

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

CEFET – MG

Mariana Erculano da Fonseca

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS SUPOSTADOS EM BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

Belo Horizonte – MG

2017

Mariana Erculano da Fonseca

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A PARTIR DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS SUPOSTADOS EM BIOMASSA PARA APLICAÇÃO EM
CATÁLISE**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Química
Tecnológica.**

**Orientador (a): Prof^a. Dra. Raquel Vieira
Mambrini**

CEFET – MG

Belo Horizonte – MG

2017

ATA DA DEFESA DA MONOGRAFIA

Ata dos trabalhos da Banca Examinadora da monografia da aluna Mariana Erculano da Fonseca para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - Departamento De Química (CEFET/MG). Fizeram parte da mesma, a profa. Orientadora Raquel Vieira Mambrini e os professores, indicados a seguir, como debatedores e examinadores, Prof. Eudes Lorençon e Prof. Wallace Doti do Pim. Aos 29 dias do mês de junho de 2017, às 14:00 horas, na sala 422 do Prédio de Ensino do Campus I, do CEFET/MG, realizou-se a apresentação pública da monografia da estudante. A orientadora abriu a sessão agradecendo a participação dos membros da Banca Examinadora. Em seguida, passou a palavra à estudante para que fizesse a exposição do trabalho intitulado "Desenvolvimento de novos materiais a partir de resíduos industriais suportados em biomassa para aplicação em catálise". Finalizada a apresentação, foi passada a palavra aos examinadores para que fizessem a arguição da estudante. Dando continuidade aos trabalhos, a orientadora solicitou a todos que se retirassem da sala para que a Banca Examinadora pudesse deliberar sobre a aprovação da candidata. Terminada a deliberação, a orientadora solicitou a presença de todos novamente e leu a ata dos trabalhos, declarando APROVADA a estudante. Em seguida, deu por encerrada a solenidade, da qual eu, Prof. Ildefonso Binatti, Professor da Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II), lavrei a presente ata, estando assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Raquel Vieira Mambrini

Assinatura da Professora Orientadora

Eudes Lorençon

Assinatura do Professor Examinador 1

Wallace Doti do Pim

Assinatura do Professor Examinador 2

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Sandra Erculano e Hércio Elízio, por terem dado a mim a oportunidade de poder dedicar-me à faculdade e por terem sempre confiança e fé na minha capacidade. Obrigada por terem me apoiado e acalmado nos momentos de aflição. À minha orientadora e amiga Raquel Mambrini, pela confiança e ajuda nos momentos difíceis, principalmente nesta fase final de curso. Aos meus colegas do grupo de pesquisa que sempre me auxiliaram nas dúvidas que surgiram durante a pesquisa.

Gostaria de agradecer também à minha madrinha, Irene Erculano e, minha tia, Patrícia Erculano, muito obrigada por todo incentivo, por cada palavra de força. À minha irmã, Caroline Erculano, e primos, por compartilharem comigo os momentos bons e ruins, e por me darem força até a conclusão desse trabalho. Ao meu namorado, Guilherme Teixeira, por ter aguentado ao meu lado cada fim de semana sentada em frente ao computador escrevendo o meu trabalho e por ter me dado força nos momentos de cansaço e me levado para frente.

Às minhas colegas de turma, Gabriela Santos e Paola Maia que compartilharam comigo todo o processo de elaboração de um trabalho de conclusão de curso. Ao Gabriel Dias, que em nenhum momento hesitou em tirar minhas dúvidas ou me dar força em tudo que faço.

E ao CEFET-MG pela oportunidade e estrutura cedida para que eu pudesse realizar este trabalho.

Muito obrigada a todos que fizeram parte, de maneira direta ou indireta, deste trabalho!

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Azul de Metileno

DBT - Dibenzotiofeno

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ESI - Espectroscopia de massas com fonte de ionização eletrospray

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IVTF - Infravermelho por transformada de Fourier

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR - Norma Brasileira

PA – Pó de aciaria

PAE – Pó de aciaria elétrica

POA – Processo oxidativo avançado

REEE – Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos

TG – Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS, FOTOGRAFIAS E ESQUEMAS

Figura 1. Ciclo energético da biomassa	5
Figura 2. Diferentes rotas de produção do aço.....	9
Figura 3. Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo (KUNS et. al., 2002)	14
Figura 4. Exemplo de uma interação do corante com a celulose da fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000)	14
Figura 5. Exemplo de um contaminante sulfurado presentes no Petróleo (GUIMARÃES, 2011)	16
Figura 6. Principais contaminantes nitrogenados do petróleo.....	17
Figura 7. Estrutura da molécula de Azul de Metileno.....	23
Figura 8. Espectro Mössbauer para o PA.....	26
Figura 9. Difratoograma dos materiais impregnados com PA (a) aproximação dos difratogramas (b)..	27
Figura 10. Difratoogramas dos materiais impregnados com REEE (a) aproximação dos difratogramas (b)	28
Figura 11. Resultados da Análise Termogravimétrica	28
Figura 12. Resultado da espectroscopia vibracional na região do infravermelho da biomassa sem tratamento.....	30
Figura 13. Resultado da análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	31
Figura 14. Imagem do MEV para a BST (a), PA (b) e REEE (c)	31
Figura 15. Imagens do MEV da BPA5 (a), BPA9 (b), BPA13 (c), BREEE5 (d), BREEE9 (e) e BREEE13 (f).....	32
Figura 16. Imagens da análise do MEV com EDS de todas as amostras	33
Figura 17. Resultado de ESI da solução de AM após a cinética.	36
Fotografia 1. Biomassa antes (a) e após (b) ser submetida a processos de geração de calor	2
Fotografia 2. Alguns tipos de biomassa: Resíduos agrícolas (a), plantas lenhosas (b) e plantas herbáceas (c)	3
Fotografia 3. Mamão papaya.....	5
Fotografia 4. Lixo Eletrônico	10
Fotografia 5. Despejo de efluente têxtil (a) e rio poluído por corante têxtil (b)	15
Fotografia 6. Exemplo de uma amostra de petróleo.....	16
Esquema 1. Resumo dos procedimentos realizados no trabalho.....	18
Esquema 2. Resumo dos tratamentos aos quais a biomassa foi submetida.....	19
Esquema 3. Teste de eficiência adsortiva.....	20

Esquema 4. Esquema das impregnações da biomassa	20
Esquema 5. Caracterizações realizadas nos materiais.....	21
Esquema 6. Mecanismo proposto para degradação do corante azul de metileno.....	37

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Parâmetros hiperfinos determinados para o pó de aciaria	26
Tabela 2. Teores de metais analisados na espectrofotometria de absorção atômica	27
Tabela 3. Valores de porcentagem de massa residual teórica e experimental no TG, usados para calcular a porcentagem real de cada material.	29
Tabela 4. Resultados da análise FTIR	30

RESUMO

FONSECA, M. E.; MAMBRINI, R. V. Desenvolvimento de novos materiais a partir de resíduos industriais suportados em biomassa para aplicação em catálise

A grande geração de resíduos sólidos tem se tornado um grande problema do mundo atual, com isso tem sido cada vez mais importante o desenvolvimento de processos que reutilizem resíduos sólidos para fins tecnológicos. Neste trabalho utilizou-se casca de mamão na síntese de suporte para rejeitos industriais como pó de aciaria e resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, impregnados nas proporções 5%, 9% e 13%. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, que permitiram observar as características dos materiais sintetizados, assim como confirmar se o procedimento de impregnação foi eficiente. Em seguida, os materiais foram aplicados em reações de remoção de contaminantes nas quais foi possível avaliar a capacidade oxidativa dos materiais chegando a valores de até 92% de remoção de azul de metileno (AM), 23% de remoção de quinolina e 38,6% de dibenzotiofeno (DBT). E foram aplicados em reações de remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados.

PALAVRAS CHAVE: biomassa, resíduos industriais, catálise

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Biomassa.....	2
2.1.1. Definição	2
2.1.2. Tipos de biomassa	3
2.1.3. Aplicações	5
2.2. Rejeitos industriais.....	8
2.2.1. Pó de aciaria (PA)	8
2.2.2. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).....	10
2.3. O processo Fenton	11
2.4. Contaminantes orgânicos.....	13
2.4.1. Corantes têxteis	13
2.4.2. Contaminantes do petróleo.....	15
2.4.2.1. Contaminantes sulfurados	16
2.4.2.2. Contaminantes nitrogenados	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Secagem da biomassa	18
3.1.1. Biomassa tratada com ácido sulfúrico concentrado (H ₂ SO ₄).....	19
3.1.2. Biomassa tratada com ácido sulfúrico 1,2 mol L ⁻¹ (H ₂ SO ₄).....	19
3.1.3. Biomassa tratada com ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇).....	19
3.1.4. Casca de mamão calcinada.....	19
3.1.5. Semente de mamão calcinada	20
3.2 Teste de eficiência adsortiva da biomassa	20
3.3 Impregnação.....	20
3.3.1. Impregnação com pó de aciaria.....	21
3.3.2. Impregnação com resíduo de equipamentos eletroeletrônicos moídos.....	21

3.4	Caracterizações	21
3.4.1	Espectroscopia Mössbauer	21
3.4.2	Absorção atômica	21
3.4.3	Difração de raios X	22
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	22
3.4.5	Análise térmica.....	22
3.4.6	Espectroscopia na região do infravermelho	22
3.5	Aplicações.....	22
3.5.1	Contaminantes têxteis	22
3.5.1.1	Adsorção de azul de metileno (AM).....	23
3.5.1.2	Oxidação de azul de metileno.....	23
3.5.3	Adsorção de quinolina.....	23
3.5.4	Oxidação de quinolina.....	23
3.5.5	Adsorção de dibenzotiofeno (DBT)	24
3.5.6	Oxidação de dibenzotiofeno.....	24
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Testes de eficiência das biomassas	24
4.2	Caracterização dos materiais	25
4.2.1	Espectroscopia Mössbauer	26
4.2.2	Absorção atômica.....	26
4.2.3	Análise de difração de raios X	27
4.2.4	Análise térmica.....	28
4.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho	30
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura	31
4.3	Aplicações.....	34
4.3.1	Corantes têxteis	34
4.3.1.1	Adsorção.....	34

4.3.1.2 Oxidação.....	35
4.3.2. Quinolina.....	37
4.3.3. Dibenzotiofeno.....	38
5. CONCLUSÃO.....	39
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas mundiais é a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos, que em conjunto com a escassez de áreas disponíveis para a implantação de novos aterros, tem ficado cada vez mais grave. As limitações para a recuperação dos recursos não renováveis e as poucas alternativas para tratamento e reciclagem desses resíduos tem aumentado a dimensão do problema (RODRIGUES, 2006).

Em questão de geração de resíduos sólidos, segundo o IBGE (2016), em 2013 foram produzidas cerca de 1,6 milhões de toneladas de mamão somente no Brasil. Com base nesses dados, pode-se perceber a quantidade de resíduos que podem ser gerados, provenientes das cascas e sementes de mamão, ou dos frutos que estragam antes de serem consumidos. Apesar deste resíduo ser constituído de matéria orgânica natural e não causarem danos ao solo, o grande volume de resíduo sólido gerado pode tornar-se um problema.

Em paralelo, a indústria siderúrgica possui uma grande geração de rejeitos sólidos. A indústria do aço é uma das mais expressivas no cenário econômico brasileiro. Seu parque produtor conta com 29 usinas, sendo a região Sudeste responsável por mais de 94% da produção de aço do país (Indústria do aço, 2012).

Na produção de aço há a geração de grandes quantidades de pó de aciaria (PA), estima-se que são produzidos em média 18-20 kg de pó de aciaria para cada tonelada de aço produzido (SOBRINHO e TENÓRIO, 2004). Por ser um rejeito considerado perigoso pela NBR 10004, o sólido precisa ser despejado em aterro específico, gerando custos para sua disposição correta no meio ambiente (ABNT, 2004). Os resíduos perigosos de classe I, segundo a NBR 10004, são aqueles resíduos que apresentam periculosidade devido suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podendo apresentar riscos à saúde ou ao meio ambiente (ABNT, 2004).

Outra grande fonte de resíduos sólidos são os equipamentos eletrônicos. Com a constante evolução tecnológica, os aparelhos eletro-eletrônicos são cada vez mais descartados, acarretando assim uma grande geração de rejeitos complexos e que podem conter substâncias tóxicas, sendo assim necessária a sua disposição em aterros adequados (GERBASE e OLIVEIRA, 2012).

O presente trabalho visa à síntese e caracterização de novos materiais baseados em resíduos sólidos como pó de aciaria (PA) e resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)

e biomassa de mamão *papaya*. Esses novos materiais serão testados como adsorventes e catalisadores em processos de descontaminação ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

2.1.1. Definição

A biomassa é definida como toda matéria orgânica de origem animal e vegetal como madeira de florestas, resíduos agrícolas e excrementos de animais (SAIDUR *et al.*, 2011) que pode ser usada para a geração de energia ou a produção de combustíveis (MCKENDRY, 2002). A biomassa também é definida como uma unidade complexa de matéria orgânica e inorgânica (VASSILEV *et al.*, 2012) que pode ser reduzida e aproveitada na produção de energia (Fotografia 1). Nesta definição excluem-se materiais que não sejam renováveis em um período de 100 anos (CARVALHO, 2014) por estes não serem considerados recursos renováveis. Considera-se a biomassa um recurso renovável, pois sempre será possível plantar árvores e gerar matéria-prima para aplicação desta como energia (SAIDUR *et al.*, 2011).

Fotografia 1. Biomassa antes (a) e após (b) ser submetida a processos de geração de calor



(a)

(b)

FONTES: PAINEL FLORESTAL (2016), PENSAMENTO VERDE (2016)

Na biomassa vegetal são gerados hidratos de carbono por meio da reação entre CO_2 do ar, a água e a luz solar durante a fotossíntese (MCKENDRY, 2002). Os hidratos de carbono, ou açúcares, são chamados de bio-energia (SAIDUR *et al.*, 2011). A biomassa vegetal proveniente de indústrias agrícolas é rica em celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, açúcares simples entre outros compostos orgânicos (FERREIRA *et al.*, 2015) e o teor de lignina presente na biomassa está diretamente ligado com o valor de aquecimento da mesma (SAIDUR *et al.*, 2011).

2.1.2. Tipos de biomassa

Existem diferentes tipos de biomassa, os principais podem ser caracterizados como plantas lenhosas, plantas herbáceas, plantas aquáticas, resíduos agrícolas e adubos (MCKENDRY, 2002). Existe também a biomassa microbiana, que consiste na fração viva da matéria orgânica que pode ser fungos, bactérias, protozoários, actinomicetos ou algas (PEREZ, RAMOS e MCMANUS, 2004).

Fotografia 2. Alguns tipos de biomassa: Resíduos agrícolas (a), plantas lenhosas (b) e plantas herbáceas (c)



(a)

(b)

(c)

FONTES: UNIENERGIA (2016), SÓRUM FLORESTAL (2016), EL HOGAR NATURAL (2016)

As plantas herbáceas podem ser subdivididas em plantas com alto teor de umidade e as com baixo teor de umidade, e a maior aplicação comercial tem sido dirigida para as plantas com menor teor de umidade. Já as biomassas com maior umidade (aquáticas, adubos e plantas herbáceas úmidas) são mais utilizadas para aplicações em sistemas úmidos. O tipo de biomassa aplicada em sistemas aquosos leva em conta a energia necessária para secar a biomassa, quando essa é superior do que a energia fornecida pela queima da biomassa utiliza-se a mesma em sistemas úmidos (MCKENDRY, 2002).

As plantas lenhosas apresentam características diferentes quando comparada às plantas herbáceas. Esse tipo de planta apresenta o crescimento lento e as ligações em composição fibrosa são fortes, conferindo-lhe uma superfície externa dura enquanto as plantas herbáceas apresentam fibras com ligações mais fracas indicando menor quantidade de lignina em sua estrutura (MCKENDRY, 2002).

A biomassa microbiana consiste na imobilização de células vivas em algum suporte para sua aplicação como biocatalisadores (CANTARELLI, 1989 *apud* CANILHA, CARVALHO e SILVA, 2006). Estudos dizem que a imobilização de leveduras pode afetar positivamente sua fase ótima de crescimento e sua fase lag que consiste no período de adaptação do microorganismo ao meio (DORAN E BAILEY, 1985). Segundo Kaapor e Viraraghavan (1995)

os microorganismos como algas, fungos, bactérias e leveduras possuem a capacidade de adsorver metais tóxicos em solução, sendo uma alternativa barata e viável para o tratamento de efluentes.

A biomassa de origem animal é proveniente da transformação dos vegetais em excrementos, após sua ingestão pelos animais. Esse tipo de biomassa pode ser reaproveitado e reutilizado como fonte de energia quando são de origem animal excluindo os aquáticos, uma vez que suas excretas ficam dispersas em água impossibilitando seu processamento (SAIDUR *et al.*, 2011).

