



# Produção e caracterização de carvões nanoestruturados por *templates* alternativos para remoção de poluentes emergentes

## *Production and characterization of nanostructured carbons by alternative templates to emerging pollutants removal*

Kêissedy V. Hübner\*, Fabiano B. Scheufele†,  
Carla Santolin‡, Ricardo Schneider§

### RESUMO

O desenvolvimento de carvões mesoporosos ordenados (CMO) surgiram nas últimas décadas devido ao seu uso potencial tecnológico, como no tratamento de poluentes emergentes (PE). Por isso, este trabalho traz uma metodologia para a produção de carbonos estruturados a partir de materiais de baixo custo, fácil acesso e menos agressivos ao meio ambiente. Foram selecionados alguns *templates* alternativos que possuem características similares aos comerciais tradicionalmente empregados. Após a síntese dos 8 CMOs, foram realizados testes de remoção de Corante Reativo Azul-5G (CRA5G) e de Ciprofloxacino (CIP) em soluções aquosas, realizando assim a triagem e seleção dos carvões mais promissores. E por fim, foram efetuadas caracterizações dos carvões que tiveram melhor desempenho, para avaliação da morfologia, grupos funcionais superficiais e  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Verificou-se que três dos oito CMOs produzidos apresentaram potencial na remoção das moléculas-alvo, dois *templates* comerciais e o *template* alternativo de metassilicato. O carvão produzido com metassilicato se mostrou promissor tendo em vista seu potencial adsorvente similar aos materiais comerciais, porém com uma rota muito mais sustentável e viável empregando-se apenas água (70 °C) para remoção do *template*, além do menor custo do *template*.

**Palavras-chave:** Adsorção, carbonos mesoporosos ordenados, poluentes emergentes, moldagem rígida.

### ABSTRACT

The development of ordered mesoporous carbons (OMC) emerged in recent decades due to its technological potential use, such as in the treatment of emerging pollutants (PE). Therefore, this work presents a methodology for the production of structured carbons from low-cost, easily accessible materials that are less harmful to the environment. Some alternative templates with similar characteristics to the commercial traditionally used were evaluated. After the synthesis of 8 OMCs, adsorption tests to remove Reactive Dye Blue-5G (CRA5G) and Ciprofloxacin (CIP) in aqueous solutions were carried out, thus performing the screening and selection of the most promising carbons. Finally, characterizations of the carbons that showed best performances were carried out, to evaluate the morphology, surface functional groups and  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . It was found that three of the eight produced OMCs showed potential to remove the target molecules, two commercial templates and the alternative metasilicate template. The carbon produced with metasilicate showed promising features given its adsorbent potential similar to commercial templates, however with a much more sustainable and viable route, by using only water (70 °C) for template removal, in addition to the lower cost of the template.

**Keywords:** Adsorption, ordered mesoporous carbons, emerging pollutants, *hard templating*.

\* Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil; [keissedy@alunos.utfpr.edu.br](mailto:keissedy@alunos.utfpr.edu.br)

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo; [fabianob@utfpr.edu.br](mailto:fabianob@utfpr.edu.br)

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil; [carlasantolin@outlook.com](mailto:carlasantolin@outlook.com)

§ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil; [rschneider@utfpr.edu.br](mailto:rschneider@utfpr.edu.br)



## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, não somente a agricultura, mas também a indústria têxtil e farmacêutica vêm somando um grande percentual de liberação de componentes nocivos e tóxicos na natureza (PINTO, *et al*, 2014). A contaminação do solo acarreta na contaminação do ar, através da evaporação de estruturas nocivas, e de águas subterrâneas e superficiais, causados por regiões urbanas que possuem saneamento inadequado, regiões agrícolas com irrigação sem manejo, utilização de fertilizantes, pesticidas e herbicidas sem acompanhamento, indústria têxtil com o descarte de corantes, descarte inadequado de fármacos (principalmente pela população) e etc (TUNDISI, 2008).

Tratando-se de fármacos é possível destacar o Ciprofloxacino (CIP), um antibiótico muito utilizado para combater o antraz e outras infecções (BUENO, *et al*, 2016). Este material pode ser considerado um poluente emergente (PE), por apresentar compostos ativos e persistentes, conferindo potencial de moderada a alta toxicidade (DA SILVA MANSANO, *et al*, 2012) Já para os corantes existe uma variedade enorme de poluentes, seja na indústria têxtil, pigmentos para resinas, entre outros. Um dos mais conhecidos e utilizados, especialmente na produção de jeans, é o corante reativo Azul 5G (CRA5G), pois apresenta grande estabilidade de agregação às fibras do tecido (MÓDENES, *et al*, 2011). Seu descarte inadequado pode causar problemas na fauna e flora, apresentando também características carcinogênicas (HORITA, *et al*, 2015).

