CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ATIVIDADE CATALÍTICA DE MATERIAIS BASEADOS EM RESÍDUOS DE CÁPSULAS DE CAFÉ MONODOSE PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

CLARA VIEIRA DINIZ

BELO HORIZONTE
2020

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ATIVIDADE CATALÍTICA DE MATERIAIS BASEADOS EM RESÍDUOS DE CÁPSULAS DE CAFÉ MONODOSE PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

CLARA VIEIRA DINIZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área: Química Inorgânica

Orientadora: Dra. Raquel Vieira Mambrini

BELO HORIZONTE

020

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ATIVIDADE CATALÍTICA DE MATERIAIS BASEADOS EM RESÍDUOS DE CÁPSULAS DE CAFÉ MONODOSE PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Clara Vieira Diniz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Priscila Pereira Silva Caldeira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

Profª. Drª. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

Aprovada em: 19/06/2020

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezenove dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte, às quatorze horas, por meio do portal de conferência web da RNP (https://conferenciaweb.rnp.br), instalou-se a banca examinadora de defesa pública de dissertação de mestrado da candidata **Clara Vieira Diniz**, discente do Programa de Pós- Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no CEFET-MG. A banca examinadora foi composta pelas professoras Dra. Priscila Pereira Silva Caldeira, CEFET-MG, Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, CEFET-MG e Dra. Raquel Vieira Mambrini, CEFET-MG, orientadora e presidente da banca examinadora.

Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte da professora Raquel Mambrini, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, de imediato solicitou à candidata que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada "**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E ATIVIDADE CATALÍTICA DE MATERIAIS BASEADOS EM RESÍDUOS DE CÁPSULAS DE CAFÉ MONODOSE PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**", marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, a presidente, passou a palavra à examinadora, profa. Priscila Caldeira, para arguir a candidata, e, em seguida, à examinadora, profa. Patrícia Patricio, para que fizesse o mesmo. Em seguida, a prof. Raquel Mambrini fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento. Por fim, a Banca Examinadora reuniu-se, sem a presença da candidata e do público, para julgamento e expedição do resultado. A discente foi considerada **APROVADA**. Nada mais havendo a tratar, a presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Belo Horizonte, 19 de junho de 2020

Raquel Vieira Mambrini (presidente)

Priscila Pereira Silva Caldeira

Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Essa ata foi assinada através do sistema SIPAC - Sistema Integrado de Patrimônio, Administração e Contratos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as portas que têm se aberto para mim ao longo de minha vida. Agradeço também à minha família, por serem tão compreensivos com minhas crises de ansiedade e horários de estudo ao logo desses anos em que me dediquei a pesquisa. Obrigada por todo auxílio financeiro para que eu conseguisse viajar para congressos. Obrigada por sempre me escutarem apresentando e lerem meus textos mesmo sem entender. Agradeço também ao meu namorado, que acompanhou os momentos cruciais do meu mestrado e desde então é meu maior incentivador, sempre me lembrando da minha capacidade e revisando meus textos. Agradeço também aos meus amigos que sempre me apoiaram, em especial, ao meu companheiro de graduação, Hudson, que sempre me ajudou com opiniões sinceras e revisões críticas. E, por fim, agradeço à minha orientadora Raquel por toda paciência e dedicação em me orientar, por todo cuidado em relação ao trabalho aqui descrito.

Resumo

DINIZ, C.V.; MAMBRINI, R.V. Estudo da composição, morfologia e atividade catalítica de materiais baseados em resíduos de cápsulas de café monodose para utilização em processos de descontaminação ambiental.

Junto com o crescimento do consumo de café na forma de cápsulas monodose, há também o aumento do descarte inadequado dessas cápsulas em aterros e lixões. A fim de encontrar uma solução, o reaproveitamento das cápsulas monodose usadas foi estudado neste trabalho. Para tanto, cápsulas das marcas Dolce Gusto® (DG) e Nespresso® (NS) foram selecionadas e processadas por meio de picotagem, moagem e tratamento térmico. As cápsulas processadas foram caracterizadas por Difração de raios X, Espectroscopia de fluorescência de raios X, Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia de energia dispersiva de raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho. A partir das caracterizações, observou-se que as cápsulas DG são compostas principalmente por polipropileno e pequenas concentrações de ferro e titânio, metais ativos em processos do tipo Fenton e em fotocatálise, e as cápsulas NS são compostas principalmente por alumínio e pequenas concentrações de ferro. Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica das cápsulas na remoção de compostos nitrogenados e sulfurados do petróleo, as cápsulas foram empregadas em reações bifásicas do tipo Fenton empregando modelos de contaminante nitrogenado (quinolina) e sulfurado (dibenzotiofeno) como substratos. A presença de substâncias nitrogenadas e sulfuradas em combustíveis é um problema durante o processo de refino e após a queima, um problema ambiental. Os resultados dos testes mostraram que as cápsulas removeram até 32% de quinolina e 40% de dibenzotiofeno, esse último por adsorção. Testes de reutilização na oxidação de quinolina mostraram que as cápsulas tratadas termicamente são mais estáveis que as moídas e picotadas. Também foram feitos testes fotocatalíticos em meio aquoso para remoção de azul de metileno, contaminante de efluentes têxteis. Ambas as marcas removeram 99% do substrato sob luz UV, enquanto que sob luz visível, a cápsula DG removeu cerca de 30% e a NS 60% do corante.

Palavras Chave: Cápsulas de Café; tipo Fenton; Quinolina; Dibenzotiofeno, Azul de metileno.

Abstract

DINIZ, C.V.; MAMBRINI, R.V. DINIZ, C.V.; MAMBRINI, R.V. Study of the composition of waste from single-dose coffee capsules and catalytic activity investigation in environmental decontamination.

With the growth in coffee consumption in the form of single-dose capsules, there is also an increase in the inappropriate disposal of these capsules in landfills and dumps. To find a solution, the reuse of the used single-dose capsules was studied in this work. For this, capsules of the Dolce Gusto® (DG) and Nespresso® (NS) brands were selected and processed by chopping, grinding and heat treatment. The processed capsules were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, thermogravimetry and absorption spectroscopy in the infrared region. From the characterizations, it was observed that DG capsules are composed mainly of polypropylene and small concentrations of iron and titanium, metals active in Fenton-like processes and photocatalysis, and NS capsules are composed mainly of aluminum and small concentrations of iron. To evaluate the catalytic activity of the capsules in the removal of nitrogenous and sulfur compounds from petroleum, the capsules were used in two-phase reactions of the Fenton type using models of nitrogenous contaminants (quinoline) and sulfur (dibenzothiophene) as substrates. The presence of nitrogenous and sulfur substances in fuels is a problem during the refining process and after burning, an environmental problem. The test results showed that the capsules removed up to 32% quinoline by oxidation, and 40% dibenzothiophene by adsorption. Reuse tests on quinoline oxidation showed that heat-treated capsules are more stable than ground and perforated ones. Photocatalytic tests were also carried out in an aqueous medium to remove methylene blue, a contaminant of textile effluents. Both brands removed 99% of the substrate under UV light, while under visible light, the DG capsule removed about 30% and NS 60% of the dye.

Keywords: Coffe capsules, Fenton type; Quinoline; Dibenzothiophene, Methylene blue

Lista de Figuras

Figura 1. Componentes das cápsulas de café da Dolce Gusto® 4

Figura 2. Esquema representativo da unidade química estrutural de repetição para o polipropileno 5

Figura 3. Cápsulas de café descartadas após consumo 7

Figura 4. Esquema geral de POA's 9

Figura 5. Mecanismo de fotocatálise para TiO_2 11

Figura 6. Esquema ilustrativo da oxidação de moléculas nitrogenadas e sulfuradas por catalisadores anfifílicos em um sistema bifásico 12

Figura 7. Composição elementar do óleo cru 13

Figura 8. Estrutura do dibenzotiofeno 14

Figura 9. Estrutura da quinolina 14

Figura 10. Estrutura do azul de metileno 16

Figura 11. Esquema de preparação das cápsulas de café 18

Figura 12. Esquema de processamento das cápsulas e caracterização 19

Figura 13. Esquema de processamento das cápsulas e caracterização 20

Figura 14. Aspecto das cápsulas LNS (interior e exterior), CCNS, LDG (interior e exterior) e CCDG 26

Figura 15. Padrões de difração de raios X obtidos para as cápsulas LDG, CCDG (a), LNS e CCNS (b) 27

Figura 16. Imagens de MEV para as cápsulas LDG e CCDG 31

Figura 17. Imagens de MEV para as cápsulas LNS e CCNS 32

Figura 18. Mapeamento químico para as cápsulas LDG, CCDG. LNS e CCNS 33

Figura 19. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas LDG e CCDG 34

Figura 20. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas LNS e CCNS 36

Figura 21. Esquema de conversão de hidróxido de alumínio em óxido de alumínio 36

Figura 22. Espectros vibracionais na região entre 4000 – 400 cm^{-1} para as cápsulas LDG e CCDG (a) e LNS e CCNS (b) 38

Figura 23. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) à T_{amb}, na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas LDG e CCDG 40

Figura 24. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) à T_{amb}, na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas LNS e CCNS 42

Figura 25. Espectros de massas da solução padrão de QN e das cápsulas CCDG e CCNS 43

Figura 26. Proposta de estruturas de alguns dos produtos de oxidação da quinolina 44

Figura 27. Cinética de remoção de DBT à T_{amb}, na presença de 30 mg das cápsulas LDG e CCDG, O/S = 21 (razão molar)..... 46

Figura 28. Cinética de remoção de DBT a T_{amb}, na presença de 30 mg das cápsulas LNS e CCNS, O/S = 21 (razão molar)..... 47

Figura 29. Aspecto das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCDG200 51

Figura 30. Padrões de difração obtidos para as cápsulas CCDG, CCDG200 (a), CCNS e CCNS200 (b) 52

Figura 31. Imagens de MEV para as cápsulas CCDG e CCDG200 55

Figura 32. Imagens de MEV para as cápsulas CCNS e CCNS200 56

Figura 33. Mapeamento químico para as cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 57

Figura 34. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas CCDG e CCDG200 59

Figura 35. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas CCNS e CCNS200 61

Figura 36. Espectros vibracionais na região entre (a) 4000 – 400 cm^{-1} para as cápsulas CCNS, CCNS200, CCDG e CCDG200..... 62

Figura 37. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) a T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCDG e CCDG200 64

Figura 38. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) a T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCNS e CCNS200 65

Figura 39. Espectros de massas da solução padrão de QN e das cápsulas CCDG200 e CCNS200 66

Figura 40. Cinética de remoção de DBT a T_{amb} na presença de 30 mg das cápsulas CCDG e CCDG200, O/S = 21 (razão molar) 67

Figura 41. Cinética de remoção de DBT a T_{amb} na presença de 30 mg das cápsulas CCNS e CCNS200, O/S = 21 (razão molar) 68

Figura 42. Testes de reutilização na remoção de QN à T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 70

Figura 43. Curvas TG (a,c), DTG (b,d) e espectros vibracionais (e,f) para as cápsulas CCDG e CCDG200 antes e após os testes de estabilidade na presença de H_2O_2 e luz UV e Vis 73

Figura 44. Curvas TG (a,c), DTG (b, d) e espectros vibracionais (e, f) para as cápsulas CCNS e CCNS200 antes e após os testes de estabilidade na presença de H_2O_2 e luz UV e Vis 74

Figura 45. Remoção total de AM pelas cápsulas CCDG200 e CCNS200 sob irradiação de luz UV e VIS 76

Figura 46. Remoção total de AM pelos materiais CCDG200 e CCNS200 na ausência e na presença de DMSO sob irradiação de luz UV 78

Figura 47. Proposta de mecanismo de oxidação de AM por espécies de Fe e Cu para as cápsulas CCDG200 e CCNS200 79

Lista de Tabelas

Tabela 1. Nomenclatura das cápsulas de café 20

Tabela 2. Análise elementar obtida por FRX para as cápsulas LDG, CCDG, LNS e CCNS 29

Tabela 3. Parâmetros dos eventos apresentados pela TG e DTG para LDG e CCDG 35

Tabela 4. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas LNS e CCNS 36

Tabela 5. Principais modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros IR doas cápsulas LDG e CCDG 38

Tabela 6. Modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros IV da cápsula CCNS 39

Tabela 7. Análise elementar obtida por FRX para as cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 54

Tabela 8. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas CCDG e CCDG200 59

Tabela 9. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas CCNS e CCNS200 61

Tabela 10. Teor de metais nos licores de lixiviação das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 dosados por AA 71

Tabela 11. Limites de concentração de metais em efluentes 72

Lista de abreviaturas

AM – Azul de Metileno

CC – Cápsulas de Café

CCDG – Cápsulas de Café Moída Dolce Gusto

CCNS – Cápsulas de Café Moída Nespresso

CCDG200 – Cápsulas de Café Tratada Termicamente Dolce Gusto

CCNS200 – Cápsulas de Café Tratada Termicamente Nespresso

DBT- Dibenzotiofeno

DG – Dolce Gusto®

DRX – Espectroscopia de Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de raios X

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

LDG – Cápsulas de Café Picotada Dolce Gusto

LNS – Cápsulas de Café Picotada Nespresso

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NS – Nespreso®

PET – Tereftalato de Polietileno

PP – Polipropileno

POAs – Processos Oxidativos Avançados

QN – Quinolina

TG – Termogravimetria

UV – Ultra Violeta

Vis – Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: Introdução e objetivos iv
I INTRODUÇÃO 1
I.1 Objetivos 2
I.1.1 Objetivo Geral 2
I.1.2 Objetivos Específicos 2
CAPÍTULO II: Revisão Bibliográfica 1
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
II.1 Cápsulas de café 3
II.2 Processos Oxidativos Avançados 8
II.3. Remoção de contaminantes em meio oleoso 12
II.4. Remoção de contaminantes em meio aquoso 14
II.2.1 Azul de Metileno 15
CAPÍTULO III: Parte Experimental 1
III PARTE EXPERIMENTAL 18
III.1 Processamento das cápsulas de café usadas 18
III.1.1 Picotagem e moagem das cápsulas de café usadas 18
III.1.2 Tratamento térmico das cápsulas de café usadas 19
III.2 Caracterização das cápsulas de café usadas processadas 20
III.2.1 Difração de Raios X (DRX) 20
III.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) 20
III.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 21
III.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) 21
III.2.5 Termogravimetria (TG) 21
III.2.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR) 21
III.3 Aplicação das cápsulas de café usadas processadas em reações bifásicas via processo tipo-Fenton 21
III.3.1 Remoção de quinolina 21
III.3.2 Remoção de dibenzotiofeno 22
III.4 Testes de reutilização das cápsulas de café usadas como catalisadores 22
III.5 Testes de lixiviação de íons metálicos das cápsulas de café 23
III.6 Testes de estabilidade das cápsulas de café usadas 23
III.7 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações aquosas via processo foto-Fenton 23
III.7.1 Foto-oxidação de azul de metileno 24
III.7.2 Testes de captura de radicais 24
CAPÍTULO IV: Estudo da morfologia e atividade catalítica de cápsulas de café usadas picotadas e moídas 15

RESUMO 25
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO 26
IV.1 Processamento das cápsulas de café usadas 26
IV.1.1 Picotagem e moagem das cápsulas de café usadas 26
IV.2 Caracterização das cápsulas de café usadas processadas 27
IV.2.1 Difração de Raios X 27
IV.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X 29
IV.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura 30
IV.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X 32
IV.2.5 Termogravimetria 34
IV.2.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho 37
IV.3 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações tipo-Fenton 40
IV.3.1 Remoção de quinolina (QN) 40
IV.3.2 Remoção de dibenzotiofeno (DBT) 45
IV.4 CONCLUSÃO PARCIAL 49
CAPÍTULO V: Estudo da composição e atividade catalítica de cápsulas de café usadas tratadas termicamente 22
RESUMO 50
V RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
V.1 Processamento das cápsulas de café usadas 51
V.1.1 Tratamento térmico das cápsulas de café usadas 51
V.2 Caracterização das cápsulas de café usadas 52
V.2.1 Difração de raios X 52
V.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X 54
V.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura 55
V.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X 56
V.2.5 Termogravimetria 58
V.2.6 Espectroscopia na região do Infravermelho 62
V.3 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações tipo-Fenton 63
V.3.1 Remoção de quinolina 63
V.3.2 Remoção de dibenzotiofeno 67
V.4 Testes de reutilização das cápsulas de café usadas como catalisadores 69
V.5 Testes de lixiviação dos íons metálicos presentes nas cápsulas de café usadas 70
V.6 Teste de estabilidade das cápsulas de café usadas 72
V.7 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações foto-Fenton 75

V.7.1. Oxidação de azul de metileno 75
V.7.2. Testes de captura de radicais 77
V.8 CONCLUSÃO PARCIAL 80
CAPÍTULO VI: Conclusões e Perspectivas Futuras 41
VI. Conclusões e Perspectivas Futuras 81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 83
ANEXO 1 91

CAPÍTULO I:
Introdução e objetivos

I INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos tem sido um problema nos últimos anos, já que há uma carência de soluções sustentáveis ao fim da vida útil de bens de consumo duráveis e não duráveis. Entre os destinos possíveis, o mais comum são os lixões, também chamados de vazadouros que, por não serem controlados, não impedem a contaminação do ambiente por estes resíduos. Sendo assim, é de interesse da sociedade que novos métodos de tratamento ou reaproveitamento destes resíduos sejam desenvolvidos.[1,2]

Um tipo de resíduo sólido que tem sido produzido cada vez mais ao longo dos últimos anos é o de cápsulas de café. Os apreciadores de café têm adotado esse modelo de consumo em cápsulas monodose principalmente devido a praticidade. No entanto, grande parte do resíduo gerado é encaminhado ao lixo comum e, consequentemente, acaba em lixões. O maior problema do resíduo de cápsulas de café é o volume ocupado nos terrenos destinados ao descarte de lixo. Há também uma grande dificuldade no processo de reciclagem dessas cápsulas devido a separação dos materiais que as compõe: plástico, papel, alumínio e claro, a borra do café.[3,4]

Com o objetivo de dar uma nova finalidade a esse tipo de lixo, neste trabalho foi feito um estudo do resíduo de cápsulas de café de duas marcas diferentes quanto à morfologia, composição e investigação atividade catalítica em reações de oxidação de contaminantes orgânicos, uma vez que a presença de metais ativos em processos catalíticos como Fe, Cu e Ti foi identificada previamente.[5] Para avaliar a atividade das cápsulas de café como catalisadores em reações de oxidação de compostos nitrogenados e sulfurados comumente presentes em combustíveis, quinolina e dibenzotiofeno foram escolhidos como moléculas modelo em meio oleoso.[6] Além dessas substâncias, o azul de metileno, um corante também muito utilizado como molécula modelo de contaminante, foi empregado para avaliação da atividade dos materiais em reações de oxidação[7] e foto-oxidação[8] em meio aquoso.

I.1 Objetivos

I.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é estudar a morfologia, composição e estrutura de cápsulas de café monodose usadas e processadas e, além disso, avaliar a atividade catalítica em reações de oxidação para remediação ambiental.

I.1.2 Objetivos Específicos

- Processar as cápsulas de café através de picotagem e moagem a fim de avaliar a influência do tamanho das cápsulas na atividade catalítica;
- Realizar o tratamento térmico a 200 °C sob atmosfera de ar, a fim de avaliar possíveis alterações estruturais e a eficiência em processos catalíticos;
- Caracterizar as cápsulas de café processadas por Difração de raios X (DRX); Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS); Termogravimetria (TG) e Espectroscopia na região do Infravermelho (IV);
- Avaliação da atividade catalítica das cápsulas de café picotadas, moídas e tratadas termicamente em processos tipo Fenton para dessulfurização e desnitrogenação em reações bifásicas;
- Avaliação da atividade catalítica das cápsulas de café tratadas termicamente em processos foto-Fenton para oxidação de azul de metileno em meio aquoso.

CAPÍTULO II:
Revisão Bibliográfica

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Cápsulas de café

A destinação de resíduos sólidos consiste em um dos mais graves problemas ambientais na atualidade. Há poucos processos de reciclagem de resíduos implementados que, devido ao descarte inapropriado de lixo, cobrem menos que metade do território nacional. Além disso, o espaço para a implantação de aterros controlados é limitado e há uma carência em métodos de tratamento desses materiais descartados. Esse conjunto de fatores representa um desafio principalmente aos países emergentes.[1]

Ao longo dos últimos anos, vem ocorrendo um aumento crescente na geração de resíduos originados do descarte de bens de consumo duráveis e não duráveis. Quando depositados no ambiente sem planejamento ou precauções, esses resíduos sólidos podem gerar graves impactos ambientais. Por isso, há a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que reduzam a quantidade desses tipos de materiais descartados no meio ambiente.[1,2]

II.1.1 Contexto histórico

O hábito de tomar café remonta ao século XVI, época na qual a bebida foi difundida pela Europa.[4] Atualmente, o café expresso é apreciado no mundo todo, chegando a 50 milhões de xícaras da bebida consumidas por dia. O método de preparo dos cafés expressos consiste na passagem de uma pequena quantidade de água quente através do pó de café torrado sob alta pressão e durante um curto período de tempo.[9] Devido a um estilo de vida cada vez mais acelerado e a necessidade de métodos mais práticos de preparo do café, em 1970, as primeiras cápsulas de café monodose foram fabricadas pelo suíço Jean-Paul Gaillard e 16 anos depois lançadas por uma das marcas de café mais comercializadas atualmente, a Nespresso®.[4]

As cápsulas são pequenos recipientes, preenchidos de café moído, que quando inseridos em um modelo de cafeteira específico, permitem a preparação instantânea do café. No mercado, há uma infinidade de cápsulas que, podem ser compostas por papel, plástico ou alumínio.[4] O café obtido a partir do sistema de cápsulas apresenta similaridades com o método de preparo do expresso e,

por isso, agradam tanto os admiradores dessa bebida tradicional. Além disso, outros fatores de destaque incluem a conveniência, diversidade de sabores e misturas, constância nas condições de obtenção e prevenção de processos oxidativos que alteram a experiência final do consumidor.[9]

Só em 2017, aproximadamente 10 t de todo o café consumido no Brasil foi comercializado na forma de cápsulas monodoses e é esperado que as vendas desse produto alcancem 1000 t por ano até 2021. O aumento da comercialização é devido ao surgimento no mercado de máquinas de preparo de café em cápsulas cada vez mais baratas e, claro, à diversidade de fabricantes e sabores das doses encontradas atualmente.[3]

II.1.2 Composição

Devido as diferentes marcas encontradas no mercado, há vários tipos de materiais empregados na composição das cápsulas de café. As marcas mais conhecidas atualmente são a Dolce Gusto® e a Nespresso® e comercializam cápsulas de café bem diferentes, a primeira marca produz cápsulas compostas principalmente por plástico, enquanto a segunda marca produz cápsulas de alumínio.[10]

As cápsulas de plástico, comercializadas principalmente pela Dolce Gusto®, podem ser compostas por diferentes plásticos, destacando-se o polipropileno (PP) (Figura 1).

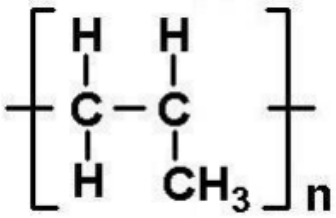
Figura 1. Componentes das cápsulas de café da Dolce Gusto®

Fonte: DE BOMFIM *et al*, 2019[3]

Tanto o polipropileno, quanto o polietileno são comumente utilizados em embalagens para alimentos devido à baixa densidade, custo e flexibilidade. No entanto, essas poliolefinas não constituem uma barreira eficiente à entrada ou saída de gases, como o tereftalato de polietileno (PET) utilizado em outros tipos de embalagens.[11] Por esse motivo, as cápsulas constituídas de plástico geralmente recebem uma camada fina de outro material (alumínio, nitreto ou óxido de silício combinado com carbono amorfo hidrogenado, entre outros) em seu interior para dificultar a passagem de oxigênio e a consequente oxidação do café em seu interior.[11,12]

O polipropileno (Figura 2) foi descoberto em 1954 e se popularizou rapidamente por apresentar baixa densidade. Além disso, o PP tem excelente resistência química e a altas temperaturas, o que justifica sua ampla utilização em instrumentos médicos, que precisam ser esterilizados, e em produtos como as cápsulas de café, que são submetidos a temperaturas altas. Por ser um plástico muito barato e flexível para moldagem, o PP é o termoplástico mais empregado industrialmente.[13] Entretanto, as cápsulas de PP contendo apenas uma fina camada de alumínio não preservam tão bem o frescor do café quanto as cápsulas predominantemente de alumínio, como às comercializadas por empresas como a mundial Nespresso®.[12]

Figura 2. Esquema representativo da unidade química estrutural de repetição para o polipropileno



Fonte: A autora

Estudos realizados por Chahan Yeretzian e colaboradores, da Universidade de Ciências Aplicadas de Zurique, na Suíça, apontaram que embalagens de alumínio preservam melhor o aroma e sabor do café.[12] Segundo a própria Nespresso®, as cápsulas de alumínio fornecem a melhor proteção contra o oxigênio, umidade e luz, além de suportar alta pressão equivalente à fornecida pelas máquinas de café expresso profissionais.[14]

Considerando a composição das cápsulas de café, algumas alternativas de reaproveitamento podem ser consideradas. Diversos trabalhos têm empregado diferentes tipos de materiais, tais como carvão ativado[15,16], polímeros[17,18], resíduos da extração de minério de ferro[19,20] e bauxita[21,22], como adsorvente e/ou suporte para espécies ativas como catalisadores em processos de remediação ambiental. Sendo assim, as cápsulas tanto de PP quanto de alumínio possivelmente podem ser empregadas como suporte para catalisadores heterogêneos.

Outro fator de interesse na reutilização das cápsulas é a presença de ferro e cobre na forma de óxidos na tinta utilizada em suas coberturas.[23,24] O Fe e o Cu geram espécies ativas em processos Fenton[25], tipo Fenton[26] e foto-Fenton[27]. Portanto, as cápsulas contam não apenas com a matriz polimérica que pode contribuir para a interação com substratos orgânicos[22], mas também permite a formação dos pares redox Fe^{2+}/Fe^{3+} e Cu^{+}/Cu^{2+} na presença de H_2O_2 e luz visível ou ultravioleta, gerando radicais reativos.[7,28]

Além dos cátions metálicos, no caso das cápsulas ricas em PP, há dióxido de titânio (TiO_2), um aditivo comum a polímeros. Este óxido é adicionado ao polipropileno como um pigmento (rutilo) e contribui com a biodegradabilidade do polímero quando lançado no ambiente (anatase).[29,30] Tanto as fases rutilo e anatase do dióxido de titânio apresentam características de materiais condutores, com *band gap* de 3,0 eV para a primeira fase e 3,2 eV para a segunda. Tal propriedade permite que o TiO_2 atue como um doador e receptor de elétrons, daí sua aplicação na degradação foto-eletrocatalítica de moléculas orgânicas.[31]

II.1.3 Destino dos resíduos de cápsulas de café

A preocupação com o destino do resíduo gerado com o consumo de cápsulas monodose tem crescido juntamente com a comercialização desse tipo de produto. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), em 2013, a taxa de crescimento anual do consumo do café monodose em cápsulas ficou entre 40 e 50%. Nos anos seguintes o aumento no consumo foi de 9%, número quase 3 vezes superior à taxa de crescimento do consumo de café como um todo.[10]

A realidade no Brasil é problemática, uma vez que o desenvolvimento de soluções para o descarte apropriado não acompanha a velocidade de aumento da geração de resíduos de cápsulas de café. Quando se trata de cápsulas de plástico, a situação é ainda mais grave, já que resíduos compostos por plástico estão entre os mais produzidos ao longo das últimas décadas.[32] Entre 1950 e 2015, 6300 Mt de resíduo plástico foram gerados no mundo todo. Dessa quantidade, apenas 9% foram reciclados e 79% encaminhados para aterros ou lixões.[3]

No caso da reciclagem principalmente das cápsulas de plástico, há uma grande dificuldade, uma vez que essas cápsulas são compostas por materiais diferentes (borra de café, diferentes tipos de plástico, alumínio e papel) que oneram os processos de separação.[4] As indústrias produtoras das cápsulas, pressionadas devido ao impacto ambiental da disposição das mesmas após utilização, passaram a recolhê-las, mas o sistema de logística reversa enfrenta dificuldades.[3] A Dolce Gusto®, por exemplo, conta com pontos de coleta nas lojas da rede Pão de Açúcar em cidades como São Paulo, Rio de Janeiro e Campinas.[10] No caso das cápsulas de alumínio, a logística reversa é facilitada[33], uma vez que o alumínio é 100% reciclável. A Nespresso® conta com 93 pontos de coleta de cápsulas para reciclagem no Brasil, no entanto, esses locais estão concentrados principalmente na região Sudeste.[14,34]

Figura 3. Cápsulas de café descartadas após consumo

Fonte: PONTES, 2016[35]

Além da baixa distribuição dos pontos de coleta das empresas que adotaram a logística reversa, há ainda o problema relacionado a política de

gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil. De 2010 a 2015, 57,6-58,7% dos resíduos sólidos foram dispostos em aterros sanitários, 24,3-24,1% em aterros controlados e 18,1-17,2% em lixões. Mesmo com o decreto para fechamento de todos os lixões no território nacional até 2014 e a lei aprovada em 1998 que tornou crime ambiental a destinação inadequada de resíduos sólidos, 34.000 t de resíduos foram destinados a lixões nas cidades brasileiras em 2015.[1]

O aumento no consumo de café em cápsulas monodose e a reciclagem ineficiente tem colaborado, dessa forma, para a perpetuação de formas de disposição de resíduos insustentáveis a longo prazo. Além disso, por ser um resíduo muito volumoso, o encaminhamento das cápsulas à aterros e lixões promove ainda uma aceleração na saturação desses destinos, demandando mais áreas para serem utilizadas com essa finalidade.[3]

É de interesse para promover o desenvolvimento sustentável que novas tecnologias de reciclagem e reaproveitamento dessas cápsulas sejam implementadas, uma vez que o consumo e, consequentemente, o descarte das mesmas vem aumentando crescentemente no país e no mundo.

