

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS**

MAIARA KÄFER

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO
ATIVADO DE OSSOS E ÓXIDO DE FERRO PARA A UTILIZAÇÃO NA
REMOÇÃO DE CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H₂O₂**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**TOLEDO
2018**

MAIARA KÄFER

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO
ATIVADO DE OSSOS E ÓXIDO DE FERRO PARA A UTILIZAÇÃO NA
REMOÇÃO DE CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H₂O₂**

Trabalho de conclusão de Curso de graduação apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO
2018

TERMO DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MAIARA KÄFER

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO DE OSSOS E ÓXIDO DE FERRO PARA A UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H₂O₂

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *campus* Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

Prof. Dra. Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar

Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio

Toledo
2018

RESUMO

KÄFER, Maiara. Preparo e caracterização de compósitos de carvão ativado de ossos e óxido de ferro para a utilização na remoção de corantes por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H₂O₂. 2018. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo. 2018.

Este trabalho teve como objetivo o preparo e caracterização de compósitos de carvão ativado de ossos bovinos e óxido de ferro. As amostras foram preparadas utilizando um carvão ativado de ossos comercial (CA-0) que foi impregnado com óxidos de ferro pela precipitação a partir de uma solução de FeSO₄.7H₂O e soluções de KOH e KNO₃. Duas amostras de compósitos foram preparadas com diferentes teores de óxido de ferro e foram denominadas CA-1 e CA-2, além de uma terceira amostra denominada CA-1T que foi obtida submetendo a amostra CA-1 à um tratamento ácido. O CA e os compósitos Fe/CA foram caracterizados por determinação da concentração de óxido de ferro, determinação do número de iodo, análise de fisissorção de N₂, teste de lixiviação do Fe, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), análise termogravimétrica (TG), decomposição de H₂O₂ e espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados mostraram diferentes tipos de óxidos de ferro presente nos compósitos indicados pela coloração, comportamento magnético e TG. O teor de ferro nos compósitos foi de aproximadamente 4,2 %. A presença dos óxidos de ferro pouco interferiu na porosidade dos compósitos. A amostra CA e o compósito CA-2 apresentaram pH_{PCZ} alcalino (acima de 9), enquanto que a amostra CA-1 e CA-1T apresentaram pH_{PCZ} de 6,5 e 5,3, respectivamente. Os ensaios de adsorção/oxidação de um corante têxtil demonstraram que os compósitos foram eficientes na remoção do corante e que o processo ocorre por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H₂O₂.

Palavras-chaves: Carvão ativado de ossos bovinos; adsorção; oxidação; corante.

ABSTRACT

KÄFER, Maiara. Preparation and characterization of activated charcoal composites of bones and iron oxide for coloring removal utilization by combined action of adsorption and oxidation in presence of H₂O₂. 2018. 48 f. Final Graduation Work – Upper Course of Chemical Processes Technology, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo. 2018.

This study aimed to prepare and characterize activated charcoal composites of bovine bones (CA) and iron oxide. The samples were prepared using a CA of commercial bones (CA-0) that got impregnated with a FeSO₄·7H₂O solution and two other basic solutions (KOH and KNO₃) to precipitate the iron oxides. Two samples of composites were prepared with different iron oxide contents and denominated as CA-1 and CA-2, in addition to a third sample denominated as CA-1T, obtained by submitting the CA-1 sample to an acid treatment in order to grant a lower value of pH_{PCZ} to this sample. CA and Fe/CA composites were characterized through iron oxide concentration determination, iodine number determination, N₂ physisorption analysis, Fe leaching test, point of zero charge (pH_{PCZ}), thermogravimetric analysis (TG), H₂O₂ decomposition and infrared spectroscopy. Results show different types of iron oxides present in the indicated composites by coloring, magnetic behavior and TG. The iron content in the composites was approximately 4,2 %. Iron oxides presence showed little interference in the composites porosity. CA sample and CA-2 composite presented alkaline pH_{PCZ} (above 9), while CA-1 and CA-1T samples presented pH_{PCZ} of 6,5 and 5,3, respectively. The adsorption/oxidation tests of a textile dye evidenced that composites were effective in the remotion of the dye and process occurs by combined action of adsorption and oxidation in presence of H₂O₂.

Keywords: Activated charcoal of bovine bones; adsorption; oxidation; dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de CA.	11
Figura 2. Diagrama log C vs pH para Fe 10 ⁻² mol L ⁻¹ : (a) Fe (III); (b) Fe (II).	15
Figura 3. Etapas da cinética de adsorção: (1) Transporte no seio da solução, (2) Transporte por difusão através da camada limite, (3) Transporte através dos poros, (4) Adsorção.	17
Figura 4. Mecanismo de remoção do corante combinando os processos de adsorção e oxidação.	23
Figura 5. Estrutura molecular do preto reativo 5.	25
Figura 6. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H ₂ O ₂	30
Figura 7. Aspectos visuais do CA puro e amostras impregnadas com óxido de ferro e comportamento frente à aproximação de um ímã: (a) CA-0, (b) CA-1 e (c) CA-2.	32
Figura 8. Isotermas de adsorção de N ₂ : (a) CA-0 e (b) CA-1T.	35
Figura 9. pH final versus pH inicial para as amostras de CA: (a) CA-0; (b) CA-1; (c) CA-1T; (d) CA-2.	37
Figura 10. Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas para as amostras CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2.	38
Figura 11. Decomposição de H ₂ O ₂ na presença do carvão ativado de ossos e dos compósitos Fe/CA.	39
Figura 12. FT-IR do carvão ativado de ossos e compósitos Fe/CA.	40
Figura 13. Concentração de corante versus tempo para os ensaios de adsorção/oxidação: (a) CA-0; (b) CA-1; (c) CA-1T; (d) CA-2. Nas amostras “A” foram acrescentados de 2 mL de H ₂ O e nas amostras “B” foram acrescentados de 2 mL de H ₂ O ₂	42
Figura 14. Espectro de absorção na região UV-Visível das soluções de corante após a adição de H ₂ O/H ₂ O ₂ : (a) CA-0 A; (b) CA-0 B; (c) CA-1 A; (d) CA-1 B; (e) CA-1T A; (f) CA-1T B; (g) CA-2 A; (h) CA-2 B. Nas amostras “A” foram acrescentados de 2 mL de H ₂ O e nas amostras “B” foram acrescentados de 2 mL de H ₂ O ₂	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de poros segundo a IUPAC.....	13
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do corante do corante têxtil utilizado nos ensaios.....	24
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do CA e dos compósitos Fe/CA.	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVO GERAL	10
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 CARVÃO ATIVADO	11
2.1.1 Carvão ativado de ossos	13
2.2 ÓXIDOS DE FERRO	14
2.3 ADSORÇÃO	15
2.3.1 Cinética de Adsorção.....	16
2.3.2 Isotermas de Adsorção	19
2.4 REAÇÃO DE FENTON.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 MATERIAIS	24
3.2 MÉTODOS.....	25
3.2.1 Preparo dos compósitos Fe/CA	25
3.2.2 Caracterização dos compósitos	26
3.2.2.1 Aspectos visuais	26
3.2.2.2 Concentração de óxido de ferro.....	26
3.2.2.3 Determinação do número de iodo.....	27
3.2.2.4 Análise de fisissorção de N ₂	27
3.2.2.5 Teste de lixiviação do Fe	28
3.2.2.6 Ponto de Carga Zero – PCZ	29
3.2.2.7 Análise termogravimétrica (TG)	29
3.2.2.8 Decomposição de H ₂ O ₂	29
3.2.2.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ...	30

3.2.3 Ensaio de adsorção/oxidação.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	32
4.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO.....	41
5 CONCLUSÃO.....	45
6 REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha grande importância no setor econômico do Brasil, destacando-se na geração de empregos diretos e em faturamento (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005). Entretanto, o setor têxtil enquadra-se entre os maiores consumidores industriais de água do mundo e conseqüentemente é responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e forte coloração.

Com a crescente demanda do consumidor por novas paletas de cores surgiu a necessidade de produção de corantes sintéticos, que conseqüentemente devido as suas características químicas, são moléculas de difícil degradação para os microrganismos que antes eram utilizados para degradação de corantes naturais. As moléculas de corante sintéticos possuem estruturas complexas compostas por duas partes principais, uma que é responsável pela fixação à fibra e a outra pelo grupo cromóforo (SILVA, 2015).

A resistência dos corantes frente aos processos convencionais de tratamento de efluentes é bastante visível e afeta principalmente o ecossistema, diminuindo a transparência das águas e a penetração da radiação solar, modificando a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

O aprimoramento das tecnologias existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias tem sido estudado visando diminuir ou eliminar o lançamento de compostos corados aos corpos hídricos. O processo convencional de adsorção envolve a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido. Este processo torna-se atrativo à indústria em termos de investimento inicial, simplicidade de projeto e facilidade de operação. Entretanto, como qualquer outro método, apresenta suas limitações devido às faixas de concentrações aplicáveis (SILVA, 2015).

Comumente utiliza-se o carvão ativado (CA) como material adsorvente devido a sua alta capacidade adsorptiva decorrente principalmente de sua estrutura porosa e altos valores de área superficial, além de possuir boa eficiência; entretanto o processo de adsorção com carvão ativado pode ser ainda mais eficiente quando combinado com a capacidade de oxidação de outros materiais.

Óxidos de ferro são compostos abundantes na crosta terrestre, o que os torna com baixo custo. Em decorrência de seu comportamento químico redox e baixa toxicidade, o ferro tem sido usado em aplicações tecnológicas, especialmente em reações catalíticas (GUIMARÃES, 2007). Assim, quando combinadas as propriedades de adsorção do carvão ativado com a capacidade de oxidação dos óxidos de ferro surge um compósito ferro/carvão ativado (Fe/CA) com elevada eficácia na remoção de corantes da indústria têxtil capaz de extrair altas concentrações de corante presente nos efluentes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar carvão ativado impregnado com óxido de ferro para utilização na remoção de corantes têxtil por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H_2O_2 .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

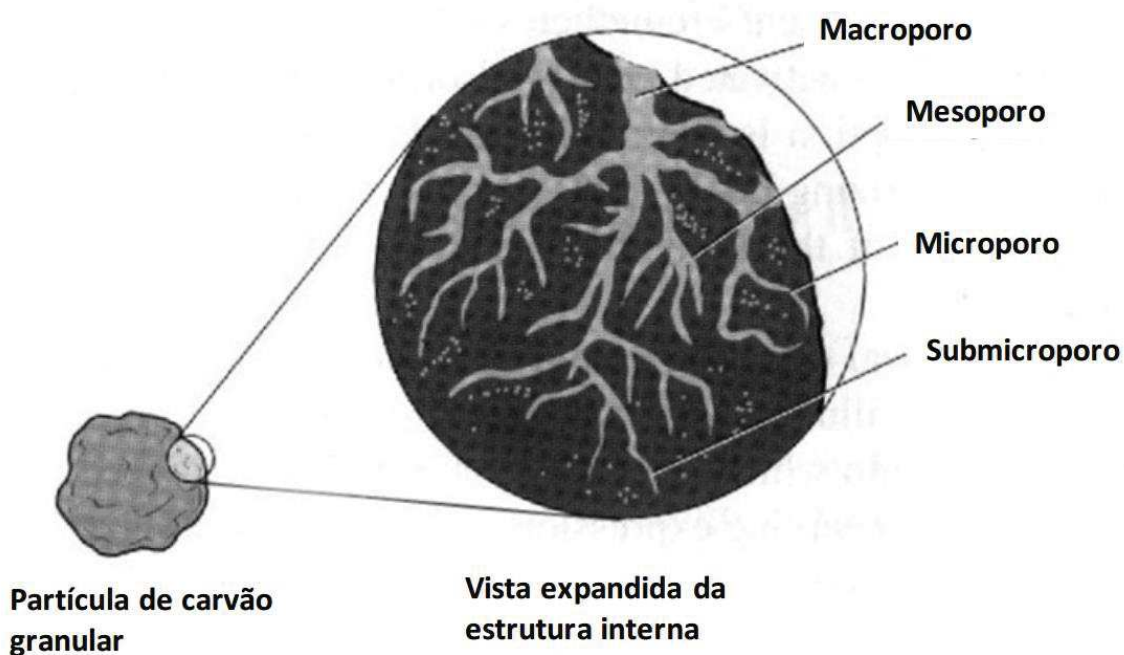
- Preparar compósitos de CA de ossos bovinos impregnados com óxido de ferro;
- Caracterizar os compósitos de Fe/CA;
- Avaliar a lixiviabilidade do oxido de ferro impregnado nos compósitos Fe/CA;
- Avaliar a remoção por adsorção/oxidação do corante na presença de H_2O_2 pelos compósitos Fe/CA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO ATIVADO

De acordo com Claudino (2003), os materiais carbonáceos porosos apresentados sob a forma microcristalina que sofreram um processo a fim de aumentar a porosidade interna, são classificados como carvões ativados (CA). Uma vez ativado, o carvão apresenta um aumento da área superficial e do volume de poros. Este aumento faz com que a superfície do carvão fique com uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade. Na Figura 1 está representada esquematicamente a estrutura interna de uma partícula de carvão ativado e os tipos de poros.

