

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS
BIOTECNOLÓGICOS

MARIA EDUARDA BRAGIÃO

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
IMPREGNADO COM GOETITA E MAGNETITA PARA REMOÇÃO DE
CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO

DEFESA DA DISSERTAÇÃO

TOLEDO

2019

MARIA EDUARDA BRAGIÃO

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
IMPREGNADO COM GOETITA E MAGNETITA PARA REMOÇÃO DE
CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos, do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO

2019

B813p Bragião, Maria Eduarda.

Preparo e caracterização de carvão ativado impregnado com goetita e magnetita para remoção de corantes por ação combinada de adsorção e oxidação / Maria Eduarda Bragião. - 2019.

81 f.: il. color., 30 cm.

Orientador: Prof Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves.

Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. Toledo, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Carbono ativado. 2. Adsorção. 3. Oxidação. 4. Magnetita. 5. Corantes e tingimento. 6. Indústria têxtil. 7. Resíduos industriais. 8. Processos Químicos e Biotecnológicos - Dissertações I. Golçalves, Gilberto da Cunha, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



TERMO DE APROVAÇÃO

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM GOETITA E MAGNETITA PARA A REMOÇÃO DE CORANTES POR AÇÃO COMBINADA DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO

Por

MARIA EDUARDA BRAGIÃO

Esta dissertação foi apresentada às quatorze horas do dia dezoito de junho de dois mil e dezanove como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos, Linha Desenvolvimento e Aplicação de Materiais, no Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos – PPGQB, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo relacionados. Após deliberação, a banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

Prof. Dr. Clayton Antunes Martin (Presidente – PPGQB)

Prof.^a Dr.^a Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar (Membro Interno – PPGQB)

Prof.^a Dr.^a Soraya Moreno Palácio (Membro Externo – UNIOESTE)

****A versão assinada encontra-se arquivada na Coordenação do PPGQB-TD***



DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À minha família,
meus pais Celso Bragião e Eliane Mariza Diba Bragião
pelo amor, educação, valores e confiança,
minhas irmãs Fernanda e Heloisa Bragião,
pela compreensão e incentivo durante toda jornada.

Ao meu namorado,
Paulo Henrique Dellalo Martins Lampa,
pelo amor, suporte, compreensão e companheirismo,
fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus avós,
Julio Diba, Inês Kosinski Diba e Maria Aparecida Marchi Bragião,
por todo amor, oração, incentivo e confiança em mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu princípio de vida e fé, por manter-me fiel aos seus ensinamentos e proporcionar-me conhecer pessoas incríveis durante essa jornada e vivenciar momentos de muito aprendizado e crescimento.

Ao Professor Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves pela oportunidade, orientação, conhecimentos proporcionados, dedicação e confiança para a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar e Dr. Ricardo Schneider pela oportunidade, sugestões e conhecimento compartilhado.

Aos amigos de pesquisa, Laísa Caroline S. Belusso e Josiane G. de Jesus pelo apoio e companheirismo.

Aos amigos Aline Zitterell, Jorge J. Tonel, Gabriela Helbing e Alanna Lima Rodrigues pela amizade, paciência e suporte.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela disponibilização de espaço e condições para o desenvolvimento do trabalho.

Ao corpo docente e aos colegas discentes do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

BRAGIAO, Maria Eduarda. **Preparo e caracterização de carvão ativado impregnado com goetita e magnetita para remoção de corantes por ação combinada de adsorção e oxidação.** 2019. 78. Trabalho de Conclusão de Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2019.

Neste trabalho, foram aplicadas metodologias de precipitação dos óxidos de ferro goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4) para preparação de dois compósitos (CA/GOE e CA/MAG) e avaliada a remoção do corante Preto Reativo 5 (RB5) por meio do processo de adsorção/oxidação na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O carvão ativado (CA0) e os compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), adsorção/dessorção de isoterma de N_2 , infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). As micrografias obtidas por MEV mostraram que a morfologia dos compósitos apresentaram com modificações quando comparada a morfologia porosa do carvão ativado. A análise por EDS revelou a presença de carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe). O mapeamento mostra que estes elementos estão distribuídos não homogeneamente na região analisada. Os resultados do FTIR mostraram presença de α -FeOOH na superfície do compósito CA/GOE com uma concentração de $4,23 \text{ mg g}^{-1}$, e os óxidos α -FeOOH e Fe_3O_4 precipitados no CA/MAG com uma concentração de $30,77 \text{ mg g}^{-1}$. Os compósitos apresentaram-se microporosos com a presença de certa mesoporosidade. Os ensaios de adsorção/oxidação aplicando CA0, CA/GOE e CA/MAG na presença de H_2O_2 foram realizados em pH 3 e 6, com as maiores descolorações do RB5 obtidas em pH 3 para todas as amostras. A descoloração do RB5 para o CA0 em pH 3 ocorreu por adsorção/oxidação e em pH 6 foi predominantemente por adsorção. Para os compósitos CA/GOE e CA/MAG, foi observado a descoloração do RB5 por meio da ação combinada de adsorção/oxidação tanto no pH 3 quanto no 6. O CA/GOE mostrou-se mais ativo do que o CA/MAG alcançando 94,14 % na descoloração do RB5 em pH 3.

Palavras-chave: Oxidação. Adsorção. Fenton heterogêneo. Óxido de ferro. Compósito.

ABSTRACT

BRAGIAO, Maria Eduarda. **Preparation and characterization of activated carbon impregnated with goethite and magnetite for dye removal by combined action of adsorption and oxidation.** 2019. 78. Dissertation Conclusion Paper (Master in Chemical and Biotechnological Processes) - Federal Technological University of Paraná. Toledo 2019.

In this work, precipitation methods of the iron oxides goethite (α -FeOOH) and magnetite (Fe_3O_4) were applied for the preparation of two composites (CA / GOE and CA / MAG) and the removal of Reactive Black 5 (RB5) dye was evaluated through the adsorption / oxidation process in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2). Activated carbon (CA0) and composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS), N_2 isotherm adsorption / desorption, Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction (DRX). The micrographs obtained by SEM showed that the morphology of the composites presented with changes when compared to the porous morphology of activated carbon. EDS analysis revealed the presence of carbon (C), oxygen (O) and iron (Fe). The mapping shows that these elements are not distributed evenly in the analyzed region. FTIR results showed the presence of α -FeOOH on the surface of the CA / GOE composite at a concentration of 4.23 mg g⁻¹, and the α -FeOOH and Fe_3O_4 oxides precipitated at CA / MAG with a concentration of 30.77 mg. g⁻¹. The composites were microporous with some mesoporosity. Adsorption / oxidation tests applying CA0, CA / GOE and CA / MAG in the presence of H_2O_2 were performed at pH 3 and 6, with the highest RB5 discolorations obtained at pH 3 for all samples. The discoloration of RB5 to CA0 at pH 3 occurred by adsorption / oxidation and at pH 6 was predominantly by adsorption. For CA / GOE and CA / MAG composites, RB5 discoloration was observed through the combined action of adsorption / oxidation at both pH 3 and 6. CA / GOE was more active than CA / MAG reaching 94.14% in RB5 discoloration at pH 3.

Key-words: Oxidation; Adsorption; heterogeneous Fenton; Iron oxide; Composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos poros de um carvão ativado desenvolvidos durante o processo de ativação: A – Poro aberto; F – Poro fechado; T – Poro de transporte e G – Poro de Gaiola	19
Figura 2. Estrutura química de grupos funcionais com oxigênio na superfícies do CA:	20
Figura 3. Coloração de alguns óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro	22
Figura 4. Estrutura da goetita (a) Arranjo de pares de octaedros de Fe (O, OH) ₆ separados por fileiras duplas de locais vazios e (b) Projeção em (001) com a célula unitária e o arranjo octaédrico indicado.....	24
Figura 5. Espectros de infravermelho do óxido de ferro, Goetita, na faixa de 400 a 4000 cm ⁻¹ , (a) faixa de números de onda 1000 - 4000 cm ⁻¹ e (b) faixa de números de onda 400 - 1000 cm ⁻¹	25
Figura 6. Difrátograma de raios-X da Goetita pura.....	25
Figura 7. Estrutura de magnetita (a) Arranjo compacto do octaedro de FeO ₆ e o tetraedro de FeO ₄ e (b) Arranjo de octaedro e tetraedro.....	26
Figura 8. Espectros de infravermelho do óxido de ferro, Magnetita, na faixa de 400 a 4000 cm ⁻¹ , (a) faixa de números de onda 1000 - 4000 cm ⁻¹ e (b) faixa de números de onda 400 - 1000 cm ⁻¹	27
Figura 9. Difrátogramas de raios-X (de cima para baixo) de magnetita pura; maghemita produzida por aquecimento de magnetita pura a 250 ° C	27
Figura 10. Processos da adsorção em adsorventes porosos: (1) Transporte no seio da solução, (2) Transporte por difusão pela camada limite, (3) Transporte nos poros, (4) Adsorção	29
Figura 11. Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5 (RB5)	41
Figura 12. Sistema montado para o preparo da Magnetita sintetizada por meio da metodologia descrita por Schwertmann & Cornell (2000). 1- Funil, 2- Termômetro, 3- Banho-maria, 4- Imã, 5- Agitador e aquecedor magnético, 6- Suporte para o reator, 7- Béquer para o banho-maria, 8- Reator, 9- Tampa de plástico com buracos e 10- Entrada de gás.....	43

Figura 13. Sistema montado para o preparo da CA/MAG. 1- Funil, 2- Aquecedor, 3- Agitador magnético, 4- Termopar, 5- Reator, 6- Tampa de plástico com entradas e 7- Entrada de gás	45
Figura 14. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H ₂ O ₂	50
Figura 15. Aspectos visuais dos materiais: (a)CA0, (b) GOE, (c) MAG, (d) CA/GOE e (e) CA/MAG.....	52
Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	53
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) CA0, (b) CA/GOE e (c) CA/MAG, com ampliação x100, e as imagens (d), (e) e (f) representam uma maior ampliação do quadrado nas Figuras (a), (b) e (c), respectivamente	56
Figura 18. Mapeamento dos elementos que constituem as amostras (a) CA0, (b) CA/GOE e (c) CA/MAG com ampliação x100	57
Figura 19. Espectros no infravermelho entre 4000 e 400 cm ⁻¹ obtidos para (a) Carvão, a Goetita e o compósito CA/GOE (b) Carvão, a Magnetita e o compósito CA/MAG.	58
Figura 20. Difratogramas de raios-X para as amostras CA0, GOE, MAG, CA/GOE e CA/MAG	60
Figura 21. Determinação do pH _{pzc} para as amostras: (a) CA0; (b) CA/GOE e (c) CA/MAG nas condições de m= 0,4 g, T= 30 °C, V= 50 mL, agitação= 150 rpm e t= 24 h	62
Figura 22. Decomposição H ₂ O ₂ pelas amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG	63
Figura 23. Curvas espectrais de absorção molecular das soluções de corante RB5, peróxido de hidrogênio e da mistura dos mesmos na região de comprimento de onda entre 190 e 800 nm	65
Figura 24. Obtenção da curva de determinação do corante RB5: (a) espectros de absorção molecular da solução do corante em diferentes concentrações e (b) curva de determinação no comprimento de onda de maior absorção (590 nm)	66
Figura 25. Espectros da mistura entre RB5 e H ₂ O ₂ em (a) pH 3 e 6, t= 0h (b) t= 0 e t=48 h, pH 3.....	67
Figura 26. Descoloração do RB5 em função do tempo pelas amostras CA, CA/GOE e CA/MAG nas condições V _{RB5} =50 mL, V _{H2O2} = 2 mL, m= 0,40 g, T= 30 °C, rotação= 150 rpm em pH (a) 3 e (b) 6	70

Figura 27. Espectros de absorção molecular do meio reacional nos experimentos da cinética de adsorção/oxidação usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG nas condições: $m = 0,40$ g, $V_{RB5} = 50$ mL, $V_{H_2O_2} = 2$ mL, $T = 30$ °C, rotação = 150 rpm, pH 3 para (a), (c) e (e) e pH 6 para (b), (d) e (f)71

Figura 28. Valores de absorbância à 590 nm (grupos azo) e 302 nm (anéis aromáticos) em função do tempo dos experimentos na descoloração do corante RB5 (100 mg L^{-1}) pela adsorção/oxidação usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG nas condições: $m = 0,40$ g, $V_{RB5} = 50$ mL, $V_{H_2O_2} = 2$ mL, $T = 30$ °C, rotação = 150 rpm, pH 3 para (a), (c) e (e) e pH 6 para (b), (d) e (f)73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro	22
Tabela 2. Referências de estudos de processos de adsorção e adsorção/oxidação utilizando compósitos CA/Fe para remoção de contaminantes.....	37
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do corante do corante têxtil RB5	41
Tabela 4. Caracterização das amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG	54
Tabela 5. Vibrações características do carvão, óxidos puros e compósitos	59
Tabela 6. Identificação dos picos obtidos nos difratogramas dos óxidos goetita e magnetita.....	61
Tabela 7. Resultados dos ensaios de adsorção e adsorção/oxidação nos pH iniciais de 3 e 6 e tempo de contato de 24 h.....	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 CORANTES	15
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS	16
3.3 CARVÃO ATIVADO	17
3.3.1 Métodos de Obtenção	18
3.3.1.1 Propriedades Físico-Químicas	18
3.3.1.1.1 Porosidade	18
3.3.1.1.2 Estrutura Química	20
3.3.1.1.3 Área superficial	21
3.4 ÓXIDOS DE FERRO.....	21
3.4.1 Goetita (α -FeOOH).....	23
3.4.2 Magnetita (Fe_3O_4)	26
3.5 ADSORÇÃO.....	28
3.5.1 Cinética de Adsorção	28
3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	30
3.6.1 Processo Fenton Homogêneo.....	32
3.6.2 Processo Fenton Heterogêneo	34
3.7 COMPÓSITOS (CA/Fe)	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 MATERIAIS.....	41
4.2 REAGENTES	42
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
4.3.1 Síntese da Goetita (GOE)	42
4.3.2 Síntese da Magnetita (MAG).....	42
4.3.3 Síntese do compósito Carvão ativado/Goetita (CA/GOE).....	44
4.3.4 Síntese do compósito Carvão ativado/Magnetita (CA/MAG).....	44
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
4.4.1 Aspectos Visuais.....	46
4.4.2 Análise de Fisissorção de N_2	46

4.4.3 Determinação do Número de Iodo	46
4.4.4 Concentração de Ferro	47
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	47
4.4.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.4.7 Difratometria de Raios X (DRX)	48
4.4.8 Ponto de carga zero (pH _{pcz})	49
4.4.9 Decomposição de peróxido de hidrogênio	49
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO	50
4.5.1 Espectro de absorção molecular do sistema reacional	50
4.5.2 Ensaio de descoloração do corante RB5 por adsorção e adsorção/oxidação	50
4.5.3 Ensaios cinéticos de adsorção/oxidação	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO E OS COMPÓSITOS	52
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO	65
6 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação mundial atualmente é, sem dúvida, a questão ambiental, no que se refere a remediação de águas residuárias presentes em diversos ramos industriais.

Estima-se que a indústria têxtil utiliza maior quantidade de água do que qualquer outro setor industrial (HOLKAR *et al.*, 2016). Com isso, grandes volumes de efluentes são gerados, sendo consequência direta dos seus processos produtivos pelo emprego de diferentes técnicas que resultam em um baixo aproveitamento dos insumos (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005).

A poluição de corpos d'água com efluente têxtil, devido à elevada carga orgânica e forte coloração, provoca poluição visual e alterações em ciclos biológicos (KUNZ *et al.*, 2002). Um dos maiores problemas enfrentados pelo setor têxtil é a remoção da cor das águas residuárias, pois a elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados (DALLAGO *et al.*, 2005).

Processos comumente empregados para a minimização da poluição ambiental por este tipo de resíduo, são a adsorção (ZHOU *et al.*, 2014), processos oxidativos avançados (MANENTI *et al.*, 2015), filtração por membranas (KEBRIA *et al.*, 2015), entre outros.

A adsorção é caracterizada pela transferência de massa de uma espécie em fase fluida para a superfície de um material sólido, sendo o carvão ativado (CA) empregado como o adsorvente mais estável, devido suas favoráveis características físico-químicas (BANSAL & GOYAL, 2005). Esse processo é amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (MOSSOUT *et al.*, 2018). No entanto, o tratamento envolvendo o carvão ativado pode ser melhorado quando combinado com a capacidade de oxidação de outros materiais.

Um material com elevada capacidade oxidativa, de baixa toxicidade, e muito utilizado em aplicações tecnológicas de diversos processos industriais, é o ferro. Este elemento mostra-se promissor para impregnação com o carvão ativado uma vez que é encontrado de forma abundante na crosta terrestre e seus óxidos de ferro são compostos de baixo custo e de fácil síntese em laboratório (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Neste contexto, vale ressaltar o processo Fenton heterogêneo, um processo oxidativo avançado (POA), que envolve o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes em materiais sólidos. Este processo, promove a degradação de diversos contaminantes orgânicos, como efluentes contendo corantes têxteis (GONÇALVES, 2008; OLIVEIRA, *et al.*, 2013).

Um grande avanço tecnológico surge ao utilizar compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, pois, tais materiais podem combinar as propriedades de adsorção do carvão ativado com a capacidade oxidativa dos óxidos dispersos em sua superfície, caracterizando assim uma ação combinada dos processos de adsorção e oxidação em um sistema heterogêneo (CASTRO *et al.*, 2009a).

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar compósitos de carvão ativado com óxidos de ferro para utilização na remoção de corante têxtil por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H_2O_2 . Para tanto, os principais objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar dois tipos de óxidos de ferro: Goetita e Magnetita;
- Preparar compósitos de carvão ativado com os dois tipos óxidos de ferro sintetizados (CA/Fe);
- Caracterizar o carvão ativado, os óxidos sintetizados e os compósitos CA/Fe;
- Avaliar a remoção do corante por adsorção/oxidação na presença de H_2O_2 , utilizando os compósitos CA/Fe.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

Corantes são utilizados para dar cor a um substrato fazendo uso da absorção seletiva de luz. Existe uma variedade de cores e tipos de corantes com aplicação em vários ramos industriais como: têxtil, de alimentos, de papel, cosméticos e plásticos (DUARTE, 2013).

Os corantes são moléculas que compreendem dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor do corante e pela absorção da luz solar, e o grupo funcional, caracterizado pela estrutura química a que promove a fixação do corante à fibra (ZOLLINGER, 1991).

Os cromóforos mais importantes são os grupos azo ($-N=N-$), carbonila ($-C=O$), metino ($-CH=$) e nitro ($-NO_2$), e os grupos funcionais comuns são a amina ($-NH_3$), carboxila ($-COOH$), sulfonato ($-SO_3H$) e hidroxila ($-OH$) (DUARTE, 2013; HOLKAR *et al.*, 2016). Dentre os cromóforos, o grupo mais amplamente utilizado pertence à família dos azocorantes, representando aproximadamente 60% dos corantes usados mundialmente (ZOLLINGER, 1991; KUNZ *et al.*, 2002, SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

A classificação dos corantes segundo o Índice Internacional de Cores (Colour Index International) é realizada de acordo com a estrutura química ou pelo método no qual o corante se fixa à fibra têxtil (GUARATINI & ZANONI, 2000). Alguns grupos de corantes classificados segundo sua fixação, são, por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado mundialmente (KUNZ *et al.*, 2002).

A classe dos corante reativos é caracterizada pelos grupos cromóforos, principalmente pelas funções azo e antraquinona, e pelo grupos reativos, tais como a clorotriazina, o sulfato e a vinilsulfona. Este tipo de corante é altamente solúvel em água e possui um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupo hidroxila das fibras celulósicas, conferindo maior estabilidade da cor no tecido, em relação a outros tipos de corantes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Dentre os compostos orgânicos utilizados na indústria têxtil, os corantes sintéticos são uma importante classe para o tingimento dos fios ou tecidos. As águas

residuárias desse setor tornam-se contaminadas pela presença dos corantes, uma vez que é inaceitável coloração no efluente gerado (HOLKAR *et al.*, 2016). Segundo Cheng *et al.* (2017) a remoção do corante é dificultada pela sua estrutura aromática complexa e elevada solubilidade.

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS

Segmentos industriais voltados para o tingimento têxtil caracterizam-se como um dos maiores consumidores de água durante o processo produtivo, e consequente geração de resíduos líquidos altamente poluídos que requerem devido tratamento (HOLKAR *et al.*, 2016).

Do emprego de uma gama de produtos químicos (corantes, detergentes, ácidos, enzimas, sais de sódio, entre outros) para a conversão de fibras naturais em fibras têxteis (KARTHIKEYAN *et al.*, 2011), os corantes são extensivamente utilizados e responsáveis pela coloração elevada dos efluentes têxteis (KUNZ *et al.*, 2002). Esses poluentes interferem na penetração da luz solar em sistemas aquáticos, inibem o crescimento de biomas aquáticos e ainda podem causar alergia, dermatite, e irritação da pele, além de induzir câncer e mutações em seres humanos (CHENG *et al.*, 2017).

Além das águas residuárias têxteis apresentarem elevada coloração, possuem alta relação DQO/DBO (HOLKAR *et al.*, 2016; KARTHIKEYAN *et al.*, 2011), compostos orgânicos não biodegradáveis, entre outras substâncias danosas (KHATAEE & MIRZAJANI, 2010).

Os métodos de tratamento dos efluentes têxteis englobam métodos físicos, químicos e biológicos. O método físico são usados para a descoloração do efluente que contém corantes dispersos e são caracterizados pelos processos de coagulação-floculação, adsorção e filtração (ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa). Os métodos químicos compreendem os processos de oxidação, que podem ser categorizados como processos oxidativos avançados (fotocatálise, ozonólise, fotólise, Fenton, foto-Fenton, entre outros) e oxidação química. Os métodos biológicos são caracterizados pela aplicação de culturas de enzimas e microrganismos (bactérias, fungos e algas). Vale ressaltar que os métodos químicos e biológicos são aplicados

para remoção e/ou degradação de poluentes de efluentes com elevada carga orgânica (HOLKAR *et al.*, 2016).

As indústrias têxteis empregam a tecnologia de lodos ativados como tratamento convencional de seus efluentes, sendo necessária a aplicação de tratamentos adicionais para a redução da cor. No entanto, avanços na pesquisa sugerem outras formas de eliminação dos corantes com a utilização de processos de adsorção (ZHOU *et al.*, 2014) e processos integrados que envolvem combinações entre processos biológicos, físicos e químicos (AMORIM *et al.*, 2009).

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo com características únicas e versáteis que pode ser tratado para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção. São obtidos em formas granulares e em pó, como também podem ser preparados em formas esféricas e fibrosas para algumas aplicações especiais.

Carvões granulares geralmente possuem grande área superficial interna e pequenos poros, enquanto que carvões em pó têm poros maiores e uma área superficial interna menor. Os carvões ativados fibrosos constituem grande área superficial interna e uma percentagem relativamente alta de poros maiores (BANSAL & GOYAL, 2005).

Esses materiais são amplamente utilizados como adsorventes devido suas propriedades de extensa área superficial específica, estrutura microporosa, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade pela superfície. Podem ser usados carvão mineral ou natural, carvão vegetal, carvão de animal (ou carvão de osso) e negro de fumo (fuligem) (BANSAL & GOYAL, 2005).

Segundo Bansal & Goyal (2005), as importantes aplicações do carvão ativado residem no uso para remoção de cor, odor e sabor, além de outras impurezas orgânicas e inorgânicas da água potável, no tratamento de efluentes doméstico e industrial, na purificação do ar, na indústria química, alimentícia e farmacêutica, no controle de poluição atmosférica, na purificação de muitos produtos químicos, além de outras aplicações.

