntese de CAMs utilizando o procedimento de ativação e impregnação simultânea utiliza o precursor previamente carbonizado, o qual é submetido a um processo de impregnação com sal de ferro. Para o desenvolvimento das espécies magnéticas e da porosidade, a mistura é submetida a aquecimento na presença de gás inerte em elevadas temperaturas. Decorrido o tempo de pirólise, a mistura é submetida ao processo de purificação. Desta forma, a impregnação direta com o sal de ferro torna-se um procedimento experimental eficiente para obtenção de materiais com elevada área superficial somado a presença de espécies magnéticas.

#### **2.4. Magnetismo**

Óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e que apresentam relativa abundância na Crosta Terrestre. Devido suas características eletrônicas e estruturais,

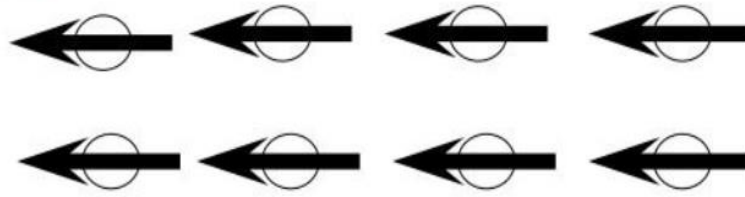
apresentam caráter muito peculiar de magnetismo. Esse magnetismo eletrônico está diretamente relacionado ao momento magnético dos elétrons (Magalhães, 2008; Figueiredo, 2009). Os óxidos de ferro podem exibir três arranjos magnéticos distintos, sendo eles, *ferromagnético*, *antiferromagnético* e *ferrimagnético*. No entanto, quando as partículas dos óxidos apresentam tamanhos em escala nanométrica, o fenômeno de superparamagnetismo também pode ser observado.

Partículas que apresentam caráter de *ferrimagnetismo* possuem magnetismo espontâneo que está diretamente relacionado à disposição do momento atômico, conforme mostrado na Figura 2.



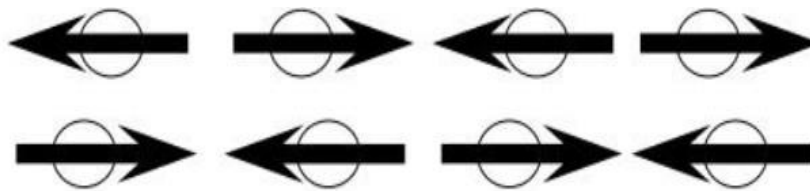
**Figura 2.** Representação do momento atômico em óxidos ferrimagnéticos.

O caráter de *ferrimagnetismo* é indistinguível do *ferromagnetismo* em termos práticos ou macroscópicos, a diferenciação entre ambos é possível apenas considerando o arranjo magnético. O magnetismo em materiais ferrimagnéticos é resultante de momentos magnéticos de direções antiparalelas de diferentes magnitudes, conforme arranjo apresentado na Figura 2 (Silva, 2007; Schettino Junior, 2009). Materiais ferromagnéticos exibem um alinhamento paralelo dos momentos atômicos, o que faz com que esses materiais exibam magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo aplicado, a disposição do arranjo magnético é apresentada na Figura 3.



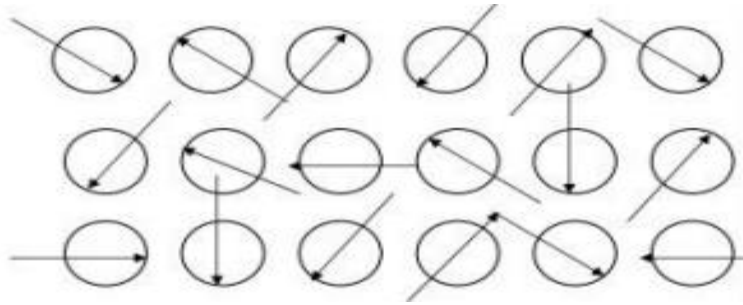
**Figura 3.** Representação do momento atômico em óxidos ferromagnéticos.

Materiais *antiferromagnéticos* exibem arranjos magnéticos atômicos de forma antiparalela. Este estado dificulta que o material se torne magnetizado quando um campo externo é aplicado (Silva, 2007). Uma representação do momento atômico de um material antiferromagnético é apresentada na Figura 4.



**Figura 4.** Representação esquemática da disposição do momento atômico em materiais antiferromagnéticos.

Os materiais antiferromagnéticos quando sintetizados ou submetidos a valores de temperatura acima da temperatura de ordenamento, denominada de temperatura de Néel, passam a se comportar como um paramagneto. No estado paramagnético, os momentos atômicos estão distribuídos ao acaso, conforme possível observar na Figura 5.



**Figura 5.** Distribuição das componentes magnéticas no paramagneto (Menezes, 2010).

Essas partículas paramagnéticas em tamanho nanométrico exibem um caráter muito peculiar, denominado de superparamagnetismo. O estado superparamagnético é considerado um estado instável e que só é observado quando um campo magnético externo é aplicado. Desta forma, o superparamagnetismo é definido como um estado característico apenas de partículas com diâmetros da ordem de alguns nanômetros e os momentos magnéticos das partículas flutuam em relação à temperatura, ou seja, energia térmica, enquanto os momentos atômicos individuais se mantêm no estado ordenado uns em relação aos outros (Vendrame, 2011).

## 2.5. Óxidos de ferro

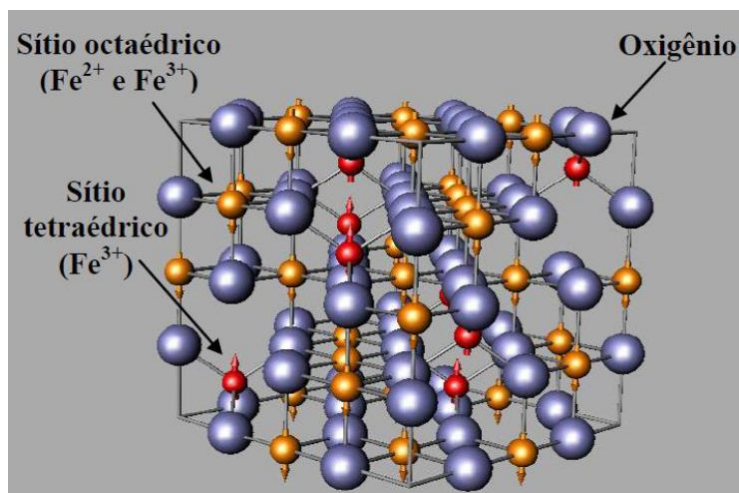
Os óxidos de ferro apresentam em sua fórmula molecular os elementos Fe e O, os quais estão ligados entre si. De acordo com o e arranjo molecular, os óxidos são denominados como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Além destes óxidos, existem na natureza os hidróxi e óxido hidróxi de ferro, que são formados pelo elemento ferro que está ligado a hidroxilas, dentre eles, destaca-se a goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (Souza Neto, 2012).



### 2.5.1. Magnetita

A magnetita consiste em um óxido que possui íons ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , fazendo com que ela apresente propriedades eletrônicas, magnéticas, estruturais e de oxidação e redução peculiares. As propriedades magnéticas desse óxido têm sido extensivamente estudadas em sistemas biomédicos como transportador de drogas, agente terapêutico antitumoral em estudos envolvendo nanobiotecnologia, entre outros. Além disso, a magnetita é muito difundida industrialmente, com aplicação em sistemas de gravação digital em empresas do ramo audiovisual, por exemplo. (Daou et al., 2006; Goski e Scherer, 2009).

A magnetita é um óxido cristalino em uma estrutura cúbica do tipo espinélio com dois sítios não equivalentes com simetria tetraédrica (A) e octaédrica (B). Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons  $\text{Fe}^{3+}$  dividem-se igualmente entre os sítios octaédricos e tetraédricos (Souza Neto, 2012). Magneticamente, a magnetita possui caráter ferrimagnético. A Figura 6 apresenta a estrutura cristalina da magnetita.



**Figura 6.** Estrutura cristalina da magnetita (Souza Neto, 2012).

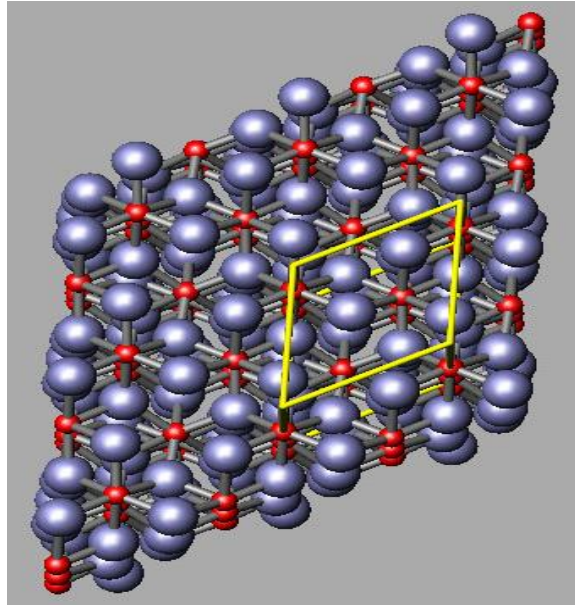
### 2.5.2. *Maghemita*

A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta estrutura cristalina semelhante a da magnetita (Figura 6), no entanto ausente de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos, fazendo com que sua estrutura apresente vacâncias. A maghemita exibe propriedades físicas semelhantes a da magnetita e tem sido utilizada em tintas para proteção contra corrosão, aplicação em baterias, dispositivos eletroquímicos, escudos eletromagnéticos e, principalmente, em sensores de campo magnético (Souza Neto, 2012).

A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas ao tamanho de partículas e aos efeitos de superfície. Partículas de maghemita com tamanhos superiores a 10 nm exibem magnetismo a temperatura ambiente, enquanto partículas inferiores a 10 nm são superparamagnéticas (Magalhães, 2008).

### 2.5.3. *Hematita*

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) possui a mesma fórmula molecular da maghemita, no entanto, com estrutura cristalina diferente. A hematita apresenta uma célula unitária hexagonal formada por pares octaédricos, conforme apresentado na Figura 7.



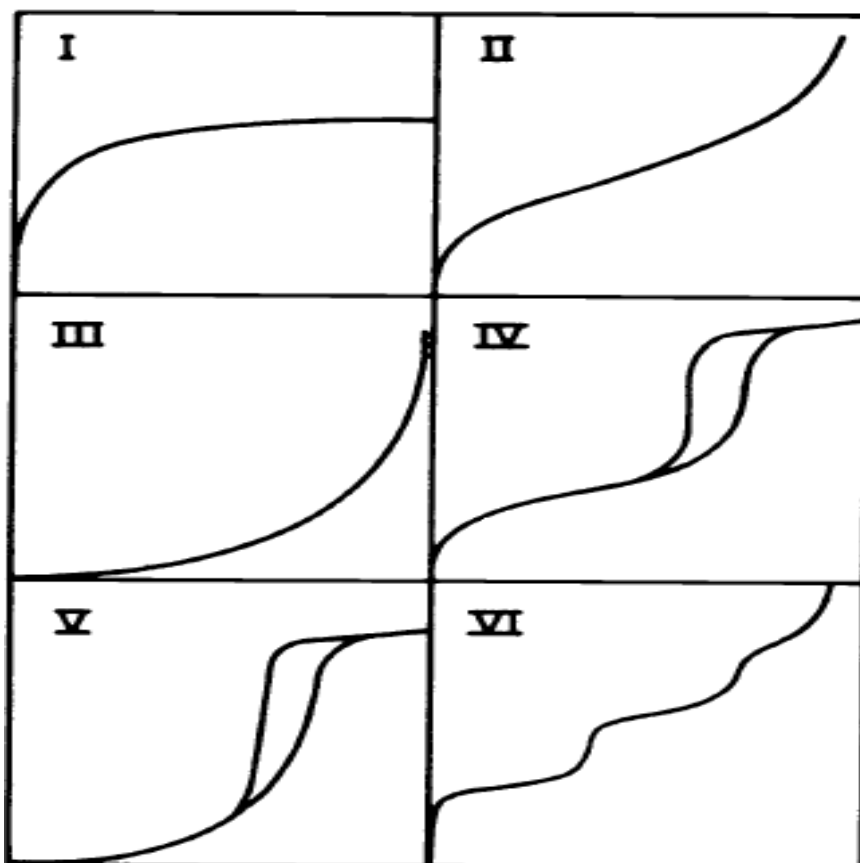
**Figura 7.** Representação do arranjo cristalino da hematita (Magalhães, 2008).

A hematita é um mineral que consiste da fase final das transformações de outros óxidos de ferro, apresenta coloração avermelhada e facilmente encontrada em solos e rochas. A hematita é um sólido antiferromagnético, no entanto, acima da temperatura de Néel, passa a se comportar como um material paramagnético. Para a hematita, a temperatura de ordenamento é de  $674,9^{\circ}\text{C}$ . As partículas de hematita em estado paramagnético que exibem diâmetros inferiores a 8 nm passam a se comportar como material superparamagnético (Schettino Junior, 2009).

## ***2.6. Adsorção em sistemas sólido/gás***

A adsorção, em termos de interação sólida/gás, é definida como a saturação de um ou mais componentes por uma camada interfacial. Na adsorção do gás pelo sólido em análise, considera-se que o processo ocorre via fisissorção, onde a superfície do sólido (adsorvente) é colocada em contato com o gás (adsorbato) e as forças de interação envolvidas no processo são àquelas consideradas fracas ou de curto alcance (Sing et al., 1985).

Para análise das propriedades texturais, a isoterma de adsorção e dessorção ou isoterma de fisissorção de gás é obtida utilizando nitrogênio ou argônio, pois estes gases sempre apresentam adsorção não específica com qualquer tipo de sólido (Teixeira et al., 2001). A curva isotérmica é obtida pelo monitoramento do volume de gás adsorvido à temperatura constante, em relação à razão de pressão ( $p/p^o$ ). Dependendo das propriedades texturais do sólido, a isoterma obtida apresentará um perfil característico, os seis perfis possíveis descritos pela IUPAC (*Union of Pure and Applied Chemistry*) são apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Possíveis perfis isotérmicos exibidos por sólidos (Sing et al., 1982).

Isoterma do *Tipo I*, também conhecida como isoterma de Langmuir, é característica a sólidos microporosos que apresentam área superficial externa relativamente baixa sendo observada em materiais como carvões ativados, zeólitas e

certos óxidos porosos. A isoterma do *Tipo II* é obtida para materiais não porosos ou formados por macroporos, sua forma está relacionada ao fato da adsorção neste tipo de sólido ocorrer tanto em monocamada quanto em multicamada. Materiais que exibem perfil isotérmico do *Tipo III* não são comuns, porém, sua forma está relacionada a sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com a superfície do sólido (Sing et al., 1985; Teixeira et al., 2001).

