

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

LEONARDO SIQUEIRA DE SOUSA

MATERIAIS BASEADOS EM CARVÃO DE PET E LAMA VERMELHA ATIVADOS
COM CO₂ PARA REMOÇÃO DE PARACETAMOL EM ÁGUA

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

LEONARDO SIQUEIRA DE SOUSA

MATERIAIS BASEADOS EM CARVÃO DE PET E LAMA VERMELHA ATIVADOS
COM CO₂ PARA REMOÇÃO DE PARACETAMOL EM ÁGUA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química pela Universidade Federal de Alfenas/MG.
Orientadora: Profa. Dra. Cinthia de Castro Oliveira.

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

S725m Sousa, Leonardo Siqueira de.

Materiais baseados em carvão de PET e lama vermelha ativados com CO₂ para remoção de paracetamol em água / Leonardo Siqueira de Sousa. – Poços de Caldas, 2017.

68 f. –

Orientadora: Cinthia de Castro Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Resíduo de PET. 2. Lama vermelha. 3. Oxidação. 4. Fenton heterogêneo. 5. Paracetamol. I. Oliveira, Cinthia de Castro. II. Título.

CDD: 660

LEONARDO SIQUEIRA DE SOUSA

**MATERIAIS BASEADOS EM CARVÃO DE PET E LAMA VERMELHA
ATIVADOS COM CO₂ PARA REMOÇÃO DE PARACETAMOL EM ÁGUA**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Aprovada em: 26/04/2017

Prof^ª. Dra. Cinthia de Castro Oliveira

Instituição: Universidade Federal de Alfenas/MG

Assinatura: *Cinthia de Castro Oliveira*

Prof^º. Dr. Mário César Guerreiro

Instituição: Universidade Federal de Lavras/MG

Assinatura: *M. C. Guerreiro*

Prof^ª. Dra. Tânia Regia Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas/MG

Assinatura: *Tânia Regia Giraldi*

Dedico aos meus pais, por todo incentivo, apoio e dedicação para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A FAPEMIG pelo financiamento do projeto.

À Professora Cinthia por toda a amizade, dedicação e empenho na realização deste trabalho.

À Professora Tatiana pela colaboração durante a realização deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório das Engenharias e FINEP.

A todos os Amigos do Mestrado em Engenharia Química que estiveram presentes durante todo esse período.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Aos amigos de longa data que sempre me apoiaram.

A minha noiva Cris, por todo amor, carinho e paciência.

A toda minha família (Pai, Mãe e Irmãos) que de certa forma contribuiu para que todos meus objetivos fossem alcançados.

Aos amigos da graduação em Engenharia Química.

Meu muito obrigado.

RESUMO

Nesse trabalho, catalisadores baseados em carvão de PET (poli (tereftalato de etileno)) e lama vermelha foram sintetizados a partir dos resíduos de PET em pó, gerado na reciclagem de garrafas PET, e lama vermelha (LV), importante resíduo da produção de alumínio pelo processo Bayer. Esses resíduos foram mecanicamente misturados na mesma quantidade de massa, submetidos pirólise (300°C) em forno tubular sob atmosfera inerte (N₂) e ativadas em forno tubular em diferentes tempos (2 e 5 h) e temperaturas (800 e 900°C), usando ativação física de CO₂. Os materiais foram caracterizados utilizando diferentes técnicas físico-químicas e avaliados quanto a capacidade de remoção de azul de metileno e paracetamol via processo Fenton heterogêneo empregando-se H₂O₂ como oxidante. Análise Termogravimétrica (TG) indicou maior perda de massa, cerca de 40%, para o material sem ativação (PET-LV), 6% para os ativados a 800°C (PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h) e 1% para o ativado a 900°C (PET-LV 900/5h). A maior perda para o PET-LV está relacionada com a decomposição de material carbonáceo proveniente do PET e as perdas de 6% podem estar relacionada a decomposição de carbonatos de ferro, formados durante a ativação física com CO₂. Os difratogramas de raios X (DRX) mostraram que os materiais são formados por uma mistura complexa de fases cristalinas, como gibbsita (Al(OH)₃), hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e/ou maghemita (γ -Fe₂O₃) e Siderita (FeCO₃). A ativação do compósito PET/LV com CO₂ em diferentes tempos e temperaturas, alterou a área específica e a reatividade dos materiais. Os materiais apresentaram áreas de 84, 114, 78 e 8 m²g⁻¹ para PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 900/5h e PET-LV 900/5h, respectivamente. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que houve alteração na morfologia dos materiais após ativação física com CO₂ em diferentes condições. O PET-LV apresentou forma irregular e superfície rugosa, os materiais PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h apresentaram formas irregulares e aspecto esponjoso e o PET-LV 900/5h apresentou morfologia de um aglomerado de partículas de diferentes formas e tamanhos. As análises das características magnéticas indicam que todos os materiais apresentam fases de ferro magnéticas, possivelmente magnetita e/ou maghemita. A espectroscopia Mössbauer indicou a presença de Fe³⁺ no PET-LV, além de Fe³⁺ e Fe²⁺ para os materiais PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h, sendo Fe²⁺ espécies mais ativas no processo de oxidação. O espectro Mössbauer para o PET-LV 900/5h sugere um aumento no tamanho dos cristalitos das fases de ferro presentes. As análises de pH confirmaram que o processo de síntese dos catalisadores foi capaz de diminuir a basicidade da lama vermelha e o teste de estabilidade revelou que a atividade do material PET-LV 800/5h diminuiu gradualmente até o quarto ciclo de uso, sendo necessário a reativação do material. Os testes catalíticos para remoção de paracetamol mostraram que os catalisadores PET-LV e PET-LV 900/5h apresentaram remoção de paracetamol semelhante (cerca de 18%, após 30 min de reação), e os materiais PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h removeram maior quantidade de paracetamol (26 e 40%, respectivamente), possivelmente pela presença de Fe²⁺. O PET-LV 800/2h foi ainda submetido a teste de adsorção no qual foram removidos 16% da solução de paracetamol, assim, confirmamos a contribuição dos mecanismos combinados de adsorção e oxidação via processo Fenton heterogêneo. Pode-se concluir então, que a utilização dos resíduos de PET e lama vermelha para a produção de catalisadores pode ser uma alternativa promissora do ponto de vista ambiental, uma vez que utiliza resíduos sólidos gerados em grande quantidade na indústria como precursores da produção de catalisadores que podem ser empregados no tratamento de efluentes líquidos.

Palavras chave: Resíduo de PET. Lama vermelha. Oxidação. Fenton heterogêneo. Paracetamol

ABSTRACT

In this work were studied catalysts based on PET (poly (ethylene terephthalate)) powder, generated through the recycling of bottles, and red mud (RM), an important residue of aluminum production by the Bayer process. These residues were mechanically mixed at the same weight proportion followed by a controlled thermal treatment in tubular furnace at 300°C for 1 h under N₂ and then activated using CO₂ physical activation at different times (2 and 5 h) and temperatures (800 and 900°C). The materials were characterized using different physicochemical techniques and evaluated for paracetamol removal from water by Fenton heterogeneous-type process using hydrogen peroxide as the oxidant. The Thermogravimetric Analysis (TGA) indicated highest loss of weight, about 40% for the material non-activated (PET-LV), 6% for the activate at 800°C (PET-LV 800/2h and PET-LV 800/5h) and 1% for activated at 900°C (PET-LV 900/5h). In the case of PET-LV, the highest loss weight is related to decomposition of carbonaceous materials from PET, and the weight loss of 6% is possibly to the decomposition of iron carbonates, formed during CO₂ physical activation. The X-ray Diffraction (XRD) analysis revealed that the catalyst are formed by a complex mixture of crystalline phases, such as gibbsite (Al(OH)₃), hematite (α -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄) and/or maghemite (γ -Fe₂O₃) and Siderite (FeCO₃). The CO₂ activation at different times (2 and 5 h) and temperatures (800 and 900°C) of the PET/LV composites affected the surface areas and reactivity of the materials. The catalyst exhibit surface areas of 84, 114, 78 and 8 m²g⁻¹ for PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 900/5h and PET-LV 900/5h, respectively. The Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated that the materials morphology changed after the thermal treatment in different conditions CO₂ activation. The Catalyst PET-LV presented irregular shape and rough surface with cavities whereas the PET-LV 800/2h and PET-LV 800/5h exhibit appearance of spongy-like along with cavities and the PET-LV 900/5h showed agglomerates of different shapes and sizes. The analysis of the magnetic properties indicates that all the catalysts present magnetic iron phases, possibly magnetite and/or maghemite. The Mössbauer Spectroscopy revealed the presence of Fe³⁺ in PET-LV catalyst. Fe³⁺ and Fe²⁺ in the PET-LV 800/2h and PET-LV 800/5h catalyst. The Mössbauer spectrum for PET-LV 900/5h catalyst suggests the increase in the size of the iron oxide crystallites. The pH analysis confirmed that synthesis process of catalyst was able to decrease the basicity of the red mud (possibly NaOH) and the stability test revealed that activity of PET-LV 800/5h catalyst gradually decreased until fourth cycle, leading to negligible catalytic activity. Catalytic tests for paracetamol removal showed PET-LV and PET-LV 900/5h catalyst presented similar drug removal (about 18%, after 30 min of reaction). The catalyst activated at 800°C (PET-LV 800/2h and PET-LV 800/5h) removed a higher amount of paracetamol (26 and 40%, respectively), possibly due to the presence of Fe²⁺. The adsorption test with PET-LV 800/2h presented 16% of paracetamol remove, thus confirming the contribution of the combined adsorption and oxidation process through Fenton-like heterogeneous process. It can be concluded that use of PET powder and red mud residues for catalyst production can be considered an environmental and promising alternative, since it uses solid residues generate in large amount in the industry as precursors for the catalyst production that can be applied for wastewater treatment.

Keywords: PET waste. Red mud. Oxidation. Fenton heterogeneous. Paracetamol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do carvão ativado em três dimensões (a) e duas dimensões (b).....	17
Figura 2 - Estrutura molecular do fármaco paracetamol.	24
Figura 3 - Análise Termogravimétrica dos precursores de pó de PET e lama vermelha em atmosfera de N ₂	32
Figura 4 - Redução a Temperatura Programada da lama vermelha calcinada a 300°C por 1h.	34
Figura 5 - Precursores dos catalisadores PET em pó (a) e lama vermelha (b).	35
Figura 6 - Compósito sem ativação PET-LV (a) e compósitos ativados PET-LV 800/2h (b), PET-LV/800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).....	37
Figura 7 - Análise Termogravimétrica dos materiais PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h, PET-LV 900/5h, Pó de PET e Lama Vermelha em atmosfera de ar.	38
Figura 8 - Difrátogramas de raios X dos materiais PET-LV, PET-LV 800/2h. PET-LV 800/5h, PET-LV 900/5h e LV 300/1h.	40
Figura 9 - Características magnéticas dos materiais PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).....	42
Figura 10 - Isotermas de Fisissorção de N ₂ a 777K para os materiais a base de resíduos de PET e lama vermelha.	43
Figura 11 - Distribuição do tamanho de poros para os catalisadores.	44
Figura 12 - Micrografias dos materiais obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).	46
Figura 13 - Espectros EDS dos materiais PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).	48
Figura 14 - Mapeamento Químico para o compósito PET-LV 900/5h.	49
Figura 15 - Espectros Mössbauer dos catalisadores: LV-PET (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).	50
Figura 16 - Testes catalíticos de remoção de azul de metileno na presença de H ₂ O ₂ utilizando os materiais PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,8 mL de azul de metileno 100 mg L ⁻¹ e 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).	53

Figura 17 - Testes catalíticos de remoção de paracetamol na presença de H ₂ O ₂ utilizando os materiais de PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,8 mL de paracetamol 100 mg L ⁻¹ e 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).	55
Figura 18 - Testes de degradação de paracetamol monitorado por CLAE utilizando os materiais PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,9 mL de paracetamol 100 mg L ⁻¹ e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio 50% (v/v).	57
Figura 19 – Cromatogramas obtidos a partir dos testes catalíticos via CLAE da solução de paracetamol 100 mg L ⁻¹ (a), PET-LV (b), PET-LV 800/2h (c), PET-LV 800/5h (d) e PET-LV 900/5h (e).	58
Figura 20 - Esquema proposto para remoção de paracetamol na presença do PET-LV 800/2h por mecanismos combinados de adsorção e oxidação tipo Fenton heterogêneo...59	59
Figura 21 - Remoção de paracetamol em diferentes ciclos de uso em batelada para o material PET-LV 800/5h.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica da lama vermelha.....	20
Tabela 2 - Condições de ativação dos compósitos previamente pirolisados em atmosfera de N ₂	27
Tabela 3 - Rendimento do processo de pirólise da mistura PET/LV sob atmosfera inerte de N ₂	35
Tabela 4 - Rendimento do processo de ativação dos compósitos PET/LV sob atmosfera de CO ₂	36
Tabela 5 - Identificação das fases cristalinas para os catalisadores PET/LV e LV 300/1h.....	40
Tabela 6 - Área específica BET e volume total dos poros dos materiais.	45
Tabela 7 - Valores de pH da solução após a reação com os catalisadores de PET/LV e LV pura.	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS GERAIS	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	POLI (TEREFTALATO DE ETILENO).....	16
3.2	CARVÃO ATIVADO.....	16
3.3	LAMA VERMELHA.....	20
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	21
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES E PARACETAMOL.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS: PET E LAMA VERMELHA	25
4.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS	25
4.2.1	Pirólise dos resíduos de PET e lama vermelha	26
4.2.2	Ativação dos compósitos de PET e lama vermelha	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	27
4.4	ANÁLISES DE PH DA MISTURA REACIONAL	28
4.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	28
4.5.1	Oxidação de azul de metileno	28
4.5.2	Oxidação de paracetamol	29
4.5.3	Oxidação de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	30
4.6	TESTE DE ESTABILIDADE	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS: PET E LAMA VERMELHA	32
5.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS	35
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	38
5.3.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	38
5.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	39
5.3.3	Fisissorção de N ₂	42
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
5.3.5	Espectroscopia Mössbauer	49
5.4	ANÁLISE DE PH DA MISTURA REACIONAL	51
5.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	52

5.5.1	Oxidação de azul de metileno	52
5.5.2	Oxidação de paracetamol	54
5.5.3	Oxidação de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	56
5.6	TESTE DE ESTABILIDADE	60
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de resíduos é gerada durante a reciclagem do polímero PET (poli (tereftalato de etileno)) e do Processo Bayer para a produção de alumina, sendo necessário estudar alternativas para reutilização destes resíduos de baixo custo, visando a geração de produtos de maior valor agregado.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), a reciclagem de PET tem grande aplicação na produção de fibras e resinas, utilizadas principalmente nos segmentos de vestuário e embalagens em geral, respectivamente, porém, estas embalagens produzidas a partir de material reciclado não são utilizadas diretamente para embalar produtos alimentícios (ACHILIAS et al., 2010; DE PAOLI et al., 2009). A reutilização dos resíduos de PET pode contribuir para o desenvolvimento de produtos de qualidade e baixo custo, evitando possíveis contaminações ambientais, pois impede que tal material com baixa biodegradabilidade seja descartado de maneira incorreta (NUNES et al., 2005). Os resíduos de PET são responsáveis por 8% em peso e 12% em volume de todos os resíduos sólidos do mundo e sua deposição em aterros é cada vez mais indesejada devido à legislação ambiental (ACHILIAS et al., 2010).

Existem inúmeras opções viáveis para a utilização dos resíduos de PET. Uma delas seria a produção de carvão ativado, que é um material que apresenta uma grande quantidade de aplicações industriais e uma crescente demanda. Um fator que aumenta o custo de produção de carvão ativado é a escassez de matéria-prima, sendo produzido principalmente a partir de Pinus, uma madeira de reflorestamento. Um carvão ativado de qualidade deve apresentar uma área superficial elevada, estabilidade térmica e química superficial diversificada, para que possa ser utilizado em processos de adsorção, como suporte catalítico ou como próprio catalisador (GONÇALVES, 2008; BANDOSZ, 2006)

A tecnologia de adsorção usando carvões ativados é um processo muito atraente, principalmente pelo baixo custo de produção e alta eficiência. Carvões ativados possuem alta capacidade adsorptiva associada com suas propriedades físico-químicas, que incluem além da estrutura dos poros a superfície química, que depende do material precursor e do método usado para preparação do carvão ativado (OLIVARES-MARIN et al., 2008). A adsorção em carvões ativados tem sido empregada com eficiência na remoção de uma grande variedade de compostos em meio aquoso. No entanto, este processo apenas transfere o contaminante do meio aquoso para a superfície do material, que deve passar por um tratamento capaz de destruir o contaminante antes de ser descartado ou regenerado (DABROWSKI et al. 2005; GEORGI et

al., 2005). Desta maneira, a combinação das propriedades de adsorção dos carvões de PET impregnados com lama vermelha, podem ser um caminho eficaz na oxidação de contaminantes em meio aquoso, na presença de agentes oxidantes.

A lama vermelha é um resíduo gerado a partir da bauxita, durante o processo Bayer. A bauxita é um material constituído basicamente de hidróxidos de alumínio e algumas impurezas, principalmente minerais de silício e óxidos de ferro. A produção de alumina através do processo de extração de bauxita gerou mais de 2,7 bilhões de toneladas de lama vermelha durante o período compreendido entre o final do século 19 até o ano de 2008. Porém, pesquisas demonstram que atualmente a taxa anual de produção é estimada em torno de 120 milhões de toneladas (CHUNHUA et al., 2012). Vale ressaltar ainda que 95% de toda bauxita lavrada no mundo para produção de alumina é produzida pelo processo Bayer (CARDOSO et al., 2010). Para efetuar a extração da alumina a partir dos minérios de bauxita é necessário a utilização de hidróxido de sódio (NaOH), que tem por finalidade dissolver a alumina em operações de digestão com temperaturas e pressões elevadas. No entanto, a presença de hidróxido de sódio torna o pH do resíduo de lama vermelha altamente alcalino, entre 10 e 13 (CHUNHUA et al., 2012).

Dessa forma, o reaproveitamento dos resíduos de PET e lama vermelha pode ser uma alternativa viável para a criação de novos materiais, principalmente pelo baixo custo das matérias-primas. Devido aos grandes volumes de lama vermelha gerados pela indústria da mineração e sua toxicidade, muitas pesquisas estão direcionadas ao seu reaproveitamento, buscando alcançar alternativas viáveis para aplicação industrial (GARCIA, 2012; NUNES et al., 2005).