3.3.1 Métodos de Obtenção

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização e o processo de ativação. As propriedades físico-químicas (porosidade, estrutura química, área superficial, entre outros) alcançadas pelo carvão ativado ao final dessas etapas é dependente da natureza da matéria-prima, da escolha do precursor e das condições nas etapas de impregnação e ativação.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura inferior a 800 °C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves, tais como: oxigênio (O₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂); e se obtém uma massa de carbono fixa de estrutura porosa primária melhorada durante o processo de ativação (BANSAL & GOYAL, 2005).

O processo de ativação é a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Consiste em submeter o material carbonizado à reações secundárias, de maneira que obtenha o maior número possível de poros distribuídos aleatoriamente de variadas formas e tamanhos, dando origem a um produto com uma área superficial específica extremamente alta (BANSAL & GOYAL, 2005).

Os carvões podem ser ativados por processos físicos e químicos. A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1100 °C, sob fluxo de gases como vapor d'água, CO₂, ou uma mistura desses gases. A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto férrico (FeCl₃), cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), entre outros e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C (MARSH & RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

3.3.1.1 Propriedades Físico-Químicas

3.3.1.1.1 Porosidade

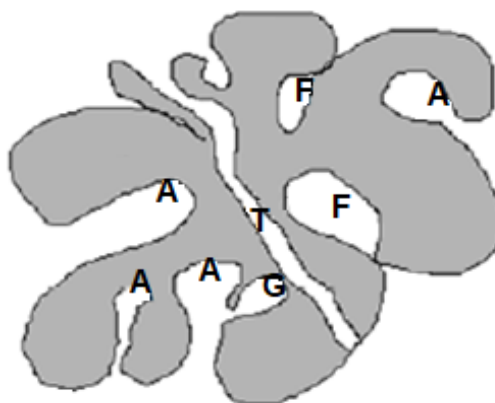
Os carvões ativados, em geral, têm uma superfície interna que compreende poros de diferentes tamanhos e formas (BANSAL & GOYAL, 2005). A porosidade é

uma das propriedades físico-químicas mais importantes no desempenho de um CA, pois são nos poros que a maior parte do processo de adsorção ocorre, e o tamanho e forma dos poros influenciam na seletividade da adsorção de determinadas moléculas (GONÇALVES, 2008).

Segundo Bansal & Goyal (2005) Dubinin propôs uma classificação quanto ao tamanho dos poros que foi adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Estabelece que os poros são divididos em três tamanhos: microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos possuem dimensões moleculares menores que 2 nm que contribuem para a maior parte da área superficial. Os mesoporos são caracterizados de 2 a 50 nm, importantes para a adsorção de grandes moléculas. E os macroporos, que possuem poros maiores que 50 nm, os quais contribuem no transporte de moléculas, não sendo interessantes para o processo da adsorção.

Em relação as formas dos poros do carvão ativado, são classificados em poros abertos, fechados, de transporte ou tipo gaiola. A Figura 1 apresentada as formas de poros encontradas no CA.

Figura 1. Representação dos poros de um carvão ativado desenvolvidos durante o processo de ativação: A – Poro aberto; F – Poro fechado; T – Poro de transporte e G – Poro de Gaiola



Fonte: Gonçalves (2008)

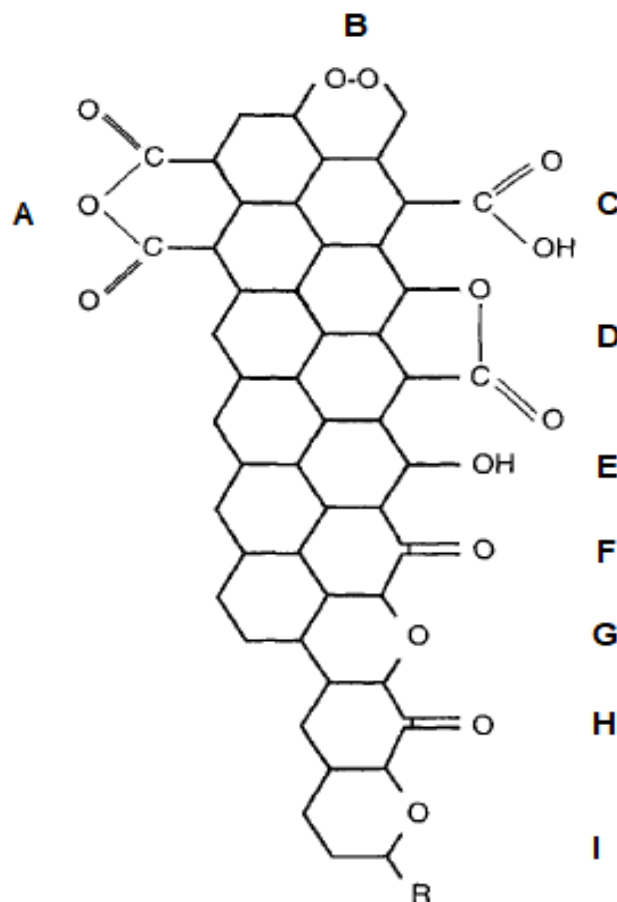
Os poros abertos são aqueles que comunicam com a superfície externa, enquanto os poros fechados, isolam-se. Os poros de transporte são aqueles que permitem o fluxo de um fluido através do sólido poroso, podendo apresentar braços que são chamados de gaiolas (GONÇALVES, 2008).

3.3.1.1.2 Estrutura Química

Um outro fator importante para o desempenho do carvão ativado como adsorvente é a sua estrutura química superficial, que compreende ligações orgânicas, principalmente pela associação de átomos de carbono com heteroátomos de hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), além de componentes inorgânicos que formam as cinzas (BANSAL & GOYAL, 2005).

Entre os heteroátomos que mais influenciam as propriedades dos carvões ativados destaca-se o oxigênio, o qual tem atuação direta nos processos de adsorção e degradação, podendo conferir um caráter ácido ou básico na superfície do carvão. A Figura 2 mostra exemplos de grupos funcionais de oxigênio a serem encontrados em superfícies de carbono (MARSH & RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 2. Estrutura química de grupos funcionais com oxigênio na superfícies do CA:
(A) Anidrido carboxílico, (B) Peróxido cíclico, (C) Carboxila, (D) Lactona, (E) Fenol, (F) Carbonila, (G) Éter, (H) Pirona e (I) Benzopirano



Fonte: Adaptado de Marsh & Rodriguez-Reinoso (2006)

3.3.1.1.3 Área superficial

A área superficial compreende as superfícies interna e externa do carvão ativado. A primeira representa as paredes dos microporos com uma área superficial bastante elevada. A segunda constitui as paredes dos mesoporos e macroporos, com área superficial variando entre 10 e 200 m² g⁻¹, comparativamente muito menor a que dos microporos. Os carvões ativados amplamente utilizados como adsorventes têm uma área superficial específica da ordem de 800 a 1500 m² g⁻¹ (BANSAL & GOYAL, 2005).

3.4 ÓXIDOS DE FERRO

O elemento metálico mais abundante na crosta terrestre é o ferro, compondo 35% da massa total do planeta. Encontra-se em maior quantidade na forma de íons ferrosos (Fe²⁺), porém sofre uma rápida oxidação na superfície à íons férricos (Fe³⁺) (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os minérios de ferro, conhecidos também como óxidos de ferro, são de ocorrência natural e podem ser sintetizados em laboratório com facilidade (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). São conhecidos por suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importante do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Existem 16 tipos de óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro. A Tabela 1 apresenta alguns destes minerais com suas respectivas fórmulas moleculares.

Segundo Schwertmann & Cornell (2000), uma característica marcante dos óxidos é sua coloração, a qual depende do tipo de mineral, do tamanho e forma de cristal, além da existência ou não de impurezas na estrutura cristalina do composto.

A coloração pode variar entre vermelho, marrom, laranja, amarelo, preto e até mesmo azul esverdeado. A Figura 3 apresentam alguns dos óxidos (Tabela 1) com sua correspondente coloração.

Alguns destes óxidos possuem aplicações tecnológicas e são utilizados em diversas aplicações catalíticas, tais como: na produção de amônia, na reação de gás e água, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, entre outros (MAGALHÃES, 2008).

Tabela 1. Relação de óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro

Óxidos		Oxidróxidos e Hidróxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Goetita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeite
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4)$	Magnetita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferridrita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Schwertmannite
FeO	Wüstite	$\delta'\text{-FeOOH}$	Feroxito
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Bernalite
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	FeOOH	-
-	-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-
-	-	$\delta\text{-FeOOH}$	-

Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003)

Figura 3. Coloração de alguns óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro



Fonte: Adaptado de Schwertmann & Cornell (2000)

Materiais à base de óxidos de ferro têm sido aplicados em diversos processos industriais, sendo atrativos pelos comportamentos químico redox e texturais do ferro. Neste contexto, destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise. O emprego destes materiais são como adsorventes de diferentes moléculas e íons metálicos, e também, como catalisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Tendo em vista que os óxidos de ferro são usados como catalisadores, é muito importante o processo de síntese dos mesmos para a obtenção de um produto com propriedades cuidadosamente controladas. Propriedades como tamanho de partícula e morfologia influenciam de maneira drástica a atividade catalítica dos materiais.

Em geral, os materiais utilizados na síntese de catalisadores de ferro envolvem principalmente sais de Fe^{2+} que são de custo mais baixo que os sais de Fe^{3+} . Segundo Oliveira *et al.* (2013) existem três métodos principais de obtenção de catalisadores à base de óxidos de ferro:

1. Reação em estado sólido pela decomposição térmica de sais de ferro ou ainda oxidróxidos.
2. Processos de redução na presença de compostos orgânicos.
3. Precipitação de sais de Fe^{2+} seguida de oxidação ou, mesmo, a precipitação de íons Fe^{3+} diretamente por hidróxidos de sódio ou potássio.

A morfologia dos catalisadores de ferro podem sofrer variações de acordo com o tipo de síntese, bem como as modificações empregadas, tais como, dopagem com metais ou impregnação com fases ativas (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.4.1 Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

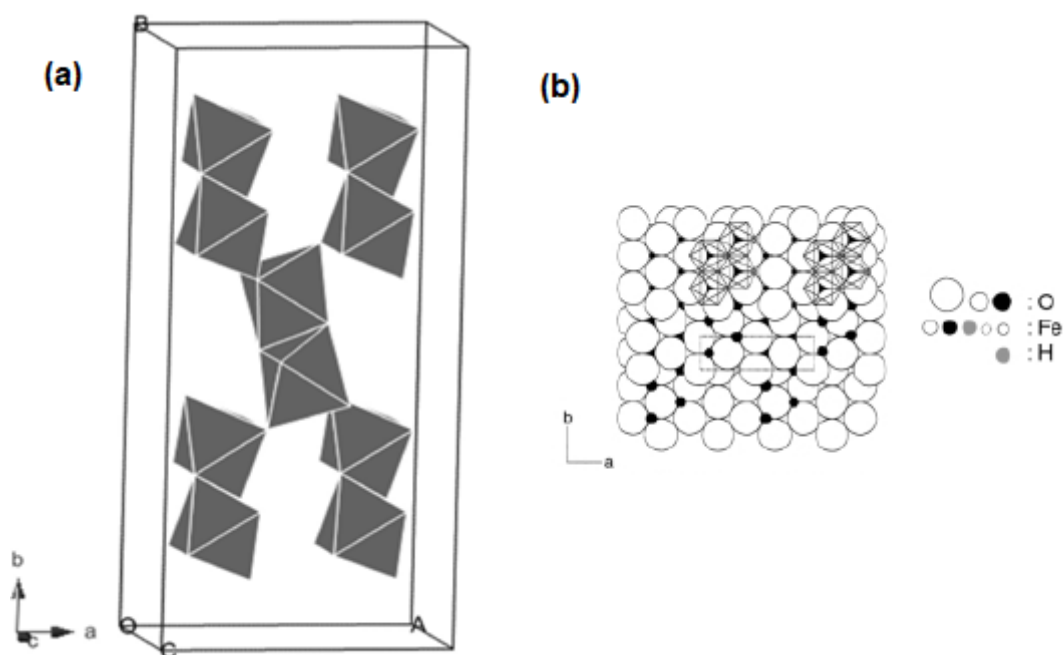
Goetita faz parte do grupo dos oxidróxidos de ferro sendo o mineral mais difundido em ambientes naturais. É utilizado amplamente em estudos laboratoriais, como por exemplo, para produção de goetita com diferentes características morfológicas, e também para síntese de goetita com substituição parcial de Fe na estrutura por outro íon metálico, modificando as propriedades do cristal como morfologia, tamanho, cristalinidade, solubilidade e cor (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000).

Segundo Schwertmann & Cornell (2000) a goetita possui morfologia, superfície e estrutura química bem caracterizadas e os cristais são geralmente aciculares e alongados ao longo da direção cristalográfica. Apresenta coloração amarela marrom/avermelhada (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Além disso, possui característica antiferromagnética e é termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando hematita (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

É um óxido de ferro isoestrutural com diásporo. Os íons Fe^{3+} são dispostos em linhas duplas separadas por fileiras duplas de sítios vazios. Cada íon Fe^{3+} é cercado por três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaédricos ($\text{FeO}_3(\text{OH})_3$), conforme ilustra a Figura 4 (PEREIRA *et al.*, 2012).

Figura 4. Estrutura da goetita (a) Arranjo de pares de octaedros de Fe (O, OH)₆ separados por fileiras duplas de locais vazios e (b) Projeção em (001) com a célula unitária e o arranjo octaédrico indicado



Fonte: (a) Pereira *et al.* (2012) e (b) Cornell & Schwertmann (2003)

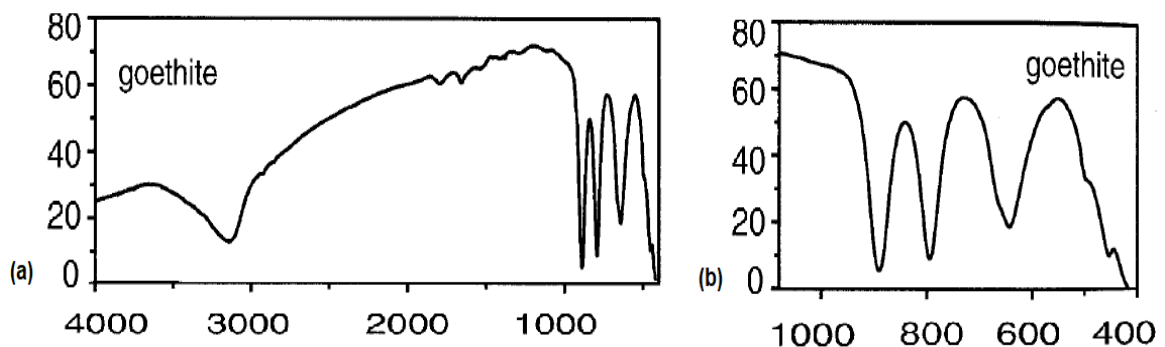
Os espectros de infravermelho e o difratograma de raios-X da goetita obtidos por Cornell & Schwertmann (2003) são apresentadas na Figura 5 e 6, respectivamente.

A goetita pode ser sintetizada a partir dos sistemas de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} . No sistema Fe^{3+} , o mineral pode se formar em uma ampla faixa de pH. Schwertmann & Cornell (2000) relataram métodos de síntese em meios ácidos e alcalinos. A goetita formada em meio alcalino apresentou cristais aciculares na forma agulha, apresentando área superficial de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em contrapartida, a goetita produzida em meio ácido consistiu em cristais aciculares razoavelmente monodispersos com área superficial de $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O tamanho do cristal menor e a área superficial significativamente maior da goetita produzida em meio ácido em comparação com a

produzida sob condições alcalinas foram atribuídos à taxa de nucleação de alto teor sob condições ácidas.

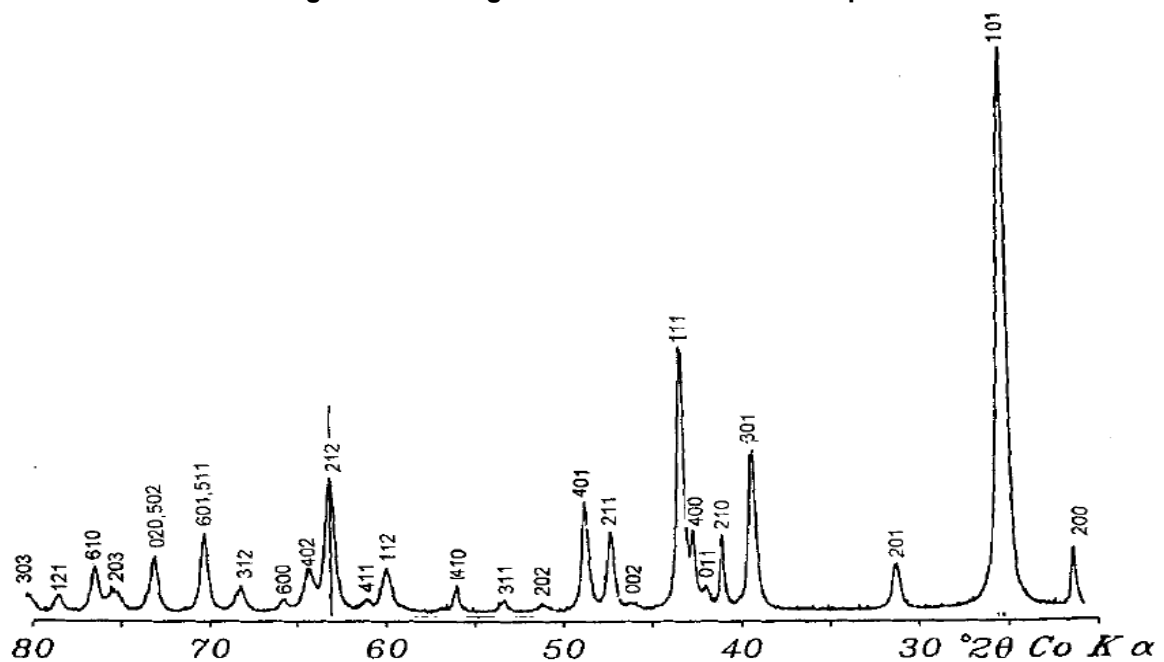
Esse minério é utilizado em sistema tipo Fenton para estudos de oxidação. Castro *et al.* (2009b) relataram a utilização de compósitos baseados em carvão ativado/goetita para avaliar o processo de adsorção e oxidação da atrazina em meio aquoso. A impregnação do carvão ativado com goetita reduziu a área superficial e a capacidade adsortiva dos compósitos, mas aumentou a atividade, melhorando assim sua eficiência catalítica para a degradação da atrazina.

Figura 5. Espectros de infravermelho do óxido de ferro, Goetita, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , (a) faixa de números de onda 1000 - 4000 cm^{-1} e (b) faixa de números de onda 400 - 1000 cm^{-1}



Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003)

Figura 6. Difratoograma de raios-X da Goetita pura



Fonte: Adaptado de Schwertmann & Cornell (2000)

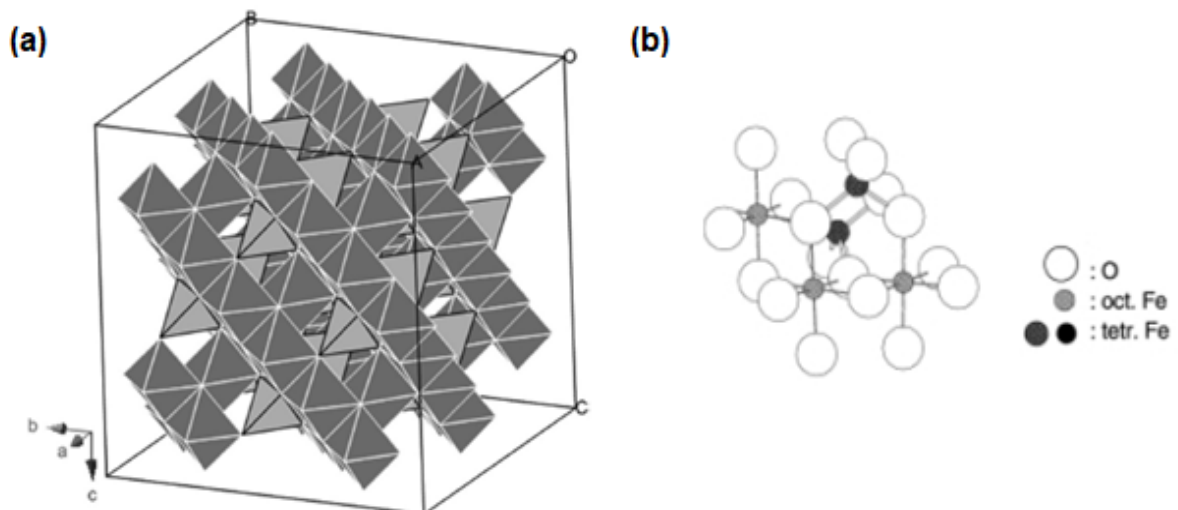
3.4.2 Magnetita (Fe_3O_4)

Magnetita é um mineral do grupo dos óxidos de ferro com características ferrimagnéticas que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Apresenta coloração preta e na natureza confere propriedades magnéticas às rochas (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003 e MAGALHÃES, 2008).

Segundo Cornell & Schwertmann (2003), as propriedades magnéticas e elétricas da magnetita são funções não apenas de seus raios iônicos e de valência, mas também, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e tamanhos de partícula.