A biomassa proveniente de atividades agrícolas tem sido muito explorada nos últimos anos. Tais atividades são responsáveis pela geração de grandes quantidades de sólidos, sendo estes dispostos em aterros ou empregados como ração animal sem nenhum tratamento prévio (PINTO *et al.*, 2005). Os resíduos gerados são obtidos no beneficiamento de culturas como cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo de milho, castanha de caju, entre outros (COELHO *et al.*, 2014; SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007). O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo que é gerado em grande quantidade pela agroindústria e a maior parte deste resíduo gerado é aplicado como gerador de calor nas caldeiras e como fonte de energia pelas próprias indústrias (SILVA, GOMES e ALSINA., 2007).

O mamão *papaya*, do gênero *Carica* (Fotografia 3), é um fruto muito consumido em países tropicais e subtropicais e é uma importante fonte de cálcio, pró-vitamina A e vitamina C fazendo parte da dieta alimentar de diversas pessoas (SERRANO e CATTANEO, 2010). Com base na grande produção e consumo de mamão no Brasil, cerca de 1,6 milhões de toneladas (IBGE, 2016), acredita-se que esta pode ser uma interessante fonte de biomassa, entretanto, segundo a EMBRAPA (2016) os possíveis resíduos de mamão *papaya* que são sua casca e as sementes apresentam um teor de umidade alto de 87,7% e 83,4%, respectivamente, com isso não são uma alternativa viável para geração de calor, mas podem ser aplicados em outros sistemas.

Fotografia 3. Mamão *papaya*

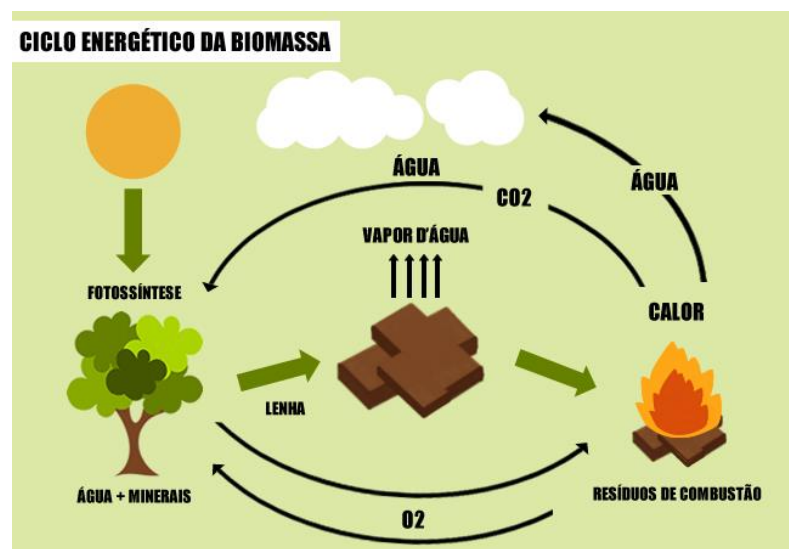


FONTE: PETER PAIVA (2016)

2.1.3. Aplicações

A biomassa pode ser convertida em três tipos principais de produtos: em calor e energia elétrica, em combustíveis para transportes e em matéria-prima química (MCKENDRY, 2002). O uso da biomassa como fonte de energia tem sido muito útil nos últimos anos devido a diversos fatores como baixo custo, boa eficiência quando comparado com combustíveis fósseis, grande disponibilidade devido à grande geração de resíduos agrícolas (MCKENDRY, 2002) e principalmente por representar um combustível que quando queimado emite para a atmosfera a mesma quantidade de CO_2 que absorve durante seu crescimento (Figura 1) (SAIDUR *et al.*, 2011). Segundo Saidur *et al.* (2011) esta é uma fonte que possibilita a produção de biogás, outros combustíveis líquidos e de eletricidade.

Figura 1. Ciclo energético da biomassa



FONTE: QUÍMICA SUSTENTÁVEL (2016)

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de bioetanol a partir da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, sendo para a safra de 2015/2016 a produção de um total de

29,11 milhões de litros de bioetanol (MASSON *et al.*, 2015; GLOBORRURAL, 2016). O bagaço de cana gerado é aplicado como fonte de calor nas caldeiras da própria indústria, entretanto há vários estudos que utilizam este bagaço para a produção do etanol de segunda geração (SILVA, GOMES e ALSINA., 2007; NOVA CANA, 2016). Em seus estudos Santos e Gouveia (2009) avaliaram a produção de etanol de segunda geração a partir da hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar obtendo resultados de até 0,32 g de etanol produzido por grama de bagaço utilizado. O biodiesel é um outro combustível gerado a partir da reação de transesterificação do óleo extraído de biomassas vegetais oleaginosas como mamona, girassol e soja ou de gordura vegetal como sebo bovino e gordura de frango, e ainda estudos mais recentes avaliam a produção de biodiesel por microalgas (HOLANDA, 2014, DANTAS, 2006; FRANCISCO *et al.*, 2015). Já o biogás é um produto de decomposição dos resíduos urbanos, do tratamento de efluente e decomposição de animais, porém novos estudos avaliam a aplicação de biomassa agrícola para a sua produção (FIGUEIREDO, 2011).

Outra aplicação da biomassa que tem sido muito estudada é sua utilização como bioadsorvente. Os materiais adsorventes são sólidos que possuem grande área superficial e os mais utilizados industrialmente são o carvão ativado, sílica gel, zeólitas e aluminas (MOREIRA, 2010). O bioadsorvente mais utilizado atualmente é o carvão ativado, entretanto seu uso é limitado devido ao seu alto custo industrial, com isso desenvolveram-se muitos estudos para avaliar aplicação de outras biomassas como bioadsorventes (SANTOS, ALSINA e SILVA, 2007).

O processo de adsorção consiste na imobilização de moléculas presentes em um líquido ou gás (adsorvato) em um sólido (adsorvente). Este processo pode ser físico ou químico de acordo com as características superficiais do sólido, que variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada. Em sistemas mais complexos podem ocorrer os dois processos ao mesmo tempo, assim como situações intermediárias (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Na adsorção física, ou fisissorção, o adsorvato é imobilizado na superfície do adsorvente por interações fracas como as de van der Waals e, por sua energia de adsorção ser baixa, este é um processo reversível podendo, assim, ser realizado posteriormente a dessorção do adsorvato (ADAMSON e GAST, 1997). Já a adsorção química, ou quimissorção, consiste na troca de íons entre o adsorvente e o adsorvato gerando assim uma interação mais forte entre ambos e geralmente irreversível (MELO, 2009).

O processo de adsorção é usado para diversos fins como por exemplo, a separação de misturas em duas ou mais correntes, na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos e outros compostos orgânicos, remoção de íons metálicos e corantes têxteis de efluentes industriais, entre outros (RUTHVEN, 1984; PANG *et al.*, 2011).

Estudos afirmam que biomassas como cascas de amendoins, arroz, soja, bagaço de cana e serragem de madeira têm naturalmente a capacidade adsortiva e com isso tornam-se materiais mais atrativos devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e por serem recursos renováveis (VAUGHAN, SEO e MARSHALL, 2001; RODRIGUES *et al.*, 2006; SILVA, GOMES e ALSINA., 2007).

Em seus estudos, Rodrigues *et al.* (2006) avaliou a capacidade adsortiva da serragem de madeira tratada quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido cítrico (C₆H₈O₇) para adsorção dos metais cádmio e cobre em solução e obteve como resultado uma capacidade adsortiva de 0,94 mmol g⁻¹ para o cobre e 0,56 mmol g⁻¹ para o cádmio. Segundo o autor o tratamento com NaOH foi necessário para remover os pigmentos da madeira que poderiam interferir nas análises e o tratamento com o ácido cítrico tinha como objetivo introduzir grupos carboxilato conferindo-lhe maior capacidade adsortiva.

Silva, Gomes e Alsina (2007) descreveram que o bagaço de cana-de-açúcar possui a capacidade de adsorver hidrocarbonetos de efluentes aquosos em sistema de leito fixo. Os autores obtiveram resultados satisfatórios de até 30% de adsorção em concentrações altas de hexano, heptano e iso-octano e valores de aproximadamente 100% para concentrações menores dos mesmos. Santos, Alsina e Silva (2007) também estudaram a capacidade da biomassa de adsorver hidrocarbonetos. Em seus estudos foi testada a capacidade de adsorção da serragem da madeira, bagaço de cana-de-açúcar, mesocarpo do coco e do sabugo de milho utilizando gasolina comercial do tipo B, os melhores resultados foram obtidos para o mesocarpo do coco adsorvendo 13,0 mL g⁻¹ e para o bagaço de cana adsorvendo 12,3 mL g⁻¹.

A aplicação de algas como adsorvente foi estudada por Câmara *et al.* (2009) que em seus estudos descreveu a aplicação da alga *Sargassum filipendula* para adsorção de zinco em efluentes contaminados e ao fim do seu estudo constatou uma eficiência de até 51,1% ao fim dos 10 ciclos de adsorção-dessorção.

Alguns estudos têm avaliado a eficiência de materiais como suporte para catalisadores. Em seus estudos Juan, Zhang e Yarmo (2007) *apud* Brum *et al.* (2011) reportaram que a

dispersão da zircônia sulfatada em materiais com nanotubos de carbono e sílica melhorava suas propriedades texturais. Logo, o uso do carvão ativado e outras biomassas como suporte torna-se uma alternativa promissora.

A aplicação de catalisadores imobilizados tem sido uma alternativa muito utilizada atualmente considerando que a catálise homogênea tem sido, em diversas situações, substituída pela catálise heterogênea (BORGES e DÍAZ, 2012 *apud* NERIS *et al.*, 2015). A catálise heterogênea é vantajosa devido à facilidade para remoção do catalisador do meio reacional e sua facilidade de regeneração e, apesar de possuir menor atividade e seletividade, tem sido um ramo muito estudado (CATÁLISE HETEROGÊNEA, 2016). Diversos catalisadores heterogêneos foram testados nos últimos anos, entretanto a aplicação de muitos deles é inviável devido ao seu custo operacional, com base nisso, ressalta-se a importância do estudo da aplicação de biomassa como suporte para síntese de catalisadores heterogêneos devido seu baixo custo e grande disponibilidade (SOARES, *et al.*, 2012).

Soares *et al.* (2012) avaliou o emprego de catalisadores suportados em casca de arroz para a obtenção de biodiesel. Em seu trabalho foram caracterizadas e comparadas as características do óxido de cálcio (CaO) e óxido de estanho(IV) (SnO₂) suportados em cinzas de casca de arroz e em suportes de sílica comercial. Os resultados das caracterizações mostram que não houve diferenças significativas entre os catalisadores dispersos em ambos os suportes. A eficiência dos catalisadores em as reações de transesterificação, em que se utilizou suportes impregnados com cálcio, foram semelhantes para ambos suportes sendo a da casca de arroz 20% e a da sílica comercial 26%. O mesmo aconteceu nas reações de esterificação, com suportes impregnados com estanho, sendo a da casca de arroz 22% e da sílica comercial 25%.

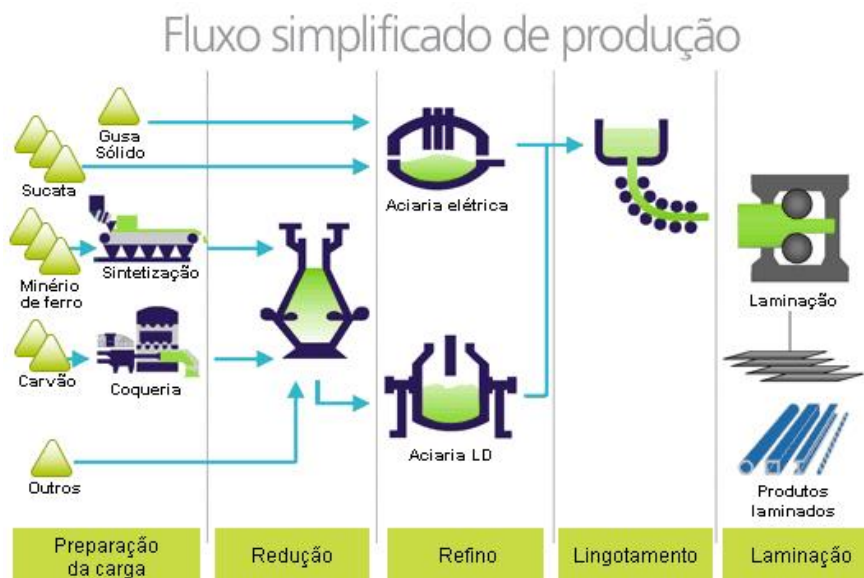
2.2. Rejeitos Industriais

2.2.1. Pó de aciaria (PA)

O pó de aciaria é um resíduo siderúrgico gerado durante a produção do aço. O aço é produzido por duas rotas que são *via* forno básico a oxigênio e *via* forno elétrico a arco (Figura 2), sendo a primeira a principal rota adotada. Durante a produção do aço, em ambas as rotas, é produzida uma grande quantidade de pó, principalmente em processos cuja matéria prima são sucatas de aço. O processo *via* forno elétrico a arco utiliza como matéria prima as sucatas de aço gerando o que é chamado de pó de aciaria elétrica (PAE) (GRILLO, TENÓRIO e OLIVEIRA, 2013). A cada tonelada de aço produzida são produzidos em média de 18 a 20 kg

de pó (SOBRINHO e TENÓRIO, 2004) e durante o ano de 2015 foram produzidos 18,2 milhões de toneladas de aço somente no Brasil (BRASIL MINERAL, 2016).

Figura 2. Diferentes rotas de produção do aço



FONTE: AÇO BRASIL (2016)

De acordo com a NBR 10004, o pó de aciaria é um resíduo sólido perigoso, Classe I, devido à sua composição e precisa ser despejado em aterros específicos gerando custos adicionais para sua disposição correta no solo (ABNT, 2004; SILVA, 2006). A formação desse pó é devido à volatilização de metais de carga como zinco, cádmio e chumbo que ao passarem pelo sistema de resfriamento condensam e são coletados em sistemas de filtros (SILVA, 2006).

A composição do PA varia de acordo com o processo, a qualidade e as matérias primas utilizadas para a produção do aço, sendo composto principalmente por diferentes teores de ferro, zinco, níquel, manganês e óxidos metálicos (SILVA, 2006; MANTOVANI, TAKANO e BUCHLER, 2004 *apud* GRILLO, TENÓRIO e OLIVEIRA, 2013). O componente majoritário do PA é o ferro, representando de 40 a 50% de seu total e ainda encontram-se teores de 7 a 16% de cromo, 3% de níquel e 0,01 a 0,6% de chumbo dependendo do tipo de aço produzido (GRILLO, TENÓRIO e OLIVEIRA, 2013; SOBRINHO e TENÓRIO, 2004).

Mundialmente os estudos para a reciclagem do PA são focados na recuperação do zinco presente nele, há também estudos que consideram a aplicação do PA como fonte de micronutrientes para plantações de milho (TELLES, 2010; SANTOS *et al.*, 2002). Outra alternativa promissora, considerando-se o seu alto teor de ferro, é sua aplicação em reações de

FENTON (PAULA *et al.*, 2013). Segundo Silva *et al.* (2008) *apud* GRILLO (2010) as fases de ferro encontradas no pó de aciaria são Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , ZnFe_2O_4 e ferro metálico.

2.2.2. Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE)

Atualmente a tecnologia está cada vez mais presente em nosso cotidiano e a crescente demanda por equipamentos mais modernos faz também com que a geração de resíduos aumente constantemente. Segundo a ONUBR (2016) são gerados cerca de 41 milhões de toneladas de lixo eletrônico a cada ano, provenientes de computadores e smartphones (Fotografia 4). Esse lixo é composto basicamente por materiais poliméricos e metálicos, podendo conter inclusive metais tóxicos que possam representar riscos ao meio ambiente quando descartados no solo, em aterros ou lixões, de maneira inadequada (GERBASE e OLIVEIRA, 2012).

Fotografia 4. Lixo Eletrônico



FONTE: ONUBR (2016)

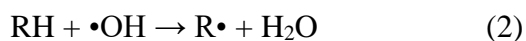
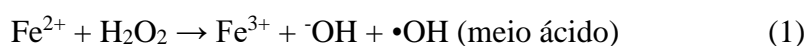
Os resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos possuem uma matriz complexa, uma vez que estes são compostos de diversas fontes diferentes como placas de circuitos impressos, cabos, plásticos antichama, comutadores e disjuntores de mercúrio, telas de cristal líquido (LCD), pilhas, baterias entre muitos outros componentes eletrônicos (RODRIGUES, 2007). Esse resíduo pode conter mais de 1000 substâncias diferentes, sendo muitas delas tóxicas como chumbo, arsênio e mercúrio, e ainda conter gases do efeito estufa como os clorofluorcarbonetos (CFC), substâncias halogenadas, bifenilas policloradas (PCB), entre outros (RODRIGUES, 2007 e WIDMER *et al.*, 2005).