Figura 1. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de CA.



Fonte: Machado (2010).

Por exercer excelente atividade adsorvente, capaz de remover uma grande variedade de contaminantes, as aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de águas residuais, industriais, no controle da emissão de poluentes com redução direta de monóxido de

carbono (CLAUDINO, 2003), nas peneiras moleculares e ainda nos catalisadores servindo como suporte catalítico (RAMOS, 2008); aplicações decorrentes principalmente por conter elevada área superficial.

Grande parte dos materiais carbonáceos já possui certo grau de porosidade, daí a vantagem de sua utilização. No decorrer da ativação a área superficial pode aumentar cerca de 6000%, como resultado da oxidação dos átomos de carbono (DIAS, 2013). Praticamente todos os materiais com elevado teor de carbono podem ser ativados – seja por métodos físicos ou químicos –, destacando-se cascas de coco, de arroz, carvões minerais, madeiras, caroço de pêssego, ossos de animais, entre outros (RAMOS, 2008).

Ioannidou e Zabaniotou (2007), citam que basicamente existem dois principais passos para a produção e fabricação de CA: a carbonização da matéria prima carbonácea abaixo de 800 °C na ausência de oxigênio e a ativação física ou química do produto carbonizado.

A ativação física envolve a carbonização do precursor (matéria carbonácea) seguido da ativação a temperaturas elevadas na presença de gases oxidantes adequados tais como o dióxido de carbono, vapor de água, ar ou suas misturas. Geralmente o CO₂ é usado como gás de ativação, por ser limpo, fácil de manusear e facilita o controle do processo de ativação devido a taxa de reação lenta em temperaturas em torno de 800 °C. As temperaturas de carbonização variam entre 400 a 800 °C enquanto as temperaturas de ativação ficam entre 600 e 900 °C.

Diferente da ativação física, a ativação química ocorre em um único passo: o precursor é misturado com agentes ativadores químicos, desidratantes e oxidantes. Este tipo de ativação oferece vantagens, uma vez que é realizada em uma única etapa, combinando carbonização e ativação. É realizada a temperaturas mais baixas e, portanto, resultando no desenvolvimento de uma melhor estrutura porosa, além disso, parte dos produtos químicos adicionados (tais como sais de zinco e ácido fosfórico) podem ser facilmente recuperados.

A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de um carvão ativado. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros. Baseado nisso, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa quanto à forma (poro aberto ou fechado) e quanto a dimensão dos poros (microporos, mesoporos, macroporos)

(CLAUDINO, 2003). Na Tabela 1 são apresentados os diâmetros dos diferentes tipos de poros e suas características.

Outro aspecto desejado de um CA é um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do CA são importantes características na sua produção. Claudino (2003) descreve que CA são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, pois são importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida.

Tabela 1: Classificação de poros segundo a IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	0 a 2 nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	2 a 50 nm	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	Maior que 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: Adaptado de Claudino 2003.

2.1.1 Carvão ativado de ossos

O carvão de osso pode ser aplicado nos segmentos químico, industrial, alimentício, têxtil, metalúrgico, entre outros. É utilizado na clarificação de açúcar de cana, tratamento de água potável e efluentes. É recomendado para remoção de sais, moléculas coradas além de outras moléculas orgânicas (BONECHAR – LTDA).

De acordo com a ficha de informação de segurança de produto – FISPQ (BONECHAR – LTDA), o carvão de ossos apresenta cerca de 12% de carbono e entre 70 a 75% de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), principal constituinte inorgânico de ossos bovinos.

Uma vez ativado, a avaliação de desempenho dos carvões ativados na indústria é essencialmente realizada pela avaliação do índice de iodo, que é a técnica utilizada para indicação da porosidade e conseqüente área superficial específica do carvão, assim quanto maior o índice de iodo maior a área superficial do carvão. Carvões ativados com elevado número de iodo são potencialmente cotados para a remoção de diversos componentes presentes na água, principalmente compostos orgânicos.

O carvão ativado de ossos apresenta diâmetro médio de poros que pode variar entre 18 a 98 nm (predominam poros de 10 a 50 nm), entretanto estes valores podem variar de acordo com a origem do carvão e as condições de processo no qual o mesmo foi produzido (BONECHAR – LTDA).

Desta forma, conforme as normas estabelecidas pela IUPAC, o carvão de ossos possui estrutura de mesoporos (diâmetro de poros compreendido de 2 a 50 nm), este fato vem apresentando resultados satisfatórios como removedor para diversos contaminantes comumente presentes na água, apresentando, em várias aplicações, desempenho superior a muitos carvões ativados com elevados número de iodo. A presença da matriz mineral de hidroxiapatita, inerte, contribui adicionalmente para as características de adsorção do carvão de osso para diversos compostos, tanto inorgânicos, como orgânicos.

2.2 ÓXIDOS DE FERRO

Óxidos de ferro são compostos abundantes na crosta terrestre, compondo 30% da massa total do planeta. Eles podem ser facilmente encontrados na natureza e sintetizados em laboratório (JEZINI, 2015). Uma pequena parte dos óxidos ocorrem no estado livre, sendo predominantemente, combinada com oxigênio, silício ou enxofre (GUIMARÃES, 2007). Tais óxidos possuem características interessantes devido as suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas (MAGALHÃES, 2008).

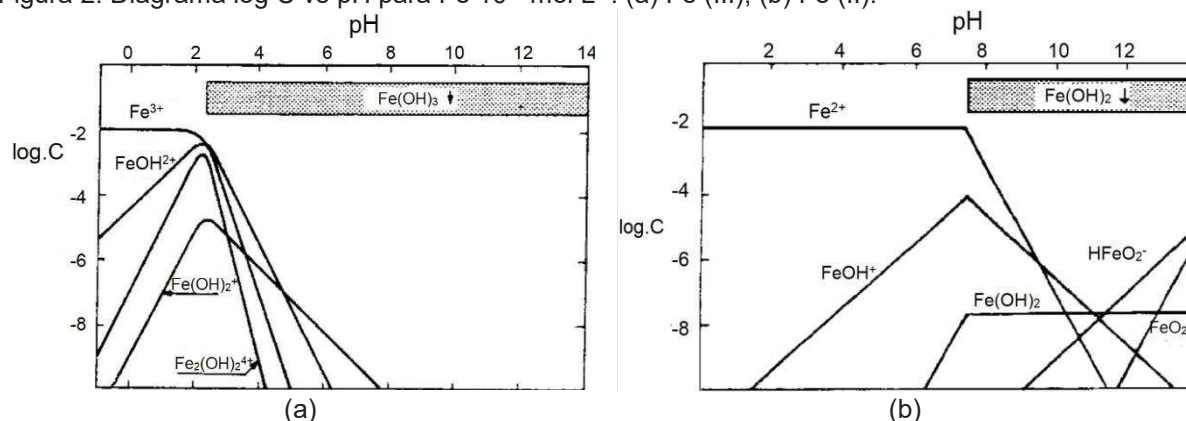
Praticamente todas as rochas e solos contém traços de ferro, presente na maioria das vezes originalmente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . De acordo com Guimarães (2007), os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita (Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% de ferro), a goethita

(FeOOH) (42% em ferro) e magnetita ou minério magnético (alto conteúdo de ferro). Os óxidos de ferro apresentam colorações distintas, variando entre amarelo, marrom e vermelho até tonalidade negra, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal.

O íon ferroso (Fe^{2+}), segundo Gonçalves (2005), que se apresenta como verde pálido é na verdade um hexaaquocomplexo octaédrico em solução aquosa, este precipita-se a hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) quando tratado com base, apresentando precipitado de coloração esverdeada devido a existência de um intermediário na oxidação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pelo O_2 . Ainda conforme Gonçalves (2005) o hidróxido ferroso dissolve-se bem em NaOH concentrado quando quente, por ser levemente anfótero. O comportamento ácido-base do Fe^{2+} se encontra na Figura 2 (b).

A adição de base ao íon férrico (Fe^{3+}) resulta na precipitação de um material gelatinoso marrom-avermelhado, conhecido como hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que não passa de um óxido hidratado, este por sua vez, é muito menos solúvel do que o hidróxido ferroso e não é anfótero (GONÇALVES, 2005). O comportamento ácido-base do Fe(III) está representado na Figura 2 (a).

Figura 2. Diagrama log C vs pH para Fe 10^{-2} mol L $^{-1}$: (a) Fe (III); (b) Fe (II).



Fonte: Gonçalves (2005).

2.3 ADSORÇÃO

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, há tendência da acumulação de uma substância sobre a superfície de outra. Assim, entende-se por adsorção o processo de transferência de massas presentes em um ou mais

constituintes de uma fase fluida – seja gás ou líquido – para a superfície de uma fase sólida (RAMOS, 2008), permitindo a separação dos demais constituintes do fluido, que se difunde pelos poros da fase sólida tendo a massa transferida e aprisionada em seus poros. Durante o processo, o constituinte gasoso ou líquido que é transferido para a superfície do sólido é denominado adsorbato, enquanto que a fase sólida receptora desta substância é denominada de adsorvente (CRUZ JUNIOR, 2010). Os compostos permanecem adsorvidos na superfície dos adsorventes por ação de três diferentes forças químicas: ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de London ou Van Der Waals (MACHADO, 2010).

Basicamente, são observados dois tipos adsorção, a adsorção física, também conhecida como fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto em certas ocasiões os dois tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente (DIAS, 2013).

A adsorção física (fisissorção) é um fenômeno exotérmico e reversível, ocorre por forças de atração fracas – geralmente Van der Waals – porém de longo alcance entre as moléculas do adsorbato e adsorvente (DIAS, 2013). Este fenômeno corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do adsorvente (MACHADO, 2010). Os orbitais atômicos ou moleculares das substâncias envolvidas no processo não sofrem alteração, ou seja, não há formação ou quebra de ligações. As interações existentes na fisissorção são oriundas apenas da atração entre os dipolos permanentes ou induzidos (DIAS, 2013).

Diferente da adsorção física, a adsorção química (quimissorção), é irreversível pois ocorre transferência de elétrons modificando ou deformando a forma dos orbitais de modo similar a uma reação química em que ocorrem ligações entre adsorbato e adsorvente (DIAS, 2013). A quimissorção é caracterizada por grandes potenciais de interação conduzidas em altas entalpias equivalentes a valores observados para ligações químicas clássicas (RAMOS, 2008).