É um minério que apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido. Possui uma célula unitária cúbica centrada na face, baseada em 32 íons O^{2-} , que estão ao longo de [111]. Sua fórmula pode ser escrita como $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$, onde íons Fe^{2+} ocupam os sítios octaédricos e íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédrico e octaédrico, conforme ilustrado na Figura 7 (PEREIRA *et al.*, 2012)

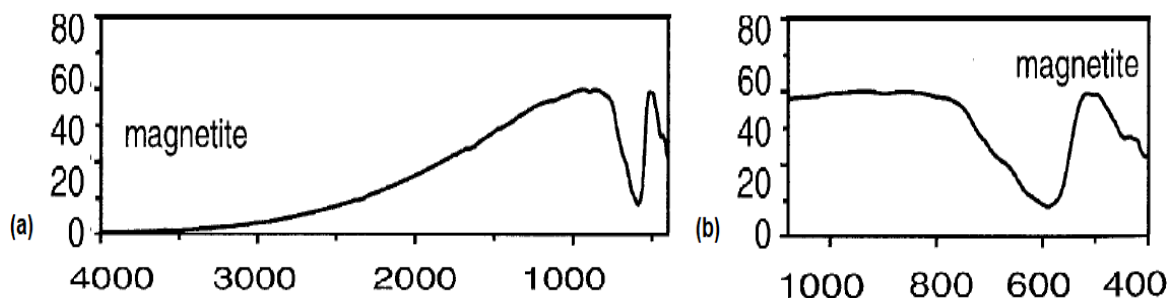
Figura 7. Estrutura de magnetita (a) Arranjo compacto do octaedro de FeO_6 e o tetraedro de FeO_4 e (b) Arranjo de octaedro e tetraedro



Fonte: (a) Pereira *et al.* (2012) e (b) Cornell & Schwertmann (2003)

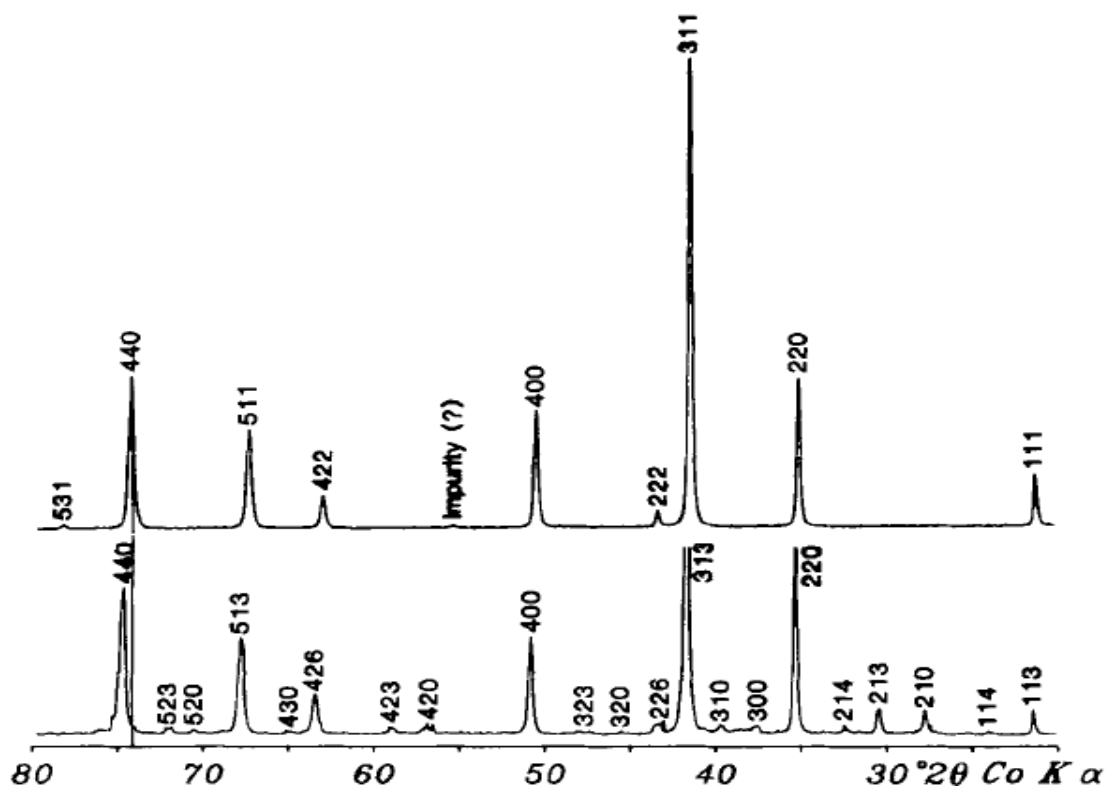
Os espectros de infravermelho e o difratograma de raios-X da magnetita obtidos por Cornell & Schwertmann (2003) são apresentadas na Figura 8 e 9, respectivamente.

Figura 8. Espectros de infravermelho do óxido de ferro, Magnetita, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , (a) faixa de números de onda 1000 - 4000 cm^{-1} e (b) faixa de números de onda 400 - 1000 cm^{-1}



Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003)

Figura 9. Difratogramas de raios-X (de cima para baixo) de magnetita pura; maghemita produzida por aquecimento de magnetita pura a 250 °C



Fonte: Adaptado de Schwertmann & Cornell (2000)

Segundo Schwertmann & Cornell (2000), a magnetita pode ser sintetizada por duas maneiras básicas. A primeira por oxidação parcial de uma solução de sal de ferro com KNO_3 sob condições alcalinas em temperatura de 90 °C, e a segunda, pela precipitação de uma solução mista de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de proporção 0,5 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). A magnetita produzida pelo primeiro método resultou em cristais cúbicos, com o tamanho variando entre 0,05 e 0,2 μm , e área superficial de 4 m^2g^{-1} . Em contrapartida,

o segundo método levou à formação de magnetita com cristais menores (50 nm), análises químicas de tamanho de célula e propriedades magnéticas hiperfinas mostraram serem parcialmente oxidadas imediatamente após a formação do óxido, continuando a oxidação durante o armazenamento em ar seco.

Esse óxido de ferro é o material magnético mais comumente utilizado em catálise Fenton heterogênea. Devido as suas propriedades magnética e redox, a magnetita tem sido relatada como um catalisador semelhante a Fenton (PEREIRA *et al.*, 2012).

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção se refere a atração e retenção de moléculas, átomos ou íons, presentes em fluidos, gasoso e líquido, em torno de uma superfície sólida. Na superfície dos sólidos existem forças atrativas, as quais são responsáveis pela adsorção. O sólido, onde a adsorção ocorre, é denominado adsorvente, e as moléculas, átomos ou íons que interagem com a superfície sólida são conhecidas como adsorbato (BANSAL & GOYAL, 2005).

Pode ocorrer a adsorção física ou fisissorção devido às forças fracas de Van der Waals, e também, a adsorção química ou quimissorção, a qual envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e as moléculas de adsorbato, portanto, muito mais forte do que na fisissorção. O tipo de adsorção que ocorre em um determinado sistema depende da natureza do adsorbato, da natureza do adsorvente, da reatividade da superfície, da área de superfície do adsorbato e da temperatura e pressão de adsorção (BANSAL & GOYAL, 2005).

O processo de adsorção caracteriza-se por ser de custo inicial baixo, simplicidade de projeto e fácil operação (EL-BINDARY *et al.*, 2014). Além disso, tem se mostrado atrativo devido à sua alta eficiência de descoloração para as águas residuárias contendo uma variedade de corantes (HOLKAR *et al.*, 2016; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

3.5.1 Cinética de Adsorção

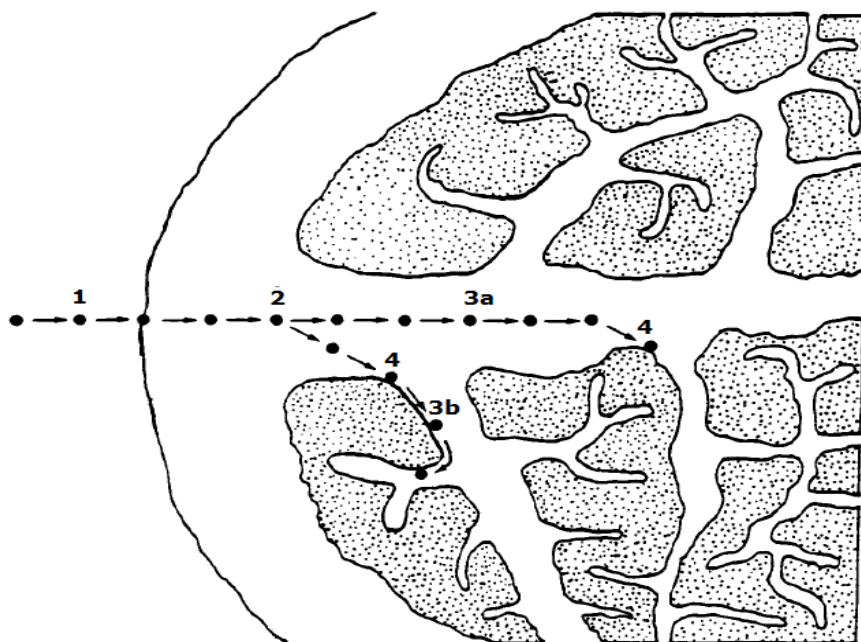
A cinética de adsorção descreve o comportamento da interação entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente por meio da relação entre a concentração do adsorbato com o tempo.

Inicialmente, a taxa de adsorção é elevada, porém, à medida que passa o tempo, essa taxa diminui até atingir um valor constante alcançando o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção (BANSAL & GOYAL, 2005). O tempo necessário para atingir este ponto é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorbato retido neste tempo determina a capacidade de adsorção no equilíbrio em uma determinada condição operacional.

A grande importância do estudo cinético se refere à determinação da viabilidade do adsorvente, como o tamanho, estrutura e composição das partículas, além dos parâmetros que influenciam o transporte de massa, tais como: pH, temperatura e concentração inicial de corante, entre outros.

O mecanismo de adsorção ocorre por meio de sucessivas etapas apresentado na Figura 10.

Figura 10. Processos da adsorção em adsorventes porosos: (1) Transporte no seio da solução, (2) Transporte por difusão pela camada limite, (3) Transporte nos poros, (4) Adsorção



Fonte: Adaptado de Weber & Smith (1986)

Na etapa (1) ocorre o transporte no seio da solução, o movimento das moléculas do adsorbato do seio da solução líquida até a camada-limite de líquido existente nas proximidades da superfície externa do adsorvente. Na etapa (2), acontece o transporte por difusão pela camada limite, o adsorbato é transportado por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão

externa). Em sequência, a etapa (3) caracteriza o transporte do adsorbato no interior dos poros, por meio de uma combinação de (a) difusão molecular pelo líquido contido no interior dos poros e (b) difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna). Por fim, a etapa (4) que ocorre de fato a adsorção, a interação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, podendo envolver vários mecanismos, como por exemplo: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

Para a avaliação dos dados experimentais da cinética de adsorção existem diferentes modelos matemáticos que têm sido propostos na literatura. São classificados em modelos difusivos de adsorção (difusão no filme, difusão intrapartícula, difusão extra-partícula, entre outros), e modelos de reação em superfície (modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e Elovich). Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, por sua vez, são amplamente utilizados para descrever a taxa de adsorção em interações líquido-sólido (MOUSSOUT *et al.*, 2018).

As expressões desses dois modelos foram obtidas pela integração equação geral expresso na Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (01)$$

Onde q_e e q_t correspondem a massa de adsorbato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e em um dado tempo (min), respectivamente, enquanto k_n (min^{-1}) remete-se à constante do modelo cinético pseudo-n-ordem [$\text{h}^{-1} (\text{mg g}^{-1})^{1-n}$].

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Segundo Moreira *et al.* (2017), os processos oxidativos avançados, são processos físico-químicos capazes de alcançarem alterações significativas na estrutura química dos poluentes de águas residuárias. Alguns processos compreendem em:

- Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$);
- Foto Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
- Fotólise ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$);
- Ozonólise ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
- Fotocatálise heterogênea (TiO_2/UV).

Esses processos possuem como característica comum o uso de radicais livres reativos, principalmente a geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), espécie altamente oxidante (2,80 V) e não seletiva, sendo o responsável pela degradação oxidativa de uma variedade de contaminantes orgânicos complexos com taxas de reações muito rápidas, com a formação de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) (HOLKAR *et al.*, 2016) e produtos intermediários (KARTHIKEYAN *et al.*, 2011).

O radical hidroxila ataca as moléculas pela abstração de hidrogênio, ou também podem atuar como nucleofílico, acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos. O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical $\text{OH}\cdot$ pode ser representado de acordo com as Equações 2 a 5 (AMORIM *et al.*, 2009).



Os processos oxidativos avançados têm sido propostos para a remoção completa ou parcial de poluentes em águas residuárias, pois possuem a vantagem de transformar os diversos tipos de poluentes a produtos intermediários de menor toxicidade e maior biodegradabilidade (KARTHIKEYAN *et al.*, 2011).

Dentre os POAs, em que cada processo possui seu mecanismo e suas particularidades, os processos baseados em Fenton são conhecidos por sua simplicidade, eficiência e baixo custo de investimento (DUARTE, 2013).

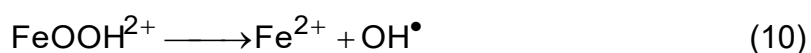
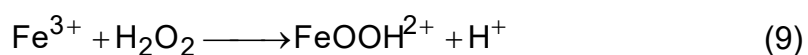
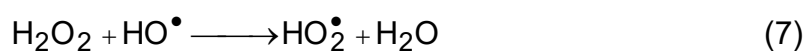
O processo Fenton é aplicado a uma gama de indústrias como farmacêutica (Verma & Haritash, 2019), papel e celulose (Brink *et al.*, 2017), couro (Mandal *et al.*, 2010), têxtil (Hsueh *et al.*, 2005; Duarte *et al.*, 2013; Fernandes *et al.*, 2018; Gilpavas *et al.*, 2019) entre outros. Na atividade têxtil o processo de Fenton promove a fácil descoloração das águas residuárias do estágio de tingimento e reduz altos percentuais de carga orgânica, em termos de demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (TOC) (DUARTE, 2013).

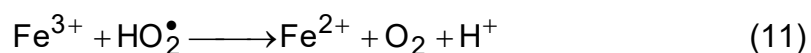
Neste sentido, o presente trabalho é especialmente focado no uso do reagente de Fenton e o processo de Fenton heterogêneo, onde a fase ativa (óxidos de ferro) está presente em uma matriz porosa. Por esta razão, as duas abordagens, o Processo Fenton Homogêneo e o Processo Heterogêneo, são descritas a seguir.

3.6.1 Processo Fenton Homogêneo

O Processo Fenton Homogêneo conhecido também por processo Fenton Convencional, têm seu mecanismo baseado nos reagentes de Fenton, H₂O₂ e os íons Fe²⁺ e Fe³⁺, em sistema aquoso.

O processo envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio (ativação do H₂O₂ pelo Fe²⁺), que causa a dissociação do oxidante, levando a formas intermediárias de radicais livres, principalmente do radical hidroxila (OH[•]), e em menor quantidade de radical peróxido (RO[•]), os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido. Segundo Pereira *et al.* (2012), as reações são descritas conforme as Equações 6 a 11.





Conforme a Equação 6, íons ferrosos reagem rapidamente com peróxido de hidrogênio, gerando um radical hidroxila os quais são responsáveis por atacar a matéria orgânica, como descrito na Equação 2, com uma taxa de velocidade de $76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Em contrapartida, na Equação 9, íons férricos reagem com peróxido de hidrogênio em dois estágios, primeiramente, ocorre uma reação lenta com taxa de velocidade entre $0,01 - 0,001 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, com a regeneração da espécie Fe^{2+} completando o ciclo redox, seguida de uma rápida reação entre o íon ferroso produzido e o H_2O_2 adicional (PEREIRA *et al.*, 2012).

Segundo Pereira *et al.* (2012) os radicais produzidos pelas reações de Fenton (Equações 6 e 11) são altamente reativos e capazes de levar à mineralização completa da matéria orgânica sob condições operacionais otimizadas. Nesse sentido, parâmetros especialmente como o pH, além de outros como a temperatura, o tempo de reação, a concentração do íon ferro, a concentração de peróxido, a relação $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ tem influência direta na eficiência do processo Fenton e a otimização destes parâmetros é necessária para desenvolver processos confiáveis.

Os íons ferrosos, em solução aquosa, de acordo com a Equação 6, existem na forma de aquo/hidroxo complexos, cuja proporção depende do pH. Valores de pH acima de 3,0 fazem com que Fe^{3+} precipite na forma de hidróxido insolúvel, por outro lado, abaixo de 2,5, altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, como descrito na Equação 12. Dessa maneira, o pH 3,0 é considerado a condição ideal para a reação.



Desta forma, o pH é o parâmetro mais relevante e influencia diretamente na eficiência do processo Fenton. Entretanto, além desta variável, é importante determinar a concentração ideal dos reagentes como o peróxido de hidrogênio para se obter melhor eficiência na degradação, que varia de acordo com o tipo de efluente, e também a do ferro que afeta a cinética da reação. Caso os reagentes não estiverem em correta dosagem, o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos podem reagir com

os radicais hidroxilas, de modo a inibir as reações de oxidação, além do excesso de ferro produzir um lodo indesejável ao final do tratamento, cuja remoção é dispendiosa (PEREIRA *et al.*, 2012).

Além disso, vale ressaltar que a mínima concentração de íons ferrosos (3 - 15 mg L⁻¹) permitem que a reação proceda dentro de um período razoável, independente da concentração de poluente orgânico (PEREIRA *et al.*, 2012).

O processo Fenton Homogêneo, além de ser altamente eficiente para degradar uma ampla gama de poluentes, tem como principal vantagem a simplicidade do processo, o qual opera sob condições moderadas de temperatura e pressão, e o peróxido de hidrogênio se auto decompõe em água e oxigênio, caracterizando um oxidante ambientalmente inócuo (PEREIRA *et al.*, 2012).

No entanto, a aplicação desse sistema exige a acidificação da água, pH em torno de 3, para que os íons ferro estejam na forma solúvel, envolvendo a contaminação adicional da água tratada pelo ferro dissolvido e produção de lodo (GEORGI & KOPINKE, 2005). A remoção do lodo de ferro implica em um outro estágio no processo de tratamento, sendo necessário a neutralização do resíduo formado pela precipitação de hidróxido de ferro (III) [Fe(OH)₃] com uma base antes do devido descarte, aumentando sua complexidade e custo (DUARTE *et al.*, 2013; DUARTE, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.6.2 Processo Fenton Heterogêneo

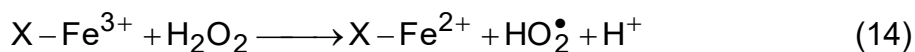
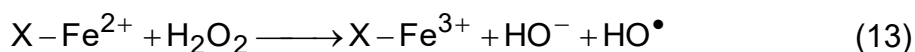
O Processo Fenton Heterogêneo é considerado uma alternativa ao Processo Fenton Convencional, e os princípios de reação aplicados a ele são semelhantes aos do processo homogêneo, ocorrendo uma reação entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Entretanto, o ferro que reage de forma solúvel no sistema homogêneo, nesta abordagem, por sua vez, apresenta-se na forma de um sal de ferro (geralmente óxido de ferro) imobilizado e ou suportado em uma matriz sólida (DUARTE, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2012).

Segundo Ameta *et al.* (2018) vários esforços foram feitos no uso de suportes sólidos para as espécies de ferro. Estes materiais são requeridos para exibir estabilidade e alta atividade catalítica, e ainda, o metal não deve ser perdido por lixiviação. Além disso, os catalisadores do sistema heterogêneo podem ser facilmente

recuperados e reutilizados, e todas as etapas no tratamento de efluentes são significativamente simplificadas se o catalisador sólido for fácil de manusear (DUARTE *et al.*, 2013).

Neste processo, o controle do pH em torno de 3,0 e posterior neutralização podem ser evitadas. O pH de operação pode ser próximo ao neutro, o que desfavorece a solubilização do ferro em solução, e evita a formação de lodo (PEREIRA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Assim, o custo de operação é reduzido (AMETA *et al.*, 2018).

Segundo Duarte (2013) há a coexistência de fenômenos de adsorção e catálise, sendo que alguns autores afirmam que o primeiro passo é a rápida adsorção de H₂O₂ nos locais ativos, enquanto outros autores acreditam que é a adsorção de moléculas orgânicas. No entanto, o mecanismo seguido é consensual, as Equação 13 e 14 apresentadas a seguir, são semelhantes às Equações 6 e 9, respectivamente.



Onde X representa a superfície do catalisador. A Equação 14 envolve a redução de Fe⁺³ com a produção de Fe⁺² que são então utilizados para a geração dos radicais hidroxila.

Segundo Oliveira *et al.* (2013) e Ameta *et al.* (2018) o uso de óxidos de ferro insolúveis como a goetita, magnetita e hematita, têm sido aplicados em substituição ao sistema aquoso de Fe⁺² solúvel. Dessa maneira, o emprego de diversos materiais sólidos já foram testados para esta aplicação, como, argila (SANCHIS *et al.*, 2018), zeólitas (LIU *et al.*, 2017), membranas (MARTÍNEZ *et al.*, 2013) e carvão ativado (SILVA *et al.*, 2016).

Entre esses materiais sólidos, o carvão ativado é favorecido pelos seus diferentes aspectos como: alta porosidade, alta área superficial, estável em meios ácido e básico, fácil controle da superfície química, e baixo custo (DUARTE *et al.*, 2013; DUARTE, 2013).

3.7 COMPÓSITOS (CA/Fe)

Compósitos representam uma classe de materiais que compreendem uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (modificador), ambos com propriedades particulares, que uma vez combinados, apresentam comportamento distinto do comportamento dos constituintes individuais. As características que esses tipos de materiais apresentam têm motivado a pesquisa na preparação de compósitos, como por exemplo, o compósito de carvão ativado com óxidos de ferro.

Os óxidos de ferro são aplicados como catalisadores e a maioria desses óxidos estão disponíveis somente na forma de pó fino, o que torna sua aplicação prática limitada. Porém, quando os óxido de ferro são impregnados com o com carvão ativado formam compósitos. Esse material apresenta-se muito interessante quando se trata de adsorção, pois geralmente o CA tem a sua capacidade adsortiva ou catalítica aumentada. Dessa forma, a aplicação de compósitos obtidos de óxidos de ferro agregado em carvão ativado é relevante e importante para a remediação de materiais inorgânicos e orgânicos em ambientes aquosos.

A Tabela 2 apresenta diferentes pesquisas que foram realizadas com aplicação de compósitos (CA/Fe), com o preparo e caracterização desses materiais e aplicação em processos tanto de adsorção, quanto a combinação de adsorção e oxidação na presença de H_2O_2 , caracterizando um processo Fenton heterogêneo.

Silva *et al.* (2016) relataram em seus estudos a preparação de carvão ativado por carbonização simultânea e ativação de cascas de amendoim com baixas quantidades de hidróxido de sódio e impregnação de óxido de ferro utilizando soluções de nitrato de ferro para aplicação no tratamento de soluções aquosas de Azul de Metileno. Os compósitos (preparados em 5, 7,5, 10, 12,5 e 15% de Fe) obtidos apresentaram-se microporosos, com áreas superficiais ($230 - 309 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ligeiramente inferiores às do carvão ativado ($332 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com a identificação da hematita e magnetita. A maior eficiência obtida na remoção do corantes foi apresentada para o compósito com 10% em peso de Fe na aplicação como catalisador heterogêneo na presença de H_2O_2 . Relataram a vantagem dos compósitos serem preparados com baixas quantidades de hidróxido de sódio, o que diminui a quantidade de água de lavagem descartada ao meio ambiente.

