

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET- MG)**

**Gabriela Fernandes Andrade**

**Reaproveitamento alternativo de resíduos de cápsulas  
de café para utilização na remoção de contaminantes  
orgânicos em diferentes meios**

**Belo Horizonte – MG**

**2021**

**Gabriela Fernandes Andrade**

**Reaproveitamento alternativo de resíduos de cápsulas  
de café para utilização na remoção de contaminantes  
orgânicos em diferentes meios**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Tecnológica.

**Orientadora:** Profa. Dra. Raquel Vieira  
Mambrini

**Coorientadora:** MSc. Clara Vieira Diniz

**CEFET - MG**

**Belo Horizonte – MG**

**2021**

**Gabriela Fernandes Andrade**

**Reaproveitamento alternativo de resíduos de cápsulas  
de café para utilização na remoção de contaminantes  
orgânicos em diferentes meios**

**Trabalho de conclusão de curso  
Bacharelado em Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 24 de março de 2021**

**Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini  
(Orientadora - CEFET MG)**

**MSc. Clara Vieira Diniz  
(Coorientadora)**

## RESUMO

**ANDRADE, G. F.; MAMBRINI, R., V. Reaproveitamento alternativo de resíduos de cápsulas de café para utilização na remoção de contaminantes orgânicos em diferentes meios.**

O ritmo de vida acelerado da população tem impulsionado as vendas de alimentos e bebidas de prático consumo. Cápsulas de café monodose (CC) têm se popularizado como uma alternativa ágil para uma bebida muito consumida no Brasil. Por consequência, o aumento da produção de cápsulas infere no aumento da geração de resíduos sólidos e um descarte inadequado, provocando um impacto ambiental negativo. Neste trabalho, foram desenvolvidos materiais recobertos com carbono a partir das embalagens das cápsulas de café usadas. Para síntese, as embalagens residuais das cápsulas foram lavadas, moídas, impregnadas com ferro(II) e submetidas ao processo de deposição química de vapor (CVD) em três diferentes temperaturas, 700, 800 e 900 °C, atingindo uma deposição de até 16%. Os materiais obtidos foram caracterizados por Termogravimetria e Espectroscopia Raman que comprovaram a presença de carbono amorfo na superfície do material. O recobrimento parcial de uma matriz metálica com estruturas de carbono proporcionou um material anfifílico. Materiais anfifílicos são versáteis para utilização em diversos meios, portanto os materiais foram aplicados na remoção dos contaminantes sulfurados (DBT) e nitrogenados (QN) do petróleo de meio oleoso, além de um corante têxtil de meio aquoso. Durante a remoção por adsorção, houve um baixo desempenho dos materiais devido a baixa deposição de carbono. Na oxidação dos contaminantes, os melhores desempenhos foram obtidos pelos materiais de menor deposição (CCNSFe700 e 800) pela maior presença da relação entre as espécies  $Fe^0/Fe^{2+}$  na amostra e pelo caráter anfifílico dos materiais. Nos testes de reuso, houve perda da atividade catalítica indicando uma possível perda durante as lavagens ou lixiviação da fase metálica.

**Palavras-Chave:** Resíduos sólidos, cápsulas de café, *Chemical Vapor Deposition*, contaminantes orgânicos, Dibenzotiofeno, Quinolina, azul de metileno.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disposição de lixo à céu aberto no Brasil.....	3
Figura 2 - Resíduos sólidos e as destinações mais comuns no Brasil.....	5
Figura 3 - Estrutura geral de uma cápsula de café e seus componentes. ....	9
Figura 4 - Representação da cápsula de café em plástico (a) e metal (b). ....	10
Figura 5 - Representação de cápsula em Aço INOX.....	12
Figura 6 - Cápsulas de café no aterro sanitário à espera da reciclagem. ....	13
Figura 7 - Representação de um nanotubo de carbono. ....	14
Figura 8 - Esquema do sistema CVD para deposição de carbono em materiais. .....	15
Figura 9 - Processos e compostos químicos atmosféricos envolvidos na formação da chuva ácida. ....	18
Figura 10 - Representação dos processos de adsorção e absorção. ....	20
Figura 11 - Descarte incorreto de contaminantes têxteis em Paulista –PE.....	23
Figura 12 - Esquema representativo dos POAs utilizados para a oxidação de contaminantes orgânicos. ....	24
Figura 13 - Representação esquemática do trabalho. ....	25
Figura 14 - Representação do caráter anfifílico obtido pelos materiais sintetizados.....	26
Figura 15 - Processo CVD e especificações. ....	28
Figura 16 - Representação esquemática da síntese do material a partir das cápsulas de café. ....	29
Figura 17 - Esquema experimental para remoção de Quinolina.....	31
Figura 18 - Esquema experimental para remoção de Dibenzotiofeno. ....	31
Figura 19 - Esquema experimental para remoção de Azul de metileno.....	32
Figura 20 - Representação esquemática da deposição de carbono e o caráter anfifílico dos materiais.....	34
Figura 21 - Mudanças macroscópicas do material ao longo da síntese. ....	35
Figura 22 - (a) Curva termogravimétrica, obtida em ar, para os materiais CCNS e CCNSFe. ....	36
Figura 23 - Esquema de conversão de hidróxido de alumínio em óxido de alumínio .....	37

Figura 24 - (a) Curva termogravimétrica, obtida em ar, e (b) primeira derivada das curvas, para os materiais CCNSFe e CCNSFe/C.....	38
Figura 25- Espectro RAMAN para os materiais CCNSFe/C. ....	40
Figura 26 - Gráfico de remoção de QN na presença dos materiais sintetizados. ....	42
Figura 27 - Gráfico de remoção de DBT pelos materiais sintetizados. ....	44
Figura 28 - Gráfico de remoção de AM pelos materiais sintetizados. ....	45
Figura 29 - Gráfico de atividade do material por 3 ciclos na remoção de (a) QN, (b) DBT e (c) AM.....	47

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Características Gerais do Alumínio. ....	11
Tabela 2 - Características gerais da liga de Alumínio 1100. ....	11
Tabela 3 - Perda de massa dos materiais. ....	39
Tabela 4 - Razão Ig/Id para os materiais sintetizados. ....	40

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABIC	Associação Brasileira da Indústria do Café
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de Metileno
CC	Cápsula de Café
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DBT	Dibenzotiofeno
DRX	Difração de Raios X
GC	Cromatografia Gasosa
HC	Hidrocraqueamento
HDA	Hidrogenação de aromáticos
HDM	Hidrodemetalização
HDN	Hidrodessulfurização
HDO	Hidrodessulfurização
HDS	Hidrodessulfurização
HO	Hidrogenação das Olefinas
HT	Hidrotratamento
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
QN	Quinolina
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre
TG	Análise Termogravimétrica
UV	Luz Ultra Violeta



**SUMÁRIO**

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Resíduos sólidos.....	3
2.1.1 Definição.....	4
2.1.2 Contexto .....	4
2.1.3 Tipos de resíduos sólidos .....	6
2.1.4 Tipos de reaproveitamento .....	7
2.1.5 Tipos de reaproveitamento alternativos .....	8
2.2 Cápsulas de Café Monodose .....	9
2.3 Materiais Carbonáceos .....	14
2.3.1 O processo de Chemical Vapor Deposition .....	15
2.4 Contaminantes Orgânicos.....	16
2.4.1 Contaminantes do Petróleo .....	17
2.4.2 Contaminantes Têxteis .....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1 Materiais e Reagentes .....	26
3.1.1 Reagentes .....	26
3.1.2 Equipamentos.....	26
3.2 Síntese dos materiais.....	27
3.3 Caracterização dos Materiais .....	29
3.3.1 Termogravimetria.....	29
3.3.2 Espectroscopia RAMAN .....	29
3.4 Testes Catalíticos.....	30
3.4.1 Remoção de Quinolina .....	30
3.4.2 Remoção de Dibenzotiofeno.....	31
3.4.3 Remoção de Azul de Metileno .....	31
3.4.5 Testes de reuso dos catalisadores .....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Síntese.....	33

4.2 Caracterização dos Materiais .....	35
4.2.1 Termogravimetria.....	35
4.2.2 Espectroscopia RAMAN .....	39
4.3 Reações de remoção .....	41
4.3.1 Remoção de Quinolina .....	42
4.3.2 Remoção de Dibenzotiofeno.....	43
4.3.3 Remoção de Azul de Metileno .....	44
4.3.4 Testes de estabilidade dos catalisadores .....	46
5 CONCLUSÃO .....	48
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional e desenvolvimento tecnológico, aliados ao consumismo exacerbado vem intensificando a produção de resíduos sólidos. Grandes marcas vêm buscando tornar os hábitos de consumo cada vez mais práticos, incluindo a alimentação, o que contribui diretamente na geração de resíduos sólidos. Este crescente aumento vem trazendo problemas relacionados à gestão de resíduos sólidos e uma gestão inadequada destes resíduos pode causar prejuízos à saúde humana e ao ecossistema. Diante disto, nota-se a importância na transformação de políticas globais de gerenciamento de resíduos, bem como a busca por métodos de reaproveitamento alternativo dos mesmos. Esta importância é evidenciada pelo crescente número de estudos científicos direcionados ao tema (IQBAL; LIU; CHEN, 2020; SILVA *et al.*, 2017).

O café é uma bebida de grande influência social e econômica no Brasil. Neste contexto, o café encapsulado surgiu como uma alternativa para facilitar o preparo da bebida, tornando-se muito popular no mercado brasileiro. Este alto consumo, entretanto, tem contribuído diretamente na geração de resíduos de cápsulas. Apesar de muitas das cápsulas serem produzidas a partir de materiais recicláveis, grande parte é destinada ao lixo comum, criando certo volume de lixo nos aterros sanitários. A reciclagem deste produto ainda é muito discreta no território brasileiro, havendo pouca divulgação das marcas e um número insuficiente nos pontos de coleta. Entretanto, este não é um problema exclusivo do nosso país. Em Hamburgo, na Alemanha, as cápsulas de café foram banidas de prédios públicos, com intuito de não incentivar o uso deste tipo de material e reduzir os impactos gerados por eles (BBC NEWS, 2016; REIS *et al.*, 2012).

Outro problema que têm se intensificado são os poluentes orgânicos. Após a Revolução Industrial, houve um aumento na busca por diferentes compostos orgânicos que são explorados e descartados de modo inadequado, prejudicando recursos hídricos e o ecossistema de modo geral. Neste sentido, a Indústria têxtil e petrolífera vem sendo associadas à contaminação ambiental a partir do descarte/emissão de compostos orgânicos (MAGALHÃES, 2008).

Indústrias têxteis vêm contribuindo diretamente para esta contaminação ambiental, produzindo uma grande quantidade de efluentes, incluindo corantes

com baixos níveis de degradação, mutagênicos e carcinogênicos. Quando descartados em recursos hídricos, reduzem a passagem de luz solar pela superfície da água e prejudicam os organismos aquáticos presentes. A remoção de corantes se dá, principalmente por tratamento biológico e por processos físico-químicos, que envolvem os processos oxidativos avançados (POAs) (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Por outro lado, a queima de combustíveis fósseis também gera graves problemas ambientais. A composição do petróleo é predominantemente de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, mas apresenta contaminantes, tais como compostos de enxofre e nitrogênio. Durante o processo de combustão, os compostos nitrogenados e sulfurados são convertidos em SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> e, quando emitidos para atmosfera, além de contaminantes diretos que podem causar efeitos prejudiciais a saúde também estão relacionados a eventos de poluição atmosférica como smog e a chuva ácida. Também atuam reduzindo a eficiência dos catalisadores usados no processamento de petróleo bruto. A remoção de impurezas no petróleo se dá, principalmente, pelo hidrotreatamento, entretanto o processo não remove baixas concentrações. Deste modo, faz-se necessário o uso de métodos associados ao hidrotreatamento para uma remoção mais efetiva. Neste sentido, processos que envolvem adsorção e oxidação se mostram alternativas eficazes (KRAUSE, 2011; OKUMURA, 2008; TEIXEIRA, 2014).

Com objetivo de dar um destino mais adequado às embalagens descartáveis, durante este trabalho foram desenvolvidos materiais à base de cápsulas de café Nespresso® para aplicação como catalisadores na remoção de contaminantes sulfurados (DBT) e nitrogenados (QN) presentes no petróleo e de um corante orgânico (AM) comumente presente em efluentes industriais do setor têxtil. Para a obtenção dos catalisadores, o resíduo foi moído, impregnado com sal de ferro(II) e submetido ao processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) em três diferentes temperaturas, 700, 800 e 900 °C. O processo CVD visa a deposição de carbono na superfície das cápsulas aumentando assim a hidrofobicidade, a área superficial dos materiais além de produzir fases metálicas mais ativas cataliticamente. Ao torna-lo anfifílico, torna-se possível a aplicação do mesmo em diferentes meios.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Resíduos sólidos

Fatores como crescimento populacional, a urbanização e desenvolvimento tecnológico, aliados ao consumismo exacerbado vem intensificando a produção de resíduos sólidos urbanos (RSU). Este crescimento na produção de resíduos, bem como a incorreta disposição dos mesmos é considerado uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, uma gestão correta e consciente destes resíduos é de grande importância e atinge patamares sociais, econômicos e ambientais (ALMASI *et al.*, 2019).

Após a revolução Industrial, os RSU começaram a ganhar notoriedade, sendo relacionados à saúde pública. Entretanto, apenas em 1970, os resíduos foram relacionados a problemas ambientais, como mudanças climáticas e aquecimento ambiental. A partir disto, o tema passou a ser abordado em grandes encontros mundiais, como a conferência de Estocolmo, em 1972, seguida pela ECO92 no Rio de Janeiro. Durante a conferência, foram acordadas prioridades à gestão sustentável de resíduos sólidos, direcionando a atuação dos governos, da sociedade e da indústria. Estão inclusas nestas prioridades a redução de resíduos na fonte geradora; redução da disposição final em solo; maximizar o reaproveitamento e reciclagem, coleta seletiva, e compostagem; recuperação energética; inclusão sócio produtiva de catadores; incentivo a participação efetiva da sociedade (JACOBI; BESEN, 2011). A Figura 1 apresenta um lixão a céu aberto no Brasil e catadores presentes no local.

Figura 1 - Lixão à céu aberto no Brasil



Fonte:(VIEIRA, 2012).

