

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MAIARA KÄFER**

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS NO PREPARO  
DE COMPÓSITOS COM ÓXIDO DE FERRO PARA O USO NA  
REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

**TOLEDO  
2021**

**MAIARA KÄFER**

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS NO PREPARO DE  
COMPÓSITOS COM ÓXIDO DE FERRO PARA O USO NA REMOÇÃO DE  
CORANTE TÊXTIL**

**Use of different activated carbons in the preparation of composites with iron  
oxide for the removal of textile dye**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Processos Químicos  
e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves.

**TOLEDO**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



---

MAIARA KAFER

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS NO PREPARO DE COMPÓSITOS COM ÓXIDO DE FERRO PARA O USO NA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 07 de Junho de 2021

Prof Gilberto Da Cunha Goncalves, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Reinaldo Aparecido Bariccatti, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 08/06/2021.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família pelo apoio e suporte.

Ao prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves pelos ensinamentos, pela orientação, pela paciência e dedicação que teve comigo, sobretudo pela competência na condução deste trabalho. Não chegaria tão longe se não fosse por você!

Ao meu amigo Alex Luan Welter, por estar presente em todos os momentos, pois você deixa tudo melhor!

A todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos (PPGQB) pela oportunidade.

A Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco pela realização das análises de MEV.

Ao Laboratório de Materiais e Energias Renováveis da UFPR pela realização das análises de Fisissorção de N<sub>2</sub>.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

KÄFER, Maiara. **Utilização de diferentes carvões ativados no preparo de compósitos com óxido de ferro para o uso na remoção de corante têxtil.** 2021. 67 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo. 2021.

Este trabalho teve como objetivo o preparo e caracterização de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro. As amostras foram preparadas utilizando um carvão ativado de reuso proveniente de filtros de água domésticos (CAD) e carvão de ossos comercial (BC) que foram impregnadas com óxidos de ferro por via úmida seguida de decomposição térmica a partir de uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Duas amostras de compósitos foram preparadas, denominadas CAD/Fe e BC/Fe. Os materiais foram caracterizados por MEV, determinação do número de iodo, análise de fisissorção de  $\text{N}_2$ , ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), FT-IR, DRX, teste de lixiviação do Fe e decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados indicaram a presença de hematita nos compósitos. A presença do óxido de ferro contribuiu para a diminuição da área superficial dos compósitos. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi de 6,36, 5,97, 7,78 e 8,52 para as amostras CAD, CAD/Fe, BC e BC/Fe, respectivamente. Os ensaios de adsorção do corante têxtil RB5 demonstraram que o BC e BC/Fe, foram capazes de adsorver maior quantidade de corante em relação as amostras CAD e CAD/Fe em função da sua estrutura porosa. Nos ensaios de adsorção/oxidação, o processo de oxidação foi evidente na mostra CAD/Fe e não foi registrado na amostra BC/Fe, devido ao seu alto valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Desse modo, além das características de poros, a composição química do carvão ativado também deve ser levada em consideração na escolha do suporte para a preparação dos compósitos com óxido de ferro.

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

## ABSTRACT

KÄFER, Maiara. **Use of different activated carbons in the preparation of composites with iron oxide for the removal of textile dye.** 2021. 67 f. Master's thesis - Graduate Program in Chemical and Biotechnological Processes, Federal Technological University of Paraná - UTFPR. Toledo. 2021.

Two different activated charcoal types, from discarded domestic water filters (CAD) and commercial bone char (BC) were used in the preparation of composites with iron oxide aiming their use in the removal of textile dye in aqueous solution. The composites were prepared by the impregnation of activated charcoal with  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  solution and subsequent thermal decomposition, with the generation of iron oxide. The activated carbon (CAD and BC) and the two composites (CAD/Fe and BC/Fe) were characterized by SEM,  $\text{N}_2$  physisorption, FTIR, XRD, determination of iodine number, point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), leaching test of Fe and  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition. The results indicated the presence of hematite in the composites. The presence of iron oxide contributed to reduce the surface area and pore volume of the composites in comparison to the original activated carbon. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  was 6.36, 5.97, 7.78 and 8.52 for the CAD, CAD/Fe, BC and BC/Fe samples, respectively. The adsorption tests of textile dye RB5 revealed BC and BC/Fe samples able to adsorb greater amount of dye in comparison to CAD and CAD/Fe samples, due to their predominantly mesoporous structure. In RB5 removal tests with the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  a combined process of adsorption and oxidation was evidenced in CAD sample and CAD/Fe composite, enhancing dye removal. However, this combined process was not observed in the BC/Fe composite, mainly due to its high  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Therefore, in addition to the pore characteristics, chemical composition of activated charcoal must be taken into account when choosing the support for the preparation of iron oxide composites.

