

Catalisadores baseados em carvão ativado de PET e ferro aplicados à degradação de paracetamol em água

Natália Resende Soares¹, Janaina Guedes Eid¹, Luiz Carlos Alves de Oliveira¹, Cinthia de Castro Oliveira¹.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos 6627 UFMG, Pampulha, 31270901 - Belo Horizonte, MG – Brasil.

*cinthia.soares.castro@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Compósitos baseados em carvão ativado (CA) e ferro foram sintetizados e avaliados como catalisadores para o tratamento de águas contaminadas com paracetamol (PRC). A síntese se fundamentou na valorização de resíduos de PET como precursor do CA e a utilização de FeCl_3 como agente ativante e fase ativa do catalisador. Foram obtidos dois materiais com diferentes concentrações de Fe: 4% (CA-4Fe) e 20% (CA-20Fe). O CA-20Fe apresenta propriedades magnéticas devido à presença de magnetita (Fe_3O_4). Os materiais foram eficientes na adsorção de PRC, que está relacionado à elevada porosidade e área superficial específica, (360 e 497 m^2g^{-1} para CA-20Fe e CA-4Fe, respectivamente). Os testes catalíticos foram realizados na presença de H_2O_2 livre e observou-se uma elevada capacidade de remoção de PRC (100 mgL^{-1}), com 60% (CA-20Fe) e 51% (CA-4Fe) após 4 h. A partir de ensaios verificou-se que não houve lixiviação de Fe dos catalisadores para a solução. Dessa forma, foram obtidos catalisadores versáteis, com alta capacidade de adsorção e oxidação de PRC através de processos oxidativos do tipo Fenton heterogêneo, considerados alternativas promissoras no tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Carvão ativado de PET, Ferro, Adsorção, Fenton heterogêneo, Paracetamol.

ABSTRACT - Composites based on activated carbon (AC) and iron were synthesized and evaluated as catalysts for the treatment of water contaminated with paracetamol (PRC). The synthesis was based on the use of PET waste as the precursor for the AC and the use of FeCl_3 as the activating agent and active phase of the catalyst. Two materials with different Fe concentrations were obtained: 4% (AC-4Fe) and 20% (AC-20Fe). AC-20Fe has magnetic properties due to the presence of magnetite (Fe_3O_4). The materials were efficient at adsorbing PRC, which is related to their high porosity and specific surface area (360 and 497 m^2g^{-1} for AC-20Fe and AC-4Fe, respectively). The catalytic tests were carried out in the presence of free H_2O_2 and a high PRC removal capacity (100 mgL^{-1}) was observed, with 60% (AC-20Fe) and 51% (AC-4Fe) after 4 h. Tests showed that there was no leaching of Fe from the catalysts into the solution. Thus, versatile catalysts were obtained with a high capacity for adsorption and oxidation of PRC through heterogeneous Fenton-type oxidative processes, which are considered promising alternatives for wastewater treatment.

Keywords: PET activated carbon, Iron, Adsorption, Heterogeneous Fenton, Paracetamol.

Introdução

Nos dias atuais, o consumo de plástico é crescente e tem alcançado índices alarmantes de poluição. De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, foram consumidos mundialmente cerca de 500 milhões de toneladas de plástico apenas em 2024 (1). Porém, a maior parte desse material é descartado após o uso, gerando aproximadamente 400 milhões de toneladas de resíduo (1). Além disso, o destino desses resíduos é feito em aterros sanitários, oceanos ou é incinerado, podendo demorar séculos para se degradar (2). Essa poluição impacta negativamente a vida em ecossistemas e promove a

formação de microplásticos bioacumuladores, que também podem afetar a saúde humana (3).

Dentre os diversos plásticos produzidos, o polietileno tereftalato (PET) se destaca na utilização em garrafas de água, embalagens diversas e materiais têxteis, com produção mundial entre as mais altas no mundo (4). Apesar de ser um material reciclável, o processo para minimizar a geração de resíduos ainda encontra desafios. Como alternativa, muitas pesquisas buscam novas maneiras de destinar o PET descartado. Por apresentar cerca de 60% de carbono em sua composição mássica (5), busca-se a transformação do polímero em materiais de maior valor

agregado, como materiais carbonáceos como grafeno, nanotubos e carvão ativado (2, 6).