Atualmente, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas buscando reverter ou controlar os processos danosos, através de métodos biológicos, químicos e físicos. Neste viés encontram-se os carvões ativados, utilizados como adsorventes, onde no mercado existem diversos tipos de carvões com muitas finalidades (MENDES, *et al*, 2017). Logo, existe uma grande demanda de materiais que sejam baratos e que possuam alta eficiência, um carvão que remova o maior número possível de substâncias presentes no meio (WERLANG, *et al*, 2013).

Apesar do tradicional uso de carvões ativados, estes comumente não apresentam elevada especificidade e estrutura de poros controlada, muitas vezes tornando-se ineficientes especialmente quando se refere ao tratamento de macromoléculas orgânicas. Neste sentido, visando contornar os problemas de tamanhos de poros inadequados, recentemente emergiu uma nova e bastante promissora técnica na produção de carvões estruturados em que se aplicam *templates* rígidos (moldes), que são estruturas que conferem forma definida aos poros do carvão, criando sítios de ligação específicos, propiciando propriedades texturais desenvolvidas e controladas. Esses *templates* podem ser de variadas formas e fontes, desde que cumpram com o papel de estruturar o carvão. Neste contexto, o objetivo deste trabalho focou na síntese de carbonos mesoporosos ordenados por diferentes *templates*, visando substituir os *templates* comerciais tradicionais de elevado custo por materiais alternativos e/ou residuais e, sua posterior aplicação na remoção de CIP e CRA5G.

## 2 METODOLOGIA

O trabalho consistiu em duas etapas gerais: Etapa 1 – triagem dos melhores *templates* para produção dos CMOs com melhor potencial de adsorção das moléculas-alvo (CIP e CRA5G). Etapa 2 – produção em maior escala dos CMOs com melhores desempenhos para caracterização estrutural e química.

A síntese dos CMOs, em geral seguiu os seguintes passos: (1) Infiltração do precursor de carbono (sacarose) nos *templates*; (2) Secagem do *template*-carbono em estufa à 200°C por 2 h (polimerização); (3) Carbonização do compósito *template*-carbono sob vácuo com fluxo de N<sub>2</sub> (pirólise) e (4) Remoção do *template* por agentes lixivantes, seguidas de lavagem com água para neutralização dos materiais.

Na Etapa 1, avaliou-se o uso dos seguintes *templates*: (1) Dióxido de silício coloidal AEROSIL® 200 (Pharma) (CMO-A-200), (2) Sílica pirolisada Aerosil-380® (Sigma – Aldrich©) (CMO-A-380), sendo estes,



sílicas mesoporosas comerciais (materiais tradicionais); (3) pó de vidro (250 a 325 *mesh*) (CMO-PV), (4) Sílica gel comercial padrão veterinário (CMO-SV), (5) Sílica gel comercial padrão veterinário triturada (CMO-SVT), (6) Metassilicato de sódio pentahidratado (DIATOM) (MS), (7) Laponita (LAPONITE-RD – BYK) (LP) e (8) Laponita básica (LAPONITE-RD – BYK) (LPB), os quais são materiais de baixo custo ou residuais.

O procedimento de infiltração e carbonização dos CMOs foi adaptado com base na metodologia descrita por POSTNOV, *et al.*, (2013), preparando-se uma solução de água deionizada contendo 23 % de sacarose (Sigma Aldrich 99,9 %), como fonte de carbono. Ao dissociar toda a sacarose, adicionou-se lentamente esta solução a cada um dos *templates*, onde todos foram submetidos a agitação manual até a formação de um substrato homogêneo, em alguns casos verificou-se a formação de géis, amostras (1), (2), (5), (7) e (8).

Os *templates* infiltrados com sacarose foram levados à estufa com recirculação de ar, onde permaneceram por 2 h a 200 °C para secagem e polimerização do precursor carbônico. Ao resfriar, foram mantidos em dessecador *overnight* para então serem levados ao forno para a carbonização. A carbonização foi realizada em forno com atmosfera controlada e inerte (FIVE PQ 10P – EDG), com vazão de N<sub>2</sub> de 100 mL/min, e carbonizados à 800 °C por 60 min com rampa de aquecimento de 5 °C/min (partindo da temperatura ambiente), na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Toledo. Após o processo de carbonização, os CMOs foram submetidos à remoção dos *templates* empregando-se agentes lixiviantes de acordo com as características particulares de cada *template*: alcalino (NaOH – 2 mol L<sup>-1</sup>) para os materiais CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-PV, ácido (HCl – 1 mol L<sup>-1</sup>) para LP e LPB e água a 70°C para CMO-SV, CMO-SVT e CMO-MS. Finalmente, os materiais foram lavados com água destilada até atingir valores de pH próximos à neutralidade.