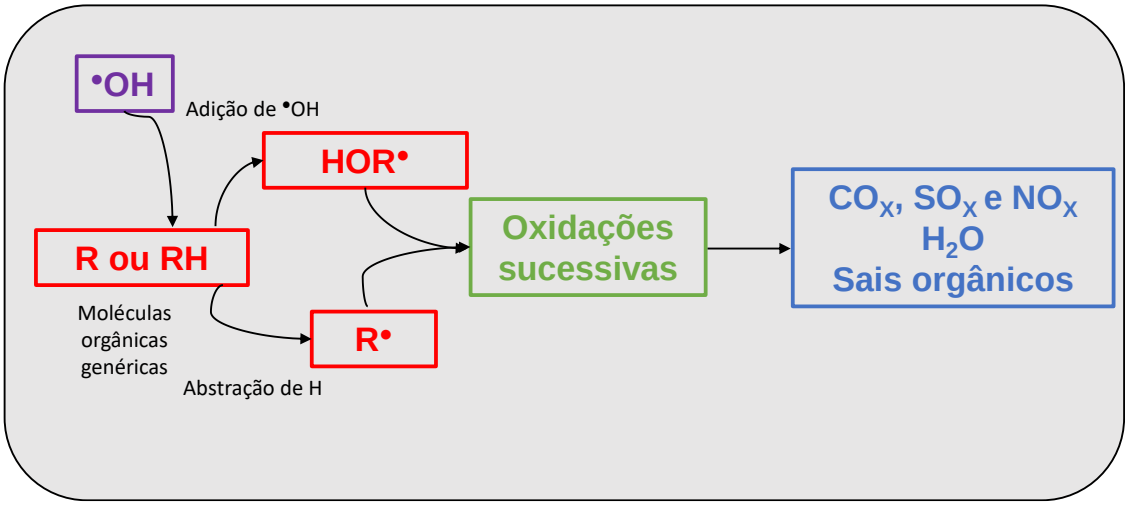
II.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados têm sido destaque como tecnologia para remoção de contaminantes em águas residuais por se tratarem de métodos eficientes para reduzir impactos ambientais. Esses processos se baseiam na geração de radicais livres reativos, em especial o radical hidroxil ($^{\bullet}OH$). Esse radical apresenta um poder oxidante elevado, podendo degradar vários compostos em um intervalo curto de tempo.[36,37]

Vários tipos de POA's têm sido considerados no tratamento eficiente para destruir poluentes orgânicos persistentes, como a fotólise[38], fotocatálise[31], ozonólise[39], reações Fenton[25] e tipo Fenton[7], tratamento de água supercrítica[40] e biodegradação[41]. Todos esses processos apresentam em comum a participação do radical hidroxil nos mecanismos de oxidação. Na oxidação de uma molécula orgânica, o radical $^{\bullet}OH$ promove a abstração de um hidrogênio, dando origem a um radical orgânico, que pode ser convertido em um radical peroxil ($RO_2^{\bullet}$) com a adição de um oxigênio. Essas reações ocorrem em cadeia

até que, após sucessivas etapas, ocorre a formação de CO_2, água e sais orgânicos, como representado na Figura 4.[36]

Figura 4. Esquema geral de POA's



Fonte: Adaptado de CHENG, 2016[42]

As reações Fenton e tipo Fenton se baseiam na formação de radicais a partir da decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+}/Fe^{3+}. Quando as espécies responsáveis pela formação dos radicais pertencem ao par redox $Cu+/Cu^{2+}$, o processo recebe o nome de cupro-Fenton. O mecanismo e cinética dessas reações vêm sendo alvo de muitas pesquisas por serem processos de degradação de poluentes orgânicos eficientes. A formação dos radicais hidroxil e hidroperoxil ($HO_2^{\bullet}$) através da reação de Fenton é apresentada nas reações representadas pelas Equações de 1 a 5. As Equações de 3 a 5 representam reações que ocorrem na presença de excesso de peróxido de hidrogênio e excesso de radicais hidroxil. Essas são reações inibitórias que consomem os radicais que agem na oxidação dos substratos.[25]

$$Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + HO^-(aq) + {}^{\bullet}OH(aq) \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$Fe^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H^+(aq) + HO_2^{\bullet}(aq) \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$Fe^{2+}(aq) + {}^{\bullet}OH(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + HO^-(aq) \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$Fe^{3+}(aq) + HO_2^{\bullet}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + H^+(aq) \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$HO^{\bullet}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow HO_2^{\bullet}(aq) + H_2O(l) \quad \text{(Eq. 5)}$$

Cobre, assim como o Ferro, também pode promover a produção de radicais hidroxil na presença de H_2O_2, como demonstrado na Equação 6.[28]

$$H_2O_2(aq) + Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + HO^{-}(aq) + {}^{\bullet}OH(aq) \quad \text{(Eq. 6)}$$

As constantes de velocidade das reações apresentadas revelam que a conversão de H_2O_2 na reação de cupro-Fenton é cerca de 3 vezes mais rápida que o processo Fenton via íons férricos. O intermediário formado responsável pela oxidação dos substratos é o radical $^{\bullet}OH$, assim como nas reações de ferro-Fenton. Apesar do complexo ativado formado pelo cobre e o H_2O_2 ser mais estável que o formado entre o ferro e o H_2O_2, a estabilidade dos íons Cu^{+} é pequena comparada a estabilidade dos íons Fe^{2+}, dependendo da presença de quelantes ou compostos que reduzam constantemente Cu^{2+} a Cu^{+}.[43]

O processo de foto-Fenton consiste no processo de Fenton assistido por irradiação de luz com diferentes energias, como a luz visível ou UV. Reações adicionais que têm como produto radicais hidroxil ou o aumento na taxa de produção desses radicais podem ocorrer na presença de luz, o que torna o processo mais eficiente que o de Fenton. Em soluções contendo íons Fe^{3+}, Fe^{2+} e H_2O_2 por exemplo, a luz irradiada decompõe o peróxido de hidrogênio de acordo com as Equações 1, 7 e 8 a seguir.[36,27]

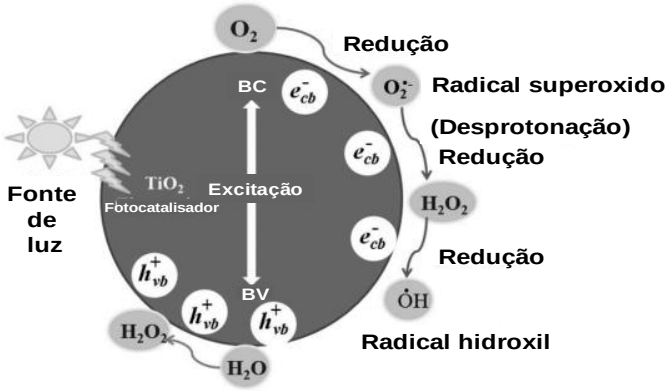
$$Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + HO^{-}(aq) + {}^{\bullet}OH(aq) \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$Fe^{3+}(aq) + H_2O(aq) + h\nu \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H^{+}(aq) + HO^{\bullet}(aq) \quad \text{(Eq. 7)}$$

$$H_2O_2(aq) + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet}(aq) \quad \text{(Eq. 8)}$$

Outro POA muito estudado para oxidação de contaminantes orgânicos, é a fotocatálise. O mecanismo de fotocatálise do TiO_2 é bem conhecido e depende principalmente da formação de um par elétron-vacância (Figura 5, página 11). As fases rutilo e anatase do dióxido de titânio apresentam valores de *bang gap* de 3,0 e 3,2 eV, respectivamente. Sendo assim são consideradas como materiais condutores e, consequentemente, podem atuar como doadores e receptores de elétrons em processos fotocatalíticos.[44]

Figura 5. Mecanismo de fotocatálise para TiO_2

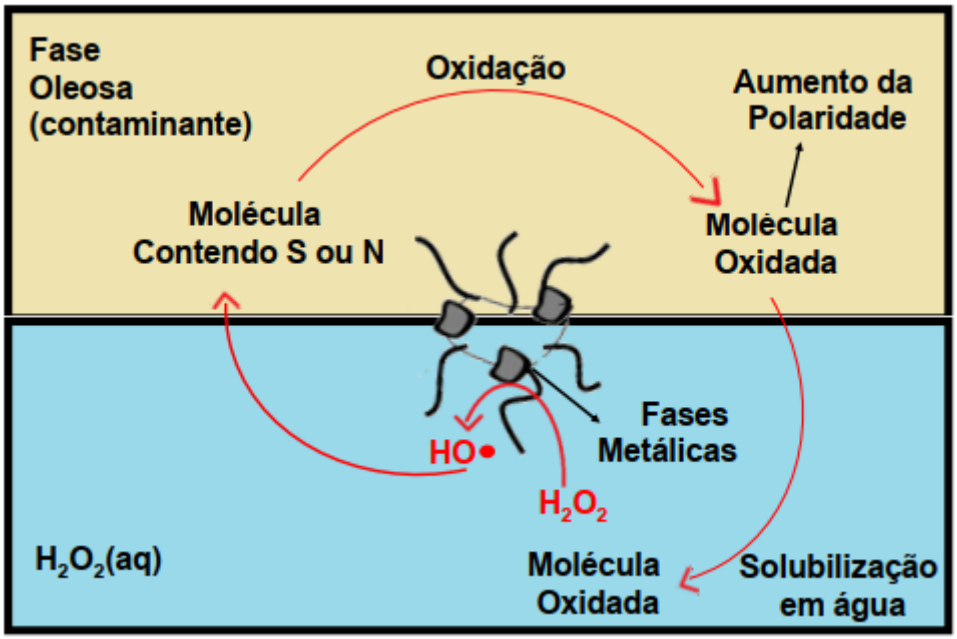


Fonte: PARANGI; MISHRA, 2019[31]

Nesse fenômeno, devido a fótons com energia igual ou superior ao valor de *band gap* do TiO_2, os elétrons são conduzidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando uma vacância (h^+) na banda de valência. Radicais $^{\bullet}OH$ podem se formar através da combinação da vacância deixada com H_2O e ^{-}OH. Os radicais superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e hidroperoxil também podem ser formados através da combinação do elétron da banda de condução com oxigênio dissolvido em água. Esses dois radicais também podem reagir com radicais hidroxil livres para formar H_2O_2. Além disso, o par elétron-vacância formado também pode interagir com moléculas de contaminantes orgânicos, no caso de tratamento de efluentes, e fragmenta-las.[31,45]

Diferentes POA's ou combinação de mais de um deles podem ser empregados no tratamento de diversos tipos de efluentes, assim como na dessulfurização e desnitrogenação de combustíveis. Catalisadores anfifílicos têm sido estudados na remoção de enxofre e nitrogênio de combustíveis em sistemas bifásicos, uma vez que podem promover a interação entre meios de diferentes polaridades, como água e óleo. Entre os materiais mais comuns com essa característica estão surfactantes e alguns polímeros que apresentam em sua estrutura uma porção polar ou hidrofílica e outra apolar ou hidrofóbica.[46] A Figura 6 (página 12) apresenta um esquema do processo oxidativo de contaminantes contendo enxofre e nitrogênio por catalisadores anfifílicos em sistemas bifásicos.

Figura 6. Esquema ilustrativo da oxidação de moléculas nitrogenadas e sulfuradas por catalisadores anfifílicos em um sistema bifásico



Fonte: MAMBRINI, 2013[47]

Esses processos aliados a etapas de extração dos contaminantes têm sido estudados como alternativa aos processos empregados industrialmente, já que podem ocorrer em condições menos energéticas de reação. Além disso, buscam-se também novos materiais com intuito de reduzir ainda mais as concentrações de contaminante nos combustíveis para adequação a legislações ambientais cada vez mais rígidas.[47]

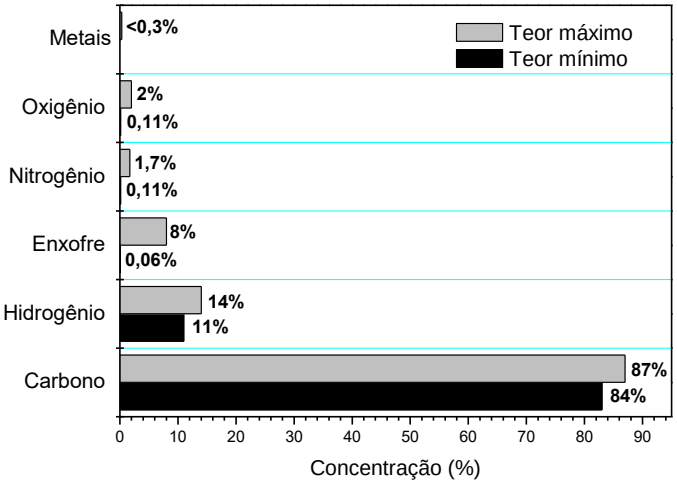
II.3. Remoção de contaminantes em meio oleoso

A preocupação com a emissão de SO_x e NO_x na atmosfera tem crescido nos últimos anos. Isso porque esses gases são os principais responsáveis pela chuva ácida, além de causarem problemas ambientais como *smog* e a intensificação do efeito estufa.[6,48] Uma das principais fontes de geração desses poluentes é a queima de combustíveis fósseis, já que contém moléculas sulfuradas e nitrogenadas como contaminante. Além de gerar SO_x, as substâncias sulfuradas causam o envenenamento dos catalisadores dos carros, impedindo a remoção da maior parte de outros poluentes produzidos durante a combustão.[6]

Devido aos inúmeros prejuízos, governos de vários países vem diminuindo as concentrações máximas permitidas de compostos nitrogenados e

sulfurados nos combustíveis. O teor máximo de enxofre permitido em diversos países desenvolvidos, por exemplo, fica em geral entre 10 e 20 ppm, enquanto que o óleo cru pode ter até 8% de enxofre em sua composição (Figura 7).[15,47]

Figura 7. Composição elementar do óleo cru



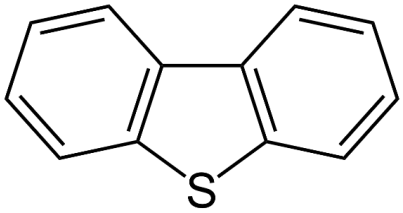
Fonte: Adaptado de MAMBRINI, 2013[47]

Além das exigências impostas na legislação[49], essas substâncias são responsáveis também pelo envenenamento de catalisadores do processo de craqueamento do petróleo e pela corrosão de gasodutos e oleodutos.[6] Sendo assim, as refinarias de petróleo devem empregar processos que removam ao máximo esses contaminantes de combustíveis.[50]

O processo mais empregado é o hidrotratamento. No hidrotratamento, ou hidrorefino, diferentes condições de reações, catalisadores e substratos podem ser empregados de forma a remover diversos contaminantes do petróleo. Algumas variações recebem denominações específicas como a hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação. Esses processos ocorrem em condições drásticas de temperatura e pressão.[47]

A remoção de enxofre, ocorre na forma de sulfeto de hidrogênio utilizando diversos catalisadores, sob temperaturas entre 320 e 380 °C e pressão de hidrogênio entre 30 e 70 atm.[50] Entretanto, a remoção de compostos sulfurados poliaromáticos é ineficiente, requerendo reatores especiais para condições ainda mais drásticas, onerando o processo.[6] Uma molécula comumente utilizada como modelo de contaminante sulfurado de petróleo é o dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$), cuja estrutura está representada na Figura 8, página 14.[6,51]

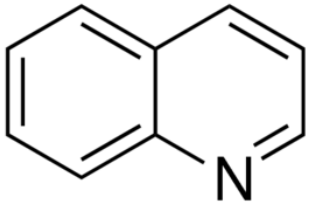
Figura 8. Estrutura do dibenzotiofeno



Fonte: A autora

Os compostos nitrogenados são removidos nas mesmas condições que os sulfurados, competindo pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela hidrodessulfurização.[47] Como molécula modelo de contaminante nitrogenado, a quinolina (C_9H_7N) é amplamente empregada. Sua estrutura está representada na Figura 9.[52,53]

Figura 9. Estrutura da quinolina



Fonte: A autora

Estudos têm sido realizados com o intuito de empregar catalisadores em POA's para não só remover esses contaminantes em condições menos drásticas, desonerando o processo, como também possibilitar combustíveis com concentrações cada vez mais baixas de enxofre e nitrogênio. Esses processos são feitos por meio de reações bifásicas, onde os radicais são produzidos na fase polar ou aquosa e reagem com as moléculas dos contaminantes na fase oleosa.[46]

II.4. Remoção de contaminantes em meio aquoso

Ao longo das últimas décadas o crescimento exponencial da população e consequente aumento da produção industrial tem afetado negativamente o suprimento de água potável. Cerca de 80% de todo esgoto produzido em países desenvolvidos é descartado em corpos hídricos sem tratamento prévio.[54] Tanto os efluentes industriais quanto os domésticos podem conter substâncias que são consideradas contaminantes potenciais devido à sua alta toxicidade, estabilidade e persistência no ambiente.[55]

É comum a utilização de tratamentos biológicos para oxidação de compostos orgânicos por serem mais vantajosos que os tratamentos químicos.[41] Tratamentos empregando tanques sépticos[56], lodo ativado[57], filtros de areia[58], macrófitas[59], lagoas de oxidação e aeração[60], vermifiltros[61] são utilizados para o tratamento de efluentes tanto domésticos como industriais. No entanto, uma série de fatores dificultam a implantação desses tratamentos, como a geração de lodo, geração de odor, demanda de energia elétrica, alteração de pH do efluente, inicialização demorada, etc.[54]

A geração de lodo é um dos problemas mais graves dentro os impactos dos tratamentos convencionais de efluentes. O lodo pode conter poluentes orgânicos tóxicos adsorvidos, além de microrganismos patogênicos, o que o torna potencialmente perigoso. Por sua disposição demandar um alto custo e consumo de energia elevado, é interessante que os processos empregados comumente no tratamento de água sejam combinados ou substituídos por alternativas que minimizem a geração de lodo.[57]

Há muitos estudos sendo conduzidos com o intuito de otimizar os tratamentos já utilizados, encontrar novos métodos de tratamento de efluentes e minimizar impactos.[62] Entre os tratamentos já utilizados estão a adsorção[62], coagulação/floculação[63], descoloração através de fotocatálise, ozonização, decomposição por microrganismos, decomposição sonoquímica[64] e métodos eletroquímicos[65].

Uma alternativa para remover poluentes orgânicos de efluentes aquosos é empregar Processos Oxidativos Avançados, que convertem substâncias orgânicas, incluindo as que apresentam toxicidade alta, em produtos muito menos perigosos como dióxido de carbono, água e sais.[55] Os POA's podem ser utilizados para remoção de uma classe de compostos que é responsável por diversos casos de contaminação de mananciais, os corantes orgânicos. Essas moléculas estão presentes em diversos efluentes industriais, principalmente os provenientes de indústrias têxteis.[7]

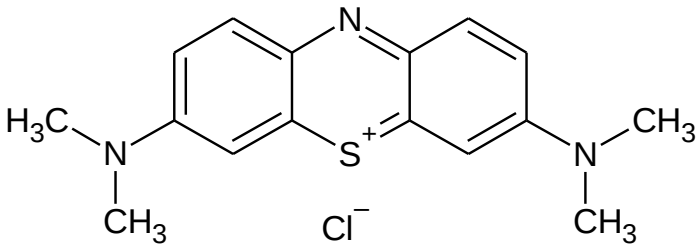
II.4.1 Azul de Metileno

Dentre toda contaminação industrial de corpos hídricos, é estimado que entre 17% e 20% seja derivada das indústrias têxteis, totalizando uma geração

de 9 bilhões de toneladas de efluentes por ano.[66] Esses corantes orgânicos já foram associados à diversos impactos na saúde humana e no ecossistema aquático mesmo em pequenas concentrações.[67]

O azul de metileno (Figura 10) é um corante orgânico comumente empregado como molécula modelo em estudos de degradação de poluentes via POA's e é utilizado industrialmente no tingimento de algodão, madeira e seda. Esse composto pode causar dificuldade de respirar, náuseas, e vômito, além de prejudicar o processo fotossintético aquático, reduzindo o oxigênio disponível no meio.[66]

Figura 10. Estrutura do azul de metileno



Fonte: A autora

Os efluentes têxteis são de tratamento complexo por conterem espécies carregadas e moléculas orgânicas aromáticas que, em geral, são de difícil remoção através dos tratamentos biológicos convencionais. Devido essa dificuldade, é interessante o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de efluentes não só têxteis, como os provenientes de outros ramos da indústria e domésticos.[67,66]

Neste trabalho, as cápsulas de café monodose usadas foram empregadas em diferentes processos catalíticos com o objetivo de avaliar a aplicabilidade desse tipo de resíduo em reações de remediação ambiental. Testes de remoção de dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (QN) por meio de processo tipo Fenton, além de testes fotocatalíticos para remoção de azul de metileno (AM), foram realizados.

CAPÍTULO III:
Parte Experimental

RESUMO

Neste capítulo foi descrita a metodologia adotada para estudar a composição e a morfologia de cápsulas de café usadas, bem como a atividade catalítica desse resíduo em reações de oxidação e redução de moléculas orgânicas. A metodologia implica no detalhamento dos métodos de caracterização (Difração de Raios X, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho), assim como das condições de reações empregadas nos testes de remoção de quinolina e dibenzotiofeno via adsorção e processo tipo Fenton e de reações de oxidação de azul de metileno via processo foto-Fenton.

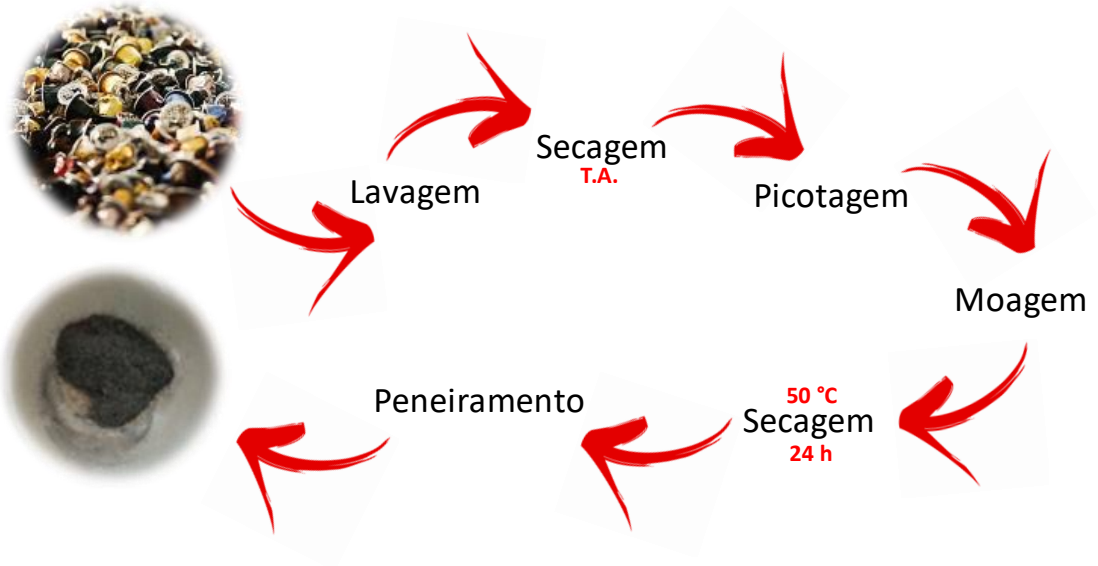
III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Processamento das cápsulas de café usadas

III.1.1 Picotagem e moagem das cápsulas de café usadas

As marcas de cápsulas de café (CC) escolhidas para o trabalho foram Dolce Gusto® e Nespresso®. Inicialmente, as CC foram lavadas até que toda a borra de café fosse removida, com intuito de entender primeiramente a constituição e a atividade catalítica da cápsula isolada. As cápsulas livres da borra de café foram deixadas em contato com água sanitária por 24 h, e então lavadas mais uma vez com água corrente e secas à temperatura ambiente. Após secas, o lacre das cápsulas foi removido e, as mesmas picotadas com auxílio de uma tesoura. Parte das CC picotadas foi então moída em um moinho de panelas até que o pó obtido ficasse o mais fino possível a fim de aumentar a superfície de contato das cápsulas. O pó foi seco em estufa por 24 h a 50 °C, macerado e peneirado. A Figura 11 ilustra o processo resumido de processamento das cápsulas.

Figura 11. Esquema de preparação das cápsulas de café



Fonte: A autora

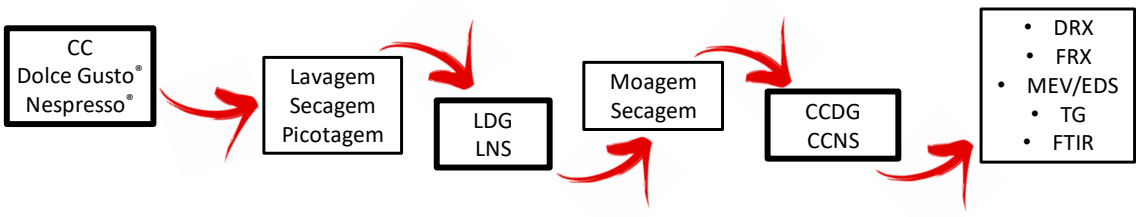
Um estudo comparando os resultados das caracterizações e taxas de remoção dos testes catalíticos das CC picotadas e moídas foi realizado para verificar se o processamento e, consequente, alteração no tamanho influenciou

na constituição e no desempenho das cápsulas em testes de remoção de contaminantes orgânicos.

Para o estudo, as cápsulas picotadas da Dolce Gusto® (LDG) e da Nespresso® (LNS) e as CC moídas das mesmas marcas (CCDG e CCNS, respectivamente) foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR).

O processo de obtenção e caracterização das cápsulas moídas e picotadas foi resumido no esquema apresentado na Figura 12.

Figura 12. Esquema de processamento das cápsulas e caracterização

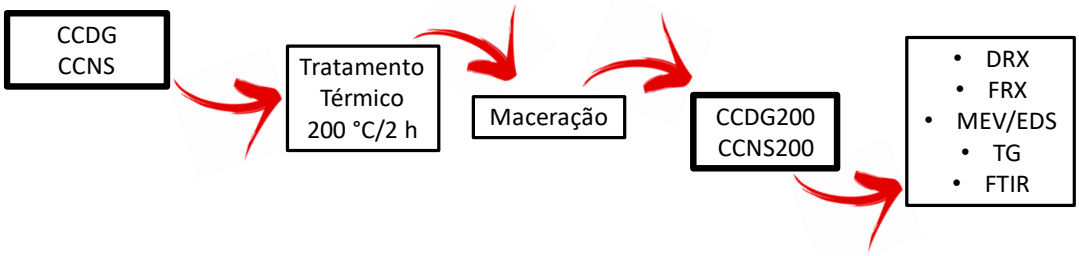


Fonte: A autora

III.1.2 Tratamento térmico das cápsulas de café usadas

Para avaliar se o aquecimento das CC altera a constituição, morfologia e atividade desse tipo de resíduo, cerca de 3 g do pó obtido a partir do processo de moagem das cápsulas da Dolce Gusto® (CCDG) e Nespresso® (CCNS) descrito previamente foram submetidos a um tratamento térmico a 200 °C por 2 h em uma mufla da marca GP Científica sob atmosfera de ar. Após o resfriamento, as cápsulas foram retiradas da mufla, maceradas e denominadas CCDG200 e CCNS200. As CC tratadas termicamente foram caracterizadas por Difração de Raios X, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (Figura 13, página 20).

Figura 13. Esquema de processamento das cápsulas e caracterização



Fonte: A autora

Para diferenciar as CC processadas de diferentes formas, uma nomenclatura foi resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura das cápsulas de café

Processamento principal	**Dolce Gusto®**	**Nespresso®**
Picotagem	LDG	LNS
Moagem	CCDG	CCNS
Aquecimento	CCDG200	CCNS200

III.2 Caracterização das cápsulas de café usadas processadas

III.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios X de Cu, utilizando o método de difração de pó. As varreduras foram feitas entre os ângulos de $10° < 2\theta < 80°$ com velocidade de 4° min^{-1}. O software Crystallographica Search-Match® foi utilizado para analisar os resultados obtidos.

III.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica foi utilizada com o objetivo de verificar a composição elementar das amostras, as análises foram feitas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720 Ray Ny.