O carvão ativado (CA) possui alta área superficial com presença de poros (5). A síntese do CA envolve ativação, química ou física, responsável pela formação de porosidade. Dentre os agentes ativantes físicos encontram-se vapor de água e CO_2 , e os químicos KOH , FeCl_3 , ZnCl_2 e H_3PO_4 .

Como alternativa aos compostos tradicionais, o cloreto férrico (FeCl_3) é considerado promissor, devido menor custo, baixo impacto ambiental e uso de temperaturas menores (300-700 °C) de ativação (7). Ademais, em determinadas temperaturas FeCl_3 pode levar a formação de óxidos de ferro que proporcionam novas características ao CA. A presença de Fe_3O_4 , por exemplo, gera propriedades magnéticas ao carvão e pode atuar como fase ativa em reações catalíticas de oxidação, como o processo Fenton que promove degradação a base de radicais hidroxila (8).

Assim, a utilização de CA impregnado com ferro se torna promissora para diversas aplicações, entre elas processos de tratamento de água para adsorção de contaminantes conhecidos como emergentes. Esses compostos permanecem na água mesmo após tratamento convencional. Segundo a UNEP (9), é crescente a necessidade de legislação e novas tecnologias para tratamento de águas residuais, uma vez que a presença de poluentes como microplásticos, fungicidas e fármacos vem se intensificando (10). Um exemplo é a molécula do fármaco PRC, que já foi detectada por CLAE-MS em diversas fontes hídricas, em concentrações na faixa de 0,13 a 309 ng L⁻¹ (11), podendo ocasionar graves riscos à saúde humana e a vida aquática.

Desse modo, o intuito deste trabalho foi sintetizar compósitos de CA e Fe utilizando resíduos de plástico PET e agente ativante FeCl_3 , e avaliar a capacidade catalítica como alternativa para o tratamento de águas contaminadas por paracetamol.

Experimental

Síntese dos compósitos

Resíduos de PET em pó foram utilizados como precursores para obtenção do carvão ativado. A síntese se baseou em ativação química por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A impregnação do precursor e agente ativante foi feita em via úmida na proporção mássica de 1:1 (m/m). Após obtenção de sólido pastoso, foi realizada secagem em estufa por 24h e então carbonizado e ativado em forno tubular Sanches com atmosfera inerte de N_2 . O aquecimento foi feito sob taxa de 10 °C/minuto, com patamares de 280 °C por 3 horas e 700 °C seguido do desligamento do forno. O carvão obtido foi dividido em duas partes, sendo uma lavada em HCl 4 mol L⁻¹ e outra 6 mol L⁻¹ nomeados respectivamente CA-20Fe e CA-4Fe. A lavagem ácida foi utilizada para remoção de parte do ferro na estrutura, e foi seguida de lavagem com água aquecida para retirada de subprodutos

indesejados. Os compósitos (CA-Fe) foram seco em estufa a 100 °C por 24h.

Caracterizações físico-químicas do CA-Fe

Os materiais foram caracterizados para compreensão das propriedades estruturais. A análise de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX) foi utilizada para analisar a concentração de ferro nos compósitos. Utilizou-se o equipamento Epsilon 1 (Malvern Panalytical), atuando a 50 kV com um detector de silício (SDD10P). Os resultados foram baseados em curva de calibração em concentrações de 0,1 a 3% m/m.

Com o intuito de verificar as espécies de ferro presentes, foi utilizada a técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) pelo equipamento Quantachrome ChemBET 3000 com detector TCD, corrente de 150 mA e atenuação de 32. A análise foi feita sob fluxo constante de mistura de gás com proporção de 95% N_2 /5% H_2 , na faixa de temperatura de 25 a 850 °C. e utilizou 10 mg de amostra por análise. As características morfológicas superficiais dos materiais foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Quanta 200 FEG- Thermo Fisher/FEI. Para compreender as propriedades texturais utilizou-se a técnica de fisssorção de nitrogênio a 77 K no equipamento Quantachrome Autosorb IQ2. A área superficial específica foi calculada pela equação Brunauer–Emmett–Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros pelo método BJH.