## 2.1 Testes de remoção

Os testes de remoção foram realizados em sistema batelada para verificar a eficiência de cada CMO, dessa forma, inicialmente preparou-se 1 L de CIP a 100 mg L<sup>-1</sup> e 1 L de CRA5G a 100 ppm. Em seguida, pesou-se 0,03 g de cada um dos carvões, e adicionou-se 30 mL da solução estoque, os Erlenmeyers foram levados ao *shaker* a 150 rpm, 30 °C por 24 h, os testes foram feitos em duplicata.

## 2.2 Caracterização dos carvões

MEV – A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio (VEGA3 TESCAN) pelo laboratório da Universidade Federal do Paraná, *Campus* Palotina. Onde inicialmente foi feito o espalhamento das amostras no porta amostra sobre fita dupla face de carbono, em seguida aplicou-se a técnica de *sputtering*, onde as amostras são secas e metalizadas com fina camada de ouro.

EDS – No mesmo equipamento de onde é realizada a MEV, pode ser acoplado o sistema de Espectroscopia por Energia Dispersiva, que neste caso foi detector de raios-X da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo x-act. Esta análise permite determinar a composição elementar química dos materiais.

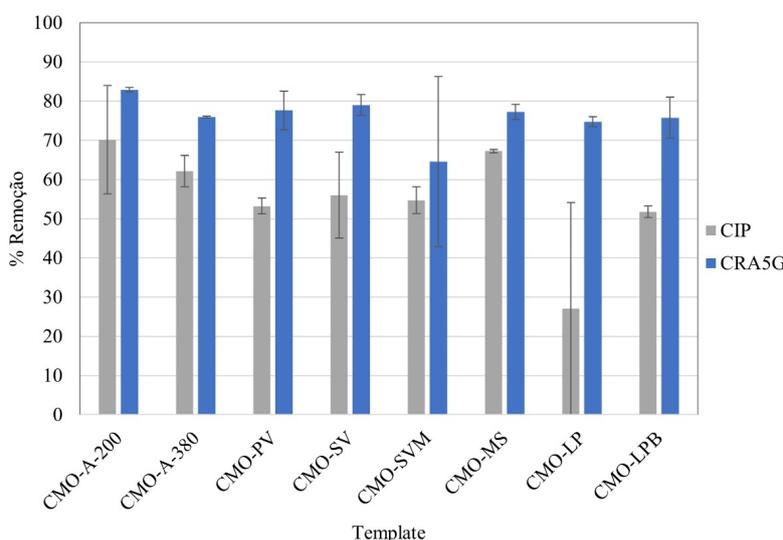
FTIR – As análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foram realizadas em um espectrofotômetro PerkinElmer – Frontier, no Laboratório Multiusuário do Câmpus Toledo da UTFPR – *Campus* Toledo. Para analisar os carvões *in natura* e os carvões adsorvidos foi utilizada menos de 0,0001 g de amostra e 2,0 g de KBr, seguindo o procedimento de confecção das pastilhas. A faixa de leitura foi realizada no médio infravermelho foi entre 450 e 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 1 cm<sup>-1</sup> e 16 acumulações por amostra.

$pH_{pcz}$  – Para definir o ponto de carga zero, foi preparada uma solução de NaCl 0,01 M, nos pHs 2 até 12, 50 mL para cada pH. Pesou-se 0,50 g de carvão, adicionando-o à solução e levando ao *shaker* por 24 h a temperatura de 30 °C e 150 rpm. Ao final do processo, mediu-se o pH final e traçou-se uma curva de  $pH_{inicial}$  versus  $pH_{final}$ .

### 3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos para as análises de adsorção da CIP e do CRA5G, onde foram identificados os *templates* que levaram à carvões com maior potencial adsorvente.

Figura 1 – Resultados da adsorção da CIP e CRA5G pelos CMOs produzidos por diferentes *templates*.