**Keywords:** bone char; adsorption; oxidation, textile dye.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de CA. ....	15
Figura 2. Diagrama log C vs pH para Fe $10^{-2}$ mol L $^{-1}$ . ....	18
Figura 3. Etapas da cinética de adsorção. ....	20
Figura 4. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller. ....	22
Figura 5. Mecanismo de remoção do corante combinando os processos de adsorção e oxidação. ....	29
Figura 6. Obtenção do CAD. ....	33
Figura 7. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H $_2$ O $_2$ . ....	40
Figura 8. Aspectos visuais do CAD e BC puro e amostras impregnadas com óxido de ferro, além do Fe(NO $_3$ ) $_3$ .9H $_2$ O e óxido de ferro formado. ....	43
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados e compósitos. ....	45
Figura 10. Isotermas de adsorção de N $_2$ . ....	46
Figura 11. $\Delta$ pH versus pH inicial para as amostras. ....	49
Figura 12. Difratoograma de Raio-X para os carvões ativados e compósitos. ....	50
Figura 13. FT-IR dos carvões ativados e compósitos. ....	51
Figura 14. Decomposição de H $_2$ O $_2$ na presença dos carvões ativados e dos compósitos. ....	53
Figura 15. Estrutura molecular 3D do preto reativo 5. ....	54
Figura 16. Espectro de absorção molecular do RB5. ....	55
Figura 17. Espectro de absorção molecular na região UV-Visível das soluções de corante submetidas ao processo de adsorção. ....	55
Figura 18. Variação da absorbância nos comprimentos de onda 315 e 598 nm em função do tempo (adsorção). ....	56
Figura 19. Espectro de absorção molecular na região UV-Visível das soluções de corante submetidas ao processo de adsorção combinado com oxidação. ....	58
Figura 20. Variação da absorbância nos comprimentos de onda 315 e 598 nm em função do tempo (adsorção/oxidação). ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de poros segundo a IUPAC.....	14
Tabela 2: Trabalhos envolvendo compósitos de CA/Fe .....	27
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do corante têxtil (RB5) utilizado nos ensaios. .	34
Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos carvões e compósitos. ....	47
Tabela 5: Quantidade de corante removida por adsorção por grama de material adsorvente e pH final após 72 h de contato. ....	57



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
1.1 OBJETIVO GERAL .....	12
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 CARVÃO ATIVADO .....	13
2.1.1 Carvão ativado de ossos.....	16
2.2 ÓXIDOS DE FERRO .....	17
2.3 ADSORÇÃO.....	18
2.3.1 Cinética de adsorção .....	19
2.3.2 Isotermas de Adsorção .....	21
2.4 REAÇÃO DE FENTON.....	23
2.5 COMPÓSITOS Fe/CA.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 MATERIAIS .....	33
3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS CAD/Fe E BC/Fe.....	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	35
3.3.1 Aspectos visuais .....	35
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
3.3.3 Concentração de ferro .....	36
3.3.4 Determinação do número de iodo .....	36
3.3.5 Análise de fisissorção de N <sub>2</sub> .....	37
3.3.6 Ponto de Carga Zero – pH <sub>PCZ</sub> .....	38
3.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ..	38
3.3.8 Difração de Raio-X.....	38
3.4 TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO Fe .....	39
3.5 DECOMPOSIÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	40
3.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO .....	40
3.7 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO .....	41
4 RESULTADOS .....	43
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	43

4.2 TESTE DE LIXIVIAÇÃO .....	52
4.3 DECOMPOSIÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO .....	54
4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO .....	58
5 CONCLUSÃO.....	62
6 REFERÊNCIAS .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

O carvão ativado (CA) é comumente utilizado como material adsorvente devido a sua alta capacidade adsorvente decorrente principalmente de sua estrutura porosa e altos valores de área superficial específica, além de possuir boa eficiência.

O CA é obtido a partir de materiais de diferentes origens, mineral, vegetal e até mesmo de ossos, através de métodos de ativação físicos ou químicos.

O processo de adsorção com carvão ativado pode ser ainda mais eficiente quando combinado com a capacidade de oxidação de outros materiais.