A reciclagem desses resíduos é uma alternativa que visa à redução da produção do lixo eletro-eletrônico, entretanto os métodos convencionais para a reciclagem dos REEE como trituração, separação e classificação, produzem um material fino, mas que ainda contém metais valiosos (ANDERSSON *et al.*, 2012). Por este motivo faz-se necessário o desenvolvimento de

novas técnicas de reciclagem e aplicações para esses resíduos. Um método de reciclagem utilizado é o processo de pirólise, que elimina a parte orgânica do resíduo aumentando assim a concentração dos metais (ANDERSSON *et al.*, 2012). Na literatura é reportado que devido às composições de diversos componentes dos equipamentos eletrônicos os REEE podem conter majoritariamente a presença de cobre, proveniente dos sistemas de placas de circuitos impressos, fiações e tubulações destes equipamentos (ZHANG e XU, 2016). Segundo Widmer *et al.* (2005), uma tonelada de REEE pode conter até 0,2 toneladas de cobre e o processo de extração do cobre em circuitos de fiação impressas é arriscado e tem sido discutido como exemplo para mostrar os perigos da indústria de reciclagem dos REEE. Considerando-se esse fato, acredita-se que os REEE possuem potencial para aplicação em reações cupro-Fenton, dando assim outra alternativa para aplicação desses resíduos.

2.3. O processo Fenton

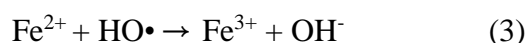
O processo Fenton homogêneo clássico é um processo oxidativo avançado (POA), descoberto por Henry John Horstman Fenton em 1876, consiste de um conjunto de reações cíclicas onde Fe^{2+} e o Fe^{3+} decompõem o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) gerando radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) com forte poder oxidante, como evidenciado na Equação 1 (AGUIAR *et al.*, 2007, BARBUSINSKI, 2009). Os radicais hidroxil possuem um potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido sendo capaz de oxidar compostos orgânicos a CO_2 e H_2O como exemplificado na Equação 2 (PERA-TITUS *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2007).



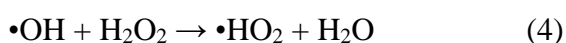
O processo Fenton homogêneo pode ser influenciado por diversos fatores como pH do meio, temperatura, concentração de ferro, concentração de peróxido e qual íon de ferro está disponível (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) (NEYENS e BAEYENS, 2003). O ajuste de pH é uma etapa importante do processo. Estudos relatam que a melhor faixa de pH para o reagente Fenton é entre 2 e 5, sendo o pH 3 o de maior atividade. A presença do H^+ é necessária para a decomposição do peróxido gerando maior quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SHEUNEMANN, 2005; NEYENS e BAEYENS, 2003). Quando a reação ocorre em pH superior a 5 ocorre a conversão do Fe^{2+} a hidróxido de ferro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) que impossibilita a formação do radical hidroxil (SHEUNEMANN, 2005).

Segundo Sun *et al.* (2007) o aumento da temperatura promove um aumento da taxa reação entre o peróxido e os íons de ferro gerando assim mais radicais hidroxil para o meio reacional. Entretanto, segundo Sheunemann (2005) temperaturas acima de 50 °C podem prejudicar a reação devido a decomposição do peróxido em H₂O e O₂.

Para que ocorra a reação Fenton é necessária à presença de íons de ferro, sendo assim, a concentração deles no meio é um parâmetro importante. Em seus estudos Sun *et al.* (2007) percebeu que o excesso de íon Fe²⁺ no meio também pode interferir na velocidade da reação, uma vez que os íons em excesso promovem a reação de terminação do radical hidroxila (Equação 3).



Assim como a concentração de ferro é uma variável importante a concentração de peróxido também é um parâmetro que deve ser monitorado visto que este atua como o agente oxidante indispensável na reação Fenton. Pensando nisso, é importante avaliar a quantidade ótima deste reagente no meio reacional, uma vez que o aumento de sua concentração promove o aumento da velocidade da reação, entretanto o seu excesso promove reações entre o peróxido e o radical hidroxil gerando o radical hidroperoxil menos reativo que o primeiro, como evidenciado por Sun *et al.* (2007) na Equação 4.

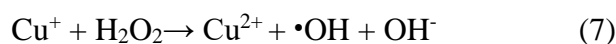


Em sistemas com excesso de Fe³⁺ ocorre o processo chamado *tipo-Fenton* que, apesar de ter sua velocidade de reação inferior ao processo Fenton, tem sido uma alternativa interessante devido ao Fe³⁺ ser uma forma mais abundante e de menor custo (AGUIAR *et al.*, 2007; WALLING, 1995 *apud* AGUIAR *et al.*, 2007). Na reação *tipo-Fenton* o íon férrico reage com o peróxido formando o radical hidroperoxil e Fe²⁺ (Equação 6), podendo o íon de Fe²⁺ formado reagir com peróxido promovendo a reação Fenton em menor escala (AGUIAR *et al.*, 2007).



Assim como o ferro, o cobre também reage com o H₂O₂ formando o radical hidroxil em uma reação chamada Fenton cuprosa ou cupro Fenton (Equação 7) (AGUIAR *et al.*, 2007). Segundo Aguiar *et al.* (2007), na reação cupro-Fenton o complexo formado entre o metal e o peróxido de hidrogênio é mais estável que na reação Fenton ferrosa, assim, sua reação pode

acontecer até 3 vezes mais rápida, entretanto a estabilidade do Cu^+ depende da presença de agentes quelantes ou compostos capazes de provocar constantemente a redução do Cu^{2+} a Cu^+ (AGUIAR *et al.*, 2007).



Novos estudos têm avaliado a aplicação do processo Fenton heterogêneo com a aplicação de alguns minerais como goethita e hematita como fonte de íons ferro, ou até mesmo utilizando suportes como sílica e alumina (BRITTO e RANGEL, 2008; MARTINS *et al.*, 2016). Nesse sistema o processo de oxidação ocorre na interface da fase sólida e líquida. Sendo assim, a velocidade da reação é dependente da área superficial do sólido (ARAÚJO, 2008).

Em seus estudos Araújo, Yokoyama e Teixeira (2007) avaliou a possibilidade da utilização da hematita (Fe_2O_3) em reações de Fenton heterogênea comparando com a eficiência do sistema Fenton homogêneo. Em seu trabalho o autor avaliou a descoloração do corante ativo Vermelho Drimarem X-6BN e obteve resultados de remoção da cor superiores a 98%, nas condições ótimas, resultado semelhante ao obtido com o sistema homogêneo. Entretanto, segundo Araújo, Yokoyama e Teixeira (2007) o sistema heterogêneo apresentou a vantagem de gerar menor lodo quando comparado ao sistema homogêneo o que prova ser viável sua aplicação em processos industriais.

2.4. Contaminantes orgânicos

2.4.1. Corantes têxteis

Os corantes são amplamente utilizados em indústrias alimentícias, têxteis, de papel, de cosméticos, entretanto estes apresentam riscos devido à sua toxicidade e sua alta estabilidade que dificulta sua degradação (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013; KHELIFI *et al.*, 2008). A exposição prolongada a essas substâncias pode causar danos à saúde como alterações nos batimentos cardíacos, náuseas, vômitos entre outros efeitos colaterais (OLIVEIRA, SILVA e VIANA, 2013).

Segundo Kuns *et al.* (2002), as moléculas dos corantes utilizados na indústria têxtil podem ser divididas em duas partes: grupo cromóforo (Figura 3) e a estrutura que tem como função a fixação do corante à fibra (Figura 4). Os corantes podem ser classificados de acordo com estrutura química (azo, antraquinona, entre outros) ou de acordo com sua fixação à fibra

(ácido, direto, básico, de enxofre, reativos entre outros) (KUNS *et. al.*, 2002 e GUARATINI e ZANONI, 2000).

Figura 3. Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo (KUNS *et. al.*, 2002)

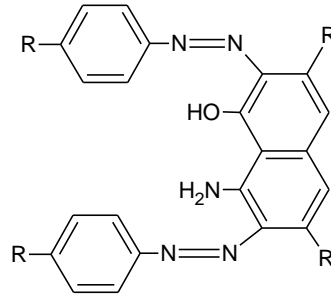
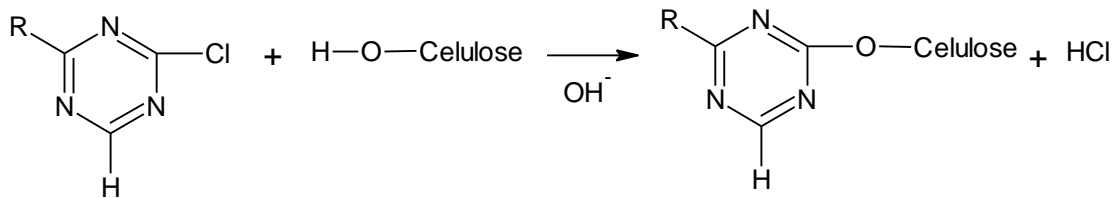


Figura 4. Exemplo de uma interação do corante com a celulose da fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000)



Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos devido à presença dos resíduos de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNS *et. al.*, 2002). Em alguns casos a presença destes é perceptível visualmente até mesmo concentrações baixas como de 1 ppm (GUARATINI e ZANONI, 2000). A presença desses compostos causa não só a poluição visual dos corpos d'água (Fotografia 5), como também alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese, além de provocar alterações na demanda química de oxigênio (DQO) do efluente (KUNS *et al.*, 2002).

Fotografia 5. Despejo de efluente têxtil (a) e rio poluído por corante têxtil (b) .



(a)



(b)

FONTE: TANIA NEIVA (2017) e JORNAL BIOSFERA (2017)

O descarte desses efluentes tem grandes implicações ambientais em vista das características carcinogênicas e mutagênicas que alguns corantes e seus intermediários podem apresentar. Em vista disso, novas tecnologias são buscadas para o tratamento desses efluentes. Existem métodos de tratamento que utilizam processos de coagulação, separação por flotação ou sedimentação, porém estes não removem a coloração e os compostos orgânicos dissolvidos de maneira eficiente (KUNS *et. al.*, 2002). Além deste, existem também processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, entre outros, entretanto é importante destacar que estes processos reduzem significativamente o volume dos resíduos, porém surge o problema da disposição final das fases sólidas geradas (GUARATINI e ZANONI, 2000 e KUNS *et. al.*, 2002).

2.4.2. Contaminantes do petróleo

O petróleo (Fotografia 6) é umas das principais fontes de energia do mundo atual, entretanto o seu uso tem sido também o causador de diversos problemas ambientais (ANDRADE, AUGUSTO E JARDIM, 2010). Por esse motivo, atualmente existe a necessidade de emissões cada vez mais limpas e para isso é cada vez mais importante o uso de combustíveis com menos contaminantes (PERGHER *et al*, 2009). A presença de compostos sulfurados e nitrogenados, classificados como compostos heteroátomos, é indesejável devido à poluição ambiental causada por estes (PERGHER *et al*, 2009 e OLIVEIRA, 2004).

O Brasil é um grande produtor de petróleo, segundo o G1 (2017) foram produzidos em janeiro de 2017 um total de 2,687 milhões de barris por dia. Entretanto, o Brasil tem disponível em suas bacias, principalmente, óleos mais densos que, além de serem os mais baratos no

mercado possuem maior teor de compostos sulfurados e nitrogenados, fazendo-se necessário investimento em tecnologias para remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados (GUIMARÃES, 2011).

Fotografia 6. Exemplo de uma amostra de petróleo

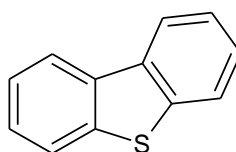


FONTE: CULTURA MIX (2017)

2.4.2.1. Contaminantes sulfurados

Os compostos sulfurados são componentes naturais do petróleo, podendo seu percentual variar de acordo com a sua origem (GUIMARÃES, 2011). Segundo reportado por Guimarães (2011), os compostos sulfurados geralmente estão presentes nos combustíveis em formas de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e gás sulfídrico (Figura 5).

Figura 5. Exemplo de um contaminante sulfurado presentes no Petróleo (GUIMARÃES, 2011)



Dibenzotiofeno

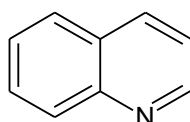
A presença de compostos sulfurados no petróleo acarreta a emissão de gases poluentes durante o seu refino, como o dióxido de enxofre (SO_2) ou Sulfeto de hidrogênio (H_2S) que possuem efeitos danosos e até letais para o homem (AFONSO e PEREIRA, 2010). Já durante a combustão, a presença desses compostos pode representar danos à natureza ou até mesmo às partes metálicas dos automóveis (PERGHER *et al*, 2009). O trióxido de enxofre (SO_3) formado durante a combustão pode reagir com a água formando ácido sulfúrico (H_2SO_4) principal causador da chuva ácida e muito nocivo aos automóveis (PERGHER *et al*, 2009).

Desta maneira, a procura por emissões mais limpas tem impulsionado o desenvolvimento de novas técnicas para remoção do enxofre dos combustíveis. São utilizados processos de hidrotreatamento, ou o uso de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio que representam alternativas caras para a remoção desses compostos. Por outro lado, a adsorção pode ser uma opção mais econômica para esse processo (PERGHER *et al*, 2009).

2.4.2.2. Contaminantes nitrogenados

O teor dos compostos nitrogenados no petróleo é inferior quando comparado aos compostos sulfurados, entretanto estes são considerados venenos catalíticos (OLIVEIRA, 2004). Esses compostos podem ser classificados como compostos básicos (Piridinas, quinolinas etc, como compostos neutros ou fracamente básicos (pirróis, indóis, etc) e como compostos ácidos (hidróxi-piridinas e ácidos indol-carboxílicos) (SNYDER e BUELL, 1968 *apud* OLIVEIRA, 2004). No petróleo os principais contaminantes apresentam estruturas heterocíclicas aromáticas como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Exemplo de um contaminante nitrogenado do petróleo



Quinolina

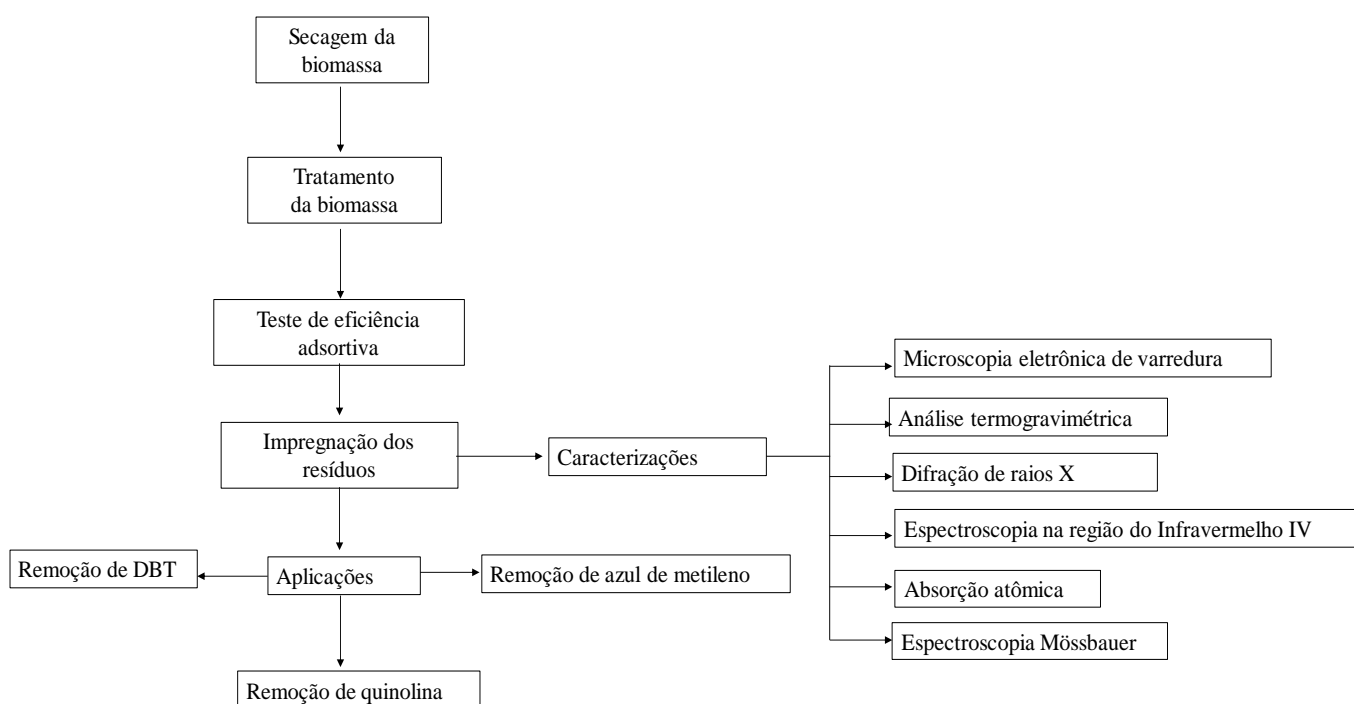
FONTE: GUIMARÃES (2011)

Os compostos nitrogenados produzidos possuem potenciais inibidores dos principais processos de tratamento dos combustíveis, além de causar a desativação dos catalisadores de craqueamento e alterar a cor em algumas frações do petróleo (GUIMARÃES, 2011). Além desses problemas, durante a combustão em motores automotivos, há a liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) que contribuem para a chuva ácida, além de contribuir para a formação do *Smog* fotoquímico que consiste na formação de uma fumaça de coloração castanha devido a incidência da luz solar sobre poluentes veiculares e que pode acarretar danos à saúde (ANDRADE e SARNO, 1990; KORIAKIN, PONVEL e LEE, 2010; TOMINAGA e NAGAI, 2010).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizaram-se casca e semente de mamão para síntese de biomassa, a qual foi submetida a diferentes tipos de tratamentos visando melhorar as propriedades adsorptivas desse material. Após a realização dos tratamentos, testou-se a capacidade adsorptiva dos materiais e o que apresentou o melhor resultado foi impregnado com o PA e o REEE. Após a impregnação, os materiais foram caracterizados e aplicados em reações de catálise como mostrado no Esquema 1.