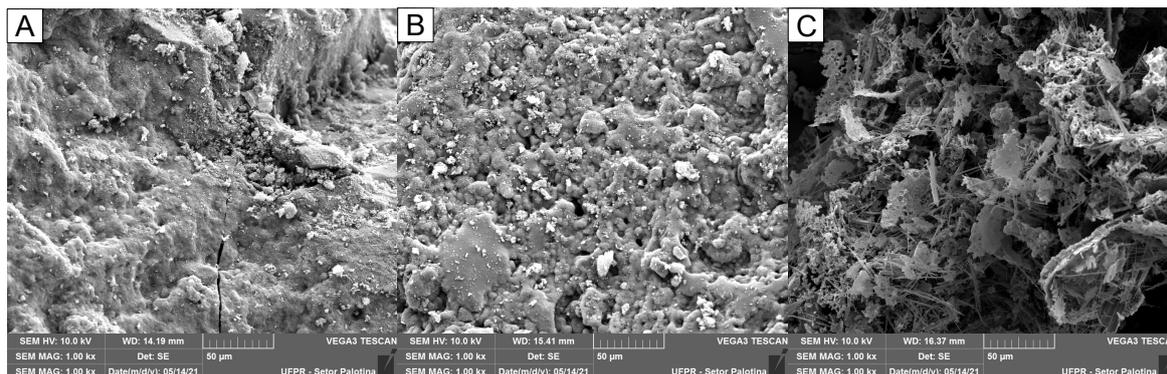


Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com a Figura 1, os carvões que apresentaram maior eficiência tanto na remoção de CIP quanto de CRA5G foram: C1, C2 e C6, respectivamente, obtidos com os *templates* comerciais (sílicas mesoporosas) e o *template* alternativo de metassilicato de sódio.

Assim, deu-se continuidade às caracterizações destes materiais, visto que, além de mais eficientes, são também de fácil produção. A Figura 1 mostra a MEV desses carvões, onde foi possível verificar as características morfológicas de suas superfícies.

Figura 2 – Superfície dos carvões com 1000× de ampliação (barra de escala: 50 µm) para: (A) CMO-A-200, (B) CMO-A-380 e (C) CMO-MS.





Na Figura 2A e 2B observa-se materiais relativamente similares com uma superfície rugosa e com deformações irregulares, já na Figura 2C verifica-se uma estrutura diferente composta em partes por estruturas no formato de placas contendo porosos e estruturas pontiagudas e alongadas. É possível que sejam decorrentes das frações carbônica e de resquícios do *template* de metassilicato. Deve-se ressaltar que a remoção do *template* para o CMO-MS foi realizado apenas com água (70 °C) e, portanto, sob condições menos agressivas de lixiviação, apesar disso, o material se mostrou um promissor adsorvente para a CIP e o CRA5G. Alternativamente, poderia se considerar o uso de agentes lixiviantes químicos (e.g. alcalinos), os quais poderiam ser mais eficientes na remoção do *template*, porém em contrapartida, o processo seria menos sustentável. Conforme visualizado na Figura 2(A)-(C), superfícies irregulares e porosas foram observadas nos OMCs produzidos pelos diferentes *templates*, que tinham o propósito de garantir forma aos poros dos carvões, no entanto, cada carvão se apresenta muito diferente, física e morfológicamente. Tais diferenças podem ser também observadas por suas composições elementares. Com relação à composição elementar, a análise EDS mostra que o carvão C1 apresentou cerca de 91,95% de C (Carbono), 8,04% de O (Oxigênio) e 0,02% de Si (Silício), o que é bastante plausível, visto que o material utilizado como *template* (A-200) tem fórmula molecular SiO<sub>2</sub>. Verifica-se, portanto, pelo baixíssimo teor de silício, que o processo de remoção do *template* foi extremamente eficiente removendo-o quase em sua totalidade. O oxigênio presente é oriundo do *template* e da fonte de carbono utilizada (sacarose – C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>), assim como todo o carbono que compõe o carvão é proveniente da sacarose. O carvão C2, similarmente, é composto por 90,31 % de C, 9,68 % de O e 0,02 % de Si, pois o *template* também é constituído de SiO<sub>2</sub>, o que explica a composição final. E o carvão C6, apresenta em sua totalidade, aproximadamente por 52,11% de C, 31,16% de O, 13,19% de Na (Sódio), 3,47% de Si, 0,03 % de Cl (Cloro) e 0,06% de K (Potássio), isso se deve ao fato de que o Metassilicato de sódio pentahidratado (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) por se tratar de um resíduo da indústria de mineração pode apresentar, além da sua composição rica em sódio e silício, impurezas como o Cl e o K. Desta forma, a lixiviação (com água a 70°C) não foi suficiente para remover completamente o *template*, apesar disso, o CMO-MS apresentou potenciais de remoção similares aos *templates* comerciais. Tais heteroátomos, incluindo o elevado teor de oxigênio pode ser favorável à adsorção de compostos orgânicos, podendo atuar como sítios ativos.