O perfil isotérmico do *Tipo IV* está associado a sólidos que apresentam em sua constituição tanto microporos quanto mesoporos, a parcela de mesoporos está associada ao surgimento de histerese. No processo de adsorção de gás, ocorre o preenchimento dos poros, que será realizado em ordem crescente, ou seja, poros com diâmetros inferiores serão preenchidos primeiro que poros maiores. O crescente volume adsorvido com o aumento da razão de pressão está associado ao fenômeno de condensação capilar que ocorre durante a saturação dos poros com diâmetros maiores. A formação de histerese ocorre, pois, devido às características do poro, o processo de condensação é facilitado, no entanto, no processo de dessorção do gás, a evaporação é dificultada devido à presença de diferentes caminhos na superfície do sólido. A diferença entre o ramo de adsorção e dessorção (formação de histerese) será mais pronunciado quanto maior for a dispersão entre os tamanhos dos poros (Sing et al., 1985; Teixeira et al., 2001).

Materiais que exibam perfil isotérmico do *Tipo V* não são comuns e são relatadas como isotermas em que a interação entre adsorvente e adsorbato é fraca. Isoterma do *Tipo VI* é obtida em casos especiais e a boa resolução das inflexões está relacionada ao sistema e a temperatura. Estas flutuações estão relacionadas ao surgimento de multicamadas do adsorbato na superfície não porosa do adsorvente. O melhor exemplo

de isothermas do *Tipo VI* são aqueles obtidos pela adsorção de argônio ou criptônio em carvões gráficos à temperatura do nitrogênio líquido (Sing et al., 1985).

### ***2.7. Adsorção em sistemas sólido/líquido***

A tendência de acumulação de uma fase sobre a superfície da outra é definida como adsorção. Isso ocorre quando um sólido poroso é colocado em contato com uma fase líquida ou gasosa e as espécies presentes em solução tendem a migrar para a interface sólido/líquido ou sólido/gás. O material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente e a substância adsorvida é denominada adsorbato. Este processo é um dos mais utilizados para estudar sólidos porosos, permitindo obter informações com relação às características texturais e de superfície do material. Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, dentre eles destacam-se; a temperatura, o pH, a relação adsorbato/adsorvente e o tempo de contato. Além disso, fatores estruturais e características texturais do adsorbato e do adsorvente também exercem influência direta na adsorção (Schettino Junior, 2004; Guimarães, 2006).

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras, podendo ser classificado como um processo de adsorção física ou adsorção química. Na adsorção física (fisissorção), as interações que ocorrem entre o adsorbato e o adsorvente são consideradas fracas. Estas estão relacionadas às forças de dispersão que são consideradas de curto alcance e são resultantes, principalmente, da geometria e propriedades eletrostáticas do adsorvente e do adsorbato. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena. A adsorção física também é conhecida como adsorção de van der Waals (Sing et al., 1985; Guimarães, 2006).

Na adsorção química (quimissorção), ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente o que é equivalente à formação de uma ligação química. Neste tipo de adsorção, estão envolvidas forças de caráter mais forte do que às presentes na adsorção física. Tal processo é, portanto, irreversível e assume que a adsorção ocorre em monocamadas (Guimarães, 2006).

### 2.7.1. Modelos Cinéticos de Adsorção

Estudos cinéticos têm por objetivo compreender os fatores que influenciam no processo de transferência do adsorbato em solução para superfície do adsorvente. Estes estudos buscam produzir informações sobre o possível mecanismo de adsorção e ainda, obter informações sobre o estado de transição que leva a formação do complexo adsorvente-adsorbato, além de fornecer informações que permitem aprimorar ou desenvolver modelos matemáticos que descrevam de forma apropriada as interações (Gupta e Bhattacharyya, 2011).

O modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como modelo de Lagergren, foi proposto em 1898 e provavelmente é o modelo cinético mais antigo conhecido para descrever a taxa de adsorção em sistemas sólido/líquido (Gupta e Bhattacharyya, 2011). Sua teoria está baseada na capacidade de adsorção do sólido e o modelo não linear para a equação de pseudo-primeira ordem é apresentada a seguir.

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Eq. 1}$$

onde,  $Q_t$  e  $Q_e$  são a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente e  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{L min}^{-1}$ ).

A taxa inicial de adsorção ( $h_o$ ) para o modelo de pseudo-primeira ordem, ou seja, a condição em que o tempo  $t$  tende a zero, pode ser estimado utilizando a seguinte relação:

$$h_o = k_1 q_e \quad \text{Eq. 2}$$

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser interpretado com um tipo especial de modelo cinética de Langmuir, esse modelo supõe que a concentração do adsorbato é constante em relação ao tempo e o número de sítios de ligação na superfície depende da quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (Pezoti Jr. et al., 2014). O modelo não linear de pseudo-segunda ordem é apresentado abaixo.

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{Eq. 3}$$

onde,  $Q_e$  e  $Q_t$  são a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-segunda ordem para o modelo cinético.

A taxa inicial de adsorção ( $t \rightarrow 0$ ) para o modelo de pseudo-segunda ordem, pode ser estimado utilizando a seguinte relação:

$$h_o = k_2 q_e^2 \quad \text{Eq. 4}$$

O modelo de Elovich assume que o processo de adsorção ocorre via quimissorção e que a superfície do sólido é energeticamente heterogênea e que nem a desorção ou interação entre as espécies adsorvidas pode afetar substancialmente a



cinética de adsorção a baixa cobertura de superfície. O efeito da heterogeneidade no equilíbrio de adsorção para o sistema sólido/gás é apresentado na equação abaixo. A extensão do modelo para o sistema sólido/líquido não é conhecida, no entanto, esse modelo vem sendo aplicado de forma satisfatória para descrever a interação entre sólido e líquido em processos de adsorção (Malash et al., 2010; Gupta e Bhattacharyya, 2011; Sivasankar et al., 2012; Pezoti Jr. et al., 2014). O modelo não linear de Elovich é apresentado na Equação 5:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad \text{Eq. 5}$$

onde,  $Q_t$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min),  $\alpha$  está relacionado à taxa inicial de adsorção ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-2}$ ) e  $\beta$  com o coeficiente de dessorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

### 2.7.2. Modelos de Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção representa o equilíbrio entre um sistema sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma determinada massa de fase estacionária e o remanescente na fase líquida. As isotermas podem ser desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção de um material poroso para uma determinada molécula.

O modelo de Langmuir, proposto em 1918, considera que as moléculas adsorvidas se aderem à superfície do adsorvente que possui um número finito de sítios com localização definida e que são idênticos e equivalentes. Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma molécula adsorvida; além disso, não existe interação lateral ou impedimento estérico, mesmo em sítios adjacente, entre as moléculas adsorvidas. Estas considerações pressupõem que a adsorção ocorre em monocamada, sobre uma

superfície homogênea, com energia de adsorção constante e que não há transmigração do adsorbato no plano do adsorvente (Fernandes, 2005; Foo e Hameed, 2010). O modelo não linear da isoterma de Langmuir é apresentado na equação abaixo.

$$Q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad \text{Eq. 6}$$

onde,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a quantidade do adsorbato remanescente no equilíbrio,  $Q_m$  e  $K_a$  são constantes relacionadas à capacidade de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e afinidade do adsorbato pelo adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ), respectivamente e  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio.

Uma parâmetro relevante que é obtido a partir da constante  $K_a$  da isoterma de Langmuir, é o fator de separação ( $R_L$ ), que é apresentado na equação a seguir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a C_o} \quad \text{Eq. 7}$$

onde,  $C_o$  é a concentração inicial do adsorbato. Baixos valores de  $R_L$  estão relacionados à interação favorável entre adsorvente e adsorbato. O fator de separação permite identificar se a adsorção é um processo desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (Foo e Hameed, 2010).

A isoterma de Freundlich é, talvez, a mais antiga relação matemática utilizada para descrever processos de adsorção não ideais. Este modelo empírico considera que a adsorção ocorre em multicamadas e que os sítios presentes no adsorvente se distribuem de forma não uniforme e possuem energias distintas (Foo e Hameed, 2010). O modelo não linear proposto empiricamente por Freundlich é apresentado abaixo.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Eq. 8}$$

onde,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorbato remanescente no equilíbrio,  $K_F$  e  $n_F$  são constantes de Freundlich relacionadas a energia do processo.

O parâmetro  $n_F$  está relacionado a intensidade de adsorção. Para  $n_F = 1$  o processo de adsorção é linear, se  $n_F > 1$  a adsorção será física e se  $n_F < 1$  a adsorção ocorrerá via quimissorção. A razão  $1/n_F$  fornece informações relevantes relacionadas a heterogeneidade da superfície do adsorvente. A superfície do material será mais heterogênea quanto mais próxima à zero for o valor da razão (Foo e Hameed, 2010; Pezoti Jr. et al., 2014).

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é um modelo empírico obtido a partir da Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi, é uma equação usada inicialmente para descrever o processo de adsorção de gases em superfícies microporosa. É geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção em superfícies heterogêneas que apresentam uma distribuição de energia do tipo Gaussiana (Foo e Hameed, 2010). A expressão de Dubinin-Radushkevich para sistemas sólido/líquido é apresentada na relação abaixo.

$$Q_e = Q_m \exp\left(-K_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad \text{Eq. 9}$$

onde,  $K_{DR}$  é a constante de Dubinin-Radushkevich,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta da solução em Kelvin (298 K).

A energia livre ( $E$ ) do processo de adsorção pode ser calculada a partir do valor da constante  $K_{DR}$  utilizando a relação matemática apresentada na Equação 10.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 K_{DR}}} \quad \text{Eq. 10}$$

O valor calculado a partir da Equação 10 está relacionado à quantidade de energia necessária para remover uma molécula do adsorbato localizada no espaço de adsorção (superfície do adsorvente) para o infinito (Foo e Hameed, 2010; Kumar et al., 2010). Valores de  $E$  entre 8 a 16 kJ mol<sup>-1</sup> são característicos à adsorção química (troca iônica), no entanto, se  $E < 8$  kJ mol<sup>-1</sup>, o mecanismo de adsorção pode ser considerado como essencialmente físico (Auta e Hameed, 2011).

## 2.8. Corantes Alimentícios

Corantes e pigmentos, de modo geral, são extensivamente usados para atribuir coloração a papéis, tecidos, alimentos, paredes, entre outros. Corantes sintéticos são espécies orgânicas aromáticas que se dispersam em água, fazendo com que sejam largamente aplicados na indústria (Baseri et al., 2012).

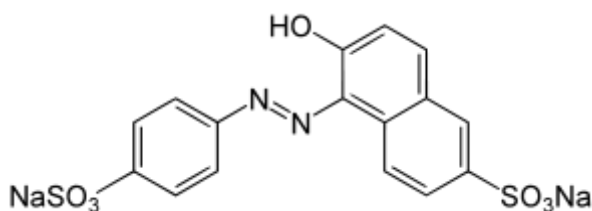
A Resolução nº 44 de 1977 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) considera como corante alimentício toda a substância ou mistura de substâncias que possuem propriedades de conferir ou intensificar a coloração própria do produto. Segundo essa mesma resolução, um corante alimentício pode ser classificado como sendo, orgânica natural, orgânico sintético, corante orgânico sintético idêntico ao natural, corante inorgânico, caramelo e caramelo (processo amônia).

Corantes alimentícios são aditivos que não possuem valor nutricional e são adicionados aos alimentos com único objetivo de manter, conferir ou intensificar seu aroma e cor. Por não apresentarem características nutritivas, do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais não são recomendados (Prado e Godoy, 2003). Em 1906, surgiram as primeiras investigações sobre os efeitos que o grupo azo (N=N) presente na estrutura

dos corantes poderia causar à saúde. Ao injetar o vermelho escarlate sob a pele da orelha de um coelho, foi observado o crescimento celular atípico sob a pele. Em 1924, investigações com camundongos mostraram que a ingestão desse corante poderia provocar a formação de adenomas hepáticos (Prado e Godoy, 2003).

Desde então, inúmeras pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de elucidar os mecanismos e as formas de ação dos grupos azo, que podem ser responsáveis por efeitos tóxicos e carcinogênicos. Estudos sugerem que a parte ativa da molécula causadora de tumores seja formada pela degradação do grupo azo e conversão à amino-compostos (Antunes e Araújo, 2000; Prado e Godoy, 2003).

Os corantes alimentícios são extensivamente utilizados não apenas em alimentos, mas também em medicamentos e cosméticos. Devido ao crescente emprego destes aditivos, somado a sua baixa fixação; cerca de 10 a 20% do corante é perdido durante o processo de manufatura; grandes quantidades destes vêm sendo descartados na forma de efluentes. O descarte destas águas residuais sem o devido tratamento podem causar efeitos tóxicos permanentes. Os resíduos de corantes quando descartados em leitos d'água, mesmo que em baixas concentrações, bloqueiam a penetração de luz nos corpos aquáticos, e assim, inibem a fotossíntese de plantas e cianobactérias e conseqüentemente, interferem no ecossistema aquático (Dotto e Pinto, 2011; Piccin et al., 2011; Zhou et al., 2014b). A estrutura do corante AC é mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Estrutura química do corante Amarelo Crepúsculo.

Uma das grandes dificuldades em tratar os efluentes que contêm corantes, está diretamente relacionada ao fato da estabilidade destas moléculas, conhecidas como recalcitrantes, o que as tornam resistentes a processo de digestão aeróbica, por exemplo, (Zhou et al., 2014b). Neste sentido, diversos métodos de tratamento vêm sendo aplicado, tais como, coagulação, precipitação, filtração com membrana, oxidação, ozonização, adsorção e fotodegradação. O processo de adsorção tem se destacado frente aos demais, devido ao baixo investimento inicial, fácil implantação e operação, não tóxico e altamente eficiente quando comparado aos demais processos convencionais (Piccin et al., 2011; Zhou et al., 2014b).

### **3. OBJETIVOS**

#### ***3.1. Objetivo geral***

Sintetizar carvões ativados magnéticos (CAMs) da casca de coco (*Cocos nucifera*) e aplicar o material obtido em estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo (AC).

#### ***3.2. Objetivos específicos***

- Sintetizar CAMs utilizando como precursor a casca de coco (*Cocos nucifera*);
- Avaliar o efeito da razão de impregnação ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :material carbonizado) na síntese do CAM;
- Caracterizar os diferentes CAMs obtidos através da análise das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS), Espectroscopia Mössbauer (ME), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e  $\text{pH}_{pcz}$ ;

- Aplicar o CAM obtido em estudos de cinética e isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo;
- Ajustar aos dados experimentais os modelos não lineares de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich;
- Ajustar aos dados experimentais os modelos não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. *Material precursor*

Os cocos foram adquiridos em fruticulturas da cidade de Maringá – PR e levados ao laboratório onde foram lavados com água de torneira em abundância e posteriormente com água destilada. Após a lavagem, as cascas foram separadas do restante dos frutos, secas em estufas a 110°C por 24 h e posteriormente, moídas em moinho de lâminas e submetidas a uma separação granulométrica utilizando um agitador (*Bertel*) de peneiras. As partículas com diâmetros entre 425 e 250 µm foram selecionadas e armazenadas para posterior etapa de carbonização.