Assim sendo, o potencial catalítico dos óxidos presentes na lama vermelha e as propriedades adsorptivas do carvão de PET, associados com a alta disponibilidade destes resíduos motivaram este estudo que visou a produção de compósitos inéditos de PET/LV para aplicações ambientais no tratamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Produzir materiais baseados em carvão de PET e lama vermelha para a remoção de paracetamol em meio aquoso via oxidação catalítica e adsorção, visando a aplicação no tratamento de efluentes contaminados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a)* Caracterização dos resíduos precursores para determinar as melhores condições de síntese dos materiais.
- b)* Preparação dos compósitos de PET e lama vermelha avaliando diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico sob atmosfera controlada de CO₂.
- c)* Caracterização dos materiais utilizando diferentes técnicas físico-químicas como: Análise Termogravimétrica (TG), Difractometria de raios X, Fisissorção de N₂ a 77 K, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia Mössbauer.
- d)* Análise de pH, propriedades magnéticas e estabilidade dos materiais sintetizados.
- e)* Avaliação catalítica dos materiais em processo tipo Fenton para a oxidação de azul de metileno e paracetamol em água empregando-se H₂O₂ como oxidante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta etapa serão abordados conhecimentos teóricos relacionados aos precursores (PET e lama vermelha) e como a síntese desses materiais pode ser utilizada no tratamento de efluentes contaminados.

3.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

Nos últimos anos, a produção e consumo de PET registrou uma taxa de crescimento muito rápida no mercado global de plásticos. De acordo com a Associação Brasileira de Indústria do PET (ABIPET), o consumo passou de 255.000 toneladas em 2000, para 406.000 toneladas em 2006 e, posteriormente, para 572.000 toneladas no ano de 2012. Existe uma previsão ainda maior para o ano de 2016, em torno de 840.000 toneladas de PET. Grande parte do PET utilizado como garrafas por exemplo, é reciclada (cerca de 274.000 toneladas) de acordo com a ABIPET. Praticamente toda a reciclagem de PET no Brasil ocorre por processo mecânico que envolve a coleta e separação do PET usado (ex: garrafas). Isso garante a uniformidade de cor do produto final, o que facilita a aplicação no mercado. Em seguida, as garrafas de PET passam por um processo de revalorização, no qual as garrafas são moídas para a produção dos “flakes” que são comercializados como matéria-prima para fabricação de novos produtos com maior valor de mercado (MELO, 2004). Nessa etapa de moagem das garrafas, uma grande quantidade de resíduos de PET em pó é gerada. Como referência, cerca de 10 toneladas por mês são geradas em uma única recicladora de garrafas de PET, na M&G Fibras e Poliésteres, localizada na cidade de Poços de Caldas-MG.

De acordo com o Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos proposto pelo Ministério do Meio Ambiente, os resíduos de PET são classificados como recicláveis e de Classe II, ou seja, resíduos que, em razão de sua natureza, composição ou volume, não são caracterizados como perigosos (BRASIL, 2014). Esses resíduos de PET em pó gerados durante o processo de moagem ainda não têm destino adequado. Porém, alguns estudos demonstram a possibilidade de transformação de resíduos de PET em produtos com maior valor agregado, como exemplo, o carvão ativado (BRATEK et al., 2013).

3.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado apresenta uma configuração de micro cristais desordenados em sua forma estrutural, com grande área superficial e poros altamente desenvolvidos, propiciando fortes características adsorventes, tanto em fase líquida como em fase gasosa (BANDOSZ, 2006).

A maioria das aplicações utilizando materiais carbonáceos aproveitam a sua capacidade de interagir com átomos específicos, íons e moléculas, através de seus grupos químicos superficiais. As propriedades ácidas e básicas da superfície do carvão ativado fazem deste material um adsorvente efetivo na remoção de poluentes, bem como para produção de catalisadores ou suportes de catalisadores para uma série de reações (GORGULHO et al., 2008).

O termo adsorção foi citado pela primeira vez em 1881 por Kayser. Neste mesmo ano, R. von Ostrejko, considerado o pai ou inventor do carvão ativado, patenteou dois métodos diferentes para sua produção, a ativação física e ativação química (BANDOSZ, 2006). Uma vez ativado, o carvão apresenta uma rede de canais com diversos tamanhos, que dão origem aos poros do carvão ativado. No processo de ativação, materiais carbonáceos sofrem oxidação parcial nas paredes dos canais, assim, desenvolvendo sua grande área superficial. Porém, para ser considerado um carvão ativado, sua área superficial e porosidade devem ser proeminentes com relação ao seu material precursor (GONÇALVES, 2008). A Figura 1 apresenta a representação esquemática de um carvão ativado.

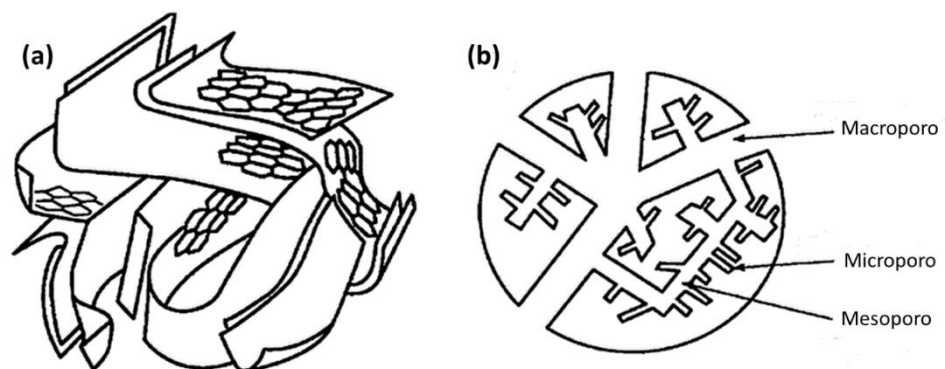


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do carvão ativado em três dimensões (a) e duas dimensões (b).

Fonte: Adaptado de Rodriguez-Reinoso, 1998.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os carvões ativados podem ser classificados em três grupos de acordo com o tamanho dos poros:

microporosos (< 2nm), mesoporosos (entre 2 e 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (BANDOSZ, 2006).

Para a produção de um carvão ativado de qualidade uma das etapas mais importantes é a escolha do precursor, que deve apresentar uma alta concentração de carbono e baixa concentração de cinzas (matéria inorgânica), afim de obter um material com elevada área superficial e, conseqüentemente, com um bom rendimento (GONÇALVES, 2008).

Outros fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor. Há uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados para a produção de carvão ativado de qualidade. Alguns exemplos são: casca de coco, carvão mineral, madeira, casca de arroz, caroço de azeitona, resíduos de café (CASTRO, 2009), caroço de frutas, matéria vegetal fossilizado (DERBYSHIRE, 1991), resíduos de politereftalato de etileno (PET) (BRATEK et al., 2013), entre outros. Os resíduos de PET causam uma grande preocupação ambiental devido a sua baixa biodegradabilidade e sua utilização na produção de carvão ativado pode ser vantajosa devido ao baixo custo do precursor, favorecendo a produção de um produto com maior valor agregado (DOMINGO-GARCIA et al., 2010).

A produção de carvão ativado envolve basicamente duas etapas: pirólise ou carbonização e ativação. A pirólise é uma degradação térmica que ocorre na ausência de oxigênio, favorecendo assim, a mudança química pela aplicação do calor. Durante a pirólise são produzidos gases e líquidos ricos em hidrogênio e um sólido rico em carbono (CENCIG, 1990). Nessa etapa, o carvão é uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar (CASTRO, 2009).

A ativação consiste em submeter o material a reações de oxidação, utilizando agentes oxidantes para o desenvolvimento de uma área superficial elevada. Assim, considera-se a ativação como uma etapa fundamental no desenvolvimento da porosidade, área e superfície química desejada (GONÇALVES, 2008). Os processos de ativação podem ser realizados por meio da ativação física, ativação química ou pela combinação de ambas.

A produção de carvão ativado por ativação física é geralmente dividida em duas etapas termicamente dependentes: carbonização ou pirólise seguida pela ativação. Contudo, alguns tratamentos adicionais são muitas vezes utilizados, como por exemplo, moagem e trituração da matéria-prima com granulometria irregular e lavagem com água ou ácido, para remover impurezas vindas com a matéria-prima e remoção de material mineral (BANDOSZ, 2006).

A pirólise do material carbonáceo é realizada a temperaturas de, pelo menos 500°C sob atmosfera de um gás inerte, assim, liberando compostos voláteis como CO, CO₂, CH₄, H₂, entre outras moléculas de baixa massa molar (BANDOSZ, 2006). Nesta etapa, forma-se um carvão

que contém muitos poros estreitos e parcialmente fechados, que são praticamente inativos e com pequena área superficial (PRADO, 2010). Na segunda etapa do processo, o material previamente pirolisado passa pela ativação a altas temperaturas, que pode variar de 800 a 1000°C, na presença de um gás oxidante, como vapor d'água, CO₂, ou uma mistura de ambos. Nessa etapa ocorre a formação da maioria dos poros do carvão ativado, como apresentado nas Equações 1 e 2 (BANDOSZ, 2006).

A Eq.1 apresenta a reação reversível que ocorre durante a ativação de carvão com vapor de água:



A Eq.2 apresenta a reação reversível que ocorre na ativação de carvão com CO₂:



O processo de fabricação de carvão ativado por ativação química envolve as etapas de pirólise e ativação simultaneamente, ou seja, os poros são formados e ativados durante o tratamento térmico, expostos a uma atmosfera de gás inerte, na presença de agentes ativantes desidratantes, como cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de potássio (KOH), entre outros (BANDOSZ, 2006). O material precursor deve ser previamente impregnado com uma solução contendo o agente ativante e, em seguida, ativado a temperaturas geralmente mais amenas quando comparadas a ativação física, que podem variar de 350 a 900°C (CASTRO, 2009).

Para a desobstrução dos poros, o ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos por meio de lavagem com água ou solução ácido/básica, expondo a estrutura porosa do carvão ativado. Uma grande vantagem da ativação química, quando comparada a ativação física, é o baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação podem ser mais brandas, em torno de 500°C (GONÇALVES, 2008). Porém, existe um custo adicional dos agentes ativantes e do descarte adequado dos resíduos gerados.

3.3 LAMA VERMELHA

A lama vermelha é um resíduo altamente alcalino e insolúvel, gerado durante o processo de beneficiamento da bauxita para produção de alumina (Al_2O_3) através do processo Bayer. Sua composição é principalmente baseada em uma mistura de óxidos de ferro, dióxido de titânio, dióxido de silício e alumina não dissolvida no processo, juntamente com uma larga gama de outros óxidos que podem variar de acordo com o país de origem da bauxita (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química típica da lama vermelha

Componente	Concentração (%)
Fe_2O_3	20-45
Al_2O_3	10-22
TiO_2	4-20
SiO_2	5-30
CaO	0-14
NaOH	2-8

Fonte: The International Aluminium Institute, 2017.

No Brasil, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 e NaOH são os compostos mais comuns na composição da lama vermelha (GARCIA, 2012). A composição da lama vermelha é um fator influenciado pela composição e pelas condições de processamento do minério bauxita pelo Processo Bayer. O nome “lama vermelha” atribuído ao resíduo está relacionado com a alta concentração de compostos de ferro na bauxita (ex: hematita), que faz com que o resíduo tenha coloração vermelha.

Devido ao elevado volume de geração, os montantes de lama vermelha são principalmente dispostos em barragens para o isolamento do ambiente. Porém, como a maioria dos rejeitos, a disposição inadequada da lama vermelha pode acarretar problemas de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por NaOH , ferro, alumínio ou outro agente químico (GARCIA, 2012; SILVA FILHO, 2007).

Nos últimos anos, muitas tentativas de reutilização da lama vermelha têm sido estudadas, entretanto, a maior dificuldade reside na grande quantidade gerada deste material (cerca de 3 milhões de toneladas no mundo em 2010), na variação de sua composição e, principalmente, na alta alcalinidade, que é o aspecto crítico a ser solucionado (The International Aluminium Institute, 2017). Alguns trabalhos investigam a aplicação de lama vermelha como matéria prima para fabricação de cimento Portland (TSAKIRIDIS et al., 2004), aplicação na

agricultura como agente estabilizador ou corretivo de solos na retenção de metais pesados (BRUNORI et al., 2004), matéria-prima da produção de vitrocerâmicos (nano-cristais) com excelentes propriedades mecânicas (EROL et al., 2007). Porém, ainda não foram encontradas soluções economicamente viáveis e que possam ser aplicadas em larga escala.

A síntese de materiais a partir de lama pode ser reportada para aplicações em muitas reações, como por exemplo: hidrocraqueamento (NGUYEN-HUYA et al., 2012; NGUYEN-HUYA et al., 2013); hidrogenação (ÁLVAREZ et al., 1998; ÁLVAREZ et al., 1999); pirólise (LÓPEZ et al., 2011); oxidação (OLIVEIRA et al., 2014), produção de hidrogênio (MANGRULKAR et al., 2010); ozonização catalítica (LI et al., 2014), melhoramento de bio-óleo (KARIMI et al., 2014), entre outros.

Dessa forma, a transformação da lama vermelha em um produto com maior valor agregado como, por exemplo, a produção de catalisadores heterogêneos pode se tornar uma alternativa viável para a destinação desse resíduo.

Porém, vale ressaltar que poucos trabalhos investigam a produção de compósitos de lama vermelha combinada com PET, que possa ser utilizada no tratamento de efluentes. Em um trabalho prévio de nosso grupo de pesquisa, Bento e colaboradores (2016) sintetizaram compósitos de PET e lama vermelha, variando o teor de PET impregnado de 10, 15 e 20% em massa. Entretanto, esses materiais foram calcinados em mufla (400°C/1h), sem atmosfera controlada, de forma que o catalisador mais ativo (contendo 15% de PET em lama vermelha) apresentou remoção de cerca de 85% de azul de metileno (10 mg L⁻¹), após um longo período de 24 h de reação. Dessa forma, nesse trabalho, o método de síntese dos catalisadores foi modificado, aumentando o teor de PET impregnado e foram utilizadas atmosfera controlada de N₂ e ativação com CO₂, visando o aumento da porosidade, redução da basicidade e aumento da atividade catalítica dos compósitos de PET/LV em reações do tipo Fenton heterogêneo.

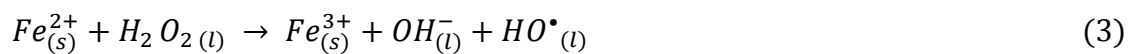
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os processos oxidativos avançados envolvem a geração de radicais reativos, particularmente radicais hidroxila (HO[•]), que são altamente oxidantes e capazes de decompor uma grande quantidade e variedade de compostos orgânicos, usando uma combinação de agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio e ozônio por exemplo. Dependendo da estrutura dos compostos orgânicos, podem ocorrer diferentes tipos de reação; os radicais hidroxila formados durante o processo são agentes oxidantes fortes, assim, podem ocorrer reações de oxidação radicalar como abstração de hidrogênio e adição de radical hidroxila

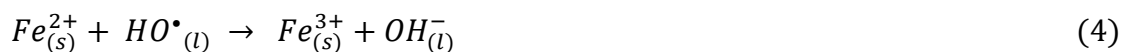
(BRITTO et al., 2008; RAMÍREZ et al., 2009). O resultado das reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, iniciando uma série de reações de degradação que pode alcançar a formação de espécies inofensivas, como água e dióxido de carbono. Dentre os principais geradores dos radicais hidroxila podemos citar sistemas combinados de catalisadores, adsorventes e oxidantes, fotocatalise, ozonólise e o Processo Fenton (BRITTO et al., 2008; GONÇALVES, 2008).

O Processo Fenton foi inicialmente desenvolvido por Fenton, em 1894, para a oxidação de ácido tartárico. As reações do tipo Fenton têm sido utilizadas para a decomposição de hidrocarbonetos, corantes orgânicos, antibióticos, pesticidas, lixiviados de aterro sanitário, fenóis, bem como para descontaminação bacteriana (RAMÍREZ et al., 2009).

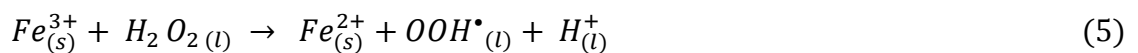
Fenton observou a reatividade da mistura de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e propôs uma reação em que o radical hidroxila (HO^\bullet), que é uma espécie oxidante no sistema, com capacidade de oxidar várias classes de contaminantes, causa a transferência de elétrons entre o sal de ferro e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de acordo com a Eq. 3 (GONÇALVES, 2008; POURAN et al., 2013;).



Na ausência do contaminante, o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe^{2+} formando o ânion hidroxila (Eq.4).



O H_2O_2 também pode atuar como agente redutor, reduzindo o Fe^{+3} para Fe^{+2} , gerando um radical hidroperóxido (HO_2^\bullet) de acordo com a Eq.5 (GONÇALVES, 2008).



Durante a reação representada pela Eq.3, as espécies de ferro reduzido Fe^{2+} reagem com H_2O_2 formando radicais hidroxila e ânions hidroxila. Em seguida, o Fe^{3+} sofre redução gerando radicais hidroperóxido (Eq.5). Porém, o radical hidroxila apresenta elevada capacidade de oxidação de moléculas orgânicas, que pode ser observado pela sua constante de velocidade de reação ($k = 76 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$), mas em contrapartida, o radical hidroperóxido apresenta para esta

constante valores bem mais reduzidos ($k = 0,01 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$) (GONÇALVES 2008; CASTRO 2009; CASTRO et al., 2009).

Além do Processo Fenton clássico, em meio homogêneo, diferentes óxidos de ferro, tais como, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferridrita e magnetita (Fe_3O_4), são utilizadas em processos de oxidação de componentes orgânicos em reações do tipo Fenton heterogêneo (RAMOS, 2008).

Assim, os materiais baseados em carvão de PET e lama vermelha são materiais promissores na oxidação de compostos orgânicos em efluentes contaminados, pois, têm a capacidade de dispersar o óxido de ferro, podendo produzir um material com elevada área específica e facilitando assim a oxidação dos contaminantes pelas proximidades dos sítios ativos distribuídos em sua superfície (CASTRO, 2009).

Devido à combinação da capacidade de adsorção com as propriedades catalíticas, associando adsorção a oxidação, esses materiais têm proporcionado grande eficiência na remoção de poluentes em meio aquoso. Os métodos de oxidação catalítica apresentam grande vantagem sobre os métodos oxidativos convencionais, que é a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente ou um grupo de poluentes, assim, com a escolha certa do catalisador é possível controlar o grau de conversão dos poluentes, e também selecionar diferentes rotas de reação, de forma a evitar a formação de produtos secundários (BRITTO et al., 2008; AHUMADA et al., 2002).

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES E PARACETAMOL

O Processo Fenton heterogêneo tem sido extensivamente investigado para aplicação no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos recalcitrantes (BENTO et al., 2016; BRITTO et al., 2008; CASTRO et al., 2009; GONÇALVES, 2008). A presença de compostos orgânicos em efluentes industriais em meio aquoso pode afetar significativamente as características organolépticas da água, mesmo em baixa concentração.