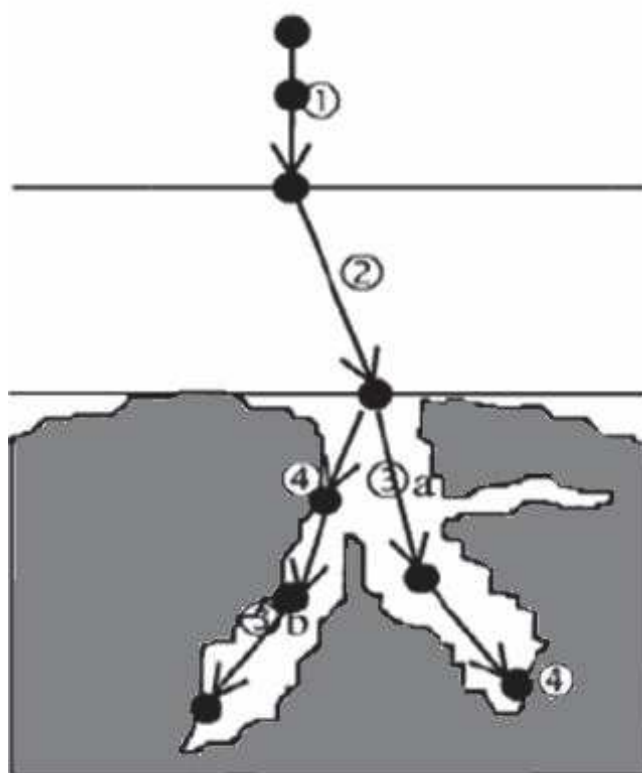
2.3.1 Cinética de Adsorção

Para Schneider (2008), a cinética de adsorção descreve a velocidade em que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade (ou taxa)

varia conforme as características físico-químicas do fluido a ser adsorvido (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura, concentração).

O mecanismo de adsorção está relacionada com a taxa relativa entre as quatro etapas sucessivas representadas na Figura 3. Já a dessorção ocorre no sentido inverso destas etapas (VALENCIA, 2007).

Figura 3. Etapas da cinética de adsorção: (1) Transporte no seio da solução, (2) Transporte por difusão através da camada limite, (3) Transporte através dos poros, (4) Adsorção.



Fonte: Valencia (2007).

Na primeira etapa ocorre o transporte no seio da solução, ou seja, o movimento de aproximação do adsorbato ao filme líquido que envolve a partícula do adsorvente. Na sequência (etapa 2), acontece o transporte por difusão através da camada limite; corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através do filme envolto do adsorvente até a entrada dos poros do material adsorvente (difusão externa). Na terceira etapa, inicia-se o transporte através dos poros, percurso percorrido pelo adsorbato no interior dos poros do adsorvente, uma combinação de difusão interna através do líquido presente no poro com a difusão interna ao longo da superfície do próprio sólido. Por fim, na quarta etapa acontece a adsorção, ou seja, ligação do

adsorbato em sítios disponíveis da superfície sólida no interior dos poros do material adsorvente.

A cinética de adsorção descreve a eficiência do processo e por isso, deve ser levada em consideração nos processos industriais. Existem modelos que permitem ajustar os dados do processo de adsorção em relação ao tempo, sendo os mais usados: modelo cinético de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (VALENCIA, 2007).

Valencia (2007), menciona que em 1898 Lagergren propôs uma equação da velocidade para a adsorção com adsorbatos líquidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A equação proposta por Lagergren representada pela Equação 1, é um modelo de pseudo-primeira ordem e é amplamente utilizada para avaliar a adsorção em sistemas líquido-sólido,

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (1)$$

onde: q_e é a captação das espécies no equilíbrio (mg de adsorbato/g de adsorvente), q_t é a captação das espécies no tempo t (mg de adsorbato/g de adsorvente) e k_L é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem são feitas as mesmas considerações do modelo pseudo-primeira ordem, portanto o modelo pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 2,

$$q_t = \frac{tk_s q_e^2}{1 + tk_s q_e} \quad (2)$$

em que, K_s é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida no instante t (SCHNEIDER, 2008).

2.3.2 Isotermas de Adsorção

As relações de equilíbrio entre adsorbato e adsorvente são representadas por isotermas. Comumente os cálculos das isotermas de adsorção são usadas para determinar a capacidade teórica de adsorção do adsorvente para um contaminante específico (MACHADO, 2010), descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvida e a remanescente na solução. Alleoni *et al.* (1998), citam que o princípio para gerar os dados de adsorção é simples: uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente e assim, admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente.

As equações de Freundlich e de Langmuir são os dois modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio da adsorção.

O modelo de Langmuir assume que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independe da extensão da cobertura da superfície. Adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto e quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente a adsorção torna-se máxima (ALLEONI *et al.*, 1998).

A Equação 3 representa a isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (3)$$

em que, C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração do adsorbato no equilíbrio; q_{eq} (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção e b (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção.

A isoterma de Freundlich apresenta resultados satisfatórios em trabalhos envolvendo superfícies heterogêneas. A Equação 4 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_{eq} = k \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

em que, q_{eq} é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}) e k e n são parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção adsorvente.

2.4 REAÇÃO DE FENTON

Para Andrade (2005), o nome "Reação de Fenton" resume a mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, este último servindo como catalisador. A reação de Fenton clássica compreende-se da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por sais de ferro à formas intermediárias de radicais livres (radicais hidroxila) (Equação 5), os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido (RAMOS, 2011).



Esta reação pode ser aplicada como um processo para tratamento de efluentes, lodos ou solos contaminados, podendo causar a destruição de tais poluentes orgânicos, redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudança nos parâmetros de DQO (Demanda Química por Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica por Oxigênio), remoção de cor e odor (GUIMARÃES, 2007).

De acordo com a Equação 5, quando sais ferrosos são usados, o radical hidroxila é produzido imediatamente por uma rápida reação que ocorre entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (Equação 5, constante de velocidade $k_1 = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}$). Com sais férricos, o radical hidroxila é produzido por um processo de dois estágios, inicialmente, com uma reação lenta entre o íon férrico e o peróxido de hidrogênio (Equação 6, $k_2 = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}$), seguida de uma reação rápida entre o íon ferroso produzido e o H_2O_2 adicional (ANDRADE, 2005).



A utilização de Fe^{2+} como catalisador prevalece devido a velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 e também pela baixa solubilidade do hidróxido férrico que, para pH próximos a 3 já se encontra totalmente precipitado, ou seja, inativo no sistema Fenton (RAMOS, 2008). Contudo Oliveira *et al* (2013), considera que embora seja altamente eficiente, o processo de Fenton clássico apresenta alguns inconvenientes, como a necessidade do pH próximo a 3 para que os íons Fe estejam solúveis; formação de resíduo (precipitado de hidróxido de ferro (III) chamado de lodo) devido à etapa de neutralização, que também deverá ser descartado no final do processo e, dificuldade de recuperação do catalisador para reutilização.

As desvantagens citadas por Oliveira *et al* (2013) vem sendo estudadas na tentativa de resolvê-las. O uso de quelatos de ferro está sendo testado em reações tipo Fenton porque podem ser aplicados em pH neutro, acabando com os problemas da utilização de grandes quantidade de ácidos (RAMOS, 2011). Outra vantagem da utilização de quelatos é que a maior parte deles são produtos naturais, facilmente degradados por microrganismos, dessa forma a reação tipo Fenton deixa de ser uma preocupação ambiental e pode ser acoplada a um processo de biodegradação.

Para que a reação de Fenton possa ter ação prolongada, durante a reação o Fe^{3+} deve ser rapidamente regenerado a Fe^{2+} . Duas possíveis sequências de reações que produzem Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} são dadas nas Equações 6 e 7 (ANDRADE, 2005).



Como mostrado nas Equações 6 a 8, o H_2O_2 ora atua como agente oxidante e ora como agente redutor.

A relação estequiométrica adequada para a oxidação tipo Fenton é influenciada por diversas variáveis, como: pH, que determina a disponibilidade de íons ferro (na forma solúvel) em solução; concentração de contaminante, que influencia a proporção molecular e a concentração de catalisador e do peróxido requeridos para a oxidação completa e; o carbono orgânico total (TOC) da matriz a ser tratada, que afeta o processo pelo consumo de peróxido na reação (RAMOS, 2008). Estas variáveis interferem na eficiência da reação fazendo com que as condições de oxidação não

sejam perfeitas, levando em consideração que múltiplas reações de competição podem ocorrer.

A reação tipo Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação H_2O_2/Fe^{2+} . Quando a quantidade de Fe^{2+} é superior a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar efeito de coagulação química; já com H_2O_2/Fe^{2+} contrária, o tratamento tem efeito de oxidação química (GUIMARÃES, 2007).

Em regra, o processo de oxidação é composto por três estágios: (1) ajuste do pH, sendo a faixa de pH ideal em torno de 3; para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} ; (2) reação de oxidação, processada em um reator com agitação onde é feita a adição de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio; (3) precipitação e neutralização do efluente, etapa na qual deve ser feito um ajuste de pH na faixa entre 6 e 8 para precipitar hidróxido de ferro. Uma vantagem desta última etapa é a possibilidade de remoção de materiais pesados por precipitação (GUIMARÃES, 2007).

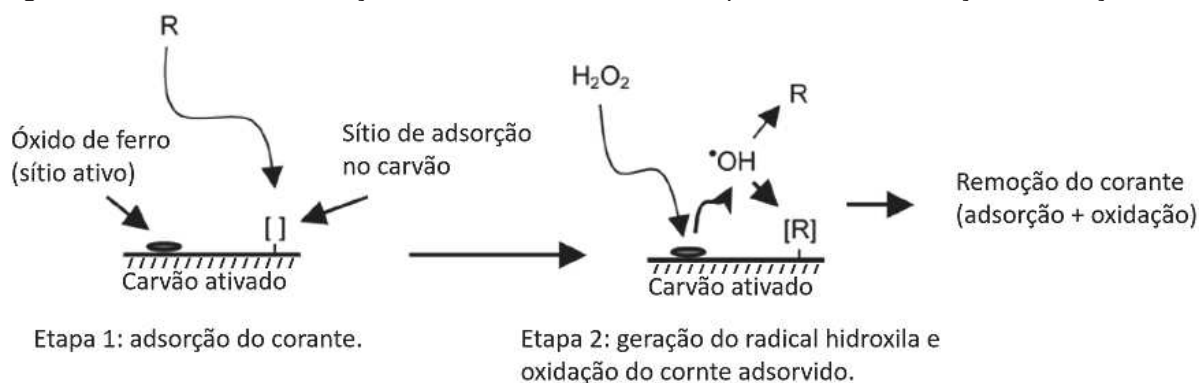
Os problemas (a faixa de pH na qual a reação se processa e a elevada produção de lodo) vinculados a reação de Fenton homogênea, podem ser sanados com a utilização do sistema Fenton heterogêneo. A reação heterogênea consiste na utilização de um catalisador sólido contendo ferro, este proveniente de uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas (ARAÚJO, 2008).

Araújo (2008) ainda destaca que, no sistema heterogêneo é utilizado um catalisador sólido, assim constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional a área superficial. Levando-se em consideração que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso, o sistema Fenton heterogêneo pode operar próximo a valores de pH neutro, dispensando a etapa de acidificação e neutralização do efluente, evitando a formação de lodo e aumentando a chance de recuperação do catalisador ao final do processo. (GUIMARÃES, 2007).

Formas comuns de diferentes óxidos, como goethita, magnetita e hematita, podem catalisar a oxidação de contaminantes orgânicos pelo H_2O_2 , visando a substituição do ferro solúvel através do sistema heterogêneo (RAMOS, 2008). Entretanto estes óxidos possuem uma pequena superfície ou pequena capacidade de adsorção. Para suprir esta desvantagem, pode-se impregnar íons Fe (ou óxidos) em materiais que possuem grande área superficial, como o carvão ativado.

Castro *et al.* (2009), propôs um mecanismo de reação para o processo simultâneo de adsorção e oxidação (Figura 4), neste esquema, os radicais $\cdot\text{OH}$ formados pela reação do ferro com o H_2O_2 (Equação 5) poderiam oxidar tanto moléculas dissolvidas no meio aquoso, quanto as adsorvidas na superfície das partículas de carvão ativado.

Figura 4. Mecanismo de remoção do corante combinando os processos de adsorção e oxidação.



R = poluente orgânico.