### 2.1.1 Definição

Segundo a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, regulamentada pelo decreto 7.404, de 23 de dezembro de 2010, que dispõe sobre a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, o termo 'Resíduos Sólidos' é definido por:

[...] material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

Os resíduos sólidos possuem várias origens e composições, podendo ser agrupados de diferentes modos. Quanto à gestão, a responsabilidade é definida por lei e implica em sistemas diferenciados de coleta, tratamento e disposição final. Cabe ao poder público gerenciar adequadamente os resíduos gerados e disciplinar o fluxo de resíduos no município (DEUS *et al.*, 2015; JACOBI; BESEN, 2011).

### 2.1.2 Contexto

A produção global de resíduos sólidos atinge mais de 2 bilhões de

toneladas a cada município por ano e estima-se que 33% deste montante não seja gerenciado de maneira ambientalmente segura. O descarte de resíduos sólidos é uma preocupação global e a implementação de políticas ambientais se torna cada vez mais necessária (ATAÍDE *et al.*, 2020).

Segundo o Instituto Cidades Inteligentes (Figura 2), no ano de 2017 foram coletados cerca de 195 mil toneladas de lixo no Brasil, dos quais 41% teve uma destinação inadequada, incluindo aterros controlados e lixões. Neste sentido, o gerenciamento de resíduos sólidos e a disposição final do mesmo devem ser realizados de modo a minimizar problemas ambientais consequentes (INTELIGENTES, 2017).

Figura 2 - Resíduos sólidos e as destinações mais comuns no Brasil.



Fonte: (INTELIGENTES, 2017).

Entende-se por gerenciamento de resíduos sólidos as etapas operacionais que vão desde a geração até a disposição final. Após a geração, o resíduo passa pelas etapas de acondicionamento, coleta, transporte, transbordo, tratamento (processamento ou transformação) e disposição final (colocação no solo), as quais integram o gerenciamento. É importante ressaltar que quando não coletados, os RSU contribuem para inundações, poluição e disseminação de doenças e o descarte inadequado pode impactar negativamente o meio ambiente contaminando água, solo e ar (ATAÍDE *et al.*, 2020; GUNTHER,

2008).

A responsabilidade pelo gerenciamento dos resíduos varia conforme sua origem: resíduos domiciliares, comerciais de baixo volume e públicos são de responsabilidade da administração industrial e no caso de serviços de saúde, industriais, agrícolas, de portos e aeroportos e de construção civil, a responsabilidade é do próprio gerador. Por se tratar de etapas operacionais, o gerenciamento dos resíduos sólidos sempre buscou solucionar o problema do afastamento do lixo produzido no meio urbano com o mínimo de impactos ambientais e sanitários e ao mínimo custo (GUNTHER, 2008).

Quanto à disposição, os resíduos podem ir para diversos destinos. De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), no Brasil, as formas mais usadas para destinação de resíduos são: vazadouro a céu aberto, vazadouro em áreas alagadas, aterro controlado, aterro sanitário, aterro de resíduos especiais, usina de compostagem, usina de reciclagem e incineração. Pode-se destacar que uma grande parte dos resíduos sólidos coletados no Brasil são depositados de forma incorreta, onde há pouca ou nenhuma estrutura sanitária para minimizar os problemas ambientais causados por eles (IBGE, 2002).

### 2.1.3 Tipos de resíduos sólidos

Existe uma grande diversidade de resíduos sólidos produzidos, podendo ser agrupados comumente de diversos modos, sendo os principais quanto à sua composição e procedência. Quanto à composição, são comumente agrupados considerando os constituintes principais, como orgânico, papel/papelão, plástico, vidro, metal e outros. Quanto à sua procedência, RSU podem ser agrupados como: residencial, comercial, institucional, construção e demolição, serviços municipais, centrais de tratamento, industrial, agrícola (DEUS *et al.*, 2015; GUNTHER, 2008).

Segundo ABNT, a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e a seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004).



Pela norma, os resíduos sólidos podem ser enquadrados em (ABNT, 2004):  
resíduos classe I - Perigosos;  
resíduos classe II – Não perigosos;  
– Resíduos classe II A – Não inertes.  
– Resíduos classe II B – Inertes.

#### 2.1.4 Tipos de reaproveitamento

É de grande importância que a gestão de resíduos atenda às questões de saúde, econômicas e ambientais, além de estar ligada às demais condições gerais da sociedade. Por isto, são incentivadas medidas de redução de resíduos, reciclagem e o reuso e estudos recentes vem buscando alternativas mais verdes para destinação deste resíduo (ALMASI *et al.*, 2019; ATAÍDE *et al.*, 2020).

A reciclagem de resíduos sólidos tem atraído grande atenção como uma alternativa potencial à disposição convencional em aterros sanitários ou mesmo em lixões à céu aberto. O termo reciclagem é usado para designar o reaproveitamento de materiais beneficiados como matéria-prima para produção de um novo produto. Muitos materiais comumente inseridos no lixo são aptos à reciclagem, sendo os mais comuns o papel, vidro, metal e plástico. Entretanto, pesquisas na área vem encontrando métodos de reciclagem para os resíduos orgânicos. Tradicionalmente, as tecnologias mais usadas para reciclagem de resíduos sólidos orgânicos são a compostagem e a Biogásificação. (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2020; JOSÉ *et al.*, 2009).

A Biogásificação é o tratamento de resíduos orgânicos pela decomposição ou digestão anaeróbica que gera o biogás, fonte de energia renovável. Os resíduos sólidos da biogásificação podem ser tratados aerobicamente para formar um composto rico em nutrientes (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2020). Já a compostagem se trata da decomposição biológica de resíduos orgânicos em condições aeróbicas ou anaeróbicas, transformando-os em um fertilizante orgânico, rico em nutrientes para aplicação na terra. A aplicação do composto na terra aumenta a fertilidade do solo, reduz a emissão de gases e substitui o uso de fertilizantes químicos. Esta manipulação de resíduos orgânicos nos municípios é uma forma de otimizar a gestão de resíduos e gerar um produto de valor, mas demanda tempo e espaço (ATAÍDE *et al.*, 2020).

### 2.1.5 Tipos de reaproveitamento alternativos

As novas prioridades da atual política de gestão de resíduos incorporam princípios sustentáveis, a fim de minimizar o processo de degradação ambiental e reduzir a demanda por recursos naturais. Diante disto, estudos recentes têm buscado métodos alternativos para o reaproveitamento de resíduos sólidos.

Um exemplo de aplicação é apresentado por LORENZI *et al.*, que utiliza óleo vegetal residual como matéria-prima para produção do *green-diesel*. O uso de óleos promove a reciclagem de substâncias que seriam descartadas e reduz a competição com as culturas de alimento (por exemplo, soja, milho e etc.). O estudo apresentou uma viabilidade técnica com eficiência energética de 80% (LORENZI *et al.*, 2020).

Outro exemplo é dado por SAWALHA *et al.*, que apresenta um método sintético para produção de nanopontos de carbono a partir de resíduos sólidos de oliva. Os pontos de carbono obtidos são eficientemente extintos na presença de ferro(III), permitindo a detecção de cátions. O estudo apresentou resultados que demonstram as propriedades de detecção de pontos de carbono, que podem ser modulados para atender aos requisitos dos usuários, permitindo o projeto de sonda sob medida para uma ampla gama de aplicações (SAWALHA *et al.*, 2020). A nível nacional, os estudos de CASAGRANDE *et al.* apresentam os resultados referentes ao reaproveitamento de resíduos sólidos para aplicação industrial em diferentes níveis. São avaliadas a viabilidade do uso de resíduos da quebra como matéria-prima no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos; uso de lamas R resultantes do processo de anodização do alumínio para aplicação na fabricação de engobes e esmaltes cerâmicos; Uso de casca de arroz para obtenção de sílica amorfa (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Já estudos de USMANI *et al.*, tratam do uso de biorresíduos na bioeconomia para produzir energia elétrica e térmica, produtos químicos de valor agregado e combustíveis energéticos. O estudo apresenta o uso de novas técnicas, catalisadores sinérgicos, combinação tecnológica e novos materiais de tratamento para remediar os desafios e maximizar o valor dos resíduos (USMANI *et al.*, 2020).

## 2.2 Cápsulas de Café Monodose

O Brasil é uma potência no que se refere ao consumo e produção de café, responsável por cerca de 1/3 da produção mundial e com segundo maior mercado consumidor. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Café – ABIC, em 2018 foram consumidas 21 milhões de sacas, cerca de 4,8 kg de café torrado por habitante/ano. O consumo de café tornou-se parte da cultura nacional e o setor é um dos pilares econômicos do país (ABIC, 2019; FERREIRA, L. T.; SANTOS, 2019).

O café encapsulado surgiu no mercado com objetivo de facilitar o preparo da bebida, uma resposta do setor às demandas da sociedade, sendo amplamente aderido pelo mercado mundial. Além de evitar desperdícios de café e água, o mercado de cápsulas oferece sabores variados, reprodutibilidade e qualidade no produto final. Além disto, tornou-se possível fabricar um lote personalizado de cápsulas de café (CC) de uma cultura específica de café, surgindo uma abordagem mais sofisticada do mercado e criando uma experiência gourmet individual ao consumidor (ABUABARA; PAUCAR-CACERES; BURROWES-CROMWELL, 2019; REIS *et al.*, 2012). A Figura 3 apresenta a estrutura de uma CC e seus componentes.

Figura 3 - Estrutura geral de uma cápsula de café e seus componentes.



Fonte: (PIRES, 2019).

As cápsulas são recipientes contendo café moído e, quando inseridas nas máquinas apropriadas, permitem um simples e rápido preparo da bebida. Elas podem ser produzidas a partir de diferentes materiais, destacando-se o plástico

e o metal (Figura 4). Cada material introduz a cápsula características distintas e o maior desafio das marcas produtoras é desenvolver cápsulas que mantenham as características sensoriais da bebida, de baixo custo e baixo impacto ambiental (REIS *et al.*, 2012).

Figura 4 - Representação da cápsula de café em plástico (a) e metal (b).



(a)

(b)

Fonte: Adaptado de (REIS *et al.*, 2012).

Quando constituídas de material metálico (Figura 4(b)), as cápsulas monodose são produzidas mais facilmente se comparadas às de plástico, são pouco espessas e possuem uma alta resistência. Entretanto, são mais difíceis de se harmonizar com material de filtragem apropriado, podendo interagir com o café moído e modificar as propriedades da bebida e, por consequência, do aroma. Apesar disto, o alumínio ainda se destaca como o material mais eficaz utilizado na produção das cápsulas e também o mais aceito pelo consumidor final (REIS *et al.*, 2012). A Tabela 1 descreve algumas das propriedades apresentadas pelo alumínio.

Tabela 1 - Características Gerais do Alumínio.

<b>Características Gerais do alumínio</b>	
<b>Temperatura de Fusão</b>	Quando puro, 660 °C. As ligas, devido a presença de outros metais, apresentam um ponto de fusão mais baixo.
<b>Densidade</b>	2,70 g cm <sup>-3</sup>
<b>Características Mecânicas</b>	Comercialmente puro, o alumínio tem uma resistência a tração de aproximadamente 90 Mpa. O valor pode ser maior a partir da adição de outros metais, constituindo ligas metálicas.
<b>Resistência a Corrosão</b>	Ao ser exposto ao meio exterior, o Al líquido forma uma fina e invisível camada de óxido, que protege o metal de oxidações posteriores e lhe confere uma elevada resistência à corrosão.
<b>Condutividade Térmica</b>	O alumínio puro possui uma condutividade térmica (k), aproximadamente igual a 0,53 W (mK) <sup>-1</sup> . A alta condutividade térmica do alumínio torna atrativo seu uso na indústria de alimentos e produtos químicos.
<b>Refletividade</b>	O alumínio reflete cerca de 80% da radiação dele incidente, permitindo a manutenção da temperatura.
<b>Característica de Barreira</b>	O alumínio reflete radiação solar, é impermeável à ação da humidade e do oxigênio, sendo muito utilizado no fabrico de embalagens.
<b>Reciclagem</b>	O alumínio é “infinitamente reciclável” e nunca perde as suas propriedades físico-químicas. Por isto, seu uso nas cápsulas para café se torna bastante rentável.

Fonte: Adaptado de (REIS *et al.*, 2012).

Como dito, o uso do alumínio confere à embalagem características de grande importância para indústria de alimentos. Entretanto, o alumínio usado nas cápsulas se encontra na forma de ligas, das quais a que mais se adequou à embalagem é a Liga Alumínio 1100. As características apresentadas por esta liga estão reunidas na Tabela 2 (PIRES, 2019).

Tabela 2 - Características gerais da liga de Alumínio 1100.

<b>Liga</b>	<b>Alumínio 1100</b>	
<b>Composição Química</b>	99,0 Al / 0,12 Cu	
<b>Estado</b>	Recozido (O)	Meio-endurecido (-H14)
<b>Limite de escoamento</b>	24 (média)	97 (média)
<b>Alongamento (%)</b>	25%	4%
<b>Aplicações típicas</b>	Chapa fina para trabalho de alumínio, varões.	

Fonte: Adaptado de (PIRES, 2019).

Esta é uma liga do tipo 1xxx, que apresenta 99% de alumínio e são adicionados 0,12% de cobre, objetivando aumentar a resistência mecânica. As principais impurezas apresentadas pela liga são o ferro e o silício. Para evitar contato do metal com café moído, as cápsulas são revestidas por uma película, evitando prejuízos a saúde do consumidor (PIRES, 2019).

Outro exemplo pertencente ao grupo de cápsulas metálicas são as cápsulas de aço inoxidável (Figura 5), caracterizadas por não serem descartáveis e de uso contínuo. Além da redução na geração de resíduos, as cápsulas de aço inox reduzem os custos do café e mantêm a qualidade do produto. Apesar das vantagens apresentadas, o consumo das cápsulas de aço não representa muita relevância no mercado (ABIC, 2019; PIRES, 2019).

Figura 5 - Representação de cápsula em Aço INOX.



Fonte: (PIRES, 2019).