Tabela 2. Referências de estudos de processos de adsorção e adsorção/oxidação utilizando compósitos CA/Fe para remoção de contaminantes

Compósito	Materiais	Conc. Ferro	Utilização	Observação	Referência
Carvão ativado/óxido de ferro	Casca de amendoim para a obtenção de carvão ativado, e posterior impregnação com óxidos de ferro por meio de soluções de nitrato de ferro	Teor de 5, 7,5, 10, 12,5 e 15% de ferro	Remoção do corante Azul de Metileno em solução aquosa	Obtiveram a impregnação de Hematita e Magnetita no carvão ativado de casca de amendoim. Foram combinadas as propriedades de adsorção e oxidação para avaliação dos compósitos na presença de H ₂ O ₂	Silva <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado/óxido de ferro	Carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético, com calcinação em fluxo de N ₂ nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C para obtenção de compósitos	Proporções de 1:1 e 4:1 (CA/Fe)	Remoção de Azul de Metileno e íons Cd ²⁺ e Pb ²⁺ em solução aquosa	Obtiveram compósitos magnéticos a partir da conversão de hematita em magnetita. A adsorção, mostrou que os mesmos são materiais alternativos para o tratamento de meios aquosos contendo Cd ²⁺ e Pb ²⁺ (200 mg L ⁻¹)	Mariano (2014)
Carvão ativado/óxido de ferro	Compósitos preparados de carvão ativado comercial com os precursores de acetato de ferro, sulfato ferroso e nitrato férrico	Teor em 7% de ferro	Remoção do corante azo Orange III	Realizaram ensaios de adsorção e de Fenton heterogêneo em pH 3, verificando melhor desempenho com uma menor concentração de agente oxidante (H ₂ O ₂)	Duarte (2013)
Carvão ativado/óxido de ferro	Compósitos preparados de carvão ativado comercial e soluções de FeCl ₃ e FeSO ₄	Proporções de 1:1 e 5:1 (CA/Fe)	Remoção de Azul de Metileno em meio aquoso	O principal óxido de ferro presente nos compósitos foi goetita. Foram avaliados os processos de adsorção e oxidação em sistema batelada, identificando formação de intermediários e maior capacidade de remoção do corante pelo CA/Fe com menor teor de ferro	Castro <i>et al.</i> (2009a)
Carvão ativado/óxido de ferro	Compósitos preparados de carvão ativado comercial e soluções de FeCl ₃ e FeSO ₄	Proporções de 1/1 e 5/1 (CA/Fe)	Remoção de atrazina em meio aquoso	O principal óxido de ferro presente nos compósitos foi goetita. Foram avaliados os processos de adsorção e oxidação em sistema batelada	Castro <i>et al.</i> (2009b)
Carvão ativado/Fe ₂ O ₃	Foram usados dois diferentes adsorventes/catalisadores (Carbotrat AP® e Carbotrat Premium®)	Porcentagem em massa de óxido de ferro 0,46 e 1,36 %(m/m)	Aplicação de Fenton heterogêneo no tratamento de efluente têxtil	Foram estudados uma ampla faixa de pH inicial do efluente com avaliação de porcentagem de remoção de COD e de compostos aromáticos. Estudaram a adsorção e a combinação da adsorção e oxidação na presença de H ₂ O ₂ , com grande eficiência na condição de pH 3	Dantas <i>et al.</i> (2006)
Carvão ativado/óxido de ferro magnético	Baseado no método descrito por Schwertmann & Cornell (2000) com modificações apropriadas	Carga superficial de ferro em 7, 15 e 20%	Remoção de fenol, 4-nitrofenol e azul de metileno em solução	Estudou a preparação de óxido de ferro magnético impregnado com carvão ativado para a obtenção de um material, que após a adsorção, o adsorbato pode ser convenientemente retido através de um campo magnético aplicado externamente	Balachandran (2004)
Carvão ativado/óxido de ferro	Propriedades magnéticas dos óxidos de ferro foram combinadas em um composto para produzir adsorventes magnéticos.	Razões de peso de 2:1, 1,5:1 e 1:1 (CA/Fe)	Remoção de compostos orgânicos voláteis	Principal fase magnética presente, a maghemita com pequenas quantidades de magnetita. Foi estudado o processo de adsorção, e subsequente remoção do meio por um procedimento magnético simples.	Oliveira <i>et al.</i> (2002)

Mariano (2014) preparou e caracterizou compósitos obtidos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético nas proporções de 1:1 e 4:1, com calcinação em fluxo de N_2 em temperaturas de 400, 600 e 800 °C, para remoção de compostos orgânico (azul de metileno) e inorgânicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) em sistema aquoso. Os compósitos apresentaram comportamento magnético devido a conversão de hematita em magnetita e/ou maghemita e ferro metálico. Relatou que as capacidades de remoção do azul de metileno por adsorção foram de 141 $mg\ g^{-1}$ e valor médio de 116 $mg\ g^{-1}$, para o CA e os compósitos (tratados a 600 °C), respectivamente, sugerindo que os compósitos possam ser aplicados para remediação de outros contaminantes orgânicos em meio aquoso. Os compósitos apresentaram a capacidade máxima de adsorção do íon Cd^{2+} entre 223 e 503 $mg\ g^{-1}$, enquanto que para o íon Pb^{2+} de 218 a 486 $mg\ g^{-1}$, relatou que esses resultados são superiores aos encontrados na literatura para carvões ativados.

Duarte (2013) testou primeiramente três diferentes carvões ativados comerciais (Norit (N), Merck (M) e Kynol (K)) para remoção do corante azo Orange II em solução aquosa na condição de pH 3. O material N foi selecionado como o melhor suporte CA devido as suas propriedades texturais microporosas e catalíticas. Em segundo lugar, estudou a influência do sal precursor de ferro no preparo das amostras, N- Ac_2Fe , N- $FeSO_4$ e N- $FeNO_3$, utilizando acetato de ferro, sulfato ferroso e nitrato férrico, respectivamente, para impregnação do CA Norit. Duarte verificou que as partículas de ferro localizadas na parte externa da estrutura porosa dos CAs favoreceram a remoção da cor, mas prejudicaram a mineralização (observada para N- $FeSO_4$), enquanto as partículas de ferro localizadas dentro dos microporos promoveram a remoção do carbono orgânico total (COT). Este foi o caso do catalisador N- Ac_2Fe , escolhido como a melhor amostra, como limitados níveis de lixiviação, levando a 90% de descoloração em 4 h e remoção de TOC de 61% em 24 h.

Castro *et al.* (2009a) estudaram a combinação dos processos de adsorção e oxidação com a presença de H_2O_2 para remoção do corante Azul de Metileno em solução aquosa aplicando compósitos. Os compósitos foram preparados pela precipitação dos óxidos de ferro formados pelo gotejamento de NaOH (5 mol L^{-1}) em uma suspensão aquosa contendo carvão ativado comercial, $FeCl_3$ (28 mmol) e $FeSO_4$ (14 mmol), nas proporções de 1/1 e 5/1 de carvão ativado/óxido de ferro (m/m). Após a precipitação dos óxidos, o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH

neutro, secos em estufa a 60 °C por 24 h. Relataram que o óxido precipitado presente nos compósitos foi a Goetita, sendo que o CA/Fe 5/1 apresentou elevada capacidade de remoção do corante. Entretanto, relataram que as análises mostraram que o compósito com maior teor de ferro, CA/Fe 1/1, apresentou maior capacidade de oxidação do corante, levando à formação de grande número de intermediários.

Castro *et al.* (2009b) prepararam compósitos conforme Castro *et al.* (2009a) na mesmas proporções, com alterações nas concentrações de FeCl₃ e FeSO₄, para 21,6 e 43,1 mmol, respectivamente, e exclusão da etapa de filtração sendo que após a precipitação do óxidos os materiais foram secos em estufa a 60 °C por 24h. Relataram a presença de goetita nos compósitos, e que esse óxido tende a reduzir a área superficial e a capacidade de adsorção dos compósitos, mas aumenta a proporção de locais ativos. Esses sítios ativos promovem a decomposição do H₂O₂ e a oxidação da atrazina em meio aquoso.

Dantas *et al.* (2006) estudaram o tratamento de águas residuárias têxteis por meio da aplicação de compósitos CA/Fe₂O₃ pelo processo de adsorção e Fenton heterogêneo. Dois adsorventes/catalisadores heterogêneos foram utilizados, com teor de óxido de ferro (m/m) de 0,46 e 1,36 % e valores de pH_{pcz} a 6,5 - 7,5 e 8,4, respectivamente. Relataram que a capacidade de adsorção dos compósitos aumentou com a concentração superficial de óxido de ferro. Quando os sólidos foram aplicados como catalisadores heterogêneos na presença de H₂O₂, obtiveram vantagens de serem efetivos em pH inicial 3 e com menor consumo de peróxido de hidrogênio do que é necessário pelo processo de Fenton homogêneo. Nenhum ferro foi lixiviado para a fase aquosa indicando que a reação de Fenton homogênea não era importante e o catalisador era bastante estável

Balachandran (2004) preparou compósitos (CA/Fe) baseado no método descrito por Schwertmann & Cornell (2000), através de precipitações alcalinas, porém, com modificações apropriadas. As proporções da carga superficial de ferro sobre o CA foram de 7, 15 e 20%. Relataram precipitação de maghemita e outros óxidos de ferro em várias proporções. Através dos estudos de adsorção de soluções utilizando fenol, 4-nitrofenol e azul de metileno Balachandran avaliou que com a diminuição da área superficial dos compósitos devido a presença de óxido de ferro magnético há também uma diminuição na adsorção dos solutos. Ainda ressalta, que a propriedade vantajosa do CA/Fe magnético é que após a adsorção, o adsorbato pode ser

convenientemente retido em um fluxo através do reator usando campo magnético aplicado externamente.

Oliveira *et al.* (2002) prepararam compósitos de carvão ativado/óxido de ferro magnético para adsorção de contaminantes na água, em razões de peso de 2:1, 1,5:1 e 1:1 (CA/Fe). Relataram como principal óxido de ferro presente nos compósitos, a maghemita com pequenas quantidades de magnetita. Mostraram que os compósitos magnéticos mostraram boa resistência ao longo da faixa de pH 5 - 11 e que alcançaram igual capacidade de adsorção pelo CA, na remoção de compostos orgânicos voláteis como clorofórmio, fenol, clorobenzeno e drimaren vermelho em solução aquosa.

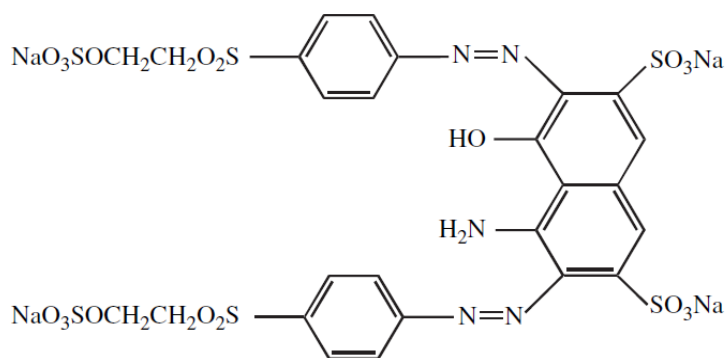
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O carvão ativado (CA) empregado neste trabalho foi adquirido de filtros domésticos de purificação de água descartados, fornecidos por uma empresa revendedora dos filtros da região de Toledo. Os carvões foram removidos dos filtros, secos em estufa à 105 °C por 3 h e peneirados para obter uma granulometria uniforme (0,60 - 1,18 mm). Essa amostra foi denominada de CA0.

O corante utilizado nos ensaios de adsorção/oxidação foi gentilmente fornecido por uma empresa de tingimento da região Oeste do Paraná. De acordo com a ficha de segurança do corante, seu componente principal é o Preto Reativo 5 (Reactive Black 5 - RB5), molécula relativamente grande. Sua estrutura está demonstrada na Figura 11 e suas propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 3.

Figura 11. Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5 (RB5)



Fonte: Lucas & Peres (2006)

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do corante do corante têxtil RB5

Nome comercial	Azul Marinho Biomax BL 111 %
Classe química	Reativo azo
Componente principal	Preto reativo 5
Número CAS	12225-25-1
Fórmula molecular	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O 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)

4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados na impregnação dos carvões e nos ensaios experimentais foram todos de grau analítico. São eles: hidróxido de potássio (KOH), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de potássio (KNO_3), iodo (I_2), amido ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, ácido clorídrico (HCl), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), clorofórmio concentrado, dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%, v/v).

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

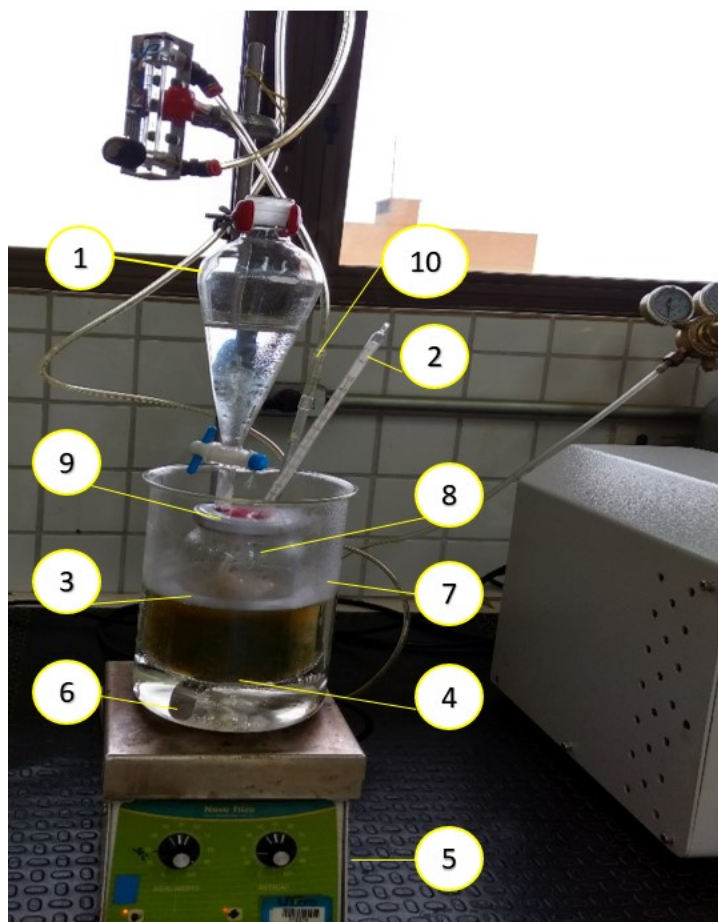
4.3.1 Síntese da Goetita (GOE)

Com base na metodologia descrita por Schwertmann & Cornell (2000), o preparo da GOE consistiu em transferir para um frasco de polietileno de 1 L, 50 mL de solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}) e 90 mL de solução de KOH (5 mol L^{-1}) de forma rápida e com agitação. Imediatamente, dilui-se a mistura para 1 L utilizando-se água destilada. O frasco foi tampado e deixado em repouso em uma estufa à uma temperatura de 70 °C por 60 h. Após esse tempo, o precipitado formado foi centrifugado (Centrifuga Daiko TD4 - 2) em velocidade de 3000 rpm durante 1,5 min, foi lavado três vezes com água destilada e seco na estufa à 70 °C por um período de 9 h.

4.3.2 Síntese da Magnetita (MAG)

Com base na metodologia descrita por Schwertmann & Cornell (2000), para o preparo da MAG, foi montado um sistema composto por um reator de vidro com tampa contendo entradas para fluxo de gás, solução alcalina e um termômetro. O reator foi colocado em banho-maria e a agitação foi realizada por meio de um agitador magnético. O sistema está apresentado na Figura 12.

Figura 12. Sistema montado para o preparo da Magnetita sintetizada por meio da metodologia descrita por Schwertmann & Cornell (2000). 1- Funil, 2- Termômetro, 3- Banho-maria, 4- Imã, 5- Agitador e aquecedor magnético, 6- Suporte para o reator, 7- Béquer para o banho-maria, 8- Reator, 9- Tampa de plástico com buracos e 10- Entrada de gás



Fonte: Autoria própria

O preparo da MAG consistiu em dissolver 40 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 280 mL de água destilada e transferir para o reator. Este foi colocado no banho-maria e aquecido, sob fluxo de 200 mL min^{-1} de gás nitrogênio (N_2) até a temperatura atingir $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste instante, foi adicionado gota a gota, com agitação contínua, a solução alcalina preparada com 3,23 g de KNO_3 e 22,45 g de KOH dissolvidas em 120 mL de água destilada. O conteúdo do reator foi mantido à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min. Após esse tempo, retirou-se o recipiente do banho-maria e o deixou esfriar, em repouso, à temperatura ambiente por 10 h. O precipitado foi filtrado em sistema à vácuo, lavando-o com 500 mL de água destilada. O precipitado foi seco em estufa a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h.

4.3.3 Síntese do compósito Carvão ativado/Goetita (CA/GOE)

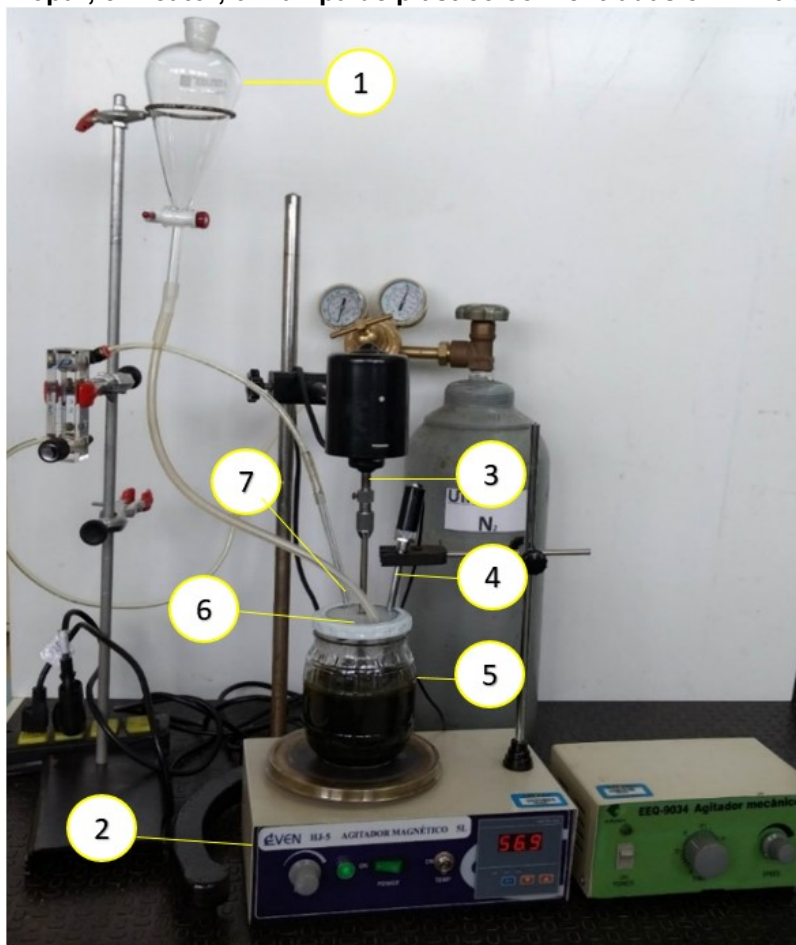
O preparo do compósito CA/GOE foi realizado de forma análoga ao preparo da GOE sintetizada descrito anteriormente na Seção 4.3.1, porém com a presença do carvão ativado no sistema reacional.

Para o preparo do compósito CA/GOE, utilizou-se um frasco de polietileno com capacidade de 2 L no qual foi misturado 100 mL de solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}) e 50 g de carvão ativado que permaneceram em repouso durante 2 h. Após esse tempo, foi adicionado rapidamente, 180 mL de solução de KOH (5 mol L^{-1}) com agitação constante e, imediatamente, diluiu-se a mistura para 2 L de água ultrapura Milli-Q. O frasco foi tampado e permaneceu em repouso na temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 h. O compósito foi separado da solução usando uma peneira de 28 mesh e lavados diversas vezes com água destilada para a remoção dos finos. Para diminuição da alcalinidade, o compósito foi transferido para um béquer e adicionado cerca de 50 mL de água destilada, na qual foi borbulhado gás carbônico (CO_2). Durante o borbulhamento do gás foi realizada a leitura de pH e quando o mesmo estabilizava, trocava-se a água. Esse procedimento foi repetido até que o pH da água atingisse o valor de aproximadamente 6. Após, o compósito foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h.

4.3.4 Síntese do compósito Carvão ativado/Magnetita (CA/MAG)

O preparo do compósito CA/MAG foi realizado de forma análoga ao preparo da MAG sintetizada, descrito anteriormente na Seção 4.3.2, porém com a presença do carvão ativado no sistema reacional e a substituição do sistema de controle de temperatura (banho-maria e termômetro) por um sistema de controle automático, além da mudança da agitação magnética para agitação mecânica. A Figura 13 apresenta uma ilustração do sistema montado para a síntese do compósito CA/MAG.

Figura 13. Sistema montado para o preparo da CA/MAG. 1- Funil, 2- Aquecedor, 3- Agitador magnético, 4- Termopar, 5- Reator, 6- Tampa de plástico com entradas e 7- Entrada de gás



Fonte: Autoria própria

Para o preparo do compósito CA/MAG, 40 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 280 mL de água ultrapura Milli-Q e transferido para o reator juntamente com 73 g de carvão ativado. O reator foi aquecido gradativamente, sob fluxo de 200 mL min^{-1} de N_2 até atingir $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Este período de aquecimento teve duração de 2 h. No instante em que a temperatura atingiu $90 \text{ }^\circ\text{C}$, foi adicionado gota a gota a solução alcalina (3,23 g de KNO_3 e 22,45 g de KOH dissolvidas em 120 mL de água ultrapura Milli-Q) sob agitação mecânica. O conteúdo do reator foi mantido à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min. Após esse tempo, a solução resfriou à temperatura ambiente por 24 h. O compósito foi separado da solução usando uma peneira de 28 mesh e lavado diversas vezes com água destilada para a remoção dos finos. Para diminuição da alcalinidade foi utilizado o mesmo procedimento que do compósito CA/GOE, com o borbulhamento de CO_2 em água junto com o compósito, até que o pH da água atingisse o valor de aproximadamente 6. Após isso, o compósito foi seco em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 h.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Aspectos Visuais

Os aspectos visuais das amostras do carvão ativado CA0, dos óxidos de ferro sintetizados GOE e MAG e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG foram observados utilizando um microscópio digital USB 1000x.

4.4.2 Análise de Fisissorção de N₂

Análise de Fisissorção de N₂ também conhecido como adsorção/dessorção de N₂ foi aplicado para determinação das características importantes como tamanho de poro, a área de superfície e o volume dos poros para a compreensão dos materiais.

As análises de Fisissorção de N₂ foram realizadas para as amostras de carvão CA0 e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG previamente secos em estufa por 24 h à 100 °C. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um pré tratamento a 250 °C por 4 h 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.

4.4.3 Determinação do Número de Iodo

O número de iodo está relacionado à adsorção de moléculas de pequeno peso molecular (iodo), sendo utilizado como indicador da capacidade adsortiva do carvão ativado pulverizado (CAP).

Os ensaios foram realizados segundo a norma MB-3410 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991B) para as amostras de carvão CA0 e os compósitos CA/GOE e CA/MAG sendo que o método baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de CAP.

As amostras foram submetidas a moagem em almofariz e pistilo, o passante na peneira n° 325 e foram secas em estufa à 130 °C por 3 h. Cerca de 1,2 g de cada amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL - com boca esmerilhada, previamente seco a 130 °C por 30 min - e adicionado 10 mL de ácido clorídrico 1:5 com agitação até umedecer a amostra. A solução permaneceu em ebulição em chapa de aquecimento por 30 s seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Então, foi adicionado precisamente 100 mL de solução iodo 0,1 mol L⁻¹ e fechado o frasco, foi agitado vigorosamente por 30 s e filtrado 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, foi adicionado cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuado a titulação até desaparecimento da coloração azul.

A quantidade de iodo adsorvida (índice de iodo) foi obtida a partir da medida do residual de iodo após um determinado tempo de contato com o CAP, sendo o resultado expresso em miligramas de Iodo (I₂) por gramas de adsorvente.

4.4.4 Concentração de Ferro

Para o preparo de amostras, foi empregado o forno de microondas Multiwave Go, da Anton Parr, método "organic B": 10 minutos à 100 °C, seguido de mais 10 min 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.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de MEV foi empregada para visualizar tridimensionalmente os aspectos morfológicos da superfície dos materiais e a técnica de EDS para identificar e mapear a composição química elementar qualitativa da amostra.

O carvão CA0 e os compósitos CA/GOE e CA/MAG foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio eletrônico Field Emission Scanning Electron Microscope JSM - 7100F, operando em 15,0 kV. As amostras foram previamente secas, fixadas numa fita de carbono e colocadas em um suporte de ouro. Foram obtidas imagens nas ampliações de x100, x300 e x500 da superfície das partículas do carvão e dos compósitos. A espectroscopia de energia dispersiva foi realizada no mesmo equipamento que o MEV. A quantificação foi realizada em um ponto para cada amostra e os mapeamentos foram escaneados por 122 segundos.

4.4.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para a determinação dos grupos funcionais nas superfícies dos carvão ativado CA0, dos óxidos de ferro sintetizados GOE e MAG e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG.