Cinética de adsorção e oxidação

A avaliação catalítica da capacidade de remoção de paracetamol em água pelos compósitos foi feita através de reações cinéticas nos tempos de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 15 e 24h. Foram adicionados 10 mg de cada catalisador, 9,90 mL de solução de PRC 100 mg L⁻¹. Para as reações de adsorção foi acrescentado 0,1 mL de água e para as de oxidação 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35% v/v). A solução foi agitada em chapa e após o tempo de cada reação foi filtrada usando microfiltro filtro 0,22 µm. As reações com ausência de H_2O_2 foram analisadas em espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Shimadzu UV-2600) e na presença do agente oxidante em um cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector UV (CLAE-UV, Shimadzu LC-20A). O cálculo da concentração do fármaco em solução foi baseado em curva de calibração feita com soluções padrão. A solução filtrada após a reação de 2 horas foi também analisada em FRX, para identificação de lixiviação de Fe.

Resultados e Discussão

Os compósitos CA-20Fe e CA-4Fe apresentaram aspecto característico de carvão ativado. Após teste com imã identificou-se magnetismo no composto CA-20Fe (Figura 1), podendo simplificar o processo de separação do catalisador do meio reacional.

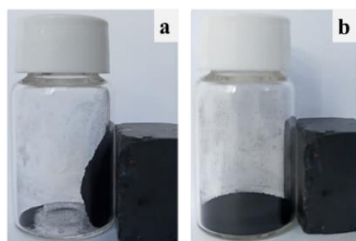


Figura 1. Materiais sintetizados CA-20Fe (a) e CA-4Fe (b).

A partir da análise de FRX foi identificado cerca de 20% de Fe no composto CA-20Fe e 4% no CA-4Fe (Tabela 1). Esses valores indicam a relação entre a concentração de lavagem ácida com a remoção de ferro, que foi proporcional já que o Fe é solúvel em HCl.

Tabela 1. Concentrações de ferro presentes nas amostras obtidas por FRX.

Compósito	Ferro (% m/m)
CA-20Fe	20,71 ± 0,01
CA-4Fe	4,20 ± 0,12

As espécies de ferro nos materiais foram identificadas pelos perfis de RTP (Figura 2). A ausência de sinais na faixa de 300 a 400 °C indica que os materiais não apresentam espécies de Fe₂O₃ (12). Para CA-20Fe é possível observar um evento entre 600 e 800 °C, originado pela redução de Fe²⁺ e Fe³⁺ da magnetita a Fe⁰ (12). Já o CA-4Fe se diferenciou por apresentar um evento longo menor intensidade entre 300 e 850 °C, possivelmente originado pela interação do H₂ com os grupos funcionais superficiais do carvão (13). Além disso, não se observou perfil de redução relacionada ao ferro de forma pronunciada, indicando que o Fe presente está completamente reduzido no compósito.

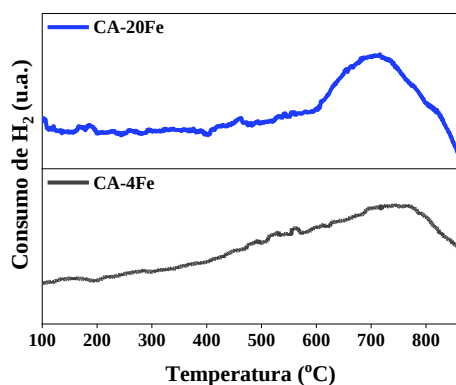


Figura 2. Perfis de redução a temperatura programada dos compósitos.

As micrografias obtidas por MEV indicaram as morfologias e aspectos de superfície dos materiais (Figura 3). Foi possível identificar partículas de ferro nos dois compósitos, com melhor dispersão no CA-4Fe e em tamanhos maiores e bem definidos no CA-20Fe. Observou-se também a textura irregular, rugosa e com certa porosidade presentes no CA de PET, como descrito por Oliveira et al, 2024 (14).