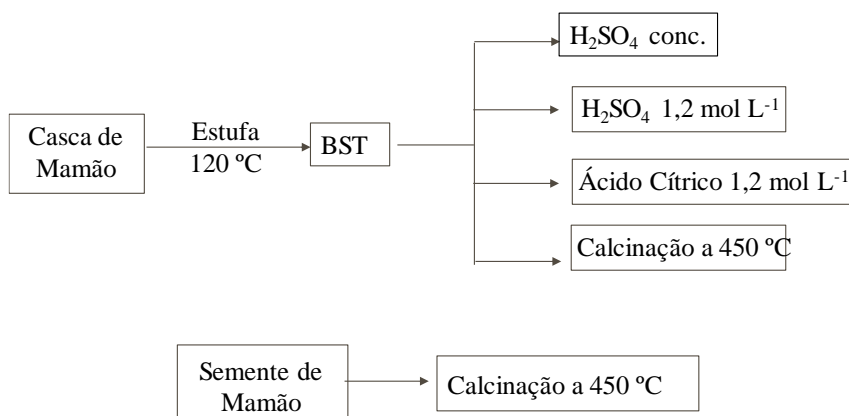
Esquema 1. Resumo dos procedimentos realizados no trabalho



3.1 Secagem da biomassa

As cascas do mamão *papaya* foram inicialmente lavadas com água corrente, higienizadas com hipoclorito de sódio e lavadas novamente com água corrente para a remoção do hipoclorito. Em seguida, cortaram-se as cascas de mamão em pequenas tiras e deixou-se na estufa a 120 °C durante 24 horas. Após esse procedimento, trituraram-se as cascas secas em um liquidificador usando pulsos rápidos até que a biomassa adquirisse a característica de um sólido pulverizado. Em seguida macerou-se a amostra a fim de reduzir o tamanho de partículas do sólido formado. Esse material foi chamado de biomassa sem tratamento (BST).

Em seguida a BST foi submetida a diferentes rotas de tratamento, como evidenciado no Esquema 2.

Esquema 2. Resumo dos tratamentos aos quais a biomassa foi submetida

3.1.1. Biomassa tratada com ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄)

Inicialmente preparou-se uma solução de Ácido Sulfúrico 1,2 mol L⁻¹. Em seguida adicionaram-se 500 mL da solução de ácido sulfúrico concentrado a 5 g da biomassa e aqueceu-se em refluxo a 100 °C durante 6 horas. Em seguida, lavou-se o sólido com uma solução de bicarbonato de sódio até pH neutro e secou-se na estufa a 100 °C durante 24 horas

3.1.2. Biomassa tratada com Ácido Sulfúrico 1,2 mol L⁻¹ (H₂SO₄)

Adicionaram-se 10 g da biomassa a 300 mL de uma solução de 1:1 de H₂SO₄ em água e manteve-se em refluxo a 100 °C durante 24 horas. Em seguida lavou-se o sólido com uma solução de bicarbonato de sódio, e transferiu-se para estufa a 120 °C durante 24 horas.

3.1.3. Biomassa tratada com ácido cítrico (C₆H₈O₇)

De acordo com a metodologia de Rodrigues *et. al.* (2006) agitou-se 1 g da biomassa em 20 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ durante 2 horas. Em seguida, lavou-se a biomassa repetidas vezes com água destilada e secou-se em estufa a 55 °C durante 24 horas.

Adicionou-se à biomassa, ácido cítrico 1,2 mol L⁻¹ obedecendo a proporção 8,3 mL / g de biomassa e manteve-se agitando durante 30 min. Secou-se a biomassa em estufa a 55 °C e após 24 horas aumentou-se a temperatura para 120 °C durante 90 min.

Por fim, lavou-se a biomassa com água destilada com a temperatura entre 60 e 80 °C repetidas vezes e secou-se a 55 °C durante 24 horas.

3.1.4. Casca de mamão calcinada

Transferiram-se cerca de 5 g de biomassa para um cadinho de porcelana e colocou-se na mufla a 450 °C durante 3 horas.

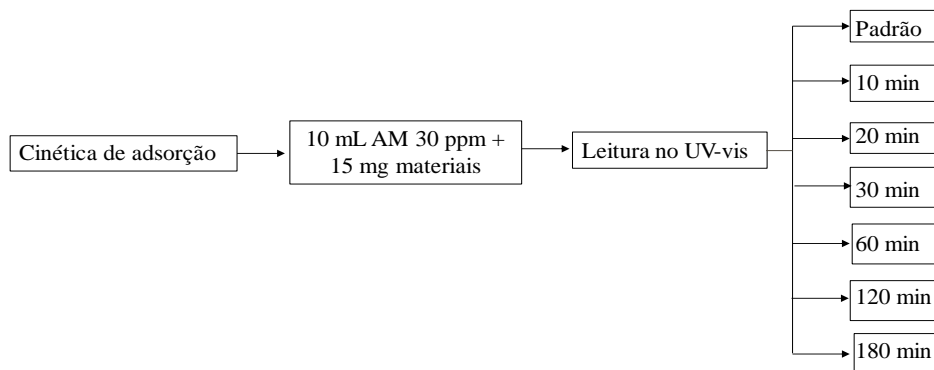
3.1.5. Semente de mamão calcinada

Transferiram-se as sementes do mamão sem tratamento para um cadinho de porcelana e colocou-se na mufla a 450 °C durante 3 horas. Após esse tempo, macerou-se o material e reservou-se.

3.2 Teste de eficiência adsortiva da biomassa

Para testar a eficiência adsortiva das biomassas obtidas realizaram-se testes de adsorção com o corante Azul de Metileno (AM), Esquema 3.

Esquema 3. Teste de eficiência adsortiva

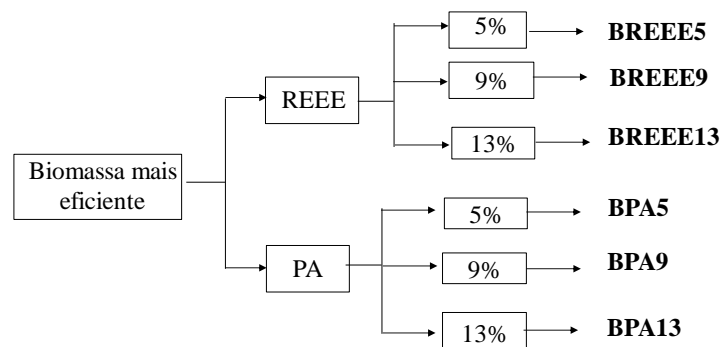


Para isso, adicionaram-se 15 mg da biomassa em 10 mL da solução de AM (30 ppm) e acompanhou-se a cinética de adsorção nos tempos 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 min e 24 horas no equipamento UV-VIS Varian, observando-se a variação da absorbância no comprimento de onda máximo $\lambda = 611,9$ nm.

3.3 Impregnação

Escolheu-se a biomassa de acordo com sua eficiência na adsorção do corante e realizou-se a impregnação desta por via úmida de acordo com os procedimentos descritos a seguir, Esquema 4.

Esquema 4. Esquema das impregnações da biomassa



3.3.1. Impregnação com pó de aciaria

Adicionou-se o PA na proporção de 5, 9 e 13% a 3 g da biomassa e manteve-se o sistema em agitação por 3 horas. Logo após evaporou-se a água do sistema em estufa a 100 °C e em seguida calcinou-se o material a 150 °C. Nomearam-se os materiais de acordo com a proporção de impregnação do resíduo impregnado: BPA5, BPA9 e BPA13.

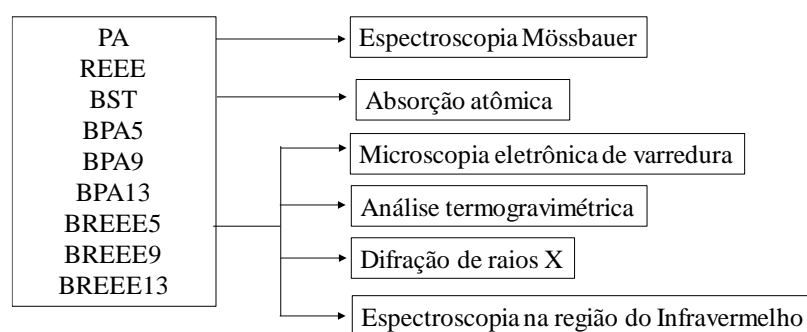
3.3.2. Impregnação com Resíduo de equipamentos eletroeletrônicos moídos

Adicionou-se o resíduo de equipamentos eletroeletrônicos moídos na proporção de 5, 9 e 13% a 3 g da biomassa e manteve-se o sistema em agitação por 3 horas. Logo após evaporou-se a água do sistema em estufa a 100 °C e em seguida calcinou-se o material a 150 °C. Nomearam-se os materiais de acordo com a proporção de impregnação do resíduo impregnado: BREEE5, BREEE9 e BREEE13.

3.4 Caracterizações

Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas de acordo com o Esquema 5.

Esquema 5. Caracterizações realizadas nos materiais



3.4.1 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250 (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando o ferro como referência). Para obtenção dos espectros foi utilizada a geometria de transmissão. As análises foram realizadas no CDTN.

3.4.2. Absorção atômica

A amostra do REEE foi aberta em meio ácido e as absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Hitachi Z-8200. Foram determinados os teores de ferro, cobre lítio, cádmio, alumínio, estanho, chumbo e zinco.

3.4.3 Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios X de Cu, utilizando o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} , onde o silício foi usado como padrão externo. As análises foram realizadas no Laboratório da Engenharia Civil no CEFET-MG.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de observar a morfologia do material, a análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan, com as amostras dispersas em uma placa de silício. As análises foram realizadas no Laboratório da Engenharia de Materiais no CEFET-MG.

3.4.5 Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 15 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , submetidos ao aquecimento até 900°C com razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de química do CEFET-MG.

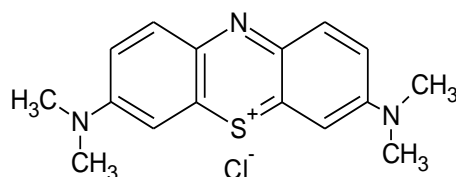
3.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de IVTF foram realizadas no equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, com varredura de 4000 à 400 cm^{-1} . Para as leituras foram feitas pastilhas utilizando KBr para diluição das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de caracterizações de Materiais do Departamento de química do CEFET-MG.

3.5 Aplicações

3.5.1 Contaminantes têxteis

Os corantes têxteis são moléculas estáveis, de grande massa molecular e de difícil degradação podendo assim causar grandes danos ambientais. Assim, os corantes são muito utilizados em reações de adsorção e oxidação em catálise. O corante Azul de Metileno (Figura 7) é um corante catiônico muito utilizado na indústria têxtil para tingir calças *jeans* (OLIVEIRA, 2013).

Figura 7. Estrutura da molécula de Azul de Metileno

FONTE: Autor

3.5.1.1 Adsorção de azul de metileno (AM)

Utilizando a metodologia adaptada de Martins *et al.* (2016), inicialmente estudou-se a cinética de adsorção dos materiais com soluções do corante têxtil. Para isso, mediram-se 15 mg dos materiais e adicionaram-se em 10 mL da solução do AM (30 ppm). Acompanhou-se a cinética de adsorção nos tempos 0, 10, 20, 30, 60, 120, 180 min e 24 horas, observando-se a variação da absorbância dada pelo Espectômetro UV-VIS Varian modelo Cary 50 Cont no comprimento de onda máximo $\lambda = 611,9$ nm.

3.5.1.2 Oxidação de Azul de metileno

Após o estudo do efeito de adsorção dos materiais, realizou-se o teste de oxidação com base na metodologia adaptada de Martins *et al.* (2016). Para isso, uma nova solução de 30 ppm de AM foi adicionada e adicionaram-se 300 μ L de peróxido de hidrogênio. A cinética de oxidação dos materiais foi acompanhada nos tempos 0, 10, 20, 30, 60, 120, 180 e 24 horas, observando-se a variação da absorbância medida Espectômetro UV-VIS Varian modelo Cary 50 Cont no comprimento de onda máximo $\lambda = 611,9$ nm.

3.5.3 Adsorção de quinolina

De acordo com a metodologia adaptada de Martins *et al.* (2016), adicionaram-se 50 mg do material em 10 mL de quinolina (500 ppm) em ciclohexano. Retirou-se uma alíquota da solução padrão de quinolina e outra após 3 horas em contato com o material e realizaram-se as leituras das alíquotas no equipamento GC-FID Agilent 6890, onde se observou a variação da área do pico referente à quinolina.

3.5.4 Oxidação de quinolina

Segundo a metodologia adaptada de Martins *et al.* (2016), após reservar-se a alíquota de adsorção, adicionaram-se 2 mL de acetonitrila e 400 μ L de peróxido de hidrogênio. Colocou-se o sistema em refluxo a 60 °C durante 3 horas. Após as 3 horas retirou-se uma alíquota e realizou-se a leitura em um equipamento GC-FID Agilent 6890. E a partir da redução da área do pico correspondente à quinolina obteve-se a porcentagem de oxidação.

3.5.5 Adsorção de dibenzotiofeno (DBT)

Adicionaram-se 50 mg do material em 10 mL solução de dibenzotiofeno (500 ppm) em ciclohexano. Retirou-se uma alíquota da solução padrão de DBT e outra após 3 horas em contato com o material e realizaram-se as leituras das alíquotas no equipamento GC-FID Agilent 6890. Observou-se a variação da área do pico referente ao DBT.

3.5.6 Oxidação de Dibenzotiofeno

Após reservar-se a alíquota de adsorção, adicionaram-se 2 mL de acetonitrila e 400 µL de peróxido de hidrogênio. Colocou-se o sistema em refluxo a 60 °C durante 3 horas. Após as 3 horas retirou-se uma alíquota e realizou-se a leitura em um equipamento GC-FID Agilent 6890. E a partir da redução da área do pico correspondente ao DBT obteve-se a porcentagem de oxidação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

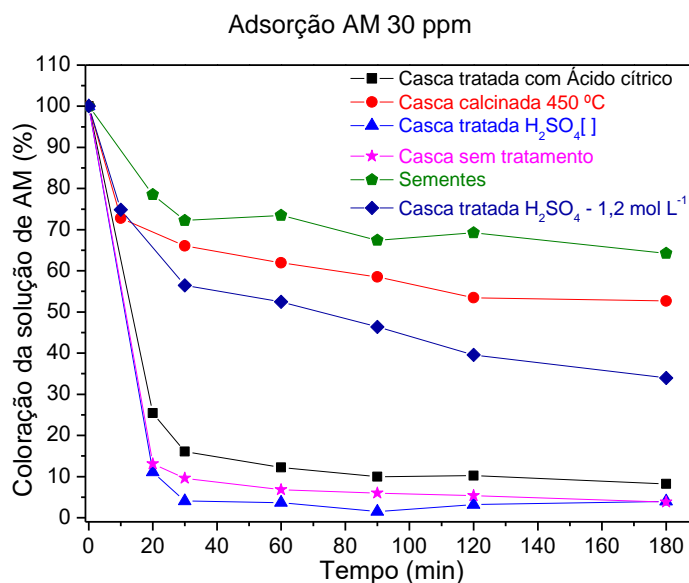
As cascas de mamão foram secas a 120 °C e foram propostas diferentes rotas de tratamento para potencializar o efeito adsortivo da biomassa. Segundo Rodrigues *et. al.* (2006) o tratamento com ácido cítrico distribui sobre a superfície da biomassa grupos capazes de adsorver moléculas por atração eletrostática, melhorando assim o poder adsortivo do material.