As análises foram realizadas usando pastilhas em KBr, as quais foram preparadas pela moagem e mistura homogênea de 0,005 g de amostra e 0,3 g de KBr, em almofariz, ambos previamente secos à 100 e 200 °C, respectivamente. O pastilhamento foi realizado com aplicação gradual de pressão de 5 ton na mistura por aproximadamente 10 min. O espectro do Infravermelho foi obtido na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , usando um espectrofotômetro de infravermelho (Perkin-Elmer - Spectrum 65), sendo cada espectro o resultado da média de 40 medidas.

4.4.7 Difratomia de Raios X (DRX)

Por meio da técnica de difração de Raios X é possível obter dados de estruturas da ordem de ângstroms dos materiais. Foi realizado para o carvão ativado CA0, os óxidos de ferro sintetizados GOE e MAG e os compósitos CA/GOE e CA/MAG.

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro Miniflex 600 de Rigaku Corporation. Utilizou-se os softwares Miniflex Guidance e PDXL2 licenciado por Rigaku, utilizando as seguintes condições: 2θ : 2 - 80; passo ($^{\circ}$): 0,020; tempo/passos: 40 s; fendas DS 1/16 $^{\circ}$, velocidade de varredura: 2,5 $^{\circ}$ /min, máscara 15 mm, AS 6.4 mm,

tubo de Cu $K\alpha_1$, detector D/Tex Ultra e porta-amostra zero background (Si). Triturou-se as amostras em gral e pistilo para evitar orientação preferencial.

4.4.8 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

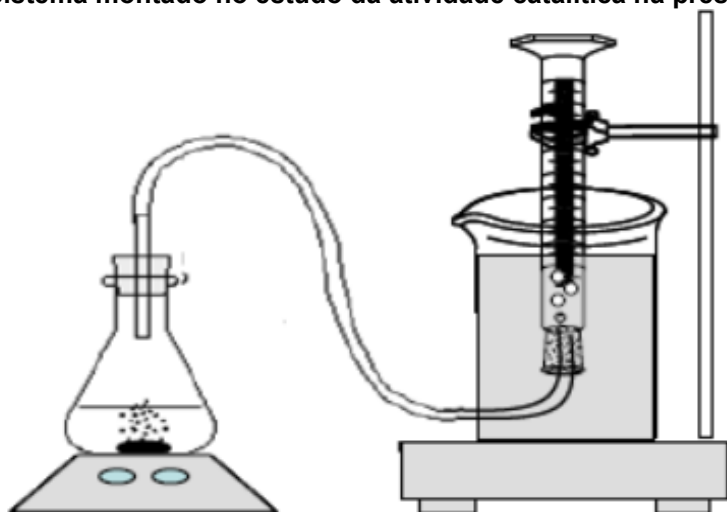
A avaliação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão CA0 e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG foi determinado pelo método do “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004). Foram preparadas soluções aquosas ajustadas sob diferentes valores de pH inicial, na faixa de pH 2 a 12 utilizando soluções de NaOH e HCl (0,01 mol L⁻¹). Aproximadamente 0,20 mg dos materiais (CA0, CA/GOE e CA/MAG) foram transferidos para frascos erlenmeyers e adicionado 25 mL das respectivas soluções aquosas, permanecendo à 30 °C com agitação de 150 rpm. Após 24 h de contato entre as soluções e os materiais sólidos, foram realizadas as leituras do pH de equilíbrio das amostras, com o auxílio de um pHmetro (M8 TECNOPON). Os experimentos foram realizados em duplicata. Por meio dos gráficos de Δ pH versus pH inicial foram estimados o pH_{pcz}, que correspondem ao ponto onde a curva cruza o eixo zero.

4.4.9 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Os ensaios de decomposição do peróxido de hidrogênio foram realizados para avaliação da capacidade das amostras de CA, CA/GOE e CA/MAG de decompor o peróxido de hidrogênio.

Para a decomposição de H₂O₂ foi utilizada a metodologia apresentada por Guimarães (2007) e consistiu em colocar em contato cerca de 30 mg dos compósitos, 5 mL de água destilada e 2 mL de H₂O₂ (30%) em um erlenmeyer de 50 mL. O frasco foi fechado e o conteúdo foi mantido em agitação magnética em temperatura ambiente. O oxigênio liberado na decomposição do peróxido de hidrogênio em função do tempo foi quantificado por meio da leitura realizada em uma proveta invertida. O sistema utilizado está esquematizado na Figura 14.

Figura 14. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H₂O₂



Fonte: Guimarães (2007)

A decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre conforme Equação 15.



4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO

4.5.1 Espectro de absorção molecular do sistema reacional

Para avaliar o sistema reacional foram obtidos espectros de absorção molecular para a solução de corante RB5 (100 mg L⁻¹), solução de peróxido de hidrogênio (14,69 g L⁻¹) e para mistura de 50 mL de solução de corante RB5 com 2 mL de H₂O₂. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 10 - UV na faixa de 190 a 800 nm com passo de 2.

A curva de determinação da concentração do corante RB5 em solução aquosa foi obtida a partir da leitura da absorbância (Abs) no comprimento de onda de maior absorção (590 nm) em função da concentração.

4.5.2 Ensaio de descoloração do corante RB5 por adsorção e adsorção/oxidação

Os ensaios de descoloração do corante RB5 por adsorção e adsorção/oxidação foram realizados para o CA0 e os compósitos CA/GOE e CA/MAG.

Para os ensaios de adsorção (sem peróxido de hidrogênio), 0,4 g de material sólido foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL sendo adicionado 50 mL de solução de corante (100 mg L^{-1}), com pH previamente ajustados para 3 ou 6, e 2 mL de água destilada. Os frascos foram colocados no shaker Maro Labor WEQ (CFW08 Vector Inverter) e permaneceram em agitação de 150 rpm sob temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após esse tempo, o material sólido foi separado, sendo determinado da solução remanescente, o pH final e a concentração do corante RB5.

Para os ensaios adsorção/oxidação (com peróxido de hidrogênio), a metodologia utilizada foi a mesma para os ensaios de adsorção, sendo que ao invés de transferir para o erlenmeyer 2 mL de água destilada, foram transferidos 2 mL de peróxido de hidrogênio (35% v/v) que corresponde a $14,69 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

A descoloração de corante foi determinada conforme a Equação 16.

$$\% \text{Descoloração} = \frac{(A_{590\text{inicial}} - A_{590\text{final}})}{A_{590\text{inicial}}} * 100 \quad (16)$$

Onde $A_{590\text{inicial}}$ e $A_{590\text{final}}$ correspondem a absorvância no comprimento de onda de 590 nm inicial e final da solução do corante, respectivamente.

4.5.3 Ensaios cinéticos de adsorção/oxidação

Os ensaios cinéticos de adsorção/oxidação da solução de corante para o CA0 e os compósitos CA/GOE e CA/MAG, foram realizadas em sistema batelada e nas condições de pH de 3 e 6.

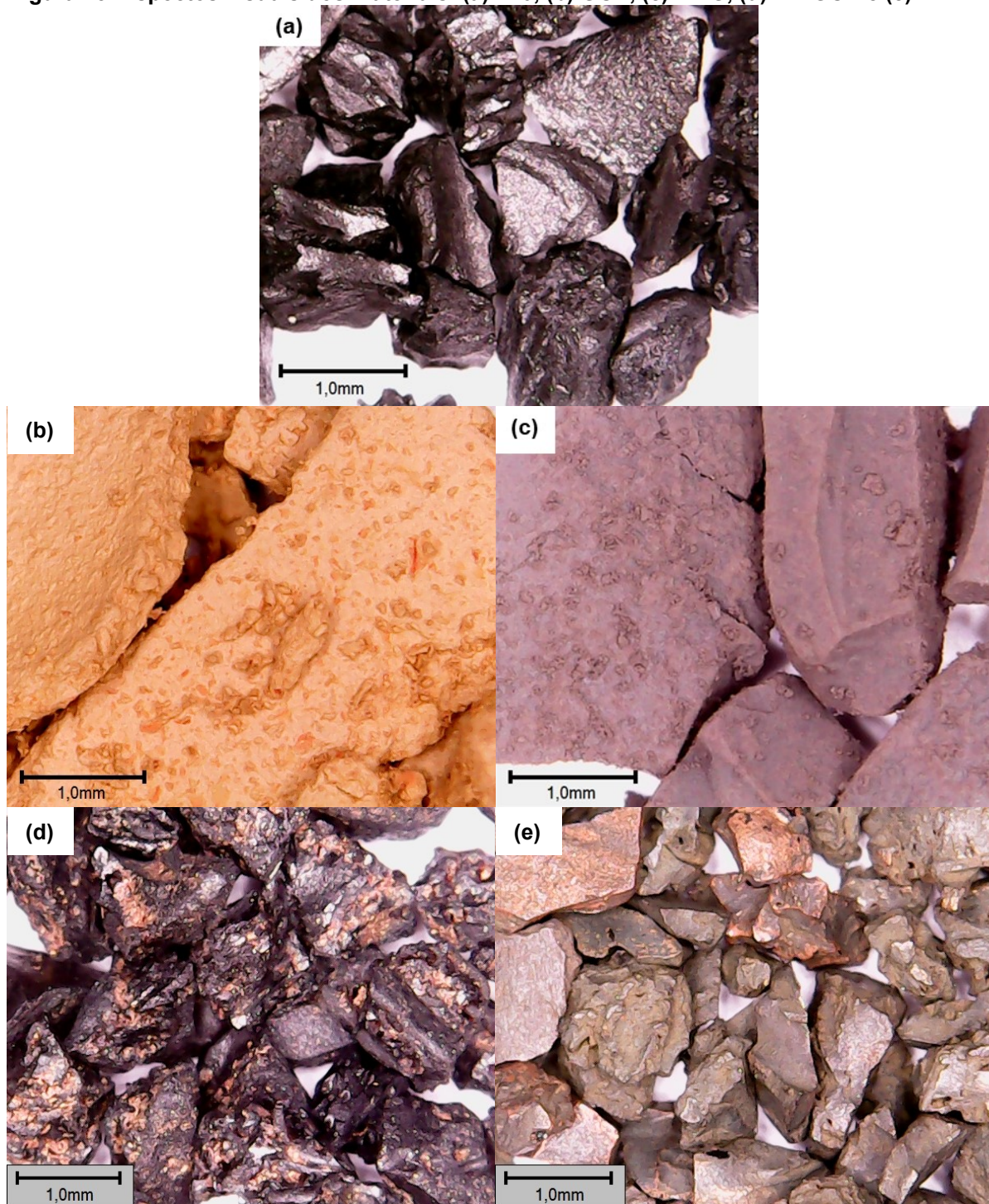
Foram misturados em frascos erlenmeyers de 125 mL, 0,40 g de material sólido, 50 mL de solução de corante (100 mg L^{-1}), com pH previamente ajustados para 3 ou 6, e 2 mL de H_2O_2 (35% v/v) que corresponde a $14,69 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Os frascos foram colocados em um shaker e permaneceram em agitação constantemente à 150 rpm sob temperatura controlada de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Em intervalos predefinidos, os erlenmeyers foram retirados do shaker, sendo o material sólido separado. Da solução remanescente, foi aferido o pH final e obtido o espectro de absorção molecular. A partir dos espectros a descoloração de corante foi determinada pela Equação 16.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO E OS COMPÓSITOS

Os aspectos visuais do carvão ativado (CA0), dos compósitos (CA/GOE e CA/MAG) e dos óxidos sintetizados (GOE e MAG), são apresentados na Figura 15.

Figura 15. Aspectos visuais dos materiais: (a)CA0, (b) GOE, (c) MAG, (d) CA/GOE e (e) CA/MAG



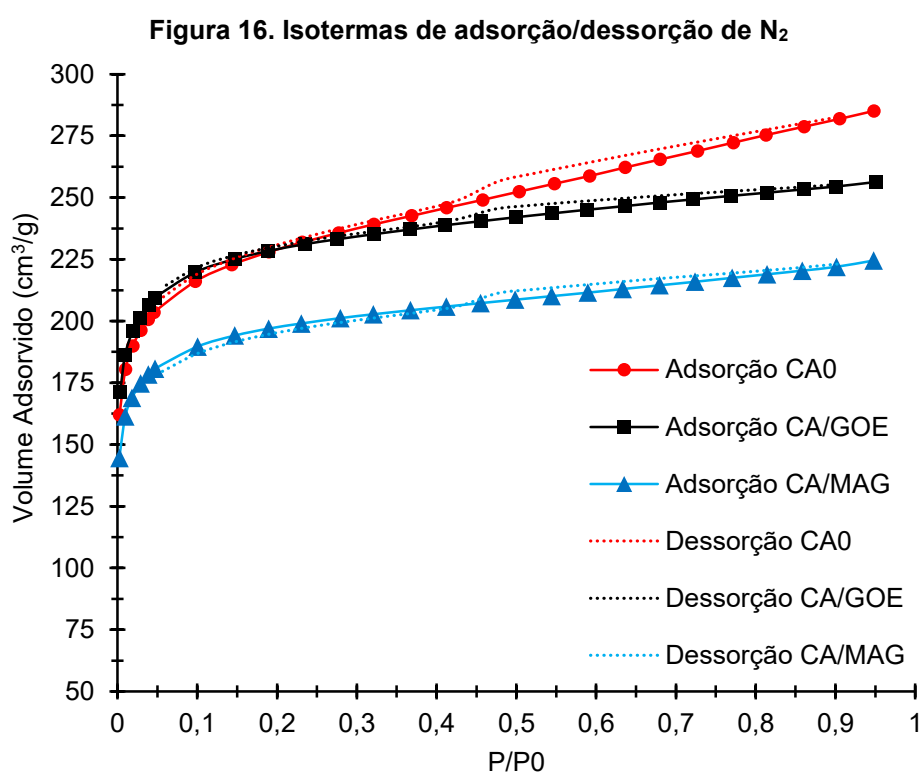
Observou-se na Figura 15 (a) que o carvão ativado (CA0) apresentou superfícies irregulares e coloração preta, características do CA.

Na Figura 15 (b), que corresponde a GOE, observou-se uma coloração amarela marrom/avermelhada, característico da goetita. Na Figura 15 (c), que corresponde a MAG, apresentou uma coloração escura, sugerindo a presença de magnetita que é caracterizada pela coloração preta (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). De acordo com Cornell & Schwertmann (2003), a cor é um indicador confiável na identificação dos óxidos de ferro e, desta forma, a coloração apresentada pelas amostras GOE e MAG sugerem que os métodos utilizados para a síntese dos respectivos óxidos sintetizados foram satisfatórias.

Observou-se na Figura 15 (d) que os compósitos CA/GOE apresentaram-se com um recobrimento parcial da superfície externa de suas partículas com óxidos de coloração semelhante ao óxido apresentado na Figura 15 (c).

Na Figura 15 (e) os compósitos CA/MAG mostraram-se com um revestimento superficial com óxidos de ferro de diferentes colorações, que pode indicar a precipitação de outros óxidos além da magnetita.

As isotermas de fisissorção de N₂ para o carvão CA0 e para os compósitos CA/GOE e CA/MAG são apresentadas na Figura 16.



A partir das isotermas (Figura 16) foram determinados os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros. Essas propriedades físico-químicas das amostras, além do número de lodo e concentração de ferro estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização das amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG

Amostra	CA0	CA/GOE	CA/MAG
Área superficial específica (BET) (m ² g ⁻¹)	764,00	758,80	653,10
Volume de poros (BJH) (cm ³ g ⁻¹)	0,09949	0,04519	0,05277
Diâmetro médio de poros (Å)	18,15	18,09	18,16
Número de lodo (mg g ⁻¹)	680,25	586,26	620,41
Concentração de Ferro (mg g ⁻¹)	1,74	4,23	30,77

Analisou-se na Figura 16, que a forma das isotermas de adsorção de N₂, em específico para o suporte (CA0), refere-se à um material microporoso com a presença de certa mesoporosidade denotada pelo pequeno ciclo de histerese, geralmente observados nos carvões ativados. Essas características também são observadas nos compósitos (CA/GOE e CA/MAG), indicando que a impregnação com óxido de ferro não alterou significativamente as propriedades texturais do carvão ativado inicial. Segundo Duarte (2013) as características texturais do carvão ativado influenciam a capacidade do mesmo em fixar e dispersar o ferro em sua superfície, sendo assim verificou que altas áreas superficiais de carvão ativado com presença de microporos/mesoporos favoreceram a dispersão do ferro, levando o compósito à um aumento da atividade catalítica.

Conforme apresentado na Tabela 4 as áreas superficiais específicas das amostras impregnadas tiveram um percentual de redução de 0,68% e 14,5% para as amostras CA/GOE e CA/MAG, respectivamente, em comparação com a amostra inicial (CA0). Essa diminuição no valor de área superficial específica está relacionada ao recobrimento parcial dos poros do carvão ativado com o óxido de ferro. Esse

comportamento reflete na diminuição do número de iodo para os compósitos CA/GOE e CA/MAG quando comparados ao cartão ativado CA0.

O mesmo comportamento foi observado por Duarte (2013) ao analisar as propriedades físico-químicas de três diferentes amostras de carvão ativado impregnados com óxido de ferro, no qual os compósitos (teor de ferro 7%) apresentaram uma diminuição de área superficial específica de 12,17, 8,93 e 11,25%, em relação aos carvões ativados utilizados para impregnação, respectivamente, sugerindo um baixo comprometimento dos microporos presentes nas amostras.

A investigação da concentração de ferro presente no carvão ativado CA0 e nos compósitos CA/GOE e CA/MAG preparados mostrou que, há uma pequena concentração de ferro de 1,74 mg g⁻¹ no CA0, o compósito CA/GOE possui, aproximadamente, 4,23 mg g⁻¹ de ferro enquanto o compósito CA/MAG possui em torno de 30,77 mg g⁻¹ de ferro.

As micrografias MEV são apresentadas nas Figuras 17 (a - f). Pode-se avaliar a textura da superfície e demais características superficiais das amostras carvão CA0 e compósitos CA/GOE e CA/MAG.

A Figura 17 (a) demonstra uma morfologia de superfície irregular com textura porosa típica de carvão ativado. As micrografias apresentadas nas Figuras 17 (b) e 17 (c) são referentes aos compósitos CA/GOE e CA/MAG, respectivamente. Pode-se observar a alteração da morfologia dos materiais porosos após o preparo dos compósitos com diferentes óxidos de ferro. As micrografias sugerem que a deposição dos óxidos de ferro recobre parcialmente a superfície do carvão ativado, sendo esse efeito mais pronunciado no compósito CA/MAG (Figura 17 c).

Esses resultados, além de sugerirem a formação dos compósitos, corroboram os dados de análise de área superficial e distribuição de poros mostrados na Figura 16 e Tabela 4, uma vez que a diminuição nos valores de área está relacionada ao recobrimento parcial dos poros do carvão ativado.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada para a identificação dos elementos presentes e para mapear a distribuição dos mesmos nas amostras.

As Figuras 18 (a - c) apresentam os espectros de energia dispersiva para as amostras de carvão CA0 e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG na qual foi comprovada a presença de carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe).

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) CA0, (b) CA/GOE e (c) CA/MAG, com ampliação x100, e as imagens (d), (e) e (f) representam uma maior ampliação do quadrado nas Figuras (a), (b) e (c), respectivamente

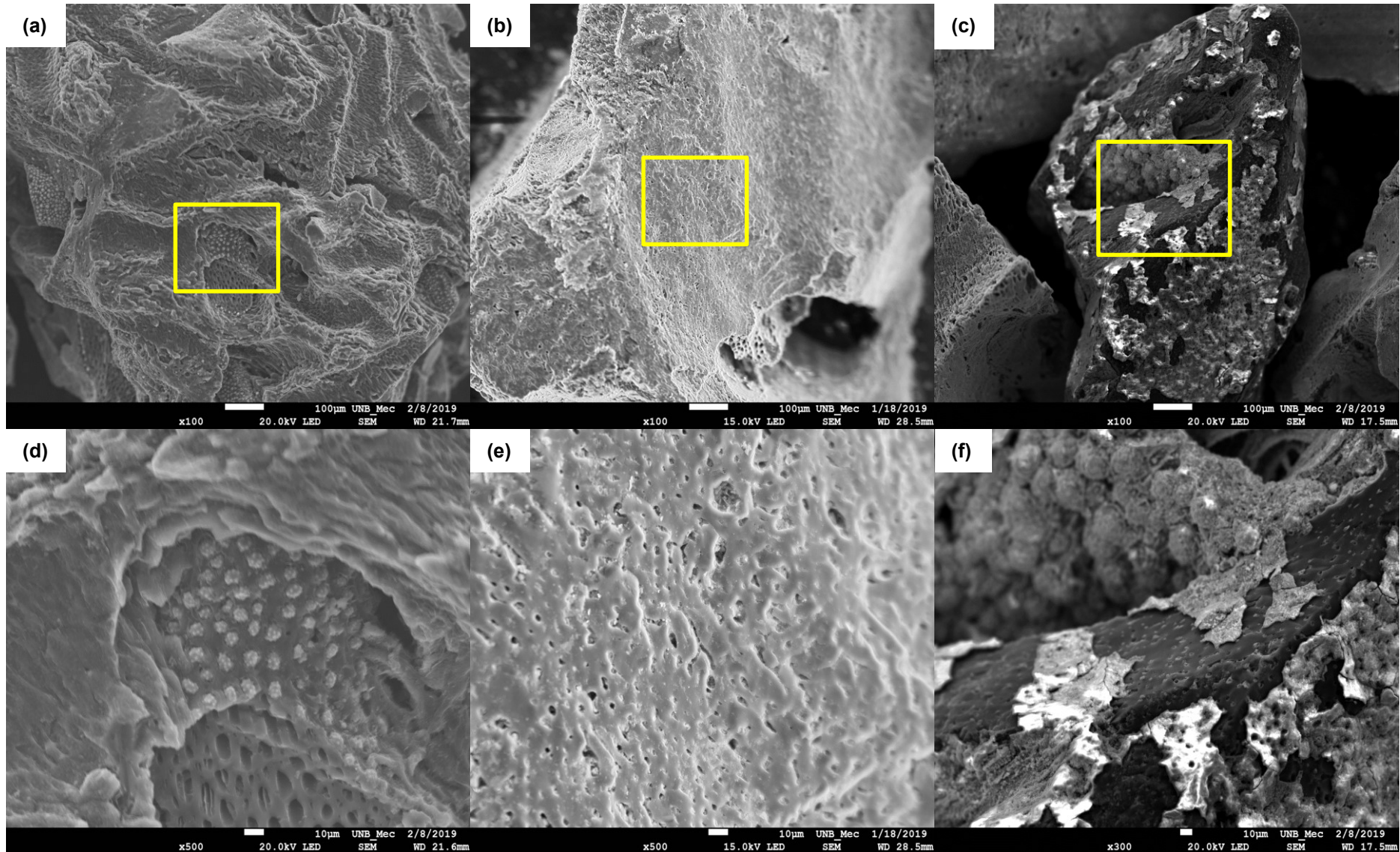
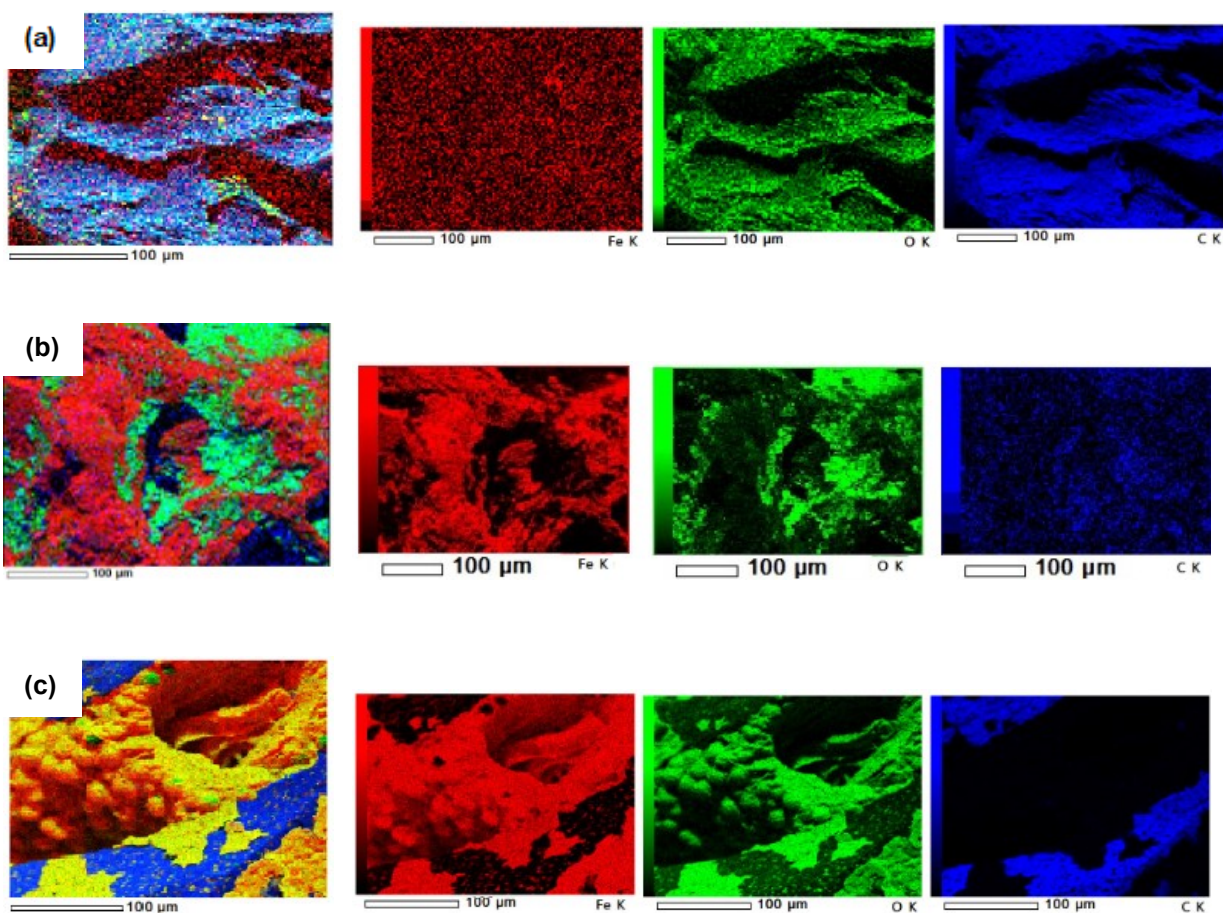