Fonte: Adaptado de Castro *et al.* (2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os carvões ativados empregados neste trabalho foram adquiridos de uma empresa situada na região Noroeste do Paraná e são derivadas de ossos bovinos. Para o experimento foram selecionadas partículas de granulometria entre 14 e 28 mesh.

O corante utilizado nos testes de adsorção e oxidação foi um corante têxtil fornecido por uma empresa da região Oeste do Paraná. De acordo com a ficha de segurança sobre o produto, o componente principal é o preto reativo 5 e suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 2.

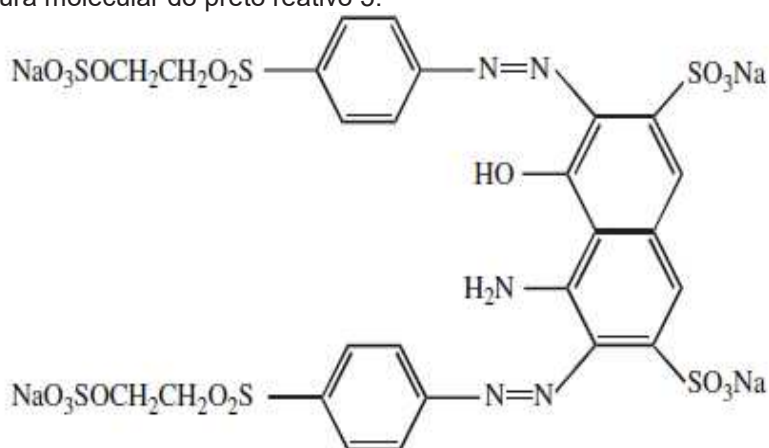
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do corante do corante têxtil utilizado nos ensaios.

Característica	
Nome comercial	Azul Marinho Biomax BL 111 %
Classe química	Reativo azo
Componente principal	Black reactive 5
Número CAS	12225-25-1
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Solubilidade em água	>120 g L ⁻¹ (50 °C)
pH	4 (20 °C, 10 g L ⁻¹)

Fonte: Adaptado de Xis-Ene (1996).

O corante preto reativo 5 possui molécula relativamente grande e sua estrutura está demonstrada na Figura 5.

Figura 5. Estrutura molecular do preto reativo 5.



Fonte: Peres (2006).

Os reagentes utilizados na impregnação dos carvões e nos ensaios experimentais foram todos de grau analítico.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo dos compósitos Fe/CA

Os estudos realizados por Balachandran (2004), serviram como base para o preparo dos compósitos de carvões ativados com ferro (Fe/CA).

Para o preparo do compósito CA-1, foram dissolvidos 54 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 540 mL de água destilada, seguido da adição de 100 g de CA. A suspensão formada foi mantida sob agitação mecânica por 2 horas.

A suspensão de CA na solução de sulfato ferroso foi aquecida em chapa de aquecimento até aproximadamente 70 °C. Após atingir essa temperatura, adicionou-se, lentamente uma solução alcalina preparada com a dissolução de 14 g de KOH e 2,1 g de KNO_3 em 260 mL de água destilada sob agitação constante. A suspensão de CA e óxido de ferro foi mantida sob agitação por 1 hora a 75 °C e, em seguida, deixou-se esfriar em repouso por aproximadamente 19 horas. O precipitado foi lavado com água destilada para remover as partículas finas e seco em estufa por 6 horas a 105 °C.

Os compósitos CA-2 foram preparados dissolvendo 72 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 540 mL de água destilada. Posteriormente foi adicionado 100 g de CA e a suspensão contendo o CA ficou sob agitação por 2 horas. Em seguida repetiu-se os mesmo

procedimentos de aquecimento, agitação, precipitação e lavagem descritos para a mostra CA-1, com variação das massas para o preparo da solução alcalina (40 g de KOH e 6 g de KNO₃ em 260 mL de água destilada).

Para diminuir a alcalinidade da amostra CA-2, esta foi imersa em água destilada (pH 6,64) por 17 horas e seca em estufa a 105 °C por 5 horas.

Para diminuir a alcalinidade foi feito um tratamento ácido com 30 g da amostra CA-1, que foi imersa em 2000 mL HCl 0,05 mol L⁻¹ e permaneceu em repouso em temperatura ambiente por 24 horas. Após, a amostra foi filtrada e seca em estufa a 100 °C por 3 horas, obtendo-se a amostra CA-1T.

3.2.2 Caracterização dos compósitos

3.2.2.1 Aspectos visuais

Os aspectos visuais das amostras do carvão ativado de ossos e dos compósitos foram observados utilizando um microscópio digital USB 1000x.

3.2.2.2 Concentração de óxido de ferro

Para o preparo de amostras, foi empregado o forno de microndas Multiwave Go, da Anton Parr, método "organic B": 10 minutos à 100 °C, seguido de mais 10 minutos à 180 °C. Usou-se massa de amostra de 0,25 g e 6 mL de HNO₃ concentrado para decomposição total.

Para a determinação de Fe, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA240FS). As medidas foram feitas em 324,8 nm, split de 0,2 nm e corrente da lâmpada de 10 mA.

3.2.2.3 Determinação do número de iodo

A determinação do número de iodo foi feita conforme Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991. Após a moagem em almofariz e pistilo, o passante na peneira n° 325 foi seco em estufa 105 °C por 3 horas. Cerca de 5,5 g de amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL — com boca esmerilhada, previamente seco a 130 °C por 30 minutos — e adicionado 10 mL de ácido clorídrico 1:5 agitando até umedecer a amostra. A solução permaneceu em ebulição em chapa de aquecimento por 30 segundos seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Adicionou-se precisamente 100 mL de solução iodo 0,1 mol L⁻¹, agitou-se vigorosamente o frasco fechado por 30 segundos e imediatamente após a agitação, filtrou-se a solução por gravidade, em béquer de 250 mL rejeitando os primeiros 20 a 30 mL do filtrado. Precisamente 50 mL do filtrado homogeneizado foi transferido para um frasco erlenmeyer de 250 mL e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até surgimento de coloração levemente amarelada. Em seguida, adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até desaparecimento da coloração azul. O índice de iodo foi calculado usando a Equação 9:

$$I = \frac{X}{M} * D \quad (9)$$

em que, I é Índice de iodo em mg g⁻¹; $\frac{X}{M}$ é o número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual e D é o fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na MB-3410 (ABNT, 1991).

3.2.2.4 Análise de fisissorção de N₂

As amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas a 100 °C. Posteriormente foram submetidas a um pré tratamento a 150 °C por 3 horas sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂

registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. Para a área superficial específica considerou-se o método BET, enquanto para o volume de poros utilizou-se o método BJH.

3.2.2.5 Teste de lixiviação do Fe

O teste de lixiviação utilizado foi adaptado de Castro *et al.* (2009). Aproximadamente 0,5 g dos compósitos (CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2) previamente secos em estufa a 105 °C por 6 horas foram adicionados em frascos erlenmeyer de 125 mL e acrescidos de 100 mL de água destilada, em pH igual a 3. As amostras permaneceram sob agitação constante de 150 rpm a 30 °C por 20 horas. Após a separação dos compósitos, a solução remanescente teve novamente o pH ajustado em 3. A presença ou não de ferro lixiviado foi avaliado por meio da descoloração de uma solução de corante têxtil na presença de H₂O₂ (reação de Fenton homogênea). Cerca de 75 mL desta solução foram utilizados para dissolver 0,0030 g do corante. Transferiu-se 20 mL da solução contendo corante para três tubos de ensaio, sendo que em dois tubos foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) (duplicata). Após 26 horas, as absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de máxima absorvância (598 nm). O percentual de descoloração foi determinado pela equação 10.

$$D = \frac{F - ABS}{F} * 100 \quad (10)$$

em que, D é o percentual de descoloração; F é o fator de diluição e ABS é a absorvância medida no comprimento de onda de máxima absorvância.

3.2.2.6 Ponto de Carga Zero – PCZ

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como sendo o pH ao qual a carga da superfície do carvão é neutra. Este consiste em deixar o carvão em contato direto com soluções em diferentes condições de pH. Os ensaios foram realizados em duplicata conforme metodologia descrita por Regalbutto e Robles (2004). Cerca de 0,4 g de carvão foram adicionados em 50 mL de solução aquosa (de HCl e NaOH) sob 11 diferentes pontos de pH inicial (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). As amostras permaneceram em agitação de 150 rpm a 30 °C por 24 horas. Após esse tempo de contato, foi medido o pH de equilíbrio. Por meio dos gráficos de pH final versus pH inicial foram estimados o pH_{PCZ} , que correspondem à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

3.2.2.7 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho TGA/DSC 1 Star System, da Mettler Toledo. Foi utilizado um cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como branco. Cerca de 9 – 10 mg de amostra foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 30 a 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de gás nitrogênio (50 mL $\text{N}_2 \text{min}^{-1}$).

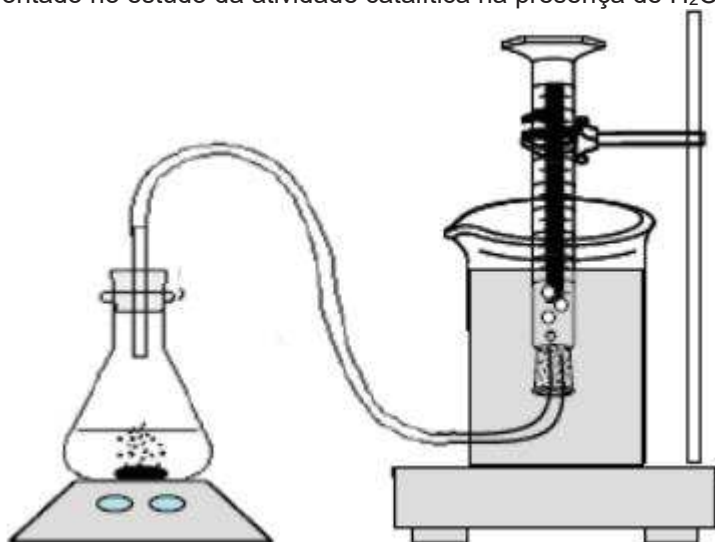
3.2.2.8 Decomposição de H_2O_2

Os ensaios de decomposição do peróxido de hidrogênio foram realizados para avaliar a capacidade dos compósitos em decompor o peróxido de hidrogênio com possível formação de radicais oxidantes. O sistema utilizando é apresentado na Figura 6. Cerca de 30 mg dos compósitos, 5 mL de água destilada e 2 mL de H_2O_2 (30%) foram adicionados em um frasco erlenmeyer e mantidos em agitação magnética em temperatura ambiente. A decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre conforme Equação 11, sendo que a

quantidade volumétrica de O_2 formado em função do tempo foi medida em uma proveta invertida contendo água.



Figura 6. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H_2O_2 .



Fonte: Guimarães, 2007.

3.2.2.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro de infravermelho foi utilizado para identificar a composição química através das bandas de absorção características dos grupos presentes nas amostras de CA e compósitos Fe/CA. As amostras foram moídas e peneiradas passando pela peneira de 325 mesh (0,044 mm). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho (Perkin-Elmer – Spectrum 65) no módulo de ATR (reflexão total atenuada). Variou-se o espectro de leitura na faixa de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, sendo cada espectro o resultado da média de 40 medidas.

3.2.3 Ensaio de adsorção/oxidação

Foi realizado um estudo da cinética de adsorção/oxidação, utilizando frascos erlenmeyer de 125 mL onde foram colocados 0,8 g (base seca) dos compósitos (CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2) e 100 mL de soluções de corantes (600 mg L^{-1}) em pH 3 (ensaios preliminares mostraram que a adsorção do corante é favorecida em pH ácido). Inicialmente, 2 erlenmeyers para cada amostra (denominados A e B) foram colocados em um shaker e permaneceram sob agitação de 150 rpm a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A cada 24 horas de contato, coletava-se de 2 a 3 mL dos sobrenadantes e determinava-se a concentração de corante remanescente na solução. As concentrações de corante nas amostras A e B foram monitoradas até 140 horas de contato e, neste instante, adicionou-se 2 mL de H_2O_2 nas amostras B e 2 mL de água destilada nas amostras A e manteve-se a agitação de 150 rpm e temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir deste instante, nas amostras A continuou-se com o processo de adsorção enquanto que nas amostras B passou a ocorrer o processo de adsorção e oxidação simultaneamente. Do tempo de contato de 140 até 211 horas, as alíquotas do sobrenadante foram retiradas em intervalos de tempo de 6 horas, sendo determinado a concentração e o espectro de absorção molecular do corante usando um espectrofotômetro UV-Vis Merck, modelo Pharo 100.