As cascas secas e as sementes do mamão foram submetidas a um processo térmico a 450 °C, com atmosfera de oxigênio, a fim de promover a formação de poros em sua superfície e o aumento de sua área superficial. Não foram usadas temperaturas superiores para evitar que toda matéria carbonácea fosse queimada e convertida a CO e CO₂, uma vez que o material estava em contato com o oxigênio do ar (LABEGALINI, 2013).

Por fim, o tratamento com o ácido sulfúrico visa promover o aumento da porosidade do material além de possivelmente distribuir cargas sobre a superfície do mesmo. Devido as suas propriedades, o ácido é utilizado como agente desidratante e oxidante durante o processo (YANG *et. al.*, 2010).

4.1 Testes de eficiência das biomassas

Para testar a eficiência adsortiva dos materiais realizou-se um teste de adsorção de corante têxtil. Para isso, utilizou-se o azul de metileno, um corante catiônico, e observou-se a cinética de adsorção das biomassas após os diversos tratamentos. Os resultados podem ser observados no Gráfico 1.

Gráfico 1. Resultados da adsorção do AM para todos os materiais

Observou-se que após 180 minutos em contato com a solução de AM a biomassa sem tratamento e a biomassa tratada com ácido sulfúrico apresentam os melhores resultados, adsorvendo 100% do AM, enquanto as cascas tratadas com ácido cítrico adsorveram um total de 92%, a tratada com o ácido sulfúrico 1,2 mol L⁻¹ adsorveu 66% e a casca e sementes calcinadas adsorveram 48% e 36%, respectivamente. Acredita-se que esse resultado obtidos para os materiais tratados termicamente sejam decorrentes da queima da matéria orgânica.

Com base nesse resultado escolheu-se a biomassa que seria utilizada como suporte para os resíduos. Apesar da biomassa tratada com ácido sulfúrico possuir uma cinética mais rápida, o resultado final é idêntico ao da biomassa sem tratamento. Para realizar-se o tratamento com o ácido sulfúrico é necessário utilizar o reagente concentrado o que acaba gerando um grande volume de resíduo ao final da síntese. Com isso, a utilização da biomassa sem tratamento representa uma rota mais barata e mais prática por não usar reagentes, além de ser mais verde uma vez que não há a geração de resíduo.

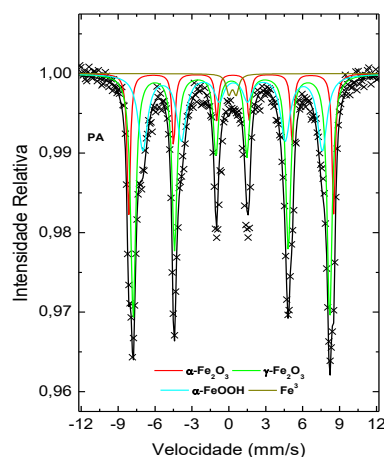
4.2 Caracterização dos materiais

Após a definição da biomassa a ser utilizada como suporte, realizou-se a impregnação dos resíduos por via úmida, respeitando uma proporção de 5, 9 e 13% de resíduo na biomassa. Os materiais impregnados não foram expostos a temperaturas muito altas para evitar que ocorresse a queima da matéria orgânica presente na biomassa. Assim, submeteu-se os materiais a temperatura de 150 °C durante 3 horas e por fim maceraram-se os materiais.

4.2.1. Espectroscopia Mössbauer

O PA foi caracterizado inicialmente por espectroscopia Mössbauer para determinar as fases de ferro presentes neste (Figura 8).

Figura 8. Espectro Mössbauer para o PA



A partir do resultado foi possível determinar a porcentagem relativa das fases de ferro presentes no PA como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros hiperfinos determinados para o pó de aciaria

Amostra	Fase	δ (mm s ⁻¹)	Δ/ε (mm s ⁻¹)	B _{HF}	AR (%)
Pó de aciaria	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,14	51,6	17
	γ -Fe ₂ O ₃	0,30	0,01	49,5	50
	α -FeOOH	0,43	-0,09	45,2	31
	Fe ³⁺	0,40	0,60		2

δ - deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; ε - deslocamento quadrupolar; Δ - desdobramento quadrupolar; B_{HF} - campo magnético hiperfino; AR - área subspectral relativa.

A partir dos dados mostrados na Tabela 1 conclui-se que encontra-se majoritariamente no PA o ferro na fase de maghemita (γ -Fe₂O₃) sendo 50% de sua composição, além de hematita (α -Fe₂O₃) sendo 17% de sua composição e goethita (FeOOH) em porcentagem relativa de 31% e ainda observou-se a presença de Fe³⁺ disperso em sua estrutura em menor quantidade.

4.2.2. Absorção atômica

Como o REEE apresenta uma matriz complexa, realizou-se a espectroscopia de absorção atômica com o objetivo de determinar os teores dos metais presentes nessa amostra. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 2.

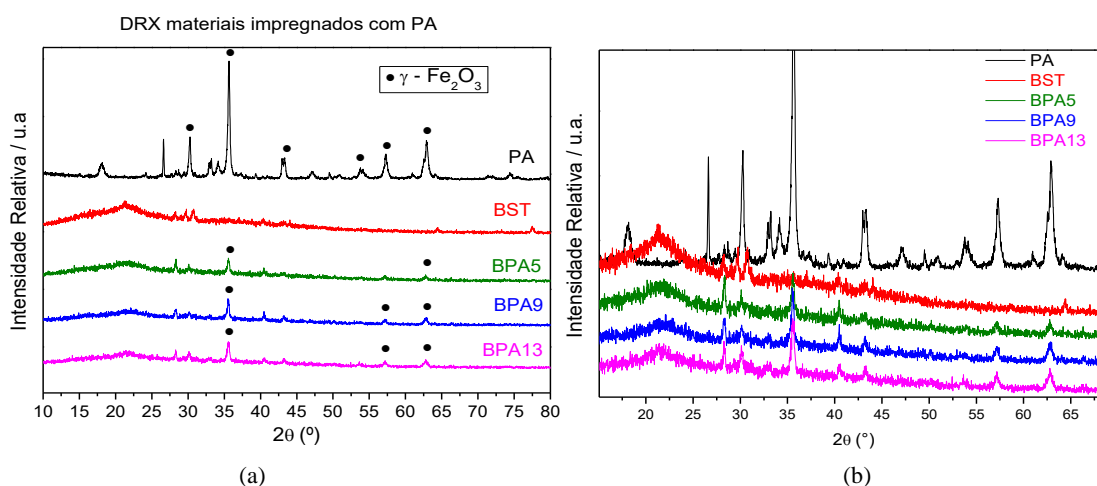
Tabela 2. Teores de metais analisados na espectrofotometria de absorção atômica

	Fe (%)	Cu (%)	Li (%)	Cd (%)	Al (%)	Sn(%)	Pb (%)	Zn (%)
REEE	7,70	30,39	0,90	0,02	1,97	2,43	1,43	1,41

Com base nos resultados foi possível confirmar que a amostra possui um alto teor de cobre, assim como possui também um teor considerável de ferro. Observou-se também a presença de outros metais tóxicos como chumbo, porém em concentrações baixas.

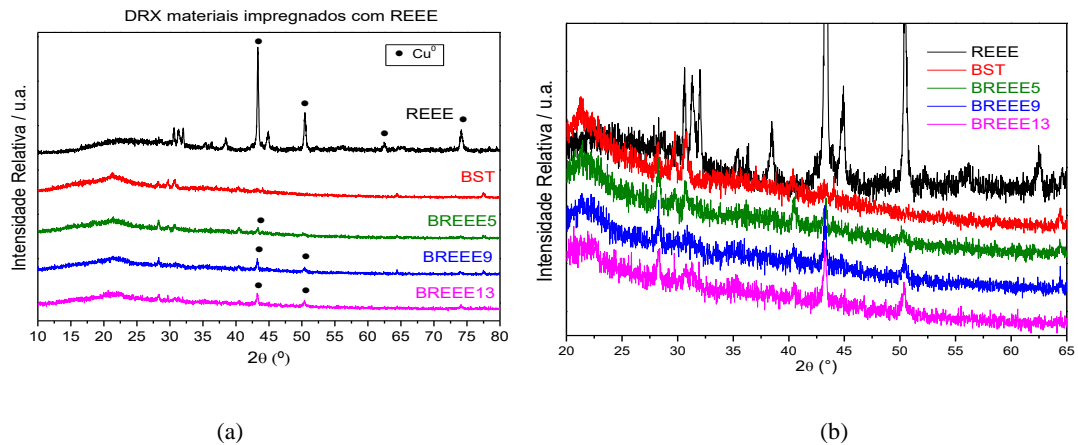
4.2.3. Análise de difração de raios X

Os materiais foram caracterizados por DRX para observar os perfis dos padrões de difração e assim como confirmar a impregnação. Os difratogramas dos materiais podem ser observados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9. Difratograma dos materiais impregnados com PA (a) aproximação dos difratogramas (b)

É possível perceber que a biomassa apresenta características de uma amostra pouco cristalina. No difratograma do PA é possível observar picos em 30° , $35,6^\circ$, $43,3^\circ$, $53,7^\circ$, $57,3^\circ$ e $62,9^\circ$ identificados com o auxílio do software Xpovder como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), número do card 39-1346 o.089 Maghemite-\ITC\RG, uma fase oxidada da magnetita e que recebe o símbolo γ para ser diferenciada da Hematita e que possui propriedades magnéticas. Após a impregnação, pode-se observar a presença dos picos em $35,6^\circ$, $57,3^\circ$ e $62,9^\circ$ correspondentes ao PA. Pode-se observar por meio da sobreposição dos gráficos que a intensidade do pico em $35,6^\circ$ é um pouco superior no material BPA9 do que no BPA13, o que pode indicar que a impregnação pode não ter sido tão eficiente no material BPA13.

Figura 10. Difratogramas dos materiais impregnados com REEE (a) aproximação dos difratogramas (b)

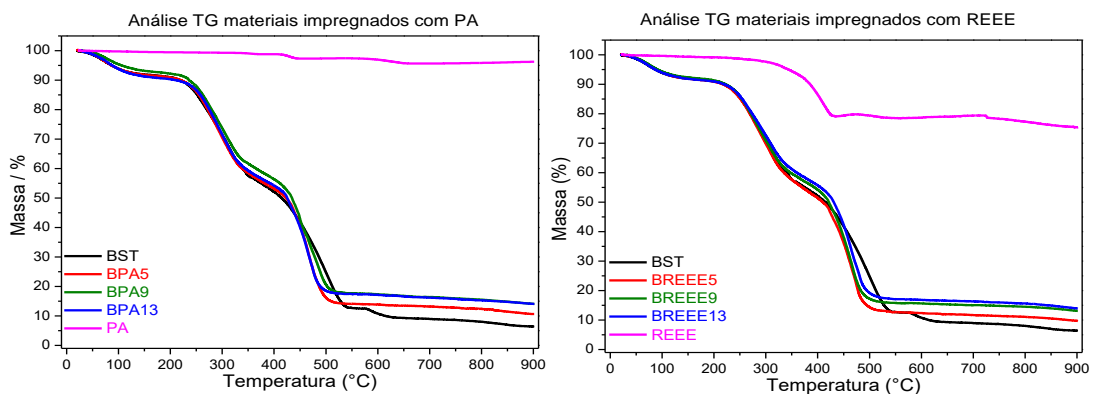


Já na biomassa impregnada com o REEE observam-se os picos em 43,3°, 50,5°, 74,2° e 89,9°, identificados com o auxílio do X Powder como Cobre (Cu), número do card 851326 0.050 Copper. Assim como nos materiais impregnados com PA observou-se que a intensidade dos picos em 43,3° dos materiais impregnados com 9 e 13% apresentam aparentemente mesma intensidade, indicando a possível impregnação incompleta nos materiais de 13%.

4.2.4. Análise Térmica

Realizou-se a análise termogravimétrica com o intuito de observar o comportamento térmico dos materiais, assim como calcular o teor do resíduo impregnado na biomassa. O resultado da análise TG pode ser observado na Figura 11.

Figura 11. Resultados da Análise Termogravimétrica



Através das curvas TG pode-se observar que o PA apresenta uma perda de massa, de apenas 4%, enquanto o REEE apresenta uma perda de 25% em aproximadamente 300 °C até 450 °C, que pode estar relacionada a queima dos diversos tipos de materiais poliméricos que compõem o resíduo, uma vez que à temperatura de decomposição dos polímeros usados como polietileno e polipropileno apresenta-se nessa mesma faixa (GALLO e AGNELLI, 1998). Na biomassa observa-se uma grande perda de massa (94%), onde possivelmente até 200 °C a perda

é referente às moléculas de água adsorvida no material, enquanto a partir de 350 °C a perda é referente à queima de matéria orgânica.

É possível observar pelas curvas TG (Figura 11) que a massa residual dos materiais impregnados ao fim da análise é superior à da BST, indicando a presença dos resíduos impregnados. A partir da análise TG, foi possível calcular o teor de impregnação real de cada uma das biomassas. Para isso, observou-se a porcentagem de massa residual sem a impregnação de nenhum dos resíduos, 6,4%. Em seguida, com base na porcentagem residual do PA e do REEE puros pôde-se calcular porcentagem teórica, e a partir desses valores foi possível calcular a porcentagem de impregnação real de cada um dos materiais como mostrado na Tabela 3.

Para realizar-se o cálculo considerou-se as porcentagens residuais de massa de cada um dos materiais puros. Sabe-se que para uma composição de 100% de biomassa tem-se um percentual de massa residual de 6,4%, já para o percentual de 95% (presente nos materiais com 5% de resíduos impregnados) tem-se uma porcentagem residual teórica de 6,1% e assim por diante. Já para os resíduos impregnados puros tem-se uma porcentagem residual de 96% e 72% para o PA e o REEE, respectivamente, sendo esperado então porcentagens de 4,8% para o PA e 3,6% para o REEE nos teores de impregnação de 5%. Com base nesses cálculos teóricos calcularam-se os teores de impregnação real.

Tabela 3. Valores de porcentagem de massa residual teórica e experimental no TG, usados para calcular a porcentagem real de cada material.

Material	%Teórica	% Experimental	% Impregnação real
BST	-	6,4	-
BPA5	6,1 + 4,8	10,6	4,9
BPA9	5,8 + 8,7	14,09	8,8
BPA13	5,6 + 12,5	14,07	10,1
BREEE5	6,1 + 3,6	9,7	5,0
BREEE9	5,8 + 6,4	13,1	9,6
BREEE13	5,6 + 9,3	13,95	12,2

A biomassa impregnada com 5% de PA apresentou um teor de 4,8%, enquanto o de 9% de PA apresentou um teor de 8,8% e o de 13% PA apresentou um teor de 10,1%, confirmando assim que o material impregnado com 13% apresenta um teor inferior ao esperado.

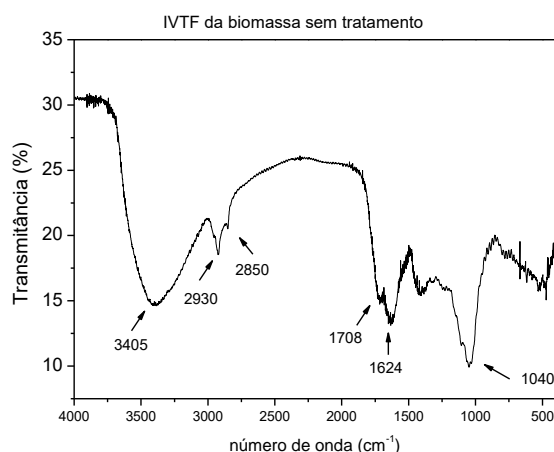
Para os materiais impregnados com o REEE observou-se que o BREEE5 apresentava um teor de 5,0% de resíduo impregnado, enquanto o de 9% de REEE apresentava um teor de 9,6% e o de 13% de REEE possuía um teor de 12,2%. Com esses resultados pode-se concluir que a impregnação de 13% para o PA não ocorreu de maneira esperada podendo ser decorrente

de erros experimentais ocasionando uma impregnação irregular da biomassa, podendo ter partículas impregnadas e outras não.