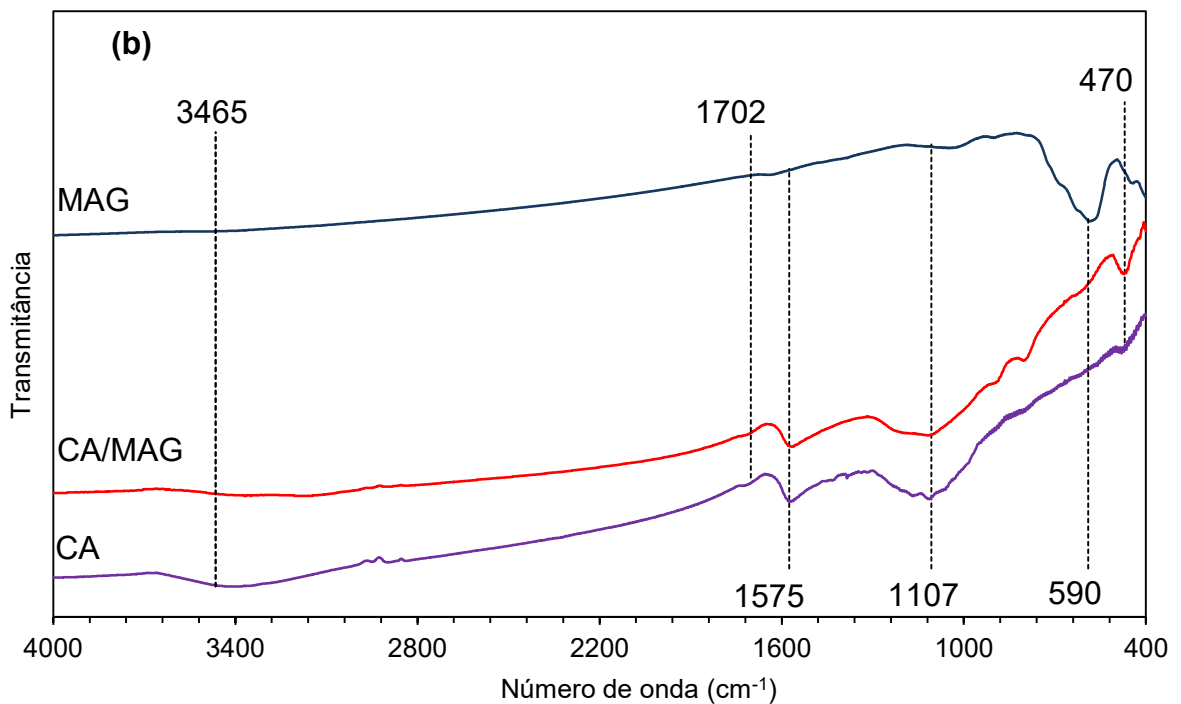
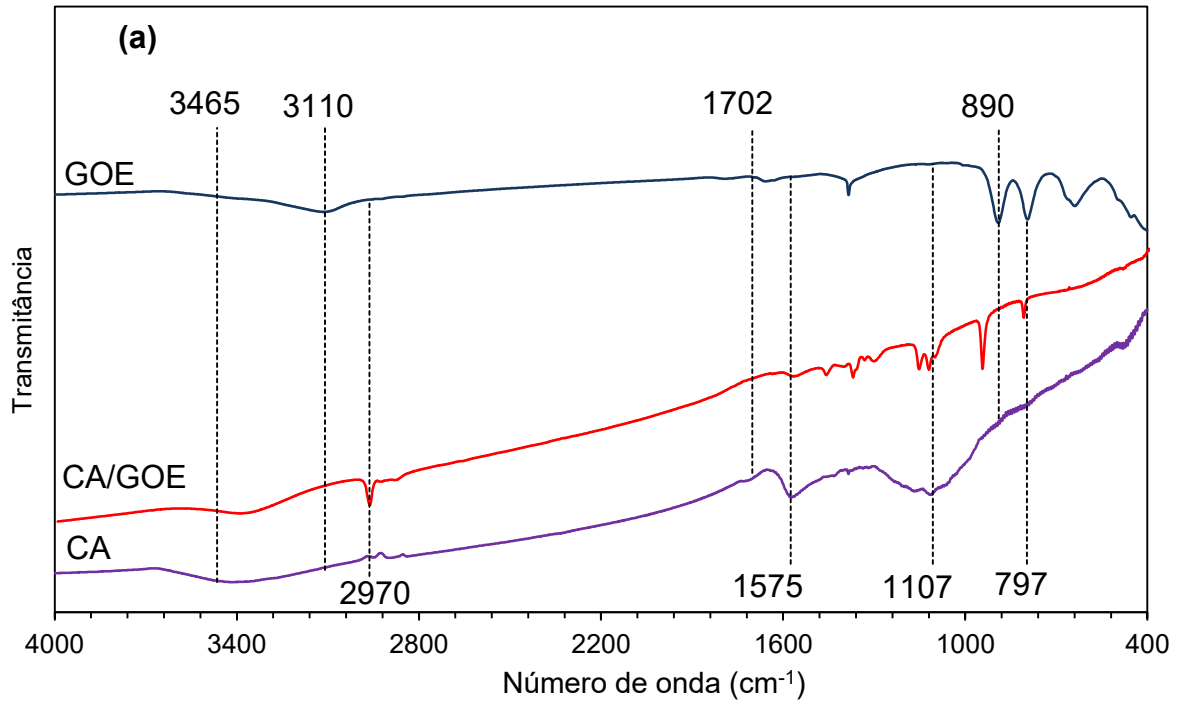
Figura 18. Mapeamento dos elementos que constituem as amostras (a) CA0, (b) CA/GOE e (c) CA/MAG com ampliação x100



O resultado obtido no mapeamento mostra que os elementos estão distribuídos não uniformemente nas amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG na região analisada. No carvão ativado (Figura 18 a) pode-se ser visualizado a presença de ferro distribuído ao longo da amostra e predominância de carbono (C) e oxigênio (O) proveniente da estrutura carbonosa do material. Nos compósitos (Figura 18 b e Figura 18 c) observa-se uma maior presença de ferro proveniente dos óxidos de ferro que estão recobrendo a superfície dos carvões.

Os espectros obtidos por FTIR das amostras são apresentados nas Figuras 19 (a) e 19 (b), possibilitando-se assim, identificar qualitativamente os possíveis grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais utilizados neste trabalho. Os espectros do CA0, dos óxidos sintetizados GOE e MAG e dos compósitos CA/GOE e CA/MAG foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os valores referentes aos números de onda e suas respectivas atribuições são mostrados na Tabela 5.

Figura 19. Espectros no infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} obtidos para (a) Carvão, a Goetita e o composto CA/GOE (b) Carvão, a Magnetita e o composto CA/MAG



Nas Figuras 19 (a) e 19 (b), uma ampla faixa de absorção centrada em 3465 cm^{-1} pode ser observada nas amostras, está relacionada à vibração de alongamento dos grupos hidroxila e é típica dos grupos fenol, álcoois e ácidos carboxílicos, bem como da água adsorvida. A faixa centrada em 1575 cm^{-1} é característica do estiramento $\text{C}=\text{O}$,

enquanto o ombro a 1702 cm^{-1} está relacionado à vibração de estiramento de ligações CO de ácidos carboxílicos e cetonas. Também foi notada banda em 1107 cm^{-1} , que pode ser associada às vibrações de estiramento de ligações C–O de grupos fenólicos, álcoois e éteres (BANSAL & GOYAL, 2005; SILVA *et al.*, 2016).

Na Figura 19 (a) verificou-se bandas atribuídas ao estiramento de hidroxila em 3110 e 2970 cm^{-1} . Observou-se também, bandas em 890 e 797 cm^{-1} , atribuídas às deformações angulares dentro e fora do plano da ligação de C–H em compostos aromáticos, respectivamente (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000; SILVA *et al.*, 2016). Essas vibrações se destacam por serem bandas que caracterizam a goetita, os picos apresentam-se no espectro infravermelho do compósito CA/GOE levemente deslocadas evidenciando a presença do óxido no compósito (CAMENAR *et al.*, 2018).

Observou-se na Figura 19 (b) bandas em 590 e 470 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento das ligações Fe–O, sendo a primeira característica dos minerais magnetita e maghemita, e a segunda da hematita (SCHWERTMANN & CORNELL, 2000). O compósito CA/MAG apresentou propriedades magnéticas o que confere que a vibração em 590 cm^{-1} , neste caso, o óxido presente no compósito remete-se a magnetita.

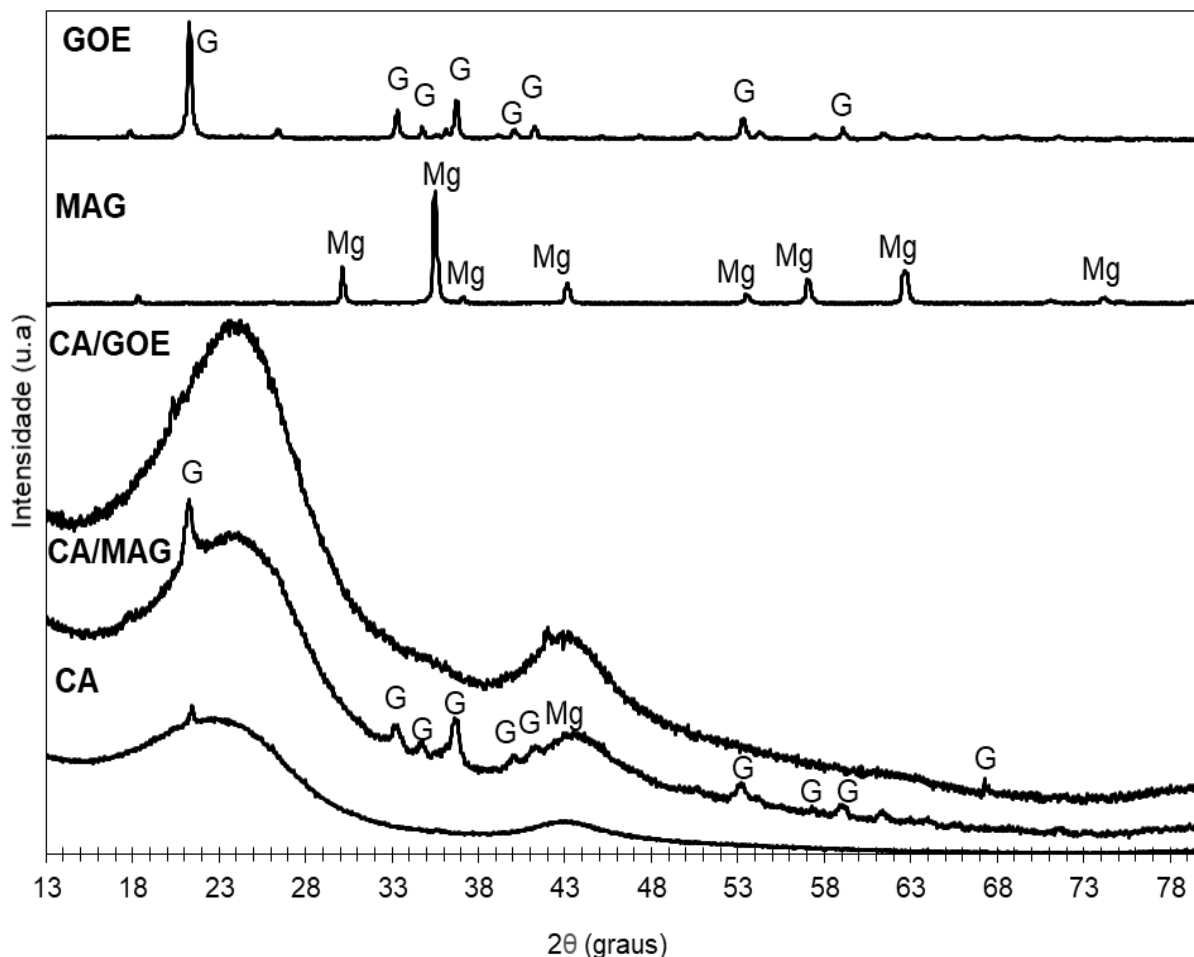
Tabela 5. Vibrações características do carvão, óxidos puros e compósitos

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
3465	Água	Bansal & Goyal (2005); Silva <i>et al.</i> (2016)
3110 e 2970	Estiramento OH•	Schwertmann & Cornell (2000); Silva <i>et al.</i> (2016)
1702	Estiramento CO	Bansal & Goyal (2005); Silva <i>et al.</i> (2016)
1575	Estiramento C=O	Bansal & Goyal (2005); Silva <i>et al.</i> (2016)
1107	Estiramento C-O	Bansal & Goyal (2005); Silva <i>et al.</i> (2016)
890 e 797	Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Bansal & Goyal (2005); Silva <i>et al.</i> (2016)
590	Magnetita (Fe_3O_4)	Schwertmann & Cornell (2000)
470	Hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$)	Schwertmann & Cornell (2000)

Fonte: Autoria própria

Os difratogramas de raios-X obtidos para os óxidos de ferro sintetizados GOE e MAG e as amostras de carvão ativado CA0 e os compósitos CA/GOE e CA/MAG são apresentados na Figura 20.

Figura 20. Difratogramas de raios-X para as amostras CA0, GOE, MAG, CA/GOE e CA/MAG



O difratograma de raios-X do carvão ativado apresentado na Figura 20 apresenta dois halos amorfos em $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ e $40^\circ - 50^\circ$ característicos de carvão ativado (Silva *et al.*, 2016).

Conforme a literatura, os óxidos de ferro apresentam difrações em posições características dos planos atômicos. Os difratogramas dos óxidos sintetizados GOE e MAG (Figura 20) apresentaram comportamento correspondentes aos óxidos goetita e magnetita, respectivamente, em comparação aos difratogramas apresentados por Schwertmann & Cornell (2003), nas Figuras 6 e 9.

Na Figura 20, as linhas de difração obtidas para goetita ocorreram nas posições:

$2\theta = 17,9^\circ; 21,3^\circ; 26,4^\circ; 33,3^\circ; 34,7^\circ; 36,7^\circ; 39,2^\circ; 40,1^\circ; 41,2^\circ; 47,3^\circ; 50,7^\circ; 53,3^\circ; 54,3^\circ;$

57,5°; 59,1°; 61,4°; 63,3°; 64,0°; 65,8°; 67,2°; 69,1°; 71,6° confirmando a formação da estrutura desejada de acordo com o padrão JCPDS – 239321 apresentado na Tabela 6 (EPEDA-ALARCON *et al.*, 2014).

Tabela 6. Identificação dos picos obtidos nos difratogramas dos óxidos goetita e magnetita

Óxidos de Ferro	Identificação dos picos (°)	JCPDS	Referências
Goetita	17,8; 21,3; 26,4; 33,3; 34,8; 35,6; 36,1; 36,8; 39,2; 40,1; 41,3; 47,4; 50,8; 51,7; 53,4; 54,4; 55,5; 57,6; 59,2; 61,6; 63,5; 64,1; 65,9; 67,3; 69,2; 70,0; 71,8; 73,5; 75,3; 76,8	239321	ZEPEDA- ALARCON <i>et al.</i> (2014)
Magnetita	30,1; 35,5; 37,2; 43,2; 53,6; 57,0; 62,6; 65,9; 71,1; 74,2; 75,2; 79,2	252266	PERVERSI <i>et al.</i> (2016)

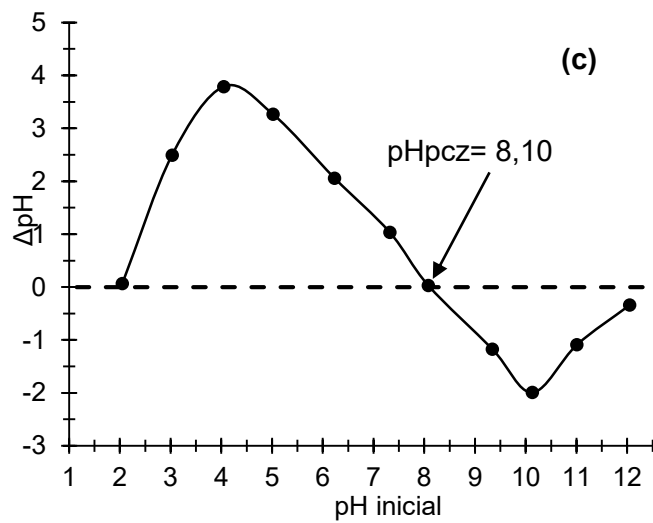
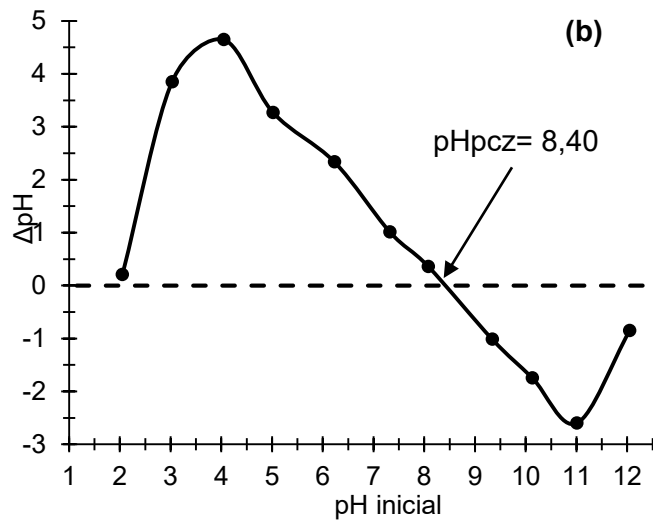
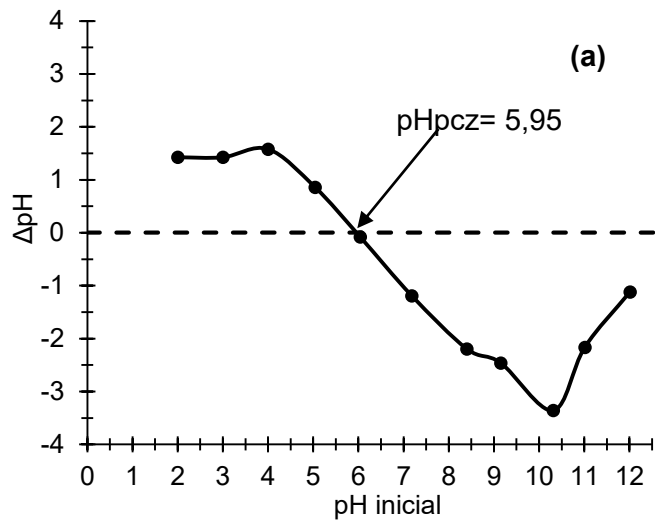
O difratograma obtido para o óxido magnetita apresenta linhas de difração com valores de $2\theta = 30,1^\circ; 35,5^\circ; 37,1^\circ; 43,1^\circ; 53,5^\circ; 57,0^\circ; 62,6^\circ; 71,1^\circ; 74,2^\circ; 75,1^\circ$, que são características da fase Fe_3O_4 de acordo com o padrão JCPDS – 252266 apresentado Tabela 6 (PERVERSI *et al.*, 2016).

Na Figura 20, os difratogramas dos compósitos CA/GOE e CA/MAG, apresentam natureza amorfa devido a presença de material carbonáceo. Reflexão fraca no difratograma do compósito CA/GOE pode ser observada em $2\theta = 67,3^\circ$ relacionado à ocorrência de pequenas quantidades de óxido goetita. As linhas de difração obtidas no difratograma do compósito CA/MAG sugere a presença de goetita em $2\theta = 21,3^\circ; 33,1^\circ; 34,9^\circ; 36,6^\circ; 40,0^\circ; 41,3^\circ; 53,2^\circ; 57,3^\circ; 58,9^\circ; 61,4^\circ$ e também a presença de magnetita em $2\theta = 43,5^\circ$ (ZEPEDA-ALARCON *et al.*, 2014 e PERVERSI *et al.*, 2016).

Para a determinação da carga superficial dos materiais adsorventes realizou-se o experimento do ponto de carga zero dos sólidos. Nas Figuras 21 (a - c) são apresentados o pH inicial *versus* ΔpH obtido para as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG.

Na Figura 21 (a) nota-se que o valor do ponto de carga zero do carvão ativado foi de 5,95. Este valor de pH levemente ácido tendendo à neutralidade, indica que a presença do carvão não altera o pH da solução na qual é imerso. Sistemas que apresentam valores de pH em solução menores do que o pH_{pcz} levam à uma carga superficial positiva no sólido, ao passo que para pH maiores que o pH_{pcz} tornam a superfície do material com caráter negativo (AL-DEGS *et al.*, 2008).