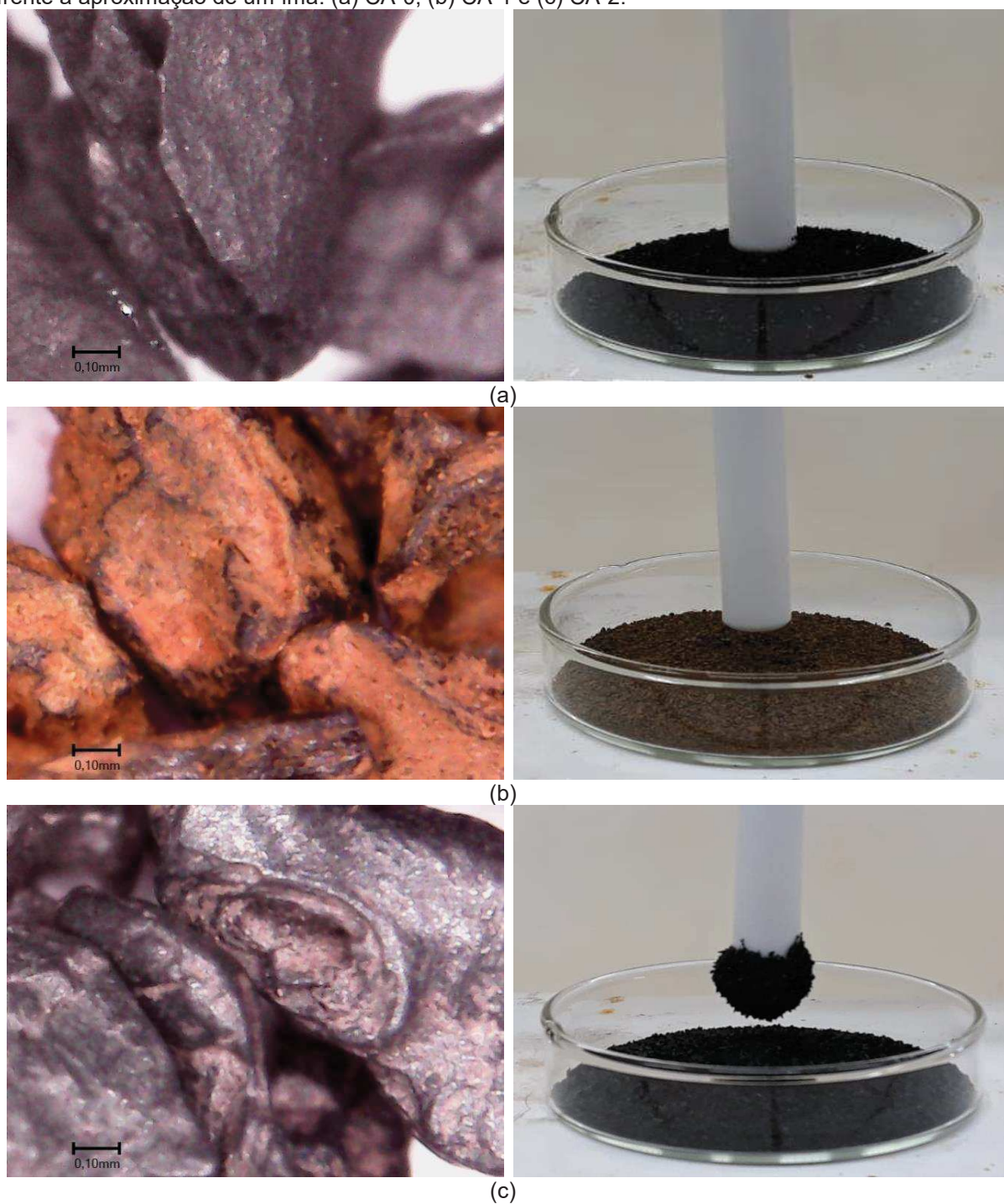
A determinação da concentração do corante foi realizada a partir da curva analítica das soluções de corante obtida para o comprimento de onda de maior absorbância (obtidos nos espectros de absorção molecular) utilizando-se cubetas de quartzo e água destilada como branco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os aspectos visuais do carvão ativado inicial (CA-0) e das amostras impregnadas (CA-1 e CA-2) e o comportamento magnético são apresentados na Figura 7.

Figura 7. Aspectos visuais do CA puro e amostras impregnadas com óxido de ferro e comportamento frente à aproximação de um ímã: (a) CA-0, (b) CA-1 e (c) CA-2.



Com a Figura 7 (a) é possível notar que o carvão ativado comercial (CA-0) apresenta superfícies irregulares de coloração preta, características dos carvões ativados e, como esperado, esta amostra não manifesta atração magnética. Na Figura 7 (b) observou-se a coloração acastanhado/avermelhado devido ao recobrimento da superfície externa das partículas com óxido de ferro. De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), a cor é um indicador confiável na identificação dos óxidos de ferro e, desta forma, a coloração apresentada na amostra CA-1 sugere a existência de goethita, que reflete luz visível entre 500 e 700 nm, correspondente a cor laranja. Pôde-se observar na Figura 7 (b) que o compósito obtido não foi atraído pelo ímã, fato que corrobora para a presença de goethita que é um óxido antiferromagnético, ou seja, não é atraído por material magnético (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Já na Figura 7 (c), a amostra impregnada CA-2 exibiu coloração escura sugerindo a presença de magnetita, que apresenta coloração preta e brilho metálico (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Além disso, observa-se que este compósito foi atraído pelo ímã que também é característico da magnetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades físicas e químicas para o carvão de ossos e os compósitos Fe/CA preparados.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do CA e dos compósitos Fe/CA.

Propriedade	Amostra			
	CA-0	CA-1	CA-1T	CA-2
Teor de ferro (%)	0,74	4,26	4,94	3,32
Índice de iodo (mg g ⁻¹)	122,38	102,93	n.d.	107,24
Área superficial específica (BET) (m ² g ⁻¹)	117,9	n.d.	135,2	n.d.
Volume de poros (BJH) (cm ³ g ⁻¹)	0,2874	n.d.	0,3339	n.d.
Diâmetro médio de poros (Å)	50,21	n.d.	49,97	n.d.

Nota: n.d.: valores não determinados.

A análise do teor de ferro do carvão ativado de ossos (CA-0) mostrou que a amostra apresentou um pequeno percentual de ferro provenientes da constituição dos ossos. Para os compósitos sintetizados (CA-1, CA-1T e CA-2), o percentual de ferro total obtido foi de 4,26%, 4,49% e 3,32%, respectivamente. Balachandran (2004), com um processo similar de impregnação, conseguiu obter compósitos com 10,2 e 13,6% de ferro impregnado. Essa diferença de valores podem ser atribuído ao carvão ativado

inicial que, para Balachandran (2004) foi oriundo de casca de coco enquanto que no presente trabalho foi utilizado carvão de ossos.

Os resultados encontrados para o índice de iodo foram 122,38, 102,93 e 107,24 mg g⁻¹ para as amostras CA-0, CA-1 e CA-2 respectivamente. Percebe-se que o índice de iodo decresce com o aumento do teor de ferro. Este fato pode ter ocorrido devido a impregnação com óxido de ferro, que obstruiu alguns poros superficiais, dificultando a adsorção do iodo. O mesmo comportamento foi observado por Balachandran (2004), que impregnou carvão ativado com óxido de ferro para obter propriedades magnéticas, indicando que a capacidade de adsorção diminui com quantidade de ferro impregnada. O autor ainda descreve que essa redução dos valores do número de iodo para as amostras impregnadas é esperado, uma vez que os óxidos impregnados ocupam poros do carvão ativado, dessa forma é menor a quantidade de poros disponíveis para a adsorção do iodo.

As isotermas de fisissorção de N₂ na temperatura de 77 K para o carvão ativado de ossos e o compósito CA-1T são mostradas na Figura 8. A partir dessas isotermas, foram determinados os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, apresentados na Tabela 3.

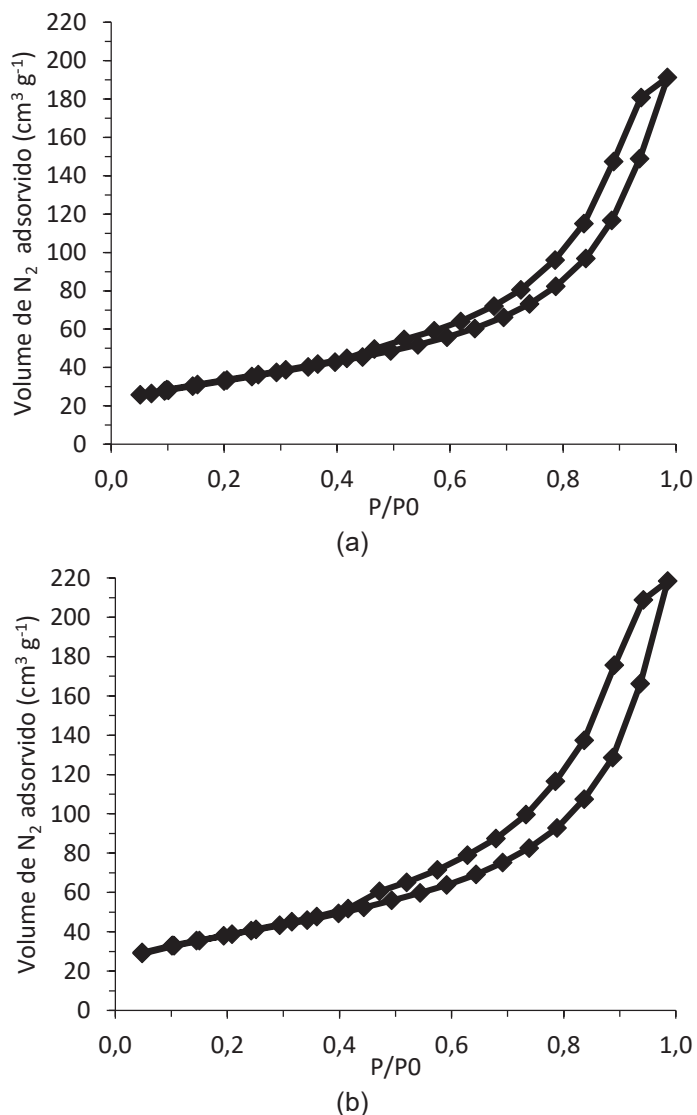
Observa-se que o formato das curvas sugerem isotermas do tipo V, que estão relacionadas à interações em sistemas contendo mesoporos (CLAUDINO, 2003). O fenômeno de histerese apresentado está relacionado com a condensação do N₂ nas estruturas mesoporosas do adsorvente, que faz com que a curva de adsorção não coincida com a curva de dessorção, indicando a irreversibilidade do processo (MELO, 2016).

A área superficial específica da amostra CA-0 foi de 117,9 m² g⁻¹ que, apesar de ser um valor baixo para um carvão ativado, está de acordo com os valores descritos na literatura para um carvão ativado de ossos (MELO, 2016; IP *et al.*, 2010). O valor de área superficial específica da amostra CA-1T foi semelhante ao valor obtido para a amostra CA-0, indicando que o N₂ teve acesso a área interna do carvão apesar da impregnação com óxido de ferro.