4.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho

O resultado da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a biomassa sem tratamento e para os materiais pode ser observado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Resultado da espectroscopia vibracional na região do infravermelho da biomassa sem tratamento



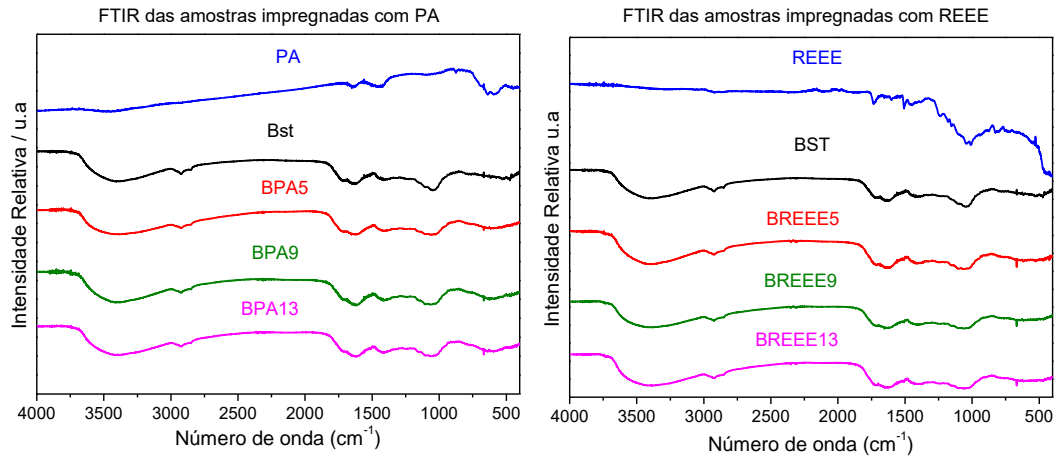
Pode-se observar em 3405 cm^{-1} uma banda referente aos estiramentos dos grupos hidroxila (-OH) o que demonstra que as temperaturas mais brandas não causaram a desidratação completa dos componentes naturais da biomassa (PAVIA, 1996 *apud* MOREIRA, 2010; LABEGALINI, 2013). Já nos números de onda iguais a 2930 e 2850 cm^{-1} tem-se as bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos metila e metileno (LABEGALINI, 2013) que podem ser referentes às proteínas e carboidratos da casca do mamão. As bandas presentes em 1708 e 1624 cm^{-1} são referentes aos estiramentos dos grupos carbonila (C=O) presentes em ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas (LABEGALINI, 2013). É importante ressaltar que a banda em 1708 cm^{-1} é característica de materiais que possuem pectina em sua estrutura (JACQUES *et. al.*, 2007 *apud* MOREIRA, 2010). Por fim, a banda presente em 1040 cm^{-1} está relacionada as vibrações dos grupos C-O que podem pertencer a grupos fenólicos presente nas cascas (MOREIRA, 2010).

Tabela 4. Resultados da análise FTIR

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3405	ν OH
2930 e 2850	ν_{sim} e ν_{ass} CH_3 e CH_2
1708 e 1624	ν C=O
1040	ν C-O

Com base nessas observações, acredita-se que contaminantes catiônicos se ligariam à biomassa por atração eletrostática devido a presença dos grupos carboxílicos e fenólicos presentes na mesma (JACQUES *et. al.*, 2007 *apud* MOREIRA, 2010).

Figura 13. Resultado da análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

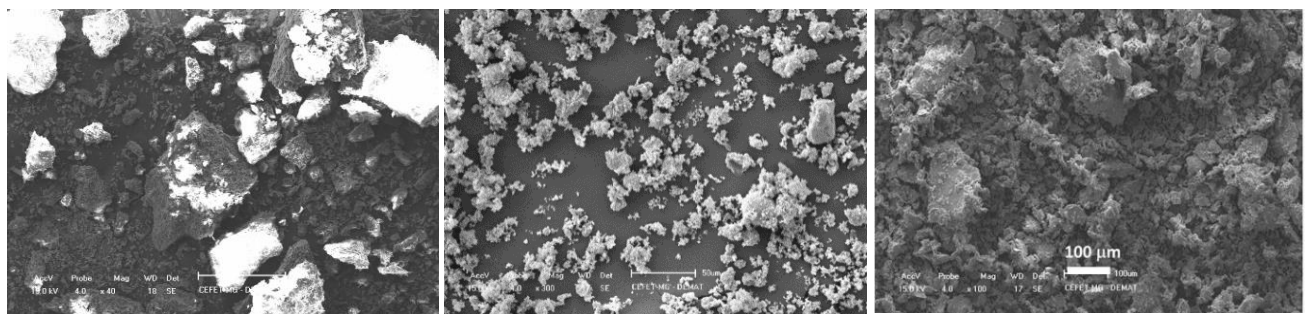


A Figura 13 apresenta os espectros obtidos para os materiais impregnados e percebe-se que após a impregnação os materiais apresentam bandas características da biomassa sem tratamento. Não foi possível observar bandas referentes à presença dos resíduos na biomassa, uma vez que o teor de impregnação desses é baixo e as bandas ativas dos resíduos possuem números de onda próximos as bandas ativas da biomassa.

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura

Ao analisar as imagens de MEV é possível notar que a biomassa sem tratamento possui uma distribuição de partículas de tamanhos variados e bem maior quando comparada ao PA e ao REEE (Figura 14). Observa-se também que o PA apresenta uma superfície característica de óxido, enquanto a biomassa apresenta uma superfície irregular assim como o REEE.

Figura 14. Imagem do MEV para a BST (a), PA (b) e REEE (c)



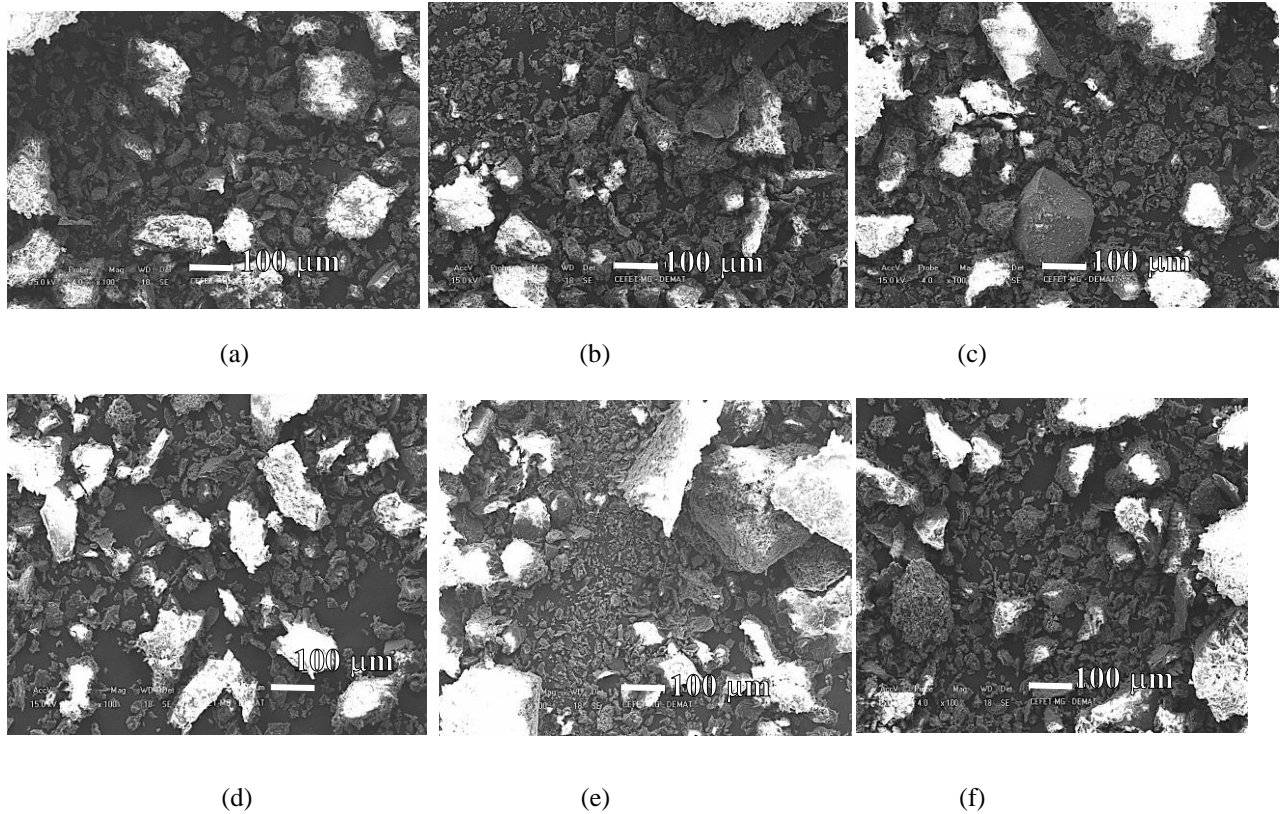
(a)

(b)

(c)

Ao observar os resultados dos materiais impregnados pode-se perceber a redução do tamanho de partículas quando comparado a BST (Figura 15).

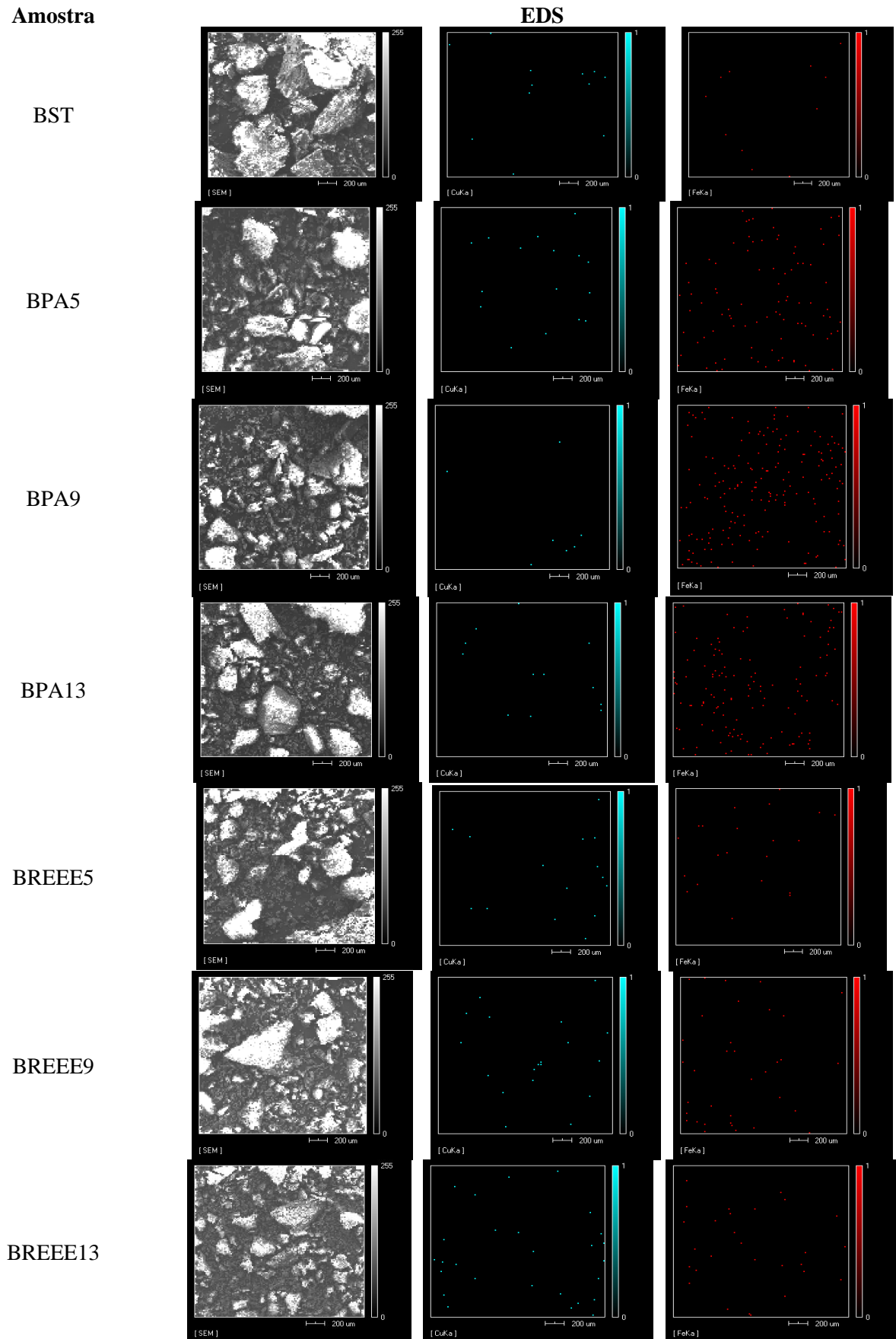
Figura 15. Imagens do MEV da BPA5 (a), BPA9 (b), BPA13 (c), BREEE5 (d), BREEE9 (e) e BREEE13 (f)



Para avaliar melhor a impregnação dos resíduos na biomassa, foi feito o mapeamento elemental de cobre e ferro e dessa maneira foi possível observar a distribuição do resíduo nas partículas de biomassa (Figura 16).

Nota-se que na BST há uma pequena quantidade de Fe e Cu, mas quando observa-se o mapeamento dos materiais, percebe-se um considerável aumento desses elementos. Na biomassa impregnada com o PA observa-se um significativo aumento na quantidade de Fe presente nas amostras, enquanto nas amostras impregnadas com o REEE percebe um menor aumento da quantidade de Fe, mas percebe-se um relativo aumento na quantidade de Cu quando comparado as amostras com PA. Aparentemente, o material BPA9 e o BPA13 possuem uma quantidade parecida de Fe dispersa em suas superfícies.

Figura 16. Imagens da análise do MEV com EDS de todas as amostras



4.3 Aplicações

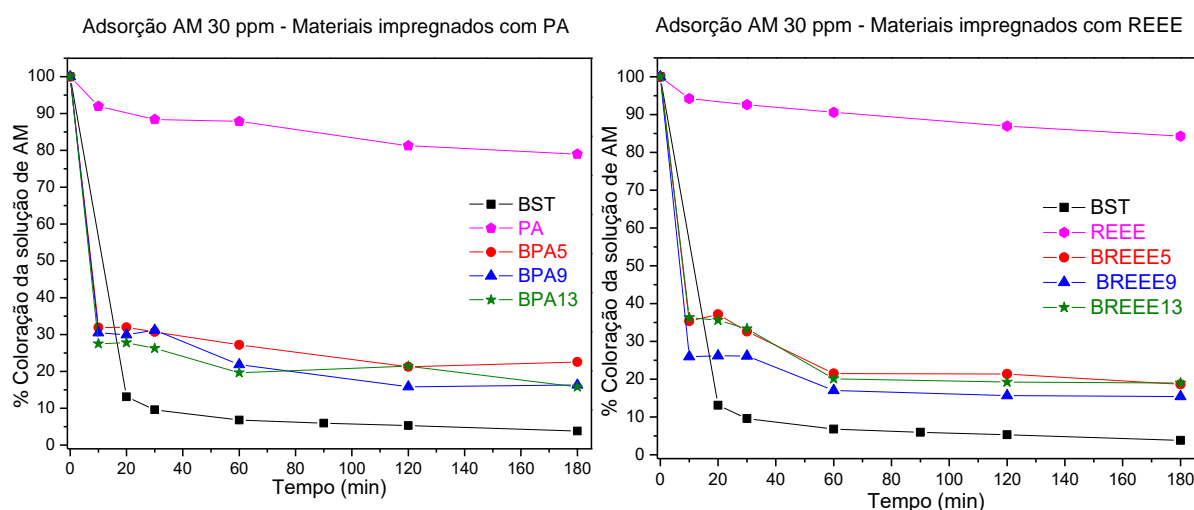
Após a realização das caracterizações, os materiais foram submetidos a testes de adsorção e oxidação de moléculas orgânicas para avaliar a capacidade adsortiva da biomassa aplicada como suporte e oxidativa decorrente da reação Fenton que ocorre devido à presença de Fe e Cu nos resíduos.

4.3.1. Corantes Têxteis

4.3.1.1 Adsorção

Realizou-se a cinética de adsorção dos materiais para AM 30 ppm e os resultados podem ser observados no Gráfico 2. Os resultados foram obtidos pela variação da absorbância lida no comprimento de onda de máxima absorbância.

Gráfico 2. Resultados dos testes de adsorção de AM



Como pode ser observado nos resultados, a BST apresenta um bom potencial de adsorção de AM, adsorvendo 96%. Já para o PA percebe-se um comportamento contrário da BST, uma vez que ele não adsorve bem AM (21%) assim como o REEE, adsorvendo apenas 16%.

Percebe-se que a impregnação dos resíduos na biomassa reduz a capacidade adsortiva do material para AM. Entretanto, apesar da redução decorrente da impregnação, observa-se que a adsorção de AM foi significativa sendo de até 85% para os materiais BPA13 e BREEE9. Os materiais impregnados com 9% de PA e, 5% e 13% de REEE apresentaram resultados bem próximos 84%, 81% e 81% respectivamente, enquanto o material impregnado com 5% de PA apresentou a menor adsorção, sendo 78%.