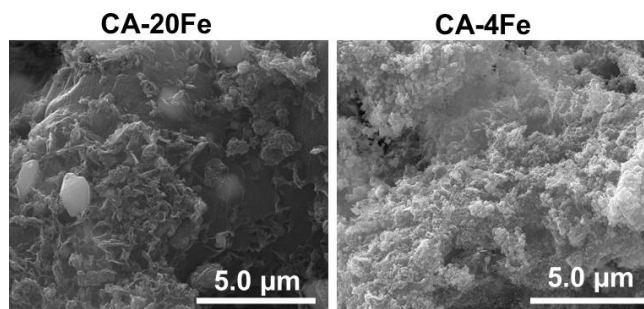


Figura 3. Micrografias MEV dos compósitos.

As isotermas obtidas pela fisissorção de N₂ são consideradas do tipo IV(a), indicando adsorventes mesoporosos (Figura 4) (15), com formação de histerese. As áreas superficiais e volume de poros calculados se encontram na Tabela 2, e indicam eficiência na formação de poros na estrutura do resíduo de PET pelo agente ativante. O material com menor concentração de ferro, CA-4Fe, apresentou maior área superficial (497 m²g⁻¹) quando comparada com CA-20Fe (360 m²g⁻¹). Entende-se que o ferro presente na estrutura pode afetar o valor da área, uma vez que suas partículas podem estar obstruindo os poros do carvão ativado. Já o volume dos poros indica que os materiais são formados por mesoporos, principalmente, fato interessante para as aplicações adsorbtivas.

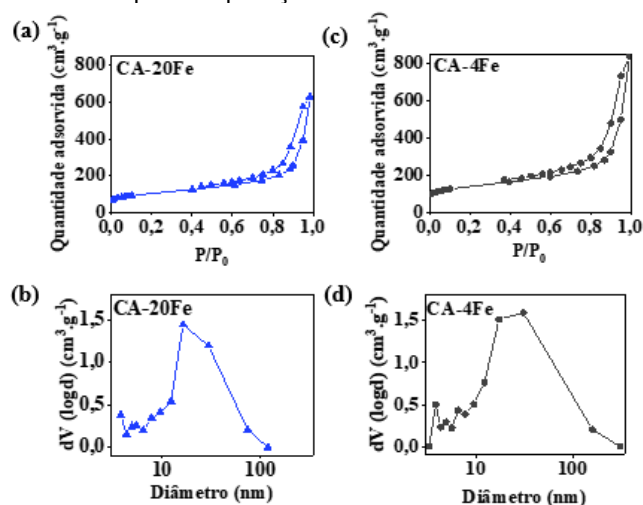


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do tamanho dos poros para o CA-20Fe (a e c) e CA-4Fe (b e d).

Tabela 2. Parâmetros texturais para os compósitos.

Materiais	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ (%)	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ (%)
CA-20Fe	360	0,97	2	98
CA-4Fe	497	1,29	4	96

* O volume dos mesoporos foi calculado pela diferença entre o volume total dos poros ($V_{0,98}$) e o volume dos microporos (V_{N_2}).

Os testes catalíticos apresentaram boa atividade dos materiais para remoção de PRC de água (Figura 5). CA-4Fe mostrou maior capacidade adsorptiva, possivelmente pela maior S_{BET} que pode levar a maior interação do adsorvato com os grupos funcionais da superfície do CA. Porém, as reações na presença de agente oxidante foram mais eficientes, com remoções de 61% para CA-20Fe e 50% para CA-4Fe após 4h. Após 24h de reação, 99% de PRC foi removido da solução.

Após analisar em FRX as soluções filtradas das reações de oxidação de 2h, foi possível compreender que o Fe não sofre lixiviação, com valores de 0% de Fe para os dois compósitos. Assim, propõe-se que ocorreu a combinação de mecanismos de remoção por adsorção e degradação. O carvão é capaz de promover adsorção através da matriz porosa e dos sítios ácidos e básicos provenientes dos grupos funcionais de superfície (16). Já o ferro está envolvido nas reações de oxidação, possivelmente promovidas pela interação do elemento com o H_2O_2 , caracterizando o processo Fenton Heterogêneo (17).