Conforme Melo (2016), o volume de poros é um parâmetro diretamente relacionado a área superficial específica do sólido e pode ser mensurado a partir do cálculo da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (N₂). Este método matemático proposto para calcular o volume de poros é conhecido como BJH (Barret-Joyner-Halenda), ele assume o

esvaziamento progressivo dos poros cheios de liquido com o decréscimo da pressão. A amostra CA-1T apresentou um valor de volume de poros ($0,3339 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) próximo ao da amostra CA-0 sendo que este valor está de acordo com o volume total de poros encontrado por Melo (2016), que foi de $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, e o exibido na ficha do produto que é de $0,225 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BONECHAR – LTDA).

Figura 8. Isotermas de adsorção de N_2 : (a) CA-0 e (b) CA-1T



A amostra de carvão comercial (CA-0) e a amostra impregnada CA-1T apresentaram valores de diâmetro médio de poros semelhantes (em torno de 50 \AA ou $5,0 \text{ nm}$). Conforme a definição da IUPAC (CLAUDINO, 2003), o carvão ativado estudado apresenta predominantemente mesoporos, por apresentar o diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm , o que condiz com o tipo de isoterma observada.

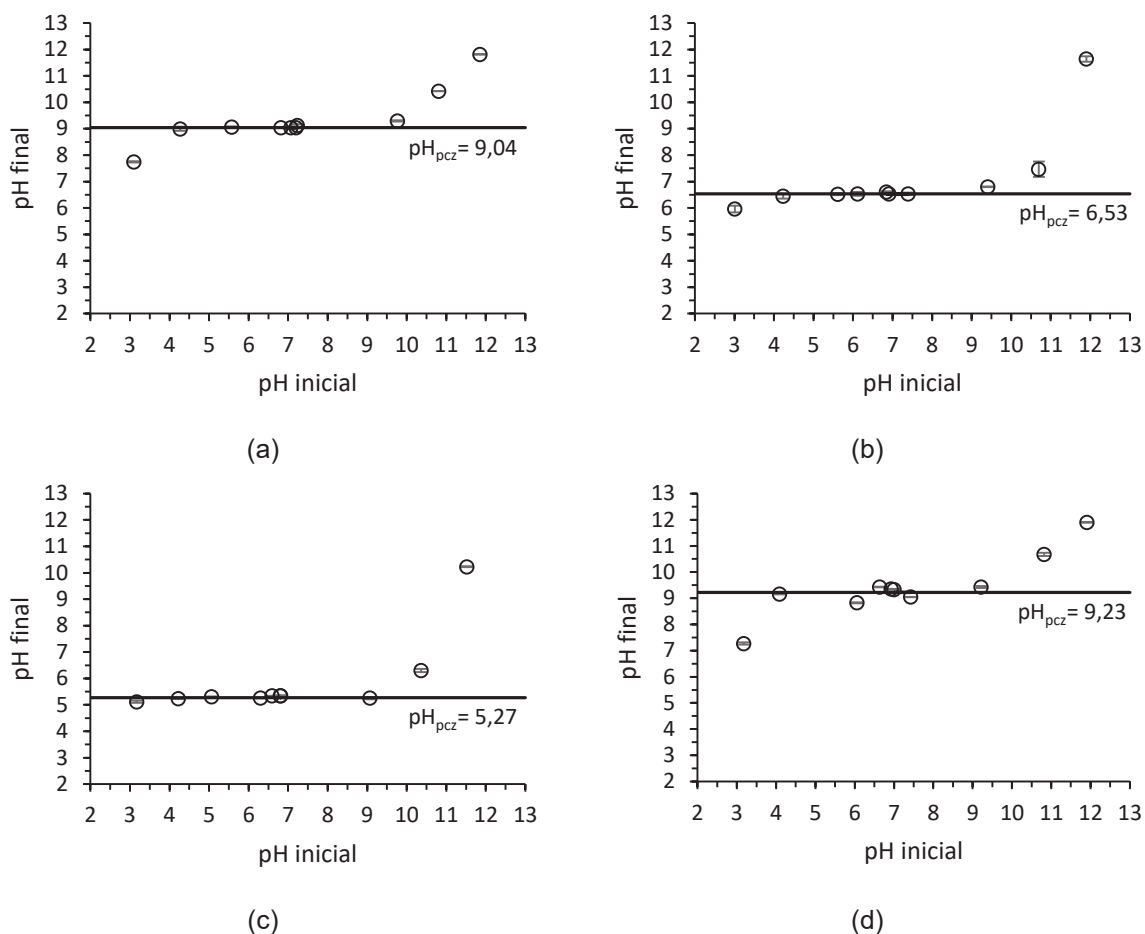
O teste de lixiviação teve a finalidade de detectar se houve solubilização do óxido de ferro impregnado. A presença de ferro na solução lixiviada foi indicada pela descoloração da solução de corante após a adição de H_2O_2 (reação de Fenton). O percentual de descoloração foi de 7,60, 3,73, 0,29 e 4,02 % para as amostras CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2, respectivamente. Esses valores comprovam que grande parte do ferro impregnado nas amostras CA-1, CA-1T e CA-2 permaneceu na superfície das amostras, visto que não foi registrado aumento da descoloração do corante, indicando que as amostras pode ser utilizadas tanto em processos de adsorção quanto oxidação em meio líquido.

A Figura 9 apresenta o pH final versus o pH inicial para as amostras de carvão ativado com e sem impregnação de óxido de ferro (CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2). O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial. Pode-se observar que a amostra CA-0 apresentou um pH_{PCZ} de 9,04 indicando uma superfície com propriedade alcalina. Essa é uma característica dos carvões ativados provenientes de ossos bovinos (IP *et al.*, 2010) que apresentam grandes quantidades de grupos básicos na superfície, vindos da hidroxiapatita, o componente inorgânico que prevalece nos ossos (MELO, 2016; COSTA *et al.*, 2009; BONECHAR – LTDA). Além disso, as cinzas presentes comumente no carvão ativado de ossos contribuíram para o valor elevado de pH_{PCZ} , uma vez que a amostra CA-0 foi utilizada sem uma lavagem previa.

De fato, Melo (2016) avaliou o pH_{PCZ} de um carvão ativado proveniente de ossos bovinos e encontrou características alcalinas semelhantes, com um valor de 8,04.

A amostra CA-1 apresentou pH_{PCZ} de 6,53, que pode ser atribuído, ao tipo de óxido de ferro precipitado. Reações que ocorrem entre pH 6 – 7 resultam na precipitação da geothita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003) e conferem a amostra de compósito o mesmo valor de pH. A amostra CA-2 apresentou pH_{PCZ} mais elevado (9,23) que é resultado da etapa de precipitação do óxido de ferro. Este processo ocorreu em pH mais elevado devido a maior concentração de hidróxido de potássio utilizada, ocasionando a precipitação da magnetita que é formada por hidrólise oxidativa do sal de Fe^{2+} em pH elevado ($pH > 8$) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). O menor valor de pH_{PCZ} registrado para a amostra CA-1T é atribuído ao tratamento ácido com solução de HCl a qual a amostra foi submetida justamente para deixá-la com característica ácida.

Figura 9. pH final versus pH inicial para as amostras de CA: (a) CA-0; (b) CA-1; (c) CA-1T; (d) CA-2. (Massa_{CA}= 0,4 g, T=30 °C, V_{solução}= 50 mL, Agitação= 150 rpm, tempo de contato = 24 h).

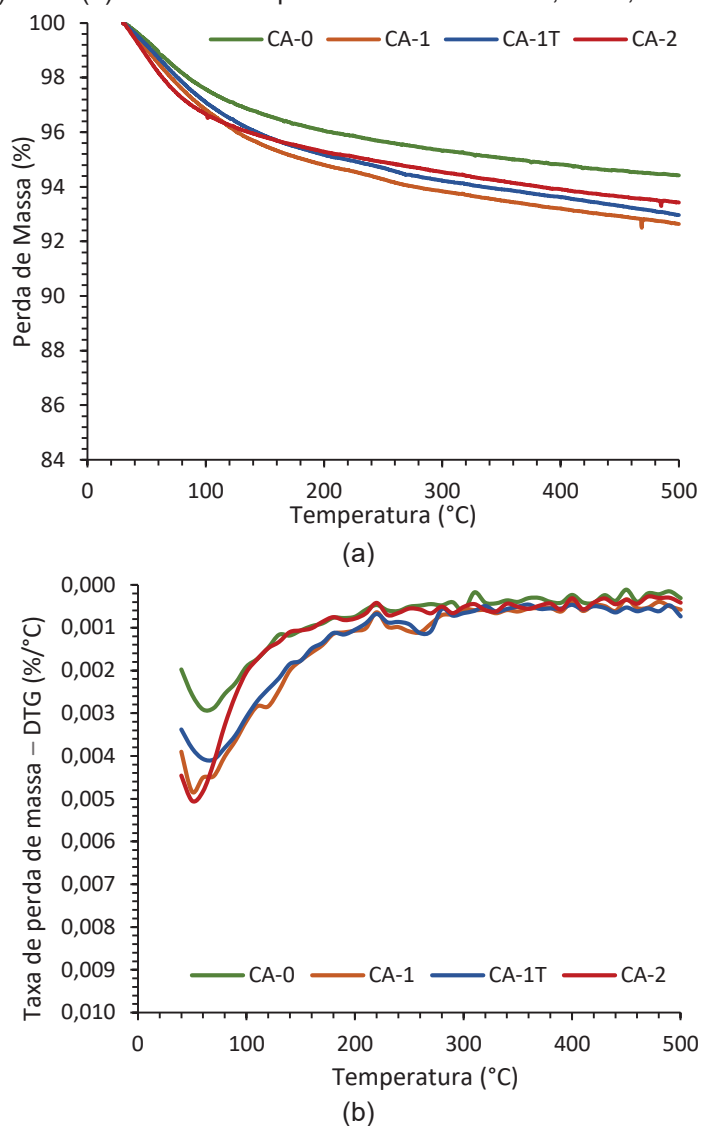


As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) dos compósitos estão apresentados na Figura 10.

Em todas as curvas termogravimétricas observou-se uma intensa perda de massa até próximo a temperatura de 105 °C relativo a perda de água por umidade presente na superfície e nos poros das amostras de carvão ativado e compósitos. Para a amostra CA-0 a perda representa 2,55 % de sua massa, enquanto que para os compósitos CA-1, CA-1T e CA-2 a perda é de 3,34, 3,06 e 3,45 % de sua massa, respectivamente.

Para a amostra CA-0, com aumento da temperatura de 150 °C inicia-se uma perda de massa gradual e continua até o final da análise, que resulta em uma perda de massa de 2,22 %, indicando uma estabilidade térmica do amostra inicial. Comportamento esperado, uma vez que, na etapa de pirolise do processamento do carvão ativado este já sofreu tratamento térmico.

Figura 10. Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas para as amostras CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2.



Para as amostras CA-1 e CA-1T, é possível identificar um segundo evento térmico na faixa de temperatura de 220 – 280 °C de 0,64 % para CA-1 e 0,61 % para CA-1T. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), o evento ocorrido nesta faixa de temperatura corresponde a perda do OH estrutural da goethita pela reação de desidroxilação do óxido de ferro presente na amostra conforme descrito na Equação 12.



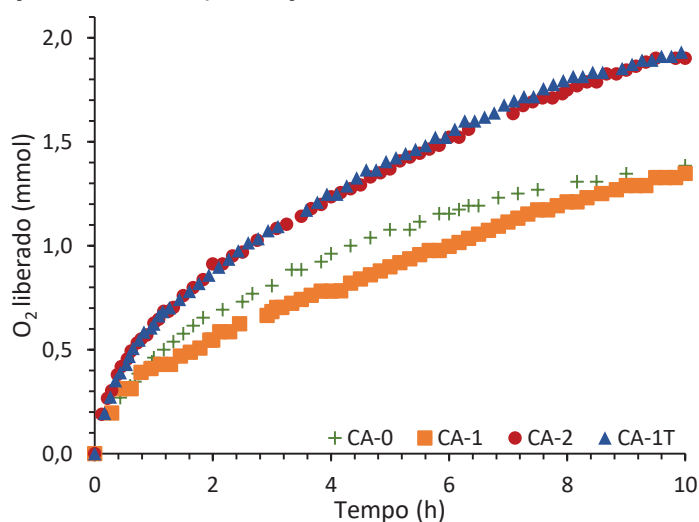
Oliveira *et al.* (2002), prepararam amostras de argila/óxidos de ferro e, ao realizar análises termogravimétricas, observaram uma diminuição de massa de 1,5 %,

na faixa de temperatura entre 250 – 290 °C que também foi relacionada à desidroxilação de óxido de ferro presente nos compósitos.