A carbonização do material foi realizada a partir de 7,0000 g da biomassa (diâmetro entre 425 e 250 µm), que foi introduzida em reator de aço inoxidável e submetida a aquecimento em forno mufla (*EDG Equipamentos EDG3P-S 7000*), durante 2 h à temperatura de 500°C, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, obtendo-se assim o precursor carbonizado (Cb).

### 4.2. *Síntese dos CAMs*

O precursor carbonizado (Cb) foi impregnado com diferentes quantidades de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). As razões de impregnação (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O:Cb; m:m)

utilizadas foram de 1:1(CAM1), 2:1 (CAM2) e 3:1 (CAM3). A mistura de Cb e o cloreto férrico foi introduzido em reator de aço inoxidável e submetido à agitação magnética com 10 mL de água destilada por 2 h. Decorrido este tempo, a mistura foi levada à estufa onde foi mantida a 120°C para evaporação da água. Posteriormente, o reator contendo a mistura sólida foi levado ao forno mufla e aquecido a 700°C, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> por 1,5 h. Após o tempo de ativação e resfriamento, o sólido foi purificado com solução de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e água destilada em um sistema de refluxo, até que a água de lavagem alcançasse o valor de pH ~ 6,5-7,0. Em seguida, o CAM obtido foi seco em estufa a 100°C por 24 hs e armazenado para posterior caracterização e aplicação.

### **4.3. Caracterização dos CAMs**

#### **4.3.1. Propriedades texturais**

As propriedades texturais foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77 K, utilizando um adsortômetro (*QuantaChrome Nova 1200e surface area analyzer*). A área superficial BET ( $S_{BET}$ ) foi calculada utilizando a equação proposta por Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros ( $V_t$ ) foi definido como a quantidade máxima de nitrogênio adsorvida na pressão relativa  $p/p^o = 0,99$ ; o volume de microporos ( $V_\mu$ ) foi determinado utilizando o método DeBoer (Schneider, 1995) e o volume de mesoporos ( $V_m$ ) calculado pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos ( $V_t - V_\mu$ ). O diâmetro de poro médio ( $D_P$ ) foi determinado pela relação  $4V_t/S_{BET}$  e a distribuição dos poros calculado a partir da Teoria de Densidade Funcional (DFT) (Landers et al., 2013).



#### 4.3.2. Caracterização química e morfológica.

Os grupos de superfície dos CAMs foram investigados utilizando a análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros foram obtidos com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e uma taxa de aquisição de 20 scans  $\text{min}^{-1}$  em uma faixa de varredura de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas a partir da preparação das amostras com pastilhas de KBr e o uso de espectrômetro *Bomem MB-100*.

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um espectrômetro *Kratos Axis Ultra Spectrometer* com uma fonte monocromática de Al  $K\alpha$  operando em 1486,7 eV com uma voltagem de 15 kV e uma corrente de emissão de 10 mA, as deconvoluções foram obtidas a partir do software do equipamento. Os difratogramas de Raios-X foram coletados em um difratômetro convencional *Shimadzu*, modelo *XRD-7000*, o qual operou com uma fonte de radiação Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,540598$ ) com um ângulo de difração,  $2\theta$ , variando de 5 a  $80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de aquisição de 5 segundos. A Espectroscopia Mössbauer foi realizada em um espectrômetro convencional operando na geometria de transmissão com fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  incorporada em matriz de Ródio (Rh). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

A morfologia dos materiais foi analisada a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEVs) utilizando um microscópio eletrônico de varredura *Zeiss Sigma*, modelo *8100*.

Os valores de pH no ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) dos CAMs foram obtidos empregando a metodologia descrita por Prahas et al., (2008).

#### 4.4. Estudos de adsorção

##### 4.4.1. Influência do pH na capacidade máxima de adsorção

O corante alimentício Amarelo Crepúsculo (6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-2-naftalenossulfonato dissódico; Amarelo Ácido 6; fórmula molecular  $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$  e massa molar de  $452,36 \text{ g mol}^{-1}$ ) foi utilizado como adsorbato nesse estudo. Para os estudos de adsorção, uma solução estoque do corante, com concentração de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  foi preparada dissolvendo a massa apropriada do corante em água destilada.

A influência do pH na adsorção do corante AC foi investigada utilizando uma solução de concentração  $80 \text{ mg L}^{-1}$  preparada a partir da solução estoque. O pH das soluções foram ajustado em valores que variaram entre 3 e 10 com intervalo de uma unidade utilizando soluções de HCl ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $20,0 \text{ mg}$  do CAM1 foi adicionado aos frascos que foram selados e submetidos à agitação mecânica constante ( $150 \text{ rpm}$ ) por 4 horas. Decorrido o tempo, o CAM1 foi separado da solução e a concentração remanescente de corante foi determinadas utilizando um espectrofotômetro da marca *PerkinElmer* modelo *Lambda 25*. As leituras de absorbância foram registradas no comprimento de onda máximo de  $483 \text{ nm}$  e a quantidade de corante adsorvido foi determinada a partir da Equação 11:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 11}$$

onde,  $C_o$  e  $C_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e final no equilíbrio do corante, respectivamente,  $Q_e$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  (L) é o volume da solução e  $m$  (g) é a massa utilizada do adsorvente.

#### 4.4.2. Cinética de adsorção

Com o objetivo de elucidar a dependência da dinâmica de adsorção em relação ao tempo, os modelos não lineares cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram empregados. Para os estudos de cinética de adsorção, 20,0 mL das soluções de corante nas concentrações iniciais de 10, 50 e 80 mg L<sup>-1</sup> foram colocadas em contato com 20,00 mg do CAM1 e submetidas a agitação mecânica em tempos de 2,5 a 240 min. Decorrido o tempo, o CAM1 foi separado da solução e as concentrações remanescentes, no tempo  $t$  foram determinadas no comprimento de onda de 483 nm. A quantidade máxima adsorvida, no tempo  $t$ , foi calculada pela relação apresentada na Equação 11. Os valores experimentais foram obtidos em duplicata e o ajuste dos modelos teóricos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados utilizando o software Origin 6.1<sup>®</sup>.

#### 4.4.3. Isoterma de adsorção

Com o objetivo de investigar o comportamento do adsorvente com o acréscimo na concentração do adsorbato, a isoterma de adsorção do corante AC foi investigada. Para obtenção dos dados experimentais, 20,0 mL de soluções de AC com concentrações que variaram de 5 a 100 mg L<sup>-1</sup> foram submetidas a agitação mecânica por 240 min com 20,00 mg do CAM1. Decorrido o tempo, o CAM1 foi separado da solução e a concentração do corante remanescente no equilíbrio foi determinada no comprimento de onda de 483 nm. A quantidade máxima adsorvida foi calculada utilizando a relação apresentada na Equação 11. Os valores experimentais foram obtidos em duplicata e o ajuste dos modelos teóricos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram ajustados utilizando o software Origin 6.1<sup>®</sup>.

Para eleger o modelo cinético e isotérmico que melhor se ajusta aos dados experimentais de cinética e equilíbrio de adsorção, foi considerado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ).

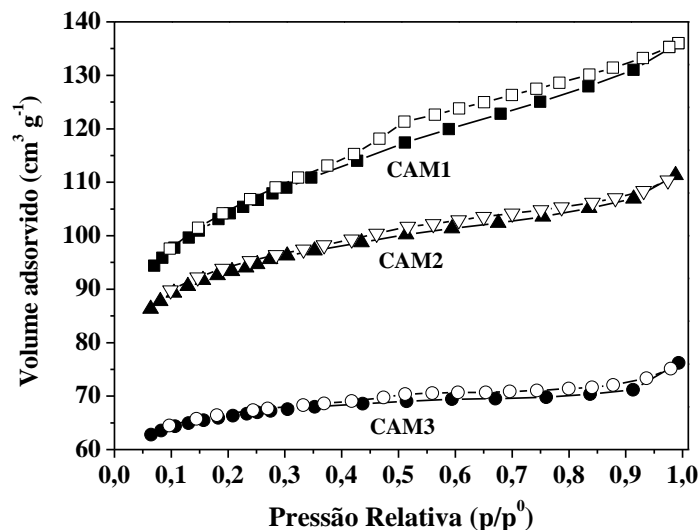
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. *Propriedades texturais*

As propriedades texturais foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, as quais são representadas por um gráfico de volume adsorvido de  $N_2$  em relação à pressão relativa aplicada. Neste tipo de estudo, a adsorção de  $N_2$  em materiais porosos ocorre de forma crescente ao tamanho de poro existente, sendo os microporos primeiramente preenchidos em relação aos mesoporos e macroporos. Assim, as isotermas exibem uma elevada adsorção de  $N_2$  a baixas pressões, correspondendo ao preenchimento dos microporos, podendo também apresentar uma região quase que constante que volta a crescer em razões de pressões maiores. Esta última região está relacionada ao processo de condensação capilar que evidencia a presença de mesoporos em pequenas quantidades (Sing et al., 1985; Teixeira et al., 2001; Mohan et al., 2011). Portanto, dependendo da forma de isoterma apresentada, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica as isotermas de adsorção em Tipo I, II, III, IV e V.

A Figura 10 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  dos CAMs obtidos. De acordo com os resultados, as isotermas do CAM2 e CAM3 são classificadas como sendo do Tipo I, também conhecidas como isoterma de Langmuir, que são características de materiais microporosos (Sing et al., 1985). Por outro lado, a isoterma do CAM1 foi classificada como sendo do Tipo IV, no qual pode ser observado um ramo quase vertical a baixas razões de pressão, evidenciando a presença de microporos e uma

significativa adsorção a elevadas razões de pressão, o que está relacionada à presença de mesoporos em maiores quantidades, fato esse comprovado pela histerese apresentada pela isoterma (Sing et al., 1985; Han et al., 2013).



**Figura 10.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para os CAMs.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais dos CAMs obtidos. Como pode ser observado, os valores de  $S_{BET}$  para CAM1, CAM2 e CAM3 foram de 372, 337 e 238 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, indicando que o aumento da razão de impregnação promoveu uma diminuição no valor de área superficial e conseqüentemente, no volume total de poros dos CAMs. Adicionalmente, pode ser visto uma diminuição no diâmetro médio dos poros de 2,26 à 1,98 nm para o CAM1 e CAM3 e um estreitamento na faixa de distribuição dos poros como mostrado na Figura 11.

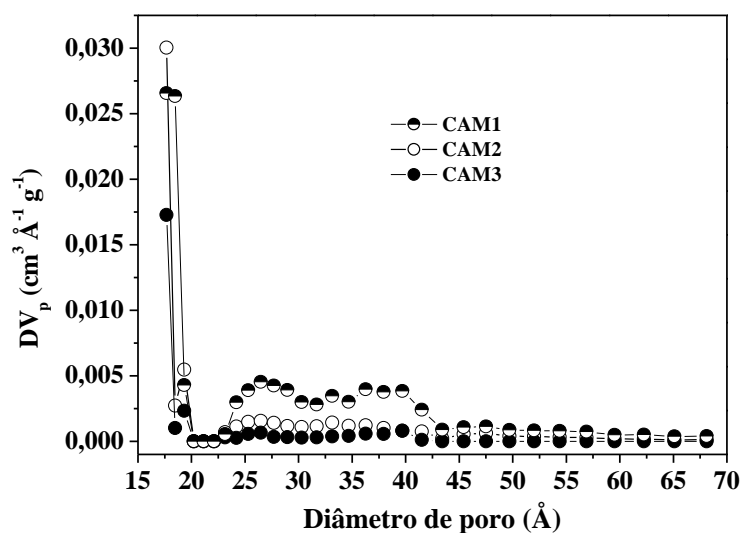
**Tabela 1.** Características texturais dos CAMs sintetizados nas razões de impregnação: 1:1 (CAM1); 2:1 (CAM2) e 3:1 (CAM3).

Propriedades texturais	CAM1	CAM2	CAM3
$(S_{BET})$ - Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	372	337	238
$(V_T)$ - Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,210	0,172	0,118
$(V_\mu)$ - Volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,156	0,141	0,101
$(V_m)$ - Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,054	0,031	0,017
Percentagem de microporos (%)	74,29	81,98	85,59
Percentagem de mesoporos (%)	25,71	18,02	14,41
$(D_p)$ - Diâmetro médio do poro (nm)	2,26	2,04	1,98

Percentagem de microporos =  $(V_\mu / V_T) \times 100$ .

A Figura 11 mostra que a distribuição dos poros para o CAM3 é restrita à região de 17 a 19 Å, o que está em concordância com o valor médio apresentado na Tabela 1. Para o CAM2, pode ser visto uma pequena distribuição de poros na região de 25 a 40 Å, porém menos pronunciada, sendo que a maior quantidade encontra distribuída na região de 17 a 19 Å. O CAM1 apresentou uma significativa quantidade de poros que estão distribuídos na faixa entre 23 e 43 Å, os quais estão relacionados à porção de mesoporos presente no material (25,71%). No entanto, os poros foram encontrados majoritariamente distribuídos na região de 18 Å (Figura 11).

Os valores de  $S_{BET}$  descritos neste trabalho estão em concordância com os relatados na literatura. Bastami e Entezari, (2012) sintetizaram CAMs utilizando como precursor resíduos de cenoura e aplicando a técnica de co-precipitação, fornecendo materiais com  $S_{BET}$  de 340 a 435  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , Han et al. (2013) também sintetizaram CAMs, os quais apresentaram valores de  $S_{BET}$  de 278 a 192  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

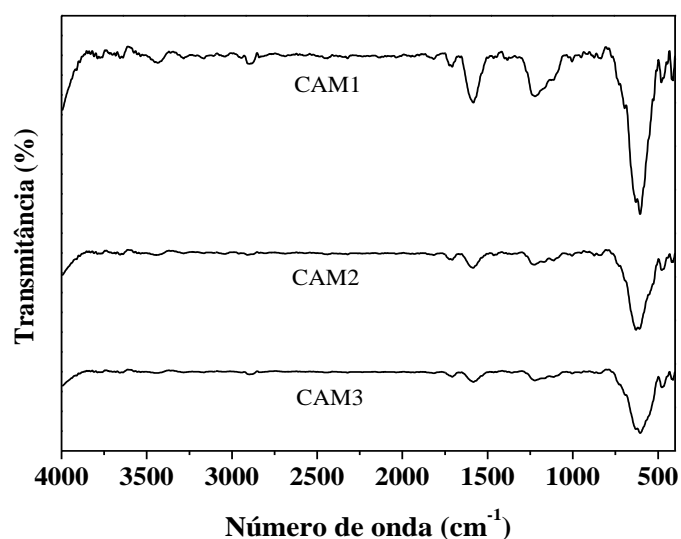


**Figura 11.** Distribuição de poros calculada pelo método DFT para os CAMs.

## 5.2. Caracterização química, morfológica e estrutural

### 5.2.1. Espectros de FT-IR

Os grupos de superfícies presentes nos CAMs foram analisados utilizando a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e os espectros são apresentados na Figura 12.