Uma das ameaças a saúde da humanidade nos próximos séculos é a contaminação química das águas por fármacos. Esses compostos foram desenvolvidos para controlar as doenças e aumentar a produção de alimentos mas podem causar efeitos adversos como, toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência às bactérias patogênicas e distúrbios endócrinos em geral (ERBA et al., 2012). Após administração, parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto doméstico. Alguns estudos demonstram que várias dessas substâncias, como o paracetamol, não podem ser totalmente removidas nas Estações de

Tratamento de Esgoto (ETE) pelos tratamentos convencionais. Além disso, as concentrações de fármacos encontradas em águas naturais e superficiais, na faixa de concentração de μg a ng/L , pode ser um indicativo de contaminação por esgoto vindo das ETEs (BILA, 2003). Os valores de paracetamol em meio aquoso não foram quantificados devido à especificidade de cada região.

Outro fato a ser levado em consideração é a incidência de danos ambientais resultantes de resíduos medicamentosos descartados pela indústria farmacêutica de maneira inadequada. Assim, os riscos associados a esse tipo de resíduo dependem principalmente da atividade biológica e/ou reatividade química apresentada pelos componentes químicos do fármaco que, por exercerem efeito biológico, tendem a aumentar os riscos de contaminação (BINICKA et al., 2005; RODRIGUES, 2009).

O paracetamol é um fármaco analgésico, antipirético derivado do p-aminofenol e aplicado para dores leves ou moderadas. A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do paracetamol.

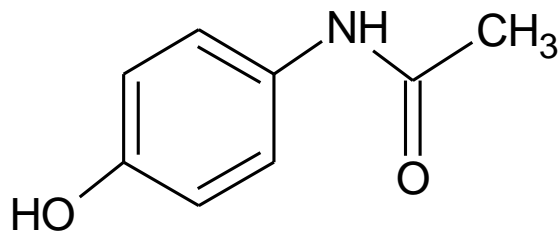


Figura 2 - Estrutura molecular do fármaco paracetamol.

Fonte: BOWDEN et al., 2003.

Atualmente, o paracetamol é um dos analgésicos mais utilizados no mundo, principalmente na pediatria. Como é um medicamento de venda livre, o fácil acesso e desconhecimento da população sobre seus efeitos nocivos aumentam significativamente o número de intoxicações por este fármaco (LOPES, 2012; MARTINS et al., 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos precursores de PET e lama vermelha puros foram previamente caracterizados para determinar as melhores condições de síntese dos materiais. Após a síntese, os materiais foram novamente caracterizados e submetidos a testes de remoção de paracetamol em meio aquoso.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS: PET E LAMA VERMELHA

O resíduo de PET em pó foi fornecido pela empresa M&G Fibras e Poliésteres, localizada na cidade de Poços de Caldas-MG. A lama vermelha foi fornecida pela mineradora Votorantim, também localizada em Poços de Caldas-MG. Esses resíduos foram utilizados na síntese dos materiais tal como gerados na indústria, sem tratamento prévio, e não foram fornecidas informações detalhadas sobre a metodologia de coleta das amostras.

A estabilidade térmica dos resíduos usados como precursores (PET e lama vermelha) foi estudada por Análise Termogravimétrica (TG, Shimadzu DTG-60AH) em atmosfera de N₂ (fluxo de gás de 30 cm³ min⁻¹), com uma taxa de 10°C min⁻¹. As análises de TG foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. Esta caracterização foi realizada para encontrar a melhor temperatura de síntese dos materiais baseados em PET e lama vermelha

A lama vermelha foi ainda analisada por Redução à Temperatura Programada (RTP), utilizando-se um equipamento ChemBET-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 80mL.min⁻¹ de uma mistura de 5% H₂ em N₂, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. Os perfis de redução foram obtidos pelo aquecimento da amostra na faixa de 20 a 900°C, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e foram utilizados 80 mg de amostra. As análises de RTP foram realizadas no Departamento de Química da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais).

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

O processo de síntese foi realizado em duas etapas, a primeira referente a pirólise da mistura (PET/LV) e a segunda referente a ativação do compósito previamente pirolisado sob atmosfera controlada de CO₂.

4.2.1 Pirólise dos resíduos de PET e lama vermelha

Os materiais compostos de resíduos de PET e lama vermelha (LV) foram obtidos pela mistura física dos precursores (LV e PET em pó), na proporção de 1/1 em massa. A proporção de PET e LV foi investigada em trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa (BENTO et al., 2016; SANTOS, 2015) onde se observou que o catalisador mais ativo contém 15% em massa de PET impregnado na LV. Nesse trabalho, entretanto, optou-se por utilizar uma proporção maior de PET/LV, de 1/1 em massa, visando a obtenção de um carvão de PET no compósito. Em seguida, os materiais obtidos foram pirolisados em forno tubular com controlador de temperatura modelo N1100, sob atmosfera controlada e inerte de N₂. A fim de conseguir uma quantidade significativa do compósito, a síntese foi realizada em triplicata. A pirólise foi realizada no forno tubular com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, até a temperatura de 300°C (escolhida com base nos resultados prévios de TG dos precursores), e essa temperatura foi mantida por uma hora. As condições de pirólise foram determinadas por Análise termogravimétrica dos precursores PET e LV. Em cada síntese, foram adicionados ao reator tubular de quartzo cerca de 15 g da mistura de PET e LV. Após a pirólise, os materiais foram lavados com água destilada e secos em estufa (cerca de 75°C até a secagem). Os materiais obtidos nas três sínteses (cerca de 15,5 g no total) foram misturados para obtenção de uma amostra homogênea. Esse material pirolisado homogêneo foi dividido em 5 lotes de cerca de 3 g para serem posteriormente submetidos ao processo de ativação com CO₂.

A temperatura de 300°C, utilizada no processo de pirólise da mistura PET e lama vermelha, foi estabelecida com base nos resultados da análise termogravimétrica em atmosfera de N₂ dos precursores puros.

4.2.2 Ativação dos compósitos de PET e lama vermelha

Os materiais pirolisados de PET e lama vermelha foram ativados em forno tubular com controlador de temperatura modelo N1100, avaliando-se diferentes condições de ativação. Foram investigados o efeito da temperatura e tempo de ativação na presença de CO₂ utilizado como agente ativante do material carbonáceo de PET (ativação física para obtenção do carvão ativado). A Tabela 2 apresenta o resumo das condições de ativação dos compósitos de PET e lama vermelha.

Tabela 2 - Condições de ativação dos compósitos previamente pirolisados em atmosfera de N₂.

Catalisadores	Ativação*
PET-LV	Sem ativação**
PET-LV 800/2h	800°C por 2 h
PET-LV 800/5h	800°C por 5 h
PET-LV 900/5h	900°C por 5 h

*Rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo aproximadamente constante de CO₂ durante toda a ativação até o resfriamento da amostra.

** Amostra pirolisada em atmosfera de N₂ a 300°C por 1 h.

Fonte: Do autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais foram caracterizados por Difractometria de raios X em um equipamento D8 Advance DaVinci, com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni e detector linear LynxEye. O difratograma foi coletado no intervalo angular $2\theta = 10$ a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem 1 segundo por passo. As fases cristalinas foram identificadas usando a base de dados COD (Crystallography Open Database) através do software Match! da empresa Crystal Impact. As análises de DRX foram feitas no CEFET de Belo Horizonte - MG.

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas por Fisissorção de N₂ a 77 K em um equipamento Autosorb 1-C da Quantachrome. A área dos materiais foi calculada pelo método BET. O volume total de poros (V_{total}) foi obtido da isoterma de N₂ a partir do volume de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de 0,95 e a distribuição de tamanho de poros calculada pelo método BJH. A estabilidade térmica dos compósitos de PET/LV foi estudada por Análise Termogravimétrica (TG, Shimadzu DTG-60AH) em atmosfera de ar (fluxo de gás de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Os compósitos de PET/LV também foram caracterizados usando Espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de ⁵⁷Co/Rh. As amostras foram preparadas em pastilhas. Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 K utilizando uma fonte de ⁵⁷Co na faixa de $\pm 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ em 1024 canais. O α -Fe foi utilizado como padrão de calibração e obtidos à temperatura ambiente (25°C), com velocidade de $10,356 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico (α -Fe). Os dados foram

ajustados com linhas Lorentzianas no programa IgorforNormos. As caracterizações dos catalisadores foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

A morfologia dos materiais foi caracterizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI Quanta 200 FEG, 840A. O mapeamento químico foi realizado em um equipamento Shimadzu, modelo SSX-550, operando a 15 KV. As análises de microscopia foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Ainda com o objetivo de estudar as fases de ferro formadas nos materiais, foram avaliados testes magnéticos utilizando a atração magnética por ímãs de neodímio.

4.4 ANÁLISES DE PH DA MISTURA REACIONAL

A análise de pH da mistura reacional após a reação foi realizada com o objetivo de avaliar a ocorrência da lixiviação de bases dos catalisadores; mais especificamente o NaOH residual do processo Bayer presente na lama vermelha. Ou seja, avaliar se o processo de síntese e ativação dos materiais com CO₂ (com propriedades levemente ácidas) foi capaz de neutralizar a basicidade da lama vermelha. Nesses experimentos, foram utilizados reatores em batelada nos quais foram adicionados, 10 mg de material (PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 900/5h ou lama vermelha pura como referência), 10 mL da solução de paracetamol (concentração 100 mg L⁻¹), sob agitação magnética por 60 minutos. Após a reação, a mistura reacional foi filtrada e o pH analisado por um pHmetro modelo MPA 210.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.5.1 Oxidação de azul de metileno

A avaliação catalítica dos compósitos de carvão de PET/lama vermelha foi realizada primeiramente com o corante azul de metileno, utilizado como molécula modelo, através de testes de oxidação do corante em reatores em batelada de 20 mL de capacidade volumétrica, sob agitação magnética. A metodologia utilizada foi adaptada de trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa (BENTO et al., 2016; CASTRO et al., 2009; GONÇALVES et al., 2009; CASTRO et al., 2009). Foram utilizados 10 mg de material (PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h ou PET-LV 900/5h), 9,8 mL de solução do composto orgânico azul de metileno, na concentração de 100 mg L⁻¹ e 0,2 mL de solução de peróxido de hidrogênio (30%, v/v).

Foram realizados ensaios de cinética de oxidação de azul de metileno avaliando-se os tempos de reação de 2, 5, 15, 30, 45 e 60 min. Após a reação, a mistura reacional foi centrifugada com rotação de 3000 rpm por 6 min em uma centrífuga SL – 700, para a separação do material baseado em PET/LV da parte líquida (composto orgânico oxidado).

A absorbância das soluções sobrenadantes foi analisada por Espectrometria de UV-visível, no comprimento de onda de 665 nm, para obter os valores finais de concentração de azul de metileno, utilizando o espectrofotômetro da marca Edutec e modelo 752N.

4.5.2 Oxidação de paracetamol

A avaliação catalítica dos compósitos de carvão de PET/lama vermelha foi também realizada através de testes de oxidação do fármaco paracetamol em reatores em batelada de 20 mL de capacidade volumétrica, sob agitação magnética. A metodologia utilizada foi semelhante à descrita para a oxidação de azul de metileno. Foram utilizados 10 mg de material (PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h ou PET-LV 900/5h), 9,8 mL de solução do fármaco paracetamol, na concentração de 100 mg L^{-1} e 0,2 mL de solução de peróxido de hidrogênio (30%, v/v).

Foram realizadas cinéticas de oxidação de paracetamol. Os ensaios foram realizados avaliando-se os tempos de reação de 2, 5, 10, 15, 20 e 30 min. Após a reação, a mistura reacional foi filtrada com um filtro Millipore (tamanho de poro $0,22 \mu\text{m}$) acoplado a uma seringa de 10 mL de capacidade volumétrica, para a separação do material da parte líquida (fármaco oxidado).

Para obter as concentrações finais de paracetamol, a absorbância das soluções sobrenadantes foi analisada por Espectrometria de UV-visível, no comprimento de onda de 242 nm utilizando um espectrofotômetro da marca Edutec e modelo 752N. Importante mencionar que, como o H_2O_2 absorve radiação na região UV, próximo à região de máxima absorção pelo analito (paracetamol), foi necessário utilizar como referência, em cada tempo de reação, uma amostra contendo apenas água, catalisador e peróxido de hidrogênio, para a leitura das absorbâncias no Espectrofotômetro de UV-Vis.

Foi realizado ainda um teste de adsorção de paracetamol na presença do material PET-LV 800/2h, a fim de identificar uma possível remoção de paracetamol da solução causada pelo processo de adsorção. A metodologia utilizada foi a mesma aplicada ao teste catalítico, porém, na ausência de peróxido de hidrogênio.

Inúmeras condições de testes de oxidação foram avaliadas antes de alcançarmos a metodologia descrita neste tópico, como por exemplo, as reações foram analisadas em tempos

de reação de até 120 minutos, além das adaptações quanto a quantidades de catalisador, volume de peróxido de hidrogênio e concentração da solução de paracetamol, portanto a metodologia aqui descrita foi totalmente adaptada com a finalidade de obter resultados mais claros e que pudessem diferenciar nossos materiais quanto a sua capacidade de remoção de paracetamol em meio aquoso.

4.5.3 Oxidação de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para comprovar os resultados da oxidação de paracetamol monitorada por Espectrometria de UV-VIS e eliminar a interferência do H_2O_2 na leitura da absorbância de paracetamol, a avaliação catalítica dos materiais PET/LV foi monitorada também por CLAE provido com detector de ultravioleta a 243 nm.

Os ensaios de degradação do paracetamol foram realizados no Departamento de Química da UFMG, utilizando reatores em batelada de 150 mL de capacidade volumétrica, sob agitação de 130 rpm usando um Shaker (plataforma de agitação orbital), modelo 109-1 da marca Ethik Technology. Foram utilizados 10 mg de material (PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h ou PET-LV 900/5h), 9,9 mL de solução de paracetamol, na concentração de 100 mg L^{-1} e 0,1 mL de solução de peróxido de hidrogênio (50%, v/v). A cinética de degradação de paracetamol foi avaliada nos tempos de reação de 5 e 30 min. Após a reação, a mistura reacional foi centrifugada por 10 min em uma centrífuga SL – 700, para a separação do material baseado em PET/LV da fase líquida (contendo o paracetamol degradado). O método de análise de paracetamol por CLAE foi adaptado da Farmacopeia brasileira (Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA, 2010) usando como fase móvel uma mistura de água e metanol (75:25), com fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

Foi utilizado um HPLC Shimadzu, com detector SPD-20A e bombas LC-20AT, equipado com coluna cromatográfica C18, de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, mantida à temperatura ambiente.

4.6 TESTE DE ESTABILIDADE

O estudo da estabilidade dos materiais foi feito através de testes de reuso do material PET-LV 800/5h em diferentes bateladas em um reator de 200 mL de capacidade volumétrica. Foram utilizados 100 mg do material PET-LV 800/5h, 98,0 mL de solução do fármaco paracetamol, na concentração de 50 mg L^{-1} e 2 mL da solução de peróxido de hidrogênio (30%,

v/v). Os ensaios foram realizados avaliando o tempo de reação de 30 min. Após a reação, a mistura reacional foi submetida a filtração simples em papel para a recuperação do material. O sólido recuperado foi seco em estufa a uma temperatura de cerca de 60°C por 24 horas.

Após a secagem, o material usado foi reutilizado em um novo ciclo de reação em batelada. Porém, os volumes de solução de paracetamol (50 mg L⁻¹) e de solução de peróxido de hidrogênio (30%, v/v), foram calculados com base na massa de sólido seca após a reação, para manter a mesma proporção inicial. Foram realizados quatro ciclos de reação a fim de determinar a estabilidade do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos das caracterizações e testes de remoção de paracetamol na presença dos materiais baseados em PET e lama vermelha.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS: PET E LAMA VERMELHA

A estabilidade térmica dos materiais precursores, PET em pó e lama vermelha, foi avaliada por análise termogravimétrica (TG), sob atmosfera de N_2 , para identificar a temperatura mais adequada para ser utilizada na etapa de pirólise dos compósitos de PET/LV. A Figura 3 apresenta os perfis de perda de massa para os precursores dos catalisadores.

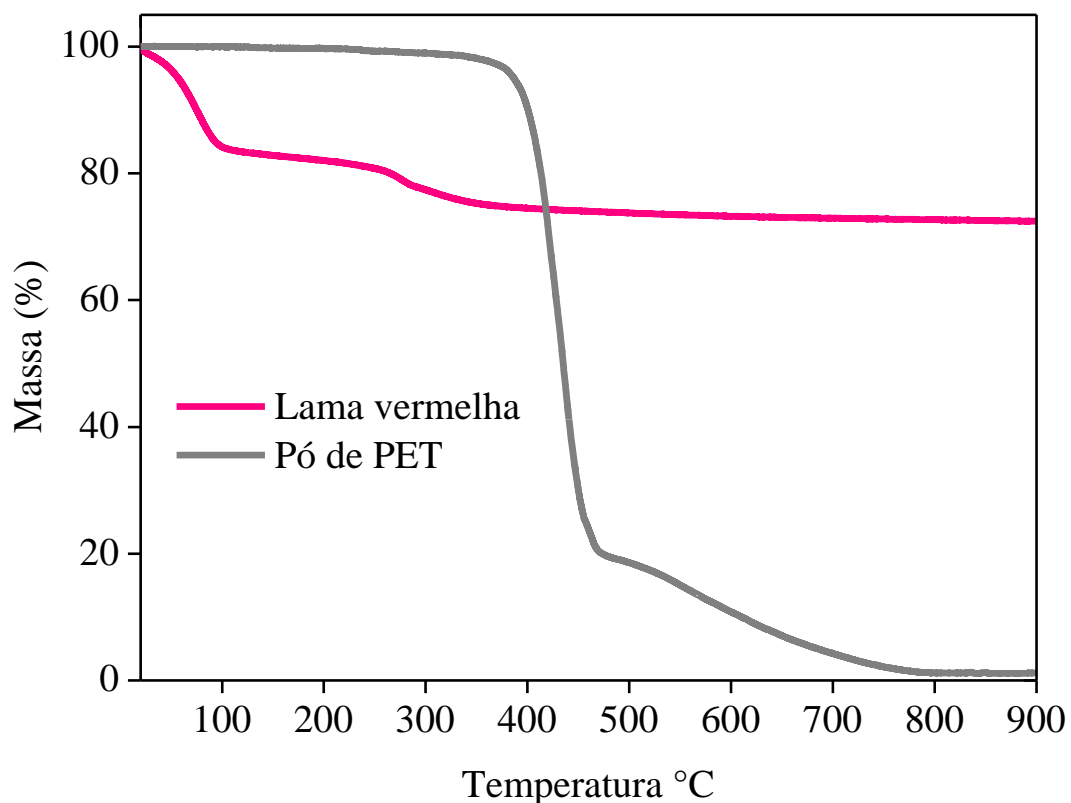


Figura 3 - Análise Termogravimétrica dos precursores de pó de PET e lama vermelha em atmosfera de N_2 .