Figura 21. Determinação do pH_{pcz} para as amostras: (a) CA0; (b) CA/GOE e (c) CA/MAG nas condições de m= 0,4 g, T= 30 °C, V= 50 mL, agitação= 150 rpm e t= 24 h

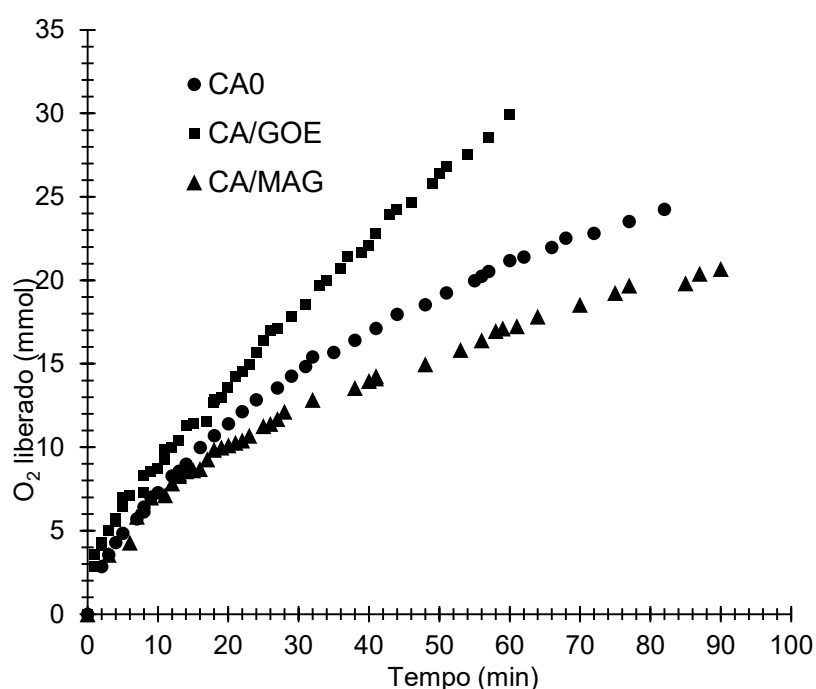


Nas Figuras 21 (b) e 21 (c), pode-se observar que os compósitos CA/GOE e CA/MAG apresentaram valores de pH_{pcz} de 8,40 e 8,10, respectivamente. O aumento no valor do pH_{pcz} dos compósitos em comparação do carvão inicial pode ser atribuído a presença dos óxidos de ferro na superfície do carvão que, segundo Cornell & Schwertmann (2003), apresentam pH_{pcz} na faixa de 6 – 10.

Valor de pH_{pcz} alcalino para o compósito também foi obtido por Dantas *et al.* (2006), no valor de 8,4 ao analisar sua amostra de CA/Fe com teor de Fe de 1,36 %.

Na Figura 22 está apresentado as curvas de decomposição do peróxido de hidrogênio para as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG. Este teste tem por objetivo avaliar a capacidade das amostras em decompor o H₂O₂ com possível formação de radicais oxidantes, os quais possuem potencial de oxidação maior que o próprio peróxido de hidrogênio (CASTRO *et al.*, 2009a).

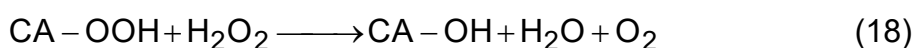
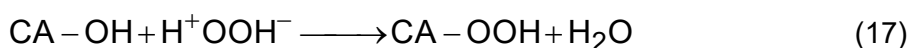
Figura 22. Decomposição H₂O₂ pelas amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG



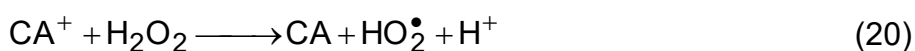
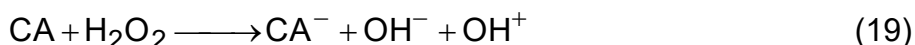
Ao analisar a quantidade de O₂ liberado em função do tempo pela Figura 22, fica claro que as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG apresentam-se capazes de decompor o peróxido de hidrogênio, sendo essa decomposição mais eficaz para CA/GOE, seguido do CA0 e CA/MAG até o tempo de 90 min.

Segundo Georgi & Kopinke (2005) o CA possui a capacidade de decompor o peróxido de hidrogênio, através da troca de um grupo hidroxila da superfície do CA com

um ânion do peróxido de hidrogênio, como descrito na Equação 17. A superfície do CA formada de peróxido é considerado como tendo um alto potencial de oxidação que permite a decomposição de outra molécula de H₂O₂ com liberação de O₂ e regeneração da superfície do carvão (Equação 18).



Ainda, Georgi & Kopinke (2005) apresentam o carvão ativado atuando como catalisadores de transferência de elétrons, semelhante a reação de Fenton (Equação 6 e 10), conforme apresentadas nas Equações 19 e 20.



Onde CA⁺ e CA são catalisadores de estados oxidado e reduzido, respectivamente.

Duarte (2013) ressalta à relevância desse mecanismo, uma vez que no tratamento de águas residuárias com aplicação de carvão ativado e peróxido de hidrogênio, os radicais hidroxilas são responsáveis pela remoção dos contaminantes sem requerer o uso de oxidantes metálicos.

Na Figura 22, observou-se que o compósito CA/GOE apresentou um maior desempenho na capacidade de decomposição do peróxido de hidrogênio comparado ao CA0. Esse comportamento indica que a presença das partículas de óxido de ferro podem vir a melhorar a oxidação de contaminantes no processo de Fenton heterogêneo. Entretanto, não é o caso do compósito CA/MAG, que mostrou-se com menor capacidade de decomposição do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.

Segundo Duarte (2013) o mecanismo de oxidação que ocorre no processo Fenton heterogêneo utilizando CA/Fe é uma série de reações complexas, onde o peróxido de hidrogênio pode ser ativado pela superfície do carvão ativado ou pela fase metálica

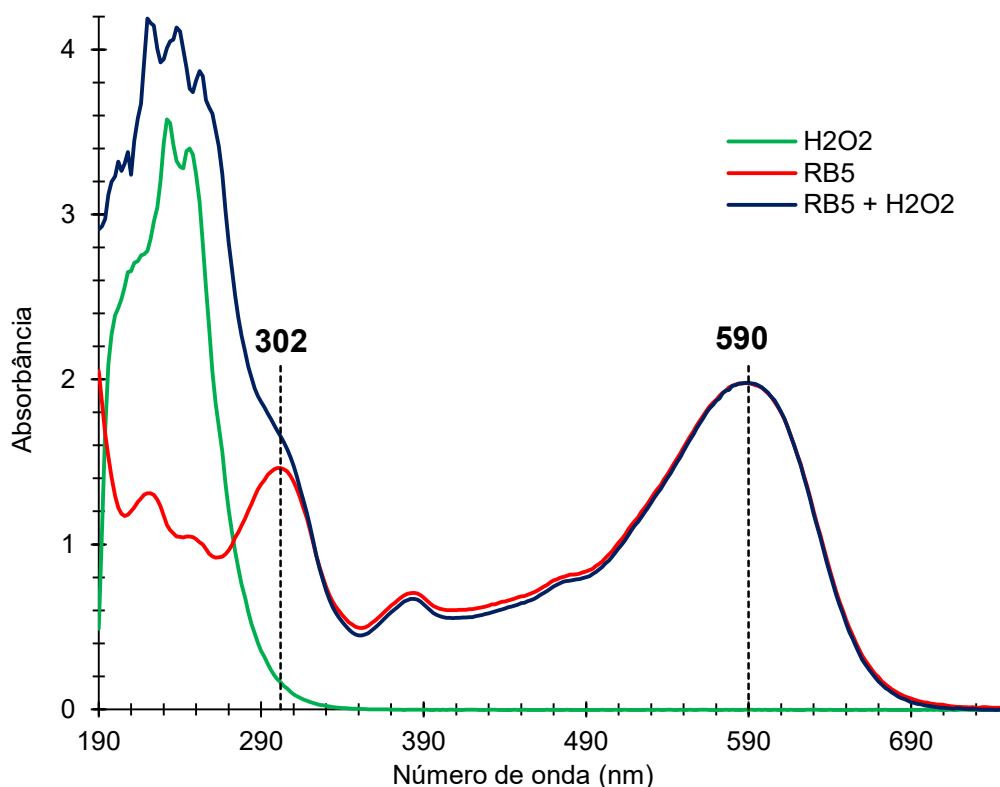
impregnada. A oxidação dos contaminantes podem ocorrer em solução ou nos sítios ativos (após adsorção), uma vez que a adsorção sem oxidação das moléculas também pode acontecer.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO

Foram obtidos espectros de absorção molecular das soluções que compreendiam o sistema reacional, quando aplicado o processo de adsorção e os processos de adsorção e oxidação simultaneamente.

A Figura 23 apresenta as curvas espectrais das soluções do corante RB5, do peróxido de hidrogênio, e da mistura dos mesmos.

Figura 23. Curvas espectrais de absorção molecular das soluções de corante RB5, peróxido de hidrogênio e da mistura dos mesmos na região de comprimento de onda entre 190 e 800 nm



Observou-se na Figura 23 que a solução de corante RB5 com concentração de 100 mg L⁻¹ apresentou duas bandas de absorção molecular em 302 e 590 nm. Segundo Lucas & Peres (2008), a banda 302 nm corresponde aos dois anéis aromáticos

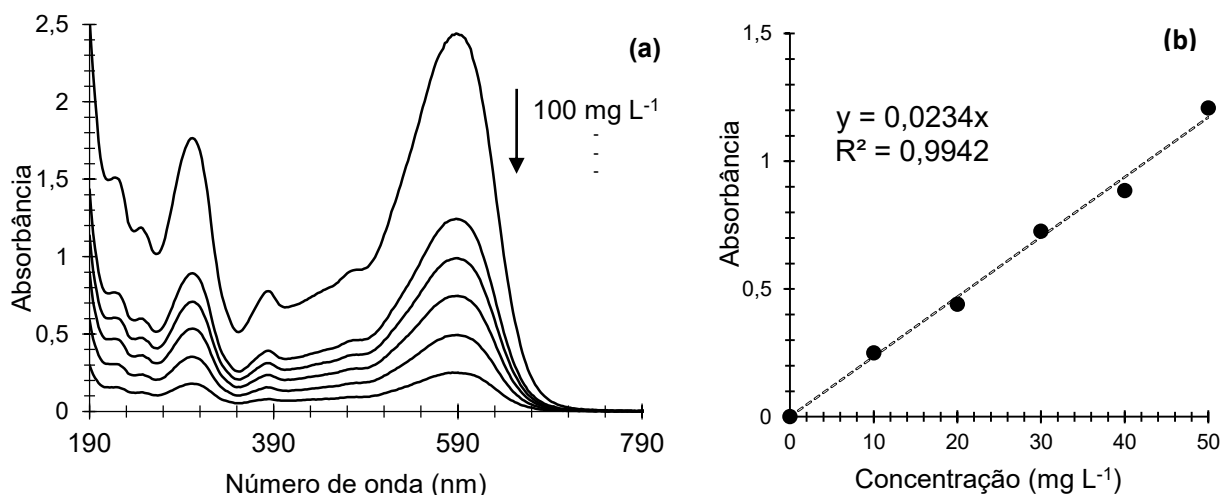
adjacentes, enquanto a banda 590 nm corresponde ao sistema conjugado π por dois grupos azo (Figura 11).

Na Figura 23, o espectro da solução de peróxido de hidrogênio mostra que a absorção molecular do H_2O_2 ocorre nos comprimentos de onda abaixo de 300 nm (região ultravioleta - UV).

Ao avaliar a curva espectral da mistura entre as soluções de RB5 e H_2O_2 , é possível notar que é resultante da soma das curvas espectrais individuais dos mesmos. Observou-se que, acima de 330 nm (≥ 400 nm da luz visível - Vis), o comportamento espectral da mistura entre RB5 e H_2O_2 , é o mesmo que o da solução do RB5, de modo que a absorção do peróxido de hidrogênio em RB5 não influencia a absorção molecular na região do comprimento de onda de máxima absorção do corante. Lucas & Peres (2006) relataram em seus estudos que o corante RB5 é resistente à oxidação do H_2O_2 , que o poder oxidante do H_2O_2 não é suficiente para provocar a decomposição do mesmo. Entretanto, na região inferior a 300 nm, a curva espectral da mistura entre RB5 e H_2O_2 apresentou alterações no perfil das bandas de absorção quando comparado às curvas das soluções individuais dos mesmos, de modo que pode ocorrer influência na absorção molecular pelo peróxido de hidrogênio em RB5 nessa região.

A determinação da concentração do corante RB5 em solução aquosa foi obtida através da plotagem da absorbância (Abs) *versus* concentração, no comprimento de onda de maior absorção do corante (590 nm) (Figura 24), que forneceu uma curva de calibração do corante.

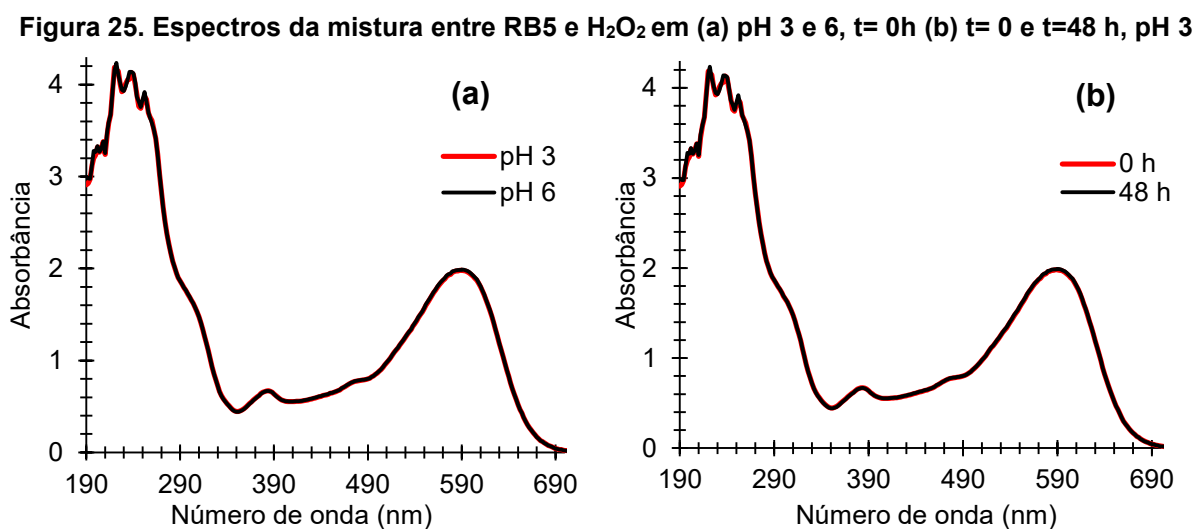
Figura 24. Obtenção da curva de determinação do corante RB5: (a) espectros de absorção molecular da solução do corante em diferentes concentrações e (b) curva de determinação no comprimento de onda de maior absorção (590 nm)



Pode ser observado na Figura 24 (a) que os valores de absorvância aumentam uniformemente com o aumento da concentração do corante RB5 em solução. Na Figura 24 (b), as concentrações avaliadas (0 a 50 mg L⁻¹) garantiram a linearidade da curva de calibração com R² de 0,9942. A equação que relaciona de forma linear a absorvância com a concentração em solução do corante RB5 é representada pela Equação (22).

$$\text{Conc} = \text{Abs} / 0,0234 \quad (22)$$

A Figura 25 apresenta espectros de absorção da mistura entre corante RB5 (100 mg L⁻¹) e peróxido de hidrogênio (14,69 g L⁻¹) em (a) diferentes pHs no tempo 0 h e (b) tempos de 0 e 48 h no pH 3, para avaliação da estabilidade ou degradabilidade da solução do RB5 sob essas condições.



Observou-se nas Figuras 25 (a) e 25 (b) que o comportamento espectral da mistura entre o corante RB5 e o peróxido de hidrogênio não sofreu alterações quando em pH inicial de 3 e 6, como também ao decorrer do tempo. Dessa maneira, pode-se afirmar que o corante RB5 em presença de H₂O₂ possui uma estabilidade em relação ao pH inicial e ao longo do tempo.

Os ensaios de descoloração do corante RB5 por adsorção e adsorção/oxidação são apresentados na Tabela 7. Mostra a porcentagem de descoloração das amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, juntamente com o resultado do pH final da solução remanescente de cada ensaio, nas condições de pH 3 e 6.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de adsorção e adsorção/oxidação nos pH iniciais de 3 e 6 e tempo de contato de 24 h

Amostra	Adsorção (sem H ₂ O ₂)				Adsorção/Oxidação (com H ₂ O ₂)			
	pH _{inicial} = 3,07		pH _{inicial} = 6,33		pH _{inicial} = 3,07		pH _{inicial} = 6,33	
	%Descoloração	pH _{final}	%Descoloração	pH _{final}	%Descoloração	pH _{final}	%Descoloração	pH _{final}
CA0	42,30	3,82	28,52	6,01	95,07	3,40	56,05	4,64
CA/GOE	20,14	6,02	18,67	6,64	96,91	4,63	48,10	5,53
CA/MAG	23,08	5,71	16,48	6,80	55,29	3,92	24,57	5,47

Pode-se observar na Tabela 7 que a porcentagem de descoloração das amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, para o processo de adsorção (sem H₂O₂) em pH 3,07 foram de 42,30, 20,14 e 23,08 %, respectivamente, com o valor do pH final correspondente a 3,82, 6,02 e 5,71. A descoloração do corante RB5 pelo carvão ativado (CA0) foi maior em comparação com os compósitos (CA/GOE e CA/MAG). Uma possível explicação seria à condição de pH final no meio reacional, uma vez que a adsorção é favorecida em meio ácido (EI-BINDARY *et al.*, 2014). As amostras CA/GOE e CA/MAG apresentaram uma porcentagem de descoloração do RB5 bem próximas, como também os seus valores de pH final resultaram em valores próximos. No entanto, o compósito CA/MAG apresentou maior descoloração do corante devido seu meio reacional resultar em um valor de pH inferior que ao do compósito CA/GOE.

Em contrapartida, para as mesmas amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, as porcentagens de descoloração para o processo de adsorção (sem H₂O₂) em pH 6,33 foram de 28,52, 18,67 e 16,48 %, com o valor do pH final correspondente a 6,01, 6,64 e 6,80, respectivamente. A mesma avaliação relacionando a porcentagem de descoloração do corante com o valor do pH final pode ser realizada nesse caso. Como o pH final das três amostras resultaram próximo ao neutro, as porcentagens de descoloração do RB5 foram inferiores comparadas às porcentagens de descoloração em pH 3,07.

Pode-se observar que a descoloração do RB5 por adsorção tem o pH do meio reacional como o parâmetro dominante na eficiência do processo, de modo que as maiores descolorações ocorreram em menores valores de pH. Assim, a maior eficiência de descoloração do corante apresentada pelo CA0 no processo de adsorção, pode ser explicada pelo menor valor do pH_{pcz} em comparação com os compósitos CA/GOE e CA/MAG (Figura 22). Além disso, a impregnação do carvão ativado pelos óxidos de ferro,

propiciou uma diminuição na área superficial específica e volume de poros nos compósitos que também contribuiu para uma menor eficiência no processo de adsorção (Tabela 4).

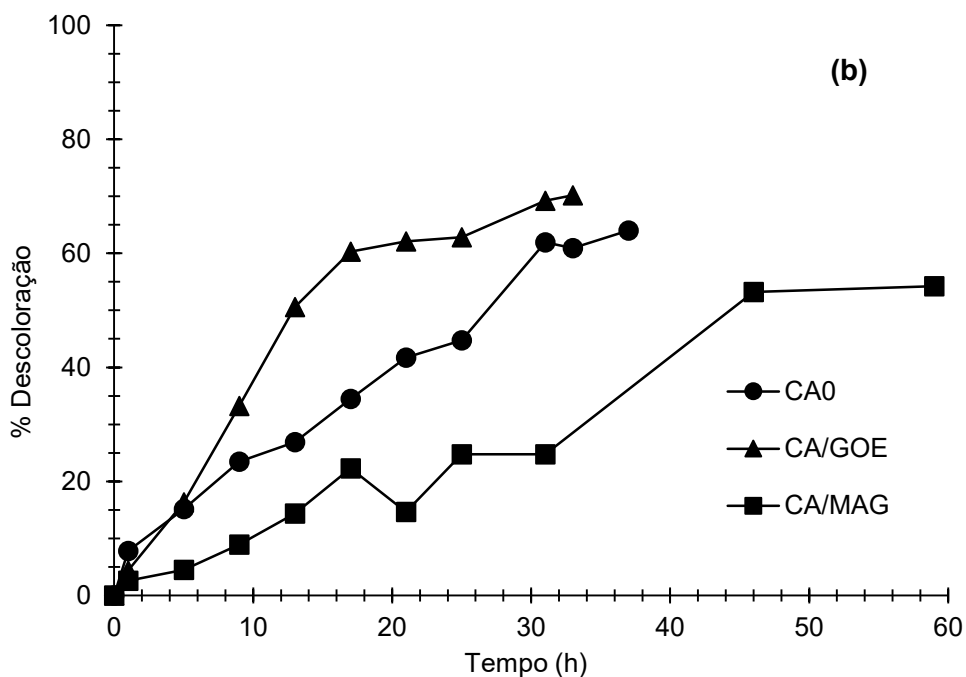
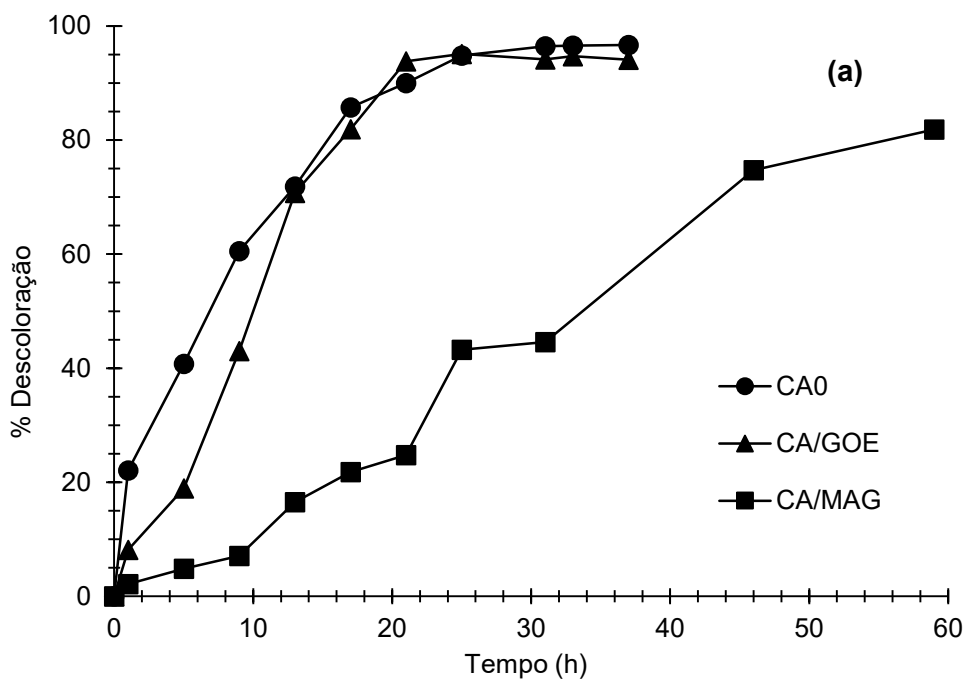
Para os ensaios do processo de adsorção/oxidação (com H_2O_2), os resultados apresentados na Tabela 7 mostraram que a presença do peróxido de hidrogênio no meio reacional propiciou uma melhora na descoloração do corante RB5 para as três amostras, tanto em pH inicial de 3,07 quanto para pH inicial 6,33, quando comparado com os experimentos de adsorção. Como esperado, o CA em presença de H_2O_2 apresentou capacidade de descoloração do corante RB5, por meio da ação de radicais hidroxilas, como descrito nas Equações 18 e 19. Os maiores percentuais de descoloração do corante RB5 foram observados nos experimentos com o pH inicial 3,07, sendo obtidos valores de 95,07, 96,91 e 55,29 % para as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, respectivamente. Nesses experimentos, os menores valores de pH favoreceram tanto o processo de adsorção quanto o processo de adsorção/oxidação. De fato, Dantas *et al.* (2006) relataram em seus estudos no tratamento de águas residuárias têxteis com aplicação de compósitos carvão ativado/óxido de ferro, descolorações efetivas em pH inicial de valor 3 pelo processo Fenton heterogêneo.