III.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o intuito de observar a morfologia das amostras, a análise foi feita no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As amostras foram dispersas sobre fita de carbono e metalizadas.

III.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Os espectros EDS foram obtidos associados de imagens de MEV. O equipamento empregado é da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan.

III.2.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra em torno de 10 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1}, submetidos ao aquecimento até 900 ºC, com rampa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}.

III.2.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais foram obtidos na região entre 4000 e 400 cm^{-1} em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu por ATR e transformada de Fourier.

III.3 Aplicação das cápsulas de café usadas processadas em reações bifásicas via processo tipo-Fenton

Após as caracterizações, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica das CC, testes de remoção de substâncias nitrogenadas e sulfuradas do petróleo foram feitos. Para os testes de remoção via processo tipo Fenton, quinolina (QN) e dibenzotiofeno (DBT) foram escolhidas como moléculas modelo de compostos nitrogenados e sulfurados do petróleo, respectivamente. O cicloexano foi selecionado como solvente por ser orgânico, afim de simular as condições em que a remoção desses contaminantes ocorre na indústria do petróleo.

III.3.1 Remoção de quinolina

Para o teste de remoção de quinolina (QN), 30 mg das amostras de cápsulas foram colocados em contato com 15 mL de uma solução de QN

500 ppm de nitrogênio em cicloexano por 2 h. Após esse período, uma alíquota referente ao tempo 0 min foi separada e, então, 5 mL de água destilada e 320 μL de H_2O_2 30% foram adicionados ao sistema sob agitação e temperatura ambiente. Mais alíquotas da fase orgânica foram então coletadas em diferentes tempos com no mínimo 30 minutos de intervalo e analisadas por cromatografia gasosa (GC-FID) em um equipamento da Agilent Technologies modelo 6890N (Injetor: 200 °C, 8,3 psi, 39,9 mL/min, split: 13,2:1; Coluna: 8,28 psi, 2,4 mL/min; Forno: 150 °C; Detector: 235 ºC, 50 mL de H_2/min, 200 mL de ar/min). Ao fim das 3 h de oxidação, uma alíquota final da fase aquosa foi separada para ser analisada via Espectrometria de Massas de Ionização por Eletrospray (ESI-MS(+)) em um equipamento da Thermo Scientific modelo Ion-Trap LCQ Fleet. Para a obtenção dos espectros de massas injetou-se a fase aquo-metanólica diretamente na fonte de ionização por meio de uma microsseringa de 500 μL em um fluxo de 10 μL min^{-1}. Condições típicas empregadas no espectrofotômetro de massas: tensão capilar para o modo positivo 25 V, e do cone de 4kV, com temperatura do capilar de 275 °C, fluxo de gás secante (N_2) de 10 m^3 min^{-1}.

III.3.2 Remoção de dibenzotiofeno

O teste de remoção de dibenzotiofeno (DBT) foi feito de maneira análoga ao de remoção de QN. Para tal foram utilizados 15 mL de uma solução de DBT 500 ppm de enxofre em cicloexano. As alíquotas também foram coletadas em diferentes tempos com no mínimo 30 min de intervalo para acompanhamento da cinética por GC-FID.

III.4 Testes de reutilização das cápsulas de café usadas como catalisadores

A fim de verificar até quantos ciclos as cápsulas processadas permanecem ativas como catalisadores, testes de reutilização foram feitos. A reação selecionada para avaliação foi a de remoção de quinolina. Para tanto, as mesmas condições descritas anteriormente foram empregadas. Ao fim de 3 h de reação, as amostras foram separadas, lavadas com água destilada, secas e empregadas novamente na remoção da molécula orgânica. As alíquotas iniciais e finais dos testes foram recolhidas e analisadas por GC-FID.

III.5 Testes de lixiviação de íons metálicos das cápsulas de café

Um dos principais motivos da desativação de catalisadores heterogêneos é a solubilização das fases metálicas responsáveis pela atividade catalítica. Para verificar e quantificar as espécies que sofrem lixiviação durante as reações, as cápsulas foram submetidas a condições similares às utilizadas para testes de remoção de moléculas orgânicas.

Em um béquer, foi medida a massa de 30 mg de cada CC e adicionados 20 mL de água e 320 μL de H_2O_2 30%. Os sistemas foram mantidos sob agitação durante 3 h e ao fim, cerca de 10 mL foram coletados de cada um dos béqueres. As alíquotas foram então analisadas por espectroscopia de absorção atômica de chama (AA), em um equipamento Varian AA240FS.

III.6 Testes de estabilidade das cápsulas de café usadas

Para verificar se as CC sofriam mudanças em sua estrutura nas condições típicas de reações de oxidação por meio de processo foto-Fenton[68], um teste de estabilidade com as cápsulas foi feito. A estabilidade dos catalisadores foi avaliada na presença do agente oxidante (peróxido de hidrogênio, H_2O_2) e sob incidência de radiação nos comprimentos de ondas da luz Visível e Ultravioleta.

Os testes foram realizados com 80 mg das cápsulas CCDG, CCNS, CCDG200 e CCNS200 em contato com 40 mL de água destilada e 900 μL de H_2O_2 (30%) por 3 h sob incidência de luz UV (lâmpada de Hg de alta pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB) e Visível (lâmpada de vapor de Na 250 W). Ao fim desse período, os catalisadores foram separados da fase líquida, secos a 60 °C por 24 h em uma estufa e analisados por Termogravimetria e Espectroscopia na região do Infravermelho.

III.7 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações aquosas via processo foto-Fenton

Como o comportamento como catalisadores das amostras de cápsulas era pouco conhecido, decidiu-se por testar a atividade dos resíduos de cápsulas tratados termicamente não só em reações bifásicas, mas também em sistemas

aquosos. O azul de metileno foi escolhido como molécula modelo por estar muito presente em diversos efluentes têxteis, além de ser altamente solúvel em água e por sua concentração em uma solução poder ser inferida facilmente por colorimetria.

III.7.1 Foto-oxidação de azul de metileno

Os testes de oxidação de azul de metileno foram feitos na presença de luz UV (lâmpada de Hg de alta pressão 250 W nos comprimentos de onda de UVA e UVB) e luz visível (lâmpada de vapor de Na 250 W). Com essa finalidade, 60 mg das cápsulas foram colocadas em contato com 30 mL de uma solução aquosa de AM 200 ppm (para teste sob luz UV) e 100 ppm (para teste sob luz Vis) em um béquer durante 30 min. A concentração de AM foi utilizada de forma que os brancos das reações (ausência de CC) não promovessem a oxidação do substrato por si só e como a luz UV é muito mais energética que a luz visível, foi preciso estabelecer uma concentração mais alta de AM para o primeiro tipo de radiação. Após o período de adsorção, a alíquota correspondente ao tempo de 0 min foi separada e, então, 300 μL de H_2O_2 30% foram adicionados ao sistema sob agitação e o reator UV ou Vis ligado. As alíquotas finais correspondentes ao tempo de 180 min de reação foram recolhidas e analisadas por colorimetria em um colorímetro da AAKER Sokutions LTDA e modelo CL-3004 PHOROMETER utilizando um filtro para o λ_{max} = 660 nm.

III.7.2 Testes de captura de radicais

Com os resultados de reutilização das cápsulas, as 2 melhores amostras foram selecionadas (um de cada marca de CC) e testadas novamente para remoção de AM via foto-Fenton sob irradiação de luz UV na presença de um capturador de radicais, a fim de se obter indícios sobre os mecanismos de oxidação em questão.

Para tanto, as condições utilizadas nos testes de remoção de AM foram mantidas e após 30 min de reação, o capturador de radical selecionado foi adicionado. Para capturar radicais hidroxil foram utilizados aproximadamente 15 mmol de dimetilsufóxido (DMSO).[69]

CAPÍTULO IV:

Estudo da morfologia e atividade catalítica de cápsulas de café usadas picotadas e moídas

RESUMO

Neste capítulo foram estudadas as cápsulas das marcas distintas Nespresso® (LNS) e Dolce Gusto® (LDG) que foram submetidas a um processo de moagem (CCNS e CCDG, respectivamente). As técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram utilizadas para estudar a constituição e morfologia das cápsulas descritas. A atividade catalítica das amostras de cápsulas foi analisada em reações de remoção de quinolina e dibenzotiofeno (moléculas modelos de contaminantes do petróleo).

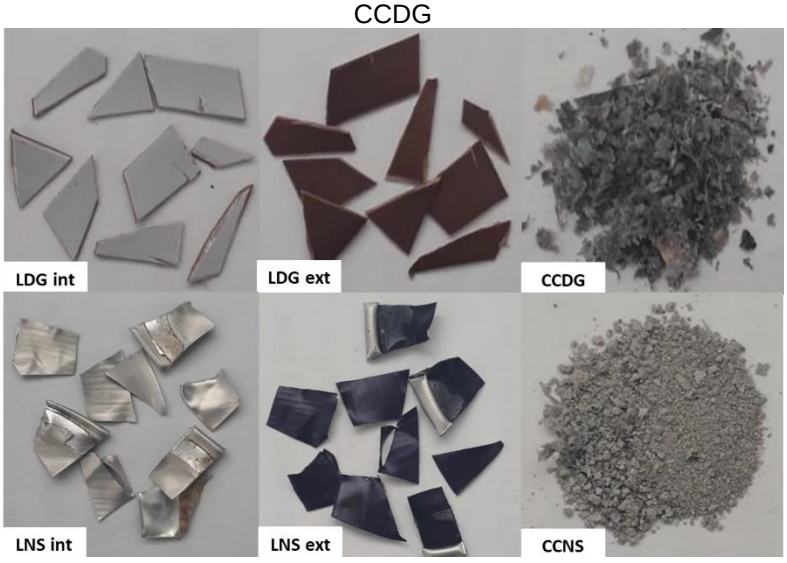
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Processamento das cápsulas de café usadas

IV.1.1 Picotagem e moagem das cápsulas de café usadas

A partir das cápsulas picotadas e moídas, quatro amostras foram separadas: lâmina de CC da marca Dolce Gusto® (LDG), CC da marca Dolce Gusto® moída (CCDG), lâmina de CC da marca Nespresso® (LNS) e CC da Nespresso® moída (CCNS). A Figura 14 apresenta o aspecto do interior e exterior das cápsulas após picotadas e após o processo de moagem.

Figura 14. Aspecto das cápsulas LNS (interior e exterior), CCNS, LDG (interior e exterior) e CCDG



É possível perceber que a amostra LDG apresenta uma superfície mais opaca, comum a superfícies plásticas. Já a amostra LNS apresenta uma superfície brilhante, característica comum a superfícies metálicas. Após a moagem, o pó obtido a partir da LDG indica a ruptura do polímero em fragmentos menores, enquanto o obtido a partir da LNS é bem fino.

Após a picotagem e moagem, as CC foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR). Após a caracterização, as cápsulas foram aplicadas em diferentes testes para avaliação da atividade para remoção

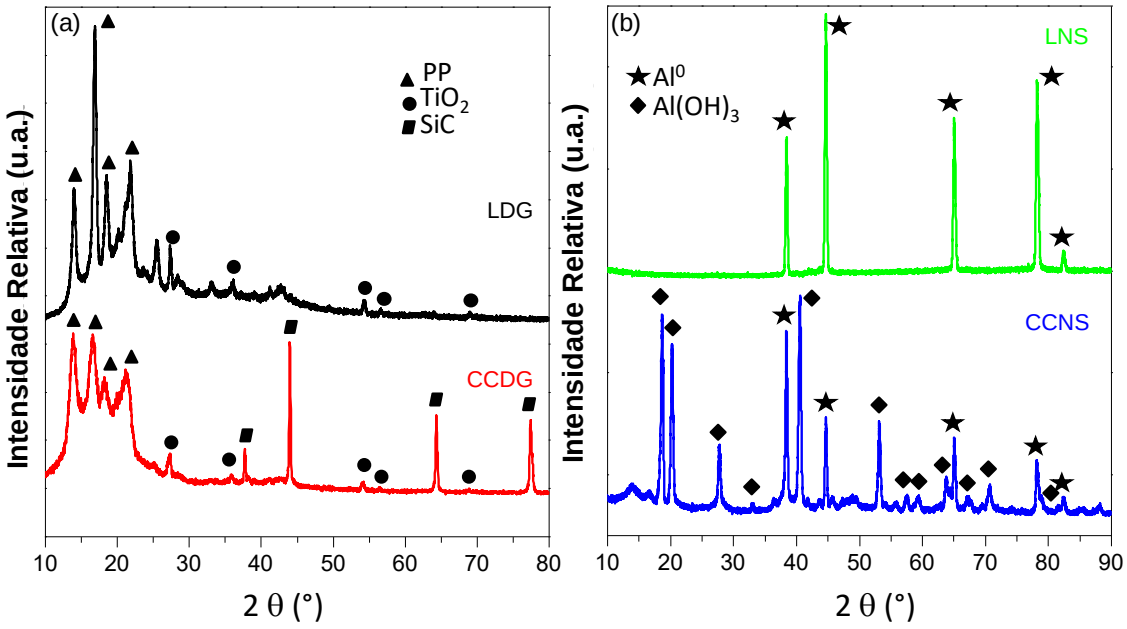
de quinolina e dibenzotiofeno em um sistema bifásico e azul de metileno em meio aquoso.

IV.2 Caracterização das cápsulas de café usadas processadas

IV.2.1 Difração de Raios X

A Figura 15 apresenta os padrões de difração de raios X obtidos para as cápsulas LDG, CCDG (a), LNS e CCNS (b).

Figura 15. Padrões de difração de raios X obtidos para as cápsulas LDG, CCDG (a), LNS e CCNS (b)



Os picos identificados nos padrões de difração de raios X da LDG (Figura 15(a)) foram atribuídos a difrações características do polipropileno (PP), principal constituinte das cápsulas da marca em questão e ao dióxido de titânio (TiO_2). Os picos em 2θ= 13,9°, 16,6°, 18,4° e 21,3° são referentes a difrações dos planos (110), (040), (130) e (111) do PP.[70,71] Os demais picos foram atribuídos utilizando o software Search Match®. Os picos em 2θ= 27,4°, 37,9°, 54,1°, 56,6° e 68,9° são referentes ao TiO_2 da fase rutilo (JCPDS 77-441), adicionado ao polipropileno como aditivo. A intensidade dos picos relativos ao dióxido de titânio é bem menor que dos picos atribuídos ao PP, indicando que o principal componente das cápsulas é o polímero.

A cápsula CCDG apresenta os mesmos picos observados no padrão de difração de raios X para a cápsula LDG: atribuídos ao PP e a TiO_2. Além desses picos, foram identificados também outros picos atribuídos a carbeto de sílicio (SiC) devido a uma contaminação da cápsula durante o processo de moagem. Os picos em 2θ= 37,8°, 44,0°, 64,4° e 67,5° são compatíveis com o padrão de difração do carbeto de silício (SiC) (JCPDS 49-1623), composto comumente presente em agentes abrasivos que são utilizados na limpeza de moinhos.[72]

Para avaliar o papel da moagem nas cápsulas, a equação de Scherrer (Equação 9) pode ser usada para obter o tamanho médio de cristalito de cada amostra.

$$\text{FWHM } (2\theta) = \frac{b\lambda}{D\ cos\theta} \quad \text{(Eq. 9)}$$

Onde FWHM é a largura à meia altura do pico mais intenso nos padrões de difração, λ é o comprimento de onda da radiação emitida pela lâmpada utilizada, b uma constante e D o tamanho médio de cristalito para a amostra.[73]

Utilizando a equação de Scherrer e os padrões de difração apresentados na Figura 15(a) (página 27), foi possível calcular o tamanho médio de cristalito para as cápsulas LDG e CCDG. Os tamanhos médios de cristalitos encontrados para a cápsula LDG foi de 2,91 nm, enquanto que para a cápsula CCDG foi de 1,53 nm. Os resultados obtidos indicam que o processo de moagem reduz o tamanho médio de cristalito do resíduo de cápsulas de café.

Através do software Search Match®, os picos em 2θ = 38,5°, 44,7°, 65,1°, 78,3° e 82,5° no padrão de difração da cápsula LNS (Figura 15(b), página 27) foram atribuídos a alumínio metálico (Al^0) (JCPDS 85-1327). O que já era esperado, uma vez que as cápsulas da Nespresso® são compostas principalmente por alumínio, como indicado pelo fabricante no rótulo. O padrão de difração da cápsula CCNS apresenta os mesmos picos atribuídos a Al^0, porém outros picos em 2θ = 18,7°, 20,3°, 27,8°, 38,5°, 40,6°, 44,7°, 53,3°, 63,8°, 65,2° e 78,3° foram observados e atribuídos a hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, (JCPDS 20-0011). Parte do Al^0 inicialmente presente nas CC é convertido a $Al(OH)_3$ durante a moagem da cápsula (Equação 10). Durante o procedimento, essa reação foi observada macroscopicamente através da efervescência e liberação de calor da pasta obtida após a moagem.

$$2\ Al^0 + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ Al(OH)_3\ (s) + 3\ H_2\ (g)\ (Eq\ 10)$$

Os diâmetros médios de cristalitos encontrados através da equação de Scherrer (Eq. 9) para a cápsula LNS foi de 4,91 nm, enquanto que para a cápsula CCNS foi de 4,75 nm. Assim como observado para as cápsulas DG, o processo de moagem promoveu uma redução no tamanho médio de cristalito das amostras NS.

Ao se observar as intensidades dos picos atribuídos ao alumínio metálico e ao hidróxido de alumínio no padrão de difração da cápsula moída, CCNS, é possível concluir que o alumínio esteja presente nessa amostra principalmente na forma de hidróxido, indicando que a maior parte do metal foi convertida durante a moagem. Outra observação interessante é a ausência de picos atribuídos ao carbeto de silício no padrão de difração da cápsula moída da Nespresso®. Como explicado anteriormente, o SiC provavelmente é um contaminante do processo de moagem e, como a moagem das cápsulas NS não foi feita no mesmo momento que as cápsulas DG (um intervalo de aproximadamente 1 ano), essa substância não estaria presente no moinho, ou porque a limpeza foi mais eficiente ou porque os responsáveis pelo moinho deixaram de utilizar agentes abrasivos que contêm o SiC.

IV.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

Com o objetivo de identificar os metais presentes nas cápsulas DG e NS, uma análise elementar foi feita por FRX. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por FRX.

Tabela 2. Análise elementar obtida por FRX para as cápsulas LDG, CCDG, LNS e CCNS

Elementos	LDG	CCDG	LNS	CCNS
Ti	71%	61%	0%	0%
Al	2%	9%	89%	79%
Fe	24%	23%	3%	5%
Cu	0%	1%	0%	0%
Outros elementos	3%	6%	8%	16%

Observa-se a partir da Tabela 2 que as cápsulas LDG e CCDG, dentre os elementos analisados, apresentam titânio em sua constituição (71% e 61%, respectivamente). Vale destacar que o PP, componente majoritário das cápsulas

DG, não é identificado por FRX e, por isso, as concentrações percentuais dos metais analisados é tão alta. O TiO_2 da fase rutilo também foi identificado em baixa intensidade nos padrões de difração das cápsulas LDG e CCDG e é adicionado ao polipropileno como aditivo.[30] As cápsulas da marca Dulce Gusto® também apresentam alumínio (LDG: 2% e CCDG: 9%) que é utilizado na cobertura interna delas com o objetivo de manter o frescor do café.[11]

De acordo com os resultados para LNS e CCNS, as cápsulas da Nespresso® apresentam em sua composição principalmente alumínio (89% e 79%, respectivamente). Tal resultado já era esperado, uma vez que os padrões de difração dessas cápsulas mostram picos intensos de fases de alumínio e o fabricante da Nespresso® afirma optar por este metal nas embalagens por preservar melhor o café.[36]

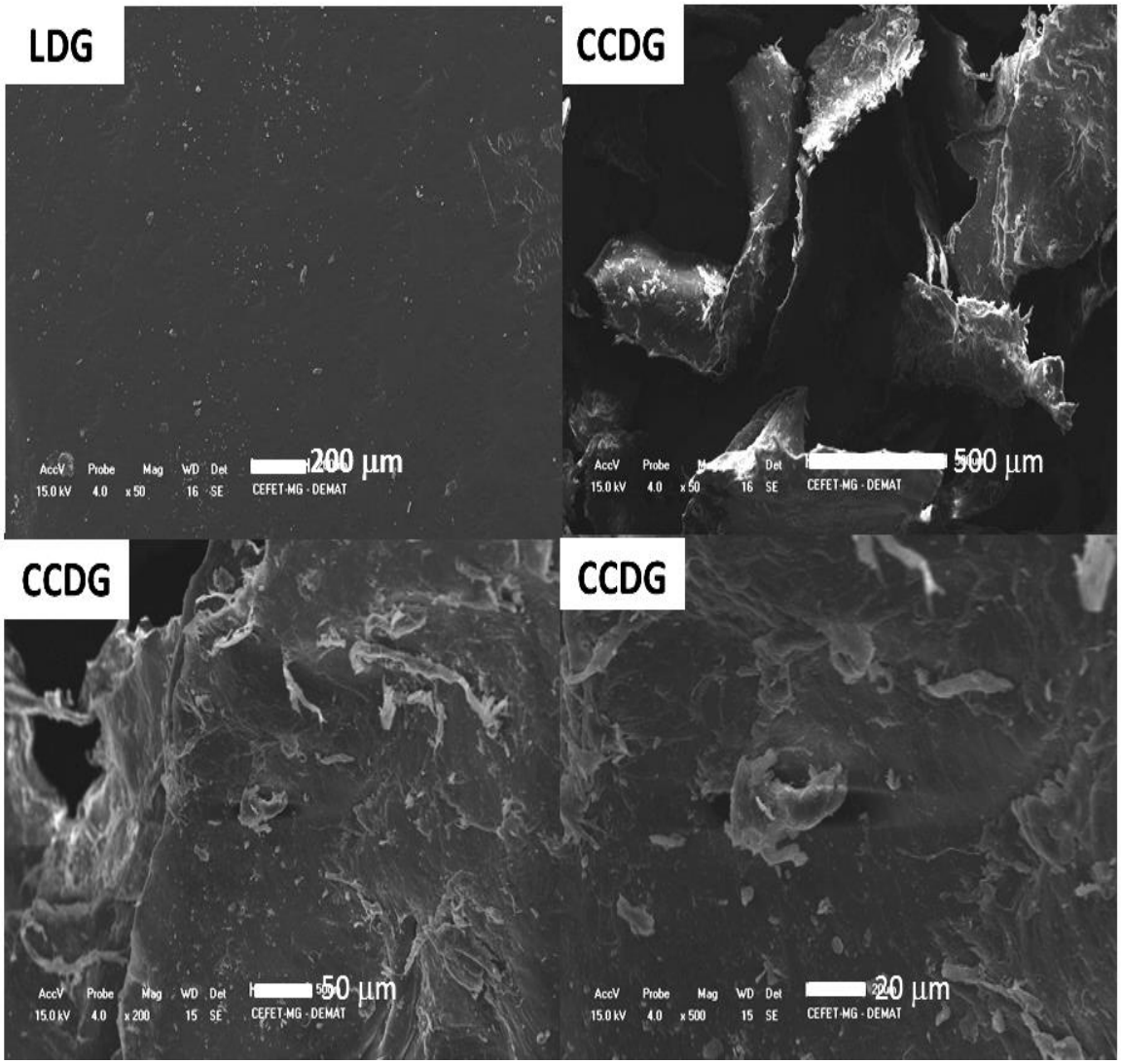
Há ainda nas cápsulas LDG, CCDG, LNS e CCNS 24%, 23%. 3% e 5% de ferro, respectivamente. Vale lembrar que no caso das cápsulas DG, esse teor é relativo, uma vez que o principal componente dessas CC, o polipripileno, não é identificado por FRX. A presença de ferro nas amostras está relacionada aos óxidos metálicos empregados como pigmentos na cobertura exterior das cápsulas[23] e, apesar das pequenas concentrações nas CC, é de interesse neste trabalho por este metal apresentar atividade em processos do tipo Fenton e foto Fenton[7,28].

A presença de cobre somente foi identificada por FRX para a amostra CCDG. Como este metal não foi identificado também para a LDG e ambos são amostras das cápsulas DG, é provável que a concentração seja muito pequena. É importante ressaltar que como não foi feita uma curva analítica para os metais identificados por FRX, todas as concentrações apresentadas são aproximadas, o que colabora com desvios como a presença de cobre na cápsula moída e ausência na cápsula picotada.

IV.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 16 (página 31) apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as cápsulas LDG e CCDG.

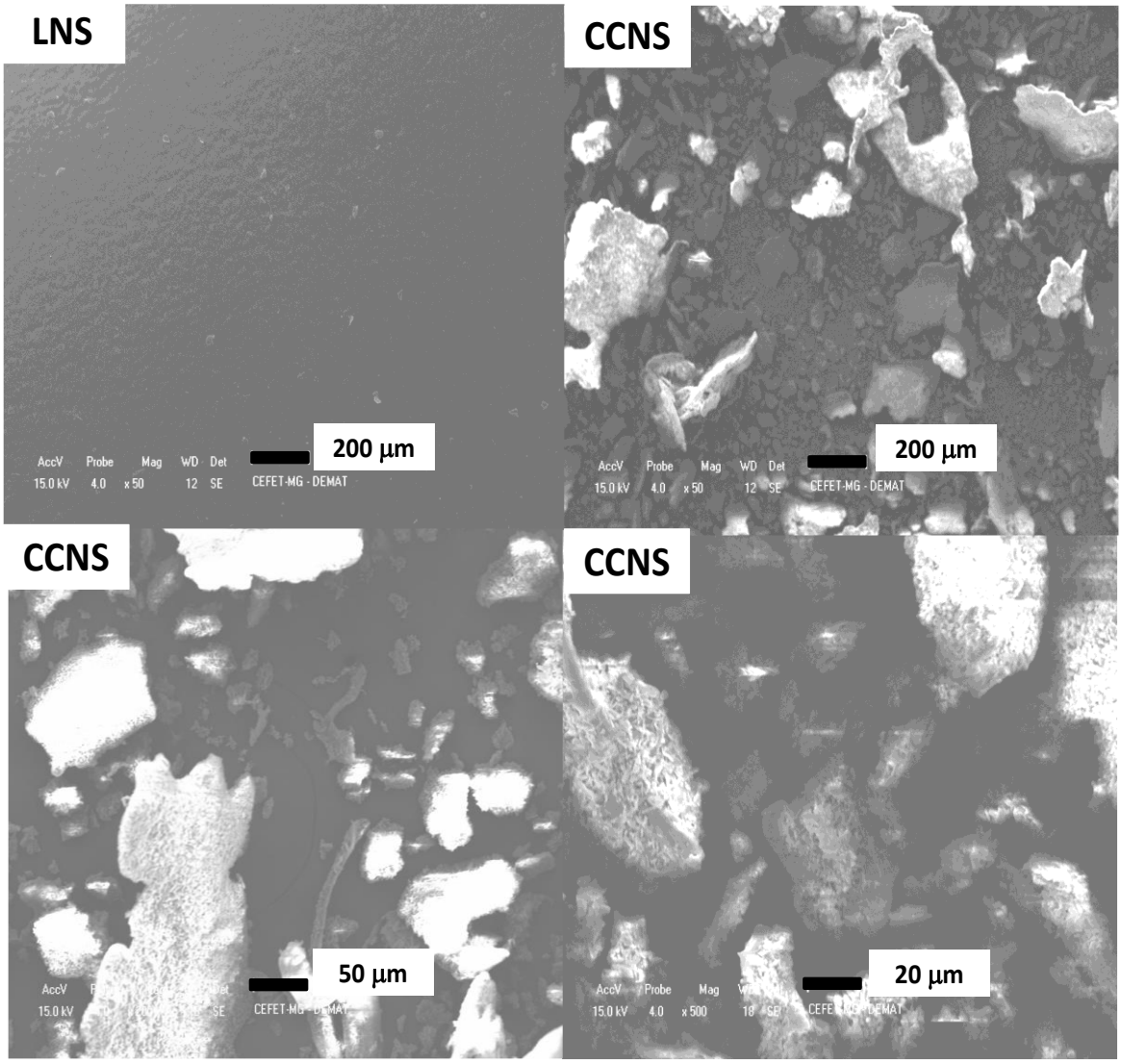
Figura 16. Imagens de MEV para as cápsulas LDG e CCDG



A imagem de MEV para a cápsula LDG revela uma superfície lisa e com irregularidades, característica de lâminas e filmes.[74,75] Já as imagens para a cápsula CCDG, mostram a ruptura irregular do polipropileno, principal constituinte das cápsulas DG, com fragmentos de formas e tamanhos variados.

A Figura 17 (página 32) mostra as imagens obtidas para as cápsulas LNS e CCNS.