O consumo crescente de café em cápsulas tem gerado preocupações com

relação ao lixo produzido, uma vez que o plástico e o alumínio demoram a se decompor na natureza. No Brasil, são consumidas cerca de 8 mil toneladas de cápsulas por ano e, apesar de a reciclagem ser uma alternativa viável, o destino de todo este volume de lixo ainda é o aterro sanitário. Os impactos gerados têm causado preocupação por todo o mundo, inspirando inclusive medidas de restrição ou proibição em instituições. Em 2016, a cidade alemã de Hamburgo proibiu o consumo de café em cápsulas monodose em repartições públicas municipais (BBC NEWS, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

Figura 6 - Cápsulas de café no aterro sanitário à espera da reciclagem.



Fonte: (PONTES, 2016).

Apesar de muitos dos materiais serem recicláveis, a reciclagem das cápsulas ainda não se tornou uma realidade no Brasil. Algumas das maiores organizações produtoras de cápsulas possuem pontos de coleta credenciados para o recolhimento do lixo e adequado reciclo, entretanto, são poucos os pontos de coleta e há uma baixa divulgação, gerando uma baixa adesão da população. No mundo, a Nespresso® recicla 56% de todas as cápsulas de café vendidas. No Brasil, apenas 13,3% das cápsulas foram recicladas em 2017 (PIRES, 2019).

A busca por materiais alternativos e mais sustentáveis têm sido alvo de diversas pesquisas nessa área. Tem-se como exemplo o biopolímero desenvolvido pela Braskem em parceria com a Nespresso®. O polietileno *Im green™* é produzido a partir de cana-de-açúcar e tem sido utilizado na casca da cápsula da marca, contribuindo para a redução da emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Outro exemplo é apresentado por Smaniotto (2012), que apresenta pesquisas

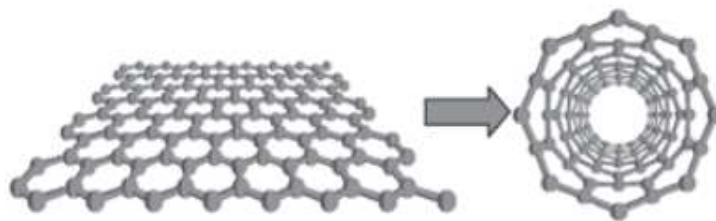
de uma cápsula a base de gelatina para encapsular café solúvel. A pesquisa demonstra potencial de viabilidade, mas ainda requer estudos mais aprofundados. Tais pesquisas têm se mostrado cada vez mais necessárias para a redução dos impactos ambientais (PIRES, 2019; SMANIOTTO *et al.*, 2012).

### 2.3 Materiais Carbonáceos

A comunidade acadêmica está sempre na busca por novos materiais, com propriedades específicas e adequadas às suas finalidades. Materiais à base de carbono nanoestruturado, tais como nanotubos e nanofibras têm se destacado devido às propriedades diferenciadas e a ampla aplicabilidade. Devido às propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e eletrônicas apresentadas por estes materiais, os materiais carbonáceos tornaram-se um campo de pesquisa com diversas aplicações potenciais (VERMA; SEWANI; BALOMAJUMDER, 2020).

Materiais nanocarbonados são alótropos de carbono, mas tal classificação vai além do tamanho de suas partículas, considerando também que sua estrutura e textura sejam controladas em nanômetros. Para diferenciar os nanofilamentos, os nanotubos (Figura 7) possuem camadas bem orientadas e desenvolvidas de forma cilíndrica (INAGAKI, 2004).

Figura 7 - Representação de um nanotubo de carbono.



Fonte: (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

A obtenção de materiais à base de carbono nanoestruturado se dá por diversos processos, como ablação a laser (Ando 2013), descarga por arco (Kennedy *et al.* 2017), e CVD (De Greef *et al.* 2015), sendo o último o mais



adaptável a uma produção em larga escala. O método *Chemical Vapor Deposition*, CVD, proporciona maior controle dos parâmetros experimentais e faz uso de catalisador, diminuindo a temperatura do processo de síntese (TERRONES, 2013; VERMA; SEWANI; BALOMAJUMDER, 2020)

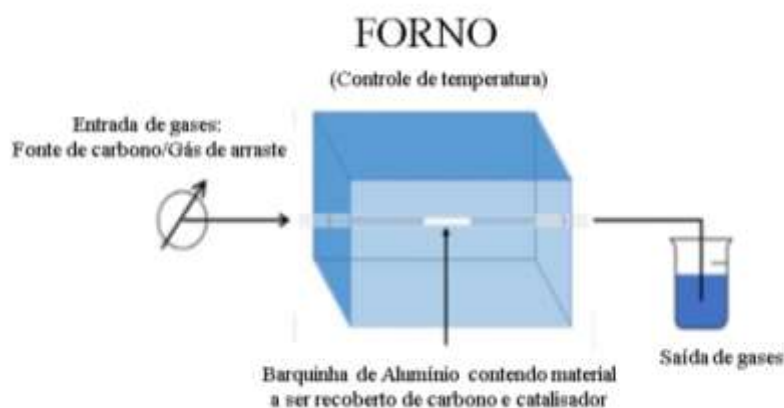
Há um crescente interesse no uso de matrizes carbonáceas como suporte de uma extensa variedade de fases ativas que é atribuída a algumas das propriedades físico-químicas, como elevada área superficial, porosidade bem desenvolvida, estabilidade térmica e diversidade de grupos superficiais (VERMA; SEWANI; BALOMAJUMDER, 2020).

### 2.3.1 O processo de Chemical Vapor Deposition

O processo de deposição química na fase vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition* (CVD), vêm crescendo rapidamente nos últimos anos. É considerado o método mais promissor para produção industrial de materiais nanoestruturados (KONG; CASSELL; DAI, 1998).

O processo CVD (Figura 8) consiste na decomposição térmica de fontes de carbono gasosa na superfície de um catalisador metálico nanoparticulado. Apesar de variadas fontes de carbono e catalisadores terem sido investigadas para a síntese de nanotubos, informações sobre a cinética de reação ainda são escassas (PIERSON, 1999).

Figura 8 - Esquema do sistema CVD para deposição de carbono em materiais.



Fonte: Autoria própria.

Dentre as vantagens apresentadas pelo método, destacam-se o

rendimento e alta taxa de deposição, uso de condições brandas de reação e adaptabilidade à muitas variações do processo, além de economicamente competitivo. O método CVD ainda possibilita o uso de diversas fontes de carbono, como metano, etileno, acetileno e até mesmo o monóxido de carbono (PIERSON, 1999).

O metano é um hidrocarboneto muito estável e, por ser encontrado em altas concentrações na natureza, a decomposição deste gás para obtenção de materiais nanoestruturados torna-se uma reação de interesse prático e viável. Pelos motivos citados, o metano tornou-se a principal fonte de carbono na decomposição de hidrocarbonetos, sendo obtido principalmente a partir do gás natural (ARAUJO, 2013).

A deposição química de vapor não é um processo novo, tendo seu primeiro uso prático na década de 1880, na produção de lâmpadas incandescentes objetivando melhorar a resistência. Nos cinquenta anos seguintes, o processo se desenvolveu lentamente, expandindo apenas no fim da Segunda Guerra, com a descoberta de suas vantagens na produção de revestimentos e formas autoportantes. Desde então, sua importância tem crescido, tornando-se uma tecnologia em expansão e movimentado um mercado milionário pelo mundo (PIERSON, 1999).

## 2.4 Contaminantes Orgânicos

O desenvolvimento industrial trouxe uma grande variedade de compostos orgânicos, como corantes, pesticidas e fármacos, produzidos, usados e descartados no meio ambiente. Muitos destes materiais orgânicos são tóxicos, estáveis, de difícil remoção e prejudiciais ao meio ambiente. Neste contexto, ao longo das últimas décadas há um crescente lançamento de novas entidades químicas em recursos hídricos, no solo e atmosfera. Tais contaminantes costumam permanecer no meio ambiente por anos, e por isto, são chamados de poluentes orgânicos persistentes (POPs). (WU *et al.*, 2020).

A análise de poluentes orgânicos em arquivos naturais é desafiadora devido a sua ocorrência em baixas concentrações, interferência com matéria orgânica natural e a variabilidade espacial observada ao comparar espaços de um mesmo local. Recentemente, a instrumentação analítica, como a

Cromatografia acoplada a MS e Espectrometria de Massas de Alta Resolução foi desenvolvida para rastrear uma gama mais ampla de contaminantes orgânicos, mesmo que em baixas concentrações (CHIAIA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2020).

Desde a década de 50, pesquisas vem buscando alternativas eficientes e de baixo custo para implementação de tratamento para efluentes contaminados por substâncias orgânicas. Os principais processos usados no tratamento de efluentes são os tratamentos biológicos, redução, adsorção em sólidos porosos, floculação, eletrólise e filtração por membrana. Entretanto, pesquisas recentes tem focado e encontrado bons resultados nos processos oxidativos avançados (POAs) (MAGALHÃES, 2008).

#### 2.4.1 Contaminantes do Petróleo

O petróleo consolidou-se como um dos recursos naturais mais explorados pela sociedade, sendo associado ao desenvolvimento econômico e financeiro de um país. Além de uma importante fonte energética, apresenta utilidade em diversos setores industriais, principalmente o setor automotivo. Também se tornou matéria-prima para fabricação de produtos cotidianos como plástico, calçados e cosméticos. No entanto, a utilização do petróleo está associada a um alto potencial de poluição do solo, água e ar (MARTINS *et al.*, 2015).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, de diferentes estruturas e pesos moleculares e, em menores proporções, moléculas incorporando heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (IWAMOTO, 2013).

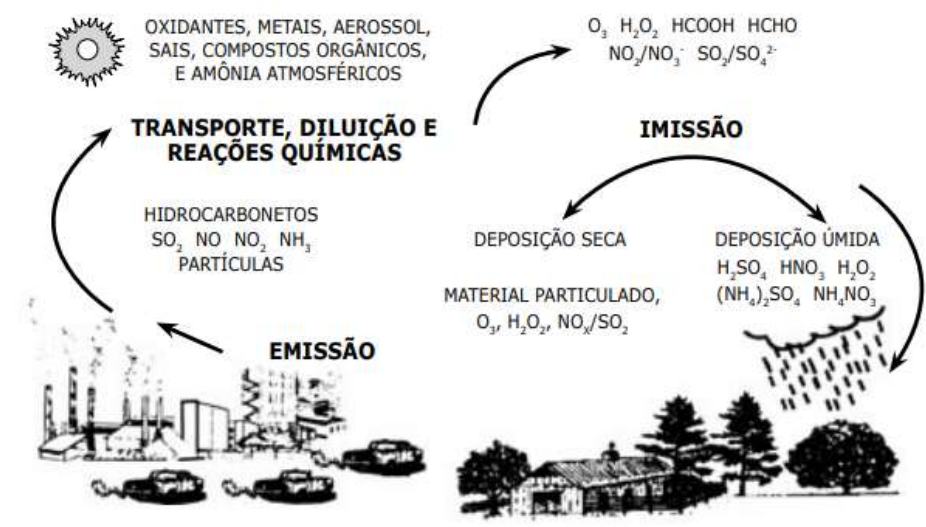
Substâncias contendo heteroátomos são consideradas contaminantes e podem aparecer em todas as frações do petróleo, embora se concentrem nas mais pesadas. Sua composição varia de acordo com a procedência, mas os compostos contendo enxofre e nitrogênio são os mais abundantes entre os heteroátomos. Essas substâncias contendo enxofre e nitrogênio possuem aplicações industriais, na agricultura e drogas, mas também causam problemas significativos na indústria de refino do petróleo (IWAMOTO, 2012; MAMBRINI, 2013).

Quando não removidos, os compostos de enxofre e nitrogênio causam a

desativação ou redução na eficiência de catalisadores usados no processamento de petróleo bruto. O enxofre também é responsável pela corrosão sulfídrica de equipamentos de oleodutos de refinaria. O nitrogênio, por sua vez, é um veneno grave para os processos de craqueamento catalítico (CHAKRAVARTHY *et al.*, 2017).

Sob o ponto de vista ambiental, o enxofre e nitrogênio mantidos nos combustíveis causam a emissão de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), responsáveis pela chuva ácida e outros eventos de poluição atmosférica (Figura 9) (CHAKRAVARTHY *et al.*, 2017).

Figura 9 - Processos e compostos químicos atmosféricos envolvidos na formação da chuva ácida.



Fonte: (FORNARO, 1991).

A chuva ácida é resultante da produção e emissão de gases, como dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, que quando lançados à atmosfera, produzem reações químicas variadas em contato com a água. A composição química é resultado de diversos fatores, uma vez que os processos atmosféricos são dinâmicos e complexos e a precipitação ácida pode ocorrer como deposição seca ou úmida, não sendo limitado pela presença de chuva. É importante ressaltar que o processo pode ocorrer de forma natural, pela emissão de vulcões, mas o modo antrópico é mais comum (BURNS, 2016; DU *et al.*, 2017).

Os prejuízos causados incluem a degradação de metais, monumentos

públicos e a acidificação de solos, lagos e rios, afetando a diversidade do ecossistema. A longo prazo, seus efeitos constituem um indicador de degradação do meio ambiente, sendo ligada a qualidade do ar de áreas altamente urbanizadas (BURNS, 2016).

Além disto, as exigências na emissão de enxofre e nitrogênio vem tornando-se cada vez mais restritivas, havendo a necessidade de desenvolver alternativas cada vez mais eficazes. Portanto, é de vital importância a quantificação e remoção de enxofre e nitrogênio do petróleo a fim de evitar prejuízos financeiros e ambientais.

#### 2.4.1.1 Principais processos de remoção de contaminantes do petróleo

O maior desafio atual do refino de petróleo no Brasil é adequar-se às exigências ambientais de qualidade dos combustíveis. Dentre os métodos de remoção mais utilizados nas refinarias, o hidrotreatamento (HT) se destaca como o mais aplicado (HO, 2016).

##### 2.4.1.1.1 Hidrotreatamento

O hidrotreatamento, também chamado hidrorrefino, consiste na reação de frações do petróleo através da adição de hidrogênio, na presença de catalisadores e sob condições operacionais controladas a altas pressões e temperaturas (KRAUSE, 2011).

Através do método, frações de petróleo são hidrogenadas na presença de diversos materiais com propriedades catalíticas. Várias reações são possíveis no processo de hidrorrefino, a depender da natureza da carga, condições operacionais e do tipo de catalisador sendo as mais utilizadas a hidrogenação das olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC) (HO, 2016; MAMBRINI, 2013).