Fonte: Do autor.

Para o PET em pó, pode-se observar que ocorre uma perda de massa significativa em temperaturas acima de 350°C. Quanto ao resíduo de lama vermelha, houve uma perda de massa total de cerca de 28% e foi possível observar duas regiões de perda de massa. A primeira, em temperatura inferior a 100°C, pode ser atribuída à água fisissorvida no material. A segunda, que ocorre em temperaturas entre 250-300°C, está possivelmente relacionada com a decomposição da gibbsita, representada pela Eq. 6 e da goethita representada pela Eq. 7, além de água quimicamente adsorvida (DODOO-ARHIN et al., 2013; MERCURY et al., 2010).



Dessa forma, visando a obtenção de materiais baseados em carvão de PET e óxido de ferro proveniente da lama vermelha, a temperatura de 300°C (inferior à temperatura de degradação térmica do PET e acima da temperatura de perda de água pela lama vermelha) foi selecionada para a realização da pirólise dos compósitos sob atmosfera inerte de N₂.

A lama vermelha foi também caracterizada por Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂), uma técnica altamente sensível à presença de espécies redutíveis. A Figura 4 mostra o perfil de RTP-H₂ da lama vermelha calcinada a 300°C por 1 h.

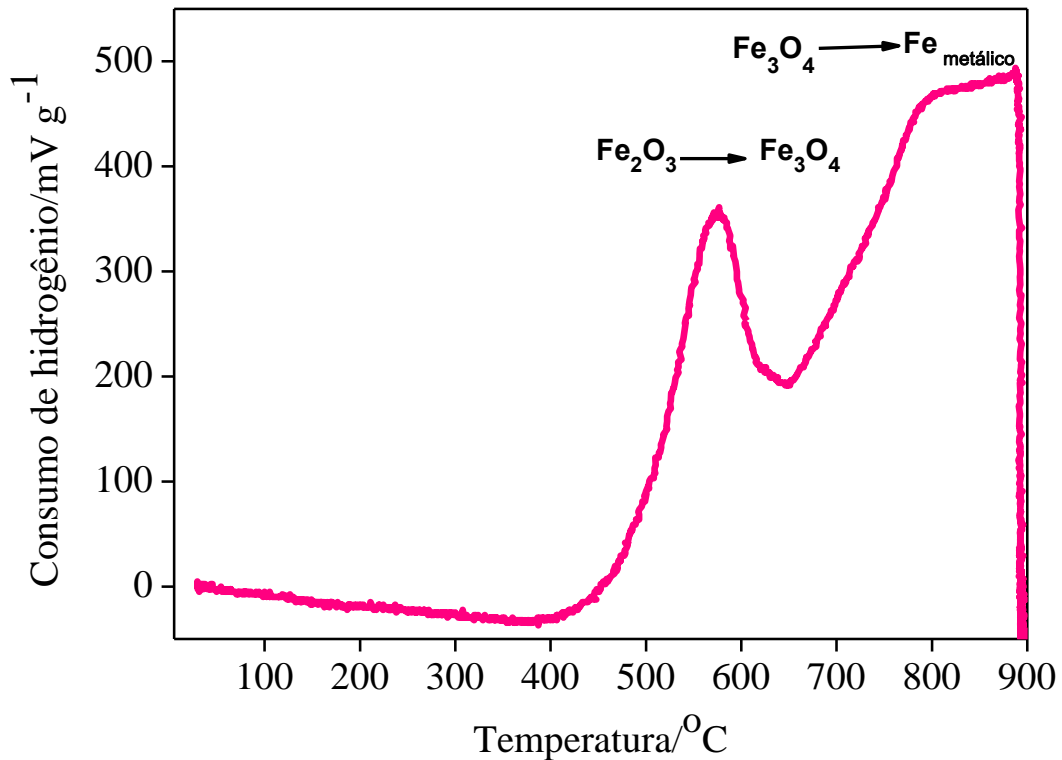


Figura 4 - Redução a Temperatura Programada da lama vermelha calcinada a 300°C por 1h.

Fonte: Do autor.

De acordo com Resende 2013, o pico definido entre 400-650°C corresponde à redução da hematita para magnetita de acordo com a reação apresentada pela Eq. 8.



Posteriormente, o pico entre 650-900°C, se refere à redução da magnetita que ocorre continuamente até ferro metálico, de acordo com a reação apresentada pelas Equações 9 e 10.



Os resultados de RTP revelaram que a lama vermelha, após o tratamento térmico a 300°C/1h, é composta predominantemente por óxidos de ferro no estado de oxidação 3+, o que afeta consideravelmente a atividade catalítica para reações do tipo Fenton, conforme mostrado nas equações 3 e 5.

5.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Foram preparados 40 g da mistura física de PET/lama vermelha, que produziram 15,5 g de material pirolisado. A Figura 5 apresenta fotos dos precursores PET e lama vermelha, ilustrando o aspecto e a cor dos materiais de origem.

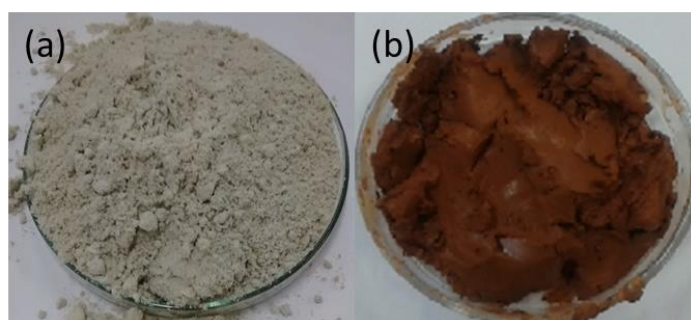


Figura 5 - Precursores dos catalisadores PET em pó (a) e lama vermelha (b).

Fonte: Do autor.

Os rendimentos obtidos em cada pirólise, assim como o rendimento médio das sínteses são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimento do processo de pirólise da mistura PET/LV sob atmosfera inerte de N₂.

Pirólise*	Mistura (g) **	Massa de produto obtida (g)	Rendimento (%)	Rendimento Médio (%)
1	10	2,6	26	39
2	15	6,0	40	
3	15	6,9	46	

*Síntese dos materiais feita em triplicata.

**Mistura física do pó de PET/lama vermelha na proporção de 1/1 em massa.

Fonte: Do autor.

É possível considerar que o rendimento médio do processo de pirólise (300°C/1 h) dos resíduos estudados foi satisfatório pois, de acordo com Saiote 2012, foi alcançado rendimento de 10% para a pirólise de uma mistura de polímeros (polietileno, polipropileno e poliestireno) nas condições operacionais de 400°C em trinta minutos de tempo de residência, a uma pressão maior que 1 atm.

Após o processo de pirólise, os materiais foram separados em lotes e submetidos a ativação com CO₂ em diferentes tempos e temperaturas. A Tabela 4 apresenta o rendimento obtido após a ativação dos materiais.

Tabela 4 - Rendimento do processo de ativação dos compósitos PET/LV sob atmosfera de CO₂.

Catalisadores	Material pirolisado (g)	Massa de produto obtida (g)	Rendimento (%)
PET-LV 800/2h	3	1,9	64
PET-LV 800/5h	3	1,8	60
PET-LV 900/5h	3	1,5	50

Fonte: Do autor.

Pode-se observar que houve uma tendência de diminuição do rendimento com o aumento do tempo e temperatura de ativação. De fato, este resultado já era esperado uma vez que o CO₂ utilizado como agente ativante reage com material carbonáceo, formando nesta etapa a maioria dos poros do catalisador por meio da reação descrita na Eq. 9 (BANDOSZ, 2006).



A Figura 6 apresenta imagens do compósito de PET-LV não ativado (a) e dos materiais ativados com CO₂ em diferentes condições.

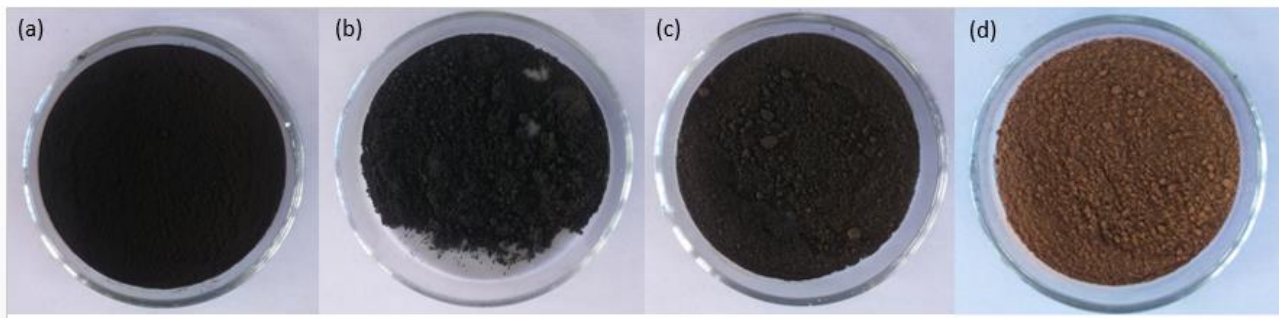


Figura 6 - Compósito sem ativação PET-LV (a) e compósitos ativados PET-LV 800/2h (b), PET-LV/800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).

Fonte: Do autor.

Pode-se observar claramente que o processo de ativação dos compósitos causou mudança na coloração dos materiais (Fig. 6). A cor negra observada para o PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b) e PET-LV 800/5h (c) pode ser um indicativo da formação de carvão a partir da pirólise do material carbonáceo de PET em pó (inicialmente de coloração cinza clara, Fig. 5-a). Entretanto, com o aumento do tempo e temperatura do tratamento térmico, os materiais sintetizados foram mudando gradualmente de coloração até a obtenção do PET-LV 900/5h (d), de coloração avermelhada, típica do óxido de ferro hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SCHWERTMANN et al., 2003) que é um dos principais constituintes da lama vermelha (The International Aluminium Institute, 2017). Dessa forma, esses resultados sugerem que o aumento do tempo e temperatura de ativação dos materiais causou a perda do material carbonáceo, de acordo com a Eq. 11, gerando um material contendo principalmente lama vermelha modificada no PET-LV 900/5h (d). A coloração negra apresentada pelos compósitos de PET/LV também pode estar relacionada à presença de outras fases de óxido de ferro como maghemita e magnetita por exemplo.

Vale ressaltar que amostras de óxido de ferro natural, como a presente na lama vermelha, são geralmente menos cristalinas e menos puras que amostras de óxidos de ferro sintetizadas em laboratório, o que dificulta a identificação usando a coloração (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M., 2000). Para a confirmação das fases de ferro é necessária uma análise das propriedades cristalinas e magnéticas dos materiais.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos catalisadores em atmosfera de ar (Fig. 7) foi investigada com o objetivo de identificar a presença de material carbonáceo proveniente do PET nos compósitos de PET/LV.

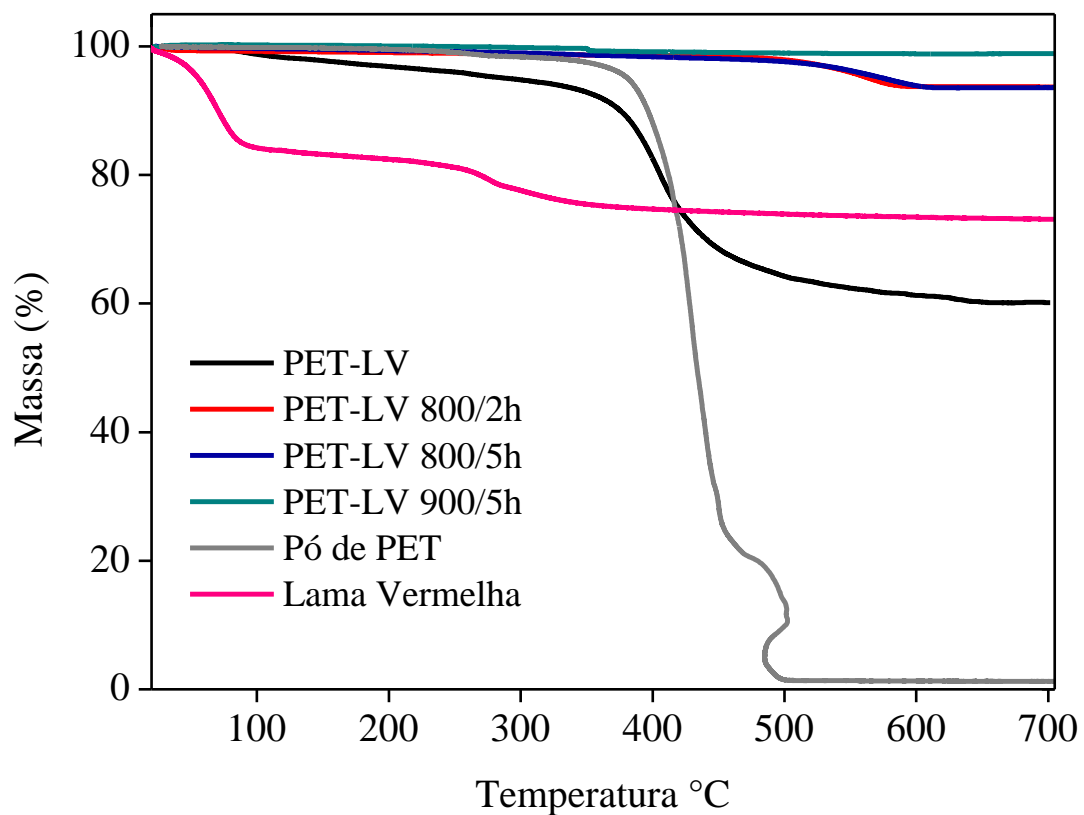


Figura 7 - Análise Termogravimétrica dos materiais PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h, PET-LV 900/5h, Pó de PET e Lama Vermelha em atmosfera de ar.

Fonte: Do autor.

Primeiramente, foi realizada análise de TG para os materiais precursores (PET e LV) em ar. Para a lama vermelha (Fig. 7), as perdas de massa observadas são as mesmas já mencionadas na análise TG em atmosfera de N₂, mostrada na Fig. 3. No caso do PET em pó, a análise de TG indica que há uma perda de massa abrupta em temperaturas acima de 400°C e o

precursor puro foi praticamente todo decomposto em temperaturas maiores que 500°C, com um teor de cinzas de cerca de 1%. Resultados semelhantes foram obtidos por ADNAN & RASUL JAN (2015) e BENTO et al., (2016).

O compósito sem ativação (PET-LV) apresentou grande perda de massa total (próxima a 40%), que ocorre gradualmente até cerca de 350°C, quando ocorre uma perda de massa mais acentuada. Assim, comparando com a análise termogravimétrica dos materiais precursores, PET e LV, (Fig. 7), podemos afirmar que esta última perda de massa está possivelmente relacionada ao material carbonáceo que compõe o pó de PET. A perda de massa para o PET-LV foi bastante superior à encontrada para os compósitos ativados com CO₂. Para os materiais ativados a 800°C (PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h), a perda de massa total foi de cerca de 6%, independente do tempo de ativação (2 ou 5 h). Entretanto, a perda de massa para estes materiais ocorreu a temperaturas acima de 500°C. Tal perda pode estar relacionada com a decomposição de carbonatos, como por exemplo, siderita (FeCO₃) (LIU et al., 2006; LIU et al. 2011; SONG et al., 2014), formada pela reação dos óxidos de ferro da lama vermelha com o CO₂ durante o processo de ativação. Outra possibilidade seria a decomposição de material carbonáceo proveniente do PET, com maior interação com a lama vermelha. Vale ressaltar que a lama vermelha não apresenta perda de massa significativa em temperaturas superiores a cerca de 400°C (Fig. 7), também observado por AKIN et al., (2012) e BENTO et al., (2016). No caso do PET-LV 900/5h, a perda de massa total foi menor que 1% (Fig. 7), o que indica que todo o carvão formado na pirólise do PET foi perdido durante a ativação com CO₂, de acordo com a Eq. 11, formando um material composto basicamente por lama vermelha modificada. As análises de TG justificam a coloração avermelhada, típica da lama vermelha, observada para o PET-LV 900/5h (Fig. 6-d). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Bento e colaboradores (2016), que estudaram catalisadores a base de lama vermelha calcinados a 400°C com diferentes proporções em massa de PET, e mostraram que o PET adicionado a lama vermelha afeta claramente a estabilidade térmica dos compósitos devido à decomposição de carvão obtido de PET.

5.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores sintetizados. As fases cristalinas identificadas para os catalisadores estão identificadas na Tabela 5.

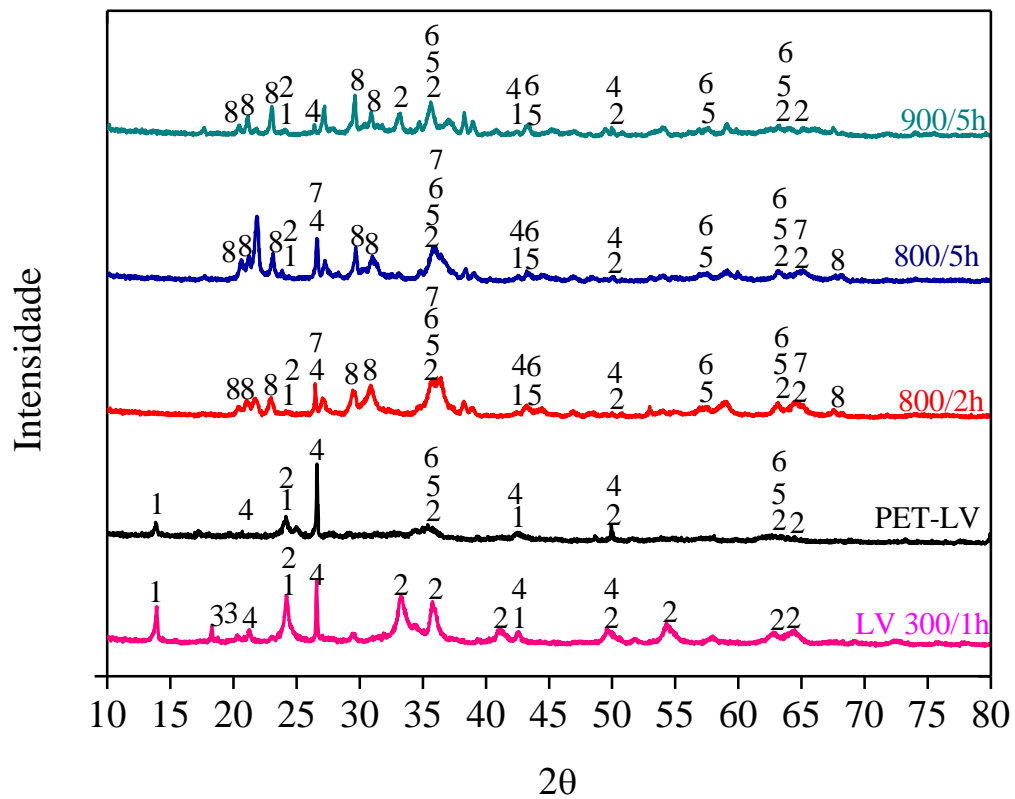


Figura 8 - Difratomogramas de raios X dos materiais PET-LV, PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h, PET-LV 900/5h e LV 300/1h.

Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Identificação das fases cristalinas para os catalisadores PET/LV e LV 300/1h.

Número de identificação	Fase cristalina	Carta Cristalográfica
1	Sodalita ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)	96-900-3300
2	Hematita (Fe_2O_3)	96-901-4881
3	Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	96-900-3875
4	SiO_2	96-101-1173
5	Magnetita (Fe_3O_4)	96-900-5815
6	Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	96-900-68-13
7	Siderita (FeCO_3)	96-900-4187
8	Nefelina (NaAlSiO_4)	96-900-9818

Fonte: Do autor.

Pode-se observar que o processo de ativação com CO_2 em diferentes temperaturas e tempo de tratamento térmico causou modificações na estrutura cristalina dos materiais. Os difratogramas mostraram que todos os materiais são formados por uma mistura complexa de fases cristalinas. As estruturas cristalinas encontradas são relacionadas à lama vermelha, uma vez que os carvões de PET são materiais tipicamente amorfos (BANDOSZ, 2006). O DRX da lama vermelha calcinada a 300°C sugere que esse material é composto principalmente por sodalita, hematita (Fe_2O_3), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), e SiO_2 . Como já citado anteriormente, a composição da lama vermelha pode variar de acordo com o tipo de minério e as condições de extração utilizadas pelo processo Bayer (GARCIA, 2012). O compósito PET-LV apresentou as mesmas fases cristalinas de sodalita, hematita (Fe_2O_3), SiO_2 , além de magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Magnetita e maghemita possuem estrutura cúbica e perfis de difração bastante semelhantes, difíceis de serem diferenciados por DRX (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M, 2000). Os materiais PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h apresentaram composição de fases cristalinas semelhante, porém, além das fases cristalinas observadas no PET-LV, foram ainda identificadas nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e siderita (FeCO_3). Esta última fase, de carbonato de ferro pode ser proveniente da reação entre $\text{CO}_2(g)$ usando na etapa de ativação dos materiais com as espécies de ferro presentes na lama vermelha. O PET-LV 900/5h apresenta difratograma semelhante aos materiais ativados a 800°C , porém, sem a presença do pico relacionado a siderita (FeCO_3) que, a temperaturas mais elevadas se decompõe e libera CO_2 formando hematita (LIU et al., 2006; LIU et al. 2011; SONG et al., 2014).

Todos os materiais foram ainda avaliados quanto a suas características magnéticas na presença de ímãs de neodímio. Esta é uma caracterização relativamente simples para identificar uma possível atração dos materiais pelo ímã, porém, capaz de fornecer informações sobre a presença de fases magnéticas de ferro formadas durante a síntese dos materiais (pirólise e ativação com CO_2). As características magnéticas da lama vermelha podem variar de acordo com a formação de novas fases cristalinas devido ao processo de síntese, contudo, as fases magnéticas frequentemente encontradas são magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (LOGINOVA et al., 2016; WOO et al., 2004; GUPTA et al., 2010). A Figura 9 apresenta a análise das características magnéticas realizada para os materiais baseados em PET e lama vermelha.

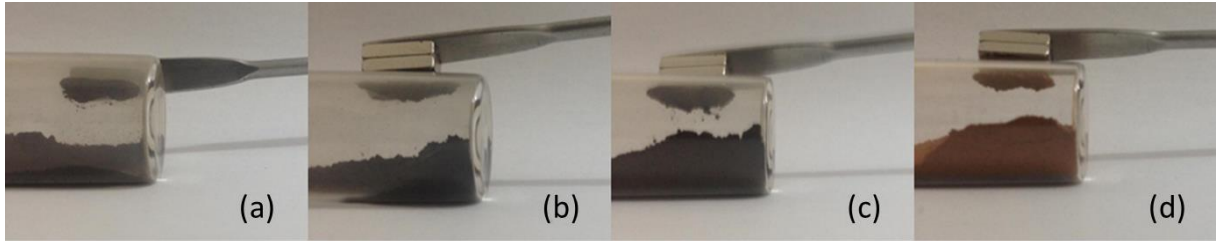


Figura 9 - Características magnéticas dos materiais PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).

Fonte: Do autor.

Pela Fig. 9 pode-se observar que todos os materiais foram parcialmente atraídos pelo imã, indicando que os processos de pirólise (N_2) e ativação com CO_2 em diferentes tempos e temperaturas levaram à formação de fases de ferro com propriedades magnéticas. Essas fases são possivelmente magnetita e/ou maghemita, também observadas nos difratogramas de raios X da Fig. 8.

5.3.3 Fisissorção de N_2

Os materiais obtidos foram caracterizados quanto às propriedades texturas por Fisissorção de N_2 a 77 K. A Figura 10 apresenta as isotermas obtidas para os materiais sintetizados em diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico sob atmosfera controlada de CO_2 .

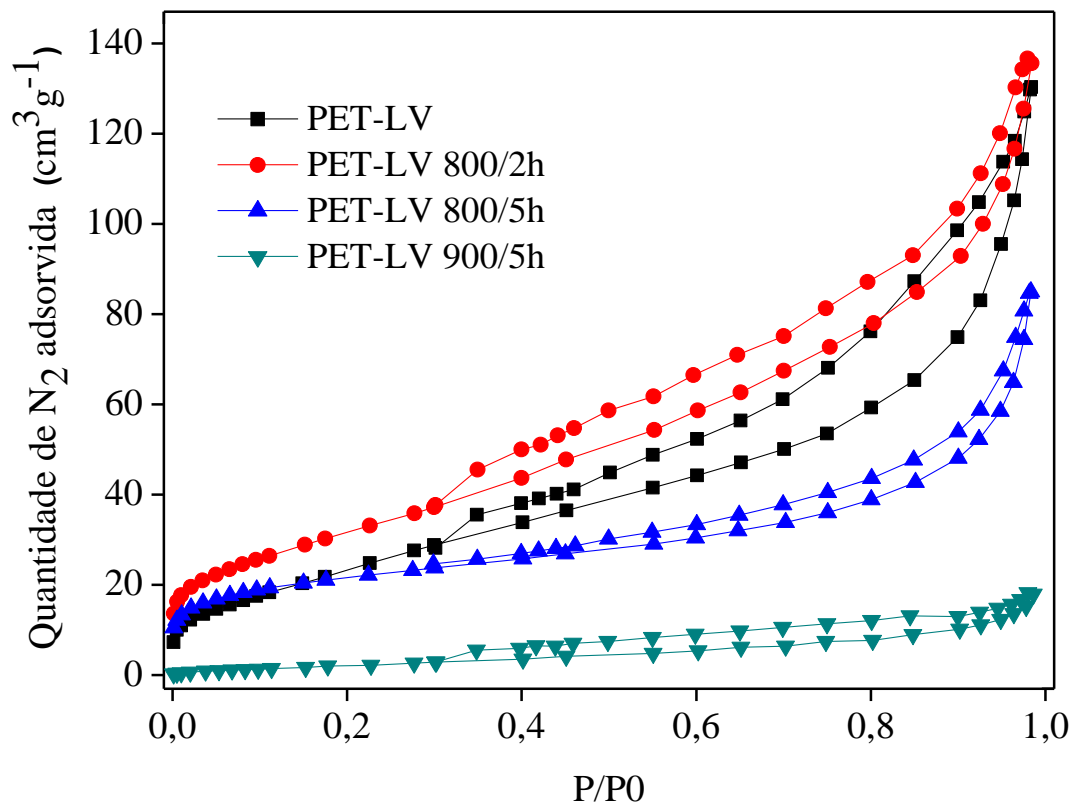


Figura 10 - Isotermas de Fisissorção de N₂ a 77K para os materiais a base de resíduos de PET e lama vermelha.

Fonte: Do autor.

De acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES, 2015), as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para todos os materiais se assemelham à do Tipo IVa. Estas isotermas são identificadas pela presença de histerese, mais facilmente observada no caso do PET-LV, que é gerada pela condensação do gás N₂ no interior dos mesoporos, indicando que os catalisadores preparados são mesoporosos.

A Figura 11 apresenta a distribuição de tamanho de poros para os catalisadores.

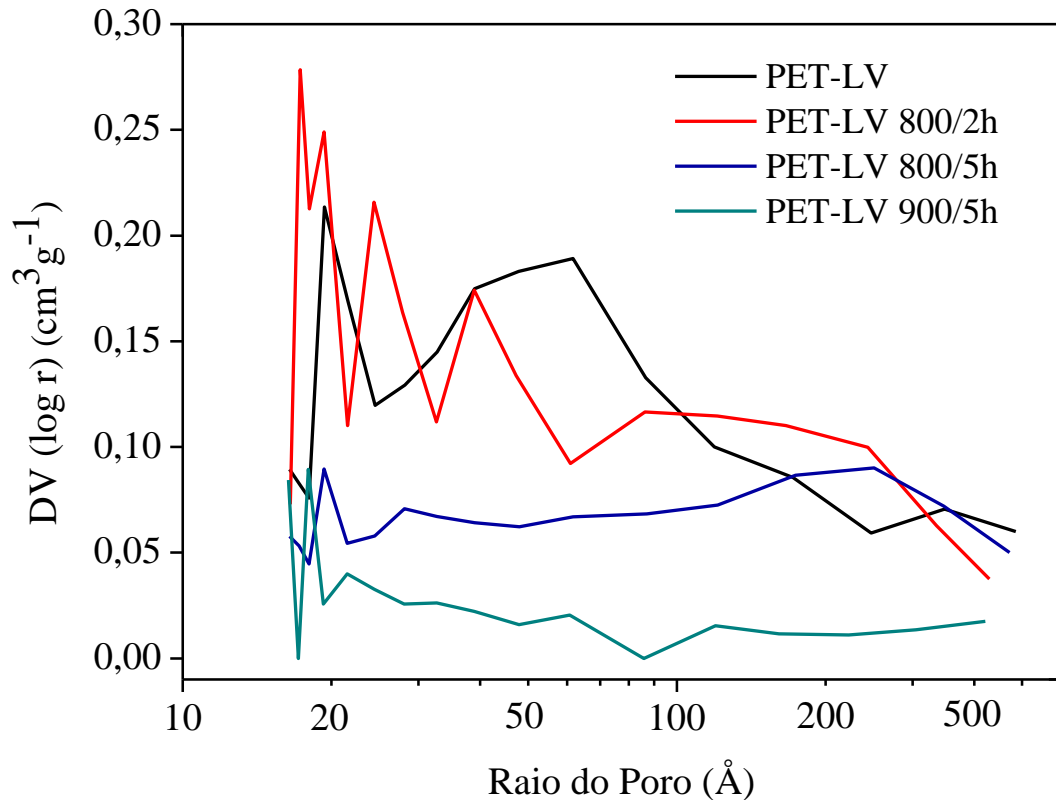


Figura 11 - Distribuição do tamanho de poros para os catalisadores.

Fonte: Do autor.

Com base na Figura 11, podemos afirmar que a maioria dos poros presentes nos catalisadores ocupam o intervalo referente a materiais mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å). O raio médio dos poros do PET-LV é de aproximadamente 55 Å, enquanto para os materiais ativado a 800°C, o raio médio é ainda maior, cerca de 150-200 Å.

A partir das isotermas apresentadas foram obtidos os valores de área específica, calculadas pelo método BET (THOMMES, 2015), e volume total de poros dos catalisadores pelo método BJH (Tabela 6).

Tabela 6 - Área específica BET e volume total dos poros dos materiais.

Catalisadores	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
PET-LV	84	0,2015
PET-LV 800/2h	114	0,2096
PET-LV 800/5h	78	0,1314
PET-LV 900/5h	8	0,0277

Fonte: Do autor.

A área específica BET da lama vermelha (seca em estufa a 60°C/24 h) foi de 7 m² g⁻¹ e do pó PET foi inferior a 2 m² g⁻¹.

Pela Tabela 6, pode-se observar que o processo de pirólise do compósito de PET-LV (300°C/1h em N₂) aumentou consideravelmente a área do material em relação aos seus precursores, gerando principalmente mesoporos. Além disso, o processo de ativação com CO₂ a 800°C/2h causou um ligeiro aumento na área específica e volume total de poros do material em relação ao compósito sem ativação (PET-LV). Entretanto, o aumento do tempo de ativação de 2 para 5 h a 800°C causou uma diminuição da área específica e volume de poros, possivelmente devido ao colapso dos poros formados.

Finalmente, o aumento da temperatura de ativação para 900°C (PET-LV 900/5h) causou uma redução brusca na área específica, o que possivelmente indica a remoção de praticamente todo o material carbonáceo pela reação com CO₂ (Eq. 11), além do colapso dos poros em elevada temperatura. Esses resultados estão de acordo com os resultados de análise termogravimétrica (Fig. 7) e com as fotos dos materiais (Fig. 6) que mostram que o PET-LV 900/5h apresenta coloração marrom avermelhada, característica da lama vermelha, enquanto os demais materiais são de coloração negra, indicando a presença de material carbonáceo e, possivelmente, outras fases de ferro como magnetita e/ou maghemita que também apresentam coloração negra (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M, 2000; WAAL & LEGODI, 2006).

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias estão apresentadas na Figura 12.

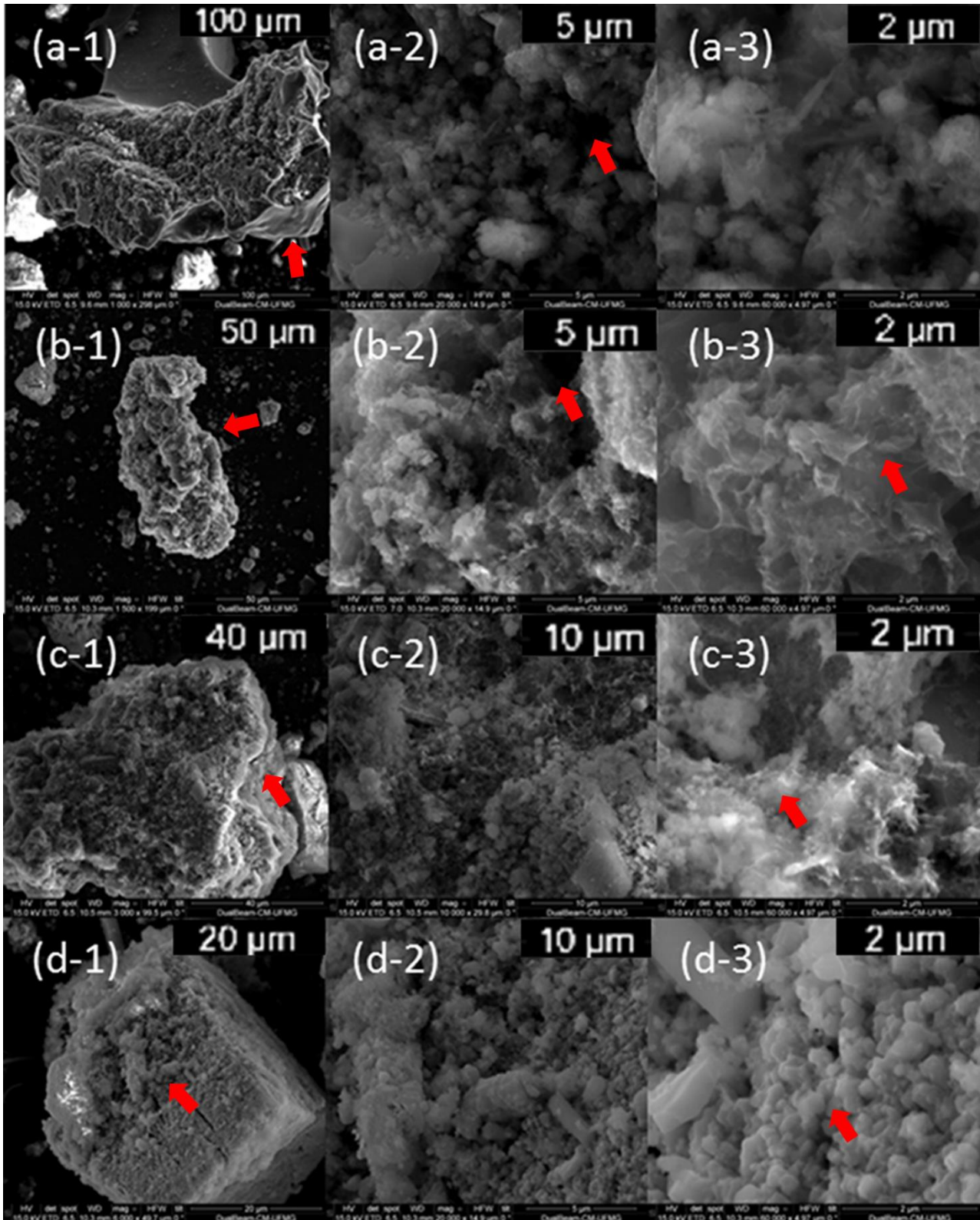


Figura 12 - Micrografias dos materiais obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).

Fonte: Do autor.

Pode-se observar que houve alteração na morfologia dos materiais após o tratamento térmico em diferentes tempos e temperaturas de ativação com CO₂. O PET-LV apresenta características de um material com formato irregular e superfície rugosa, porém com algumas áreas de menor rugosidade, além de apresentar cavidades, melhor identificadas pelas Figuras 12(a-2) e 12(a-3). Já os materiais PET-LV 800/2h (Fig. 12-b) e PET-LV 800/5h (Fig. 12-c), apresentaram formas irregulares, de aspecto esponjoso (mais evidente nas Fig. 12 b-3 e 12 c-3), apresentando também cavidades (Fig.12 b-2). O material ativado a 900°C, PET-LV 900/5h (Fig. 12-d) apresenta morfologia de um aglomerado de partículas de diferentes tamanhos e formas, contudo, as partículas menores apresentam formato mais arredondado, características também observadas nos trabalhos de MERCURY et al., (2010) e JARLBRING et al., (2005). Isso está possivelmente relacionado com a perda de carvão em temperaturas mais elevadas o que pode ter resultado em um material principalmente composto por lama vermelha modificada (BENTO et al., 2016; CHUAN-SHENG & DONG-YAN, 2012; LIU et al., 2011).