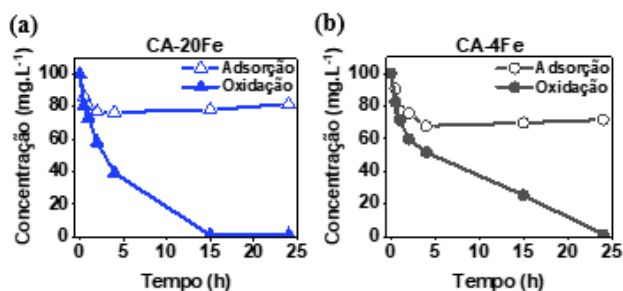


Figura 5. Cinética de remoção de paracetamol em solução aquosa 100 mgL^{-1} por adsorção e oxidação pelos catalisadores.

Conclusões

Os materiais foram sintetizados de forma eficiente, apresentando propriedades interessantes nas aplicações catalíticas de remoção do fármaco paracetamol, considerado um contaminante emergente tóxico. Os dois compósitos a base de CA e Fe apresentaram elevada atividade de remoção de PRC em água, atingindo até 99% após 24h de reações oxidativas. Pelos resultados propôs-se a ocorrência de reações do tipo Fenton heterogêneo por interação do ferro

presente na estrutura com H_2O_2 , combinado a afinidades do adsorvato com os grupos superficiais do CA poroso. Assim, os catalisadores desenvolvidos no trabalho podem ser promissores em aplicações tecnológicas de tratamento de águas residuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de amparo à pesquisa do estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Núcleo de Extensão do departamento de química (NEPS) e o Centro de Microscopia da UFMG pelas análises realizadas.

Referências

1. UNEP. Comitê intergovernamental de negociação sobre poluição plástica, 2025. Disponível em: < <https://www.unep.org/inc-plastic-pollution> >
2. R. M. Carrasco, e. M. C. Correa, m. F. A. Franco, c. F. Gonzalez, v. G. Serrano, *Journal of Environmental Management*. **2016**, 181, 522-535.
3. T. M. Joseph; S. Azat, Z. Ahmadi; O. M. Jazani; A. Esmaeili; E. Kianfarf; J. Haponiuk; S. Thomas; *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. **2024**, 9, 100673.
4. Y. H. V. Soong; M. J. Sobkowicz; D. Xie, *Bioengineering*. **2022**, 9, 98.
5. S. Sharifian e N. A. Kolur, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2022**, 163, 105496.
6. V. Soni; D. A. Dinh; K. Poonia; R. Kumar; P. Singh; V. K. Ponnusamy; R. Selvasembian; A. Singh; V. Chaudhary; S. Thakur; L. H. Nguyen; L.A. P. Thil; V. Nguyen; P. Raizada, *European Polymer Journal*. **2024**, 215, 113249.
7. J. Bedia; M. P. Garzón; A. G. Avilés; J. J. Rodriguez; C. Bolver, *Journal of carbon research*. **2020**, 6, 21.
8. M. M. Nour e M. A. Tony, *Resources*. **2024**, 13, 47.
9. UNEP. Emerging Pollutants in Wastewater: An Increasing Threat. 2020. Disponível em: <https://www.unep.org/events/unep-event/emerging-pollutants-wastewater-increasing-threat>.
10. S. Kathi e A. El Din Mahmoud, *Desalination and Water Treatment*. **2024**, 317, 100258.
11. N. A. Ahammad; M. A. Ahmad; B. H. Hameed; A. T. M. Din, *Environmental Science and Pollution Research*. **2023**, 30, 124459–124473.
12. A. Kumar e B. Malvi. *Res. J. Chem. Sci.* **2021**, 11(3), 39-45.
13. L. C. A. Oliveira, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
14. C. C. Oliveira; L. G. Gutierrez; C. A. Ferretti; J. G. Eid; E. G. Mota; P. L. Gastelois; P. P. Souza; J. B. Oliveira; L. C. A. Oliveira, *New J. Chem.* **2024**, 48, 15414-15427.



15. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Olivier; F. R. Reinoso; J. Rouquerol; K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**; 87(9-10), 1051–1069.
16. A. Srivastava; B. Gupta; A. Majumder; A. K. Gupta; S. K. Nimbhorkar, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* **2021**, 9, 106177.
17. L. C. A. Oliveira; J. D. Fabris; M. C. Pereira, *Química Nova.* **2013**, 36, 123-130.