Uma vantagem apresentada pelo uso do hidrotreatamento é a elevada flexibilidade, obtendo-se a possibilidade de operar com matérias-primas diversas, desde naftas leves à resíduo de vácuo. Contudo, é importante ressaltar que a fonte utilizada apresentará grande influência no produto final. Outra

vantagem apresentada pelo processo é o aumento da quantidade das frações, uma vez que diante das condições severas de operação, resulta no aumento da eficiência do processo, reduzindo radicalmente as impurezas ou eliminando-as totalmente do produto final (HO, 2016).

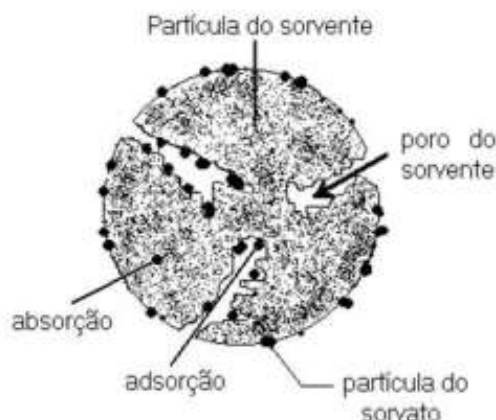
Apesar de uma tecnologia bem desenvolvida, há uma demanda por inovações e pesquisas no processo, objetivo de remoção total de impurezas e de combustíveis ultra limpos. Adsorção, oxidação e bioprocessos são exemplos de processos alternativos que vem sendo estudados e empregados na remoção de compostos contendo enxofre e nitrogênio.

#### 2.4.1.1.2 Adsorção

A remoção de compostos sulfurados e nitrogenados por adsorção ocorre através do mecanismo de interação dos compostos com um adsorvente sólido (Figura 11). O método é considerado promissor e têm sido amplamente estudado (CERUTTI, 2007).

A principal vantagem do processo de adsorção é o uso de temperatura ambiente e necessidade de uma pressão mais baixa que o método de hidrotratamento. A eficiência do método, por sua vez, será determinada pelas propriedades do adsorvente, das quais as mais buscadas são a capacidade de adsorção, seletividade para os compostos orgânicos de enxofre, durabilidade e regenerabilidade (YANG *et al.*, 2020).

Figura 10 - Representação dos processos de adsorção e absorção.



Fonte: (KEHL, 2015).

Os adsorventes mais usados são complexos de metais de transição suportados em materiais porosos como as zeólitas, o carvão ativado e óxidos metálicos mistos. A adsorção apresenta grandes perspectivas devido aos baixos custos de operação e facilidade de implementação, entretanto, ainda apresenta um grande desafio: seletividade na descontaminação de combustíveis líquidos derivados do petróleo. Busca-se um material adsorvente que seja seletivo para compostos contendo enxofre e nitrogênio, mas não adsorva hidrocarbonetos aromáticos e olefinas (MAMBRINI, 2013; YANG *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, estudos apontam um desempenho considerável dos nanotubos de carbono como adsorventes na remoção de contaminantes do petróleo, devido a sua alta resistência a tração, flexibilidade e resistência, além de suas propriedades únicas estruturais, elétricas e físico-químicas (MAMBRINI, 2013).

#### 2.4.1.1.3 Oxidação

A oxidação geralmente ocorre em duas etapas, sendo elas a oxidação dos compostos contendo enxofre e nitrogênio, seguida da remoção dos produtos oxidados do combustível tratado por processos físicos ou por meio de um solvente polar (CAERO; NAVARRO; GUTIERREZ-ALEJANDRE, 2006).

Quando comparada ao hidrotreatamento, a oxidação possui algumas vantagens, tais como o uso de condições moderadas de temperatura e pressão e a alta seletividade. Além disto, o fato de não utilizar o gás hidrogênio reduz custos (CAERO; NAVARRO; GUTIERREZ-ALEJANDRE, 2006).

Atualmente, a oxidação dos compostos contendo enxofre e nitrogênio tem sido alvo de muitos estudos, sendo o peróxido de hidrogênio o agente oxidante mais utilizado, combinado ou não com um ácido orgânico (Song, 2003). A remoção seletiva destes compostos através de um processo combinado de oxidação e adsorção apresenta-se como uma alternativa em relação ao processo de hidrotreatamento (COLLINS; LUCY, 1997; MAMBRINI, 2013).

Pode-se ressaltar que o uso de um agente oxidante polar resulta na formação de um sistema bifásico óleo/água, o que limita os processos de transferência de massa e causa perdas de óleo combustível durante a separação. Torna-se necessária, portanto, a busca de novos materiais que

atuem na interface entre as fases e possam reduzir os efeitos negativos de reações bifásicas (MAMBRINI, 2013).

#### 2.4.2 Contaminantes Têxteis

Nos últimos anos, vem sendo observada a grande influência da indústria têxtil para a poluição ambiental global. À medida que a população mundial aumenta, cresce também a demanda por roupas e os impactos ambientais decorrentes de sua fabricação, uso e descarte. A produção global de fibras ultrapassou 105 milhões de toneladas métricas em 2018. Estudos recentes também tem observado impactos ambientais concentrados na fabricação de têxteis, pelo crescente de produtos químicos industriais e descarte de uma grande variedade de poluentes. Em 2015, a indústria foi responsável pelo consumo de 79 bilhões de metros cúbicos de água e emitiu cerca de 1.715 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (STONE *et al.*, 2020).

Os ecossistemas de água doce vem sendo os maiores afetados pela poluição da indústria têxtil. Córregos e rios fornecem grandes volumes de água para manufatura têxtil e também atuam como recipientes primários de efluentes industriais. As preocupações vêm crescendo com a descoberta dos danos causados à vida aquática e ameaças à vida selvagem. Devido a alta absorção de luz, mesmo em baixas concentrações, eles perturbam a vida aquática na biosfera (STONE *et al.*, 2020).

A regulamentação desempenha um papel essencial na limitação da entrada de substâncias tóxicas nos ecossistemas de água doce. Grande parte dos países regulamenta, em diferentes níveis, o conteúdo e a quantidade de efluentes que as indústrias podem despejar nos corpos d'água. Apesar disto, pesquisas recentes indicam que uma pequena parcela deste resíduo é tratada antes de ser descartado no meio ambiente. Os dados revelam que nos países desenvolvidos, cerca de 30% é despejado sem tratamento no meio ambiente (Figura 11), nos países de renda mediana varia de 62 a 72% e para países subdesenvolvidos cerca de 92% (STONE *et al.*, 2020).



Figura 11 - Descarte incorreto de contaminantes têxteis em Paulista –PE.



Fonte: (G1, 2015).

#### 2.4.2.1 Principais processos de remoção de contaminantes têxteis

A remoção sustentável de contaminantes têxteis nos efluentes industriais continua sendo um grande desafio ambiental e é alvo de muitas pesquisas recentes. Com relação aos métodos de remediação de efluentes, tratamentos biológicos apesar de muito usados tem por limitação os contaminantes não biodegradáveis e o tempo de tratamento. Os tratamentos físico- químicos, por sua vez, geralmente envolvem técnicas de oxidação e adsorção.

Os processos que envolvem a adsorção baseiam-se na remoção dos contaminantes pela interação entre o contaminante e algum material adsorvente. Já os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio, fotocatalise heterogênea e via sistema Fenton, baseiam-se no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação de diferentes contaminantes orgânicos em meio aquoso (GONÇALVES *et al.*, 2007; KHELLOUF *et al.*, 2020).

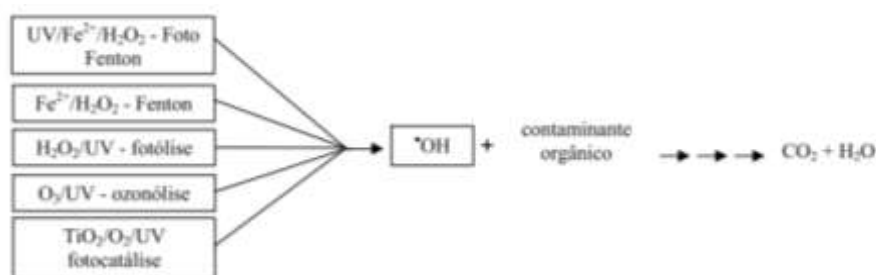
Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem se tornando métodos altamente explorados para o tratamento deste efluente e redução dos impactos causados após o descarte. Estes processos se baseiam na formação de radicais livres altamente reativos que podem degradar diversos compostos em um curto intervalo de tempo. O radical hidroxil ( $\text{OH}\cdot$ ) é um dos mais utilizados, pois possui um elevado poder oxidante (BILINSKA *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020).

Na oxidação de uma molécula orgânica, o radical hidroxil promove a

remoção de um hidrogênio, formando um radical orgânico que, ao ter um oxigênio adicionado, é convertido a um radical orgânico peróxido. A partir disto, as reações ocorrem em cadeia, até a formação de  $\text{CO}_2$ , água e sais orgânicos (MAGALHÃES, 2008; STONE *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020).

As reações Fenton e tipo Fenton (Figura 12) são baseadas na formação de radicais a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de ferro(II) e ferro(III), ou na presença de Cobre(I) e Cobre(II) para reações do tipo Cupro-Fenton. No entanto, muitos compostos inorgânicos e orgânicos podem interagir com o ferro e influenciar no mecanismo e cinética da reação (CHEN *et al.*, 2002; STONE *et al.*, 2020).

Figura 12 - Esquema representativo dos POAs utilizados para a oxidação de contaminantes orgânicos.



Fonte: (MAGALHÃES, 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante este trabalho, as embalagens residuais de cápsulas de café Nespresso® foram aplicadas como catalisadores na remoção de contaminantes orgânicos. Para isto, o trabalho se dividiu em tres fases: síntese, caracterização e aplicação como catalisadores na remoção de contaminantes orgânicos.

Durante a síntese cápsulas foram lavadas, moídas, impregnadas com ferro(II) e submetidas ao processo de deposição química de vapor (CVD) em três diferentes temperaturas: 700, 800 e 900 °C. O processo CVD tem por objetivo a deposição de carbono na superfície da cápsula, de modo a aumentar sua hidrofobicidade, a área superficial e produzir fases metálicas mais ativas cataliticamente. Após a síntese, os materiais foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia Raman e, por fim, aplicados na remoção de contaminantes orgânicos: Azul de metileno, Dibenzotiofeno e Quinolina. A remoção se deu através da adsorção, seguida da oxidação com peróxido de hidrogênio do contaminante. A Figura 13 apresenta de modo esquemático o que será apresentado ao longo do trabalho, desde a síntese dos materiais às aplicações.

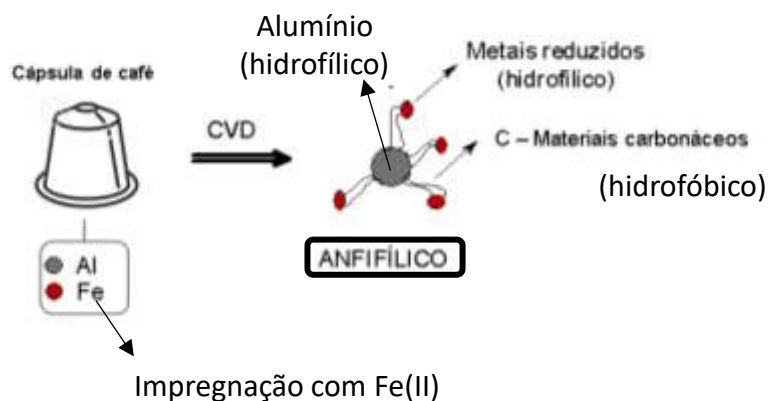
Figura 13 - Representação esquemática do trabalho.



Fonte: Autoria própria.

Os materiais sintetizados apresentam características anfifílicas, ou seja, são capazes de interagir com fases aquosas e oleosas, permitindo sua aplicação em ambos os sistemas. Diante disto, tornou-se possível aplicá-los na remoção dos contaminantes sulfurados (Dibenzotiofeno) e nitrogenados (Quinolina) do petróleo de meio oleoso, além de um corante têxtil (Azul de metileno) em meio aquoso. A Figura 14 apresenta, de forma esquemática, o caráter anfifílico apresentado pelos materiais sintetizados a partir das cápsulas de café.

Figura 14 - Representação do caráter anfifílico obtido pelos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

### 3.1 Materiais e Reagentes

#### 3.1.1 Reagentes

Para síntese dos materiais, além das cápsulas de café monodose da Nespresso®, foram utilizados o peróxido de hidrogênio 35% P.A. (Neon), água destilada e Sulfato de ferro(II) ( $\text{FeSO}_4$ ) (Vetec). Para o processo CVD, foi usada uma mistura de gás metano e gás nitrogênio ( $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ) na proporção de 50/50  $\text{mL min}^{-1}$ .

Para os testes catalíticos foram utilizados o Ciclohexano P.A. ACS (Vetec); peróxido de hidrogênio 35% P.A. (Neon). Também foram preparadas as soluções de dibenzotiofeno ( $500 \text{ mg L}^{-1}$  de S em Ciclohexano) (Sigma Aldrich), quinolina ( $500 \text{ mg L}^{-1}$  de N em ciclohexano) (Sigma Aldrich) e azul de metileno ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  em água) (Synth).

#### 3.1.2 Equipamentos

Durante todos os procedimentos de síntese e aplicações, fez-se a medição da massa do material em uma balança analítica Adventurer™ OHAUS (AR2140). Para a síntese, utilizou-se a estufa STERILIFER modelo SX 1.0 AS, um moinho de panelas, o forno tubular Thermo Fisher (Lindberg/ Blue M) e luz UV por uma lâmpada de Hg de baixa pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB em um reator fechado.

As reações foram realizadas em uma chapa de aquecimento acoplada a um agitador magnético GEHAKA (Modelo HS7). As análises cromatográficas foram realizadas no GC-FID Agilent Technologies (Modelo 7890A) e as análises espectroscópicas no UV-Vis em um equipamento Varian Cary SD Conc. Os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais estão descritos em seus respectivos itens.