A análise química qualitativa das amostras foi feita por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). Os espectros de EDS estão apresentados na Figura 13 e o mapeamento químico das amostras é apresentado na Figura 14. Os resultados obtidos indicam que os catalisadores são compostos principalmente por Al, C, Fe, Ca, K, Na, P, O e Si. Esses elementos, à exceção do carbono, são elementos comumente presentes no resíduo de lama vermelha (GARCIA et al., 2012). Porém, a composição química da lama vermelha pode ser influenciada pela composição e condições de processamento do minério de bauxita através do Processo Bayer (CHUNHUA, et al.,2013). No caso do material sem ativação (PET-LV) foi identificado um pico intenso de C, juntamente com outros elementos presentes na lama vermelha. A presença de carbono nas amostras está possivelmente relacionada com a formação de carvão de PET, contudo, o sinal de carbono pode também estar relacionado com o uso de fita de carbono no preparo das amostras para as análises de MEV. Os materiais PET-LV 800/2h, PET-LV 800/5h e PET-LV 900/5h, apresentaram sua composição semelhante, contendo elementos que compõe a lama vermelha, variando a intensidade dos picos no espectro EDS, principalmente para Al, O e Fe. Para o PET-LV 900/5h, um pico de intensidade muito baixa foi detectado para o carbono, o que também sugere que o carvão de PET presente nesse composto reagiu completamente com o CO₂ durante a etapa de ativação, gerando um composto contendo basicamente lama vermelha. Vale ressaltar que as análises realizadas por EDS foram apenas qualitativas, assim, não foi possível determinar a quantidade de cada elemento encontrado.

O mapeamento químico para o PET-LV 900/5h (Fig. 14) mostra a dispersão dos elementos comumente presentes na lama vermelha, que apresentaram picos mais intensos como o Al, O e Fe, que estão bem distribuídos pela superfície do catalisador. É importante notar a presença de espécies de ferro bastante dispersas na superfície do catalisador, que são as espécies ativas para reações do tipo Fenton heterogêneo.

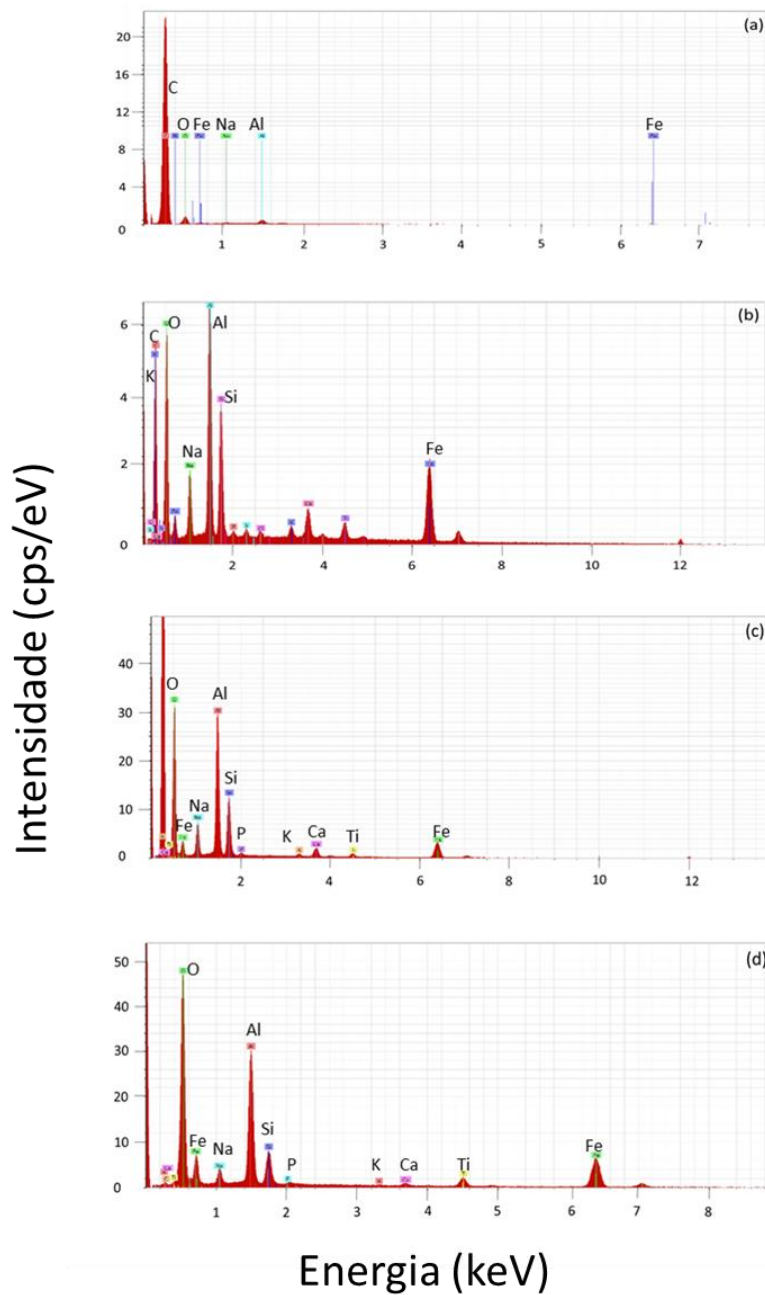


Figura 13 - Espectros EDS dos materiais PET-LV (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).

Fonte: Do Autor.

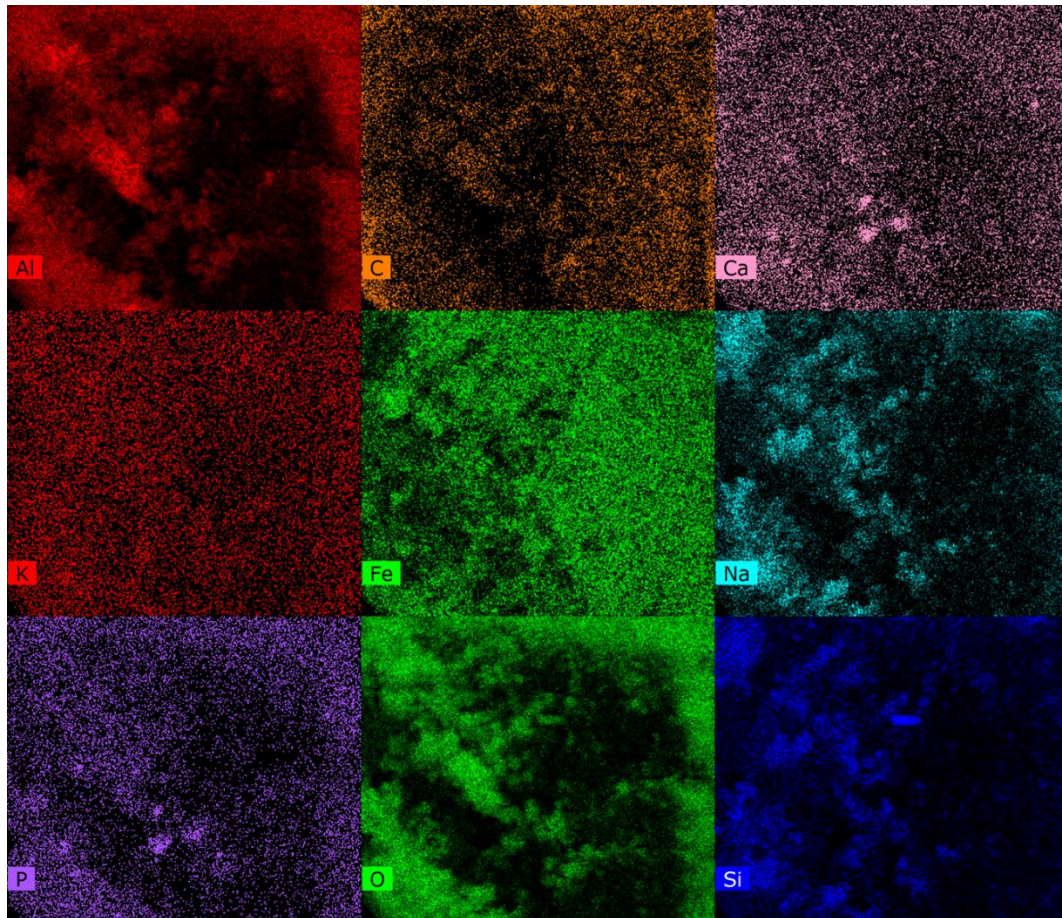


Figura 14 - Mapeamento Químico para o compósito PET-LV 900/5h.

Fonte: Do autor.

5.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos compósitos de PET/LV são mostrados na Fig. 15. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica bastante sensível na identificação de fases de ferro, pois fornece informações sobre valência, tipo de coordenação do ferro, cristalinidade e dispersão de ferro no material (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

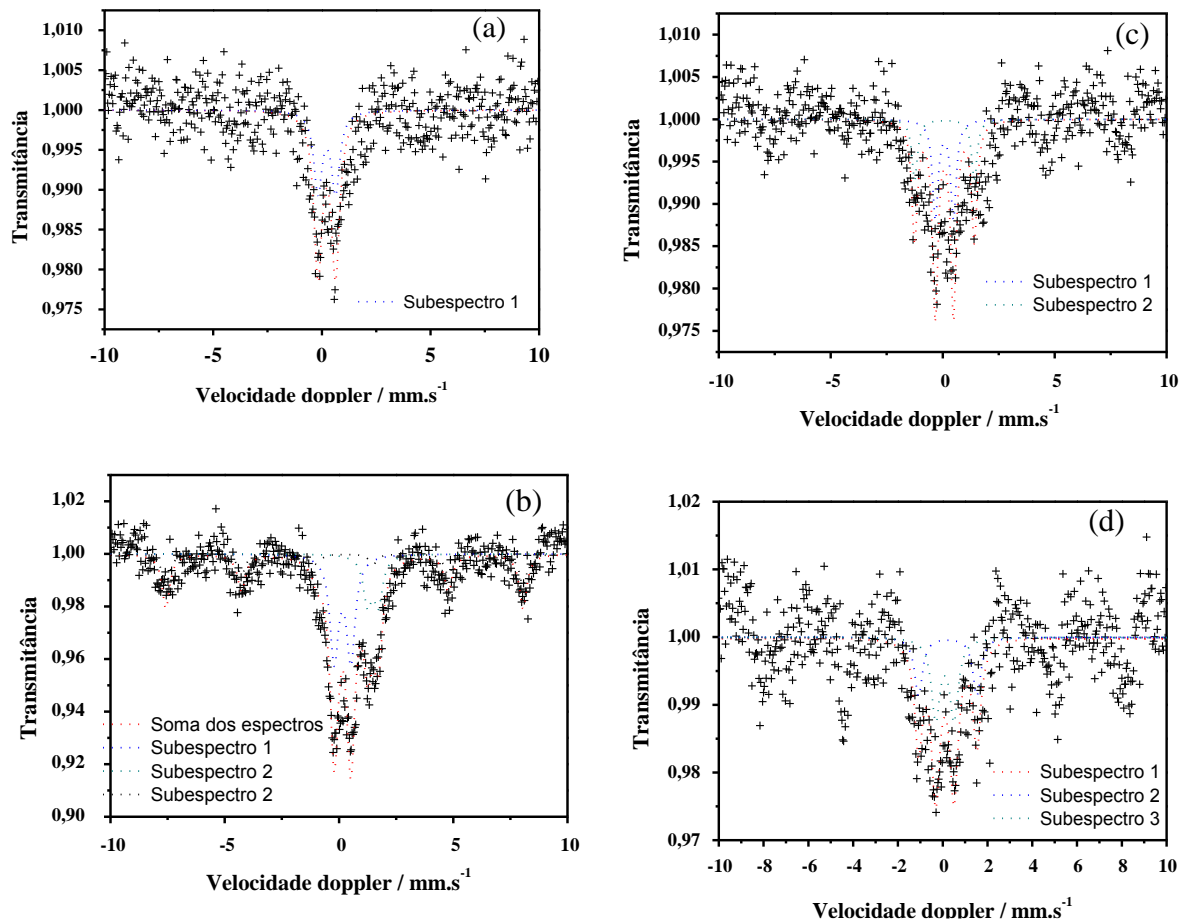


Figura 15 - Espectros Mössbauer dos catalisadores: LV-PET (a), PET-LV 800/2h (b), PET-LV 800/5h (c) e PET-LV 900/5h (d).

Fonte: Do autor.

O espectro da amostra PET-LV (tratada apenas em N₂) apresenta um dupletto com deslocamento isomérico ($\delta = 0,33 \text{ mm.s}^{-1}$), indicando a presença de ferro apenas no estado de oxidação 3+ (Fig. 15-a). Por outro lado, a amostra tratada a 800°C por 2h sob atmosfera de CO₂ (PET-LV 800/2h) apresenta claramente um segundo dupletto, com valor de deslocamento isomérico ($\delta = 1,59 \text{ mm.s}^{-1}$), típico de Fe²⁺, juntamente com espécies de Fe³⁺ ($\delta = 0,26$ e $0,36 \text{ mm.s}^{-1}$), Fig. 15-b. Esse resultado sugere a transformação de parte do Fe³⁺ para Fe²⁺ durante o tratamento térmico empregado na ativação do catalisador, indicando que a decomposição do PET promove a redução química de parte do ferro presente inicialmente na lama (GUIMARÃES et al, 2013). Ou seja, durante a ativação, o carbono do PET pode ter reagido

com o oxigênio dos óxidos de ferro presentes na lama, gerando CO_2 e reduzindo o óxido do ferro. Esses resultados corroboram os dados observados por DRX (Fig.8) e podem indicar um material mais ativo para decomposição de H_2O_2 e, conseqüentemente, uma melhor atividade catalítica, uma vez que Fe^{2+} é a espécie mais reativa no processo Fenton (GONÇALVES 2008; CASTRO 2009). A amostra PET-LV 800/5h apresenta perfil do espectro Mössbauer muito semelhante ao material descrito anteriormente, embora o espectro apresente resolução mais pobre (Fig. 15-c).

A amostra PET-LV 900/5h indica mais claramente o aparecimento de um sexteto (Fig. 15-d). Isso sugere um aumento do tamanho dos cristalitos das fases de ferro presentes. Esse efeito pode ser encontrado quando elevadas temperaturas são empregadas, ou ainda pode ter ocorrido a decomposição total do material carbonáceo proveniente do PET, conforme observado na análise termogravimétrica (Fig. 7), promovendo aglomeração das partículas de ferro. É possível melhorar a estatística dessa medida pelo aumento do tempo de contagem, visando uma melhor interpretação do espectro.

5.4 ANÁLISE DE PH DA MISTURA REACIONAL

As análises de pH da solução após a reação foram realizadas para avaliar se o processo de pirólise e ativação dos catalisadores com CO_2 afetou a lixiviação de bases e o pH alcalino da lama vermelha presente nos catalisadores.

Os resultados de análise de pH da solução estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de pH da solução após a reação com os catalisadores de PET/LV e LV pura.

Amostras	pH da solução após reação
LV pura*	9,9
PET-LV	7,5
PET-LV 800/2h	7,9
PET-LV 900/5h	8,2

*LV seca em estufa por 24 horas a 60°C .

Condições: 10 mg de catalisador, 10 mL da solução de paracetamol (100 mg L^{-1}) e 60 min de reação.

Fonte: Do autor.

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram que, no caso da lama vermelha pura, usada como precursora dos materiais, ocorre lixiviação de bases (possivelmente NaOH) para a solução, elevando o pH da solução aquosa de paracetamol para cerca de 10. Após o processo de pirólise e ativação usados na síntese dos compósitos de PET/LV, o pH da solução diminuiu consideravelmente, alcançando valores próximos da neutralidade. Alguns estudos sobre o pH dos resíduos de LV mencionam valores de pH próximos a 8,0, como sendo excelentes após sua neutralização, de acordo com RAI et al., (2012) e SAHU et al., (2010).

Esse resultado indica que o processo de síntese utilizado no preparo dos compósitos de PET/LV é eficaz para a diminuição da basicidade da lama vermelha e que os materiais sintetizados podem ser utilizados adequadamente no tratamento de efluentes contaminados, sem lixiviação de bases para a solução.

5.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Primeiramente foi realizado teste de oxidação com o corante azul de metileno, utilizado como molécula modelo, e posteriormente teste com o fármaco paracetamol, monitorado por UV-vis e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, sendo este último método realizado para avaliar e validar a metodologia proposta via UV-vis, eliminando a interferência do agente oxidante.

5.5.1 Oxidação de azul de metileno

A Fig. 16 apresenta os resultados dos testes de oxidação do corante têxtil azul de metileno utilizado como molécula modelo, com o objetivo de selecionar os catalisadores ativos para reações de oxidação de contaminantes orgânicos.

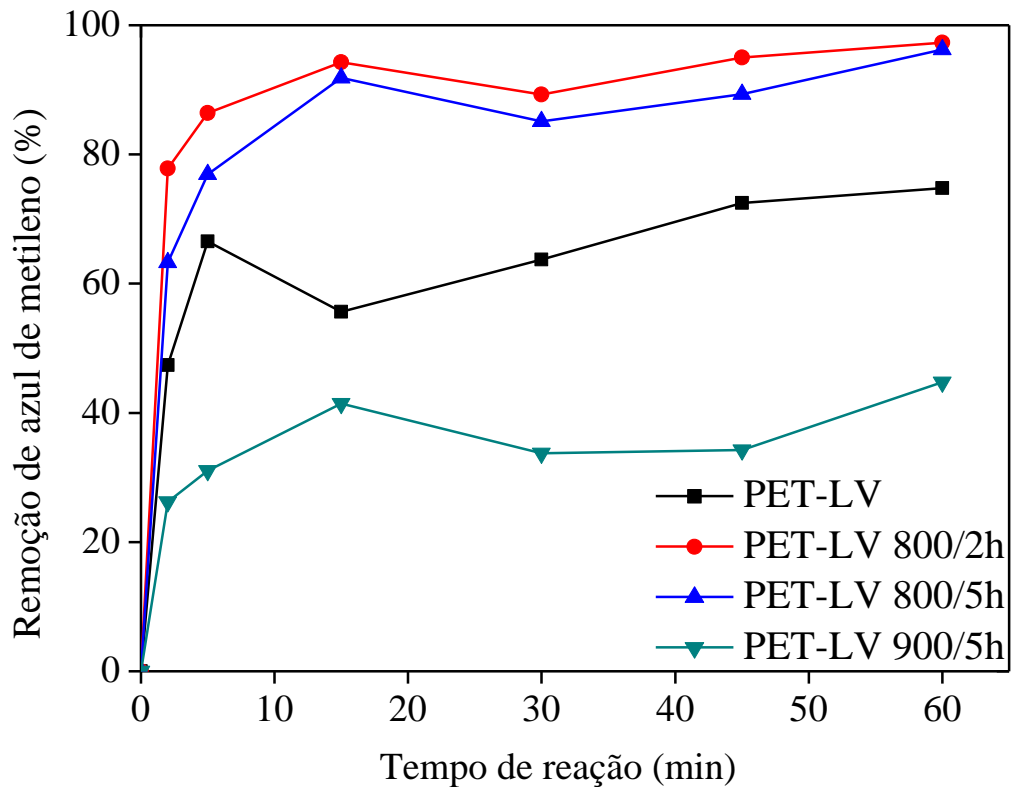


Figura 16 - Testes catalíticos de remoção de azul de metileno na presença de H_2O_2 utilizando os materiais PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,8 mL de azul de metileno 100 mg L^{-1} e 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).