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

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar compósitos de carvão ativado impregnado com óxido de ferro a partir de dois diferentes carvões ativados, carvão ativado de reuso de filtros de água domésticos e carvão de ossos bovinos, para utilização na remoção de corantes têxteis por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de  $H_2O_2$ .

## 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Preparar compósitos Fe/CA utilizando óxido de ferro e diferentes carvões: carvão ativado de reuso de filtros de água doméstico e carvão de ossos bovino;
- Caracterizar os carvões ativados e os compósitos sintetizados;
- Avaliar a lixiviabilidade do óxido de ferro impregnado nos compósitos;
- Avaliar a remoção por adsorção e adsorção/oxidação do corante na presença de  $H_2O_2$  pelos carvões ativados e os compósitos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARVÃO ATIVADO

De acordo com Claudino (2003), os materiais carbonáceos porosos apresentados sob a forma microcristalina que sofreram um processo a fim de aumentar a porosidade interna, são classificados como carvões ativados (CA). Uma vez ativado, o carvão apresenta um aumento da área superficial e do volume de poros. Este aumento faz com que a superfície do carvão fique com uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente.

Por exercer excelente atividade adsorvente, capaz de remover uma grande variedade de contaminantes, há várias aplicações para os carvões ativados, podendo ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de águas residuais e industriais, no controle da emissão de poluentes com redução direta de monóxido de carbono (CLAUDINO, 2003), nas peneiras moleculares e ainda nos catalisadores servindo como suporte catalítico (RAMOS, 2008);

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

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

A ativação física envolve a carbonização do precursor (matéria carbonácea) seguido da ativação a temperaturas elevadas na presença de gases oxidantes adequados tais como o dióxido de carbono, vapor de água, ar ou suas misturas.

Geralmente o CO<sub>2</sub> é usado como gás de ativação, por ser limpo, fácil de manusear e facilita o controle do processo de ativação devido a taxa de reação lenta em temperaturas em torno de 800 °C. As temperaturas de carbonização variam entre 400 a 800 °C enquanto as temperaturas de ativação ficam entre 600 e 900 °C.

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

A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de um carvão ativado. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros. Baseado nisso, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa quanto à forma (poro aberto ou fechado) e quanto a dimensão dos poros (microporos, mesoporos, macroporos) (CLAUDINO, 2003). Na Tabela 1 são apresentados os diâmetros dos diferentes tipos de poros e suas características.

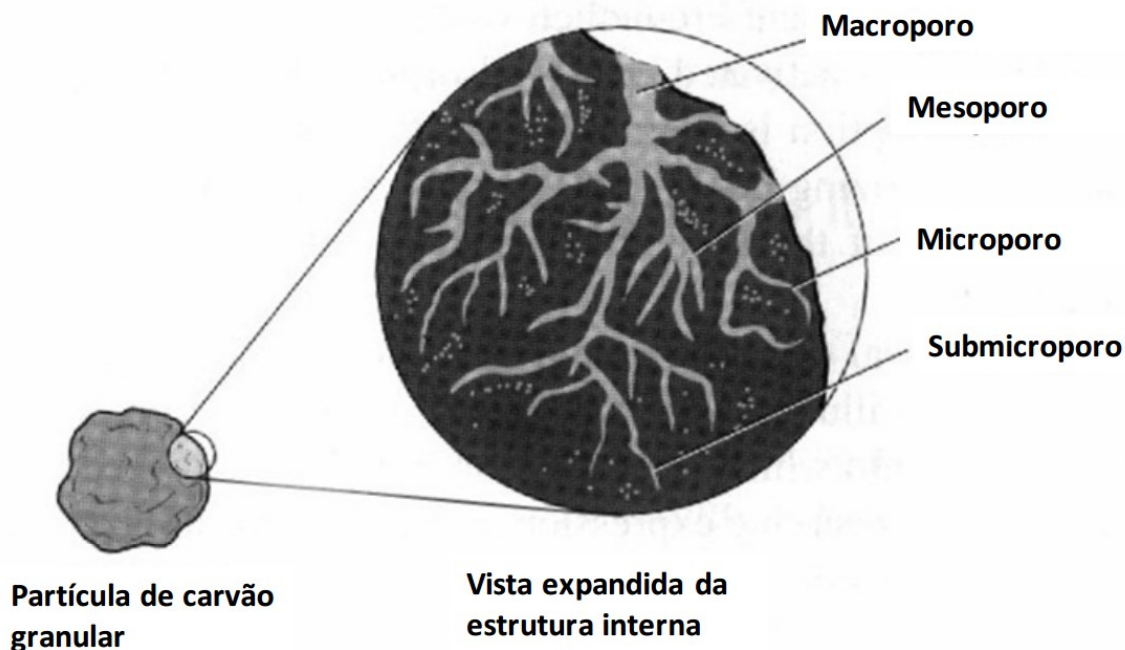
Tabela 1: Classificação de poros segundo a IUPAC.