As análises de FTIR (dados não apresentados) mostram que o carvão adsorveu tanto a CIP (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) quanto o CRA5G (C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>), isso foi possível determinar pelo fato de que no espectro aparecem bandas na região de 3330, 1610, 1250, e 800 cm<sup>-1</sup>, que caracterizam a presença de R–OH, N–H, O–H e C–F, respectivamente, segundo SAHOO (2011). Já para o CRA5G, uma banda em 3330 referente ao R–OH, alargamento da banda entre 1600 e 1575 indica a presença de ligações glucosídicas entre as unidades sacarídicas. O pH<sub>pez</sub> do CMO-MS foi de 9,47, indicando um caráter levemente alcalino ao carvão, que pode influenciar a capacidade de adsorção dependendo do pH do meio e, conseqüentemente, as espécies das moléculas-alvo. Em geral, em valores de pH inferiores ao pH<sub>pez</sub> a superfície ficará carregada positivamente, já para valores superiores a negativamente.

#### 4 CONCLUSÃO

Dentre os testes de remoção dos poluentes emergentes e as caracterizações realizadas, é possível verificar que o carvão mesoporoso ordenado produzido utilizando-se metassilicato de sódio como *template*, apresentou elevado potencial, apresentando resultados similares aos *templates* comerciais tradicionalmente empregados. Além disso, destaca-se que a rota de produção do CMO-MS é mais sustentável (*eco-friendly*), por não necessitar de condições agressivas ou produtos químicos nocivos para sua produção, neste caso, água a 70°C (ao contrário de HF ou NaOH nas rotas tradicionais de CMOs), além de possuir menor custo que os



demais *templates*. Portanto, o CMO-MS torna-se bastante promissor e de grande interesse para a produção de carvões mesoporosos estruturados. Evidentemente, as condições de produção (carbonização) e remoção do *template* ainda podem ser otimizados em trabalhos futuros, propiciando características ainda mais favoráveis a este material de elevado potencial tecnológico e de baixo custo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq órgão de fomento, pela concessão da bolsa, assim como, ao Laboratório Multiusuário do *Campus* Toledo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas e às instituições parceiras pelo compartilhamento de infraestrutura (Universidade Federal do Paraná, *Campus* Palotina e Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* Toledo).

## REFERÊNCIAS

- BUENO, Francine et al. Avaliação de processos eletro-oxidativos avançados na remoção de ciprofloxacina. **VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. Campina Grande/PB – Nov de 2016.
- DA SILVA MANSANO, Adrislaine; DE OLIVEIRA, Laira Lúcia Damasceno; ROCHA, Odete. Avaliação da toxicidade aguda do antibiótico ciprofloxacina aos cladóceros *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia silvestrii*. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, n. 12, 2012.
- HORITA, V. E. et al. O efeito da adição de cloreto de sódio no comportamento das isotermas de adsorção de corante azul reativo bf-5G em carvão ativado de osso. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 1559-1564, 2015.
- MENDES, Fabiana M. T. et al. Um olhar sobre as possibilidades e gargalos para o desenvolvimento do mercado de carvão ativado brasileiro: Aspectos científicos e tecnológicos para o uso da biomassa residual como matéria-prima. **INOVATIVA – Revista do Instituto Nacional de Tecnologia**. n. 18, jan-fev, 2017.
- MÓDENES, Aparecido Nivaldo et al. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, 2011.
- NITHYA, Rajendran; SUNDARAM, Nachiappan Meenakshi. Biodegradation and cytotoxicity of ciprofloxacin-loaded hydroxyapatite-polycaprolactone nanocomposite film for sustainable bone implants. **International journal of nanomedicine**, v. 10, n. Suppl 1, p. 119, 2015.
- PINTO, Gláucia Maria Ferreira et al. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219-224, 2014.
- POSTNOV, V. N., PERETRUKHINA, Y. V., & NOVIKOV, A. G. (2013). A porous carbon material prepared by template synthesis using Aerosil. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 86(5), 662–666. doi:10.1134/s1070427213050091
- SAHOO, Subhashree; CHAKRABORTI, Chandra Kanti; MISHRA, Subash Chandra. Qualitative analysis of controlled release ciprofloxacin/carbopol 934 mucoadhesive suspension. **Journal of advanced pharmaceutical technology & research**, v. 2, n. 3, p. 195, 2011.
- TUNDISI, José Galizia. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estudos avançados**, v. 22, n. 63, p. 7-16, 2008.
- WERLANG, Eliana Betina et al. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, 2013.