Fonte: Do autor.

Todos os materiais se mostraram bastante ativos para a remoção de azul de metileno em meio aquoso (Fig. 16). A remoção de azul de metileno foi bastante elevada na presença dos compósitos PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h, mesmo em tempos bastante curtos de reação (< 5 min de reação). Esses materiais ativados com CO_2 a $800^\circ C$ apresentaram a maior capacidade de remoção de azul de metileno (após 60 min de reação removeram em torno de 97% do corante da solução). Interessante destacar que o compósito sem ativação, PET-LV, também se mostrou bastante ativo (aproximadamente 75% de remoção de AM após 60 min). A menor atividade observada para o PET-LV 900/5h pode estar relacionada com a baixa área específica desse material ($8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e ausência de carvão, conforme observado por TG (Fig.7).

Além disso, é possível observar que o PET-LV 800/5h se mostrou mais ativo que o material sem ativação, PET-LV, mesmo possuindo áreas específicas semelhantes (78 e $84\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente). Isso sugere que a ativação com CO_2 causa mudanças na reatividade dos

compósitos, gerando espécies de ferro reduzidas, Fe^{2+} , mais ativas na decomposição de H_2O_2 . A remoção de AM na presença de materiais baseados em carvão e óxidos de ferro, como os compósitos de PET/LV sintetizados nesse trabalho, ocorre por um mecanismo complexo que envolve adsorção e oxidação através do processo Fenton heterogêneo, pela presença de óxidos de ferro da lama vermelha (CASTRO et al., 2009; RESENDE et al., 2013; BENTO et al., 2016).

Um dos materiais mais ativos, ativado a 800°C (PET-LV 800/2h) possui a maior área específica, o que pode contribuir para a remoção de azul de metileno por mecanismos de adsorção, além do processo de oxidação do tipo Fenton (CASTRO et al., 2009; GONÇALVES et al., 2009). Comparando a atividade catalítica dos materiais com outros trabalhos, os resultados se mostraram bastante satisfatórios. Bento e colaboradores (2016) prepararam catalisadores baseados em PET e lama vermelha, porém, calcinados em mufla e sem ativação com CO_2 , que apresentaram remoção menor que 40% do corante azul de metileno de uma solução de apenas 10 mgL^{-1} , após 1h de reação.

Nos compósitos de PET/LV preparados nesse trabalho, a elevada atividade pode estar relacionada à ativação dos materiais com CO_2 que aumentou a área específica e modificou sua reatividade pela transformação de fases de ferro e formação de espécies reduzidas de Fe^{2+} , confirmadas por Espectroscopia Mössbauer (Fig. 15) para o PET-LV 800/2h, que apresentou alta atividade catalítica na remoção do corante.

5.5.2 Oxidação de paracetamol

Os compósitos de PET/LV foram também avaliados como catalisadores para aplicações ambientais como, por exemplo, no tratamento de efluentes contaminados por resíduos de fármacos. Os testes catalíticos de degradação de paracetamol foram realizados variando as condições de reação (ex: tempo de reação, concentração de paracetamol e concentração de peróxido), visando diferenciar a atividade dos materiais. Os resultados dos experimentos realizados nas condições otimizadas são apresentados na Fig. 17.

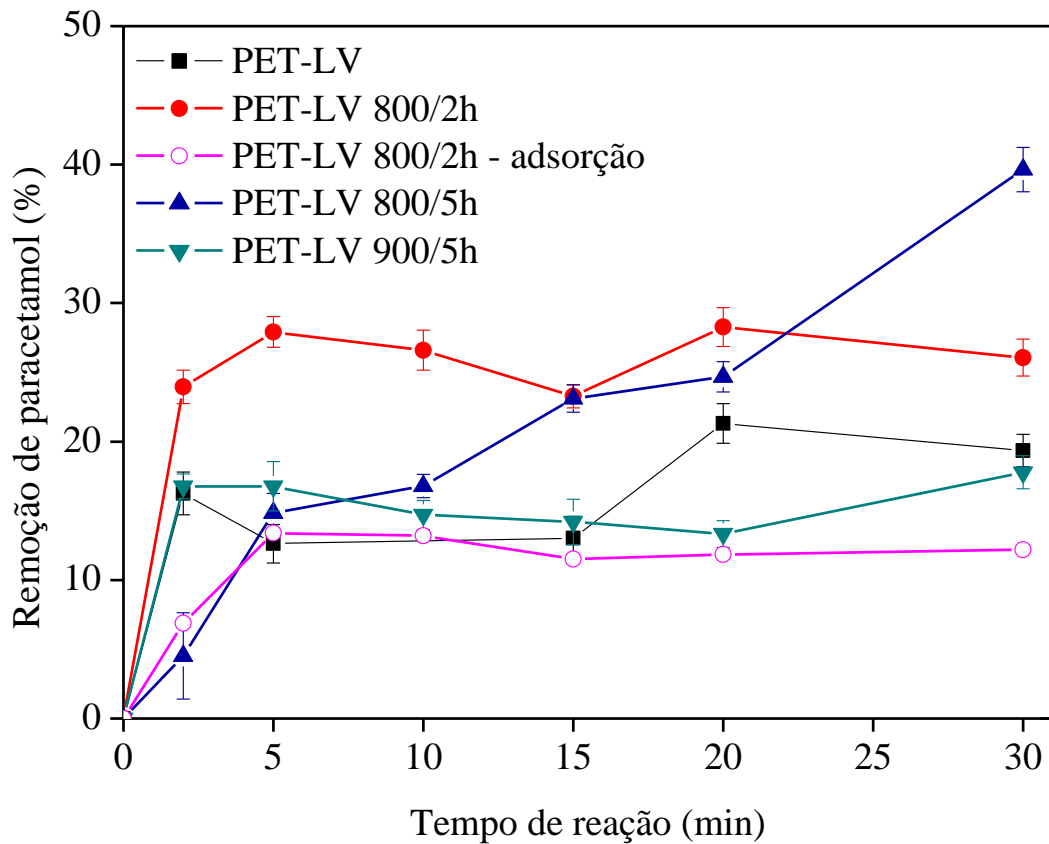


Figura 17 - Testes catalíticos de remoção de paracetamol na presença de H_2O_2 utilizando os materiais de PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,8 mL de paracetamol 100 mg L^{-1} e 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).

Fonte: Do autor.

A remoção de paracetamol foi semelhante para os materiais PET-LV e PET-LV 900/5h (cerca de 18% após 30 min de reação). É importante ressaltar que a remoção de paracetamol em água na presença desses compósitos também pode ocorrer por processos combinados de adsorção e oxidação através do Processo Fenton heterogêneo, como demonstram alguns estudos (CASTRO et al., 2009; BESOV et al., 2008; PALOMINOS et al., 2008). O PET-LV 900/5h possui a menor área específica ($8\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), aproximadamente 10 vezes menor que o PET-LV ($84\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), menor quantidade de material carbonáceo e, conseqüentemente, predominância de uma lama vermelha modificada em sua composição. Portanto, esses resultados sugerem que, no caso do PET-LV 900/5 h, a remoção de paracetamol deve estar ocorrendo principalmente por meio da oxidação através do Processo Fenton

heterogêneo, catalisada pelos óxidos de ferro presentes no material. Entretanto, é bastante conhecido da literatura que a lama vermelha é capaz de adsorver compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso (OLIVEIRA et al., 2007; WANG et al., 2008; SAHU et al., 2015), de forma que a lama vermelha presente nos compósitos também pode estar contribuindo para a remoção de paracetamol por adsorção.

Além disso, pode-se observar que a ativação com CO_2 a 800°C aumentou a capacidade de remoção do fármaco em solução (Fig. 17). O PET-LV 800/2h removeu cerca de 25% de paracetamol, em apenas 2 min de reação, permanecendo aproximadamente constante até o final da reação. Para o PET-LV 800/5h, a remoção de paracetamol aumentou gradualmente até atingir 40% após 30 min de reação (Fig. 17). A elevada remoção de paracetamol pelo PET-LV 800/2h, em curtos tempos de reação, pode estar associada à maior área específica ($114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) desse material e à presença de espécies de Fe^{2+} , altamente reativas.

Comparando as atividades dos materiais PET-LV e PET-LV 800/5h, de áreas específicas semelhantes (84 e $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente), observa-se uma maior remoção de paracetamol pelo PET-LV 800/5h. Esse resultado também foi observado na degradação de azul de metileno, confirmando que a ativação com CO_2 causa mudanças na reatividade dos materiais.

Com o objetivo de estudar os mecanismos de remoção de paracetamol em água, foi realizado um teste de adsorção (sem adição de H_2O_2) na presença do compósito PET-LV 800/2h (Fig. 17).

Os resultados mostraram que o compósito é capaz de adsorver paracetamol da solução, removendo cerca de 16% do contaminante após 5 min de reação. Com a adição de peróxido de hidrogênio, entretanto, a capacidade de remoção aumenta consideravelmente, passando para aproximadamente 28% após 5 min.

Portanto, neste caso, podemos afirmar que houve contribuição dos mecanismos de remoção combinados de oxidação e adsorção via Processo Fenton Heterogêneo. É interessante mencionar que o paracetamol adsorvido no compósito também pode sofrer oxidação por meio do ataque dos radicais formados pela decomposição do H_2O_2 em solução.

5.5.3 Oxidação de paracetamol via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os testes catalíticos de degradação de paracetamol foram realizados também via CLAE, com o intuito de estabelecer uma comparação com os testes catalíticos analisados por espectrometria de UV-Vis. Como o comprimento de onda de máxima absorção do paracetamol

em 242 nm é bastante próximo do comprimento de onda de máxima absorção do peróxido de hidrogênio (aproximadamente 220 nm) (FRANÇA, 2011), os testes catalíticos monitorados por CLAE visaram eliminar a interferência do peróxido de hidrogênio que ocorre nas análises de espectrometria de UV-Vis.. Os resultados dos testes catalíticos estão apresentados na Figura 18.

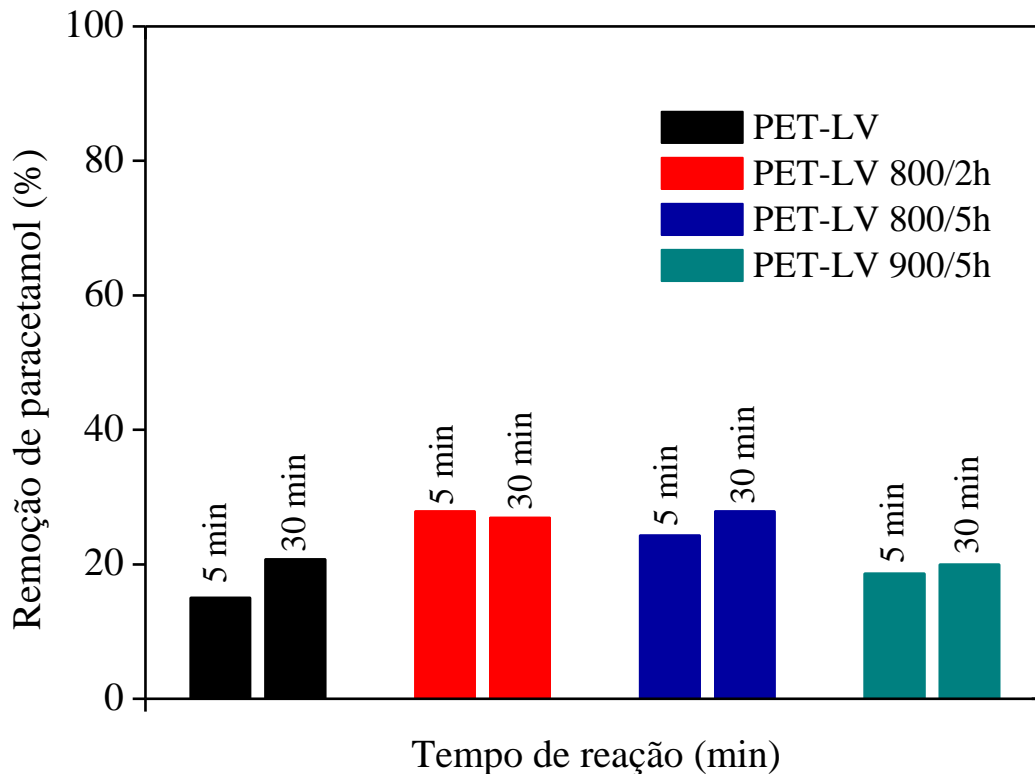


Figura 18 - Testes de degradação de paracetamol monitorado por CLAE utilizando os materiais PET/LV sintetizados. Condições: 10 mg de catalisador, 9,9 mL de paracetamol 100 mg L⁻¹ e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio 50% (v/v).

Fonte: Do autor.

Comparando os resultados de remoção de paracetamol monitorados por CLAE (Fig. 18) com os testes monitorados por Espectroscopia UV-Vis (Fig. 17), em cada tempo de reação de 5 e 30 min, podemos afirmar que as porcentagens de remoção são bastante semelhantes, validando a metodologia de análise usando Espectroscopia UV-Vis. As pequenas diferenças observadas podem ser devido às diferentes concentrações de H₂O₂ utilizadas nos testes catalíticos.

A Figura 19 apresenta os cromatogramas relacionados aos tempos de 5 e 30 minutos de reação, para todos os materiais sintetizados a partir de PET/LV.

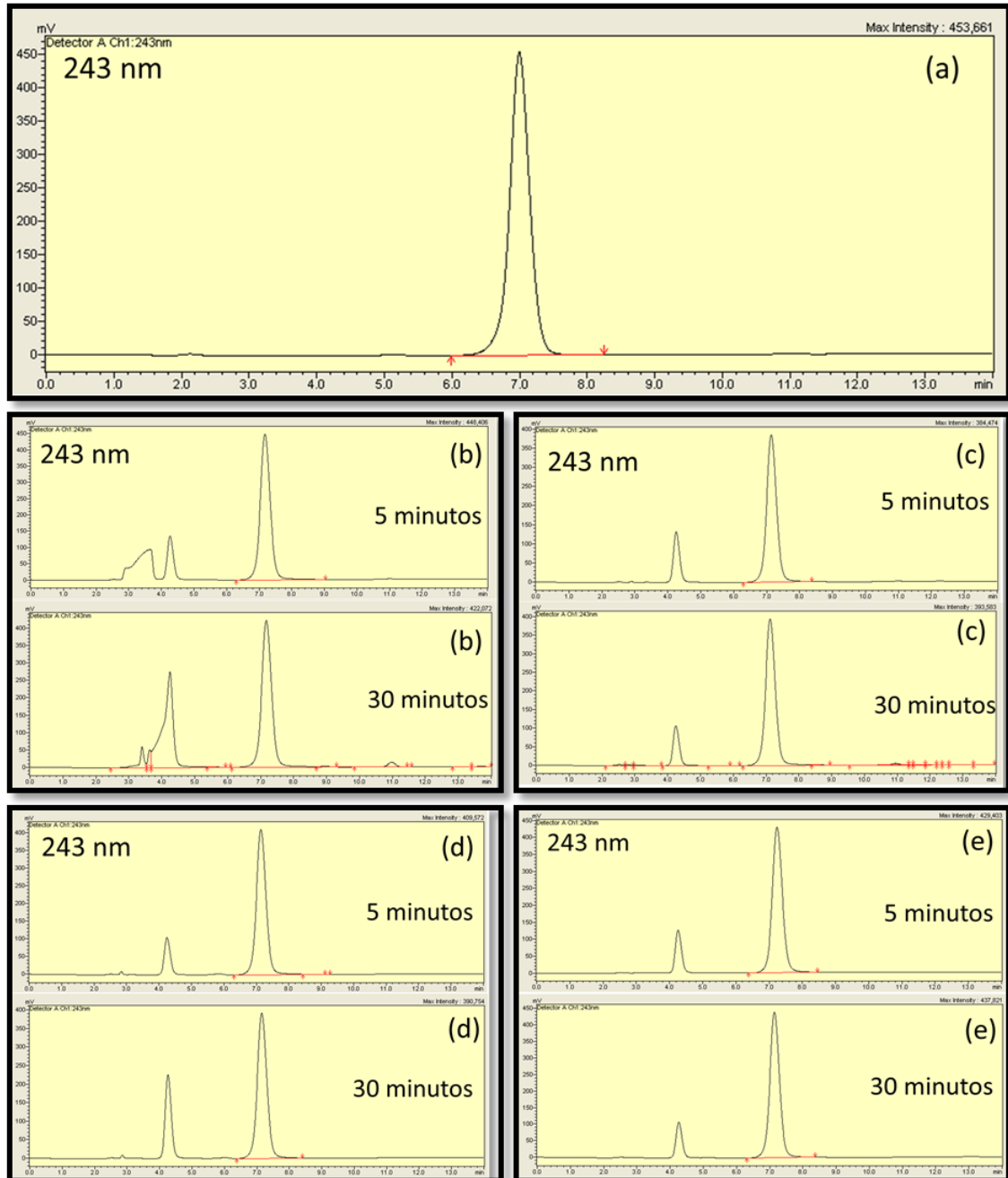


Figura 19 - Cromatogramas obtidos a partir dos testes catalíticos via CLAE da solução de paracetamol 100 mg L^{-1} (a), PET-LV (b), PET-LV 800/2h (c), PET-LV 800/5h (d) e PET-LV 900/5h (e).

Fonte: Do autor.

O pico cromatográfico relacionado ao paracetamol foi identificado no tempo de residência de 7 minutos, detectado no comprimento de onda único de 243 nm. Como podemos observar, houve uma diminuição na intensidade do pico relacionado ao paracetamol após as reações, além da formação de novos compostos, provavelmente devido a decomposição do paracetamol em um tempo de residência menor. É importante ressaltar ainda que, como as análises foram realizadas em um único comprimento de onda (243 nm), existe a possibilidade de formação de outros produtos, que não foram identificados.

Após a análise com base nos resultados da espectroscopia Mössbauer, teste catalítico e teste de adsorção, foi proposto um esquema de remoção de paracetamol em meio aquoso na presença do material ativado a 800°C, PET-LV 800/2h via processo Fenton heterogêneo.

A Figura 20 apresenta um esquema de remoção de paracetamol em meio aquoso na presença do PET-LV 800/2h.