**Figura 12.** Espectros de FT-IR dos CAMs.

A partir dos espectros (Figura 12) pode ser observada a ausência da banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que é característica do estiramento da ligação O-H presentes em materiais carbonáceos. Os picos observadas na região de 1700, 1580 e  $1220\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração das ligações  $\text{C=O}$  de carbonilas,  $\text{C=C}$  em aromáticos e  $\text{C-O}$  em éteres, respectivamente (Feng et al., 2006; Darezereshki et al., 2013; Lin et al., 2013; Bao et al., 2014). De acordo com os resultados, ocorreu uma supressão das bandas atribuídas às funções oxigenadas, o que pode estar relacionado à conversão do oxigênio orgânico a óxido de ferro. O sinal na região de  $600\text{ cm}^{-1}$  apresentando nos espectros dos três materiais tem sido atribuído ao estiramento vibracional da ligação Fe-O. Isto indica que o processo de dopagem foi eficiente, convertendo o sal de ferro a óxido. Picos situados nessa região do espectro têm sido relatados como características de ferro mineral, tais como maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Mohan et al., 2011; Han et al., 2013; Tang et al., 2014).

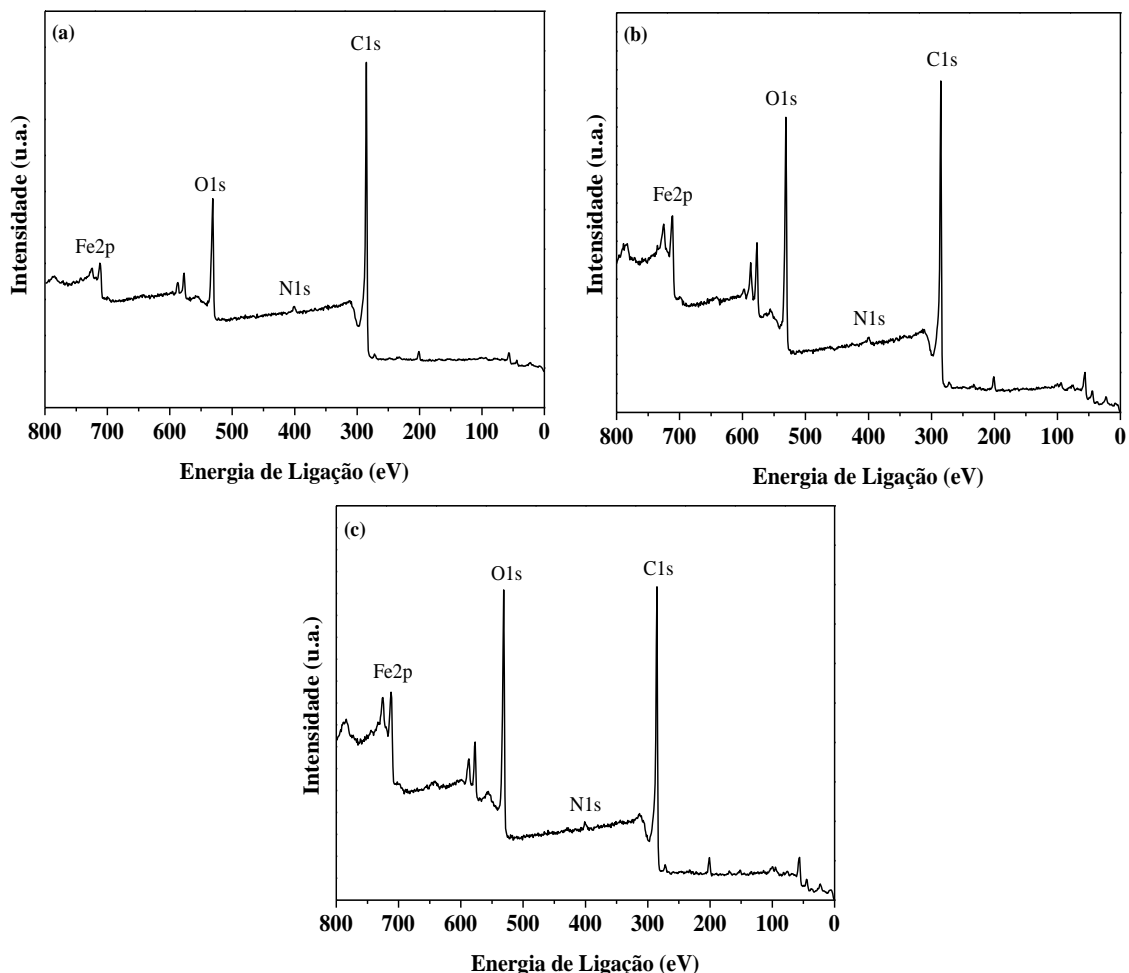
### 5.2.2. Espectroscopia de XPS

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) é uma técnica que permite identificar as espécies químicas presentes em um material e ainda fornecer informações com relação à quantidade relativa dos elementos químicos presentes. A Figura 4 mostra os espectros de exame de XPS para os CAMs.

Conforme pode ser observado na Figura 13, os CAMs apresentam picos característicos aos elementos de carbono, nitrogênio, oxigênio e ferro. O pico referente à energia de ligação de 285,08 eV corresponde ao carbono com emissão de elétrons da camada 1s (C1s), os picos em 401,08 e 531,08 eV estão relacionado ao N1s e O1s, respectivamente (Volgmann et al., 2010; Xiao et al., 2013; Cazetta et al., 2013). O dublete observado em 712,08 e 724,08 eV é característico ao  $\text{Fe}2p_{3/2}$  e ao  $\text{Fe}2p_{1/2}$ ,



respectivamente (Volgmann et al., 2010; Zhang et al., 2013b; Zhu et al., 2014; Zhou et al., 2014). A composição elementar dos materiais obtidos pela análise de XPS é apresentada na Tabela 2.



**Figura 13.** Espectros de exame de XPS obtidos para os três compostos sintetizados:

CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

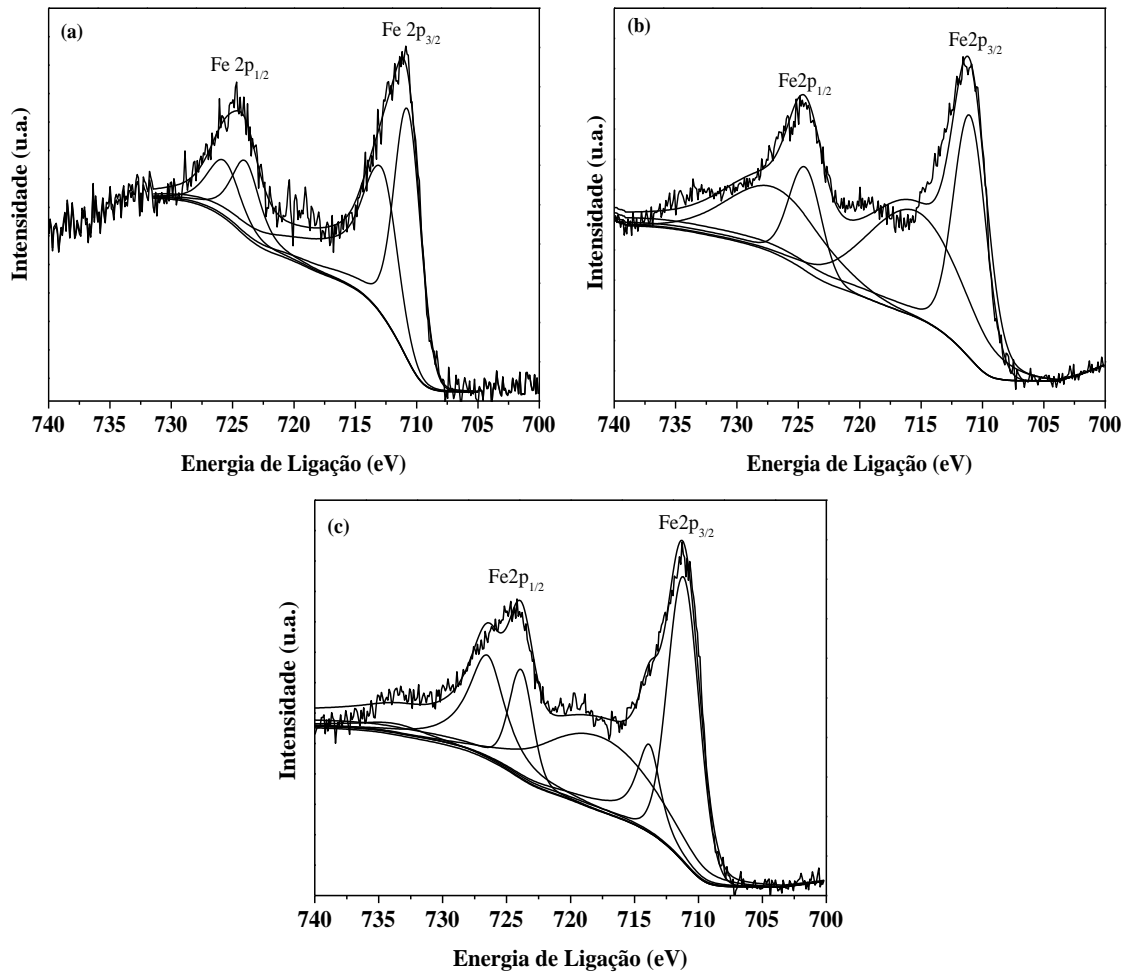
Os resultados (Tabela 2) mostram que os CAMs são constituídos majoritariamente por carbono e oxigênio, por sua vez, observa quantidades significativas de ferro e nitrogênio em sua composição. O aumento na razão de impregnação ocasionou uma diminuição na percentagem de carbono no material e um incremento na percentagem dos demais elementos.

Os aumentos mais significativos estão relacionados à quantidade de ferro e oxigênio. O primeiro sofreu um incremento de 3,76%, e o segundo de 17,6%, quando comparado o CAM1 com o CAM3. Estes valores sugerem que o aumento na quantidade inicial de ferro tenha inibido, a partir do processo de ativação, a perda de oxigênio e nitrogênio presente no precursor carbonizado. Dastgheib et al. (2014) observaram que mantendo constante a temperatura (600°C), tempo de pirólise (1 min), fluxo de nitrogênio (500 mL min<sup>-1</sup>) e aumentando a razão de impregnação, ocorreu uma diminuição na quantidade de carbono e um incremento na quantidade de oxigênio. Este fato está relacionado com a parcial redução do Fe<sup>3+</sup> à Fe<sup>2+</sup> e sua reação com o oxigênio presente nos grupos funcionais do material precursor. Adicionalmente, o cloreto presente pode ser convertido a vapores Cl<sub>2</sub> e HCl que são eliminados durante a pirólise.

**Tabela 2.** Composição elementar relativa dos CAMs.

Elemento	CAM1 (%)	CAM2 (%)	CAM3 (%)
C	86,40	72,74	64,39
O	11,63	23,12	29,23
Fe	1,17	2,91	4,93
N	0,80	1,23	1,45

A Figura 14 mostra os espectros deconvoluídos de XPS para as diferentes espécies de ferro presentes nos CAMs. De acordo com os espectros, pode ser constatada a presença de duas espécies de ferro (Fe2p<sub>1/2</sub> e Fe2p<sub>3/2</sub>), que estão relacionados ao momento angular do elétron da camada investigada, e a ausência de ferro na forma metálica, a qual se distribuiria em valores de energia entorno de 708 eV (Volgmann et al., 2010).

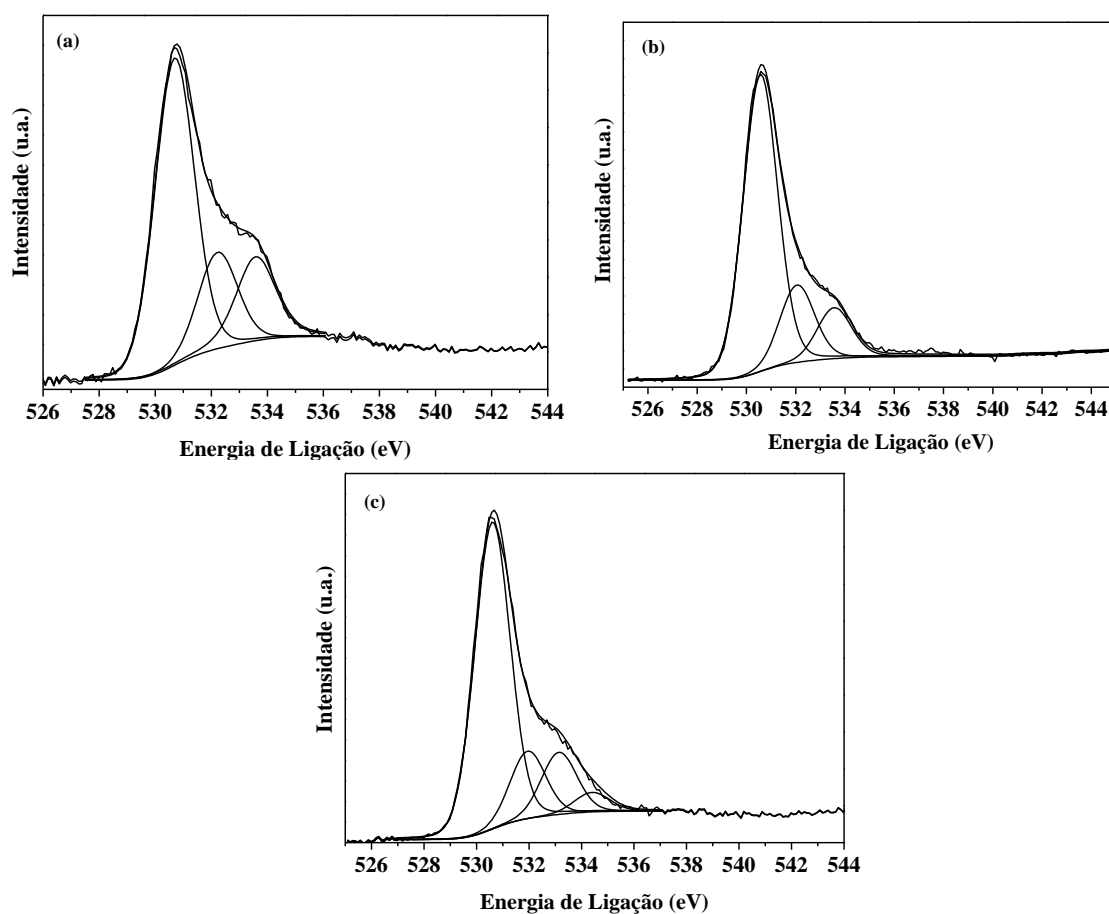


**Figura 14.** Espectros deconvoluídos de XPS referente ao Fe2p presente CAMs sintetizados: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (3).