Os ensaios de cinética de adsorção/oxidação do corante RB5 para todas as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, nos pHs 3 e 6, são apresentados nas Figuras 26 (a) e 26 (b), respectivamente. Pode-se observar que todas as amostras descoloriram o corante RB5, sendo que, na condição de pH aproximadamente 3, a descoloração do corante foi mais favorável.

Na Figura 26 (a), na condição de pH inicial 3, as amostras CA0 e CA/GOE alcançaram uma porcentagem de descoloração do RB5 de 96,45 e 94,14%, respectivamente, em 31 h de contato, se apresentando mais efetivas que a amostra CA/MAG, que por sua vez, alcançou uma porcentagem de descoloração de 81,87 % em 59 h de contato.

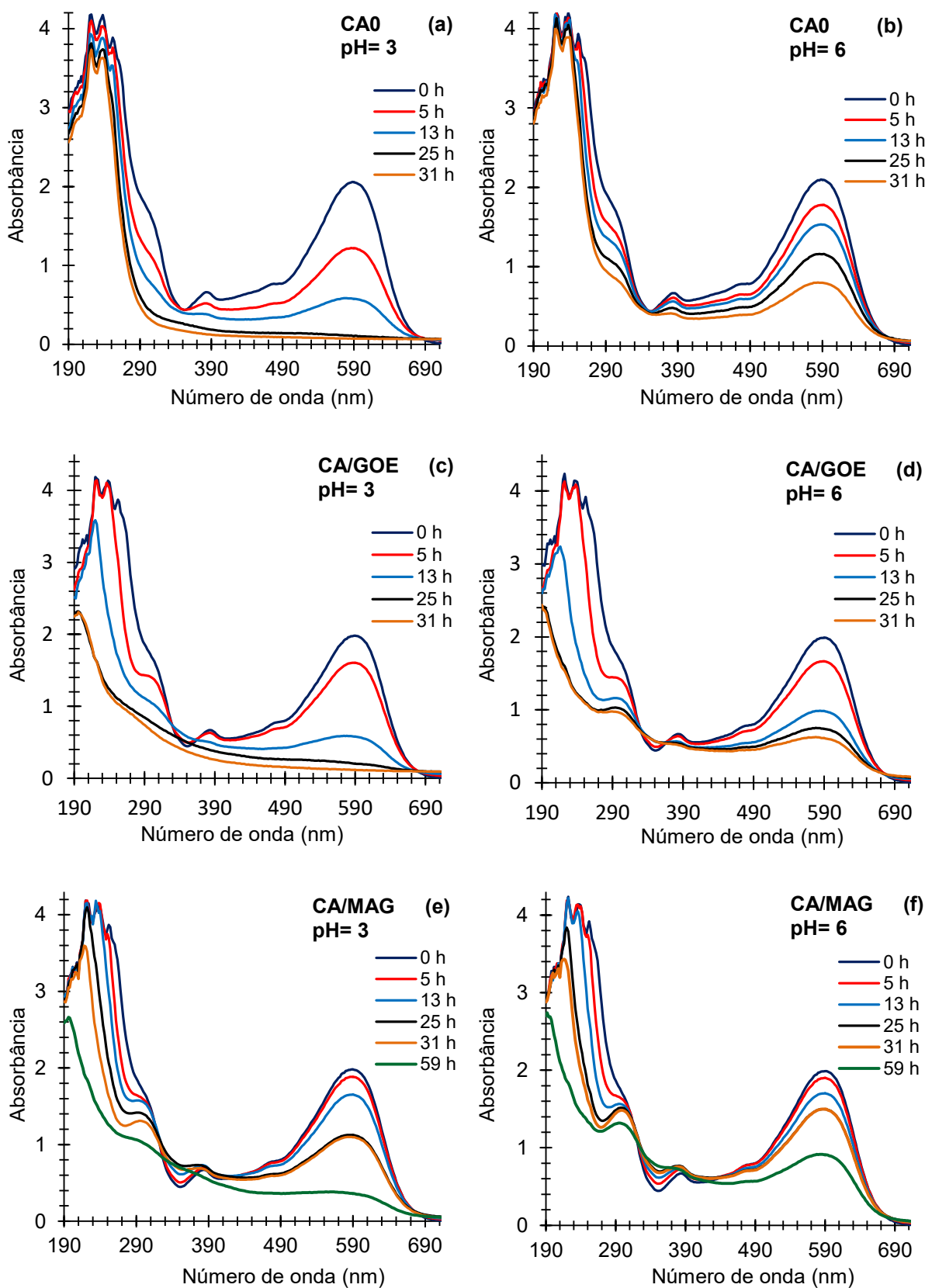
Na Figura 26 (b), com o aumento do pH inicial para 6, pode-se observar que ocorreu uma diminuição na velocidade de descoloração do corante RB5 para as três amostras comparado à descoloração no pH 3.

Figura 26. Descoloração do RB5 em função do tempo pelas amostras CA, CA/GOE e CA/MAG nas condições $V_{RB5}=50$ mL, $V_{H_2O_2}=2$ mL, $m=0,40$ g, $T=30$ °C, rotação= 150 rpm em pH (a) 3 e (b) 6



As Figuras 27 (a - f) mostram os espectros de absorção molecular do meio reacional nos experimentos da cinética de adsorção/oxidação em diferente pHs usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG.

Figura 27. Espectros de absorção molecular do meio reacional nos experimentos da cinética de adsorção/oxidação usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG nas condições: $m = 0,40$ g, $V_{RB5} = 50$ mL, $V_{H_2O_2} = 2$ mL, $T = 30$ °C, rotação = 150 rpm, pH 3 para (a), (c) e (e) e pH 6 para (b), (d) e (f)



Para CA0 nas Figuras 27 (a) e 27 (b) correspondentes ao pH 3 e 6, respectivamente, observou-se que os valores das absorvâncias nos espectros de absorção molecular diminuem de forma uniforme durante a reação. O comportamento das absorvâncias entre 190 e 290 nm apresentaram uma pequena diminuição ao longo do tempo indicando que uma grande quantidade de peróxido de hidrogênio permanece no meio reacional. Embora a superfície do carvão ativado possua capacidade de decompor o H₂O₂, como já discutido anteriormente (Figura 22), a existência de H₂O₂ residual na solução indica que a adsorção pode ser o processo predominante na descoloração do corante RB5 pelo CA0 tanto em pH 3 como em 6.

Nas Figuras 27 (c) e 27 (d), correspondentes aos experimentos usando o compósito CA/GOE em pH 3 e 6, respectivamente, pode-se observar que os valores das absorvâncias nos espectros de absorção molecular diminuem gradativamente ao longo do tempo. A região correspondente à máxima absorção do corante diminui rapidamente em pH 3, indicando uma efetiva descoloração do RB5 nesse sistema reacional quando comparado ao pH 6.

Na região de 190 a 290 nm ocorre uma diminuição acentuada da absorvância evidenciando a decomposição do peróxido de hidrogênio com possível formação de radicais OH[•]. Na região de 330 e 390 nm, os espectros de absorção molecular sofreram levemente um aumento nas absorções nos primeiros tempos de contato, e posterior diminuição gradual no restante tempo de reação. Este comportamento sugere que o processo de oxidação ocorre combinado com a adsorção apresentando eficaz desempenho na descoloração do corante RB5 pelo CA/GOE.

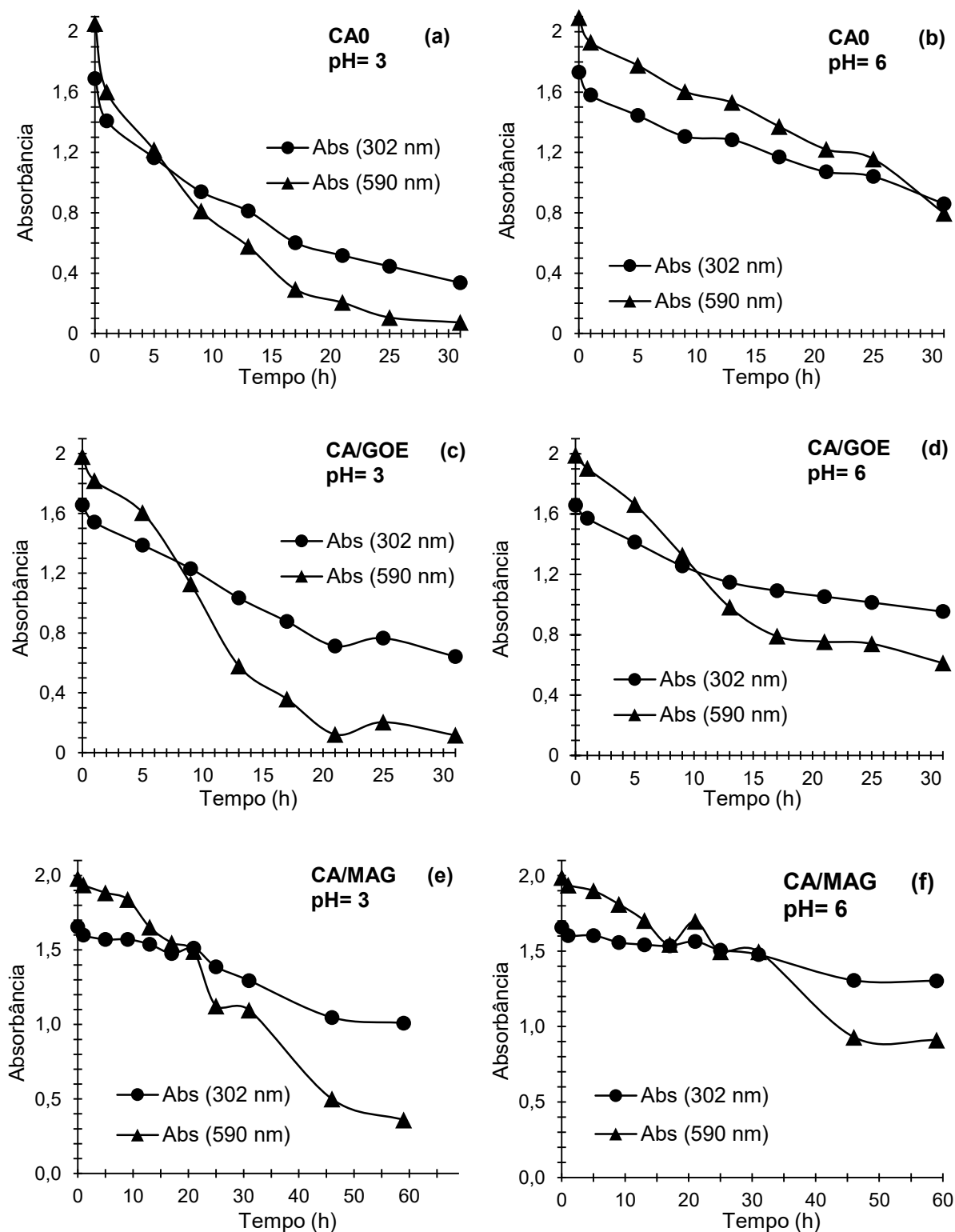
As Figuras 27 (e) e 27 (f) mostram o comportamento espectral dos experimentos usando o compósito CA/MAG em pH 3 e 6, respectivamente. Observou-se que as absorções moleculares ao longo do tempo apresentaram o mesmo comportamento das absorções moleculares das Figuras 27 (c) e 27 (d), entretanto, com uma velocidade reduzida tanto na descoloração do corante RB5 quanto na decomposição do H₂O₂.

Assim, verifica-se que tanto para CA/GOE quanto para CA/MAG, na presença de peróxido de hidrogênio, há indícios de que os processos de adsorção e oxidação ocorreram simultaneamente durante a descoloração do corante RB5.

Nas Figuras 28 (a - f) são apresentados os valores de absorvância à 590 nm (grupos azo) e 302 nm (anéis aromáticos) em função do tempo referente aos

experimentos da descoloração do corante RB5 pela adsorção/oxidação usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG.

Figura 28. Valores de absorvância à 590 nm (grupos azo) e 302 nm (anéis aromáticos) em função do tempo dos experimentos na descoloração do corante RB5 (100 mg L^{-1}) pela adsorção/oxidação usando as amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG nas condições: $m = 0,40 \text{ g}$, $V_{\text{RB5}} = 50 \text{ mL}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, rotação = 150 rpm, pH 3 para (a), (c) e (e) e pH 6 para (b), (d) e (f)



Conforme apresentado na Figura 23, no sistema reacional (solução de RB5 + H₂O₂) a absorvância à 590 nm é maior que a absorvância à 302 nm. Em um processo onde ocorre somente a adsorção, a descoloração do corante é acompanhada pela diminuição proporcional nos dois comprimentos de onda, uma vez que não ocorre a degradação da estrutura molecular do corante. Este comportamento pode ser observado na Figura 28 (b) (amostra CA0 em pH 6), em que os valores de absorvâncias nos dois comprimentos de onda diminuem gradativamente e proporcionalmente em função do tempo.

Para as demais amostras (Figuras 28 (a), (c), (d) e (f)), verifica-se que a diminuição da absorvância em 590 nm foi mais intensa em comparação com absorvância em 302 nm, indicando que ocorre processo de oxidação com a formação dos radicais OH[•] que atacam primeiramente os grupos azo quebrando as ligações N=N destruindo os longos sistemas π conjugados e, conseqüentemente, causando a descoloração.

Comportamento semelhante a este também foi observado por Lucas & Peres (2006), no qual aplicando-se um processo foto - Fenton para oxidação do corante RB5 verificaram que as ligações dos grupos azo são mais facilmente quebradas pelos radicais hidroxilas do que as estruturas de anéis aromáticos. Os autores conseguiram uma descoloração de 98 % para o comprimento de onda de 595 nm enquanto que para o comprimento de onda de 310 nm a descoloração foi de apenas 72 %, sugerindo que a estrutura química original do corante (chamada de fração aromática) não foi completamente degradada.

Nesse sentido, os compósitos CA/GOE e CA/MAG combinaram as características adsorptivas do carvão ativado com a capacidade oxidativa dos óxido de ferro, mostrando-se efetivos na descoloração do corante RB5 na presença de H₂O₂.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, compósitos CA/GOE e CA/MAG foram preparados, caracterizados e aplicados na remoção do corante têxtil RB5.

Por meio das imagens microscópicas óptica, EDS e MEV foi possível visualizar a presença de óxidos de ferro na superfície do carvão ativado. Análises por DRX e FTIR mostraram a presença do óxido goetita para CA/GOE, e a presença de goetita e magnetita para CA/MAG, como as fases de ferro formadas. A impregnação desses óxidos na superfície do carvão ativado provocaram uma pequena redução na área superficial específica e volume de poros dos compósitos em comparação com o carvão ativado. As amostras CA0, CA/GOE e CA/MAG, apresentaram valores de pH_{pcz} de 5,95, 8,40 e 8,10, respectivamente.

Os ensaios de adsorção/oxidação na presença de peróxido de hidrogênio foram realizados em pH 3 e 6. As maiores descolorações do RB5 foram obtidas em pH 3, que favorecem tanto o processo de adsorção como de oxidação.

Para o CA0, em pH 6 a descoloração do corante ocorre predominantemente por adsorção, enquanto que em pH 3, além da adsorção, há uma pequena ocorrência de oxidação. Nessa condição a descoloração do corante foi de 96,45 % em 31 h.

Para os compósitos CA/GOE e CA/MAG, tanto em pH 3 quanto em 6 observa-se a ação combinada da adsorção/oxidação, uma vez que ocorre a formação de radicais hidroxilas (reação do H_2O_2 com o óxido de ferro presente nos compósitos) que atacam primeiramente os grupos azo quebrando as ligações N=N e destruindo os longos sistemas π conjugados, causando assim a descoloração. Em pH 3, o compósito CA/GOE foi mais efetivo, com um percentual de descoloração de 94,14% em 31 h, enquanto que o compósito CA/MAG alcançou 81,87 % em 59 h.

Os compósitos CA/GOE e CA/MAG apresentaram-se efetivos na descoloração do corante RB5 na presença de H_2O_2 , uma vez que combinaram as características adsorptivas do carvão ativado com a capacidade oxidativa dos óxidos de ferro, podendo ser empregados no tratamento de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16 - 23, 2008.

AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, p. 49 - 88, doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6, 2018.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Eng Sanit Ambient*, v. 14, p. 543 - 550, 2009.

BALACHANDRAN M. *Studies on magnetic iron oxide loaded Activated carbon*. Tese (Doctor of philosophy in environmental studies). University of Science and Technology Cochin, 2004.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. U.S., Taylor & Francis Group LLC, CRC press, 2005.

BRINK, A.; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*. Accepted manuscript. doi:10.1016/j.psep, 2017.

CAMENAR, E. L.; BACH, M. A.; CARVALHO JR R. M.; MARANGONI, R.; ZATTA, L. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe(III): Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. *Cerâmica*, v. 64, p. 331 - 340, 2018.

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 H₂O₂. *Química Nova*, v. 32, p. 1561 - 1565, 2009a.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, S. A. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 609 - 614, 2009b.

CHENG, S.; ZHANG, L.; MA, A.; XIA, H.; PENG, J.; LI, C.; SHU, J. Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 2017.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. WILEY-VCH Verlag GmbH H&Co. KGaA, 2003.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova, v. 28, p. 433 - 437, 2005.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbono. Chemical Engineering Journal, v. 118, p. 77 - 82, 2006.

DUARTE, F. M. A. C. Treatment of textile effluents by Fenton-like oxidation processes with carbon-based catalyst. Dissertation presented for the Doctor of Philosophy degree in Chemical and Biological Engineering, LEPAE – Laboratory for Process, Environmental and Energy Engineering, Faculty of Engineering – University of Porto, 2013.

DUARTE, F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. Chemical Engineering Journal, v. 232, p. 34 - 41, 2013.

EL-BINDARY, A. A., EL-SONBATI, A. Z., AL-SARAWY, A. A., MOHAMED, K. S., FARID, M. A. Adsorption and thermodynamic studies of Hazardous azocoumarin dye from an aqueous solution on to low cost rice straw based carbons. Journal of Molecular Liquids, v. 199, p. 71 - 78, 2014.

FERNANDES, N. C.; BRITO, L. B.; COSTA, G. G.; TAVEIRA, S. F.; CUNHA-FILHO, M. S. S.; OLIVEIRA, G. A. R.; MARRETO, R. N. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. Chemico-Biological Interactions. Accepted manuscript. doi:10.1016/j.cbi, 2018.

GEORGI, A.; KOPINKE, F-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. Applied Catalysis B: Environmental, v. 58, p. 9 - 18, 2005.

GILPAVAS, E.; CORREA-SÁNCHEZ, S.; ACOSTA, D. A. Using scrap zero valent iron to replace dissolved iron in the Fenton process for textile wastewater treatment: Optimization and assessment of toxicity and biodegradability. Environmental Pollution, v. 252, p. 1709 - 1718, 2019.

GONÇALVES, M. Preparação de carvão ativado e impregnação de ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental. Tese do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, p. 1 - 21, 2000.

GUIMARÃES, I. R. Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) pela Universidade Federal de Lavras, 2007.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, v. 182, p. 351 - 366, 2016.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere, v. 58, p. 1409 - 1414, 2005.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. Desalination, v. 281, p. 438 - 445, 2011.

KEBRIA, M. R. S., JAHANSHAHI, M., RAHIMPOUR, A. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. Desalination, v. 367, p. 255-264, 2015.

KHATAEE, A. R., MIRZAJANI, O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. Desalination, v. 251, p. 64 - 69, 2010.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N. 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, p. 78 - 82, 2002.

LIU, T; WANG, H.; ZHANG, Z.; ZHAO, D. Application of synthetic ion-oxide coated zeolite for the pollution control of river sediments. Chemosphere, v. 180, p. 160 - 168, 2017.

LUCAS, M. S., PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments. v.71, p. 236 - 244, 2006.

MAGALHÃES, F. Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Química, 2008.

MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 204 - 211, 2010.

MANENTI, D. R., SOARES, P.A., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BOAVENTURA, R.A.R., BERGAMASCO, R., VILAR, V.J.P. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III) organic ligand complexes applied to real textil e wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203-212, 2015.

MARIANO, F. A. F. Preparação e caracterização de compósitos obtidos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético visando aplicação em ambiente aquoso. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade de Federal do Amazonas, 2014.

MARSH H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MARTÍNEZ, F.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; AGUADO, J.; MELERO, J. A.; ARSUAGA, J.; SOTTO, A.; MOLINA, R.; SEGURA, Y.; PARIENTE, M. I.; REVILLA, A.; CERRO, L.; CARENAS, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Research*, v. 47 p. 5647 - 5658, 2013.

MOREIRA, C. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, P. J. V. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOUSSOUT H.; AHLAFI H.; AAZZA M.; MAGHAT H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, v. 4, p. 244 - 254, 2018.

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, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D. GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40 (12), p. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon*, v. 42, p. 2279 - 2284, 2004.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions - a review. *Clay Minerals*, v. 47, p. 285 - 302, 2012.

PERVERSI, G.; CUMBY, J.; PACHOUD, E.; WRIGHT, J. P.; ATTFIELD, J. P. The Verwey structure of a natural magnetite. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, v. 27, p. 4864 – 4867, 2016.

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

SANCHIS, R; CECILIA, J.A.; SORIANO, M.D.; VÁZQUEZ, M.I.; DEJOZ, A.; LÓPEZ, NIETO J.M.; RODRÍGUEZ CASTELLÓN, E.; SOLSONA, B. Porous Clays Heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis. *Chemical Engineering Journal*, Accepted manuscript, 2017.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization. WILEY-VCH. Second, Completely Revised and Extended Edition, 2000.

SILVA, L. A; BORGES, S. M. S.; PAULINO, P. N.; FRAGA, M. A.; DE OLIVA, V.; MARCHETTI, S. G; RANGEL, M. C. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. *Catalysis Today*, 2016.

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

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1915 - 1929, 2010.

VERMA, M. & HARITASH, A.K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, 2019.

WEBER, W. J., SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. *Environmental Science*, v. 29, p. 455 - 492, 1986.

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

ZEPEDA-ALARCON, E.; NAKOTTE, H.; GUALTIERI, A. F.; KING, G.; PAGE, K.; VOGEL, S. C.; WANG, H.; WENK, H. Magnetic and nuclear structure of goethite (α -Fe O O H): a neutron diffraction study. *Journal of Applied Crystallography*, v. 6, p.1983 - 1991, 2014.

ZHOU, Z.; LIN, S.; YUE, T.; LEE, T. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, v. 126, p. 133 - 141, 2014.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2 Ed., VHC Publishers, New York, p. 496, 1991.