Figura 17. Imagens de MEV para as cápsulas LNS e CCNS

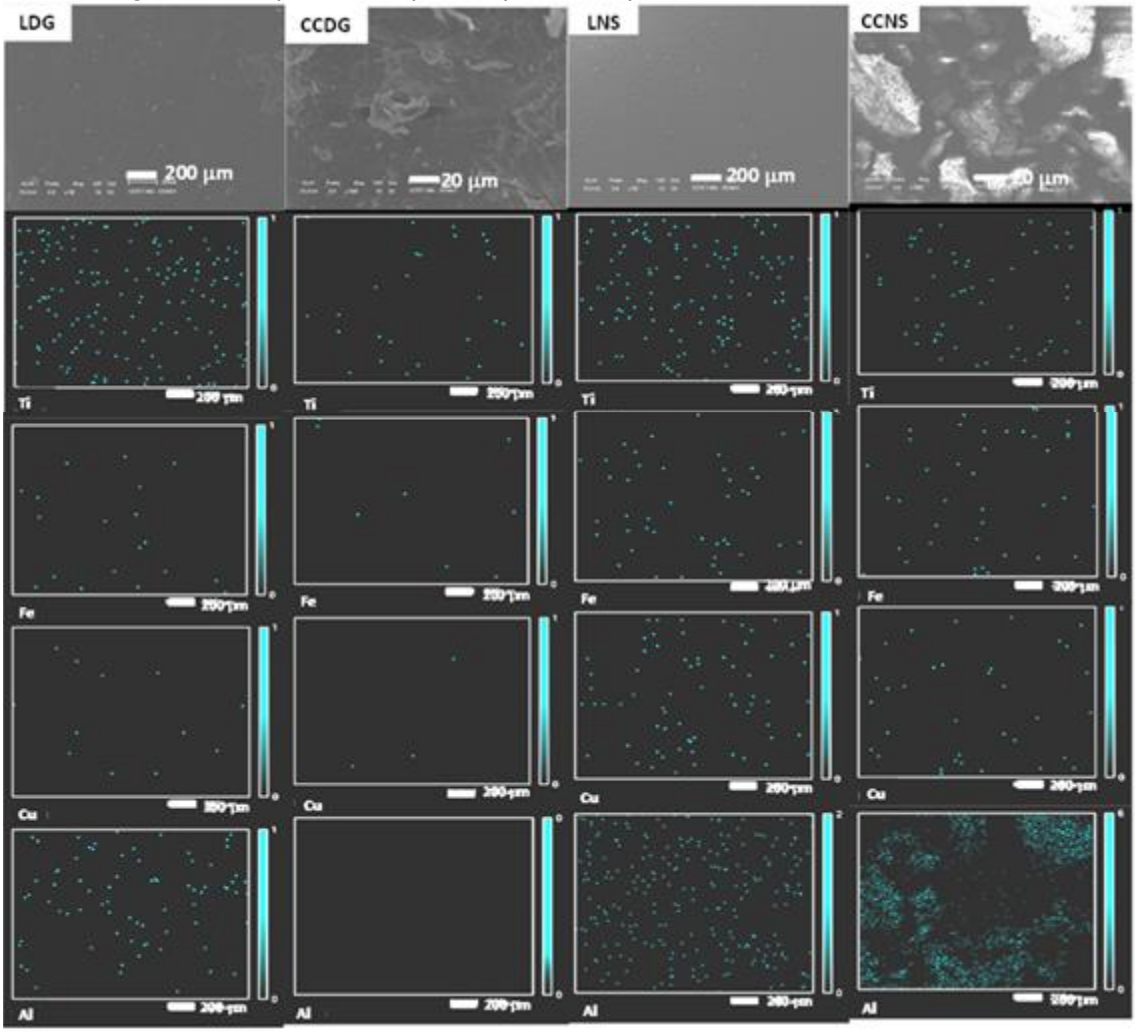


A imagem para a cápsula LNS mostra também uma superfície bem lisa, com poucos pontos de irregularidades. A cápsula CCNS apresenta um aspecto bem irregular, com partículas de formas e tamanhos variados.

IV.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 18 (página 33) apresenta o mapeamento químico dos elementos Ti, Al, Fe e Cu para as cápsulas LDG, CCDG, LNS e CCNS.

Figura 18. Mapeamento químico para as cápsulas LDG, CCDG. LNS e CCNS



As imagens apresentadas na Figura 18 mostram que as cápsulas LDG, LNS e CCNS apresentam Ti, Fe, Cu e Al, sendo Ti e Al em maiores concentrações. A cápsula CCDG apresentou concentrações de Ti, Fe e Cu, mas nada de Al no ponto analisado.

O mapeamento químico dos pontos selecionados para a análise revela que a concentração dos elementos mapeados, já mostrados nas demais análises, é superior nas amostras LNS e CCNS em comparação com as LDG e CCDG, isso porque as cápsulas da Dolce Gusto® são compostas principalmente por polipropileno. Tal fato também explica a alta concentração de Ti em relação ao Fe e Cu, já que o TiO_2 é adicionado ao polímero como pigmento e aditivo.

O alumínio presente na cápsula LDG é devido à uma película interna de alumínio adicionada as cápsulas para proteger o café contra a oxidação, já que o PP não constitui uma barreira eficiente contra a entrada e saída de gases.[11,12] No entanto, o alumínio não foi identificado na CCDG, que também apresentou

concentrações dos outros elementos dosados inferiores a da CC picotada. Isso provavelmente é justificado pelo fato de o EDS ser feito pontualmente e as amostras serem pouco homogêneas. É possível que em outros pontos distribuições de metais similares a da LDG seriam encontradas na CCDG, indicando a alta heterogeneidade desse tipo de resíduo.

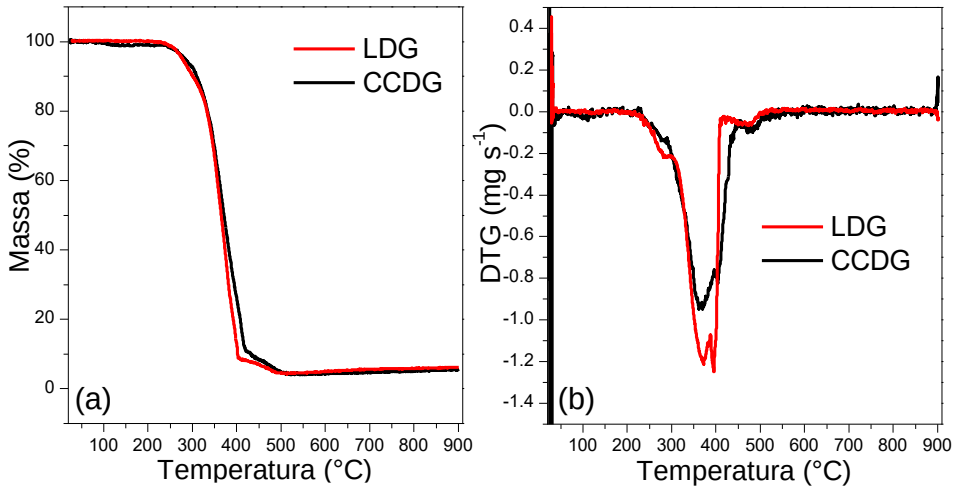
As cápsulas da Nespresso® mostram altas concentrações de Al, como observado por outras técnicas de caracterização e informado pelo fabricante nos rótulos. Ao se comparar o mapeamento de Al entre LNS e CCNS, é possível observar uma aparente aglomeração do metal após a moagem, já que o alumínio aparece mais uniformemente distribuído na imagem para a CC picotada do que na imagem para a CC moída. As cápsulas NS também apresentaram Ti, Fe e Cu mais bem distribuídos que nas cápsulas DG.

As imagens do mapeamento químico mostram que todos as amostras de cápsulas apresentam Cu em sua composição, diferente do que foi observado por FRX. Tal discrepância pode ser justificada pela baixa concentração desse metal em relação aos outros componentes analisados e por serem amostras muito heterogêneas.

IV.2.5 Termogravimetria

A Figura 19 apresenta as curvas TG e DTG, obtidas sob atmosfera de ar, para as cápsulas LDG e CCDG.

Figura 19. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas LDG e CCDG



Tanto a LDG e a CCDG apresentaram um único evento de perda de massa na TG. A partir das curvas TG e DTG das cápsulas, alguns parâmetros de perda de massa relevantes para a interpretação dos resultados foram obtidos e apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros dos eventos apresentados pela TG e DTG para LDG e CCDG

Cápsula	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
LDG	251 °C	405 °C	369 °C	95,5%	4,5%
CCDG	246 °C	418 °C	369 °C	95,9%	4,1%

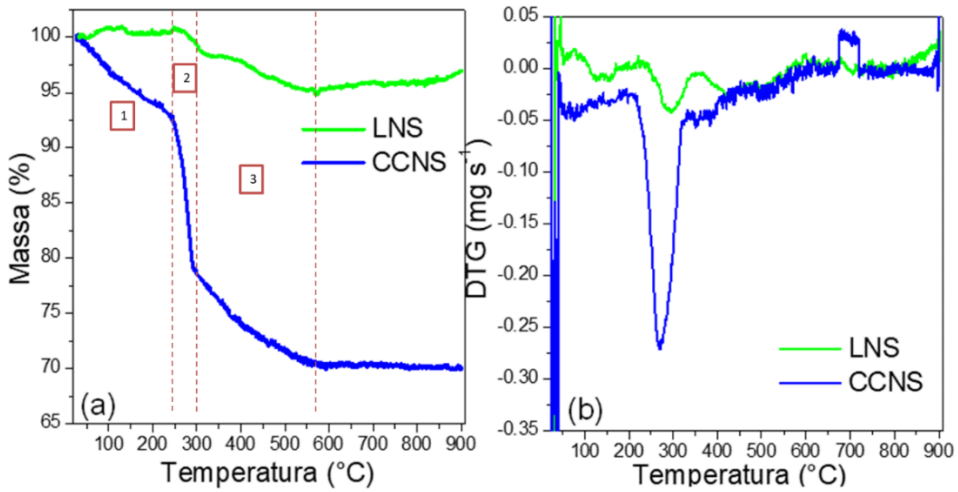
As curvas TG e DTG para as cápsulas LDG e CCDG mostram uma perda de massa abrupta após 251°C e 245°C, respectivamente, indicando perda de massa referente à decomposição da parte polimérica presente nas cápsulas. [22] Sob temperaturas acima de 500 °C, mais de 95% da massa de ambas amostras foi consumida, o que era esperado devido a composição plástica dos mesmos.

Como a análise foi feita sob atmosfera de ar, era esperado resíduo devido a formação de óxidos das espécies metálicas identificadas nas cápsulas por DRX (Figura 15, página 27), FRX (Tabela 2, página 29) e EDS (Figura 18, página 33). O resíduo próximo de 4% de ambas amostras pode ser atribuído a óxidos de titânio, alumínio e ferro, os metais com as maiores concentrações nas amostras de cápsulas segundo os resultados obtidos por FRX.

Com esse resultado e considerando que o principal óxido presente no resíduo da TG é o TiO_2, é possível aproximar que o percentual de Ti em relação a massa total é de cerca de 2,7% (Anexo 1). Esse resultado mostra como o teor metálico nas cápsulas DG é pequeno, principalmente a concentração de Fe que pode ser responsável pela geração de espécies ativas em processos tipo Fenton.

A Figura 20 (página 36) apresenta as curvas TG e DTG, obtidas em ar, para as cápsulas LNS e CCNS.

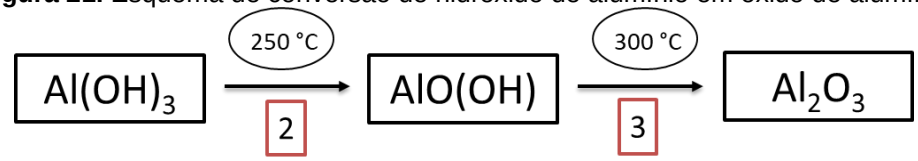
Figura 20. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas LNS e CCNS



O evento identificado como 1 que ocorre em torno de 100 °C é evidente apenas para a cápsula CCNS. Esse evento é relativo a uma pequena perda de massa (8%) que pode ser atribuída a dessorção de água da amostra.

O evento indicado como 2, é referente à decomposição de $Al(OH)_3$ a oxi-hidróxido de alumínio. O hidróxido libera hidroxilas na forma de água para formar o oxi-hidróxido de alumínio. O evento 3 é pouco expressivo nas curvas TG e DTG de ambas amostras e pode ser atribuído à desidroxilação da fase AlO(OH) para formar óxido de alumínio (Al_2O_3).[22,76] O esquema representado na Figura 21 resume a sequência de eventos descrita.

Figura 21. Esquema de conversão de hidróxido de alumínio em óxido de alumínio



Fonte: Adaptado de PRADO *et al.*, 2012[76]

A partir das curvas TG e DTG das cápsulas, alguns parâmetros relevantes foram obtidos para os eventos 2 e 3 que são os observados nas curvas de ambos as cápsulas, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas LNS e CCNS

Eventos	Amostras	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa acumulativa (%)
Evento 2	LNS	250 °C	306 °C	295 °C	1,1%	1,1%
	CCNS	243 °C	292 °C	272 °C	13,5%	20,8%
Evento 3	LNS	306 °C	566 °C	426 °C	3,6%	4,8%
	CCNS	292 °C	596 °C	370 °C	8,5%	29,3%

A cápsula LNS apresentou uma perda de massa total muito inferior (4,8%) a da CCNS (29,3%). Como a massa perdida por essas amostras é atribuída principalmente a desidroxilações do hidróxido de alumínio, a diferença de perda de massa indica que o teor de $Al(OH)_3$ na CCNS é muito superior ao da LNS. Essa diferença de concentração é tão alta, que o padrão de difração de raios-X da cápsula LNS não mostra picos relativos a espécies hidroxiladas de alumínio, no entanto, as curvas TG e DTG mostram o evento pouco intenso atribuído a desidroxilações de $Al(OH)_3$.

Já que o único processamento feito na cápsula LNS para obtenção da CCNS foi a moagem, esse resultado é um indício de que a formação do hidróxido tenha ocorrido durante esse processo, o que corrobora com os padrões de difração obtidos para essas amostras. A diferença de concentração de $Al(OH)_3$ entre as amostras também justifica a grande diferença na taxa de variação de massa do evento 2 observada nas curvas DTG, na qual a maior taxa é apresentada pela CCNS.

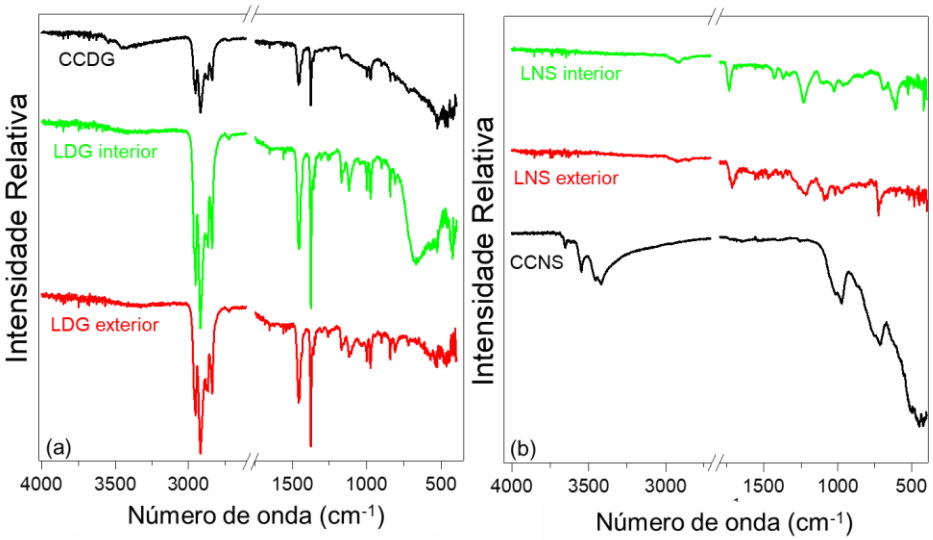
Assim como para as cápsulas LDG e CCDG, o percentual de massa residual observado para LNS (95,2%) e CCNS (70,7%) é atribuído principalmente a óxidos de alumínio (principal componente das cápsulas da Nespresso®) e, a óxidos de ferro, metais com as concentrações mais altas nessas amostras de acordo com os resultados de FRX.

Ao se comparar a perda de massa para as amostras obtidas a partir de cápsulas da Nespresso® (4,8% para LNS e 29,3% para CCNS) com as obtidas a partir de cápsulas da Dolce Gusto® (95,6% para a LDG e 95,9% para a CCDG), é possível perceber a diferença na composição do produto distribuído por essas marcas. As amostras obtidas a partir das CC da DG são compostos principalmente por plástico, enquanto as amostras obtidas a partir das CC da NS apresentam como principal componente o alumínio, como mostrado pelos resultados obtidos por DRX e FRX.

IV.2.6 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A Figura 22 (página 38) apresenta os espectros para as cápsulas LDG e CCDG (a) e LNS e CCNS (b) na região entre 4000 – 400 cm^{-1}.

Figura 22. Espectros vibracionais na região entre 4000 – 400 cm-¹ para as cápsulas LDG e CCDG (a) e LNS e CCNS (b)



A Tabela 5 resume os modos vibracionais observados para as cápsulas DG.

Tabela 5. Principais modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros FTIR doas cápsulas LDG e CCDG

Frequência	**Vibração**
2949 cm^{-1}	ν_s CH_3
2916 cm^{-1}	ν_{as} CH_3
2866 cm^{-1}	ν_{as} CH_2
2837 cm^{-1}	ν_s CH_2
1456 cm^{-1}	δ_{as} CH_3
1375 cm^{-1}	δ_s CH_3

Legenda: ν_s (estiramento simétrico), ν_{as} (estiramento assimétrico), δ_s (deformação angular simétrica) e δ_{as} (deformação angular assimétrica).

Os espectros obtidos para a cápsula LDG revelam grande semelhança entre o interior e o exterior da cápsula DG, uma vez que as bandas observadas (Figura 22(a), página 38) para o interior coincidem com a maior parte das bandas observadas para o exterior da cápsula. A banda intensa e larga em 660 cm^{-1} no espectro do interior da cápsula DG é a única que não é comum também ao espectro do exterior. Essa banda provavelmente é relativa a uma ligação O-Al, já que as cápsulas de plástico podem receber camadas de alumínio a fim de

manter o frescor do café.[77,12] As demais bandas observadas para as cápsulas LDG e CCDG são relativas às ligações –C-H presentes na estrutura do polipropileno, como apresentado na Tabela 5 (página 38).

No caso dos espectros para o interior e exterior da cápsula LNS (Figura 22(b), página 38) não há nenhuma diferença notável, indicando que o interior e exterior das cápsulas Nespresso® são essencialmente de alumínio. Os espectros apresentados para as cápsulas NS também mostram que a amostra CCNS é diferente da LNS. A Tabela 6 resume os modos vibracionais presentes no espectro da amostra CCNS.

Tabela 6. Modos vibracionais e frequências de bandas identificadas nos espectros FTIR da cápsula CCNS

Frequência	**Vibração**
3652, 3546, 3456 e 3418 cm^{-1}	ν_s (O-H) e $\nu_{s,as}$ (Al-OH) $[Al(OH)_3]$
1013 e 974 cm^{-1}	δ (Al-OH) $[Al(OH)_3]$
713 cm^{-1}	ν (Al-OH) $[Al(OH)_3]$
498 cm^{-1}	ν (AlO_6) [AlO(OH)]
447 cm^{-1}	ν (AlO_6) $[\alpha\text{-}Al_2O_3]$
406 cm^{-1}	δ (AlO_6) [AlO(OH)]

Legenda: ν_s (estiramento simétrico), ν_{as} (estiramento assimétrico), δ_s (deformação angular simétrica) e δ_{as} (deformação angular assimétrica).

As bandas no espectro da cápsula CCNS são atribuídas principalmente a vibrações de ligações em grupos hidroxilas. As bandas em 3653, 3545, 3452 e 3417 cm^{-1} sugerem a presença tanto de água adsorvida como de $Al(OH)_3$.[21,] As bandas em 1013, 974 e 713 cm^{-1} também indicam a presença do hidróxido de alumínio citado anteriormente.[76] Já as bandas observadas em 498, 447 e 406 cm^{-1} sugerem a presença de AlO_6, vibração característica ao AlO(OH).[77]

Já as bandas nos espectros da cápsula não moída (LNS) apareceram principalmente na região entre 1300 e 900 cm^{-1}, região essa caracterizada por bandas complexas. Essas bandas não foram relacionadas a vibrações

específicas, mas provavelmente são referentes a vibrações de ligações dos óxidos usados como pigmento que recobrem as cápsulas e ao próprio alumínio.

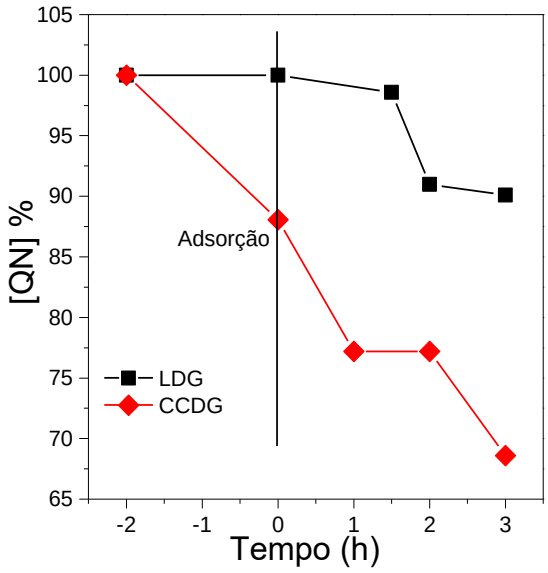
IV.3 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações tipo-Fenton

Após as caracterizações, foi observado que o teor de metais que podem contribuir com atividade catalítica das cápsulas é muito pequeno. A fim de realizar um estudo para avaliar a atividade das cápsulas sem modificação na concentração dos metais ativos, as amostras LDG, CCDG, LNS e CCNS foram empregadas em testes de remoção de QN e DBT a temperatura ambiente. Essa avaliação foi feita buscando entender melhor a contribuição da cápsula como catalisador para futuramente realizar um estudo com esse tipo de resíduo impregnado com metais ativos ou combinados com outros resíduos com teor metálico mais alto.

IV.3.1 Remoção de quinolina (QN)

A Figura 23 apresenta a cinética de remoção de QN em cicloexano, na presença das cápsulas LDG e CCDG, água e peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente e na ausência de irradiação de luz.

Figura 23. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) à T_{amb}, na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas LDG e CCDG



As amostras LDG e CCDG adsorveram respectivamente 0% e 12% da concentração inicial de QN durante as 2 h que foram deixadas em contato com a solução na ausência de H_2O_2. Ao fim das 5 h de teste, a amostra LDG removeu 10% e a CCDG removeu 32% de QN.

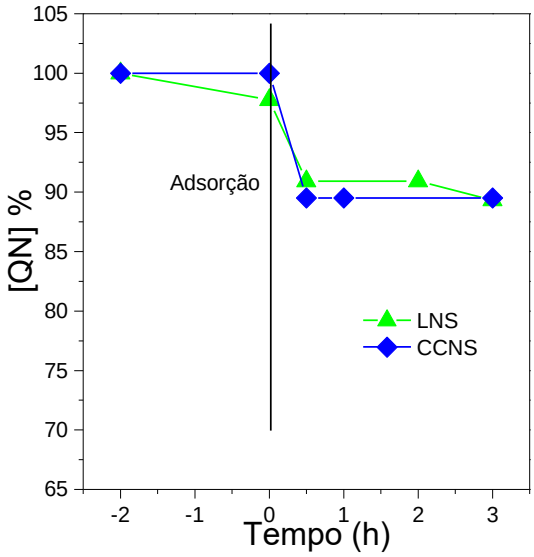
O efeito de adsorção foi evidente apenas para a cápsula CCDG, que removeu 12% da concentração de QN inicial. Esse resultado pode ser justificado principalmente pela diferença de superfície de contato dos catalisadores, uma vez que, devido a moagem, a superfície de contato da CCDG é superior à da cápsula LDG.

Assim como a diferença de adsorção, a superioridade da atividade da cápsula CCDG em relação a LDG pode ser justificada através da maior disponibilidade de sítios ativos. Por ter passado por um processo de moagem, a CCDG provavelmente apresenta mais sítios expostos para interagir com os reagentes do que a LDG. A moagem também tem um papel importante na dispersão das amostras no meio reacional. A cápsula na forma de pó é muito mais eficiente na interação com ambas as fases presentes (aquosa e oleosa) por se dispersar melhor do que a cápsula picotada.

Além disso, a contaminação da amostra de cápsula por carbeto de silício durante a moagem pode ter contribuído para a maior remoção de QN pela cápsula CCDG, uma vez que há na literatura relatos de atividade catalítica, ainda que baixa, do SiC. QIU e ZHOU (2019) [78], por exemplo, descrevem uma remoção de 20% de para-nitrofenols em 7 minutos de reação em um reator microndas utilizando SiC como catalisador.

A Figura 24 (página 42) apresenta a cinética de remoção de QN em cicloexano, na presença das cápsulas LNS e CCNS, água e peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente e na ausência de irradiação de luz.

Figura 24. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) à T_{amb}, na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas LNS e CCNS



As cápsulas LNS e CCNS adsorveram respectivamente 2% e 0% da concentração inicial de QN durante as 2 h que foram deixados em contato com a solução na ausência de H_2O_2. Ao fim das 5 h de teste, as amostras LNS e CCNS removeram ambas 11% da concentração inicial de QN.

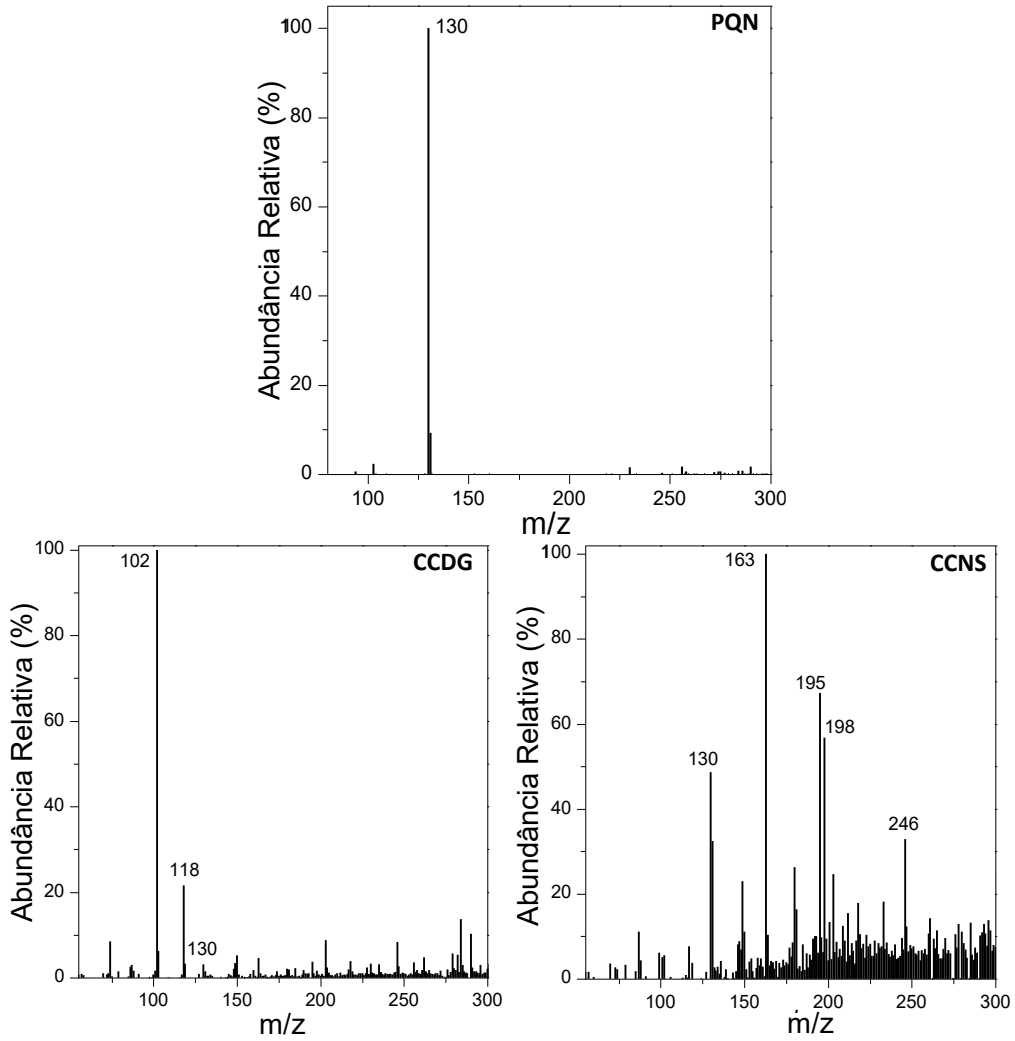
A baixa adsorção das cápsulas NS era esperada, pois, como visto anteriormente, ambas as amostras são compostas por diferentes óxidos e hidróxidos metálicos que em geral apresentam baixas áreas específicas, um fator de grande influência na capacidade adsortiva de materiais.[76] No caso da atividade catalítica, o processo de moagem não interferiu nessas amostras, diferente do que foi observado para as cápsulas DG, uma vez que tanto LNS quanto CCNS removeram 11% da concentração inicial de QN ao fim das 5 h de reação.