Os dois picos de Fe2p<sub>3/2</sub> em 710,9 e 713,1 eV são característicos do ferro na forma de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), correspondendo ao Fe<sup>3+</sup> e à porção de Fe<sup>2+</sup>, respectivamente. Os outros dois picos do espectro correspondem à porção Fe2p<sub>1/2</sub> que estão relacionadas à parcela de hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O pico em 724,1 eV é atribuído ao ferro correspondente a porção de hematita, já o pico em 725,9 eV está relacionada a porção de maghemita (Grosvenor et al., 2004; Volgmann et al., 2010; Naumkin et al., 2012). A Figura 14c mostra a presença de um pico satélite em aproximadamente 719,2 eV. Este pico é atribuído a processos de transferência de carga durante o efeito fotoelétrico. Adicionalmente, o surgimento de um pico satélite nesta

região, está relacionado à presença de quantidade significativa de  $\text{Fe}^{3+}$  e menor quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  no material analisado (den Daas et al., 1994; Grosvenor et al., 2004; Daou et al., 2006). Como pode ser observado na Figura 14, com o aumento da razão de impregnação houve um incremento na intensidade do pico na região de 710,9 eV.

A Figura 15 mostra os espectros de XPS deconvoluídos referente ao O1s para os CAMs.



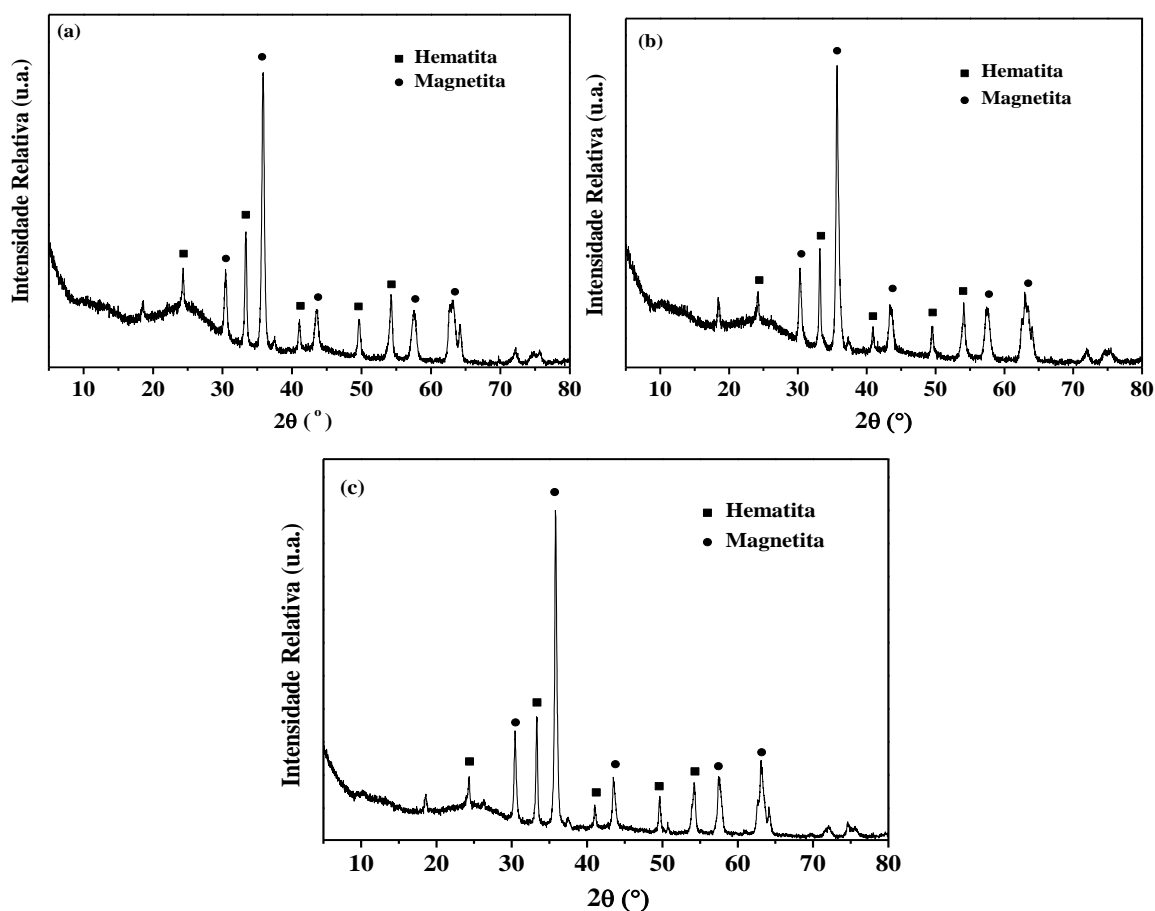
**Figura 15.** Espectros deconvoluídos de XPS referente ao O1s presente no CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

O pico em 530,6 eV é observado em todos os compósitos e está relacionada a presença de oxigênio na forma de óxido metálico (Volgmann et al., 2010). Os demais picos observados em 532,3 eV e 533,5 eV são característicos dos oxigênios orgânicos dos grupos C=O e C-O (Feng et al., 2006; Maciá-Agulló et al., 2005; Larsen e Skou,

2012). Como pode ser observado Figura 15, o aumento da razão de impregnação promoveu uma diminuição na intensidade relativa dos picos observados em 532,3 eV e 533,5 eV e um incremento na intensidade relativa do pico em 530,6 eV. Isto está em concordância com os resultados apresentados pelas análises de FT-IR (Figura 12), os quais mostraram uma supressão dos sinais relacionados às ligações C-O e C=O. O pico observado na Figura 15c para o CAM3 em aproximadamente 535 eV tem sido atribuído a oxigênio quimissorvido ou a umidade presente no material (Feng et al., 2006).

### 5.2.3. Difração de Raio-X

A cristalinidade dos CAMs sintetizados foi avaliada a partir da análise de difração de Raio-X e os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 16.



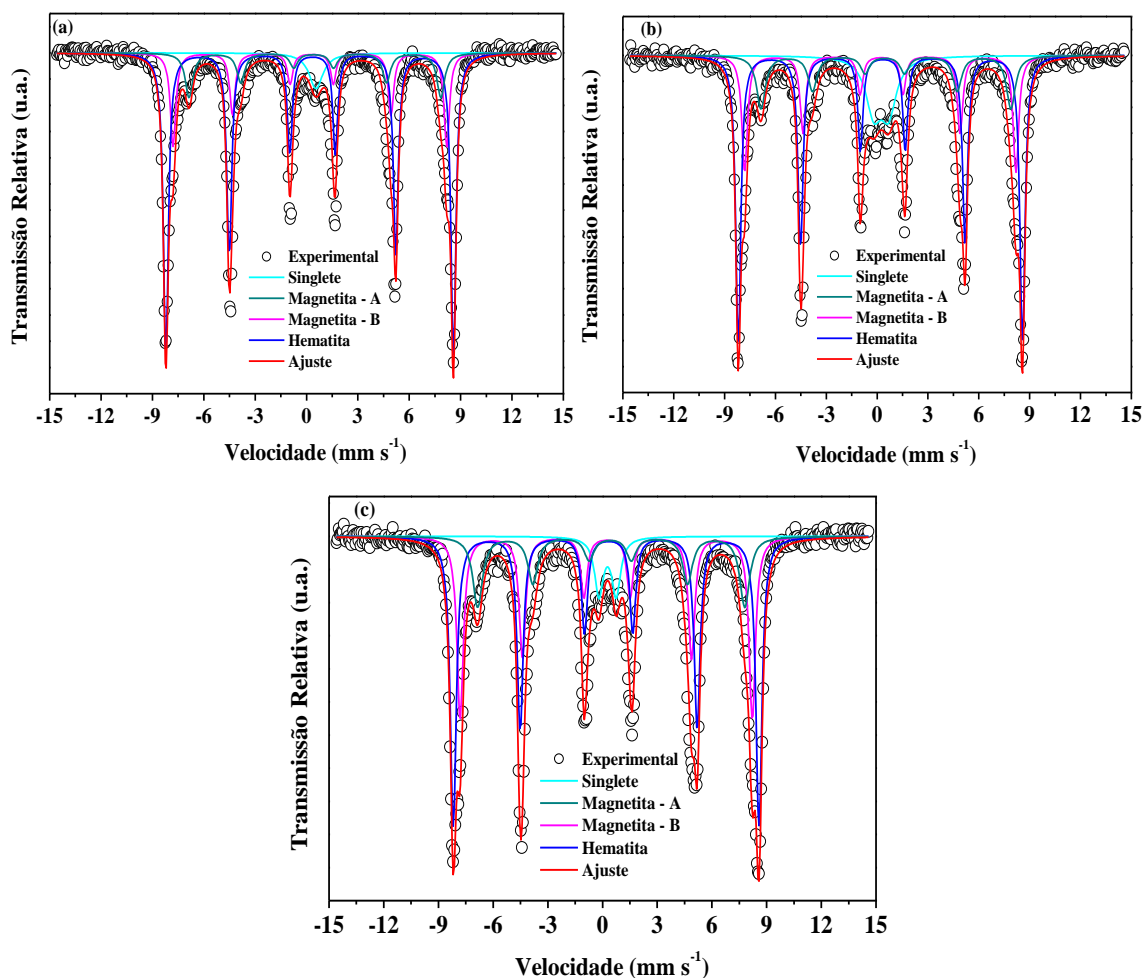
**Figura 16.** Difratogramas de Raio-X para o: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

De acordo com os difratogramas é possível distinguir duas fases cristalinas distintas, uma pertencente à hematita e outra à magnetita. A hematita é um sólido cristalino do tipo hexagonal compacto, enquanto a magnetita é um óxido cristalino em uma estrutura cúbica do tipo espinélio com dois sítios não equivalentes com simetria tetraédrica (A) e octaédrica (B) (Souza Neto, 2012). Os picos observados nas posições 24,3; 33,3; 41,0; 49,6 e 57,5° são característicos aos planos basais 012, 104, 113; 024 e 122 que são referentes à estrutura cristalina da hematita (Zhou et al., 2014; Varshney e Yogi, 2011). Os picos nas posições 30,4; 35,8; 43,5; 57,6 e 63,1° são característicos aos planos basais 220; 311; 400; 511 e 440 presentes na estrutura cristalina da magnetita (Zhang et al., 2013a; Wang et al., 2014; Zhou et al., 2014). A maghemita, por sua vez, é um sólido cristalino que apresenta em sua constituição  $\text{Fe}^{3+}$ , no entanto, disposto em um arranjo cristalino do tipo espinélio inverso, onde a estrutura cristalina apresenta vacâncias, diferentemente da magnetita (Viali, 2009). Este mineral, por possuir características estruturais similares a da magnetita, não tem sido diferenciado por espectroscopia de difração de Raio-X (Souza Neto, 2012; Zhou et al., 2014).

#### 5.2.4. Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia de Mössbauer leva em consideração o *efeito Mössbauer*, o qual consiste na absorção ressonante de radiação gama nuclear. Embora não possa ser aplicada a qualquer elemento químico, é utilizada principalmente nos casos do ferro e estanho. Para análise de ferro, a fonte utilizada é a de  $^{57}\text{Co}$  que decaindo para  $^{57}\text{Fe}$  emite, entre outras, radiação  $\gamma$  com energia de 14,4 keV. Esta técnica tem sido utilizada por diversos autores na caracterização de CAMs (Rudge et al., 2000; Magalhães, 2008; Pereira et al., 2010; Zhou et al., 2014).

Os espectros *Mössbauer* para os CAMs são apresentados na Figura 17. A análise dos parâmetros de interação monopolar (IM) e interação quadrupolar elétrica (IQ) fornecem informações importantes com relação à estrutura do material em análise. O parâmetro IM é resultante da interação eletrostática entre cargas elétricas do núcleo absorvedor e os elétrons que o cerca, esta interação é denominada de deslocamento isomérico (IS) e está associado ao estado de oxidação, estado de spin e propriedades de ligação. Já o parâmetro IQ está relacionado com o acoplamento entre o momento quadrupolar nuclear e um gradiente de campo elétrico ao redor do núcleo. No caso do ferro, o desdobramento aparece na forma de um dubleto centrado, e a distância entre eles é denominada desdobramento quadrupolar (QS) está associado à simetria, estado de spin e propriedades de ligação ao redor do núcleo absorvedor (Magalhães, 2008; Paulino et al., 2009).



**Figura 17.** Espectros de Mössbauer obtidos para os CAMs sintetizados: CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

As características magnéticas de um material podem ser elucidadas utilizando a Espectroscopia Mössbauer a partir da análise do parâmetro hiperfino denominado de Campo Hiperfino ( $B_{hf}$ ), o qual está associado ao momento magnético da amostra. Este parâmetro está relacionado ao acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo absorvedor com um campo magnético, que pode ser externo ou originário de outros núcleos presentes na própria amostra. Esta interação, no caso do ferro, leva a obtenção de um espectro na forma de um sexteto (Magalhães, 2008). Os parâmetros hiperfinos obtidos para os espectros apresentados na Figura 17 são mostrados na Tabela 3.