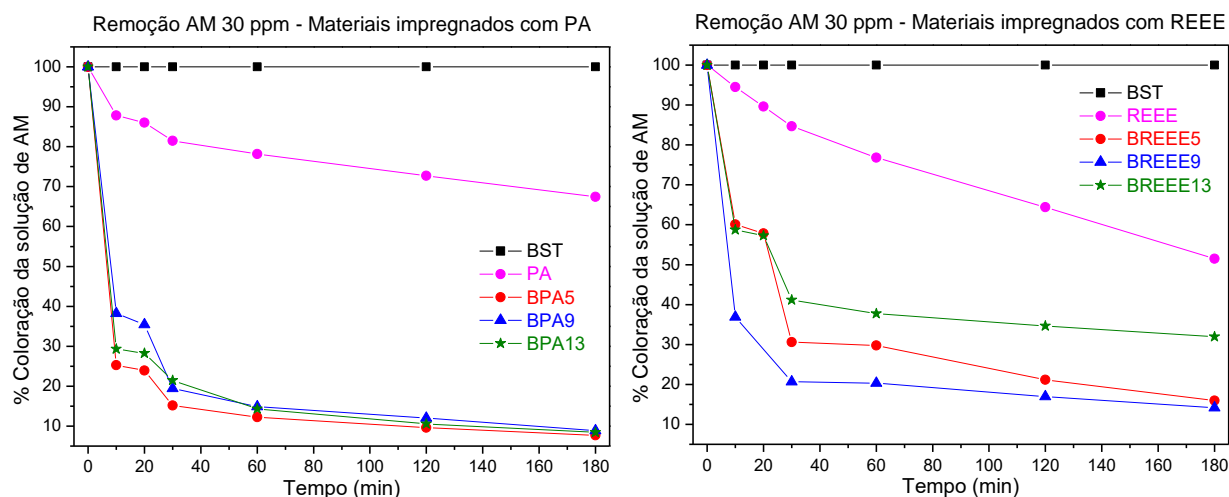
O comportamento semelhante dos materiais com teor de 9 e 13% de PA pode ser justificado pela semelhança dos teores práticos calculados a partir da análise termogravimétrica, onde um apresenta teor de 8,8% e o outro de 10,1% respectivamente.

4.3.1.2 Oxidação

A biomassa foi impregnada com o objetivo de obter-se um material que possui características adsorviva e também oxidativa. Para isso, ambos os resíduos impregnados na biomassa têm ferro e/ou cobre em sua composição, possibilitando assim a realização do processo oxidativo.

A degradação dos corantes é caracterizada pela descoloração da solução, e pode ser observada pelo espectrômetro UV-vis (Gráfico 3).

Gráfico 3. Resultados dos testes de degradação de AM

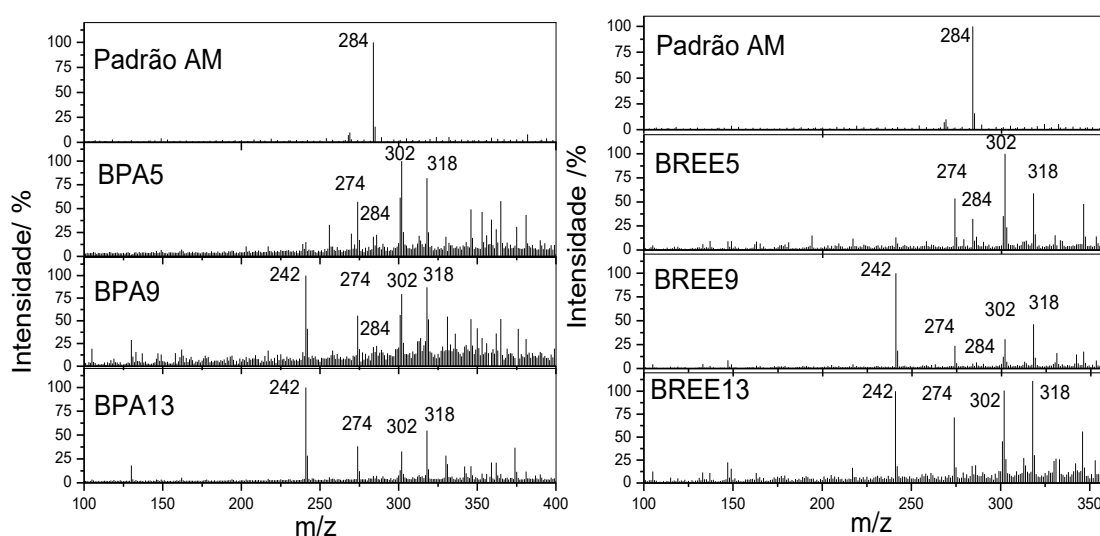


Observando-se o resultado, percebe-se que os materiais impregnados possuem uma porcentagem de degradação maior do que os resíduos puros, sendo que os materiais impregnados com PA apresentam um índice de remoção de 92%, após 180 minutos, para todos os materiais, enquanto os materiais impregnados com REEE apresentam índices de remoção de 84%, 86% e 68% para os teores de impregnação de 5, 9 e 13%, respectivamente. Já os resíduos puros apresentam um índice de remoção de 33% para o PA e 49% para o REEE. Acredita-se que esse comportamento pode ser decorrente da disponibilidade do Fe ou do Cu em cada material, apesar do resíduo puro apresentar maior teor destes elementos, a impregnação torna as fases metálicas mais disponíveis para a reação. Outro fator que pode ter influência nesse

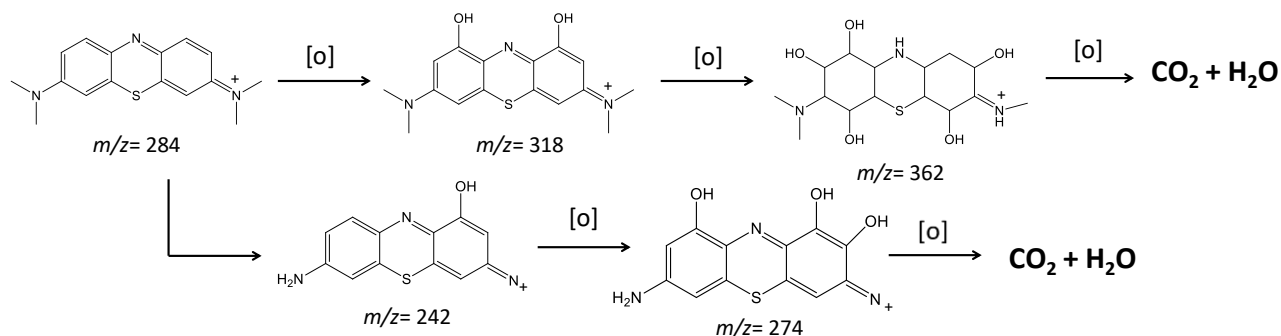
resultado é a possibilidade de que esteja ocorrendo um processo adsorptivo em conjunto com o processo oxidativo.

Estudou-se o mecanismo de degradação do corante AM utilizando-se o ESI (+) – MS (espectroscopia de massas com fonte de ionização eletrospray no modo positivo) das soluções padrão de AM e as alíquotas após 180 minutos de análise, os resultados podem ser observados na Figura 17.

Figura 17. Resultado de ESI da solução de AM após a cinética.



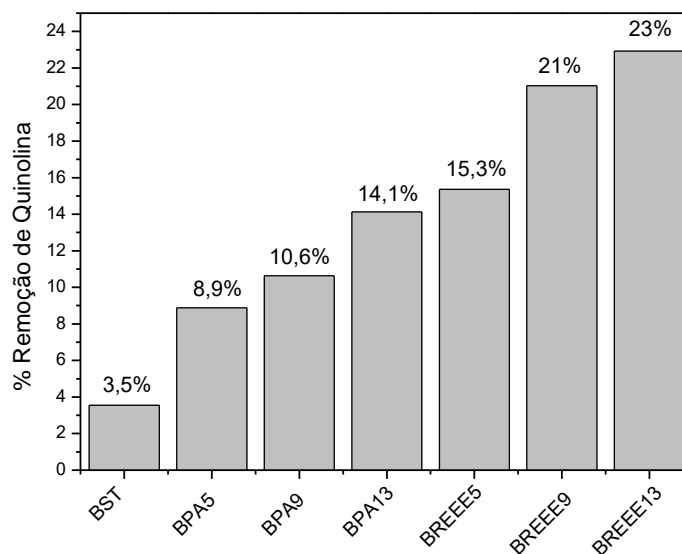
Com base no espectro de massas mostrado na Figura 19 foi proposto o mecanismo apresentado no Esquema 6. O pico de $m/z = 284$ é correspondente a molécula de AM, e é possível observar que após a reação este pico tem sua intensidade reduzida. O pico referente a $m/z = 242$ é um produto de desmetilações da molécula de AM seguidas de uma hidroxilação, enquanto o pico de $m/z = 274$ é produto de outras duas hidroxilações da molécula de $m/z = 242$. Já o pico referente a $m/z = 318$ é referente a duas hidroxilações sucessivas da molécula de AM, enquanto o pico de $m/z = 362$ é produto de mais outras hidroxilações e perda de um grupo CH_2 da molécula de $m/z = 318$.

Esquema 6. Mecanismo proposto para degradação do corante azul de metileno

A partir desses resultados é possível concluir que os materiais propostos degradam o corante AM, promovendo a formação de moléculas mais oxidadas.

4.3.2. Quinolina

Realizou-se o teste de remoção de quinolina com uma solução de 500 ppm de quinolina em ciclohexano, a fim de reproduzir a matriz do petróleo. Os resultados são mostrados no Gráfico 4.

Gráfico 4. Resultados dos testes com Quinolina

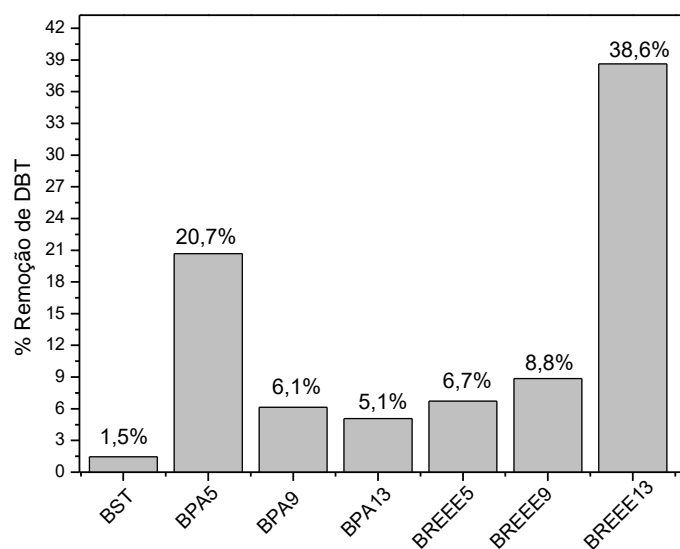
Com base nos resultados obtidos é possível perceber que os materiais apresentam um perfil crescente de remoção de quinolina à medida que se aumenta o teor de impregnação dos materiais. A BST apresenta o menor índice de remoção (3,5%) comprovando que a impregnação dos resíduos nos materiais potencializa sua capacidade de remoção. Observa-se também, que os materiais impregnados com o REEE apresentam melhores resultados (15,3%, 21% e 23% para BREEE5, BREEE9 e BREE13 respectivamente), quando comparado aos materiais impregnados com o PA (8,9%, 10,6% e 14,1% para BPA5, BPA9 e BPA13

respectivamente). Acredita-se que a possível presença dos metais nos resíduos, pode fazer com que a biomassa impregnada tenha maior interação com a solução de quinolina favorecendo a sua remoção uma vez que os metais impregnados (Fe e Cu) são metais de transição comportando-se como ácido de lewis e recebendo os pares de elétrons do nitrogênio presente na molécula de quinolina.

4.3.3. Dibenzotiofeno

Assim como foi feito para a quinolina, realizou-se testes de remoção de DBT com uma solução de DBT 500 ppm em ciclohexano e os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 5.

Gráfico 5. Resultados dos testes com DBT



Observando-se os resultados, percebe-se que a capacidade de remoção decresce a medida que o teor de impregnação do PA aumenta nos materiais, e se comporta de maneira contrária para os materiais BREEE. O BPA5 apresenta a maior porcentagem de remoção (20,7%) dentre os materiais impregnados com o PA (6,1% para BPA9 e 5,1% para BPA13). Já para os materiais impregnados com REEE o maior índice de remoção é proveniente do BREEE13, 38,6% enquanto os demais apresentaram índices inferiores 6,7% e 8,8% para o BREEE5 e BREEE9 respectivamente. Com base nesse resultado, pode-se confirmar que a presença do REEE e do PA, potencializa a capacidade de remoção da biomassa. E a maior remoção de DBT na presença dos materiais com REEE indica melhor interação desses materiais com o contaminante.

5. CONCLUSÃO

A aplicação de resíduos sólidos em procedimentos de remediação ambiental pode representar uma promissora alternativa para a redução do volume do lixo gerado e em paralelo auxiliar no tratamento de contaminantes.

Neste trabalho utilizaram-se cascas mamão para a obtenção e uma biomassa para ser utilizada como suporte para resíduos industriais como PA e REEE nos teores 5, 9 e 13%. Esses materiais foram caracterizados e aplicados em reações de remoção de Azul de Metileno, quinolina e DBT.

Através das caracterizações foi possível confirmar a eficiência da impregnação dos materiais, assim como perceber as mudanças de textura decorrentes da impregnação. Com a TG foi possível calcular o teor real de impregnação de cada um dos materiais e a partir desse resultado foi possível avaliar e comparar a eficiência destes. Os resultados de Mössbauer e de absorção atômica corroboram os resultados obtidos na análise de DRX sobre a composição dos resíduos.

A utilização da BST como suporte adsorvente se mostrou uma possibilidade barata e prática para a remediação ambiental, apresentando bons resultados para adsorção do corante AM e de remoção de contaminantes do petróleo. A impregnação do REEE e do PA na biomassa, apresentou considerável melhora nos potenciais de remoção da BST, assim como representou melhora nos potenciais de remoção dos resíduos puros. Nos testes com AM os materiais impregnados apresentaram resultados de adsorção de até 85% para os materiais BPA13 e BREEE9 e de remoção de até 92% para todos os materiais impregnados com o PA. Já para os testes com quinolina o material BREEE13 apresentou uma remoção de até 23%. Por fim, nos testes com DBT os materiais BPA5 e BREEE13 apresentaram remoções de 20,7% e 38,6%, respectivamente. Este fato é importante, pois utilizam-se baixos teores dos resíduos nos materiais impregnados, reduzindo assim o risco de lixiviação de grandes quantidades de metais.

Com isso, conclui-se ser viável a aplicação dos novos materiais em tratamentos de efluentes têxteis visto que os materiais apresentaram valores de adsorção de até 85% e de 92% de oxidação, sendo confirmada a mineralização do corante. Já para a aplicação para remoção de contaminantes do petróleo, os materiais não apresentaram uma eficiência tão alta quanto com o corante, porém obtiveram-se valores promissores e que podem ser melhorados em trabalhos futuros.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar outras caracterizações como BET, PCZ entre outras;
- Aplicar os materiais em outros testes catalíticos com outras moléculas;
- Realizar testes de toxicidade nos após os testes de degradação dos corantes;
- Utilizar a biomassa como suporte para outros resíduos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004, Resíduos sólidos – Classificação, 2004. Acesso em: 29 de mai. 2016.

AÇO BRASIL – Instituto Aço Brasil, 2015. Disponível em <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/images/fluxo.jpg>>. Acesso em: 07 de jun. 2016.

ADAMSON, Arthur W.; GAST, Alice P. **Physical Chemistry of surfaces**. 6. ed. New York: Editora John Wiley & Sons, Inc., 1997.

AFONSO, Júlio Carlos; PEREIRA, Kátia da Silva. Análise de compostos sulfurados em efluentes gasosos de refinaria de petróleo. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 957-963, 2010.

AGUIAR, André; FERRAZ, André; CONTRERAS, David; RODRÍGUES, Jaime. Mecanismo e aplicação da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

ANDERSSON, Mattias; WEDEL, Maria Knutson; FORSGREN, Christer; CHRISTÉEN, Jonas. Microwave assisted pyrolysis of residual fractions of waste electrical and electronics equipamento. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 105-111, 2012.

ANDRADE, Jailson B. de; SARNO, Pedro. Química ambiental em ação: Uma nova abordagem para tópicos de química relacionados com o ambiente. **Química Nova**, n. 3, v. 13, p. 213 – 221, 1990.

ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fábio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v.35, n. 3, p. 17-47, 2010.

ARAÚJO, Fabiana V. da Fonseca; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, Luiz Alberto Cesar. Estudo da Aplicação de processo Fenton na descoloração de corante reativo. **REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA**, v. 7, n. 2, p. 19-26, 2007.

ARAÚJO, Fabiana Valéria da Fonseca. **Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de corante ativo**. 183 f. (Tese, Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/processo-fenton-heterogeneo-utilizando-hematita.pdf>>. Acesso em: 08 de mai. 2016.

BARBUSINSKI, Krzysztof. Henry John Horstman Fenton - short biography and brief history of fenton reagent discovery. **Chemia, Ddaktyka, ekologia, metrologia**, v.1, n.14, p. 101-105, 2009.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L., **Renew. Sust. Energ. Rev.** v.16, 2012 *apud* NERIS, A. M.; ARAÚJO, D.; CAVALCANTE, Y.; FARIAS, A. F. F.; MOURA, K.F.; CUTRIN, A. A., NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, 2015.