### 3.2 Síntese dos materiais

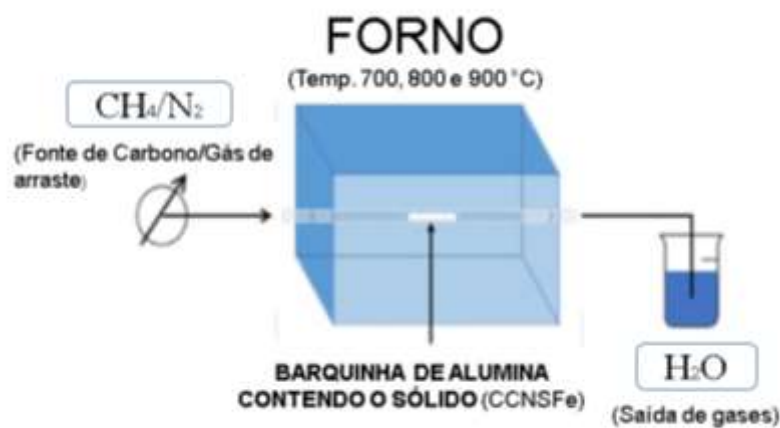
Este trabalho utilizou exclusivamente cápsulas de café da marca Nespresso®, constituídas principalmente de alumínio. Primeiramente, realizou-se a lavagem das embalagens das cápsulas de café de forma a retirar toda a borra e o material foi mantido à temperatura ambiente para secagem. O plástico contido no lacre foi removido e o material restante foi cortado manualmente com uma tesoura para redução de seu tamanho. A borra de café e o material plástico foram retirados de modo a não causar interferência na síntese e nas reações, uma vez que o interesse se restringe a matriz metálica. Os fragmentos foram moídos por via úmida, em um moinho de panelas. Para separar o material do componente líquido, o material foi peneirado, submetido a estufa por 24 horas a 50 °C e peneirado mais uma vez para retenção de fragmentos maiores. Este peneiramento foi realizado por uma peneira de cozinha, convencional, não garantindo grande uniformidade no tamanho das partículas obtidas.

Após, impregnou-se Fe(II) na superfície das cápsulas de café moídas. O método de impregnação foi escolhido com base em um projeto de pesquisa do nosso grupo de pesquisa, que envolve cápsulas de diferentes tipos de materiais, como plástico, por exemplo. Para tal, 5 g do pó obtido a partir das cápsulas foram adicionadas a uma solução contendo 0,15 mM de sulfato de ferro(II) ( $\text{FeSO}_4$ ), 80,00 mL de água e 600  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A suspensão foi mantida sob agitação por 6 h na presença de luz UV (GONZÁLEZ-BAHAMÓN *et al.*, 2011).

Findado este processo, o material foi separado da solução por filtração e mantido na estufa à temperatura de 50 °C por 24 horas. Posteriormente, o material foi macerado e submetido a um tratamento térmico à 200 °C por 2 h em um forno sob atmosfera do ar. Após o aquecimento, o material foi resfriado a

temperatura ambiente, macerados e denominado CCNSFe. A fim de recobrir parcialmente a superfície da cápsula com estruturas de carbono, o material CCNSFe foi submetido ao processo CVD (Chemical Vapor Deposition) em três temperaturas diferentes: 700, 800 e 900 °C para a produção de uma série de materiais denominada CCNSFe/C (Figura 15). Para realização do processo, utilizou-se o Forno tubular Thermo Fisher (Lindber/ Blue M) e o gás metano foi utilizado como fonte de carbono.

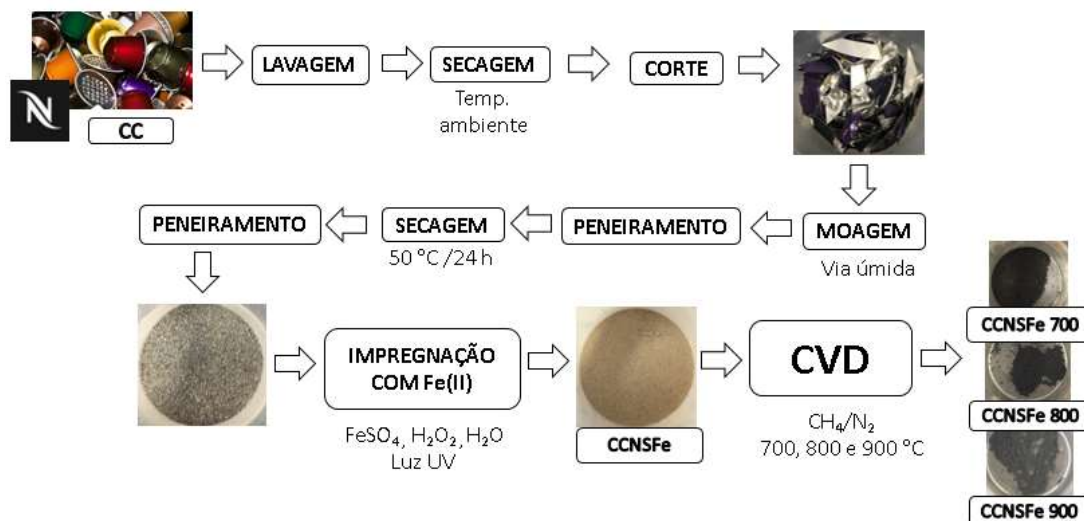
Figura 15 - Processo CVD e especificações.



Fonte: Autoria própria.

O material CCNSFe (300 mg) foi transferido para uma barquinha de alumina, sendo centralizada em um tubo de quartzo no forno com passagem constante de uma mistura de gases, sendo um para fonte de carbono ( $\text{CH}_4$ ) e outro inerte para arraste ( $\text{N}_2$ ). O fluxo de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  empregado foi na proporção de 50/50  $\text{mL min}^{-1}$ . Utilizou-se uma rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até o alcance da temperatura desejada (700, 800 e 900 °C). A Figura 16 apresenta um esquema do processo de síntese como um todo, bem como fotos do material obtido à cada etapa.

Figura 16 - Representação esquemática da síntese do material a partir das cápsulas de café.



Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Caracterização dos Materiais

Realizou-se a análise termogravimétrica e espectroscopia Raman objetivando a caracterização dos materiais sintetizados, descritos a seguir. Como dito, outras técnicas de caracterização seriam necessárias para melhor caracterização do material, mas, devido a pandemia do COVID-19, não foi possível realizá-las.

#### 3.3.1 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu com as seguintes condições: 10,00 mg de amostra, fluxo de ar de 50 mL min<sup>-1</sup>, submetido ao aquecimento até 900 °C e com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O procedimento de análise foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG.

#### 3.3.2 Espectroscopia RAMAN

Utilizou-se o espectrômetro Raman Senterra Bruker equipado com detector CCD e um microscópio óptico com lente de 50 μm (Olympus BX51). Como ajuste de equipamento, usou-se o laser com comprimento de onda de 633 nm e 2 mW. Foram escolhidos seis pontos aleatórios em cada amostra e a análise foi

realizada com 10 repetições de 5 segundos. O experimento foi realizado no Laboratório de Tecnologias Ambientais - Departamento de química da UFMG.

### 3.4 Testes Catalíticos

Após as caracterizações, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados, foram realizados testes de remoção de contaminantes orgânicos. As cinéticas de adsorção e oxidação foram acompanhadas e foi feito o reuso por dois ciclos dos materiais para avaliar seu desempenho.

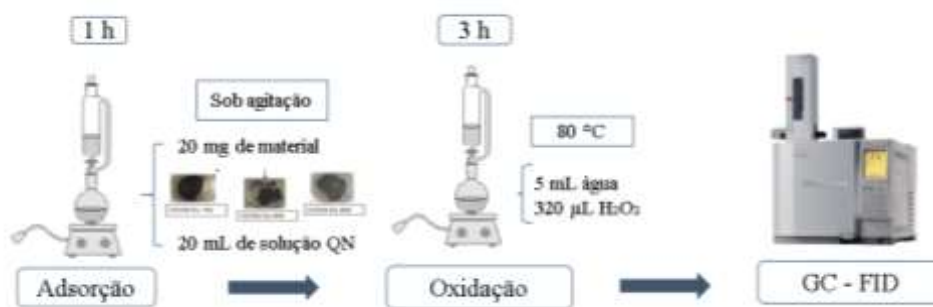
Para provar sua capacidade anfifílica, os materiais foram testados na remoção de contaminantes em meio oleoso e aquoso. Foram realizados testes de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo, utilizando dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (QN), respectivamente, em meio bifásico. Já em meio aquoso utilizou-se testes de oxidação de azul de metileno (AM), um corante têxtil.

#### 3.4.1 Remoção de Quinolina

Para a remoção de Quinolina, 20 mg de cada material foram inseridas em um balão de fundo redondo, e foram adicionados 20 mL de solução de Quinolina ( $500 \text{ mg L}^{-1}$  de N em ciclohexano) sob agitação constante. A fim de avaliar a quantidade adsorvida de quinolina na superfície dos materiais, o sistema foi mantido por 1 h à temperatura ambiente e três alíquotas foram retiradas, referentes ao tempo 0, 30 e 60 min. Findado o tempo de adsorção, foram inseridos 320 mL de peróxido de hidrogênio e 5,00 mL de água destilada. Foram coletadas alíquotas nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 180 min. Os materiais foram separados da solução, lavados com ciclohexano e preservados para os testes de reuso. As amostras foram analisadas por Cromatografia Gasosa (GC-FID) (MAMBRINI; MAIA; ARDISSON, 2017). A Figura 17 representa os procedimentos tomados para a remoção de QN.



Figura 17 - Esquema experimental para remoção de Quinolina.



Fonte: Autoria própria.

### 3.4.2 Remoção de Dibenzotiofeno

Para a remoção de DBT, procedeu-se com a metodologia análoga a remoção de quinolina, substituindo a solução de Quinolina por 20 mL da solução de Dibenzotiofeno (DBT) (500 mg L<sup>-1</sup> de S em ciclohexano). As alíquotas foram submetidas aos mesmos testes descritos (Figura 18) (MAMBRINI; MAIA; ARDISSON, 2017).

Figura 18 - Esquema experimental para remoção de Dibenzotiofeno.



Fonte: Autoria própria.

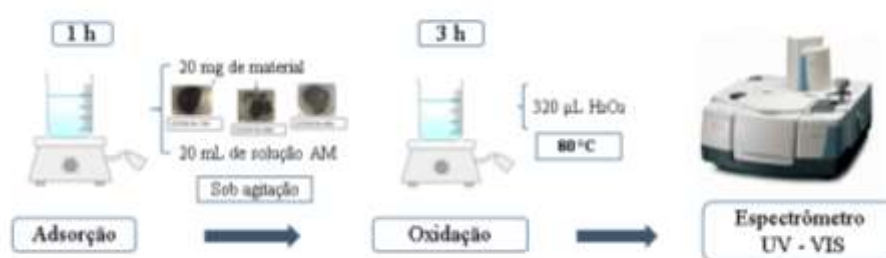
### 3.4.3 Remoção de Azul de Metileno

Para a adsorção de Azul de Metileno, foram inseridos em um béquer 20 mg de cada material e 20 mL de solução de (100 mg L<sup>-1</sup> de AM em água destilada) sob agitação constante. O sistema foi mantido por 1 h à temperatura ambiente e quatro alíquotas foram retiradas, referentes ao tempo 0, 20, 40 e 60 min. Findado o

tempo de adsorção, foram inseridos 320  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio mantendo-se as condições de reação, para realização das reações Tipo Fenton.

A cinética da reação foi acompanhada por 3 h, sendo coletadas alíquotas nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 180 min. Os materiais foram separados da solução, lavados com água destilada e preservados para os testes de reuso. Por fim, as amostras foram analisadas por espectrofotometria na região do UV-Vis Varian Cary SD Conc. na região de 600 a 800 nm. O esquema a seguir (Figura 19) resume os procedimentos tomados nos testes de remoção de azul de metileno.

Figura 19 - Esquema experimental para remoção de Azul de metileno.



Fonte: Autoria própria.

#### 3.4.5 Testes de reuso dos catalisadores

Os testes de reuso objetivam avaliar se a atividade dos materiais se mantém ativa durante diversos ciclos. Para isto, após o primeiro ciclo, os materiais lavados foram submetidos as mesmas condições de reação, com 1 h de adsorção e 3 h de oxidação, sendo retiradas uma alíquota no tempo 0, 60 min de adsorção e 180 min de oxidação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese

A borra de café e o material plástico foram retirados de modo a não causar interferência na síntese e nas reações, uma vez que o interesse se restringe ao estudo da matriz metálica. Posteriormente, fez-se o corte das cápsulas manualmente de modo a facilitar o processo de moagem. A redução das partículas tem por objetivo aumentar a superfície de contato. Após a moagem por via úmida e a retirada do componente líquido, realizou-se o peneiramento de modo a tornar o material homogêneo e as partículas maiores foram submetidas à moagem novamente.

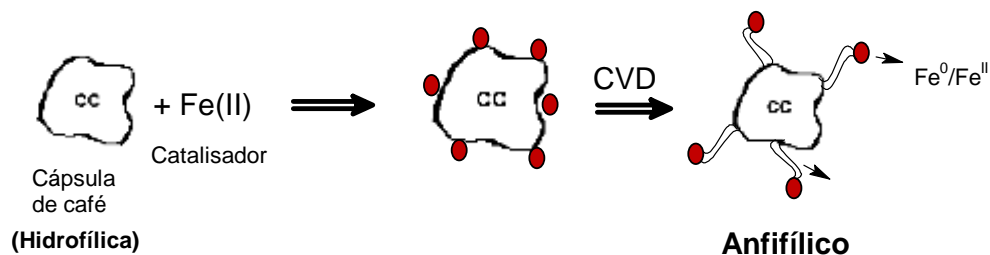
Para que haja a deposição de carbono na superfície das cápsulas há a necessidade de uso de um catalisador para o processo, portanto impregnou-se Fe(II) nas cápsulas, uma vez que o Fe(II) é um bom catalisador para este processo (ARAUJO, 2013). O método de impregnação foi escolhido com base em um trabalho maior, que envolve cápsulas de alumínio (Nespresso®) e plástico (Dolce Gusto®) (DINIZ, 2019). No método em questão, descrito no trabalho de González- Bahamón, utiliza-se a Luz UV e peróxido de hidrogênio para uma impregnação de ferro mais efetiva em material polimérico. Segundo o autor, ocorrem reações Fenton sobre a superfície polimérica, com a formação de radicais que atacam as moléculas R na superfície do polímero, levando a abertura do anel aromático e a formação subsequente de ácidos alifáticos. Entretanto, é importante ressaltar que acredita-se que o uso do peróxido e a LUZ UV no processo de impregnação não interferem diretamente no processo de impregnação para as cápsulas de alumínio, já que não ocorre reação. Entretanto, optou-se pela realização do processo de impregnação pelo processo descrito para que houvesse homogeneidade ao trabalho do grupo.