**Tabela 3.** Parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos ajustes do espectro Mössbauer.

Amostra	Fase	$B_{hf}$ (T)	IS ( $\text{mm s}^{-1}$ )	QS ( $\text{mm s}^{-1}$ )	Área (%)
CAM1	Hematita	52,1	0,38	-0,17	60,8
	Magnetita – B	45,6	0,56	-0,06	13,8
	Magnetita – A	49,6	0,36	-0,10	20,4
	Paramagnético	-	0,74	-	5,0
CAM2	Hematita	52,0	0,37	-0,15	48,9
	Magnetita – B	45,6	0,59	-0,08	15,5
	Magnetita – A	49,7	0,33	-0,08	21,7
	Paramagnético	-	0,10	0,88	13,9
CAM3	Hematita	52,0	0,38	-0,14	45,2
	Magnetita – B	45,4	0,56	-0,05	17,9
	Magnetita – A	49,7	0,33	-0,05	30,4
	Paramagnético	-	0,38	0,95	6,5

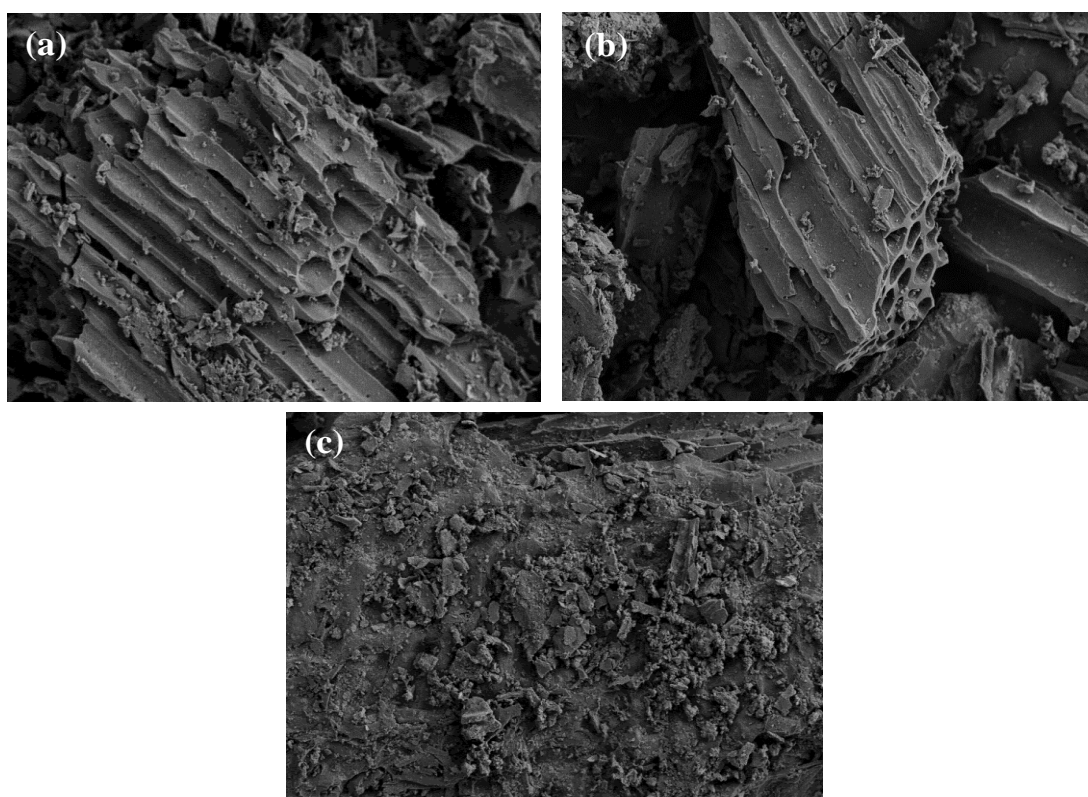
Os espectros apresentados na Figura 17 são característicos a espécies de ferro. As duas primeiras linhas deconvoluídos foram ajustadas com parâmetros hiperfinos e são característicos ao  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na magnetita e na maghemita. O sítio A, referente à porção tetraédrica, é formado por  $\text{Fe}^{3+}$ , já o sítio B, referente à porção octaédrica, é constituído por duas espécies de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) que estão dispostas no arranjo cristalino da magnetita. Na maghemita, ambos os sítios são preenchidos com  $\text{Fe}^{3+}$ . Os valores de  $B_{hf}$  (Tabela 3) entre 45,4 e 45,6 T para o sítio B e de 49,6 e 49,7 T para o sítio A, além dos respectivos valores de IS e QS, são relatados na literatura como característicos à magnetita e maghemita (Rocha, 2003; Gaviría et al., 2007; Gorski e Scherer, 2009; Zhou et al., 2014;). Assim sendo, pode ser constatado que há uma mistura de fases, composta por magnetita e maghemita.

Além dos sítios referentes à magnetita, observa-se nos espectros da Figura 17 a presença de outra linha, de hematita, conforme previamente descritos pelos difratogramas de Raio-X (Figura 16) e as deconvoluções dos espectros de XPS (Figura 14). Os valores para o Campo Hiperfino ( $B_{hf}$ ) de aproximadamente 52 T, além dos valores de aproximadamente 0,37 e 0,15  $\text{mm s}^{-1}$  para o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, respectivamente, confirmam a presença de hematita (Zhou et al., 2014). Os dados da Tabela 3 mostram que com o aumento da razão de impregnação ocorreu uma diminuição na área referente à hematita, a qual para o CAM1 é de 60,8% e chegando a 45,2% para o CAM3.

Nos espectros da Figura 17, pode ser observado a presença de singletes (Figura 17a-b) e dubletes (Figura 17c) característicos à porção paramagnética, conforme apresentado na Tabela 3. As partículas de hematita quando presentes em tamanhos muito pequenos, exibem comportamento muito peculiar de superparamagnetismo, esse comportamento é observado em partículas com diâmetros entre 10 e 80 nm (Bedanta e Kleemann, 2009; Dutz et al., 2012). Os singletes e dubleto observados nos espectros são relatados na literatura como característicos ao  $\text{Fe}^{3+}$  em estado superparamagnético (Paulino et al., 2009; Pereira et al., 2010). Como pode ser observado na Tabela 3, a percentagem de área referente a essa espécie tem seu valor máximo para o CAM2 (13,9%) e depois decresce novamente para o CAM3 (6,5%). Isto pode estar relacionado ao aumento no tamanho das partículas causado pelo aumento da razão de impregnação, o que conseqüentemente, proporciona uma diminuição no caráter superparamagnético das partículas.

### 5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 18 apresenta as imagens MEV dos CAMs obtidos em uma ampliação de 800X. De acordo com as imagens, pode ser visto que os CAM-1 e CAM-2 (Figura 18a-b) apresentam uma estrutura com desenvolvimento mais aparente de fissuras, que estão relacionadas à porosidade do material. Adicionalmente, as partículas depositadas sobre as estruturas estão relacionadas aos diferentes óxidos de ferro depositados sobre os materiais, conforme comprovado pelas diferentes técnicas de caracterização empregadas (DRX, XPS e ME). Diferentemente dos demais CAMs, o CAM3 (Figura 18c) apresenta uma superfície mais homogênea, sem apresentar fissuras aparentes, o que está diretamente relacionado à maior quantidade de ferro utilizada no processo de impregnação (3:1), o que conseqüentemente levou a uma diminuição da área superficial (Tabela 1).

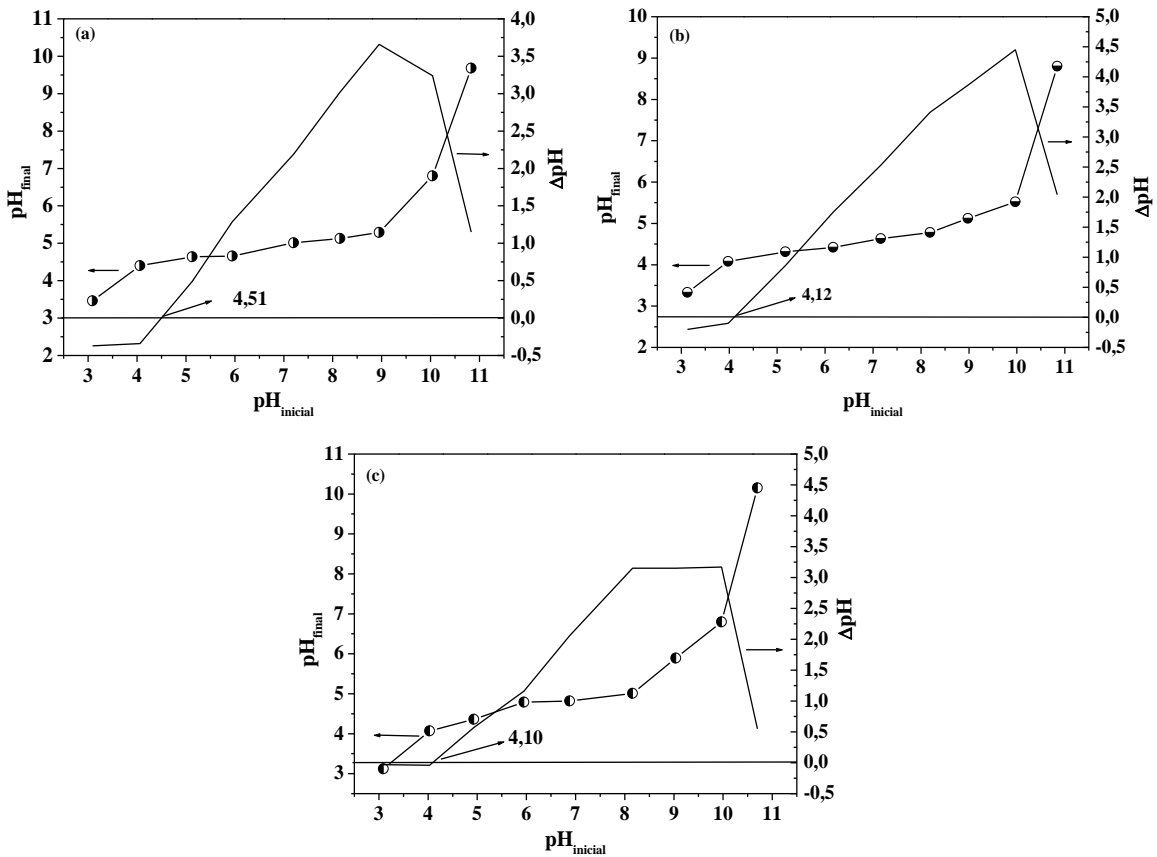


**Figura 18.** Imagens MEV dos CAMs, CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

### 5.2.6. $pH_{pcz}$

A determinação do  $pH_{pcz}$  tem sido empregada com o objetivo de elucidar, de forma semi-quantitativa, o pH de superfície de um material. A Figura 19 mostra os gráficos e os valores de  $pH_{pcz}$  para os CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

O  $pH_{pcz}$  de um material corresponde ao valor de pH no qual a carga na superfície do material é igual a zero. O  $pH_{pcz}$  é determinado quando a diferença entre o  $pH_{inicial}$  e o  $pH_{final}$  é igual a zero (Prahas et al., 2008). Pode ser visto a partir a Figura 19 que para os CAMs obtidos ocorreu um aumento na acidez com o aumento da razão de impregnação, com valores variando de 4,51 a 4,10. Esta acidez é devido à presença de grupos oxigenados, tais como, carboxílico e lactônico, que estão presentes na superfície dos materiais (Prahas et al., 2008). Os valores aqui obtidos estão de acordo com outros trabalhos, os quais relatam a preparação de CAMs (Tang et al., 2014, Pyrzynska & Bystrzejewsk, 2010).

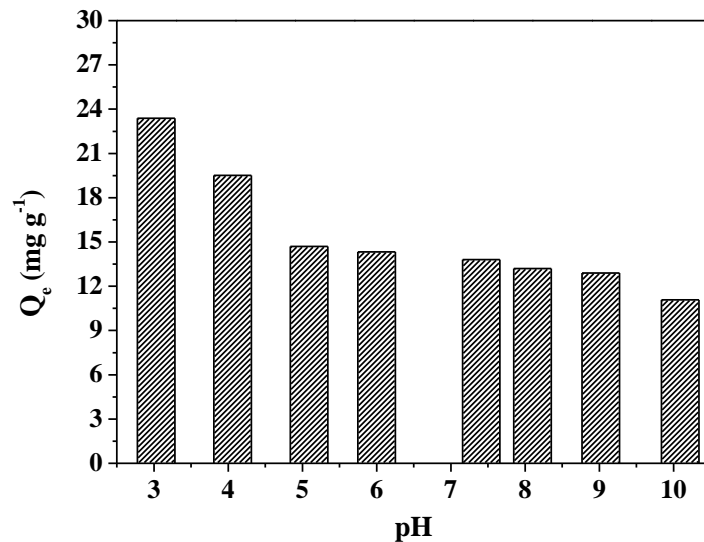


**Figura 19.** Gráficos de  $pH_{pcz}$  obtidos para os carvões ativados magnéticos CAM1 (a), CAM2 (b) e CAM3 (c).

### 5.3. Estudos de adsorção

#### 5.3.1. Influência do pH na adsorção do corante

O efeito do pH na adsorção do corante AC foi investigado a partir dos valores da quantidade máxima adsorvida do corante em solução aquosa. A Figura 20 mostra o efeito do pH na adsorção do corante AC.



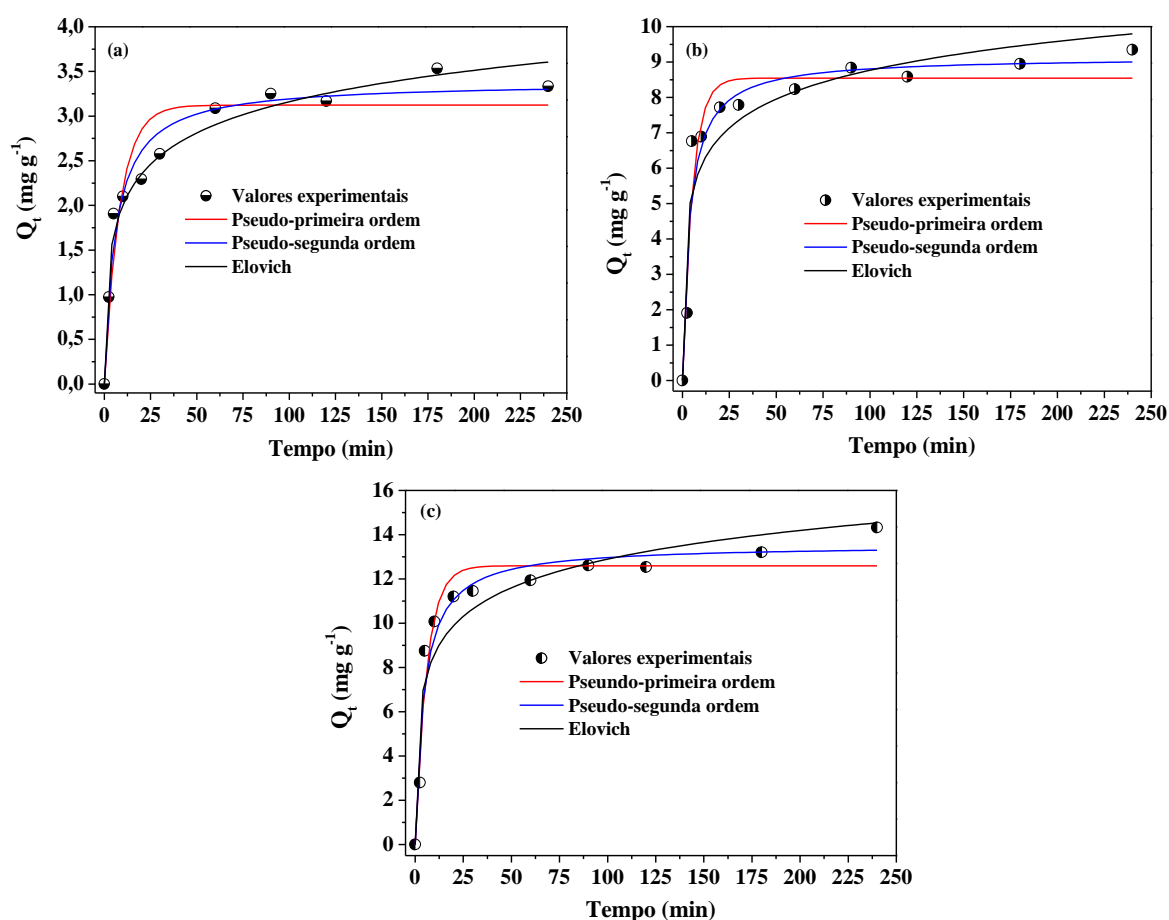
**Figura 20.** Influência do pH na adsorção do corante AC.

Como pode ser observado na Figura 20, com o aumento no valor do pH da solução houve um decréscimo na quantidade máxima adsorvida. Este comportamento está relacionado com as características superficiais do adsorvente e do adsorbato.