A amostra CA-2 assemelha-se a amostra de carvão ativado inicial (CA-0), apresenta perda de massa contínua e gradual em temperatura superior a 150 °C, além de não revelar qualquer ocorrência de evento térmico com perda de massa significativa, característico da magnetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Na Figura 11 é apresentado as curvas de decomposição do peróxido de hidrogênio para as amostras CA-0, CA-1, CA-1T e CA-2.

Figura 11. Decomposição de H_2O_2 na presença do carvão ativado de ossos e dos compósitos Fe/CA.



Para Castro *et al.* (2009) este teste tem por objetivo avaliar a capacidade dos compósitos em decompor o peróxido de hidrogênio com possível formação de radicais oxidantes, os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido (GUIMARÃES, 2007).

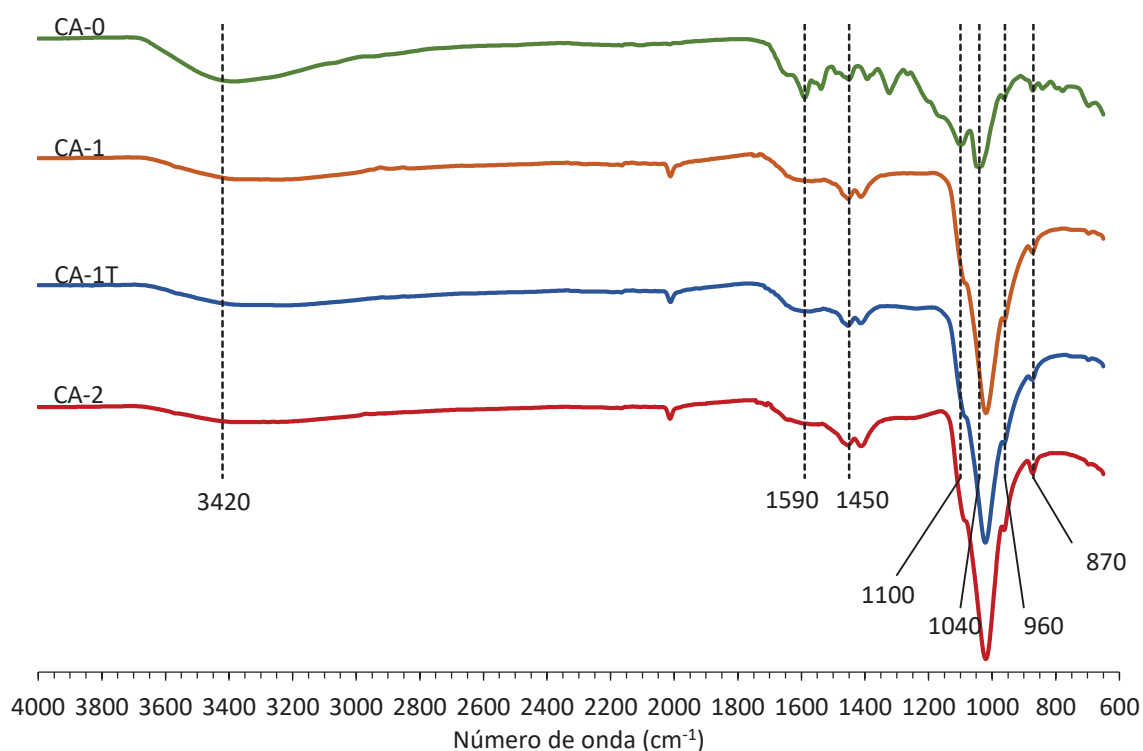
Observa-se na Figura 11 que a amostra CA-0 foi capaz de decompor o H_2O_2 . Conforme Castro *et al.* (2009), isso é possível devido à presença de sítios vacantes e grupos oxigenados formados durante o processo de produção dos carvões ativados. Para as amostras CA-2 e CA-1T, observa-se que a impregnação com ferro aumentou a capacidade de decomposição do peróxido. Segundo Oliveira (2013), o ferro possui a habilidade de ativar o peróxido para formar radicais $HO\cdot$ fazendo com que os óxidos de ferro apresentem grande potencial como catalisador. O mesmo comportamento na liberação de O_2 molecular pelas amostras CA-2 e CA-1T pode ser atribuído, possivelmente, à pequena diferença no teor de ferro de ambas as amostras.

De fato, Castro *et al.* (2009), também verificaram que os compósitos Fe/CA

apresentaram aumento significativo na capacidade de decompor o H_2O_2 comparado ao carvão ativado comercial puro. Além disso, os compósitos que apresentaram maior capacidade de decomposição do H_2O_2 , foram os mesmos que tiveram maior eficiência na remoção do corante via processo oxidativo.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho a fim de identificar qualitativamente os grupos funcionais presentes nos compósitos. Os espectros FT-IR do carvão ativado de ossos bovinos (CA-0) e das amostras sintetizadas com óxido de ferro (CA-1, CA-1T e CA-2) estão apresentados na Figura 12.

Figura 12. FT-IR do carvão ativado de ossos e compósitos Fe/CA.



O espectro FT-IR da amostra CA-0 indica a presença de grupos $-\text{OH}$ (3420 cm^{-1}), vindo de grupos OH da estrutura da hidroxiapatita (principal constituinte inorgânico dos osso (COSTA *et al.*, 2009; BONECHAR – LTDA)) e da umidade presente. É possível notar que a banda de absorção do grupo OH perde intensidade nas amostras sintetizadas. Esse efeito é resultado da desidroxilação da hidroxiapatita e sua alteração estrutural ou ainda pela remoção da umidade presente, causada pela temperatura à qual as amostra CA-1, CA-1T e CA-2 foram submetidas após a impregnação com ferro para secá-las.

A banda observada em 1590 cm^{-1} é atribuído à vibração C=O, enquanto a banda em 1450 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento do grupo carboxílico CO. Além disso, é notável as bandas entre 1040 cm^{-1} , e a banda em 960 cm^{-1} , característico do grupo fosfato (PO_4^{3-}) presente na hidroxiapatita (OLIVEIRA *et al.*, 2010). A banda principal na faixa de 1100 a 960 cm^{-1} refere-se ao alongamento assimétrico P–O, decorrente do estiramento assimétrico de PO_4^{3-} ou estiramento PO_3 em HPO_4^{2-} (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Estas bandas também foram encontrados por Rojas *et al.*, (2015) que analisou ossos crus e sintetizados em diferentes rotas de síntese submetendo-os a diferentes temperaturas. As bandas evidente em 1450 e 870 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonato (CO_3^{2-}) (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

4.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO

As curvas referentes ao ensaio de adsorção/oxidação são apresentadas na Figura 13. São apresentados os gráficos completos, com variação da concentração inicial de 600 mg L^{-1} até 200 h , e em seguida são apresentados os gráficos da variação da concentração do corante à partir de 120 a 200 horas. A curva “A” pertence a amostra de corante sem a adição de peróxido de hidrogênio, sendo assim, apenas adsorção ocorre, enquanto a curva “B” trata-se da amostra de corante em que foi acrescentado 2 mL de H_2O_2 , induzindo ao processo de oxidação combinado com adsorção.

O processo de descoloração pode ser acompanhado na Figura 14. É apresentado o espectro de descoloração para a amostra de corante sem adição de peróxido (relativo a curva “A” da Figura 13) e logo após é exibido o espectro de descoloração para a mostra de corante contendo H_2O_2 (pertencente a curva “B” da Figura 13).

O ensaio de adsorção/oxidação na presença de H_2O_2 demonstra a capacidade que os carvões tem de remover o corante por adsorção e oxidação. Nas primeiras 140 horas de contato, nota-se a queda acentuada da concentração de corante devido à adsorção do corante tanto pelo carvão de ossos como pelos compósitos.

Figura 13. Concentração de corante versus tempo para os ensaios de adsorção/oxidação: (a) CA-0; (b) CA-1; (c) CA-1T; (d) CA-2. Nas amostras “A” foram acrescidos de 2 mL de H₂O e nas amostras “B” foram acrescidos de 2 mL de H₂O₂.