As amostras LDG e CCDG interagem melhor com substratos orgânicos em meios orgânicos que as LNS e CCNS, porque as cápsulas da Dolce Gusto® são compostas principalmente de polipropileno, um composto orgânico. A cadeia polimérica também contribui com a maior afinidade das cápsulas LDG e CCDG com a molécula orgânica em questão. Além disso, por apresentarem características apolares, a cápsula CCDG, principalmente, se dispersou muito melhor no meio reacional, quando comparada as outras amostras, uma vez que a solução de QN empregada nos testes foi feita em cicloexano, um solvente apolar.

Ao se considerar que o teor de Fe e Cu nas cápsulas DG e NS é muito baixo, inferior a 2,7% nas cápsulas DG de acordo com o cálculo realizado para as curvas TG dessas amostras, os percentuais de remoção obtidos são coerentes. No caso da cápsula CCDG, que removeu 32% da concentração inicial de quinolina, o resultado é animador visto que a quantidade de metais ativos em processos tipo-Fenton nessa cápsula é muito pequena.

Ao fim dos testes de remoção, alíquotas foram recolhidas e analisadas por Espectrometria de Massas (ESI-MS(+)). A Figura 25 apresenta os espectros de massas obtidos para a solução padrão de quinolina e para as alíquotas finais dos testes das amostras CCDG e CCNS.

Figura 25. Espectros de massas da solução padrão de QN e das cápsulas CCDG e CCNS



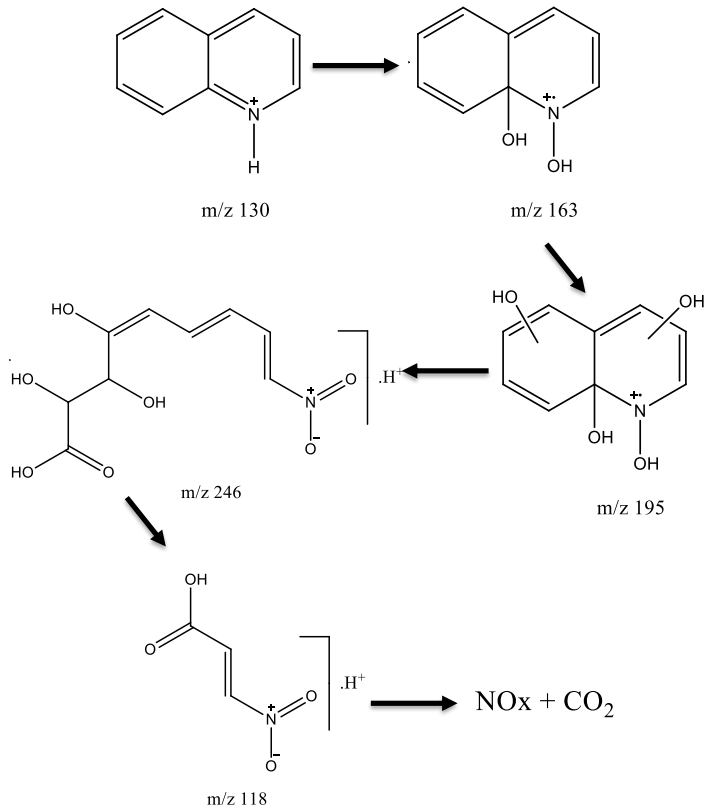
Analisando os espectros de massas obtidos para as alíquotas finais dos testes de remoção de quinolina (Figura 25), é observado que o espectro para a cápsula CCDG apresenta pico base em m/z = 102, razão inferior do íon

molecular (m/z = 130). Isso indica que a cápsula CCDG promoveu a degradação da molécula de quinolina. Já a amostra CCNS, apresenta pico base em m/z = 163 e todos os outros picos mais proeminentes no espectro dessa cápsula são de razão m/z superior à do íon molecular de quinolina (m/z = 130), indicando que essa cápsula promoveu a adição de grupos hidroxila na molécula de QN.

É interessante ressaltar que as análises por ESI-MS não foram feitas imediatamente após a interrupção das reações. Mesmo que ao fim das 5 h de reações as cápsulas CCDG e CCNS tenham removido 32% e 11% das concentrações de quinolina, a oxidação prosseguiu, mesmo que mais lentamente, reduzindo ainda mais a concentração de QN nas alíquotas. Isso provavelmente ocorreu devido a presença de partículas dos catalisadores junto as alíquotas separadas, que continuaram a promover a produção dos radicais responsáveis pelo consumo da molécula modelo. Isso explica o fato de não ser possível observar picos intensos do íon molecular nos espectros das cápsulas CCDG e CCNS, mesmo a remoção não sendo completa em 5 h de reação.

Com base nos espectros apresentados na Figura 25 (página 43), um mecanismo de reação foi proposto, como representado na Figura 26.

Figura 26. Proposta de estruturas de alguns dos produtos de oxidação da quinolina



Não foi possível determinar estruturas para todos os picos identificados nos espectros de massa das amostras CCDG e CCNS, mas as estruturas propostas (Figura 26, página 44) indicam que diferentes tipos de modificações podem ocorrer na molécula oxidada. Os possíveis produtos são obtidos a partir da adição de grupos hidroxila, além de processos de quebra de aromaticidade e abertura de anel.

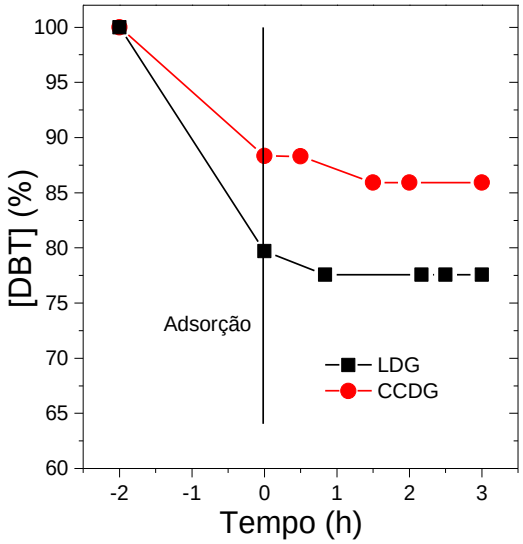
A oxidação da quinolina no mecanismo proposto se inicia na parte mais polar da molécula resultando nos sinais de m/z=163 e 195.[79] Em seguida uma nova oxidação resultou na abertura do anel m/z=246. Que após sucessivas oxidações e descarboxilações resultou no sinal de m/z=118 e, após mais algumas etapas, a mineralização. [50,80]

Na literatura, é possível encontrar a descrição de materiais obtidos a partir de processos muito mais refinados e cuja remoção total de nitrogênio fica entre 40% e 60%. BADOGA *et al*. (2014) relata uma remoção de 40% de nitrogênio de uma amostra real de diesel utilizando um catalisador de hidrotratamento suportado em uma zircônia mesoporosa (NiMo/meso-Zr (EDTA)) sob uma temperatura de 395 °C e pressão de 86 atm.[81] OGUNLAJA *et al* (2019) obteve uma conversão de 56% de QN utilizando 0,167 mol de óxido de vanádio suportado em sílica (V_2O_5/SiO_2) como catalisador, 0,06 mol de hidroperóxido de terc-butila como agente oxidante e 0,02 mol de QN sob uma temperatura de 70 °C.[53] Considerando que a cápsula CCDG não passou por nenhum tratamento além da moagem e sua baixa concentração metálica, a remoção de 32% de QN sob temperatura ambiente com uma solução cuja concentração inicial era de 500 ppm de N é um resultado promissor.

IV.3.2 <u>Remoção de dibenzotiofeno (DBT)</u>

A Figura 27 (página 46) apresenta a cinética de remoção de DBT em cicloexano, na presença das cápsulas LDG e CCDG, água e 320 μL de peróxido de hidrogênio sob temperatura ambiente.

Figura 27. Cinética de remoção de DBT à T_{amb}, na presença de 30 mg das cápsulas LDG e CCDG, O/S = 21 (razão molar)

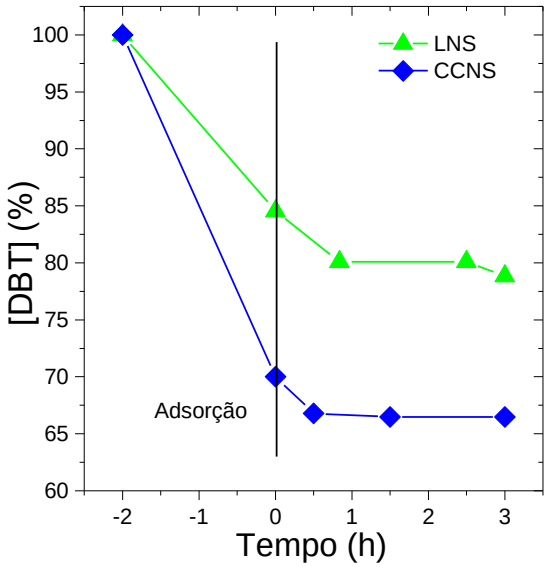


As cápsulas LDG e CCDG adsorveram respectivamente 20% e 12%da concentração inicial de DBT durante as 2 h que foram deixados em contato com a solução na ausência de H_2O_2. Ao fim das 5 h de teste, a amostra LDG removeu 22% e a CCDG 14% de DBT, percentuais muito próximos aos obtidos ao fim de 2 h dos testes. Esses resultados mostram que a remoção de DBT pelas cápsulas DG se deu principalmente por efeito de adsorção, diferentemente do que foi observado para a QN.

A maior superfície de contato é um fator que facilita a interação entre o substrato e as cápsulas, como foi observado nos testes de remoção de QN. No entanto, para as cápsulas DG, o que se observou foi que a amostra com a menor superfície de contato com o substrato, a LDG, apresentou maior taxa de remoção de DBT do que a CCDG. Isso é um indício de que o mecanismo de remoção de DBT por esses resíduos difere do de QN.

A Figura 28 (página 47) apresenta a cinética de remoção de DBT em cicloexano, na presença das cápsulas LNS e CCNS, água e 320 μL de peróxido de hidrogênio sob temperatura ambiente.

Figura 28. Cinética de remoção de DBT a T_{amb}, na presença de 30 mg das cápsulas LNS e CCNS, O/S = 21 (razão molar)



As cápsulas LNS e CCNS adsorveram respectivamente 15% e 30% da concentração inicial de DBT durante as 2 h que foram deixadas em contato com a solução na ausência de H_2O_2. Ao fim das 5 h de teste, as amostras LNS e CCNS removeram 21% e 34%, percentuais muito próximos aos obtidos ao fim de 2 h dos testes. Esses resultados mostram que a remoção de DBT pelas cápsulas NS também se deu principalmente por efeito de adsorção.

A maior superfície de contato justifica a diferença na remoção de DBT das cápsulas NS moída e picotada. A cápsula moída, CCNS, foi capaz de remover mais DBT que a LNS, devido provavelmente a superfície do resíduo moído mais exposta ao substrato do que a do resíduo picotado.

Na literatura é possível encontrar a descrição de materiais adsorventes obtidos também por processos de síntese elaborados, mas que apresentam taxas de remoção inferiores a obtida com a melhor amostra de cápsula, a CCNS (remoção de DBT: 2,60 mmol de S $g(mat)^{-1}$) (Anexo 1). SARDA *et al* (2012), por exemplo, sintetizou um material de níquel suportado em alumina ($10\%Ni/Al_2O_3$) que removeu 0,04 mmol de S $g(mat)^{-1}$.[82] SANTOS *et al* (2012) descreve a síntese de um material de cério suportado em Al_2O_3/SiO_2 que removeu 0,03 mmol de S $g(mat)^{-1}$.[83] Como as cápsulas DG e NS são um tipo de resíduo sólido processado apenas por picotagem e moagem, com baixo teor de metais ativos para catálise, e ainda apresentam custo muito baixo, os resultados obtidos indicam que a

capacidade adsortiva das cápsulas, assim como a atividade catalítica, merecem ser exploradas melhor.

IV.4 CONCLUSÃO PARCIAL

A partir da caracterização das cápsulas de café usadas picotadas (LDG e LNS) e as moídas (CCDG e CCNS) foram determinadas a composição, morfologia e estabilidade térmica das amostras processadas.

As cápsulas da Dolce Gusto® são compostas principalmente pelo polímero polipropileno e TiO_2, mas há também espécies de Fe e Al. A amostra CCDG removeu 32% de QN, que quando comparada a literatura, indica um potencial para ser empregada em outros testes com substâncias nitrogenadas.

As cápsulas da Nespresso® são compostas principalmente por espécies de Alumínio, mas também espécies de Ti e Fe. A amostra CCNS removeu 34% de DBT; resultados que, quando comparados com a literatura, indicam que a cápsula moída pode ser empregada na remoção de outras substâncias sulfuradas principalmente por adsorção

CAPÍTULO V:

Estudo da composição e atividade catalítica de cápsulas de café usadas tratadas termicamente

RESUMO

Neste capítulo as cápsulas de café usadas moídas (CCNS e CCDG) foram comparadas as cápsulas de café usadas tratadas termicamente a 200 °C, sob atmosfera de ar. As amostras tratadas termicamente foram denominadas CCNS200 e CCDG200. As técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram utilizadas para estudar a constituição das amostras de cápsulas. A atividade catalítica das cápsulas foi analisada em reações de remoção de quinolina e dibenzotiofeno (moléculas modelos de contaminantes do petróleo), assim como em testes fotocatalíticos de oxidação da molécula de azul de metileno.

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

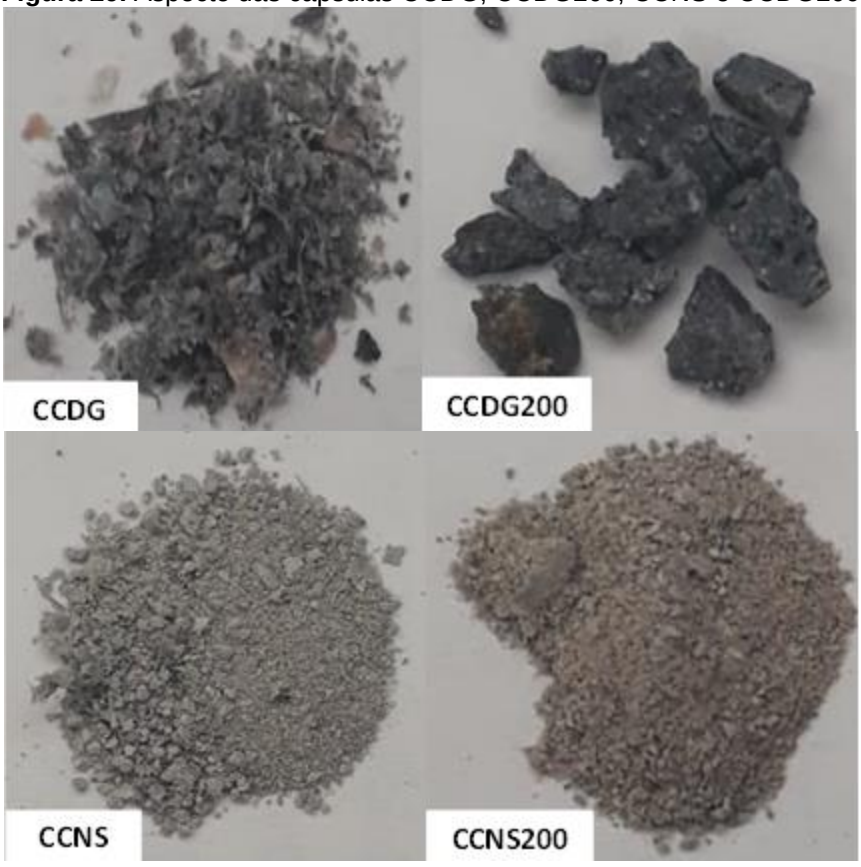
V.1 Processamento das cápsulas de café usadas

V.1.1 Tratamento térmico das cápsulas de café usadas

Com o objetivo de verificar reduzir a lixiviação de fases ativas durante as reações, as cápsulas CCDG e CCNS foram submetidos a um tratamento térmico a 200 °C sob atmosfera de ar.

Ao fim do tratamento térmico, as amostras foram denominadas de acordo com a temperatura de aquecimento utilizada: CCDG200 e CCNS200. Na Figura 29 é possível visualizar a diferença entre o aspecto das amostras antes e após o tratamento térmico.

Figura 29. Aspecto das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCDG200



Em relação as cápsulas DG, a principal alteração macroscópica após o tratamento térmico é aglomeração, devido a fusão do polímero constituinte das cápsulas DG.[84] A amostra CCDG é constituída de pequenos fragmentos do

plástico que compões as cápsulas da DG, enquanto a CCDG200 se apresenta na forma de grãos com elevado diâmetro. Quanto as cápsulas NS, houve uma alteração na cor do pó obtido, o pó passou de acinzentado para levemente avermelhado após o aquecimento, indicando a formação de óxidos, possivelmente óxido de ferro.

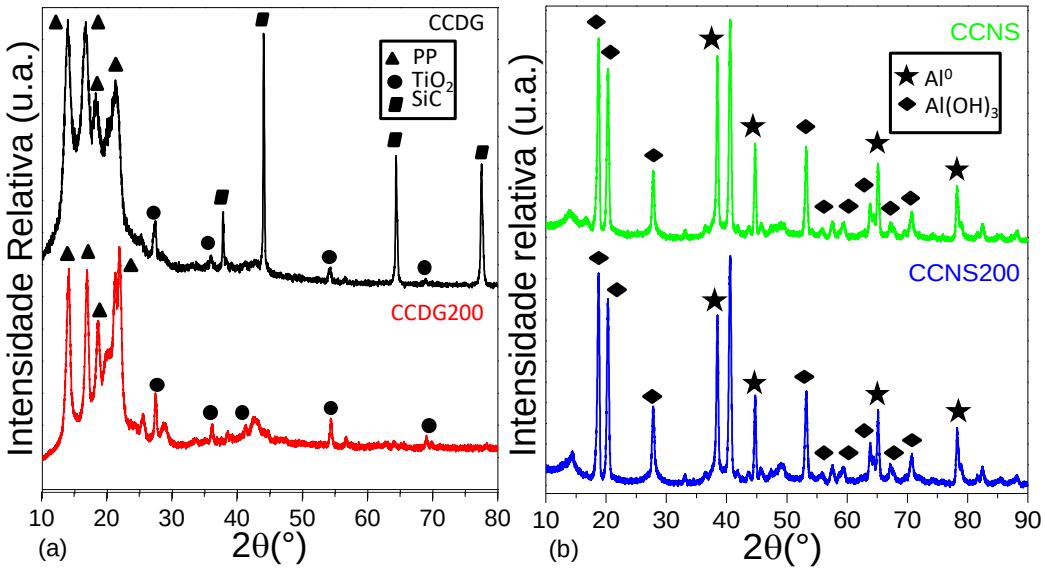
Após o tratamento, as amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR). Após a caracterização, as cápsulas foram aplicadas em diferentes testes para avaliação da atividade catalítica como catalisadores em reações de oxidação de diferentes substratos em sistemas bifásicos e aquosos.

V.2 Caracterização das cápsulas de café usadas

V.2.1 Difração de raios X

A Figura 30 apresenta os padrões de difração de raios X obtido para as cápsulas CCDG, CCDG200 (a), CCNS e CCNS200 (b).

Figura 30. Padrões de difração obtidos para as cápsulas CCDG, CCDG200 (a), CCNS e CCNS200 (b)



A Figura 30(a) mostra que os picos identificados no padrão de difração da amostra CCDG200 coincidem com os picos, já discutidos no Capítulo IV, para

a CCDG. É possível observar, para ambas amostras de cápsulas, picos atribuídos ao polímero que compõe as CC da marca DolceGusto®, além de picos atribuídos ao óxido de titânio adicionado ao plástico. Os padrões de difração das amostras de cápsulas DG apenas se diferem em relação aos picos atribuídos ao carbeto de silício. Como o SiC é um composto termicamente estável[85], é pouco provável que tenha se decomposto durante o tratamento térmico, por isso, a ausência de picos de SiC no padrão de difração da CCDG200 pode ser devido a segregação dessa fase durante o tratamento térmico e, ainda, a pouca homogeneidade da amostra.

Utilizando a equação de Scherrer (Equação 9), calculou-se o tamanho médio de cristalito para os materiais considerando o pico de maior intensidade. Antes do tratamento o tamanho de cristalito calculado foi de 1,53 nm e após o tratamento térmico foi de 3,28 nm. Os tamanhos médios de cristalitos calculados para as cápsulas CCDG e CCDG200 mostram que o tratamento térmico promoveu um aumento no tamanho médio de cristalito da amostra moída.

Na Figura 30(b) (página 52), é possível observar que o tratamento térmico não promoveu nenhuma alteração nos padrões de difração da amostra CCNS200, quando comparado com a CCNS. Considerando que o evento principal identificado na curva TG da cápsula CCNS (Figura 20, página 36) teve início em 246 °C e atingiu a taxa de conversão máxima em 269 °C (Tabela 4, página 36), é coerente que um tratamento térmico feito sob uma temperatura de 200 °C não tenha sido suficiente para alterar a composição da cápsula CCNS200 em relação à CCNS. Assim como observado no capítulo anterior, os padrões de difração das amostras NS não apresentam picos referentes ao SiC, isso porque no momento da moagem dessas cápsulas o moinho provavelmente não estaria contaminado com nenhum agente abrasivo como no momento da moagem das cápsulas DG.

Os resultados obtidos a partir da equação de Scherrer (Equação 9) para as cápsulas mostram que, no caso das cápsulas NS, a amostra CCNS apresenta tamanho médio de cristalito de 4,76 nm, enquanto a CCNS200 4,60 nm. Os tamanhos de cristalitos médios calculados indicam uma redução do tamanho de cristalito médio após o tratamento térmico.

V.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por FRX.

Tabela 7. Análise elementar obtida por FRX para as cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200

Elementos	CCDG	CCDG200	CCNS	CCNS200
Ti	61%	56%	0%	0%
Al	9%	6%	79%	81%
Fe	23%	31%	5%	4%
Cu	1%	0%	0%	0%
Outros elementos	6%	7%	16%	15%

Assim como os resultados apresentados no capítulo anterior, é possível observar que as cápsulas CCDG e CCDG200 são compostas, dentre os elementos analisados por FRX, principalmente por titânio proveniente de TiO_2, contendo respectivamente 61% e 56%. Esse óxido também foi identificado padrão de difração das cápsulas CCDG e CCDG200 (Figura 30, página 52) e é considerado um aditivo do polipropileno, mas é aplicado amplamente em reações fotocatalíticas.[30,44] Além de titânio, as amostras ainda apresentam alumínio utilizado no interior das cápsulas, 9% na CCDG e 6% na CCDG200.

Já os resultados para CCNS e CCNS200 mostram principalmente alumínio (89% e 79%, respectivamente), também presente nos padrões de difração dessas amostras na forma de Al^0 e $Al(OH)_3$. Há ainda nas cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 23%, 31%, 5% e 4% de ferro, respectivamente, enquanto cobre apenas foi identificado para a amostra CCDG (1%). Essas espécies são provenientes dos pigmentos empregados nas tintas que recobrem as cápsulas e são interessantes por apresentarem atividade em processos do tipo Fenton, foto Fenton e cupro-Fenton. [28, 23, 25] As concentrações dos metais ativos são muito baixas em todas as amostras, principalmente quando se considera que para as cápsulas DG, esse teor é relativo, uma vez que o principal componente dessas CC, o polipripileno, não é identificado por FRX.

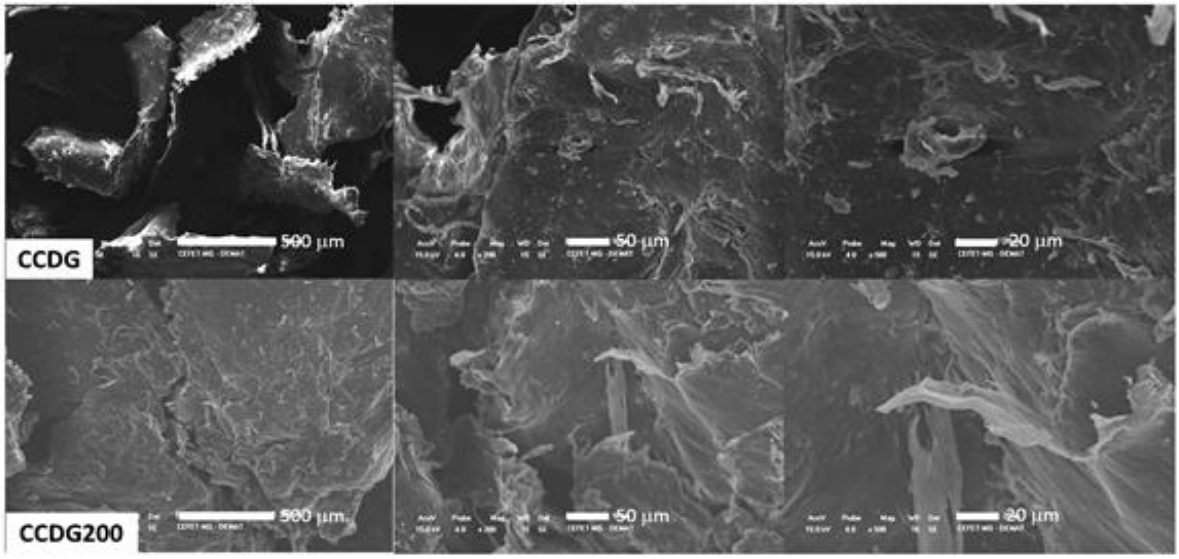
Os percentuais dos metais analisados por FRX são uma aproximação, uma vez que, além de serem amostras altamente heterogêneas, não foi feita uma curva analítica para cada elemento em questão. É por esse motivo que os percentuais de metais variam entre amostras de uma mesma marca, o que não

é esperado, já que as cápsulas não passaram por nenhum processo que alterasse o teor metálico.

V.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as cápsulas CCDG e CCDG200.

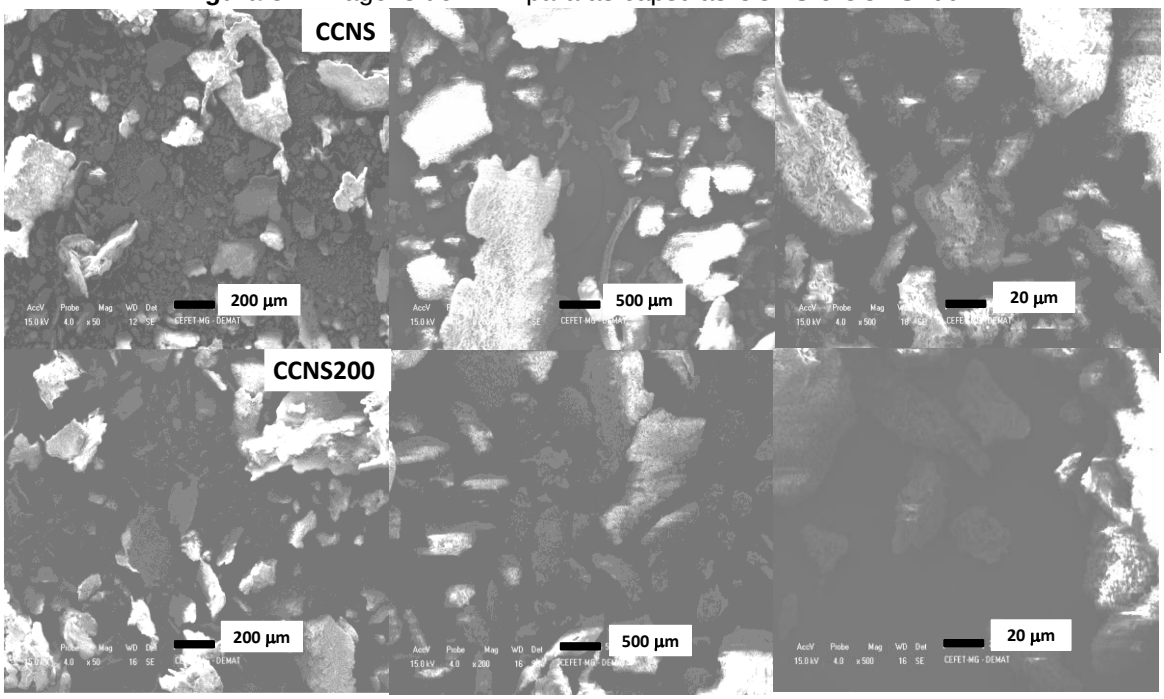
Figura 31. Imagens de MEV para as cápsulas CCDG e CCDG200



As imagens de MEV para a cápsula CCDG (Figura 31) mostram os fragmentos de tamanhos e formatos irregulares, após a ruptura do polímero durante a moagem. Já as imagens para a amostra CCDG200 sugerem a formação de placas poliméricas irregulares e com algumas fissuras em sua superfície, formando uma espécie de filme, o que corrobora com as imagens macroscópicas.[75]

A Figura 32 (página 56) mostra as imagens obtidas para as cápsulas CCNS e CCNS200.