O AC é um corante com características ácidas, pois, apresenta hidrogênio ionizável, no entanto em solução, apresentará cargas negativas em sua estrutura (Vargas et al., 2012). Assim, considerando o valor de pH de superfície do CAM1, 4,51, na condição em que o  $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ , o adsorvente comporta-se como uma base. Por outro lado, para valores de  $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  o adsorvente apresenta um comportamento ácido, o que justifica as maiores percentagens de remoção observadas nos valores de pH abaixo de 4,06. Embora as interações eletrostáticas sejam importantes, outros mecanismos tais como, formação de ligação de hidrogênio e interações por dispersão de elétrons em sistemas  $\pi$  conjugados, também exercem significativa influência no processo de adsorção (Vargas et al., 2012). Neste sentido, para realização dos demais experimentos (equilíbrio e cinética de adsorção) o pH natural de solução (5,88) foi adotado para minimizar o uso de reagentes ácidos em processos de adsorção.

### 5.3.2. Cinética de adsorção

A adsorção de um adsorbato por um sólido porosos é um fenômeno que muitas vezes apresenta cinéticas complexas, em que a taxa de adsorção é diretamente influenciada por parâmetros como, reatividade do sólido, homogeneidade ou heterogeneidade da superfície do material, pH e temperatura do sistema, natureza do adsorbato, entre outros (Amin et al., 2009; Gupta e Bhattacharyya, 2011). Com o objetivo de investigar a cinética de adsorção do sistema AC e CAM1, os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais e os gráficos são apresentados na Figura 21.



**Figura 21.** Ajuste dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich à cinética de adsorção: concentrações iniciais de AC de 10 mg L<sup>-1</sup> (a), 50 mg L<sup>-1</sup> (b) e 80 mg L<sup>-1</sup> (c).

Conforme pode ser observado na Figura 21a-c, o equilíbrio de adsorção é alcançado em aproximadamente 75 minutos para todas as concentrações investigadas. A análise dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 4 mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou ajuste significativo aos dados experimentais, fato este comprovado pelos valores de  $R^2$  (entre 0,9153 e 0,9471) e da capacidade máxima de adsorção ( $Q_e$ ) calculada a partir do modelo.

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich calculados a partir do ajuste não linear dos modelos aos dados experimentais.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$Q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-1 <sup>a</sup> ordem	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	Elovich
10	3,32	$Q_e = 3,12$	$Q_e = 3,38$	$\alpha = 2,58$
		$k_1 = 0,12$	$k_2 = 0,049$	$\beta = 1,97$
		$h_o = 0,37$	$h_o = 0,56$	
		$R^2 = 0,9153$	$R^2 = 0,9695$	$R^2 = 0,9718$
50	8,93	$Q_e = 8,55$	$Q_e = 9,14$	$\alpha = 20,28$
		$k_1 = 0,19$	$k_2 = 0,028$	$\beta = 0,85$
		$h_o = 1,62$	$h_o = 2,34$	
		$R^2 = 0,9336$	$R^2 = 0,9359$	$R^2 = 0,8813$
80	13,12	$Q_e = 12,59$	$Q_e = 13,54$	$\alpha = 18,40$
		$k_1 = 0,17$	$k_2 = 0,017$	$\beta = 0,53$
		$h_o = 2,09$	$h_o = 3,02$	
		$R^2 = 0,9471$	$R^2 = 0,9541$	$R^2 = 0,9093$

$Q_e = \text{mg g}^{-1}$ ,  $k_1 = \text{min}^{-1}$ ,  $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $h_o = \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $\alpha = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-2}$  e  $\beta = \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser interpretado como um tipo especial de cinética de Langmuir, isto faz com que esse modelo considere os mesmos pressupostos do modelo isotérmico de Langmuir (Ofomaja et al., 2010). Como pode ser observado na Tabela 4, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais considerando as concentrações iniciais de 50 e 80 mg L<sup>-1</sup>,

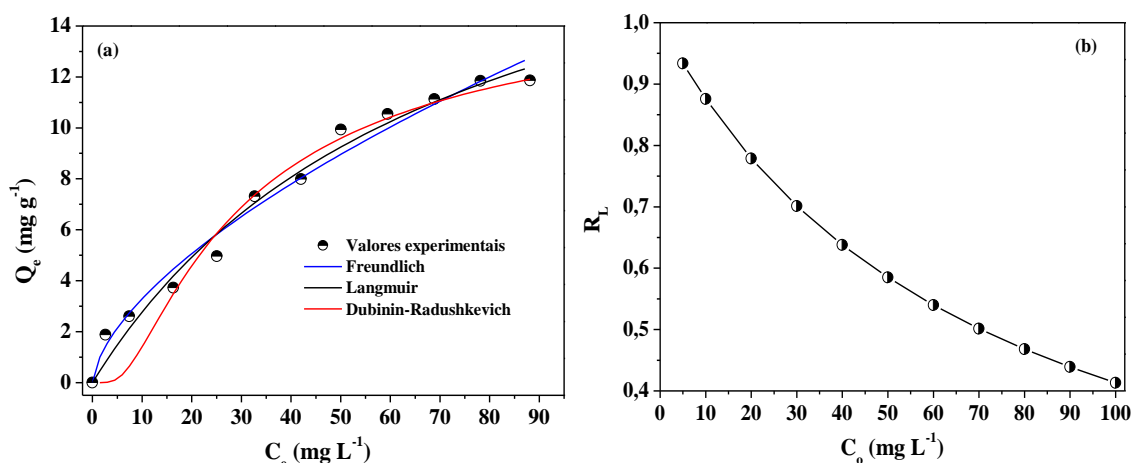


apresentando valores de  $R^2$  de 0,9359 e 0,9541, respectivamente. Adicionalmente, os valores de  $Q_e$  foram os mais próximos aos observados experimentalmente. O modelo de pseudo-segunda considera que o mecanismo de adsorção ocorre via quimissorção (Ofomaja et al., 2010; Gupta e Bhattacharyya, 2011).

Em baixa concentração ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), o modelo de Elovich se ajustou de forma mais significativa aos dados experimentais, conforme pode ser observado na Tabela 4. Este modelo também considera que o mecanismo de adsorção é por quimissorção, porém, que o processo ocorre de forma não homogênea (Gupta e Bhattacharyya, 2011). Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  do modelo de Elovich permitem obter informações relacionadas à taxa inicial de adsorção e dessorção, respectivamente. Como pode ser observado na Tabela 4, a cinética de adsorção do corante AC no CAM1 ocorre a uma taxa inicial alta, fato este comprovado pelos valores de  $\alpha$  e de  $h_0$ , outro fator que comprava isto é o alcance do equilíbrio em aproximadamente 75 minutos. A análise do parâmetro  $\beta$ , relacionado ao coeficiente de dessorção, apresentou valores entre 1,97 e 0,53 que descresem com o aumento da concentração inicial, fato este que comprova a efetiva interação entre o corante AC e o CAM1.

### 5.3.3. *Isoterma de adsorção*

A análise da isoterma de adsorção permite obter informações importantes como relação à distribuição das moléculas do adsorbato na interface sólido/líquido quando o equilíbrio químico é alcançado. Além disso, fornece informações importantes relacionadas à capacidade máxima de adsorção do material em estudo (Pezoti Junior. et al., 2014). A isoterma de adsorção do corante AC sobre o CAM1 e os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos teóricos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich são apresentados na Figura 22.



**Figura 22.** Ajuste dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e D-R à isoterma de adsorção (a) e o fator de separação de Langmuir (b).

Os parâmetros relacionados aos modelos investigados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros isotérmicos de Langmuir, Freundlich e D-R calculados a partir do ajuste não linear dos modelos aos dados experimentais.

Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich
$Q_m = 22,31 \text{ mg g}^{-1}$	$K_F = 0,7835 \text{ mg g}^{-1}$	$Q_m = 15,87 \text{ mg g}^{-1}$
$K_a = 0,0142 \text{ L mg}^{-1}$	$n_F = 1,606$	$K_{DR} = 0,00514$
		$E = 9,86 \text{ kJ}$
$R^2 = 0,9824$	$R^2 = 0,9807$	$R^2 = 0,9363$

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea à qual possui sítios energéticos equivalentes que estão igualmente disponíveis para interação e não se observa a transmigração do adsorbato no plano do adsorvente após a formação da monocamada (Han et al., 2013; Wang et al., 2014). Como pode ser observado na Tabela 5, o valor de  $Q_m$  calculado a partir do modelo foi de  $22,31 \text{ mg g}^{-1}$ , valor esse que possui um significativo desvio com relação ao valor obtido experimentalmente, que foi de  $11,62 \text{ mg g}^{-1}$ . No entanto, o alto valor

para o  $R^2$  (0,9824) indica que o modelo se ajustou de forma significativa aos dados experimentais. Adicionalmente, a dependência do fator de separação ( $R_L$ ) em relação a faixa de concentração estudada (5 a 100 mg L<sup>-1</sup>) é apresentado na Figura 22b. Este parâmetro adimensional fornece importantes informações relacionadas à natureza da adsorção. De acordo com a Figura 22b, os valores de  $R_L$  variaram entre aproximadamente 0,93 a 0,41; indicando que a adsorção do corante AC no CAM1 é favorável.

A teoria empírica de Freundlich descreve de forma satisfatória os processos de adsorção que ocorrem sobre superfícies heterogêneas e em multicamadas (Zhang et al., 2013b; Tang et al., 2014). Figura 22a mostra o ajuste não linear do modelo de Freundlich aos dados experimentais e seus parâmetros são mostrados na Tabela 5. Como pode ser observado, o modelo de Freundlich descreve de forma adequada os dados experimentais, o que é evidenciado a partir da análise do valor de  $R^2$  (0,9807), porém, este é inferior ao observado para o modelo de Langmuir. A partir da análise dos valores da constante  $n_F$  e da razão  $1/n_F$  é possível obter importantes informações como relação a intensidade de adsorção e grau de heterogeneidade, respectivamente (Foo e Hameed, 2010). O valor de 1,606 para  $n_F$  e de 0,623 para a razão  $1/n_F$  demonstram que o processo de adsorção é influenciado pela fisissorção e que a superfície do CAM1 apresenta baixo grau de heterogeneidade, respectivamente.

O modelo de D-R permite estimar características relacionadas à porosidade do material e a energia livre de adsorção em superfícies energeticamente não uniformes. Além disso, é possível determinar a natureza do processo de adsorção, ou seja, se ele ocorre via quimissorção ou fisissorção (Auta e Hameed, 2011 e Luna et al., 2013).

Conforme pode ser observado no ajuste do modelo aos dados experimentais mostrados na Figura 22a e nos parâmetros apresentados na Tabela 5, o modelo de D-R

apresentou valores de  $R^2$  menor do que os observados para os modelos de Langmuir e Freundlich. Adicionalmente, a análise do valor da energia livre de adsorção,  $E$  (Tabela 5), permitiu concluir que o processo ocorre com contribuição significativa da quimissorção e que a superfície do CAM1 possui baixo grau de heterogeneidade, conforme previamente comprovado a partir do valor da razão  $1/n_F$  da isoterma de Freundlich.

Pode ser observado a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R que o processo de adsorção do AC no CAM1 ocorre em monocamada e que a superfície do CAM1 possui sítios enérgicos homogêneos igualmente disponíveis para interação. Adicionalmente, o valor de energia livre de adsorção calculado a partir do modelo de D-R mostrou que a quimissorção contribuiu significativamente na adsorção.

## 6. CONCLUSÃO

A casca de coco apresentou ser um precursor eficiente para obtenção de CAMs e a razão impregnação influenciou significativamente nas características dos materiais. As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que os CAMs possuem alta área superficial, sendo que os valores foram de 372 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o CAM1, 337 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o CAM2 e de 238 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o CAM3. Adicionalmente, a interpretação dos parâmetros texturais demonstraram que os compósitos são essencialmente constituídos por microporos e que essa microporosidade aumenta com o aumento da razão de impregnação com ferro.

Os espectros de FT-IR mostraram que os CAMs possuem em sua estrutura grupos oxigenados, os quais foram consumidos e convertidos a óxidos com o aumento da razão de impregnação. Além disso, foi possível observar nos espectros uma banda característica à presença de Fe-O.

A partir dos espectros de XPS foi possível caracterizar a composição elementar dos compósitos, os quais se apresentaram majoritariamente constituídos por carbono e oxigênio. Além disso, a deconvolução dos picos característicos ao ferro permitiu identificar todas as espécies de ferro, sendo elas, a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A análise difratometria de Raio-X permitiu identificar duas fases distintas: a hematita e a magnetita, confirmadas pelos planos basais característicos à cada uma. Os espectros Mössbauer confirmaram a presença destas três espécies na superfície dos compósitos, além disso, foi possível identificar a presença de Fe<sup>3+</sup> referente a hematita em tamanho de partícula muito pequena em estado superparamagnético.

As micrografias mostraram que ocorreu a formação de fissuras aparentes na superfície do CAM1 e CAM2, característica essa não observada no CAM3.

Adicionalmente, a análise do  $pH_{pcz}$  mostrou que os compósitos possuem característica ácida em sua superfície, com valores de 4,51 para o CAM1; 4,12 para o CAM2 e de 4,10 para o CAM3.

Os estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo foram realizados utilizando o CAM1 devido sua maior área superficial. Os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados às cinéticas de adsorção. Em baixa concentração do adsorbato, o modelo de Elovich se mostrou mais adequado para descrever os dados experimentais, no entanto, com o aumento da concentração inicial do corante, o modelo de pseudo-segunda ordem se mostrou mais adequado. Ambos os modelos consideram que o mecanismo de adsorção ocorre preferencialmente por quimissorção, adicionalmente, a análise do coeficiente de desorção ( $\beta$ ) do modelo de Elovich mostrou que o sistema CAM1-AC possui grande afinidade.

No estudo de equilíbrio de adsorção, os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin- Radushkevich foram ajustados à isoterma de adsorção. O CAM1 apresentou capacidade máxima de adsorção experimental de  $11,62 \text{ mg g}^{-1}$ . O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais, isso sugere que o processo de adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea, fato este confirmado pelo valor da razão  $1/n_F$  da isoterma de Freundlich. Adicionalmente, a superfície do CAM1 apresenta sítios energéticos igualmente disponíveis para interação. O cálculo da energia livre de adsorção ( $E$ ) realizado a partir da constante  $K_{DR}$  da isoterma de D-R, mostrou que o mecanismo de adsorção é significativamente influenciado pela quimissorção.