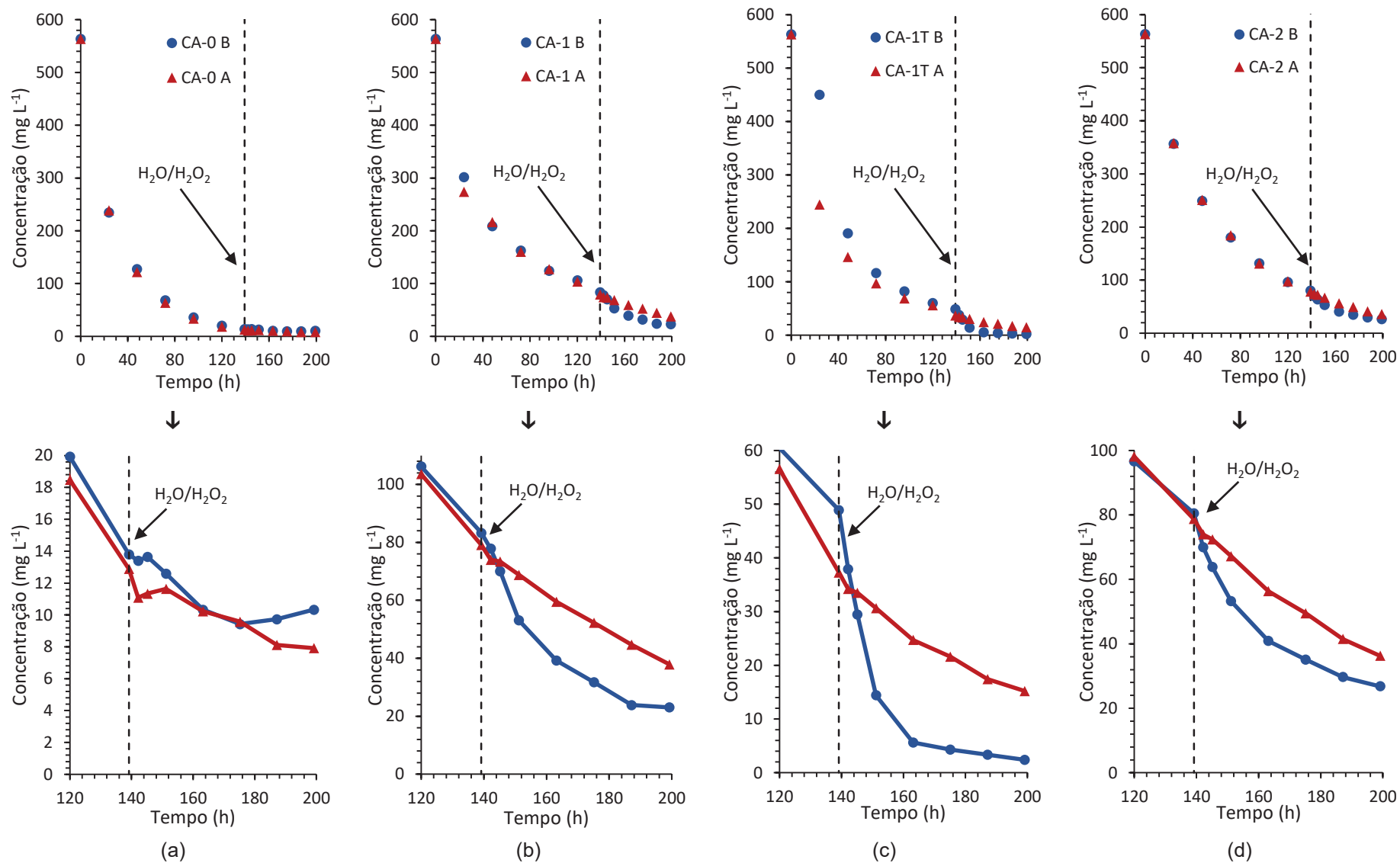
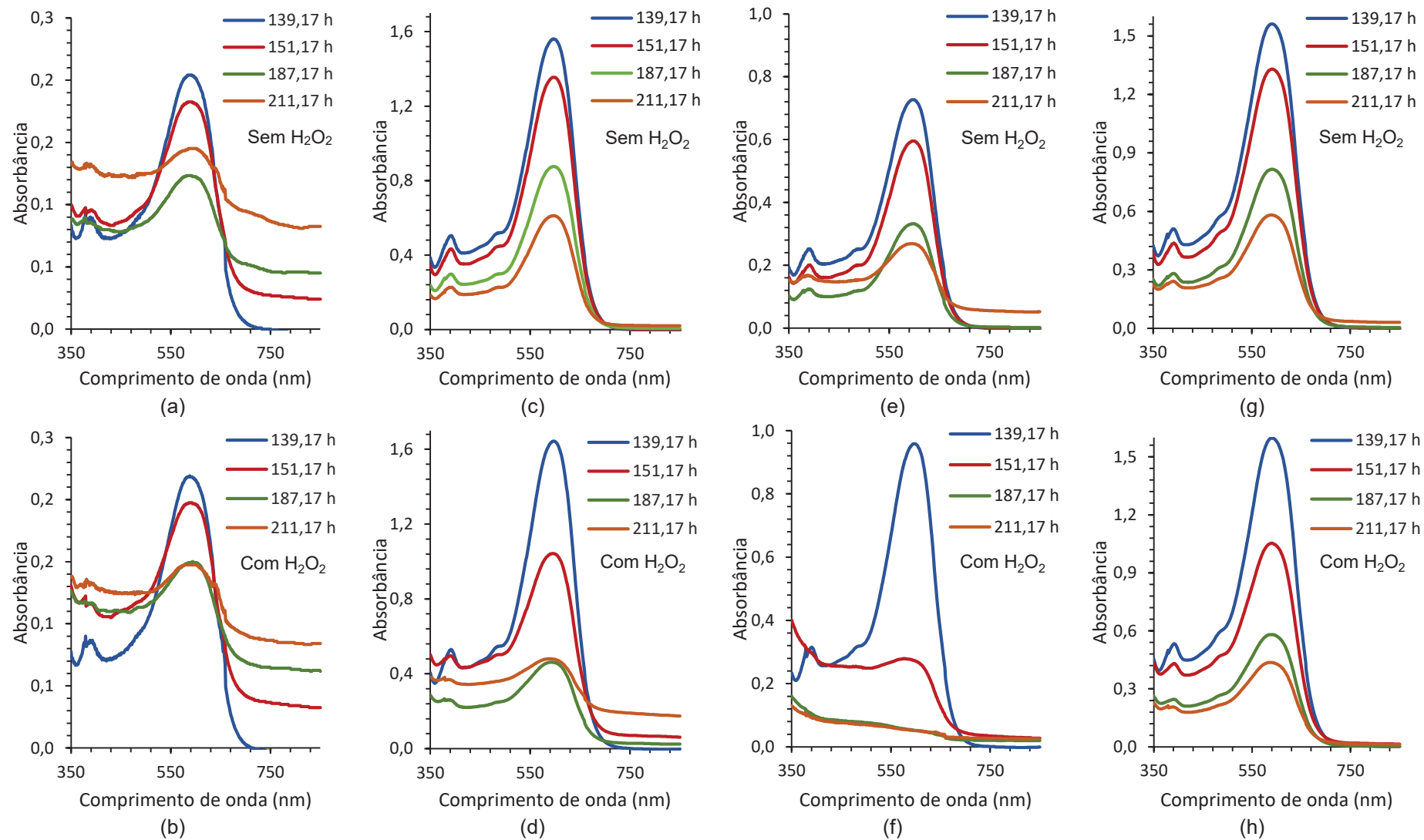


Figura 14. Espectro de absorção na região UV-Visível das soluções de corante após a adição de H₂O/H₂O₂: (a) CA-0 A; (b) CA-0 B; (c) CA-1 A; (d) CA-1 B; (e) CA-1T A; (f) CA-1T B; (g) CA-2 A; (h) CA-2 B. Nas amostras “A” foram acrescidos de 2 mL de H₂O e nas amostras “B” foram acrescidos de 2 mL de H₂O₂.



O % de remoção do corante até este tempo foi de 91,69, 80,38, 86,73 e 80,64% para as amostras CA-0, CA-1, CA1T e CA-2. Observou-se que o percentual de descoloração nas primeiras 140 horas de reação foi um pouco maior para a amostra CA-0 em comparação com os demais compósitos, indicando que a impregnação com óxido de ferro teve uma pequena influência na capacidade e adsorção do carvão ativado de ossos.

Com a Figura 13 (a), no gráfico ampliado, é possível observar a variação da concentração de corante após o tempo de 140 horas de contato para a amostra de carvão ativado puro (CA-0). Não verifica-se diferença de descoloração para as curvas “A” e “B”. O mesmo pode ser observado na Figura 14(a) e (b) que são as amostras de corante sem H_2O_2 com H_2O_2 , indicando que não houve oxidação. Comportamento esperado para a amostra CA-0 que não foi impregnada com óxido de ferro e, deste modo não apresenta um valor considerável de ferro na amostra de carvão para catalisar o processo de oxidação com o H_2O_2 .

Para a amostra de carvão CA-1 representada na Figura 13 (b) observa-se o desempenho esperado para as amostras impregnadas com óxido de ferro, após a adição do peróxido é notável a queda da curva “B”, efeito da oxidação que por consequência resulta em maior descoloração da amostra de corante, como pode ser visto na Figura 14, em que (c) corresponde ao espectro da amostra sem adição de H_2O_2 e é possível ver apenas a redução da banda por adsorção do corante, enquanto que em (d) observa-se redução da banda por adsorção e diminuição da intensidade do mesmo em decorrência da oxidação.

Com a amostra CA-1T a queda das curvas registrada pela oxidação é mais evidente (Figura 13 (c)) e seu efeito é registrado na Figura 14 (f) que exibe baixa intensidade da banda, ilustrando completa descoloração da amostra de corante, por ação combinada de adsorção e oxidação. A maior eficiência da amostra CA-1T em termos de descoloração deve-se ao tratamento ácido pelo qual a amostra passou conferindo-a menor valor de pH_{pcz} , fator que contribui para a oxidação (Oliveira, 2013).

Para a amostra CA-2, Figura 13 (d) verifica-se o mesmo comportamento esperado para as amostras impregnadas com óxido de ferro, sendo que o processo de oxidação foi parecido com o ocorrido para a amostra CA-1. Apesar disso, comparando o gráfico (d) da Figura 14 com o gráfico (h) da Figura 14, que são os gráficos de oxidação da amostra CA-1 e CA-2, respectivamente, é possível notar que o processo de oxidação na amostra CA-2 ocorre de maneira mais branda comparada com a amostra CA-1, supostamente por efeito do pH_{pcz} da amostra CA-2 ser mais elevado, fato que acaba aumentando o pH em que o processo ocorre e dificultando a oxidação (Oliveira, 2013).

5 CONCLUSÃO

Nesse estudo, foram preparados e caracterizados dois compósitos Fe/CA com cerca de 4,2 % de ferro total. O processo de precipitação do óxido de ferro foi responsável pela produção de diferentes óxidos, fato que pode ser observado com a coloração e comportamento magnético das amostras, sugerindo a existência de magnetita e goethita. Este depósito de óxido de ferro foi responsável por obstruir alguns poros, comportamento que foi observado pela diminuição do índice de iodo das amostras impregnadas comparadas com a amostra inicial. Entretanto, a impregnação influenciou pouco nas propriedades texturais do carvão. O teste de lixiviação para o ferro mostrou que os compósitos são estáveis e podem atuando em um sistema heterogêneo.

Com o ensaio de adsorção/oxidação foi possível verificar que o carvão ativado puro é um bom adsorvente, contudo quando impregnado com óxido de ferro (compósitos) e na presença de H_2O_2 a descoloração torna-se mais eficiente em virtude da ação combinada de adsorção e oxidação (reação Fenton heterogênea).

Um estudo a respeito da formação de intermediários na reação de descoloração, torna-se necessário para comprovar a ocorrência do processo de oxidação. Além disso, a toxicidade da solução final necessita ser avaliada para verificar a viabilidade do processo.

6 REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. Scientia Agricola, v. 55, n 3, p 379 – 387, 1998.

ANDRADE, J. de A. **Otimização da reação de Fenton visando a aplicação na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas**. 2005. 232 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade Estadual de Campinas. 2005.

ARAÚJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalizador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB-3410: **Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

BALACHANDRAN M. **Studies on magnetic iron oxide loaded Activated carbon**. 2002. 244 f. Tese (doctor of philosophy In environmental studies) – School of environmental studies cochin university of science and technology cochin-682 022, 2004

BONECHAR CARVÃO ATIVADO DO BRASIL LTDA. **Ficha de informação de segurança de produtos – FISPQ**.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2** . Química Nova, v. 32, n.6, p1561 – 1565, 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2 ed. Wiley-VCH GmbH & Co, 2003.

COSTA, A. C.M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUSA, C. V.; LIRA, H. K. **Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4, n. 3, p 29 – 38, 2009.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica**. 2010. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR.

DIAS, P. dos S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul**

de metileno em meio aquoso. 2013. 103 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Ambientais) Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013.

GONÇALVES, V. L. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação de Ferro a partir de Complexos Orgânicos – Minerais a base de Quitosanas a serem aplicados no tratamento de Anemia Ferropriva.** 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GUIMARÃES, I. do R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compósitos orgânicos.** 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 11, 2007. p 1966 – 2005.

IP, A.; W.M.; BARFORD, J. P.; McKEY, G. **A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char.** Chemical Engineering Journal, V. 157, p. 434–442, 2010.

JEZINI, V. S. **Síntese e caracterização de óxido de ferro e o compósito óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores.** 2015. 117 f. Dissertação (Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Matérias) Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

MACHADO, C. R. de A. **Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo.** 2010. 128 f. Dissertação (Mestre em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos.** 2008. 215 f. Tese (Ciências – Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MELO, N. H. **Utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo azul BF-5g.** 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Goiás, Departamento de Química, 2016.

OLIVEIRA, H. dos S. **Óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio como catalisadores em reações de oxidação.** 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K. & LAGO, R. M. 2002. **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water.** Carbon, 40, 2177 – 2183.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** Química Nova, v. 36, n. 1, p 123 – 130, 2013.

OLIVEIRA, S. V.; CAVALCANTI, S. N.; RABELLO, G. P.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M. V. L. **Análise no infravermelho da hidroxiapatita**. Congresso nacional de engenharia mecânica, VI. Campina Grande, Paraíba, 2010.

PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation**. *Dyes and Pigments*. v.71, 2006.

RAMOS, P. H. **Complexos metálicos (ferro, níquel e cobalto) em sistemas de oxidação do tipo Fenton: reações e mecanismos**. 2011. 115 f. Tese (Pós-Graduação em Agroquímica e Agrobioquímica). Universidade Federal de Lavras. 2011.

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

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. ***The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation***, University of Illinois: Chicago, 2004.

ROJAS, M. C. K.; SILVESTRE, A. J.; AGUAYO, V. I. A.; MENDONZA, C. D. I.; BONILLA, P. A. **A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents**. *Elsevier*, v. 209, p 38 – 44, 2015.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SILVA, E. C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. 2015. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio**. *Química Nova*, v.28, n.2, p 226 – 228, 2005.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

XIS-ENE INDUSTRIAL LTDA. **Ficha de Segurança Sobre Produto Químico – FISPQ**. 1996.