Posteriormente, fez-se o tratamento térmico do material (CCNSFe) para maior fixação da matriz metálica na superfície do material, além do aumento da dispersão. Como dito, o processo CVD tem por objetivo recobrir parcialmente a superfície da cápsula com estruturas de carbono. Para isto, durante o processo, utilizou-se o metano como fonte de carbono e o gás nitrogênio como gás inerte para arraste. O Ferro atua como catalisador no processo e por isto, possui grande importância para o sucesso do processo CVD. Sob altas temperaturas,

metano se decompõe e o carbono resultante recobre a superfície do material, podendo formar estruturas organizadas como nanotubos/nanofibras.

É importante ressaltar que os materiais sintetizados neste trabalho apresentam características anfífilas, ou seja, são capazes de interagir simultaneamente com fases aquosas e oleosas, o que lhe permite aplicação em diversos meios. Sua matriz inorgânica composta por metais interage com a água, enquanto a presença do carbono recobrindo a matriz metálica interage com fases apolares. Ao serem introduzidos em um sistema bifásico, ocorre estabilização e dispersão das gotículas, formando uma emulsão e assim promovendo maior contato entre as fases (MAMBRINI, 2013). Além disto, as presenças de estruturas carbonáceas tendem a aumentar a área superficial do material (FERREIRA, O. P., 2004; VERMA; SEWANI; BALOMAJUMDER, 2020). A Figura 20 evidencia como a deposição de carbono contribui para o caráter anfífilo do material.

Figura 20 - Representação esquemática da deposição de carbono e o caráter anfífilo dos materiais.



Fonte: Autoria Própria.

Durante o processo de síntese, foram observadas mudanças macroscópicas nos materiais que posteriormente foram relacionadas a evidências de procedimentos bem sucedidos. Estas mudanças estão dispostas na Figura 21.

Figura 21 - Mudanças macroscópicas do material ao longo da síntese.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura, a imagem inicial apresenta as cápsulas de café antes da remoção da película plástica com cor e da valagem para remoção da borra. A segunda imagem apresenta o material após serem moídas pelo moinho de panelas sob via úmida. Na terceira, é apresentado o material após a impregnação com ferro e, por fim, o material após o processo CVD.

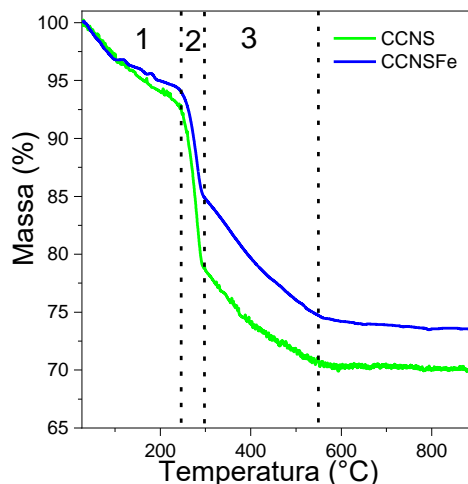
A principal mudança observada é diferença de cor do material durante as etapas do processo. A cápsula moída, apresenta coloração metálica característica de sua constituição, o alumínio. Após a impregnação, o material apresentou uma coloração mais terrosa devido a presença do Ferro, como era esperado. Após o processo CVD, os três materiais sintetizados apresentaram uma coloração preta, característica de material carbonáceo.

## 4.2 Caracterização dos Materiais

### 4.2.1 Termogravimetria

A análise Termogravimétrica (TG) é usada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais e permite o monitoramento da mudança na massa enquanto o material é submetido ao aquecimento (ARAUJO, 2013). Inicialmente foram obtidas as curvas TG para CCNS (Cápsula de café moída) e CCNSFe (Figura 22).

Figura 22 - (a) Curva termogravimétrica, obtida em ar, para os materiais CCNS e CCNSFe.



As curvas TG para os materiais CCNS e CCNSFe apresentam um primeiro evento de perda de massa em torno de 100 °C (região 1 da Figura 22), de 7,5% e 5,7%, respectivamente, relativo à dessorção de água da amostra.

O segundo evento de perda 13,5% de massa (Região 2), em torno de 260 C, para CCNS, é referente à decomposição de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a oxi-hidróxido de alumínio (Figura 23). Durante o aquecimento, para obtenção da curva TG, o hidróxido de alumínio libera hidroxilas na forma de água para formar o oxi-hidróxido de alumínio.

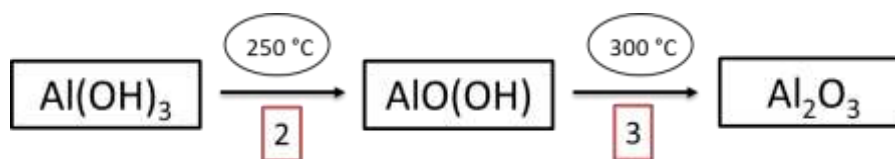
É importante ressaltar que parte do alumínio presente nas cápsulas de café ( $\text{Al}^0$ ) é convertido a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durante a moagem da cápsula (Equação 1). Durante o procedimento de moagem sob via úmida, observou-se efervescência e liberação de calor da pasta. Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa apresentam a Difração de Raios-X confirmaram a conversão (DINIZ, 2019).



Já para o material CCNSFe, observa-se uma perda de massa de 10% referente a segunda perda de massa, o que mostra que durante o processo de impregnação de ferro há uma perda de parte do hidróxido de alumínio formado. O terceiro evento (Região 3) é atribuído à desidroxilação da fase  $\text{AlO}(\text{OH})$  para formar óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura 23), com a perda de massa de 8,5% para o CCNS e 10% para o CCNSFe (PRADO *et al.*, 2012). O esquema

representado na Figura 21 resume a sequência de eventos descrita.

Figura 23 - Esquema de conversão de hidróxido de alumínio em óxido de alumínio

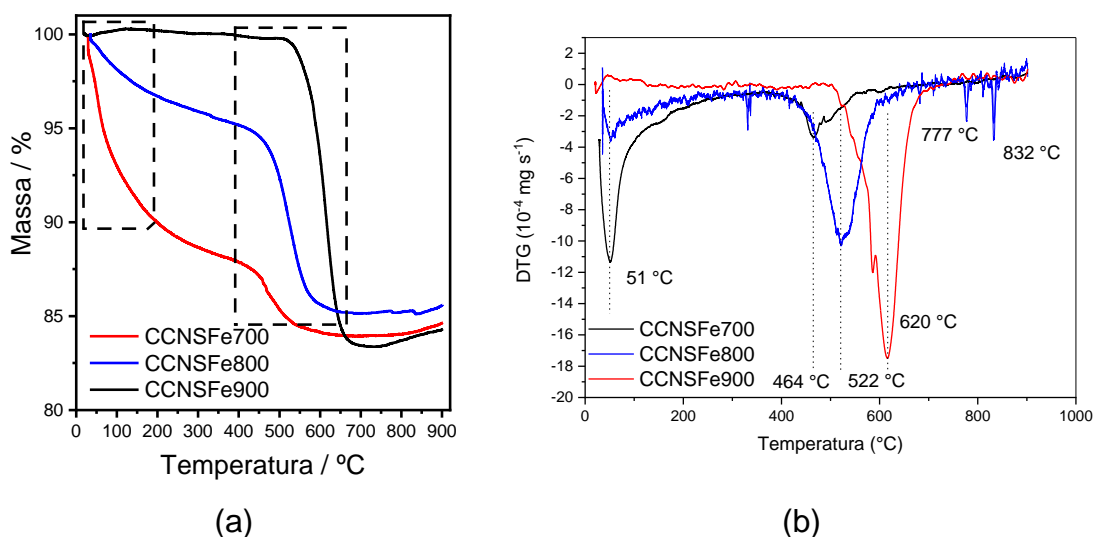


**Fonte:** Adaptado de PRADO *et al.*, 2012.

O percentual de massa residual observado para CCNS é de 70,7% e de 73,6% para CCNSFe, atribuído principalmente a óxidos de alumínio (principal componente das cápsulas da Nespresso®) e a óxidos de ferro para o material impregnado com ferro. Pode-se concluir que a concentração de óxido de ferro(III) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na amostra CCNSFe é de 2,9% e o percentual de ferro é de 2%. Ressalta-se que o valor obtido é um valor aproximado e se faz necessária a realização de testes para um valor mais aproximado.

As curvas TG e a primeira derivada foram obtidas para os materiais CCNSFe, CCNSFe700, CCNSFe800, e CCNSFe900 são apresentadas na Figura 24.

Figura 24 - (a) Curva termogravimétrica, obtida em ar, e (b) primeira derivada das curvas, para os materiais CCNSFe e CCNSFe/C.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 24(a), os principais eventos térmicos foram destacados. O primeiro evento, ocorrido entre 20 e 200 °C, pode ser atribuído à perda de água, ocasionada pela dessorção de moléculas fisicamente adsorvidas na superfície do material (MAMBRINI, 2013). Observa-se que materiais submetidos a maiores temperaturas no processo CVD possuem menor quantidade de água adsorvida em sua superfície, como esperado. O material de maior temperatura, CCNSFe900, não apresentou perda de massa considerável no intervalo citado.

O segundo evento, que ocorre a partir de 400 °C, pode ser atribuído à perda de carbono grafítico, decorrente de sua oxidação. Nota-se também que esta perda de carbono se inicia em temperaturas diferentes nos três materiais sintetizados. Tal comportamento pode ser explicado pela presença de estruturas de carbono mais organizadas nos materiais submetidos à maiores temperaturas no CVD (MAMBRINI, 2013).

Através da DTG (Figura 24(b)) observa-se que o material submetido à 700 °C apresenta oxidação do carbono ocorrendo em torno de 464 °C. O CCNSFe800 teve a decomposição à uma temperatura média de 522 °C e apresentou outras duas perdas destacáveis ocorridas às temperaturas de 777 e 832 °C. Tais perdas podem ser relacionadas a presença de estruturas carbonáceas mais organizadas. Por fim, o material submetido a maior



temperatura, CCNSFe900 obteve temperatura média de decomposição à 620 °C, sendo o material de maior concentração de estruturas carbonáceas organizadas. A Tabela 3 apresenta as percentagens de perda de massa para os materiais sintetizados que foram relacionadas à perda de água e carbono.

Tabela 3 - Perda de massa dos materiais.

	ÁGUA	CARBONO
<b>CCNSFe700</b>	8%	3%
<b>CCNSFe800</b>	3%	10%
<b>CCNSFe900</b>	0%	16%

Através da Tabela 3, é possível observar que os materiais submetidos à maiores temperaturas no processo CVD apresentaram maiores percentuais de carbono e menores de água. Tal comportamento era esperado, uma vez que a maior concentração de carbono na estrutura do material lhe atribui um comportamento hidrofóbico.

Após o evento de oxidação de carbono, observa-se um ligeiro aumento de massa para os três materiais, possivelmente relacionado a oxidação de fases de ferro mais reduzidas, formadas durante o processo CVD. Essa oxidação, a temperaturas mais altas, pode ser atribuída à formação de fases mistas de ferro e alumínio, como a formação de hercinita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) (ROSMANINHO, 2010).

#### 4.2.2 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma importante técnica de análise que permite a identificação das diferentes espécies de depósito de C na amostra, seja na forma grafítica ou desordenada, como carbono amorfo. Além disto, o método possibilita a identificação de defeitos na estrutura carbonácea (MAMBRINI, 2013). Para dar início a análise do espectro Raman, deve-se ter em mente que:

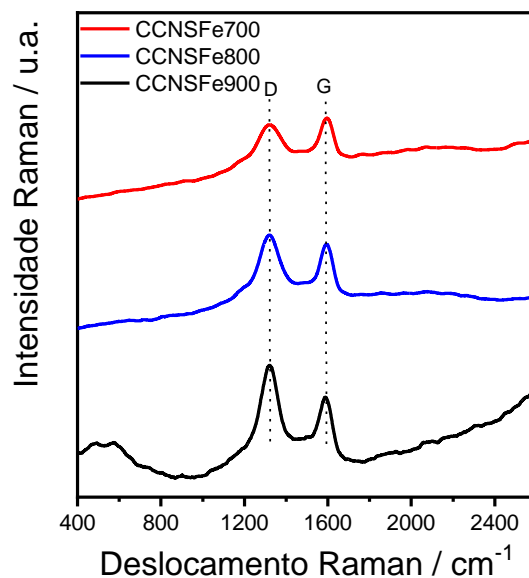
- Estruturas grafíticas possuem frequência entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , resultado de vibrações tangenciais entre dois átomos de C e conhecidas por bandas G;
- Carbonos amorfos e com defeitos na estrutura grafítica provocam o aparecimento de bandas D entre 1300 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , representando vibrações

referentes a um material desordenado;

- A razão entre as intensidades das bandas G e D é uma importante medida referente a quantidade de carbono amorfo e defeituoso.

A Figura 25 apresenta os espectros Raman obtidos para os diferentes materiais sintetizados.

Figura 25- Espectro RAMAN para os materiais CCNSFe/C.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros Raman obtidos mostram comportamento semelhante, apresentando bandas G e bandas D, que indicam a presença de estruturas organizadas e desorganizadas de carbono, em 1318 e 1594  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. De modo a relacionar a quantidade de carbono amorfo e grafítico nas amostras sintetizadas, calculou-se razão  $I_G/I_D$  e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Razão  $I_G/I_D$  para os materiais sintetizados.

AMOSTRAS	Razão ( $I_G/I_D$ )
CCNSFe700	1,00
CCNSFe800	0,80
CCNSFe900	0,65

Sabe-se que a razão  $I_D/I_G$  é inversamente proporcional a quantidade de carbono amorfo ou defeitos formados na amostra. A Tabela 04 evidencia que a maior razão foi obtida pelo CCNSFe700, que tem, portanto, a menor concentração de carbono defeituoso em sua superfície, seguida pelo CCNSFe800 e por fim o CCNSFe900. Os resultados obtidos se contradizem aos resultados da TG, o que pode estar relacionada a heterogeneidade dos materiais. Outro possível motivo pode relacionar-se a uma maior deposição de estruturas de carbono nos materiais submetidos a temperaturas mais altas no processo CVD, que apresentaram também uma quantidade maior de filamentos defeituosos.