Figura 32. Imagens de MEV para as cápsulas CCNS e CCNS200

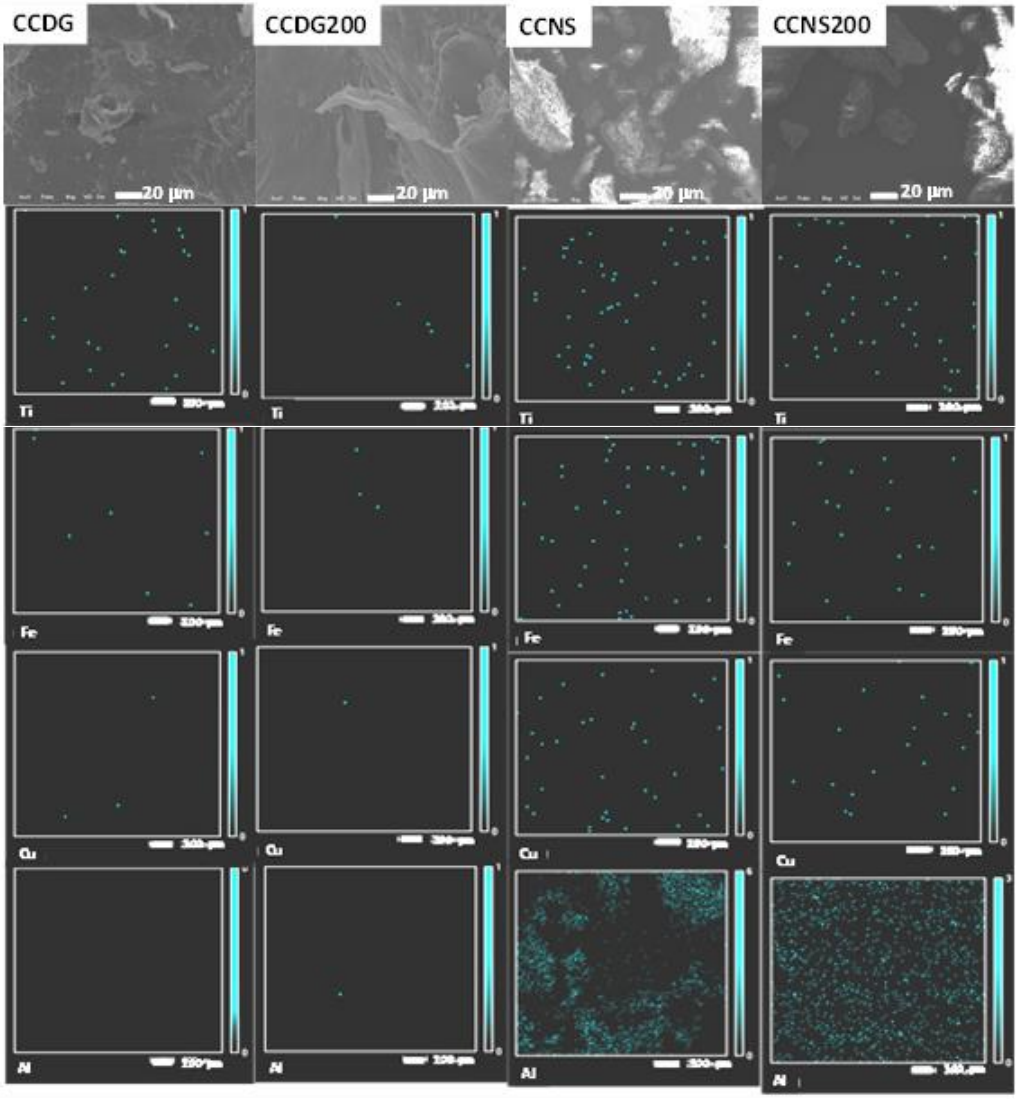


As imagens de MEV mostram que a amostra CCNS apresenta um aspecto bem irregular, com partículas de formas e tamanhos variados. É possível observar a partir das imagens obtidas para CCNS200 que não houve grandes mudanças no aspecto e morfologia da amostra após o tratamento térmico. Utilizando o software ImageJ®, o tamanho de partícula médio obtido para a CCNS foi de 20,56 μm e para a CCNS200 21,56 μm, muito próximo ao tamanho da amostra moída apenas.

V.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 33 (página 57) apresenta o mapeamento químico dos elementos Ti, Fe, Cu e Al para as amostras CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200.

Figura 33. Mapeamento químico para as cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200



As imagens apresentadas na Figura 33 mostram que as cápsulas CCDG200, CCNS e CCNS200 apresentam Ti, Fe, Cu e Al, sendo Ti e Al em maiores concentrações. Vale ressaltar que como as cápsulas da Dolce Gusto® são compostas principalmente por polipropileno, a concentração do elemento analisados é muito superior nas amostras NS do que nas amostras DG.

É possível observar através do mapeamento químico para as cápsulas CCDG e CCDG200 que, apesar do tratamento térmico não alterar a quantidade dos elementos analisados, altera a sua distribuição. Tal resultado já era previsto ao considerar o aspecto macroscópico da cápsula após o tratamento térmico apresentado na Figura 29 (página 51). A amostra que inicialmente se tratava de pequenos fragmentos poliméricos (CCDG), após ser aquecida a 200 °C, fundir e ser resfriada, se tornou um bloco polimérico. Mesmo após uma etapa de

maceração, a amostra obtida após o aquecimento apresentou uma granulometria elevada. Como consequência, a cápsula CCDG200 é mais heterogênea que a cápsula sem tratamento térmico, a CCDG.

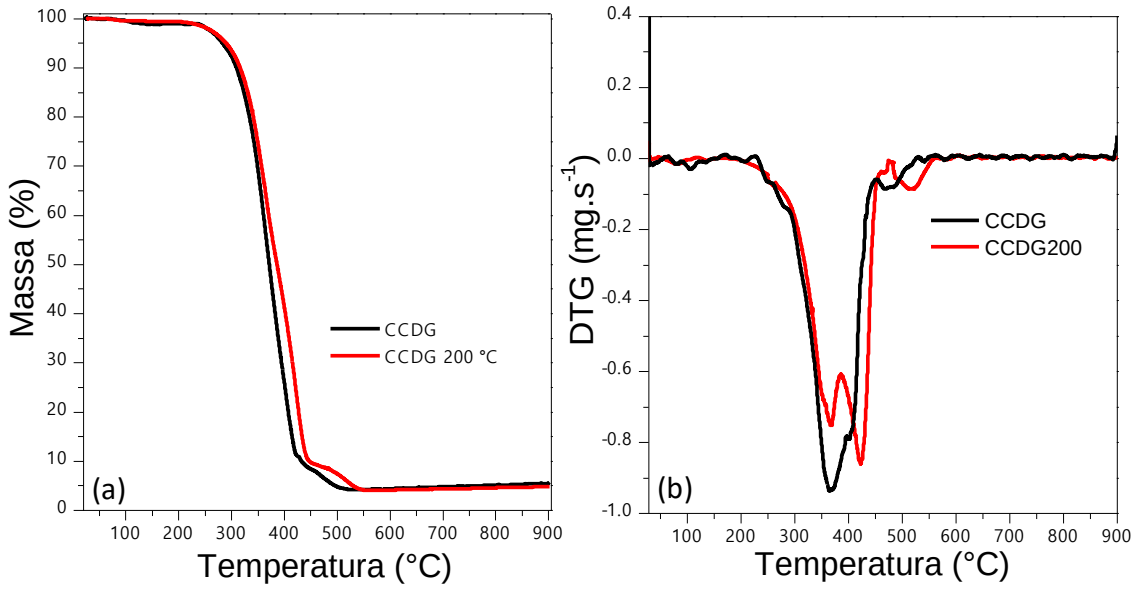
O mapeamento químico revela que a distribuição dos elementos analisados é mais uniforme nas amostras das cápsulas da Nespresso®. Além disso, as cápsulas NS apresentam principalmente alumínio, além de ferro e cobre. Tal resultado é corroborado pela análise FRX, que mostraram que as cápsulas CCNS e CCNS200 apresentam em sua composição cerca de 80% de Al. Além disso, é possível observar que a distribuição dos metais não foi alterada pelo tratamento térmico, com exceção do alumínio. Os resultados do mapeamento de Al para as amostras NS sugerem que o tratamento térmico contribuiu para uma distribuição mais uniforme do metal, que pode ser devido a maior dispersão das partículas da amostra moída.

É por EDS que é possível comprovar a presença de Cu em todas as amostras de cápsulas, diferente do que foi observado por FRX. Isso porque esse metal, assim como o Fe, apresenta uma baixa concentração e pelo fato de se tratar de um resíduo muito heterogêneo.

V.2.5 Termogravimetria

A Figura 34 (página 59) apresenta as curvas TG e DTG para as amostras de cápsulas CCDG e CCDG200.

Figura 34. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas CCDG e CCDG200



Os resultados obtidos mostram que podem haver eventos sobrepostos para ambas amostras de cápsulas, como pode ser observado na Figura 34(b). A partir das curvas TG e DTG das cápsulas, alguns parâmetros relevantes para a interpretação dos resultados foram obtidos e apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas CCDG e CCDG200

Amostra	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
CCDG	246 °C	418 °C	369 °C	95,9%	4,1%
CCDG200	246 °C	446 °C	369 °C 423 °C	95,8%	4,2%

As curvas TG e DTG para as amostras CCDG e CCDG200 mostram um evento térmico com taxa máxima de consumo em 369 °C. Como já descrito no capítulo anterior, esse evento é referente à decomposição da parte polimérica presente em ambas amostras. A temperatura do tratamento térmico foi escolhida com intuito de que a fração polimérica da amostra moída fosse preservada, a fim de favorecer a interação entre o resíduo aquecido e os substratos orgânicos.

Como a temperatura escolhida para o tratamento térmico foi inferior à temperatura inicial do evento principal identificado na curva da CCDG, as massas perdidas pela cápsula antes e após o tratamento ao fim da Termogravimetria são muito próximas. Tal observação indica que o tratamento

térmico não alterou a composição do resíduo, apenas promoveu a fusão do polipropileno.

Ao considerar as curvas DTG das cápsulas, é possível observar que dois eventos diferentes, pincipalmente na curva da CCDG200. Como a temperatura de degradação do PP é descrita na literatura como entre 275 °C e 335 °C, tal diferença indica a presença de contaminantes ou outro polímero se degradando junto com o PP, como o adesivo utilizado para unir o polímero com a película de alumínio.[3]

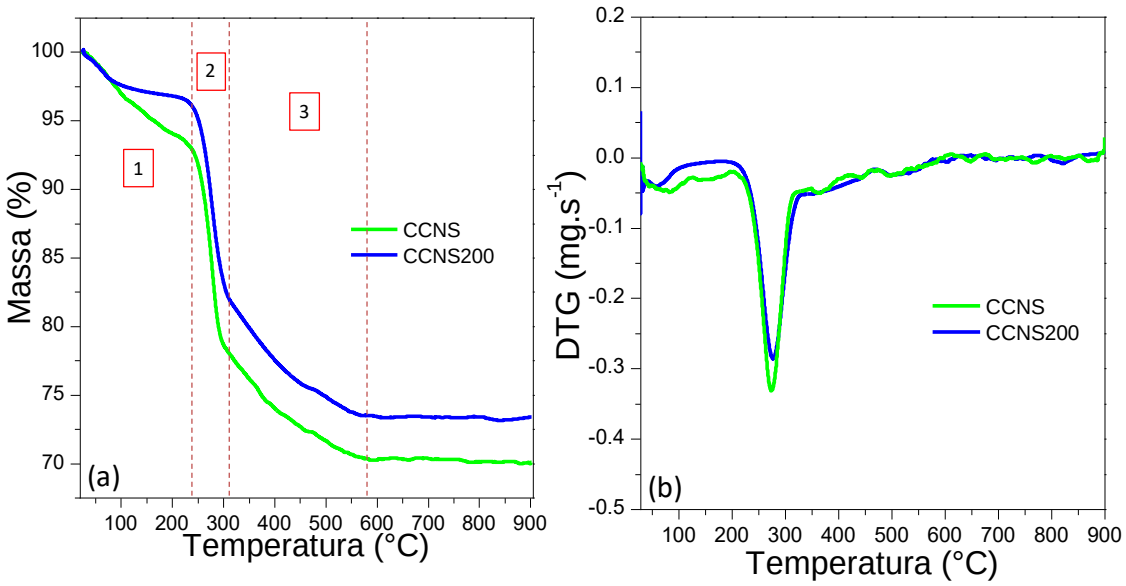
Como pode ser observado através das caracterizações apresentadas anteriormente, as CC apresentam em sua composição óxidos de titânio, ferro e cobre, geralmente empregados como pigmentos, e óxido de alumínio proveniente do Al utilizado no interior das cápsulas por conservar melhor o café. Essa fração inorgânica das cápsulas pode ser identificada nas curvas TG através da massa residual observada de 4,1% para a CCDG e 4,2% para a CCDG200, que é atribuída aos óxidos formados ao longo da análise e aos previamente presentes nas cápsulas, uma vez que a TG foi feita sob atmosfera de ar.

O percentual aproximado de titânio na cápsula CCDG200 também fica em torno de 2,7%, como discutido no capítulo anterior (Anexo 1). Esse percentual indica como a concentração metálica é pequena nesse resíduo, o que também pode ser observado por DRX e EDS.

Assim como a moagem, o tratamento térmico a 200°C não afeta a massa residual ao fim da TG, logo é razoável dizer que o teor de metais nas cápsulas CCDG e CCDG200 é idêntico. O que pode ter sido alterado pelo aquecimento e consequente fusão do polímero constituinte das cápsulas DG é a distribuição e homogeneidade dessas espécies na amostra CCDG200.

A Figura 35 (página 61) apresenta as curvas TG e DTG para as cápsulas CCNS e CCNS200.

Figura 35. Curvas TG (a) e DTG (b) obtidas sob atmosfera de ar para as cápsulas CCNS e CCNS200



Assim como para as curvas TG das amostras NS apresentadas no capítulo anterior, é possível identificar 3 eventos tanto para a CCNS quanto para a CCNS200: um referente a evaporação de água adsorvida nas amostras (1), outro relativo à conversão de hidróxido de alumínio em oxi-hidróxido de alumínio (2) e por último a conversão em óxido de alumínio (3).[22,76] A Tabela 9 apresenta alguns parâmetros obtidos para os eventos 2 e 3.

Tabela 9. Parâmetros da TG e DTG para as cápsulas CCNS e CCNS200

Eventos	Amostra	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa acumulativa (%)
Evento 2	CCNS	243 °C	292 °C	272 °C	13,5%	20,8%
	CCNS200	236 °C	302 °C	277 °C	13,21%	17,00%
Evento 3	CCNS	292 °C	596 °C	370 °C	8,5%	29,3%
	CCNS200	302 °C	600 °C	370 °C	9,6%	26,6%

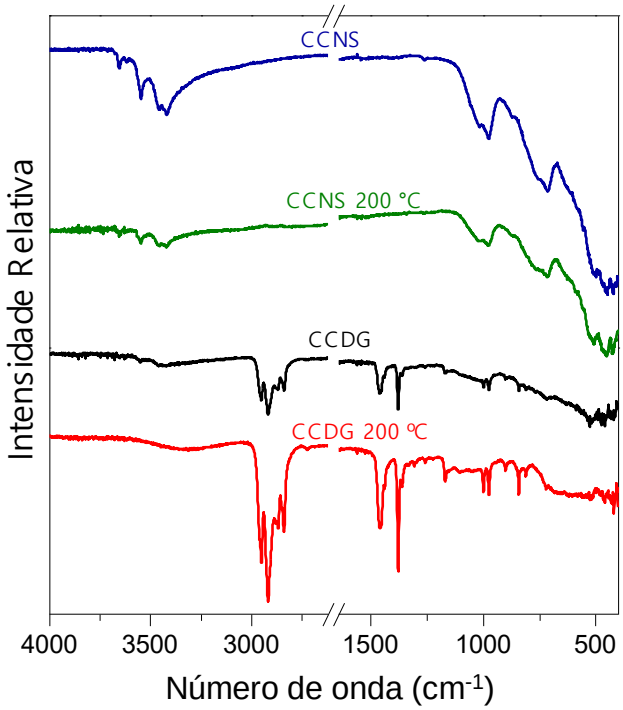
A sequência de reações relativas a esses eventos está apresentada na Figura 21 (página 36). Ao fim das conversões envolvendo a espécies de alumínio, o percentual de massa residual observado para CCNS foi de 70,7% e de 73,4% para CCNS200. O resíduo ao fim da análise de ambas amostras é atribuído principalmente a óxido de alumínio, mas também contém óxido de ferro e cobre previamente presente nos pigmentos utilizados nas cápsulas. Os percentuais de massa perdidos apresentam uma pequena diferença, o que

indica que a maior parte do hidróxido de alumínio presente na amostra antes do tratamento térmico, não foi convertida a oxi-hidróxido de alumínio durante o aquecimento, devido ao fato de a temperatura escolhida ser inferior à do início do evento 2 nas curvas.

V.2.6 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 36 apresenta os espectros vibracionais para as cápsulas CCDG, CCNS, CCDG200 e CCNS200 na região entre 4000 – 400 cm^{-1}.

Figura 36. Espectros vibracionais na região entre (a) 4000 – 400 cm^{-1} para as cápsulas CCNS, CCNS200, CCDG e CCDG200



Através dos espectros obtidos (Figura 36) foi possível perceber que as amostras de cápsulas após o tratamento térmico apresentam bandas características de absorção na região do Infravermelho similares as das amostras moídas. Os modos vibracionais (Tabela 5, página 38) nos espectros das amostras CCDG e CCDG200 são relativos às ligações –C-H presentes na estrutura do polipropileno (principal componente das capsulas de café desta marca), indicando que o aquecimento até 200 ºC apenas promoveu a fusão do polímero.[86,87]

As bandas presentes nos espectros das amostras CCNS e CCNS200 (Tabela 6, página 39) são atribuídas principalmente a vibrações de ligações em

grupos hidroxilas. As bandas em 3653, 3545, 3452 e 3417 cm^{-1} sugerem a presença tanto de água adsorvida como de $Al(OH)_3$.[21] A curva TG para a CCNS200 (Figura 35, página 61) também indica a presença de água na amostra após o tratamento térmico, que deve ter sido adsorvida novamente após a armazenagem da amostra. As bandas em 1013, 974 e 713 cm^{-1} também indicam a presença do hidróxido de alumínio citado anteriormente.[76] Já as bandas observadas em 498, 447 e 406 cm^{-1} sugerem a presença de AlO_6, vibração comum ao AlO(OH).[77]

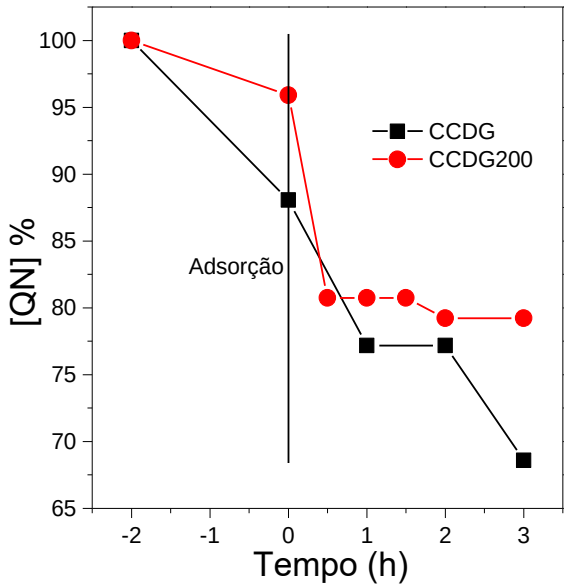
V.3 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações tipo-Fenton

Assim como descrito no capítulo anterior, a quantidade de metais nas cápsulas ativos em processos catalíticos é muito baixa, mas é necessário avaliar qual processamento (picotagem, moagem ou tratamento térmico) será mais interessante para utilizar em um próximo estudo, quando o teor de metal ativo nas cápsulas será potencializado através, por exemplo, de impregnação ou combinação com outro resíduo sólido mais ativo. Então, após as caracterizações, com o objetivo de avaliar a atividade catalítica na ausência de luz das cápsulas, foram empregados testes de remoção de QN e DBT a temperatura ambiente.

V.3.1 <u>Remoção de quinolina</u>

A Figura 37 (página 64) apresenta a cinética de remoção de QN em cicloexano, na presença das cápsulas CCDG e CCDG200 e água, a temperatura ambiente e na ausência de irradiação de luz.

Figura 37. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) a T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCDG e CCDG200



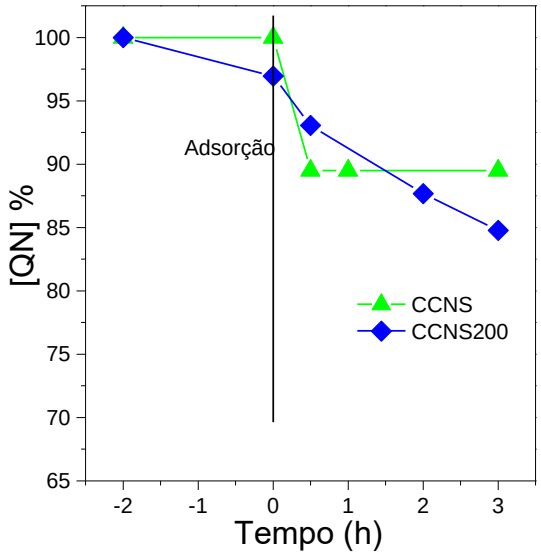
A cinética de remoção de QN em reações do tipo Fenton indica que após as 2 primeiras horas em contato com a solução, as cápsulas CCDG e CCDG200 removeram respectivamente 12% e 4% de QN, aproximadamente. A remoção inicial é atribuída principalmente ao efeito de adsorção uma vez que, durante essa etapa, não foi adicionado agente oxidante. Após a adição de H_2O_2 e ao fim das 5 h do teste, a amostra CCDG removeu 32% e a amostra CCDG200 21% da concentração inicial de QN.

Tanto a diferença de remoção por adsorção quanto a diferença de remoção por oxidação entre as cápsulas CCDG e CCDG200 podem ser justificadas devido a superfície de contato dos materiais. Já que a amostra CCDG se apresenta na forma de pequenos fragmentos e a CCDG200 na forma de grãos (Figura 29, página 51). A cápsula CCDG deve apresentar mais sítios expostos de interação com os reagentes, quando comparada a cápsula tratada termicamente, o que facilita a remoção de QN do meio.

Vale ressaltar que os resultados obtidos para a cápsula CCDG foram comparados a alguns encontrados na literatura no capítulo anterior e se mostraram muito promissores, principalmente ao se considerar que o teor de metais ativos em processos Fenton nesse resíduo é muito baixo.

A Figura 38 apresenta a cinética de remoção de QN em cicloexano, na presença das cápsulas CCNS e CCNS200 e água, a temperatura ambiente e na ausência de irradiação de luz.

Figura 38. Cinética de remoção de QN (500 ppm de N) a T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCNS e CCNS200



A cinética de remoção de QN em reações do tipo Fenton indica que após as 2 primeiras horas em contato com a solução, as cápsulas CCNS e CCNS200 removeram respectivamente 0% e 3% de QN, aproximadamente. A remoção inicial é atribuída principalmente ao efeito de adsorção uma vez que, durante essa etapa, não foi adicionado agente oxidante. Após a adição de H_2O_2 e ao fim das 5 h do teste, a amostra CCNS removeu 11% e a amostra CCNS200 15% da concentração inicial de QN.

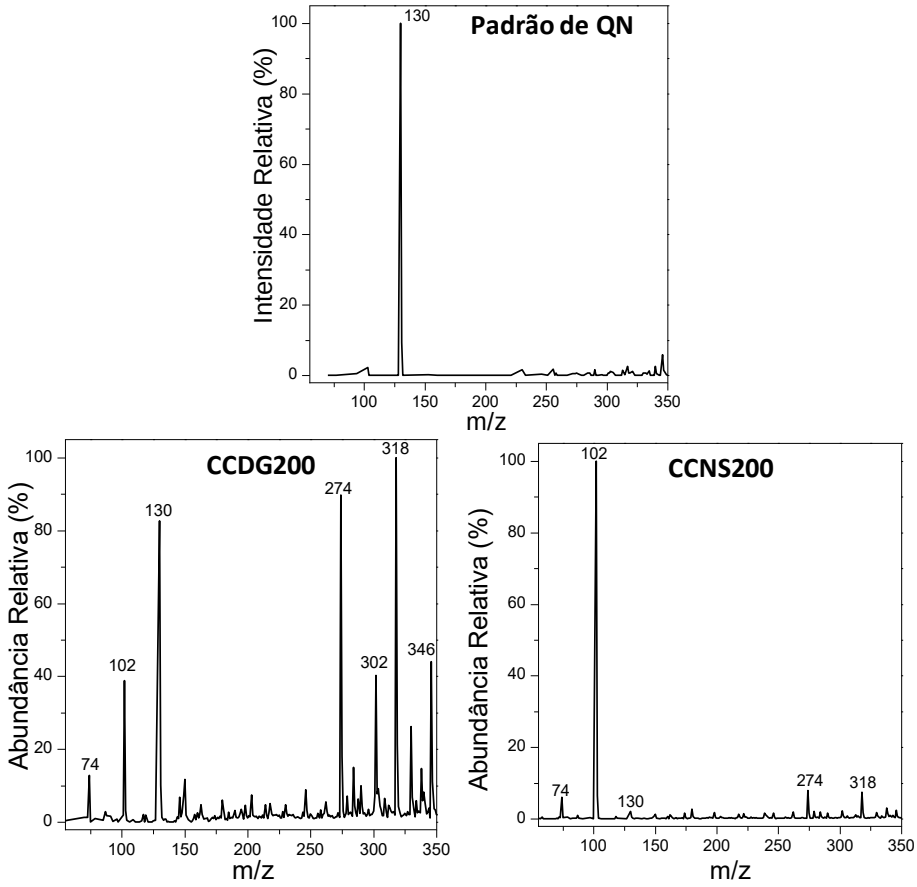
As CC da Nespresso® não apresentaram grande diferença no percentual de remoção de quinolina (apenas de 4%), diferença atribuída principalmente a adsorção que para a amostra moída foi de 0% e para a aquecida 3%. Apesar da pequena diferença, esse resultado pode ser um indício do que foi observado por EDS: o tratamento térmico parece ter contribuído com a maior dispersão das partículas da cápsula CCNS200. A maior dispersão facilita a interação entre a superfície da amostra e o substrato e, consequentemente, a remoção da molécula de QN do meio.

O mapeamento químico obtido por EDS (Figura 33, página 57) também mostrou que as cápsulas NS apresentam concentrações de Fe e Cu superiores

às concentrações nas cápsulas DG e, mesmo assim, os percentuais de remoção de QN obtidos para as amostras DG é maior que os obtidos para as amostras NS. Tal resultado é um indício de que as interações físicas entre os catalisadores e as moléculas do substrato influenciam mais no mecanismo de reação do que a concentração das espécies ativas no processo tipo-Fenton (Fe^{3+}/Fe^{2+} e Cu^{+}/Cu^{2+}).[7] O carácter apolar de cadeias poliméricas também contribui para maior afinidade com moléculas orgânicas e melhor dispersão dos materiais CCDG e CCDG200 em um solvente orgânico. É interessante ressaltar a baixa concentração de metais ativos nesses resíduos, o que faz com que remoções de até 32% do substrato sejam resultados promissores ao considerar possíveis modificações nos resíduos para potencializar a atividade.

Ao fim dos testes de remoção, alíquotas foram recolhidas e analisadas por Espectrometria de Massas (ESI-MS(+)). A Figura 39 apresenta os espectros de massas obtidos para a solução padrão de quinolina e para as alíquotas finais dos testes das amostras CCDG200 e CCNS200.

Figura 39. Espectros de massas da solução padrão de QN e das cápsulas CCDG200 e CCNS200



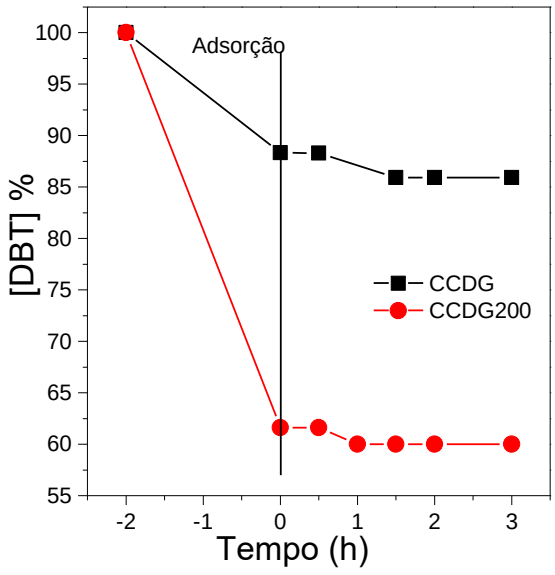
Analisando os espectros de massas obtidos para as alíquotas finais dos testes de remoção de quinolina (Figura 39, página 66), é possível observar produtos de razão m/z inferior à molécula de quinolina para as cápsulas CCDG, CCDG200 e CCNS200. A amostra CCNS apresenta pico base em m/z = 163 e todos os outros picos mais proeminentes no espectro dessa cápsula são de razão m/z superior à do íon molecular de quinolina (m/z = 130), indicando que essa amostra promoveu principalmente a adição de grupos hidroxila na molécula de QN. Algumas das estruturas propostas estão representadas no mecanismo na Figura 26 (página 44).

Assim como descrito no capítulo anterior, como as alíquotas finais das reações para as cápsulas não foram imediatamente analisadas por ESI-MS, a oxidação continuou ocorrendo. Isso justifica a remoção de menos de 40% para a cápsula CCNS200, mas um espectro com o pico de m/z=130 com intensidade muito baixa.