BRASIL MINERAL. Disponível em <
<http://www.brasilmineral.com.br/noticias/produ%C3%A7%C3%A3o-de-a%C3%A7o-bruto-e-laminados-caem-em-2015>>. Acesso em 6 de jun. 2016.

BRITTO, Jaidles Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 114-122, 2008.

CÂMARA, Maurício M.; OLIVEIRA, Jeferson S.; SEOLATTO, Araceli A.; TAVARES, Célia R. G. Utilização de biomassa no tratamento de efluentes industriais contendo zinco em múltiplos ciclos de adsorção-dessorção. In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica. **Anais**, 2009.

CANTARELLI, C. The use of immobilized yeasts in wine fermentation. **Journal of Food Science**, n. 3, p. 3-20, 1989 *apud* CANILHA, Larissa; CARVALHO, Walter de; SILVA, João Batista de Almeida. Uso de células e enzimas imobilizadas em processos biotecnológicos. In: Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento ano IX, **Anais**, 2006.

CARVALHO, Emanuel da Silva. **Reuso do mesocarpo de coco na remoção de contaminantes derivados de petróleo presentes em corpos d'água, utilizando sistemas de adsorção em leito diferencial**. 54 f. (Monografia, Química industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014. Disponível em <
<http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/4647/1/PDF%20-%20Emanoel%20da%20Silva%20Carvalho.pdf>>. Acesso em: 28 mai. 2016.

CATÁLISE HETEROGÊNEA. Disponível em <
http://www.ifba.edu.br/professores/diogenesgaghis/TQ_Teconologia%20Qu%C3%ADmica/Leitura%2007_Introdu%C3%A7%C3%A3o%20a%20Engenharia%20das%20Rea%C3%A7%C3%B5es%20Qu%C3%ADmicas.pdf>. Acesso em 08 de jun. 2016.

COELHO, Gustavo Ferreira; JÚNIOR, Affonso celso Gonçalves; SOUSA, Ricardo Felipe Braga de; SCHWANTES, Daniel; MIOLA, Alisso Junior; DOMINGUES, Caio Ramires. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

CULTURA MIX – “Como o Petróleo é Extraído?” Disponível em <
<http://meioambiente.culturamix.com/recursos-naturais/como-o-petroleo-e-extraido>> Acesso em: 21 mai 2017.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho**. 133 f. (Dissertação, Química analítica) – Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006. Disponível em

<http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Manoel_Barbosa.pdf>. Acesso 07 de jun. 2016.

DORAN, Pauline M.; BAILEY, James. Effects of immobilization on growth, fermentation properties, and macromolecular composition of *Saccharomyces cerevisiae* attached to gelatin. **Biotechnology and bioengineering**, v.28, p. 73-87, 1986.

EL HOGAR NATURAL. Disponível em <<http://www.elhogarnatural.com/clasificacion%20plantas.htm>>. Acesso em: 6 de jun. 2016.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Caracterização física de frutos de mamão e química de cascas e sementes, 2010. Disponível em <www.cpac.embrapa.br/download/1718/t>. Acesso em 07 de jun. 2016.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu²⁺ e Cr³⁺ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, v. 61, n. 360, p. 435-441, 2015.

FIGUEIREDO, Natalie Jimenez Vérdi de. **Utilização de Biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica – estudo de caso**. 148 f. (Dissertação, Energia) – Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-11082011-092549/pt-br.php>>. Acesso em: 7 de jun. 2016.

FRANCISCO, Érika Cristina; FRANCO, Telma Teixeira; MARONEZE, Mariana Manzoni; ZEPKA, Leila Queiroz; LOPES, Eduardo Jacob. Produção de biodiesel de terceira geração a partir de microalgas. **Ciência Rural**, v. 45, n. 2, p. 349-355, 2015.

FÓRUM FLORESTAL. Disponível em <<http://www.forumflorestal.org.br/2016/01/19/384/>>. Acesso em: 6 de jun. 2016

G1 - Produção de petróleo cresce 14,2% em janeiro em relação a 2016. Disponível em <<http://g1.globo.com/economia/noticia/producao-de-petroleo-cresce-142-em-janeiro-em-relacao-a-2016.ghtml>> Acesso em 21 de mai. 2017.

GALLO, Jorge B.; AGNELLI, José A. M. Aspecto do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 23 – 38, 1998.

GERBASE, Annelise Engel; OLIVEIRA, Camila Reis. Reciclagem do lixo de informática: Uma oportunidade para a Química. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1486-1492, 2012.

GUARATINI, Cláudia C. L.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUIMARÃES, Lara do Rosário. **Oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre empregando óxidos de ferro modificados**. 107 f. (Tese, Agroquímica) - Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/handle/1/1945>> Acesso em: 19 de mai. 2017.

GLOBO RURAL. Disponível em <<http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Cana/noticia/2015/01/producao-de-etanol-deve-atingir-recorde-em-20142015.html>>. Acesso em: 07 de jun. 2016.

GRILLO, Felipe Fardin; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; OLIVEIRA, José Roberto. Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa. **REM: Revista Escola de Minas**, v.66, n.3, p.301-307, 2013.

HOLANDA, Aristo. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 186 p. Disponível em <<http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudos/pdf/biodiesel-e-inclusao-social/biodiesel-e-inclusao-social>>. Acesso em: 07 de jun. 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção agrícola municipal: culturas temporárias e permanentes. Disponível em <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_\[anual\]/2013/pam2013.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2013/pam2013.pdf)>. Acesso em: 06 de jun. 2016.

INDUSTRIA DO AÇO – A indústria do aço no Brasil, 2016. Disponível em <http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_18/2013/09/23/4970/20131002174604375684e.pdf>. Acesso em 21 mai. 2017.

JACQUES, R. A. *et. al.* Kinetic and Pseudo-Second-Order Modeling of Lead Biosorption onto Pine Cone Powder. **Sep. Purf. Technol.** 57, p. 193, 2007 *apud* MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 79 f. (Dissertação, Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Química Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010. Disponível em <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>>. Acesso em: 29 de mai. 2016

JORNAL BIOSFERA - Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções. Disponível em <<http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>> Acesso em: 17 maio de 2017.

JUAN J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Applied Catalysis A: General**, v.332, n.2, p. 209-215, 2007 *apud* BRUM, Sarah S.; SANTOS, Valéria C. dos; DESTRO, Priscila; GUERREIRO, Mário César. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos de carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n.9, p.1511-1516, 2011.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption—an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology** v.53, n.3, p.195-206, 1995.

KHELIFI, Eltaief; AYED, Lamia; BOUALLAGUI, Hassib; TOUHAMI, Youssef; HAMDI, Moktar. Effect if nitrogen and carbon sources of indigo and congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1056-1062, 2009.

KORIAKIN, Anton; PONVEL, Kanagasabai Muruganandam; LEE, Chang-Ha. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous sílica. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 649-655, 2010.

KUNZ, Airton; ZAMORA, Patrício Peralta; MORAES, Sandra Gomes; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LABEGALINI, André. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de Pinhão-Manso: Uso como adsorvente e suporte.** 117 f. (Dissertação, Química Ambiental) –

Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013. Disponível em <http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/1639/2/DISSERTACAO_Obten%C3%A7%C3%A3o%20de%20biochar%20a%20partir%20da%20pir%C3%B3lise....pdf>. Acesso 09 de mai. 2017.

MAMÃO. Disponível em <<http://www.peterpaiva.com.br/wp-content/uploads/2014/11/FA0385-Papaya.jpg>>. Acesso em: 06 de jun. 2016

MANTOVANI, M. C., TAKANO, C., BUCHLER, P. M. EAF and secondary dust characterisation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 31, n. 4, p. 325-332, 2004 *apud* GRILLO, Felipe Fardin; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares; OLIVEIRA, José Roberto. Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa. **REM: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p.301-307, 2013.

MASSON, Igor dos Santos; COSTA, Gustavo Henrique Gravatin; ROVIERO, Juliana Pelegrini; FREITA, Aline de; MUTTON, Miguel Angelo; MUTTON, Márcia Justino Rossini. Produção de bioetanol a partir da fermentação de caldo de sorgo sacarino e cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, v. 45, n. 9, p. 1695-1700, 2015.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n.1, p. 36-46, 2002.

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólita tipo 5ª a partir de caulim para adsorção de metais pesado de soluções aquosas**. 89 f. (Dissertação, Engenharia química) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92262/263958.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 29 de mai. 2016.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 79 f. (Dissertação, Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Química Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010. Disponível em <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>>. Acesso em: 29 de mai. 2016.

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.

NOVA CANA. Disponível em <<https://www.novacana.com/etanol/producao-por-hidrolise/>>. Acesso em: 07 de jun. 2016.

OLIVEIRA, Eniz Conceição. **Estudo dos compostos nitrogenados em frações do petróleo**. 136 f. (Tese – Química) Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18564>>. Acesso em: 19 de mai. 2017.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R.. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

ONUBR - ONU prevê que mundo terá 50 milhões de toneladas de lixo eletrônico em 2017, abril 2016. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/onu-preve-que-mundo-tera-50-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-em-2017/>>. Acesso em: 22 mai. 2017.

PAINEL FLORESTAL. Disponível em < <http://www.painelflorestal.com.br/noticias/biomassa/industria-florestal-chilena-busca-autossuficiencia-energetica-com-usinas-de-biomassa> >. Acesso em: 6 de jun. 2016.

PANG, Ya; ZENG, Guangming; TANG, Lin; ZHANG, Yi; LIU, Yuanyuan; LEI, Xiaoxia; LI, Zhen; ZHANG, Jiachao; XIE, Gengxin. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. *Desalination*, v.282, p.278-284, 2011.

PAULA, Leandro Neves de; GIUSTO, Luana Ap. dos Reis; FILHO, Rodolfo Cesar Rodrigues; CASTILHO, Leandro Rossi; MAGALHÃES, Fabiano; ROSMANINHO, Marcelo Gonçalves; LIMA, Diana Quintão. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (pae) para aplicação em reações de redução de cromo (vi). **Química Nova**, n. 9, v. 36, p. 1332-1337, 2013.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. New York: Saunders Golden Sunburst Series: 1996 *apud* MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 79 f. (Dissertação, Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Química Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010. Disponível em < <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF> >. Acesso em: 29 de mai. 2016.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma revisão. *HOLOS*, v. 5, p. 98-106, 2013.

PENSAMENTO VERDE. Disponível em < <http://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/como-e-o-processo-de-producao-de-carvao-ecologico/> >. Acesso em: 6 de jun. 2016.

PERA-TITUS, Marc; GARCÍA-MOLINA, Verónica; BAÑOS, Miguel A.; GIMÉNEZ, Jaime; ESPLUGAS, Santiago. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREZ, Kátia Sueli Sivek; RAMOS, Maria Lucrécia; MCMANUS, Concepta. Carbono da biomassa microbiana em solo cultivado com soja sob diferentes sistemas de manejo nos cerrados. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 39, n. 6, p. 567-573, 2004.

PERGHER, Sibeles B. C.; MALVESTI, Álvaro L.; MIGNONI, Marcelo L.; SCHERER, Robson P.; PENHA, Fábio G. . Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1491- 1494, 2009.

PINTO, Gustavo Adolfo Saavedra; BRITO, Edy Sousa de; ANDRADE, Andreia Maria Rodrigues; FRAGA, Sandra Lúcia Pinheiro; TEIXEIRA, Renata Beltrão. Fermentação em estado sólido: Uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais tropicais. **Embrapa**, v. 102, 2005. Disponível em < https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Fermentacao-alternativa-para-o-aproveitamento-e-valorizacao-de-residuos-agroindustriais-tropicais_000fderl15t02wx5eo0a2ndxyz40jpmmp.pdf >. Acesso em 06 de jun. 2016.

QUÍMICA SUSTENTÁVEL. Disponível em < <http://qsustentavel.blogspot.com.br/2012/07/biomassa-importante-fonte-de-energia.html> >. Acesso em: 06 de jun. 2016.

RODRIGUES, Angela Cassia. **Impactos socioambientais dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos: estudo da cadeia pós consumo no Brasil**. 321 f. (Dissertação, Engenharia de Produção) – Engenharia, Universidade Metodista de Piracicaba, Ssnta Bárbara

D'Oeste, 2007. Disponível em <<https://www.unimep.br/phpg/bibdig/pdfs/2006/KFTTMPPVCRXA.pdf>>. Acesso em: 22 de mai. 2017.

RODRIGUES, Rafael Falco; TREVENZOLI, Rafael Lopes; SANTOS, Luciano Rodrigo Gomes; LEÃO, Versiane Albis; BOTARO, Vagner Roberto. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia sanitária ambiental**, v.11, n.1, p.21-26, 2006.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1.ed. New York: Editora John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SANTOS, Glaucia Cecília Gabrieli dos; ABREU, Cleide Aparecida de; CAMARGO, Otávio Antonio de; ABREU, Mônica Ferreira de. Pó de aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato da. Desempenho de Biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v.30, n.2, p. 327-331, 2007.

SANTOS, Juliana Ribeiro Alves dos; GOUVEIA, Ester Ribeiro. Produção de bioetanol de bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.11, n.1, p. 27-33, 2009.

SERRANO, Luiz Augusto Lopes; CATTANEO, Laercio Francisco. O cultivo do mamoeiro no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 3, p. 657-959, 2010.

SILVA, M. C.; BERNARDES, A. M.; BERGAMANN, C. P.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Characterisation of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. **Ironmaking and steelmaking**, v.35, n. 4, p. 325-332, 2004 *apud* GRILLO, Felipe Fardin. **Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono**. 108 f. (Dissertação – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Engenharia, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011. Disponível em <http://propemm.vi.ifes.edu.br/wp-content/uploads/2012/05/Recupera%C3%A7%C3%A3o-do-Zn-e-Fe-da-poeira-de-aciaria-el%C3%A9trica-proveniente-da-produ%C3%A7%C3%A3o-de-a%C3%A7o-carbono_Felipe-Fardin.pdf>. Acesso em: 29 de mai. 2016.

SILVA, Míriam Cooper da. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima de materiais cerâmicos argilosos: Controle das emissões atmosféricas de zinco**. 139 f. (Tese, Engenharia) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S.; Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.

SHEUNEMANN, Ricardo. **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton**. 85 f. (Dissertação, Engenharia Química) – Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SNYDER, L. R; BUELL, B.E. **Analytical Chemistry**, 40,1295-13, 1968 *apud* OLIVEIRA, Eniz Conceição. **Estudo dos compostos nitrogenados em frações do petróleo**. 136 f. (Tese – Química) Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em < <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18564>>. Acesso em: 19 de mai. 2017.

SOARES, Ana Brígida; SILVA, Paulo Roberto Nagipe da; STUMBO, Alexandre Moutra; FREITAS, Jair C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v.35, n.2, p.268-273, 2012.

SOBRINHO, Pedro José Nolasco; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. **REM: Revista Escola de Minas**, v.57, n.2, p.121-127, 2004.

SUN, Jian-Hui; SUN, Sheng-Peng; WANG, Guo-Liang; QIAO, Li-Ping. Degradation of azo dye amido black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647-652, 2007.

TANIA NEIVA – Tingimento têxtil produz poluição e desperdício, 2016. Disponível em < <http://tanianeiva.com.br/2016/04/13/tingimento-textil-produz-poluicao-e-desperdicio/>> Acesso em maio de 2017.

TELLES, Victor Bridi. **Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco**. 104 f. (Dissertação, Engenharia) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-10012011-142919/pt-br.php>>. Acesso em: 29 de mai. 2016.

TOMINAGA, Hiroyuki; NAGAI, Masatoshi. Reaction mechanism for hydrodenitrogenation of carbazole on molybdenum nitride based on DFT study. **Applied Catalysis A: General**, V. 389, n. 1/2, p. 195-204, 2010.

UNIENERGIA. Disponível em < <http://unienergia.net/noticia-detalhes/2461> >. Acesso em: 06 jun. 2016.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, 2013.

VAUGHAN, Trivette; SEO, Chung W.; MARSHALL, Wayne E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, v.78, p.133-139, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v.11, n.3, p. 235-250, 1995.

WALLING, Cheves. Fenton's reagent revisited. **Acc. Chem. Res**, v. 8, n. 4, p. 125-131, 1975 *apud* AGUIAR, André; FERRAZ, André; CONTRERAS, David; RODRÍGUES, Jaime. Mecanismo e aplicação da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

WIDMER, Rolf; OSWALD-KRAPF, Heidi; SINHA-KHETRIWAL, Deepali; SCHENELLMANN, Max; BONI, Heinz. Global perspectives on e-waste. **Environmental impact assessment review**, v. 25, n. 5, p. 436-458, 2005

YANG, Kunbin; PENG, Jinhui; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, Libo; XIA, Hongying; DUAN, Xinhui. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6163 – 6169, 2010.