#### 4.3 Reações de remoção

Os materiais sintetizados neste trabalho apresentam características anfifílicas, sendo capazes de interagir com fases aquosas e oleosas ao mesmo tempo. Isto porque a presença de uma matriz metálica contribui para interação com fases aquosas, enquanto a presença de estruturas de carbono contribui para interações com fases apolares. Tal comportamento aumenta a chance de aplicação dos materiais, tornando possível sua aplicação em diferentes tipos de sistemas.

Por isto, os materiais CCNSFe/C foram aplicados como catalisadores na oxidação de contaminantes orgânicos para diferentes sistemas: remoção de compostos nitrogenados (utilizando a quinolina – QN, como molécula modelo) e sulfurados (utilizando o dibenzotiofeno – DBT, como molécula modelo) em sistemas bifásicos e por fim na remoção de Azul de Metileno (AM), em sistema aquoso. Em todos eles, o peróxido de hidrogênio foi usado como agente oxidante.

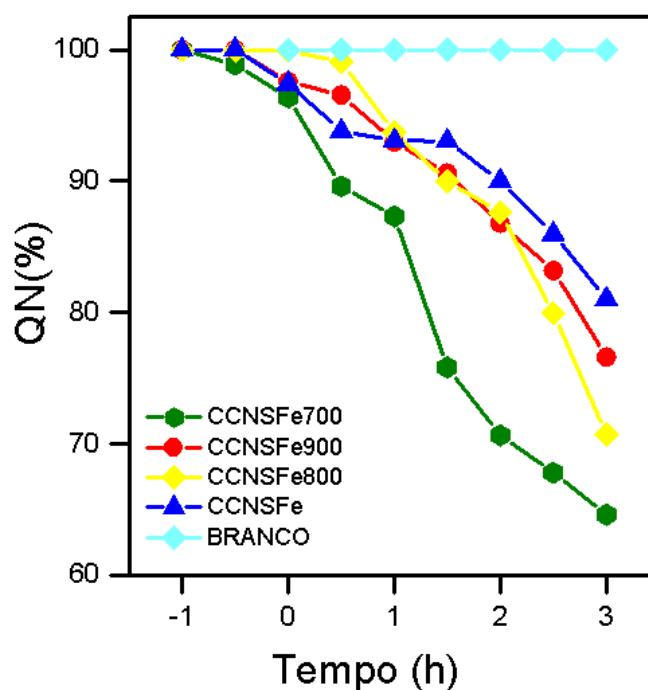
Geralmente, reações de remoção de contaminantes orgânicos em sistemas bifásicos apresentam uma baixa conversão, uma vez que contaminante e oxidante encontram-se em fases distintas. Compostos contendo enxofre e nitrogênio tendem a permanecer na fase oleosa, enquanto o peróxido de hidrogênio encontra-se na fase aquosa. A interface entre as fases é limitada, dificultando o processo reacional. Deste modo, a presença de materiais anfifílicos contribuem para a ocorrência de reações na interface entre as fases

(água/óleo), levando à uma maior taxa de remoção do contaminante (MAMBRINI, 2013).

#### 4.3.1 Remoção de Quinolina

A Figura 26 apresenta o percentual de remoção de Quinolina de acordo com tempo. O tempo inicial até o tempo zero, é o tempo correspondente ao tempo de adsorção, seguida pela oxidação (adição de peróxido de hidrogênio).

Figura 26 - Gráfico de remoção de QN na presença dos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

Os materiais CCNSFe, CCNSFe700, CCNSFe800 e CCNSFe900 apresentaram adsorção de quinolina de 2,6%, 3,7%, 0% e 2,4%, respectivamente. Após a adição de peróxido, ou seja, na oxidação, foi possível observar um consumo percentual total de QN de 35,4%, 29,2% e 23,4% para o CCNSFe700, 800 e 900, respectivamente. O material sem CVD, CCNSFe, apresentou uma remoção total de 19%.

A remoção por adsorção nos materiais foi baixa como esperado, uma vez que o processo de adsorção provavelmente deve ocorrer na superfície

carbonácea e os materiais apresentam baixa porcentagem de deposição de carbono em sua superfície, de no máximo 16%.

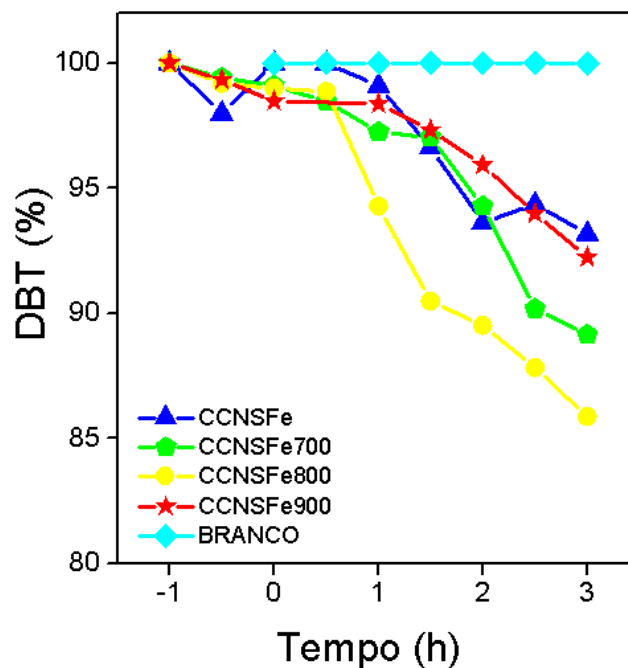
Já o processo de oxidação está diretamente ligado a quantidade e ao tipo de fases metálicas presentes nos materiais. Observa-se que a atividade catalítica é inversamente proporcional à quantidade de carbono depositada no material e, por consequência, à de fases reduzidas de ferro. Segundo Moura *et al.*, a maior atividade catalítica em processos utilizando ferro e peróxido está relacionada a relação de  $Fe^0/Fe^{2+}$ . Materiais com a presença dessas duas espécies de ferro apresentam maior atividade catalítica do que materiais com uma única fase de ferro reduzido ( $Fe^0$  ou  $Fe^{2+}$ ). Possivelmente, os materiais com menor quantidade de carbono (CCNSFe700 e CCNSFe800) apresentam maior relação entre  $Fe^{2+}/Fe^0$ , portanto apresentam maior atividade catalítica. Para confirmar essa hipótese, caracterizações como difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer devem ser realizadas (MOURA *et al.*, 2006).

Outra possibilidade de justificativa para a atividade catalítica está relacionada à capacidade anfifílica dos materiais. Por ser um processo bifásico, quanto mais anfifílico for o material, maior seu grau de dispersão nas duas fases e maior o contato dos radicais hidroxil formados com as moléculas de quinolina a serem oxidadas. Para confirmar essa hipótese, medidas de ângulo de contato devem ser feitas para que a anfifilicidade seja definida.

#### 4.3.2 Remoção de Dibenzotiofeno

Na Figura 27 apresenta a diminuição da concentração de DBT foi acompanhada para a série de materiais sintetizados CCNSFe/C, o tempo inicial corresponde ao tempo de adsorção, seguida pela oxidação que se deu a partir da adição de peróxido de hidrogênio.

Figura 27 - Gráfico de remoção de DBT pelos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se no período de adsorção que os materiais CCNSFe, CCNSFe700, CCNSFe800 e CCNSFe900 apresentaram um consumo de DBT de 0%, 0,9%, 1,0% e 1,5%, respectivamente. Na oxidação, observou-se um consumo percentual dos materiais de 6,8%, 10,7%, 14,1% e 7,7%, na mesma ordem.

Por se tratarem de processos semelhantes, os resultados seguem as mesmas tendências do processo de remoção de QN. A remoção por adsorção também obteve números discretos que podem ser relacionados à baixa deposição de carbono.

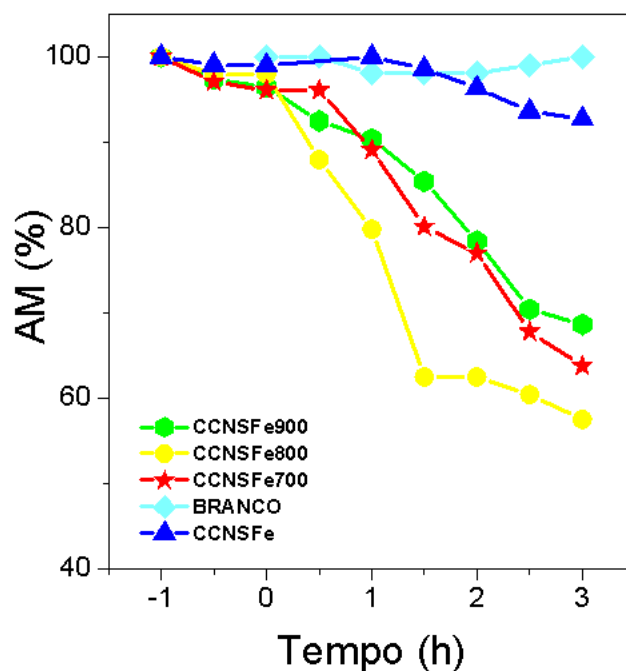
No processo de oxidação, observa-se também um maior desempenho de remoção de DBT ligado à menor deposição de carbono, fato que também pode ser explicado pela presença das espécies  $Fe^0$  e  $Fe^{2+}$  e pelo caráter anfifílico apresentado pelos materiais (MOURA *et al.*, 2006).

#### 4.3.3 Remoção de Azul de Metileno

A Figura 28 apresenta a cinética de remoção do corante Azul de Metileno de acordo com tempo de reação. Assim como nas reações anteriores, do tempo

inicial até o tempo zero corresponde ao tempo de adsorção, seguida pela oxidação.

Figura 28 - Gráfico de remoção de AM pelos materiais sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

Os materiais CCNSFe, CCNSFe700, CCNSFe800 e CCNSFe900 apresentaram uma adsorção de AM de 0%, 3,9%, 2,0%, 3,5%, respectivamente. Após a adição de peróxido, observa-se um consumo percentual de AM de 7,3%, 36,2%, 42,5% e 31,3% para o CCNSFe, CCNSFe700, 800 e 900, respectivamente. Observa-se também uma estabilidade no branco, com percentual de remoção 0%, como era esperado.

Na adsorção, a remoção obtida também foi baixa como esperado, devido à baixa porcentagem de deposição carbonácea obtida nos materiais. Na oxidação, por sua vez, os materiais não apresentam grandes diferenças de remoção, com variações muito pequenas, porém observa-se que o material com maior remoção é o material CCNSFe800. Nesse caso, como a reação se processa em meio aquoso e todos os materiais possuem quantidade baixa de carbono depositado em sua superfície, acredita-se que a dispersão do material no meio seja facilitada para todos os materiais, o que leva a crer que o fator predominante no processo

de oxidação seja também as fases metálicas presentes no meio. Mas para uma melhor discussão da atividade, caracterizações como difração de Raios X e Espectroscopia Mössbauer devem ser feitas.

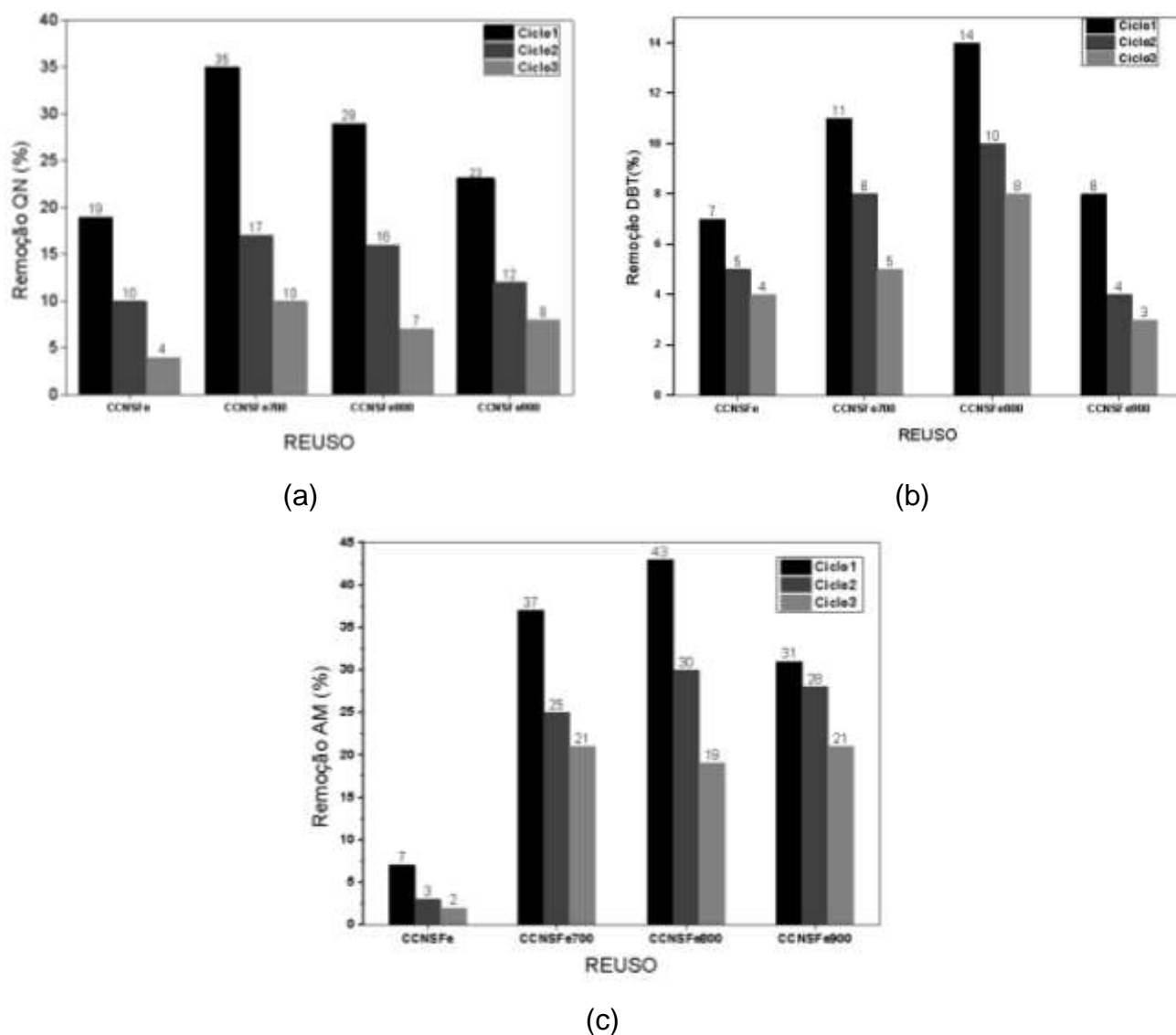
Ressalta-se que além dos testes citados, é importante a realização de ESI para confirmação da remoção, uma vez que estes resultados podem estar relacionados a descoloração do corante e não uma remoção efetiva.