V.3.2 Remoção de dibenzotiofeno

A Figura 40 apresenta a cinética de remoção de DBT em cicloexano na presença de 320 μl peróxido de hidrogênio, das cápsulas e água, a temperatura ambiente.

Figura 40. Cinética de remoção de DBT a T_{amb} na presença de 30 mg das cápsulas CCDG e CCDG200, O/S = 21 (razão molar)

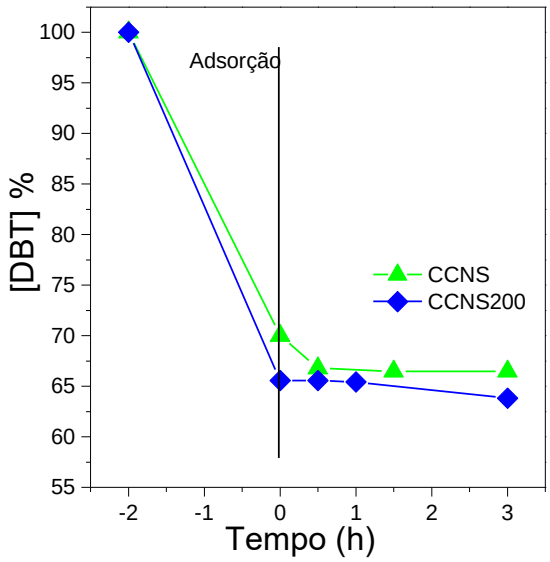


A cinética de remoção de DBT mostrou que as amostras CCDG e CCDG200 adsorveram em 2 h, 12% e 38% da concentração inicial do DBT, respectivamente. Ao fim das 5 h de teste, as amostras CCDG e CCDG200 removeram de DBT um total de 14% e 40%, respectivamente. Assim como discutido no capítulo anterior, como os materiais não removeram mais de 4% após a adição de H_2O_2, é possível concluir que a remoção de DBT pelos materiais pode ser atribuída principalmente ao efeito de adsorção.

Para as CC da Dolce Gusto®, o tratamento térmico melhora muito a remoção de DBT. Enquanto a cápsula CCDG removeu 14%, a amostra CCDG200 removeu 40% de DBT. Tal resultado não era esperado, uma vez que a amostra tratada termicamente apresenta uma superfície de contato menor que a amostra moída apenas devido a sua forma granular, como pode ser visto através das imagens na Figura 29 (página 51). Como os resultados de remoção de dibenzotiofeno indicam uma tendência oposta ao que é observado para a remoção de quinolina, assim como no capítulo anterior, é sensato concluir que o tipo de interação entre a superfície do resíduo de cápsulas e o DBT é diferente do tipo de interação entre as cápsulas e as moléculas de QN.

A Figura 41 apresenta a cinética de remoção de DBT em cicloexano na presença de 320 μl peróxido de hidrogênio, das cápsulas e água, a temperatura ambiente.

Figura 41. Cinética de remoção de DBT a T_{amb} na presença de 30 mg das cápsulas CCNS e CCNS200, O/S = 21 (razão molar)



A cinética de remoção de DBT mostrou que as cápsulas CCNS e CCNS200 adsorveram em 2 h 30% e 34% da concentração inicial do DBT, respectivamente. Ao fim das 5 h de teste, as cápsulas CCNS e CCNS200 removeram de DBT um total de 34% e 36%, respectivamente. Os resultados também indicam que o principal meio de remoção de DBT foi por adsorção, já que as cápsulas não removeram mais de 4% após a adição de H_2O_2.

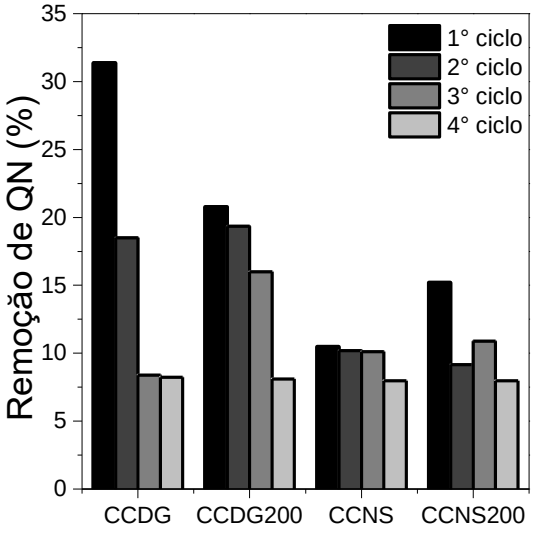
Os percentuais de DBT removidos pelas amostras CCNS e CCNS200 são muito próximos (34% e 36%, respectivamente), indicando que o tratamento térmico não promove grandes alterações na capacidade de remoção das CC da Nespresso®. No entanto, a pequena diferença pode ser atribuída a melhor dispersão das partículas da CCNS200, assim como observado na remoção de QN.

A melhor amostra para a remoção de DBT entre as analisadas neste capítulo, foi a CCDG200, que removeu 40% da concentração inicial de DBT (3,06 mmol de S $g(mat)^{-1}$). SANTOS *et al* (2012), por exemplo, obteve um material de cério suportado em Al_2O_3/SiO_2 que removeu 0,03 mmol de S $g(mat)^{-1}$, ou seja, 100 vezes menos que o resíduo estudado nesse trabalho.[83]

V.4 Testes de reutilização das cápsulas de café usadas como catalisadores

A Figura 42 (página 70) apresenta os resultados obtidos nos testes de reutilização dos catalisadores na remoção de QN em cicloexano, na presença de peróxido de hidrogênio e a temperatura ambiente.

Figura 42. Testes de reutilização na remoção de QN à T_{amb} na presença de 320 μL de H_2O_2 e 30 mg das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200



O gráfico apresentado na Figura 42 mostra que apesar de no 1° ciclo a cápsula CCDG ser mais ativa que a CCDG200, a amostra tratada termicamente, do ponto de vista de reutilização, é mais estável que a primeira. Esse resultado indica que o tratamento térmico contribuiu para a redução da lixiviação de metais da matriz da amostra de cápsula, isso porque não é possível observar quedas bruscas no percentual de remoção de QN para a CCDG200, como é observado para a CCDG. Já para as cápsulas NS, os resultados dos testes de reutilização indicam que o tratamento térmico para essas amostras não influenciou na remoção de QN com o passar dos ciclos.

V.5 Testes de lixiviação dos íons metálicos presentes nas cápsulas de café usadas

Com o objetivo de dosar o teor de metais lixiviados dos catalisadores, estes foram colocados em contato com o agente oxidante usado em todos os testes catalíticos e água destilada e deixados sob agitação. Após 3 horas de agitação, as fases líquidas dos sistemas contendo as cápsulas foi separada e analisada por AA para dosar Fe, Cu, Al e Ti.

A Tabela 10 (página 71) apresenta os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica para as cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200.

Tabela 10. Teor de metais nos licores de lixiviação das cápsulas CCDG, CCDG200, CCNS e CCNS200 dosados por AA

Materiais	[Fe] (mg L^{-1})	[Cu] (mg L^{-1})	[Al] (mg L^{-1})	[Ti] (mg L^{-1})
CCDG	< 0,08	0,0519	1,4844	< 0,80
CCDG200	0,1035	< 0,04	< 0,80	< 0,80
CCNS	0,9102	< 0,04	< 0,80	< 0,80
CCNS200	4,2676	0,0587	1,1719	< 0,80

Os testes mostraram que não houve concentrações significativas de Ti lixiviado para nenhuma das amostras. Esse resultado é interessante do ponto de vista da reutilização dos catalisadores em reações de foto-oxidação, já que uma das espécies ativas em foto-catálise permanece imobilizada nas matrizes das cápsulas.

Para as amostras DG é observado que o tratamento térmico reduziu a lixiviação de Cu e Al, o que é interessante visto que o cobre é um dos metais que apresentam atividade catalítica em reações de oxidação.

Já em relação ao Fe, foi observado um aumento na lixiviação de Fe. Porém, os testes de reutilização discutidos anteriormente mostram que a cápsula CCDG200 é mais estável com o passar dos ciclos do que a CCDG, o fato de a lixiviação de Fe ser um pouco maior na amostra tratada termicamente quando comparada com o não tratada indica que a estabilidade da CCDG200, do ponto de vista da reutilização, está associada a outro fator além da imobilização de Fe na matriz polimérica.

Já para as cápsulas NS, o que foi observado é que o tratamento térmico não contribuiu para redução da lixiviação de Fe, Cu ou Al. Esse resultado indica que o fator lixiviação tem pouco impacto na estabilidade dessas amostras, uma vez que nos testes de reutilização não foi possível identificar uma diferença na atividade com passar dos ciclos entre as amostras CCNS e CCNS200.

Apesar de ter sido possível identificar concentrações de alguns metais lixiviados para as cápsulas, essas concentrações são baixas e não excedem os limites previstos na legislação que regula os efluentes lançados no ambiente.[88] A Tabela 11 (página 72) descreve os limites de concentração dispostos na legislação para esses materiais.

Tabela 11. Limites de concentração de metais em efluentes

[Fe] (mg L^{-1})	[Cu] (mg L^{-1})	[Al] (mg L^{-1})	[Ti] (mg L^{-1})
15 ,0	1,0	-	-

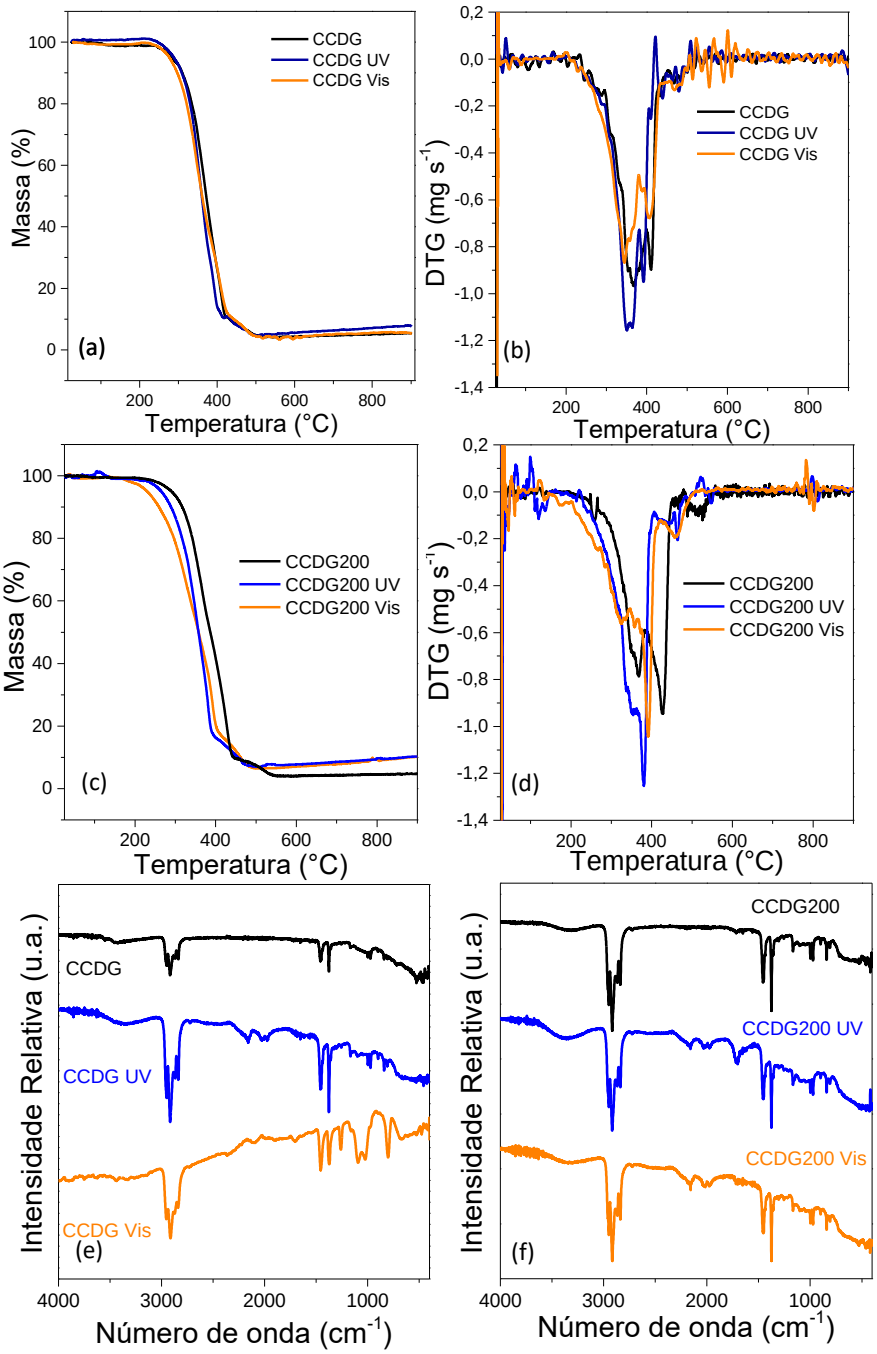
Fonte: Resolução n° 430, 13 de maio de 2011[88]

Como as concentrações encontradas nas alíquotas de lixiviação das cápsulas são inferiores aos limites dispostos na legislação, os efluentes obtidos após o tratamento utilizando as cápsulas para remover contaminantes orgânicos, pensando em uma aplicação industrial, não precisariam ser tratados antes do descarte para remoção de metais dissolvidos devido a lixiviação das espécies presentes nos catalisadores.

V.6 Teste de estabilidade das cápsulas de café usadas

Após os testes de remoção de QN e DBT via processo tipo-Fenton, as cápsulas foram aplicadas em testes simulando as condições de uma reação foto-Fenton com o objetivo de verificar a estabilidade dessas amostras após a aplicação. As amostras foram colocadas na presença de um agente oxidante e radiação no comprimento de onda da faixa do visível e UV durante 3 h. Ao fim dos testes, as cápsulas foram separadas da fase líquida do sistema e analisadas por Termogravimetria e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho. A Figura 43 (página 73) apresenta as curvas TG, DTG os espectros vibracionais para as amostras de cápsulas DG antes e após os testes.

Figura 43. Curvas TG (a,c), DTG (b,d) e espectros vibracionais (e,f) para as cápsulas CCDG e CCDG200 antes e após os testes de estabilidade na presença de H_2O_2 e luz UV e Vis



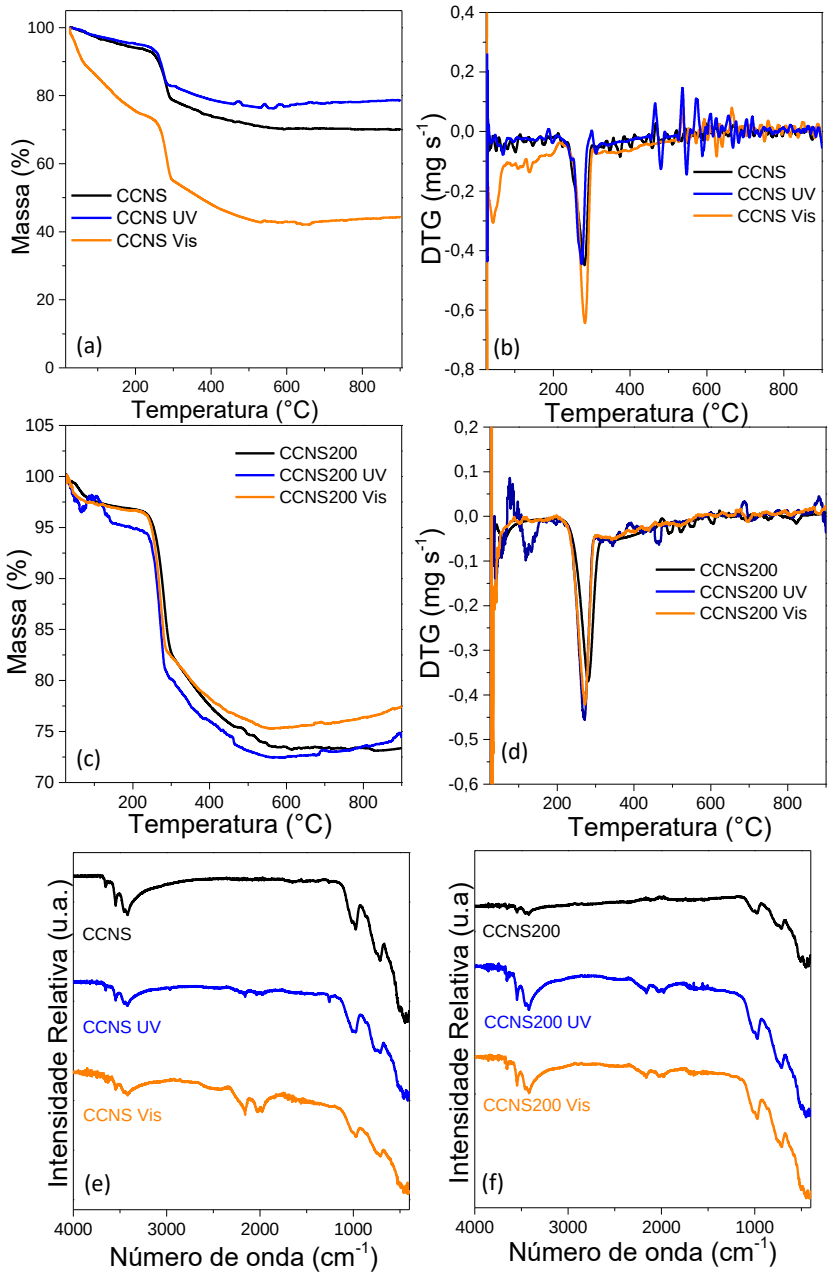
As curvas TG para CCDG e CCDG200 (Figura 43(a) e (c)) apresentam perfis e massa residual muito similares antes e depois dos testes de estabilidade (cerca de 5%). Esse resultado já indica que os testes não promoveram alterações consideráveis nas cápsulas.

Os espectros vibracionais mostrados na Figura 43(e) e (f) corroboram com a conclusão de que tanto a CCDG quanto a CCDG200 são estáveis após a

irradiação de luz UV e visível na presença de peróxido de hidrogênio, já que as principais bandas de absorção presentes antes do tratamento com luz são coincidentes com as presentes após o tratamento. A única alteração perceptível foi o surgimento de uma banda larga em 3300 cm^{-1} referente a grupos hidroxila provenientes de moléculas de água.[77]

A Figura 44 apresenta as curvas TG, DTG os espectros vibracionais para as amostras NS antes e após os testes.

Figura 44. Curvas TG (a,c), DTG (b, d) e espectros vibracionais (e, f) para as cápsulas CCNS e CCNS200 antes e após os testes de estabilidade na presença de H_2O_2 e luz UV e Vis



A curva TG para a CCNS e CCNS200 (Figura 44(a) e (c)) antes dos testes de estabilidade apresentam perfis similares, indicando que as espécies que inicialmente estão presentes nas amostras, continuam presentes após os testes com irradiação de luz UV e visível na presença de H_2O_2.

Os espectros vibracionais (Figura 44(e) e (f)) de todas as amostras de cápsulas apresentam bandas coincidentes. No caso da cápsula CCNS, os espectros após o tratamento com luz UV e Vis mostram as bandas entre 3652 cm^{-1} e 3418 cm^{-1} menos intensas que as mesmas no espectro da cápsula antes dos testes, indicando uma possível redução da concentração de $Al(OH)_3$, já que essas bandas são referentes a vibrações de grupos (O-H) e (Al-OH) do hidróxido de alumínio.[77] O que pode ter ocorrido é a oxidação de $Al(OH)_3$ a AlO(OH) na presença do agente oxidante e a irradiação de luz. No caso da cápsula CCNS200, o que foi observado é o aumento da intensidade das bandas relativas a vibrações de $Al(OH)_3$, indicando que durante os testes com essa amostra houve a formação do hidróxido. Foram observadas bandas para ambas amostras de cápsulas após os testes com luz UV e visível em 2170 cm^{-1}, 2027 cm^{-1} e 1962 cm^{-1}, região em que as bandas de vibrações de CO aparecem.[89] O surgimento dessas bandas indica que as amostras podem ter adsorvido pequenas concentrações de CO_2 da água. Esse processo de adsorção de CO_2 provavelmente é pouco significativo, uma vez que as bandas na região em questão são pouco intensas.[90]

As análises empregadas após os testes mostraram pequenas alterações nas cápsulas NS que dificilmente comprometem a utilização dessas amostras após as reações com peróxido de hidrogênio e luz UV ou Vis, indicando que tanto a CCNS quanto a CCNS200 são estáveis sob as condições empregadas.

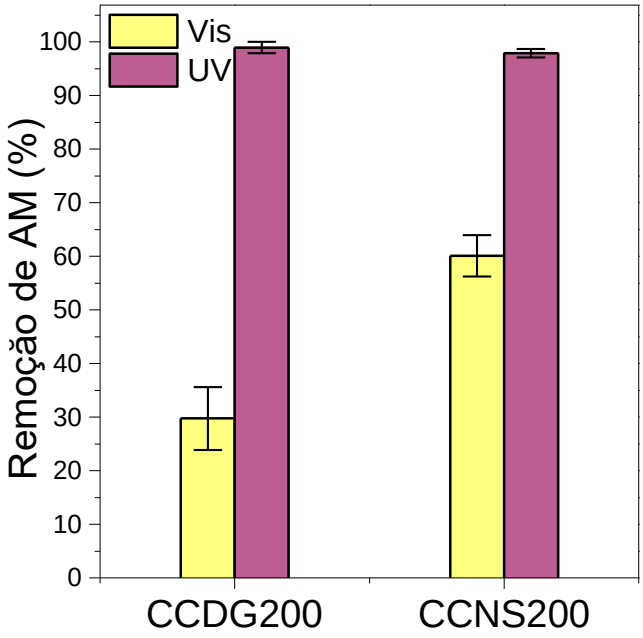
V.7 Aplicação das cápsulas de café usadas como catalisadores em reações foto-Fenton

V.7.1. <u>Oxidação de azul de metileno</u>

A fim de avaliar a atividade em reações foto-Fenton, 2 amostras de cápsulas foram selecionadas devido ao desempenho nas reações com QN, as cápsulas CCDG200 e CCNS200, e aplicadas na remoção de azul de metileno

na presença de luz e peróxido de hidrogênio. A Figura 45 apresenta os resultados obtidos para as cápsulas CCDG200 e CCNS200.

Figura 45. Remoção total de AM pelas cápsulas CCDG200 e CCNS200 sob irradiação de luz UV e VIS



A cápsula CCDG200 removeu em média aproximadamente 30% e 99% do corante sob luz UV e visível, respectivamente. Já a cápsula CCNS200 obteve uma remoção média de 60% sob luz visível e 98% sob luz UV, aproximadamente. Os resultados mostraram que ambas amostras de cápsulas são capazes de remover mais do corante sob irradiação de luz UV, indicando que são mais ativas sob incidência de radiação nessa faixa de comprimento de onda.

Considerando apenas os testes sob luz visível, é possível observar que a cápsula CCNS200 remove o dobro de AM que a CCDG200 remove. Tal resultado pode ser justificado pela concentração de metais ativos nas amostras, já que através do mapeamento químico obtido por EDS (Figura 33, página 57) foi possível observa uma distribuição muito maior de metais como Ti, Fe e Cu na CCNS200 do que na amostra CCDG200. Os testes sob luz UV não permitem uma diferenciação entre a atividade das amostras, uma vez que ambos removeram praticamente 100% do AM utilizado.

Ao analisar a atividade dessas cápsulas observando os resultados obtidos para os testes em processos tipo-Fenton e foto-Fenton, conclui-se que há uma

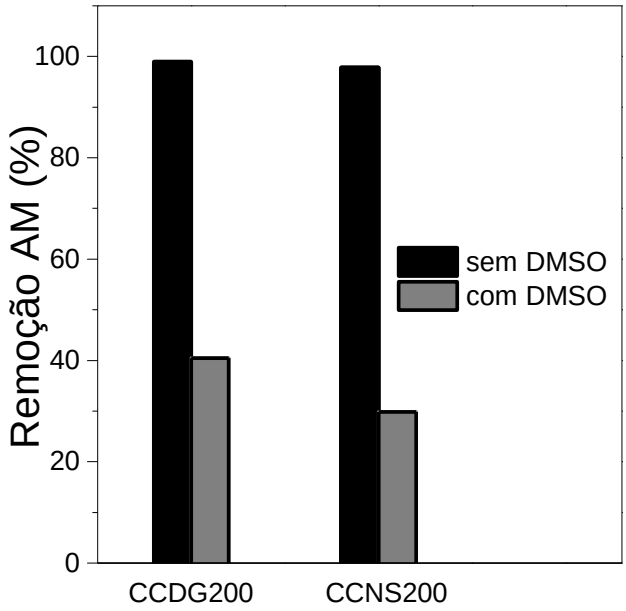
tendência de que as cápsulas DG sejam mais eficientes que os NS em reações em meio oleoso ou bifásicas, justamente devido a parte polimérica desses, que promove uma melhor interação entre os catalisadores, solvente orgânico e substrato. Por outro lado, ao se pensar em reações em meio aquoso, as amostras NS tendem a se sobressair por suas matrizes serem essencialmente óxido ou hidróxido de alumínio, o que favorece a dispersão dos catalisadores no meio.

Na literatura, é possível encontrar materiais similares aplicados para remoção de azul de metileno. BENTO *et al* (2016) obteve materiais baseados em lama vermelha e PET e aplicou em reações do tipo-Fenton utilizando 10 mL de uma solução de AM 10 ppm e removendo 85% do substrato em 24 h de reação.[22] LI *et al* (2017) obteve um compósito de Fe e Cu tratado termicamente sob atmosfera de ar durante 4 h a 350 °C que quando utilizado para remoção de AM sob irradiação de luz visível removeu 50% da concentração inicial em 3 h.[91] DE MENDONÇA *et al* (2016) obteve compósitos de Fe/C utilizando resíduo de bio-oléo que removeram 90% de AM em 3 h, empregando uma solução de concentração inicial de 50 ppm sob irradiação de luz UV.[92] Ao se comparar esses resultados com os obtidos nesse estudo da atividade catalítica das cápsulas, é possível concluir que esse resíduo apresenta taxas de remoção de AM em meio aquoso excelentes, principalmente considerando que as concentrações de metais ativos nas cápsulas são bem abaixo do que se costuma utilizar na literatura. Além disso, é interessante destacar a versatilidade desses catalisadores, uma vez que, apresentaram taxas de remoção de contaminantes promissoras tanto para reações bifásicas, quanto para reações aquosas.

V.7.2. Testes de captura de radicais

A fim de obter algumas indicações em relação ao mecanismo de oxidação de AM, um teste de remoção foi feito sob irradiação de luz UV e na presença de um agente sequestrante de radicais, o DMSO. A Figura 46 (página 78) apresenta os resultados obtidos para os materiais CCDG200 e CCNS200.

Figura 46. Remoção total de AM pelos materiais CCDG200 e CCNS200 na ausência e na presença de DMSO sob irradiação de luz UV

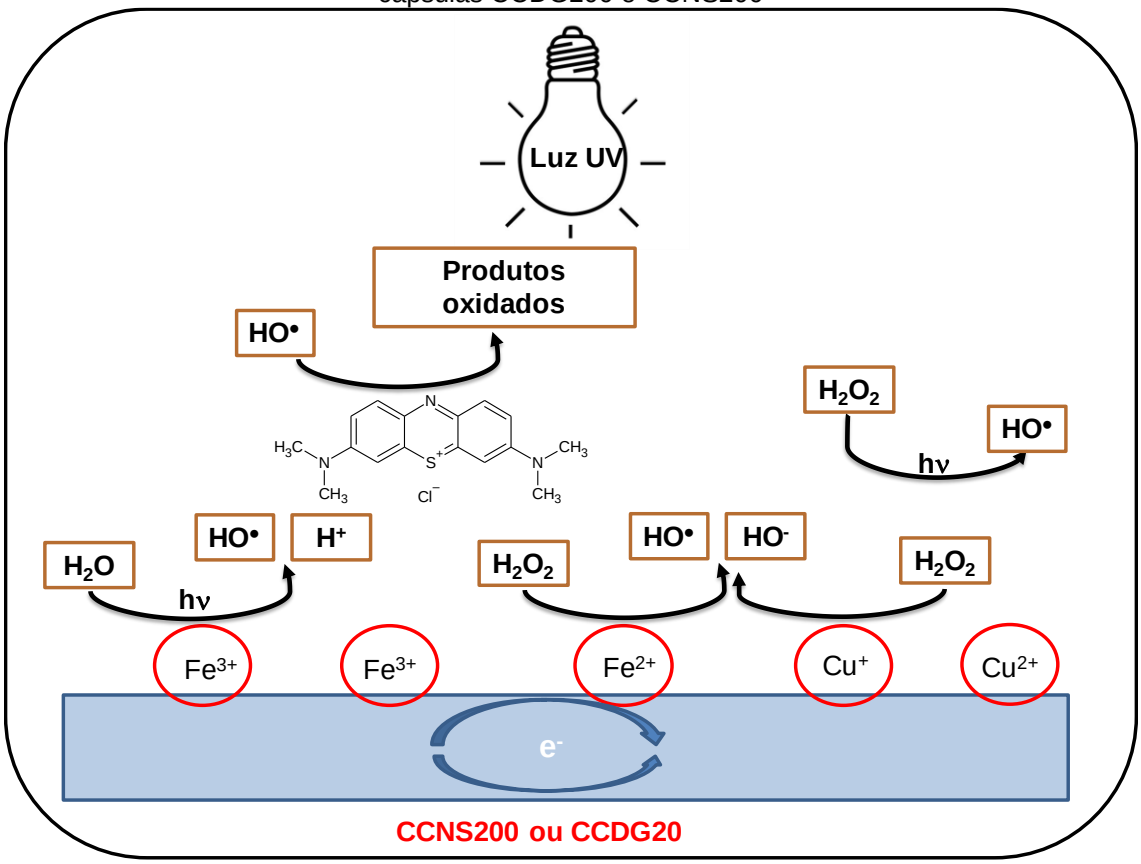


Os testes mostraram que enquanto na ausência de DMSO, as cápsulas foram capazes de remover cerca de 100% do AM, ao se adicionar o sequestrante, a remoção de AM cai para 41% para a CCDG200 e 30% para a CCNS200. Como o DMSO é um conhecido agente capturador de radicais hidroxil ($^{\bullet}OH$)[93], os testes indicam que esta espécie altamente reativa tem um papel fundamental na oxidação do AM sob irradiação de luz UV para ambas amostras.