## 7. REFERÊNCIAS

- Ahmed, M.J., Dhedan, S.K., Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K., Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from *Siris* seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic, *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 310-318.
- Amin, K.N., Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 52-62.
- Andrade, A.M., Passos, P.R.A., Marques, L.G.C., Oliveira, L.B., Vidaurre, G.B., Sá Rocha, J.D., Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal, *Revista Árvore* 28 (2004) 707-714.
- Antunes, L.M.G., Araújo, L.M.G., Mutagenicidade e antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos, *Revista Nutrição, Campinas* 15 (2000) 81-88.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Resolução nº 44 de 1977. Acessado via [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br) em agosto/2014.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Resolução nº 4 de 24 de novembro de 1988. Acessado via [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br) em julho/2014.
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by  $ZnCl_2$  and physical activation for methane adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 197-203.
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and

- physical activation for methane adsorption, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 657–664.
- Auta, M., Hameed, B.H., Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 502-509.
- Bao, X., Qiang, Z., Chang, J-H., Ben, W., Qu J.; Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water, *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 962-969.
- Baresi, J.R., Palanisamy, P.N., Sivakumar, P., Adsorption of reactive dye a novel activated carbon prepared from *Thevetia peruviana*, *International Journal of Chemistry Research* 3 (2012) 36-41.
- Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3941-3947.
- Bastami, T.R., Entezari, M.H., Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 510-519.
- Bendanta, S., Kleemann, W., Supermagnetism, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 28p.
- Berrios, M., Martín, M.A., Martín, A., Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 780-784.
- Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C., NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies



- from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 117-125.
- Cazetta, A.L., Junior, O.P., Vargas, A.M.M., Silva, A.P., Zou, X., Asefa, T., Almeida, V.C., Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101 (2013) 53-60.
- Cherifi, H., Fatiha, B., Salah, H., Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons, *Applied Surface Science* 282 (2013) 52-59.
- Daou, T.J., Pourroy, G., Bégin-Colin, S., Grenèche, J.M., Ulhaq-Bouillet, C., Legaré, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., Rogez, G., Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 4399-4404.
- Darezereshki, E., Bakhtiari, F., Vakylabad, A.B., Hassani, Z., Single-step synthesis of activated carbon/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite at room temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 221-225.
- Dastgheib, S.A., Ren, J., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Preparation of functionalized and metal-impregnated activated carbon by a single-step activation method, *Applied Surface Science* 290 (2014) 92-101.
- den Daas, H., Passacantando, M., Lozzi, L., Santucci, S., Picozzi, P., The interaction of Cu(100)-Fe surfaces with oxygen studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surface Science* 317 (1994) 295-302.
- Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 164-170.

- Dutz, S., Kuntsche, J., Eberbeck, D., Müller, R., Zeisberger, M., Asymmetric flow field-flow fractionation of superferrimagnetic iron oxide multicore nanoparticles, *Nanotechnology* 23 (2012) 7p.
- Feng, X., Dementev, N., Feng, W., Vidic, R., Borguet, E., Detection of low concentration oxygen containing functional groups on activated carbon fiber surfaces through fluorescent labeling, *Carbon* 44 (2006) 1203-1209.
- Fernandes, R., Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa, Dissertação em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (2005) 91p.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced  $K_2CO_3$  activation, *Bioresource Technology* 104 (2012) 679-686.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 57–65
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., Wang, Y., Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption, *Chemical Engineering Journal* 217 (2013) 345-353.
- Gaviría, J.P., Bohé, A., Pasquevich, A., Pasquevich, D.M., Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction, *Physica B* 389 (2007) 198-201.

- Gorski, C.A., Scherer, M.M., Influence of magnetite stoichiometry on Fe<sup>II</sup> uptake and nitrobenzene reduction, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 3675-3680.
- Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S., Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 1564-1574.
- Guimarães, I.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, *Dissertação em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba* (2006) 81p.
- Guo, S., Peng, J., Li, W., Yang, K., Zhang, L., Zhang, S., Xia, H., Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8443-8444.
- Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 162 (2011) 39-58.
- Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I., Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation, *Applied Surface Science* 280 (2013) 1-7.
- Han, S., Zhao, F., Sun, J., Wang, B., Wei, R., Yan, S., Removal of *p*-nitrophenol from aqueous solution by magnetically modified activated carbon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 341 (2013) 133-137.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2013), Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Rio de Janeiro 25 (2013) 1-84.  
[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola) 11/2013 página mantida por IBGE.

- Ioannidou, Q.A., Zabaniotou, A.A., Stavropoulos, G.G., Islan, Md. A., Albanis, T.A.,  
Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption,  
*Chemosphere* 80 (2010) 1328-1336.
- Khraisheh, M., Kim, J., Campo, L., Al-Muhtaseb, A'a.H., Al-Hawari, A., Al Ghouti,  
M., Walker, G.M., Removal of pharmaceutical and personal care products  
(PPCPs) pollutants from water by novel TiO<sub>2</sub>-Coconut Shell Powder  
(TCNSP) composite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20  
(2014) 979-987.
- Kong, J., Yue, Q., Huang, L., Gao, Y., Sun, Y., Gao, B., Li, Q., Wang, Y., Preparation,  
characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based  
activated carbon via physical and chemical activation, *Chemical Engineering  
Journal* 221 (2013) 62-71.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P.,  
Sivanesan, S., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell:  
Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions,  
*Desalination* 261 (2010) 52-60.
- Landers, J., Gor, G.Y., Neimark, A.V., Density functional theory methods for  
characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.  
Aspects* 437 (2013) 3-32.
- Larsen, M.J., Skou, E.M., ESR, XPS, and thin-film RRDE characterization of nano  
structured carbon materials for catalyst support in PEM fuel cells, *Journal of Power  
Sources* 202 (2012) 35-46.
- Le, H.A., Linh, L.T., Chin S., Jurg, J., Photocatalytic degradation of methylene blue by  
a combination of TiO<sub>2</sub>-anatase and coconut shell activated carbon, *Powder  
Technology* 225 (2012) 167-175.

- Leslie-Pelecky, D.L., Rieke, R.D., Magnetic properties of nanostructured materials  
Chemistry of Materials 8 (1996) 1770-1783.
- Lin, Y., Xu, S., Jia, L., Fast and highly efficient tetracycline removal from  
environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles,  
Chemical Engineering Journal 225 (2013) 679-685.
- Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M.-W., Adsorption  
of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice  
hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies, Journal of the Taiwan Institute of  
Chemical Engineers 44 (2013) 646-653.
- Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., Yan, S., Manganese dioxide/iron oxide/acid  
oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced  
hexavalent chromium removal, Chemical Engineering Journal 234 (2013) 256-265.
- Maciá-Agulló, J.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Wild, U., Su, D.S.,  
Schlöl, R., Oxygen functional groups involved in the styrene production reaction  
detected by quasi in situ XPS, Catalysis Today 102-103 (2005) 248-253.
- Magalhães, F., Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações  
no tratamento redox de efluentes aquosos, Dissertação em Química, Departamento  
de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (2008) 190p.
- Mahapatra, K., Ramteke, D.S., Paliwal, L.J., Production of activated carbon from  
sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for  
methylene blue removal, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 95 (2012) 79-  
86.
- Malash, G.F., El-Khaiary, M.I., Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour  
phosphate rock, Journal of Colloid and Interface Science 348 (2010) 537-545.

- Martins, R.M., Jesus Junior, L.A., Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional – Panorama 2010, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2011) 32p.
- Menezes, J.C.A., Obtenção de nanopartículas de níquel via processo aquoso e sua aplicação na metalização de fibras naturais, Tese em Física, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe (2010) 125 p.
- Meng, H., Hou, W., Xu, X., Xu, J., Zhang, X., TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon fiber: Hydrothermal synthesis, adsorption properties and photo catalytic activity under visible light irradiation, *Particuology* 14 (2014) 38-43.
- Miao, Q., Tang, Y., Xu, J., Lui, X., Xiao, L., Chen, Q., Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 458-465.
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M., Pittman Jr. C.U., Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 1111-1125.
- Moreira, F.C., Garcia-Segura, S., Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143 (2013) 877-890.
- Mubarak, N.M., Alicia, R.F., Abdullah, E.C., Sahu, J.N., Haslija, A.B.A., Tan, J., Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn<sup>2+</sup> using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 486-495.
- Muscas, G., Concas, G., Cannas, C., Musinu, A., Ardu, A., Orrù, F., Fiorani, D., Laureti, S., Rinaldi, D., Piccaluga, G., Peddis, D., Magnetic properties of small

- magnetite nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 23378-23384.
- Naranjo, J.C., Córdoba A., Giraldo, L., García, V.S., Moreno-Piraján, J.C., Lipase supported on granular activated carbon and activated carbon cloth as a catalyst in the synthesis of biodiesel fuel, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 66 (2010) 166-171.
- Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Gaareström, S.W., Powell, C.J., NIST X-ray photoelectron spectroscopy database 20, version 4.1, U.S. Department of Commerce.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B., Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI), *Bioresource Technology* 134 (2013) 94-100.
- Njoku, V.O., Foo, K.Y., Asif, M., Hameed, B.H., Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chemical Engineering Journal* 250 (2014) 198-204.
- Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., Dynamic studies and pseudo-second order modeling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination* 251 (2010) 112-122.
- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94 (2012) 131-137.
- Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Almeida, E.A.M.S., Pereira, A.G.B., Muniz, E.C., Tambourgi, E.B., One-pot synthesis of a chitosan-based hydrogel as a potential

- device for magnetic biomaterial, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2636-2642.
- Pereira, R.G., Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (2012) 65p.
- Pereira, M.C., Coelho, F.S., Nascentes, C.C., Fabris, J.D., Araújo, M.H., Sapag, K., Oliveira, L.C.A., Lago, R.M., Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation, *Chemosphere* 81 (2010) 7-12.
- Pezoti Jr., O., Cazetta., A.L., Souza, I.P.A.F., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L., Almeida, V.C., Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa L.*), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>.
- Pezoti Junior, O., Cazetta, A.L., Gomes, R.C., Barizão, E.O., Souza, I.P.A.F., Martins, A.C., Aseja, T., Almeida, V.C., Synthesis of ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 166-176.
- Piccin, J.S., Dotto, G.L., Vieira, M.L.G., Pinto, L.A.A., Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011) 3759-3765.
- Prado, M.A.; Godoy, H.T., Corantes artificiais em alimentos. *Alimentação e Nutrição* 14 (2003) 237-250.



- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., Activated carbon from jackfruit peel waste by  $H_3PO_4$  chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32-42.
- Prauchner, M.J., Rodríguez-Reinoso, F., Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials* 152 (2012) 163-171.
- Pyrzyńska, K., Bystrzejewski, M., Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 362 (2010) 102-109.
- Rajendran, K., Kumar, V.S., Rani, K.A., Synthesis and characterization of immobilized activated carbon doped  $TiO_2$  thin films, *Optik* 125 (2014) 1993-1996.
- Ranjithkumar, V., Sangeetha, S., Vairam, S., Synthesis of magnetic activated carbon/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water *Journal of Hazardous Materials* 273 (2014) 127-135.
- Rocha, M.A., Caracterização estrutural e magnética na síntese de espinélio  $Fe_{1+x}Al_{2-x}O_4$ , *Dissertação em Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá* (2003) 106p.
- Salan, J.M., Njoku, V.O., Hameed, B.H., Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 41-48.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Adsorbent-Adsorbate interactions in adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbon, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 3850-3854.

- Sátiro, J.R., Barros, P.H.S., Brandão, M.C.R., Figueiroa, J.A., Estudo do potencial da casca do coco verde para obtenção de etanol lignocelulósico, VII CONNEPI (2012) 5p.
- Schettino Junior, M.A., Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição de pentacarbonil ferro, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo (2009) 162p.
- Schneider, P., Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 157-165.
- Sekirifa, M.L., Hadj-Mahammed, M., Pallier, S.; Baameur, L.; Richard, D., Al-Dujaili, A., Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 155-160.
- Silva, S.C., Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Nb-Co obtidos com hidrogênio, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo (2007) 112p.
- Silveira, M.S., Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo – Ênfase em Produção Limpa, Universidade Federal da Bahia (2008) 164p.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A.W., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* 57 (1985) 603-619.

- Sivasankar, V., Rajkumar, S., Muruges, S., Darchen, A., Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater, *Journal of Hazardous Materials* 225-226 (2012) 164-172.
- Souza Neto, F.N., Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano, *Dissertação em Ciências Moleculares, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás* (2012) 111p.
- Tang, L., Yang, G-D., Zeng, G-M., Cai, Y., Li, S-S., Zhou, Y-Y., Pang, Y., Liu, Y.Y., Zhang, Y., Luna, B., Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study, *Chemical Engineering Journal* 239 (2014) 114-122.
- Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B., Gomes, A.S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova* 24 (2001) 808-818.
- Theydan, S.K., Ahmed, M.J., Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 116-122.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Garcia, C.A., Moraes, J.C.G., Nogami, E.M., Lenzi, E., Costa, W.F., Almeida, V.C., Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 178-184.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C.; Moraes, J.C.G., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F., Almeida, V.C., Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 243-250.

- Varshney, D., Yogi, A., Structural and electrical conductivity of Mn doped hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) phase, *Journal of Molecular Structure* 995 (2011) 157-162.
- Vendrame, S.C., Síntese, caracterização e análise de citotoxicidade de nanopartículas de magnetita para aplicações biomédicas, *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual do Centro-Oeste* (2001) 82p.
- Viali, W.R., Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita revestidas com ácido oleico para obtenção de fluidos magnéticos a base de óleos isolantes, *Dissertação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás* (2009) 80p.
- Volgmann, K., Voigts, F., Maus-Friedrichs, W., The interaction of oxygen molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS, *Surface Science* 604 (2010) 906-913.
- Wang, P., Cao, M., Wang, C., Ao, Y., Hou, J., Qian, J., Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite, *Applied Surface Science* 290 (2014) 116-124.
- Wang, X., Liang, X., Wang, Y., Wang, X., Lui, M., Yin, D., Xia, S., Zhao, J., Zhang, Y., Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation, *Desalination* 278 (2011) 231-237.
- Willard, M.A., Kurihara, L.K., Carpenter, E.E., Calvin, S., Harris, V.G., Chemically prepared magnetic nanoparticles, *International Materials Reviews* 49 (2004) 125-170.
- Xiao, J-D., Qiu, L-G., Jiang, X., Zhu, Y-j., Ye, S., Jiang, X., Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high

- temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework, *Carbon* 59 (2013) 372-382.
- Yang, J., Qiu, K., Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 209-217.
- Zaim, A., Kerouad, M., Boughrara, M., Monte Carlo study of the magnetic behavior of a mixed spin (1, 3/2) ferrimagnetic nanoparticle, *Solid State Communications* 158 (2013) 76-81.
- Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Yuan, H., Deng, S., Xiao, H., Shen, F., Wu, X., Application of titanium dioxide-loaded activated carbon fiber in a pulsed discharge reactor for degradation of methyl orange, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 1045-1049.
- Zhang, H., Li, X., He, G., Zhan, J., Liu, D., Preparation of magnetic composite hollow microsphere and its adsorption capacity for basic dyes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013a) 16902-16910.
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresource Technology* 130 (2013b) 457-462.
- Zhou, L., Shao, Y., Lui, J., Ye, Z., Zhang, H., Ma, J., Jia, Y., Gao, W., Li, Y., Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of Methylene Blue by a heterogeneous Fenton reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014a) 7275-7285.
- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., Lee, T.-C., Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *Journal of Food Engineering* 126 (2014b) 133-141.

Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., Chen, J., Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, *Bioresource Technology* 154 (2014) 209-214.