#### 4.3.4 Testes de estabilidade dos catalisadores

Os testes de reuso objetivam avaliar se a atividade dos materiais CCNSFe/C se mantém ativa durante mais ciclos catalíticos. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 29.



Figura 29 - Gráfico de atividade do material por 3 ciclos na remoção de (a) QN, (b) DBT e (c) AM.



Fonte: Autoria própria.

Os três gráficos apresentados pelas Figuras 29 mostram uma diminuição considerável na atividade catalítica dos materiais ao longo dos três ciclos de descoloração. O resultado obtido indica uma possível perda de material no meio ou durante as lavagens. Outro motivo possível para tal diminuição está relacionada a lixiviação da fase metálica para a solução, podendo desencadear outras reações que podem interferir nos resultados finais (MAGALHÃES, 2008).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizou-se a síntese de materiais à base de resíduos de cápsulas de café da Nespresso®, que foram impregnados com ferro(II) e recobertos com carbono pelo processo de Deposição Química em fase Vapor (CVD). Posteriormente, os materiais foram caracterizados por Termogravimetria e Espectroscopia Raman e aplicados na remoção de contaminantes orgânicos: Dibenzotiofeno e Quinolina em meio bifásico e Azul de Metileno em meio aquoso.

Os resultados obtidos demonstram que a impregnação com ferro e o processo CVD foram bem sucedidos. Na impregnação, obteve-se um percentual de ferro de 2%. Na deposição de carbono, obteve-se de 3% no CCNSFe700, 10% no CCNSFe800 e 16% no CCNSFe900. Foi observado que a deposição de carbono foi favorecida pela temperatura de formação e que o carbono depositado formadas parecem bem estruturadas devido a temperatura de oxidação.

Quando aplicados como catalisadores na remoção de Quinilina, Dibenzotiofeno e Azul de Metileno, os materiais apresentaram baixa remoção por adsorção, uma vez que este processo se dá pelo material carbonáceo depositado na superfície dos materiais. Na oxidação, observou-se que os melhores percentuais de remoção foram obtidos pelos materiais com menor teor de carbono, CCNSFe700 e 800. Pequenas quantidades de carbono depositado sugerem a presença de fases menos reduzidas de ferro e a associação das espécies  $Fe^{+2}$  e  $Fe^0$  leva à sistemas com maior atividade catalítica. Outra possível explicação pode estar relacionada, nas reações bifásicas, ao caráter anfifílico dos materiais. Quanto mais anfifílico, maior o grau de dispersão do material nas duas fases e maior o contato dos radicais hidroxil formados com as moléculas de quinolina e dibenzotiofeno a serem oxidadas. Entretanto, todas as teorias apresentadas necessitam de mais caracterizações para serem provadas como a Difração de Raio-X, Medidas de Ângulo de Contato e Espectroscopia Mössbauer.

Nos testes de reuso realizados, observou-se uma considerável diminuição da atividade dos materiais durante os dois ciclos de reuso, o que não era esperado, mas indica uma possível perda de material no meio ou nas lavagens ou uma lixiviação da fase metálica.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. *Indicadores da indústria: consumo em 2018*. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

ABUABARA, L.; PAUCAR-CACERES, A.; BURROWES-CROMWELL, T. Consumers' values and behaviour in the Brazilian coffee-in-capsules market: promoting circular economy. *International Journal of Production Research*, v. 57, n. 23, p. 7269–7288, 2019.

ALMASI, A. *et al.* Resources , Conservation & Recycling Assessing the knowledge , attitude and practice of the kermanshahi women towards reducing , recycling and reusing of municipal solid waste. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 141, n. November 2018, p. 329–338, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.017>>.

ALMEIDA, D. G. *et al.* Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos. *Scientia Plena*, v. 8, n. 5, p. 1–10, maio 2012.

ARAUJO, L. R. DE. *Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina*. 2013. 117 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

ATAÍDE, L. M. S. *et al.* Communities of arthropods associated with the composting process of the organic solid waste produced in a landfill in Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 192, n. 8, p. 1–12, 2020.

BBC NEWS. *Is there a serious problem with coffee capsules?* Disponível em: <<https://www.bbc.com/news/magazine-35605927>>. Acesso em: 23 nov. 2019.

BILINSKA, L. *et al.* Industrial Textile Wastewater Ozone Treatment : Catalyst Selection. *Catalysts*, v. 10, n. 611, p. 1–16, jun. 2020. Disponível em: <[www.mdpi.com/journal/catalysts](http://www.mdpi.com/journal/catalysts)>.

BRASIL. *Lei nº 12.305*. . BRASIL: [s.n.]. , 2010

BURNS, D. A. Acid rain and its environmental effects : Recent scienti fi c advances. *Atmospheric Environment*, v. 146, p. 1–4, 2016.

CAERO, L. C.; NAVARRO, J. F.; GUTIERREZ-ALEJANDRE, A. Oxidative

desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II . Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction – oxidation process. *Catalysis Today*, v. 116, p. 562–568, jul. 2006.

CASAGRANDE, M. C. *et al.* Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. January, p. 34–42, jan. 2008.

CERUTTI, M. L. M. N. *Dessulfurização da gasolina por adsorção de zeólitas “Y” trocadas com cobre*. 2007. 166 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

CHAKRAVARTHY, R. *et al.* Simultaneous Determination of Boiling Range Distribution of Hydrocarbon, Sulfur, and Nitrogen in Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography with Flame Ionization and Chemiluminescence Detections. *Energy and Fuels*, v. 31, n. 3, p. 3101–3110, 2017.

CHEN, F. *et al.* Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives. *J. Phys. Chem.*, v. 106, n. 41, p. 9485–9490, jul. 2002.

CHIAIA-HERNÁNDEZ, A. C. *et al.* Target and suspect screening analysis reveals persistent emerging organic contaminants in soils and sediments. *Science of the Total Environment*, v. 740, p. 1–10, abr. 2020.

COLLINS, F. M.; LUCY, A. R. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 169, n. 96, p. 397–403, 1997.

DEUS, R. M. *et al.* Resíduos sólidos no Brasil : contexto , lacunas e tendências. *Eng Sanit Ambient |*, v. 20, n. 4, p. 685–698, out. 2015.

DINIZ, C. V. *Estudo da composição de resíduos de cápsulas de café monodose e investigação da atividade catalítica para utilização em processos de descontaminação ambiental*. 2019. 92 f. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.

DU, E. *et al.* Direct effect of acid rain on leaf chlorophyll content of terrestrial plants in China. *Science of the Total Environment*, v. 605–606, p. 764–769, jun. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.044>>.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, J. M. *et al.* Recycling organic fraction of municipal

solid waste: Systematic literature review and bibliometric analysis of research trends. *Sustainability (Switzerland)*, v. 12, n. 11, p. 1–15, 2020.

FERREIRA, L. T.; SANTOS, J. *Países produtores de café consomem 30,5% e importadores 69,5% da produção mundial*. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/47622770/paises-produtores-de-cafe-consomem-305-e-importadores-695-da-producao-mundial>>. Acesso em: 20 nov. 2019.

FERREIRA, O. P. Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização. *Instituto de Química*, n. Figura 1, p. 38, 2004.

G1. *Com água roxa em esgoto, fábrica têxtil é interditada em Paulista, PE*. Disponível em: <<http://g1.globo.com/pe/pe/noticia/2015/01/com-agua-roxa-em-esgoto-fabrica-textil-e-interditada-em-paulista-pe.html>>. Acesso em: 17 set. 2020.

GONÇALVES, M. *et al.* Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *SciELO*, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, maio 2007.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F. *et al.* Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 217, n. 3, p. 201–206, maio 2011.

GUNTHER, W. M. R. *Resíduos Sólidos no Contexto da Saúde Ambiental*. 2008. 136 f. Universidade de São Paulo, 2008.

HO, T. C. Sulfiding of Unsupported Metal Sulfide Catalysts for Hydrodesulfurization. *Catalysis Letters*, v. 146, n. 7, p. 1317–1320, abr. 2016.

IBGE. *Pesquisa Nacional de saneamento Básico*. Rio de Janeiro - BR: [s.n.], 2002

INAGAKI, M. Nanocarbons — recent research in Japan. v. 42, p. 1401–1417, 2004.

INTELIGENTES, C. *Mais de 30 milhões de toneladas de resíduos possuem destinação inadequada no Brasil*. Disponível em: <<https://ci.eco.br/mais-de-30-milhoes-de-toneladas-de-residuos-possuem-destinacao-inadequada-no->

brasil/>. Acesso em: 3 dez. 2020.

IQBAL, A.; LIU, X.; CHEN, G. Science of the Total Environment Municipal solid waste: Review of best practices in application of life cycle assessment and sustainable management techniques. *Science of the Total Environment*, v. 729, n. 138622, p. 12, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138622>>.

IWAMOTO, R. Regeneration of residue hydrodesulfurization catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Definições importantes de petróleo., v. 56, n. 3, p. 109–121, 2013.

JACOBI, PEDR. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. *SciELO*, v. 25, n. 71, p. 135–158, fev. 2011.

JOSÉ, A. *et al.* Características e Impactos Ambientais Causados Pelos Resíduos Sólidos: Uma Visão Conceitual. *I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo*, n. 83, p. 1–15, 2009.

KEHL, C. C. P. L. *Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado*. 2015. 32 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.

KHELLOUF, M. *et al.* A new activated carbon prepared from cypress cones and its application in the COD reduction and colour removal from industrial textile effluent. *Environment, Development and Sustainability*, n. 0123456789, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10668-020-00944-2>>.

KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 292, n. August, p. 567–574, maio 1998.

KRAUSE, B. B. *Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma unidade industrial de hidrotratamento*. 2011. 162 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

LORENZI, G. *et al.* Use of waste vegetable oil for hydrotreated vegetable oil production with high-temperature electrolysis as hydrogen source. *Fuel*, v. 278, n. June, p. 1–12, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117991>>.

MAGALHÃES, F. *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos*. 2008. 190 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MAMBRINI, R. *Sistemas magnéticos nanoestruturados para a remoção seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo*. 2013. 133 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

MAMBRINI, R. V; MAIA, C. Z.; ARDISSON, D. Fe / C and FeMo / C hybrid materials for the biphasic oxidation of fuel contaminants. *Royal Society of Chemistry*, p. 142–150, nov. 2017.

MARTINS, S. S. S. *et al.* Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. *Holos*, v. 6, n. 31, p. 54–76, jun. 2015.

MOURA, F. C. C. *et al.* Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Elsevier*, v. 60, n. 6, p. 1118–1123, 2006.

OKUMURA, L. L. *Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de compostos nitrogenados em combustíveis derivados do petróleo*. 2008. 227 f. Universidade Estadual Paulista, 2008.

PIERSON, H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: principles, technology and applications*. 2° ed. New York: [s.n.], 1999.

PIRES, A. P. DE A. L. *André Pagotto de Arruda Lins Pires*. 2019. 60 f. Universidade de São Paulo, 2019.

PONTES, N. *À espera de reciclagem, cápsulas de café sobrecarregam aterros sanitários*. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2016/06/1784370-a-espera-de-reciclagem-capsulas-de-cafe-sobrecarregam-aterros-sanitarios.shtml>>. Acesso em: 12 set. 2019.

PRADO, C. M. R. *et al.* Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil ( Study of acid activation and thermal treatment of bauxite. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 111–117, 2012.

REIS, M. A. A. DOS *et al.* *Como se fazem cápsulas para café ?* 2012. 30 f. Universidade do Porto, 2012.

ROSMANINHO, M. G. *Sistemas redox reversíveis Fe<sup>0</sup>/óxido de ferro para a produção de hidrogênio*. 2010. 162 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

SAWALHA, S. *et al.* Tailoring the sensing abilities of carbon nanodots obtained from olive solid wastes. *Carbon*, v. 167, p. 696–708, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.011>>.

SILVA, E. C. *et al.* Medidas sustentáveis no mercado de café em dose única. *exacta*, p. 57–71, nov. 2017.

SMANIOTTO, G. *et al.* Uso de cápsulas à base de gelatina para encapsular café solúvel. *CiSaúde*, p. 15, 2012.

SOUZA FILHO, A. G. DE; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, jul. 2007.

STONE, C. *et al.* Natural or synthetic – how global trends in textile usage threaten freshwater environments. *Science of the Total Environment*, v. 718, p. 134689, set. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134689>>.

TEIXEIRA, A. P. P. *Do Coador de Pano à Cápsula: Mudanças nas Práticas de Consumo de Café no Brasil nos Últimos 50 anos*. 2014. 128 f. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2014.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties , electronic devices and other emerging applications Carbon nanotubes: synthesis and properties , electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, v. 49, n. 6, p. 325–377, jul. 2013.

USMANI, Z. *et al.* Advancement in valorization technologies to improve utilization of bio-based waste in bioeconomy context. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 131, n. February, p. 16, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109965>>.

VERMA, B.; SEWANI, H.; BALOMAJUMDER, C. Synthesis of carbon nanotubes via chemical vapor deposition : an advanced application in the Management of Electroplating Effluent. *Springer*, p. 12, fev. 2020.

VIEIRA, A. *Brasil produz 61 milhões de toneladas de lixo por ano*.



WU, Z. *et al.* Sonozonation (sonication/ozonation) for the degradation of organic contaminants – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 68, n. 105195, p. 12, maio 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105195>>.

YANG, C. *et al.* Bifunctional ZnO-MgO / activated carbon adsorbents boost H<sub>2</sub>S room temperature adsorption and catalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 266, n. January, p. 10, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118674>>.