O principal radical formado durante uma reação tipo-Fenton é justamente $^{\bullet}OH$, além de $HO_2^{\bullet}$, sendo que o primeiro tem um potencial redutor cerca de 1,7 vezes maior que o último.[94] Como os testes com DMSO indicaram a grande relevância desse radical no mecanismo de oxidação de AM catalisado pelas amostras de cápsulas, é provável que as espécies $^{\bullet}OH$ promovam a abstração de H de ligações C-H, N-H e O-H, além da adição de grupos hidroxila nos anéis aromáticos das moléculas do corante.[36,94]

Com base nos resultados dos testes de captura de radicais, um mecanismo para oxidação de AM por espécies de ferro e cobre foi proposto para as cápsulas quando aplicadas para remoção AM sob irradiação de luz UV (Figura 47, página 79).

Figura 47. Proposta de mecanismo de oxidação de AM por espécies de Fe e Cu para as cápsulas CCDG200 e CCNS200



Fonte: A autora

A oxidação do azul de metileno sob a irradiação de luz UV também ocorre devido a presença do óxido de titânio nas cápsulas. Radicais •OH se formam na superfície do catalisador através de uma vacância deixada na banda de valência com H_2O e ^-OH presentes no meio. Também pode ocorrer a formação de radicais superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e hidroperoxil através da combinação de elétrons excitados para a banda de condução com oxigênio dissolvido em água, como mostrado na Figura 5 (página 11). Além disso, pode acontecer a recombinação de radicais hidroxil livres para formar H_2O_2 e a interação e, consequentemente, fragmentação de moléculas de AM com o par elétron-vacância formado nas bandas de condução e valência.[31,45]

V.8 CONCLUSÃO PARCIAL

A partir da caracterização das cápsulas moídas (CCDG e CCNS) e as tratados termicamente (CCDG200 e CCNS200) foi avaliada a composição, morfologia e estabilidade térmica das cápsulas.

A cápsula CCDG200 tem uma composição muito similar à CCDG, sendo caracterizadas pela presença de polipropileno e TiO_2 principalmente, além de espécies de Al, Fe e Cu. O tratamento térmico promoveu alterações, no caso das cápsulas da Dolce Gusto®, na morfologia da amostra, uma vez que a CCDG se apresenta na forma de fragmentos poliméricos e a CCDG200 na forma de grãos. Em relação ao teste com QN, a amostra CCDG (32% de remoção) se apresentou como uma opção mais viável, devido à diferença de superfície de contato. Já em relação ao teste com DBT, a amostra CCDG200 (40% de remoção) removeu um percentual maior do substrato em relação à CCDG, apesar da superfície de contato da amostra tratada termicamente ser menor que a da moída.

A amostra CCNS200 apresentou uma composição similar à da CCNS, indicando a presença de espécies de Al, Ti, Cu e Fe. A diferença de atividade entre a cápsula não tratada termicamente e a tratada foi irrisória no caso de remoção de QN e DBT, sendo que foram melhores no teste com as moléculas de DBT, com taxas de remoção entre 33% e 37%.

Os testes de reutilização indicaram que o tratamento térmico colaborou com a estabilidade da cápsula CCDG200 com o passar dos ciclos de aplicação, enquanto para as cápsulas NS não aparenta ter feito diferença considerando apenas a possibilidade de reutilização dessas amostras de cápsulas. Os testes de estabilidade mostram que, após submetidos a condições reacionais de um processo tipo-Fenton, a composição e estrutura das cápsulas se manteve. Os testes de lixiviação mostraram que as concentrações de metais lixiviados é baixa e inferiores aos limites exigidos na legislação.

Quanto a atividade foto-catalítica, tanto a amostra CCDG200 quanto a CCNS200, apresentaram ótimos resultados na remoção de AM. Ambas amostras foram mais eficientes sob radiação de luz UV e, após os testes de capturas de radicais, ficou evidente que o radical $^{\bullet}OH$ desempenha um papel

predominantemente como espécie oxidante no mecanismo de reação das cápsulas CCDG200 e CCNS200.

CAPÍTULO VI:
Conclusões e Perspectivas Futuras

VI. Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesse trabalho, as cápsulas de café monodose usadas das marcas Dolce Gusto® e Nespresso® foram estudadas a fim de avaliar a constituição e atividade catalítica. As caracterizações mostraram que as cápsulas DG são compostas principalmente por um polímero, o polipropileno. Além disso, há ainda nesse resíduo Ti, Fe e Cu, devido a pigmentos adicionados ao plástico e a cobertura de tinta das cápsulas, e Al, devido a uma fina camada desse metal no interior das cápsulas. Já as cápsulas NS são compostas principalmente por alumínio, mas também apresentam Ti, Fe e Cu em sua composição também devido a tinta que recobre as cápsulas.

As cápsulas apresentaram atividade em testes de remoção de algumas moléculas orgânicas. Nas condições estudadas, as cápsulas NS e DG se mostraram mais ativas para oxidação de moléculas com nitrogênio em sua estrutura, a quinolina e o azul de metileno, uma vez que a remoção de dibenzotiofeno foi atribuída ao fenômeno de adsorção.

As cápsulas DG foram mais eficientes nas oxidações bifásicas, indicando que a parte polimérica dessas amostras de cápsulas contribui com uma melhor interação com substrato e solvente. A amostra CCDG removeu 32% da concentração inicial de QN, resultado promissor ao se comparar com alguns materiais descritos na literatura obtidos por processos de síntese elaborados e com concentrações de metais ativos muito superiores à das cápsulas que apresentam taxas remoções similares e até inferiores que a obtida para a cápsula CCDG. Já as cápsulas NS têm potencial para serem empregadas como adsorvente de moléculas sulfuradas, já que a amostra CCNS200 removeu até 100 vezes mais que adsorventes descritos na literatura.

Quanto as reações em meio aquoso, ambas as cápsulas removeram aproximadamente 100% de azul de metileno sob irradiação de luz UV. Sob irradiação de luz visível, a cápsula CCDG200 removeu em média cerca de 30%, enquanto que a CCNS200 removeu em média 60% da concentração inicial de AM, indicando que para reações aquosas a cápsula NS tratada termicamente é mais eficiente por ser composta principalmente por óxidos de alumínio e se dispersar melhor no meio.

O estudo realizado mostrou que a moagem e o tratamento térmico das cápsulas, em geral, melhoram a eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos utilizados nos testes. No caso das cápsulas DG, o tratamento térmico melhorou inclusive a estabilidade em relação a reutilização em mais de 1 ciclo de oxidação de QN, totalizando 4 ciclos de aplicação.

As cápsulas de café são um resíduo de destinação problemática, mas que apresentam diversas características que merecem ser estudadas para possibilitarem a aplicação como catalisadores versáteis, uma vez que apesar das concentrações de metais ativos para catálise serem muito baixas, os resultados obtidos nesse trabalho foram promissores tanto em meio bifásico, quanto em meio aquoso. Com a otimização das condições experimentais e testes envolvendo outros contaminantes ambientais, a eficiência de remoção obtida pode ser muito superior. Além disso, a obtenção de compósitos a partir das cápsulas de café e outros tipos de materiais e, até mesmo, outro tipo de resíduo, ou a impregnação com metais ativos podem ser formas de viabilizar estudos de remoção em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alfaia RG de SM, Costa AM, Campos JC. Municipal solid waste in Brazil: A review. *Waste Manag Res*. 2017;35(12):1195-1209. doi:10.1177/0734242X17735375

2. Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*. 2017;197:177-198. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

3. de Bomfim ASC, Maciel MMÁD, Voorwald HJC, Benini KCC de C, de Oliveira DM, Cioffi MOH. Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules. *Waste Management*. 2019;83:123-130. doi:10.1016/j.wasman.2018.11.006

4. dos Reis MAA, Martins MD, Pinto PCM, Pereira PMR, Duarte VTD. Como se fazem cápsulas para café? Relatório. Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto. Porto, 2012.

5. Diniz CV. Reaproveitamento de resíduo da indústria do café para remediação ambiental. Trabalho de conclusão de curso. CEFET-MG, 2017.

6. Mambrini RV, Saldanha ALM, Ardisson JD, Araujo MH, Moura FCC. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. *Applied Clay Science*. 2013;83-84:286-293. doi:10.1016/j.clay.2013.08.030

7. Diniz CV, da Fonseca ME, Binatti I, Ardisson JD, Lorençon E, Mambrini RV. Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. *Research on Chemical Intermediates*. 2018;44(7):4339-4351. doi:10.1007/s11164-018-3390-4

8. Mansour AM. Photocatalytic degradation of methylene blue with hematite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of fluoroquinolones oxalato–iron(III) complexes. *RSC Adv*. 2015;5(76):62052-62061. doi:10.1039/C5RA12157D

9. Lopes GR., Ferreira AS, Pinto M, et al. Carbohydrate content, dietary fibre and melanoidins: Composition of espresso from single-dose coffee capsules. *Food Research International*. 2016;89:989-996. doi:10.1016/j.foodres.2016.01.018

10. Camoleze N. Diversidade no mercado de cápsulas. Revista Espresso. Published June 20, 2018. Accessed December 4, 2019. https://revistaespresso.com.br/2018/06/20/diversidade-no-mercado-de-capsulas/

11. Lanctuit HB, Duc TM, Viard J. Coated Container. Titular: Nestec S.a.. US n. US 9.415,913 B1. Depósito: 8 nov. 2013. Concessão: 6 maio 2016. Acesso: 21 de novembro de 2019.

12. Yeretzian C, Blank I, Wyser Y. Protecting the Flavors—Freshness as a Key to Quality. In: The Craft and Science of Coffee. Elsevier; 2017:329-353. doi:10.1016/B978-0-12-803520-7.00014-1 13. Maddah HA. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*. 2016;6(1):1-11.

13. Maddah HA. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*. 2016;6(1):1-11.

14. Cápsulas de alumínio mantêm aroma e sabor do café. *Portal Embalagens de Alumínio*. Outubro de 2016. http://embalagensdealuminio.com.br/capsulas-de-aluminio-mantem-aroma-e-sabor-do-cafe/. Accesso: 4 de dezembro de 2019.

15. Shaha SS, Ahmadb I, Ahmad W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;304:205-213. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.046

16. De Brites-Nóbregaa FF, Polo ANB, Benedetti AM, et al. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263:61-66. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.061

17. Li B, Dong Y, Li M, Ding Z. Comparative study of different Fe(III)-carboxylic fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for dye degradation. *J Mater Sci*. 2014;49(22):7639-7647. doi:10.1007/s10853-014-8472-0

18. González-Bahamón LF, Mazille F, Benítez LN, Pulgarín C. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011;217(1):201-206. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.10.009

19. Zheng J, Gao Z, He H, Yang S, Sun C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. Chemosphere. 2016;150:40-48. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.001

20. Almeida CA, Oliveira AF de, Pacheco AA, Lopes RP, Neves AA, Lopes Ribeiro de Queiroz ME. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. *Chemosphere*. 2018;209:411-420. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.071

21. Baral SS, Das SN, Rath P, Chaudhury GR. Chromium(VI) removal by calcined bauxite. *Biochemical Engineering Journal*. 2007;34(1):69-75. doi:10.1016/j.bej.2006.11.019

22. Bento NI, Santos PSC, de Souza TE, Oliveira LCA, Castro CS. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;314:304-311. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.066

23. W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. Journal of Hazardous Materials. 2011;185(2-3):619-625. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.063

24. Jose S, Reddy ML. Lanthanum–strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near-infrared reflectance. Dyes and Pigments. 2013;98(3):540-546. doi:10.1016/j.dyepig.2013.04.013

25. Chen F, Ma W, He J, Zhao J. Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives | The Journal of Physical Chemistry A. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0144350. Acesso 24 de janeiro de 2020.

26. Guimarães IR, Oliveira LCA, Queiroz PF, et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*. 2008;347(1):89-93. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.001

27. Guzmán J, Mosteo R, Ormad MP, Ovelleiro JL. Combined Photo-Fenton–SBR Processes for the Treatment of Wastewater from the Citrus Processing Industry. *J Agric Food Chem*. 2015;63(2):391-397. doi:10.1021/jf505377a

28. Diniz CV, Nascimento JV, Binatti I, Freitas PE, Mambrini RV. Hybrid catalysts based on waste electrical and electronic equipment supported on bentonite for the removal of contaminants compounds in liquid phase. Catalysis Today. October 2018. doi:10.1016/j.cattod.2018.10.030

29. Avci N, Smet PF, Poelman H, et al. Characterization of TiO2 powders and thin films prepared by non-aqueous sol–gel techniques. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2009;52(3):424-431. doi:10.1007/s10971-009-2028-9

30. Fonseca FMC, Oréfice RL, Patricio PS de O. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO2 na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. *Polímeros*. 2014;24(3):395-401. doi:10.4322/polimeros.2014.022

31. Parangi T, Mishra MK. Titania Nanoparticles as Modified Photocatalysts: A Review on Design and Development. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2019;39(2):90-126. doi:10.1080/02603594.2019.1592751

32. Chow C-F, Wong W-L, Chan C-S, Li Y, Tang Q, Gong C-B. Breakdown of plastic waste into economically valuable carbon resources: Rapid and effective chemical treatment of polyvinylchloride with the Fenton catalyst. *Polymer Degradation and Stability*. 2017;146:34-41. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.016

33. Tadić D, Mimovic P, Jovana K, Marija Z-Đ. A fuzzy bi-linear management model of electrical and eloctronic waste in reverse logistic chains. Yugoslav journal of operations research. 2015;26. doi:10.2298/YJOR131015037T

34. Localizador de Lojas | Nespresso Brasil. https://www.nespresso.com:443/br/pt/localizador-lojas. Acesso: 4 de dezembro de 2019.

35. Pontes N. À espera de reciclagem, cápsulas de café sobrecarregam aterros sanitários - Seminários Folha. Folha de S.Paulo. http://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2016/06/1784370-a-espera-de-reciclagem-capsulas-de-cafe-sobrecarregam-aterros-sanitarios.shtml. Publicado: 2016. Accesso: 11 de fevereiro de 2020.

36. Araújo KS de, Antonelli R, Gaydeczka B, Granato AC, Malpass GRP. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. *Revista Ambiente & Água*. 2016;11(2):387-401. doi:10.4136/ambi-agua.1862

37. Fioreze M, Santos EP dos, Schmachtenberg N. Advanced oxidative processes: fundamentals and environmental application. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. 2014;18(1):79-91. doi:10.5902/2236117010662

38. Kang I-S, Xi J, Hu H-Y. Photolysis and photooxidation of typical gaseous VOCs by UV Irradiation: Removal performance and mechanisms. *Front Environ Sci Eng*. 2018;12(3):8. doi:10.1007/s11783-018-1032-0

39. El-taliawy H, Ekblad M, Nilsson F, et al. Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters. *Chemical Engineering Journal*. 2017;325:310-321. doi:10.1016/j.cej.2017.05.019

40. Li Y, Wang S. Supercritical Water Oxidation for Environmentally Friendly Treatment of Organic Wastes. *Advanced Supercritical Fluids Technologies*. Published online October 12, 2019. doi:10.5772/intechopen.89591

41. Lofrano G, Meriç S, Zengin GE, Orhon D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. *Sci Total Environ*. 2013;461-462:265-281. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.004

42. Cheng M, Zeng G, Huang D, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:582-598. doi:10.1016/j.cej.2015.09.001

43. Aguiar A, Ferraz A, Contreras D, Rodríguez J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*. 2007;30(3):623-628. doi:10.1590/S0100-40422007000300023

44. Cai J, Huang J, Ge M, Iocozzia J, Lin Z, Zhang KQ, Lai Y. Immobilization of Pt Nanoparticles via Rapid and Reusable Electropolymerization of Dopamine on TiO2 Nanotube Arrays for Reversible SERS Substrates ... - PubMed - NCBI. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28296083. Acesso: 27 de janeiro 2020.

45. Chawla P, Sharma SK, Toor AP. Optimization and modeling of UV-TiO_2 mediated photocatalytic degradation of golden yellow dye through response surface methodology. *Chemical Engineering Communications*. 2019;206(9):1123-1138. doi:10.1080/00986445.2018.1550392

46. Oliveira AAS, Christofani T, Teixeira IF, Ardisson JD, Moura FCC. Magnetic amphiphilic nanocomposites based on silica–carbon for sulphur contaminant oxidation. *New J Chem*. 2015;39(7):5445-5452. doi:10.1039/C5NJ00593K

47. Mambrini RV. Sistemas magnéticos nanoestruturados para a remoção seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo. Tese (Doutorado). UFMG. Belo Horizonte, 2013.

48. Dua C, Yia H, Tanga X, et al. Desulfurization and denitrification experiments in SDA system: a new high-efficient semi-dry process by NaClO2 - Sep. Purif. Technol. - X-MOL. https://www.x-mol.com/paper/5793854. Acesso: 7 de janeiro 2020.

49. Nacional I. RESOLUÇÃO Nº 807, DE 23 DE JANEIRO DE 2020 - RESOLUÇÃO Nº 807, DE 23 DE JANEIRO DE 2020 - DOU - Imprensa Nacional. Accessed July 15, 2020. http://www.in.gov.br/web/dou

50. Mambrini RV, Maia CZ, Ardisson JD, de Souza PP, Moura FCC. Fe/C and FeMo/C hybrid materials for the biphasic oxidation of fuel contaminants. *New J Chem*. 2017;41(1):142-150. doi:10.1039/C6NJ02718K

51. Teimouri A. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41. *INT J HYDROG ENERGY*. 2018;43(31):14816-14833. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.102

52. Ogunlaja AS, Alade OS. Catalysed oxidation of quinoline in model fuel and the selective extraction of quinoline-N-oxide with imidazoline-based ionic liquids. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018;27(2):159-168. doi:10.1016/j.ejpe.2017.02.004

53. Ogunlaja AS, Abdul-quadir MS, Kleyi PE, Ferg EE, Watts P, Tshentu ZR. Towards oxidative denitrogenation of fuel oils: Vanadium oxide-catalysed oxidation of quinoline and adsorptive removal of quinoline-N-oxide using 2,6-pyridine-polybenzimidazole nanofibers. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019;12(2):198-214. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.010

54. Samal K, Kar S, Trivedi S. Ecological floating bed (EFB) for decontamination of polluted water bodies: Design, mechanism and performance. *Journal of Environmental Management*. 2019;251:109550. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109550

55. Mesquita A, Guimarães I, Castro G, Gonçalves M, Ramalho T, Guerreiro M. Boron as a promoter in the goethite (α-FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;192. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.051

56. Forquet N e Dufresne M. Simple deterministic model of the hydraulic buffer effect in septic tanks. *Water and Environment Journal*, 29: 360-364 (2015). doi:10.1111/wej.12114

57. Anjum M, Al-Makishah NH, Barakat MA. Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;102:615-632. doi:10.1016/j.psep.2016.05.022

58. Mahmood Q, Baig SA, Nawab B, Shafqat MN, Pervez A, Zeb BS. Development of low cost household drinking water treatment system for the earthquake affected communities in Northern Pakistan. *Desalination*. 2011;273(2):316-320. doi:10.1016/j.desal.2011.01.052

59. Jensen C e Gujarathi N. Characterization of a macrophyte microcosm as a surface water treatment system for antibiotics. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34(6) . Junho de 2015. DOI: 10.1002/ep.12158

60. Badawy MI, El-Wahaab RA, Moawad A, Ali MEM. Assessment of the performance of aerated oxidation ponds in the removal of Persistent Organic Pollutants (POPs): A case study. *Desalination*. 2010;251(1):29-33. doi:10.1016/j.desal.2009.10.001

61. Performance comparison of sand and fine sawdust vermifilters in treating concentrated greywater for urban poor. *Environmental Technology*. 36(21):1-11. Abril de 2015. DOI: 10.1080/09593330.2015.1046951

62. Banerjee S, Chattopadhyaya MC. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S1629-S1638. doi:10.1016/j.arabjc.2013.06.005

63. Abbott Chalew TE, Ajmani GS, Huang H, Schwab KJ. Evaluating nanoparticle breakthrough during drinking water treatment. *Environ Health Perspect*. 2013;121(10):1161-1166. doi:10.1289/ehp.1306574

64. Kidak R, Ince NH. Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1453-1457. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.021

65. Moussa DT, El-Naas MH, Nasser M, Al-Marri MJ. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*. 2017;186:24-41. doi:10.1016/j.jenvman.2016.10.032

66. Zhang P, Lo I, O'Connor D, Pehkonen S, Cheng H, Hou D. High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe2O4 nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;508:39-48. doi:10.1016/j.jcis.2017.08.025

67. Hernandez-Martínez AR, Lujan-Montelongo JA, Silva-Cuevas C, et al. Swelling and methylene blue adsorption of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel. *Reactive and Functional Polymers*. 2018;122:75-84. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.008

68. Mansour AM. Photocatalytic degradation of methylene blue with hematite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of fluoroquinolones oxalato–iron(iii) complexes. RSC Adv. 2015;5(76):62052-62061. doi:10.1039/C5RA12157D

69. Moreira AJ, Campos LO, Freschi GPG. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. *Acta Brasiliensis*. 2018;2(3):100-105. doi:10.22571/2526-4338110

70. Favaro MM, Branciforti MC, Bretas RES. A X-ray study of β-phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins. *Mat Res*. 2009;12(4):455-464. doi:10.1590/S1516-14392009000400014

71. Akinci A, Akbulut H, Yilmaz F. The Effect of the Red Mud on Polymer Crystallization and the Interaction between the Polymer-Filler. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007;46(1):31-36. doi:10.1080/03602550600916258

72. Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill; 2003.

73. Santos RLP, Ribeiro PC, Vieira DA, Santos PTA, Sasaki JM, Costa ACFM. Difração de Raios X e Refinamento por Rietveld de Ferritas Mn0.65Zn0.35Fe2O4 sintetizada por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.3 (2011) 145-150.

74. Tan M. Characterization of the surface film on Zr-based bulk metallic glass using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). *J ALLOY COMPD*. 2011;509(19):5926-5930. doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.051

75. Vieira PHC. Síntese e caracterização de filmes de polietileno/poli(álcool vinílico) contendo nanopartículas de negro de fumo e sílica. Dissertação (Mestrado). UFRJ. Rio de Janeiro, 2016.

76. Prado CMR, Alves MIR, Leles MIG, et al. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. Cerâmica. 2012;58(345):111-117. doi:10.1590/S0366-69132012000100018

77. Boumaza A, Favaro L, Lédion J, et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. Journal of Solid State Chemistry. 2009;182(5):1171-1176. doi:10.1016/j.jssc.2009.02.006

78. Qiu Y, Zhou J. Highly effective and green microwave catalytic oxidation degradation of nitrophenols over Bi2O2CO3 based composites without extra chemical additives. *Chemosphere*. 2019;214:319-329. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.125

79. Boumaza A, Favaro L, Lédion J, et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. Journal of Solid State Chemistry. 2009;182(5):1171-1176. doi:10.1016/j.jssc.2009.02.006

80. Brazilian Limonite for the Oxidation of Quinoline: High Activity after a Simple Magnetic Separation | Energy & Fuels. Accessed February 3, 2020. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef900480x

81. Badoga S, Sharma R, Dalai AK, Adjaye J. Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA. *Fuel*, 128:30–38. Julho de 2014. doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.056

82. Sarda KK, Bhandari A, Pant KK, Jain S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al2O3 and Ni/ZSM-5 extrudates. *Fuel*. 2012;93:86-91. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.020

83. Santos AL, Reis RA, Rossa V, et al. Silica–alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. *Materials Letters*. 2012;83:158-160. doi:10.1016/j.matlet.2012.06.011

84. Libano EVDG, Visconte LLY e Pacheco EBAV.Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. Polímeros [online]. 2012, vol.22, n.5, pp.430-435. https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000063

85. Kotani M, Inoue T, Kohyama A, Katoh Y, Okamura K. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC

composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;357(1):376-385. doi:10.1016/S0921-5093(03)00206-5

86. Andreassen E. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. In: Karger-Kocsis J, ed. *Polypropylene*. Vol 2. Springer Netherlands; 1999:320-328. doi:10.1007/978-94-011-4421-6_46

87. Saviello D, Andena L, Gastaldi D, Toniolo L, Goidanich S. Multi-analytical approach for the morphological, molecular, and mechanical characterization after photo-oxidation of polymers used in artworks. *J Appl Polym Sci*. 2018;135(17):46194. doi:10.1002/app.46194

88. CONAMA. Resolução n° 430, 13 de maio de 2011. http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf

89. Shou H, Li L, Ferrari D, Sholl DS, Davis RJ. Use of infrared spectroscopy and density functional theory to study the influence of rubidium on alumina-supported molybdenum carbide catalyst for higher alcohol synthesis from syngas. *Journal of Catalysis*. 2013;299:150-161. doi:10.1016/j.jcat.2012.12.011

90. Ding Y, Alpay E. Equilibria and kinetics of CO2 adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chemical Engineering Science*. 2000;55(17):3461-3474. doi:10.1016/S0009-2509(99)00596-5

91. Li K, Zhao Y, Janik MJ, Song C, Guo X. Facile preparation of magnetic mesoporous Fe3O4/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts. *Applied Surface Science*. 2017;396:1383-1392. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.170

92. de Mendonça FG, Rosmaninho MG, da Fonseca PX, et al. Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reaction. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2017;24(7):6151-6156. doi:10.1007/s11356-016-6480-0

93. Treml J e Smejkal K. Flavonoids as Potent Scavengers of Hydroxyl Radicals. *Comprehensive Reviewsin Food Science and Food Safety*. Vol.15, 2016. doi: 10.1111/1541-4337.12204

94. Oxidative Degradation of Methyl Orange Solution by Fe-MKSF Catalyst: Identification of Radical Species - IOPscience. Accessed February 6, 2020. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012031

ANEXO 1

- Percentual de TiO_2 nas cápsulas DG

Considerando o percentual de massa residual ao fim da TG para a cápsula LDG de 4,5% e que todo o óxido ao fim do processo é TiO_2:

70,87 g de TiO_2 — 47,87 g de Ti

4,5 g de TiO_2 — x

X= 2,7 g de Ti

Ou seja, em 100 g de cápsula há no máximo 2,7 g de Ti, um percentual de 2,7% de Ti.

- Taxa de remoção de DBT

Considerando que a cápsula **CCNS** removeu 34% da concentração inicial de DBT e que foram utilizando 15 mL de uma solução de DBT 500 ppm de S para 30 mg da cápsula:

$$[DBT] = \frac{m}{v} \rightarrow m = [DBT].v \rightarrow m = 7{,}5\ mg\ de\ S =$$

$$0{,}23\ mmol\ de\ S = 0{,}23\ mmol\ de\ DBT$$

Remoção de 34%:

$$0{,}34.0{,}23\ mmol\ de\ DBT = 0{,}078\ mmol\ de\ DBT = 0{,}078\ mmol\ de\ S$$

Taxa de remoção:

$$\frac{0{,}078\ mmol\ de\ S}{0{,}03\ g\ de\ mat} = 2{,}6\ mmol\ de\ S.g(mat)^{-1}$$

Considerando que a cápsula **CCDG200** removeu 40% da concentração inicial de DBT e que foram utilizando 15 mL de uma solução de DBT 500 ppm de S para 30 mg da cápsula:

$$[DBT] = \frac{m}{v} \rightarrow m = [DBT].v \rightarrow m = 7{,}5\ mg\ de\ S =$$

$$0{,}23\ mmol\ de\ S = 0{,}23\ mmol\ de\ DBT$$

Remoção de 40%:

$$0{,}4.0{,}23\ mmol\ de\ DBT = 0{,}092\ mmol\ de\ DBT = 0{,}092\ mmol\ de\ S$$

Taxa de remoção:

$$\frac{0{,}092\ mmol\ de\ S}{0{,}03\ g\ de\ mat} = 3{,}06\ mmol\ de\ S.g(mat)^{-1}$$