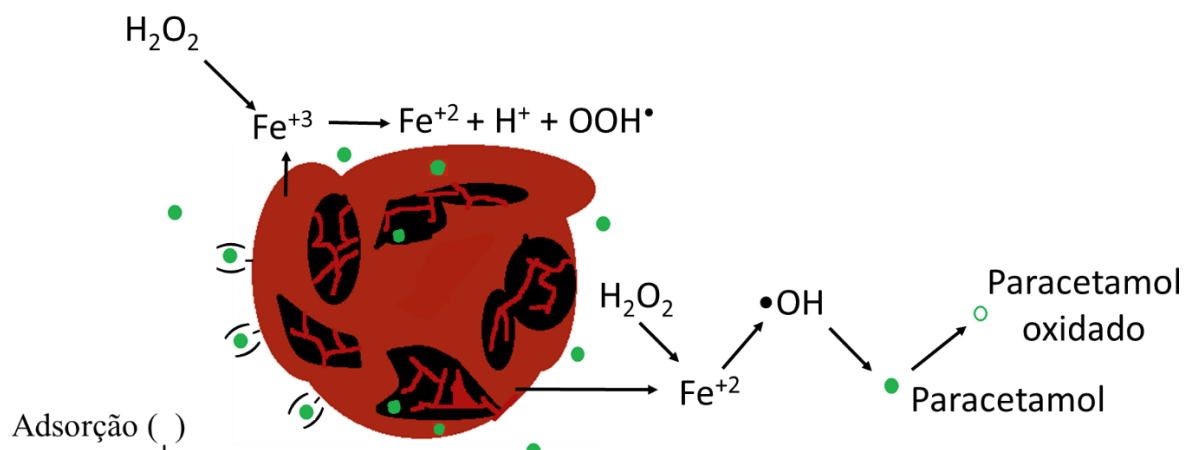


Figura 20 - Esquema proposto para remoção de paracetamol na presença do PET-LV 800/2h por mecanismos combinados de adsorção e oxidação tipo Fenton heterogêneo.

Fonte: Do autor.

O esquema proposto na Figura 20 indica que a remoção de paracetamol na presença do PET-LV 800/2h ocorre pelo processo combinado de adsorção e oxidação via processo Fenton heterogêneo. A remoção de paracetamol via oxidação só é possível devido a presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} presentes nos materiais, identificados por espectroscopia Mössbauer (Fig. 15). Além de estar presente no PET-LV 800/2h, o Fe^{2+} pode ainda ser produzido a partir da redução do Fe^{3+} presente neste material, devido a reação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em uma das etapas do Processo Fenton, (Fig. 20), assim, o Fe^{2+} reage com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para

formar os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são altamente oxidativos e interferem diretamente na remoção de paracetamol. Além disso, a remoção de paracetamol neste caso está relacionada também a área específica do material, pela possível presença de material carbonáceo, fazendo com que o paracetamol seja também removido via adsorção.

5.6 TESTE DE ESTABILIDADE

A estabilidade do catalisador PET-LV 800/5h foi estudada por meio de testes de reutilização em batelada. Os resultados estão apresentados na Fig. 21.

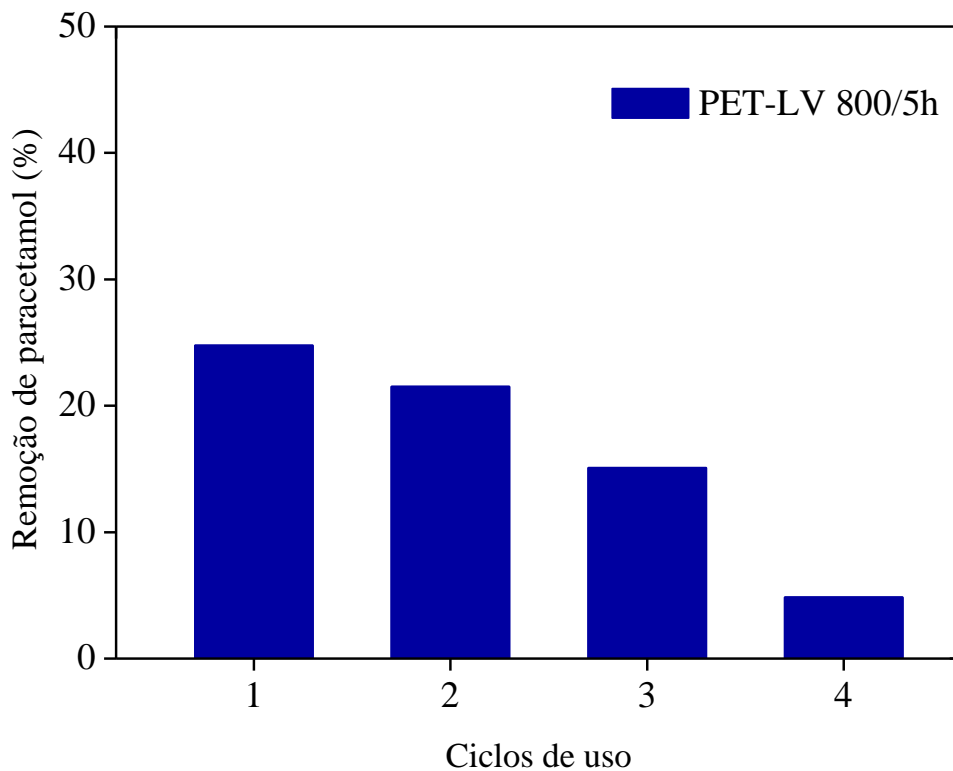


Figura 21 - Remoção de paracetamol em diferentes ciclos de uso em batelada para o material PET-LV 800/5h.

Fonte: Do autor.

Os resultados apresentados revelam que a atividade do catalisador diminui gradualmente a cada ciclo de uso até o quarto ciclo (remoção de 4,9%). Esse resultado indica que, a partir do quarto ciclo, se faz necessário o uso de um processo de reativação do material, para que o

mesmo possa ser reutilizado. A baixa atividade catalítica no quarto ciclo pode estar relacionada com a desativação do material, porém, as causas dessa ativação ainda precisam ser investigadas.

6 CONCLUSÃO

A utilização de resíduos de PET e lama vermelha como precursores para a síntese de catalisadores levou à formação de materiais compósitos que demonstraram ser bastante ativos para degradação de azul de metileno e paracetamol em meio aquoso. A ativação dos catalisadores com CO_2 em diferentes condições de tempo e temperatura causou modificações na estrutura cristalina, estabilidade térmica, propriedades texturais e morfológicas dos materiais. Esses catalisadores são formados principalmente por uma mistura de carvão de PET (presente no PET-LV e, possivelmente, no PET-LV 800/2h e PET-LV 800/5h), e fases cristalinas de óxidos de ferro, principalmente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), fases magnéticas como magnetita e/ou maghemita, além de carbonato de ferro (FeCO_3), este último presente nos materiais ativados a 800°C (2 e 5 h).

Todos os materiais apresentaram elevada capacidade de remoção de contaminantes orgânicos (azul de metileno e paracetamol), porém, os catalisadores ativados a 800°C por 2 e 5 horas apresentam maior capacidade de remoção azul de metileno (97%) e paracetamol em meio aquoso (25 e 40% para os ativados por 2 e 5 horas respectivamente) após 30 min de reação. Assim, a capacidade de remoção dos materiais mostrou-se relacionada com a área específica e fases de ferro presentes (Fe^{2+}), e a remoção dos contaminantes ocorre por um mecanismo combinado de adsorção e oxidação por meio do processo Fenton heterogêneo.

Assim, pode-se concluir que a utilização dos resíduos de PET e lama vermelha para a produção de catalisadores pode ser uma alternativa promissora do ponto de vista ambiental, uma vez que utiliza resíduos sólidos gerados em grande quantidade na indústria como precursores da produção de catalisadores que podem ser empregados no tratamento de efluentes líquidos.

REFERÊNCIAS

- ABIPET (Associação brasileira da indústria do PET). **Indústria do PET no Brasil, Mercado, Perspectiva e Reciclagem, 2015**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=36>>. Acesso em: 05 out. 2015.
- ACHILIAS, D. S. et al. Glycolytic Depolymerization of PET Waste in a Microwave Reactor. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3066 – 3073, 2010.
- ADNAN, J. S. RASUL JAN, M. Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products. **Journal of the Taiwan Institute of the Chemical Engineers**, p. 1-7, 2015.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Farmacopeia Brasileira**, 5. ed. Brasília, 2010. v. 2.
- AHUMADA, E. et al. Catalytic oxidation Fe (II) by activated carbon in the presence of oxygen. Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity. **Carbon**, v. 40, p. 2827-2834, 2002.
- AKIN, I. et al. Arsenic (V) removal from underground water by magnetic nanoparticle synthesized from waste red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235, p. 62-68, 2012.
- ÁLVAREZ, J. et al. A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, p.399-409, 1999.
- ÁLVAREZ, J. et al. Characterization and deactivation studies of an activated sulfided red mud used as hydrogenation catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.167, p-215-223, 1998.
- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. Oxford: Elsevier, 2006.
- BATRA, S. V.; SUSHIL, S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 64-77, 2007.
- BENTO, N. I. et al. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, p. 304-311, 2016.
- BESOV, S. A.; VORONTSOV, A. V. Fast elimination organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO₂. **Catalysis Communications**, v.9, p. 2598-2600, 2008.
- BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. Revisão. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BINIECKA, M.; CAMPANA, P.; IANNILLI, I. The technological and economic management of the environmental variable in the pharmaceutical-chemical industry. **Microchemical Journal**, v. 79, p.325-329, 2005.
- BOWDEN, M. E., CROW, A. B., SULLIVAN, T. **Pharmaceutical achievers: the human face of pharmaceutical research**. Philadelphia: Chemical Heritage Press, 2003.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos**. Instrumento de Responsabilidade Socioambiental na Administração Pública,

Brasília, 2014. Disponível em:

<http://www.comprasgovernamentais.gov.br/arquivos/cartilhas/cartilha_pgrs_mma.pdf>.

Acesso em: 30 set. 2015.

BRATEK, W. et al. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 192 – 198, 2013.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos Avançados de Oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n.1, p. 114-122, 2008.

BRUNORI, C. et al. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, p. 55-63, 2004.

CARDOSO, J. G. R. et al. A indústria do alumínio: estrutura e tendências. **Insumos Básicos BNDES setorial**, v. 33, p. 43 – 88, 2010.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalyst A: General**, v. 367, p.53-58, 2009.

CASTRO, C. S. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: Ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Effects of hydrogen treatment on the catalytic activity of iron oxide based materials dispersed over activated carbon: Investigations toward hydrogen peroxide decomposition. **Spring Science**, v. 133, p. 41-48, 2009.

CASTRO, C. S.; **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras 2009.

CENCIG, E, G, S. **Pirólise Rápida de Carvões Minerais.** 1990. 162 f. Tese (Doutorado em Química, Instituto de Química - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 1990.

CHUAN-SHENG, W.; DONG-YAN, L. Mineral phase and physical properties of red mud calcined at different temperatures. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-7, 2012.

CHUNHUA, S.; YINGQUN, M.; CHUXIA, L. Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance. **Journal Hazardous Materials**, 244-245, p. 54-59, 2012.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. **Chemosphere**, v. 58, p. 1049 – 1070, 2005.

DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S.; ROMÃO, W. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Processo de Síntese, Mecanismo de Degradação sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

DERBYSHIRE, F.; MCENANEY, B.; Coal Precursors for Activated Carbon. **Fine Coal and Coal Blending Processing Workshop**, v. 2, n. 01, 1991.

- DODOO-ARHIN, D. et al. Fabrication and Characterisation of Ghanaian Bauxite Red Mud - Clay Composite Bricks for Construction Applications. *American Journal of Materials Science*, v.3, n.5, p. 110-119, 2013.
- DOMINGO-GARCIA, M. et al. Poly (ethylene terephthalate) - based carbons as electrode material in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3810 – 3813, 2010.
- ERBA, C. M.; TANGERINO, E. P.; CARVALHO, S. L.; ISIQUE, W. D. Remoção de diclofenaco ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Eng. Saint Ambient*, v. 17, p. 137-142, 2012.
- EROL, M.; KUÇUKABAYRAK, S.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization. *Chemical Engineering Journal*, p. 335-343, Jan 2007.
- FRANÇA, M. D. **Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial de luz solar**. 2009. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 2011.
- GALDINO, L. G. **Aproveitamento de Lama Vermelha, um Resíduo da Indústria de Alumínio, na obtenção de Materiais Cerâmicos Estruturais por Extrusão**. 2008. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Educação Tecnológico do Maranhão, São Luís - MA, 2008.
- GARCIA, M. C. S. **Modificação de Resíduos de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- GEORGI, A.; KOPINKE, F.; Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination process: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental, Amsterdam*, v-58, p. 9-18, 2005.
- GONÇALVES, M. et al; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: Remoção de corante orgânico azul de metileno em água. *Química Nova*, vol. 32, n. 7, p. 1723-1726, 2009.
- GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- GORGULHO, H.F.; MESQUITA, J.P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M.F.R.; FIGUEIREDO, J.L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*, v. 46, n. 12, p. 1544 – 1555, 2008.
- GUIMARÃES, I. R. et al. Highly reactive magnetite covered with island of carbon: Oxidation of N and S-containing compounds in a biphasic system. *Applied Catalyst: A General*, v. 450, p. 106-113, 2013.
- GULLÓN, M. I.; ESPERANZA, M.; FONT, R. Kinetic model for pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 635-650, 2000.

- GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; SALEH, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. **Water Research**, v.45, p. 2207-2212, 2010.
- JARLBRING, M.; GUNNERIUSSON, L.; HUSSMANN, B.; FORSLING, W. Surface complex characteristics of synthetic magnetite and hematite in aqueous suspension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 28, p. 212-217.
- KARIMI, E. et al. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.145, p.187– 196, 2014.
- LI, H. et al. Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: Efficiency, intermediates and toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.152–153, p. 342–351, 2014.
- LIU, X.; ZHANG, N.; SUN, H.; ZHANG, J.; LI, L. Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue – RED MUD. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 847-853, 2011.
- LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and Bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 255-261, 2006.
- LOGINOVA, I. V. et al. Using Iron-Rich Red Mud from Alumina Production at Steel Plants. **Allerton Press**, v. 46, n. 1, p. 74-77, 2016.
- LOPES, J.; MATHEUS, M, E. Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem). **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 93, n. 4, p. 411-414, 2012.
- LÓPEZ, A. et al. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.104, p.211–219, 2011.
- MANGRULKAR, P. A. et al. Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: Bauxite residue. **International journal of hydrogen energy**, v.35, p.10859-10866, 2010.
- MARTINS, H. S.; DAMASCENO, M. C. T.; AWADA, S. B. **Pronto-Socorro: Diagnóstico e tratamento em emergências**. São Paulo: Editora Manole, 2 ed revisada e ampliada, 2008.
- MELO, J. W. **Produção e caracterização de pó de PET - Poli (Tereftalato de etileno), obtido a partir de garrafas pós consumo**. 2004. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) Rede Temática em Engenharia de Materiais, UFOP – CTEC e UEMG, Belo Horizonte, 2004.
- MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Matéria (Rio J.)**, v.15, no.3, p.445-460, 2010.
- NAKAGAWA, K.; MUKAI, S. R.; SUZUKI, T.; TAMON, H. Gas adsorption on activated carbon from PET mixtures with salt. **Carbon**, p. 823-831, 2002.
- NGUYEN-HUYA, C. et al. Role of macroporosity in macro-mesoporous red mud catalysts for slurry-phase hydrocracking of vacuum residue. **Applied Catalysis A: General**, v.468, p. 305–312, 2013.
- NGUYEN-HUYA, C. et al. Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst. **Appl. Catal. A General**, v.447–448, p.186–192, 2012.

NUNES, J.R.A; ALVES, J.D; FERREIRA, O.M. Reciclagem de PET: Potencial para aproveitamento na fabricação de novos produtos. Engenharia Ambiental. Universidade Católica de Goiás, Goiânia 2005.

OLIVARES-MARIN, M. et al. Adsorption of Mercury from single and multicomponent metal system on activated carbon developed from cherry stones. **Adsorption Dordrecht**, v. 14, p. 601-610, 2008.

OLIVEIRA, A.A.S. et al. Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.144, p.144–151, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst materials based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanism. **Appl. Catal. A Gen.** 316, p. 117 - 124, 2007.

PALOMINOS, R. A. et al. Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 460-464, 2008.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review de application of modified iron oxides as heterogeneous catalyst in Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.

PRADO, R. G.; **Produção de carvão ativado a partir de resíduo de candeia: Uso como suporte do catalisador H₃PMO₁₂O₄₀ em reações de esterificação.** 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras 2010.

RAI, S. et al. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. **Archives Environmental Science**, v. 6, p. 13-33, 2012.

RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MOURA, M.L. Clays and oxide minerals as catalyst and nanocatalyst in Fenton-like reaction – **A review.** **Applied Clay Science**, v. 47, p. 182-192, 2009.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso.** 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

RESENDE, E. C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos.** 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

RESENDE, E.C. et al. Synergistic co-processing of Red Mud waste from the Bayer process and a crude untreated waste stream from bio-diesel production. **Green Chemistry**, v.15, p. 496, 2013.

RODRIGUES, C. R. B. **Aspectos Legais e Ambientais do Descarte de Resíduos de Medicamentos.** 2009. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal Tecnológica do Paraná. Ponta Grossa-PR 2009.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

SAHU, M. K.; SAHU, U. K.; PATEL, R. K. Adsorption of safranin-O dye on CO₂ neutralized activated red mud waste: process modelling, analysis and optimization using statistical design. **Royal Society of Chemistry**, v.5, p. 42294 – 42304, 2015.

- SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C.; Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal Hazardous Materials**, v.179, p. 28-34, 2010.
- SAIOTE, R. M. L.; **Estudo pirólise catalítica de resíduos plásticos**. 2012. 137f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia de Energia e Meio Ambiente) - Universidade de Lisboa, Portugal, 2012.
- SAMAL, S.; RAY, A.K.; BANDOPADHYAY, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India. A review. **International Journal of Mineral Processing**, v.118, p. 43–55, 2015.
- SANTOS, P. S. **Compósitos baseados em PET e lama vermelha como catalisadores para a remoção de contaminantes orgânicos em água**. 2015. 30 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**, 2. ed. New York: WILEY-VHC, 2000.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**, 2. ed. completely, revised and extended edition. New York: WILEY-VHC, 2003.
- SILVA FILHO, E. B; ALVES, M. C. M.; DA MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2; p. 322-338, 2007.
- SONG, S.; JIA, F.; PENG, C. Study on decomposition of goethite/siderite in thermal modification through XRD, SEM, and TGA measurements. **Word Scientific Publishing Company**, v. 21, n. 1, 2014.
- The International Aluminium Institute. **Bauxite residue management: best practice**. 2017. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>> Acesso em: 26 março de 2017.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **IUPAC Technical Report**, p. 1051-1069, 2015.
- TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, p. 103-110, 2004.
- WALL, D.; LEGODI, M. A. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 161-168, 2006.
- WANG, S.; ANG, H.M.; TADÉ, M.O. Novel application of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign process. **Chemosphere**, v. 72, p. 1621 – 1635, 2008.
- WOO, K. et al. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticle. **American Chemical Society**, v. 16, p. 2814-2818, 2010.