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

Fonte: Adaptado de Claudino 2003.

Na Figura 1 está representada esquematicamente a estrutura interna de uma partícula de carvão ativado e os tipos de poros.

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



Fonte: Machado (2010).

Conforme Crabineiro *et al.* (2012), os grupos funcionais presentes na superfície do carvão também são muito importante, pois são eles quem darão habilidade de interação com outras espécies. A natureza e a quantidade dos grupos funcionais presentes em um determinado material vão depender da área superficial e do método de preparação empregado. Normalmente os grupos são considerados ácidos ou básicos, conferindo um carvão com carga superficial positiva ou negativa.

Grupos de superfície ácida são formados quando a superfície de carbono é exposta ao oxigênio por meio de reações com agentes oxidantes em solução ou gasosos, à temperatura ambiente ou mais elevadas. Em contraste, grupos básicos são formados quando a superfície oxidada é reduzida por aquecimento em atmosfera inerte ou de hidrogênio, em altas temperaturas (CARABINEIRO *et al.*, 2012).

A capacidade da superfície do carbono em adquirir uma carga positiva ou negativa varia de acordo com o pH da fase aquosa. Essa capacidade depende do valor de  $pH_{PCZ}$  (ponto de carga zero), que corresponde ao valor de pH em que a superfície do carvão ativado tem carga formal nula. Portanto, se o  $pH_{PCZ}$  de um carvão for maior que o pH de solução, a superfície terá um caráter básico (carga positiva) que aumentará a interação com espécies aniônicas, enquanto que quando o pH da solução é maior do que o pH da superfície do carvão, a superfície terá carga negativa, o que favorecerá a interação com espécies catiônicas (CARABINEIRO *et al.*, 2012).

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

### 2.1.1 Carvão ativado de ossos

O carvão de osso pode ser aplicado nos segmentos químico, industrial, alimentício, têxtil, metalúrgico, entre outros. É utilizado na clarificação de açúcar de cana, tratamento de água potável e efluentes. É recomendado para remoção de sais, moléculas coradas além de outras moléculas orgânicas (BONECHAR DO BRASIL, 2020).

Geralmente são usados ossos mais duros, tais como fêmur de gado, para produção do carvão de ossos. O processo produtivo envolve a coleta, secagem, limpeza, trituração e calcinação em forno com ajuste do suprimento de ar, em temperaturas que variam de 500 a 800 °C. A qualidade do produto final é estritamente condicionada a quantidade de oxigênio disponível durante a fabricação e a origem do osso, que afeta a estrutura porosa e resistência mecânica (RIBEIRO, 2011).

Este material desperta atenção de vários pesquisadores pois, diferente de outros carvões ativados, o de osso bovino não apresenta em sua composição majoritariamente carbono, e sim hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).

O carvão de ossos apresenta cerca de 12% de carbono e entre 70 a 75% de hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico de ossos bovinos, além de baixas quantidades de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) devido à presença de  $\text{CO}_2$  no forno durante o processo de produção. O carbonato presente confere características alcalinas e de tampão ao carvão de osso, o que é interessante em tratamento de efluentes ácidos (BONECHAR DO BRASIL, 2020).

O carvão ativado de ossos apresenta diâmetro médio de poros que pode variar entre 18 a 98 nm (predominam poros de 10 a 50 nm), entretanto estes valores podem



variar de acordo com a origem do carvão e as condições de processo no qual o mesmo foi produzido (BONECHAR DO BRASIL, 2020).

Conforme as normas estabelecidas pela IUPAC, o carvão de ossos possui estrutura predominantemente mesoporosa, que vem apresentando resultados satisfatórios como removedor para diversos contaminantes comumente presentes na água, apresentando, em várias aplicações, desempenho superior a muitos carvões ativados com elevada área superficial específica. A presença da matriz mineral de hidroxiapatita, inerte, contribui adicionalmente para as características de adsorção do carvão de osso para diversos compostos, tanto inorgânicos, como orgânicos.

## 2.2 ÓXIDOS DE FERRO

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

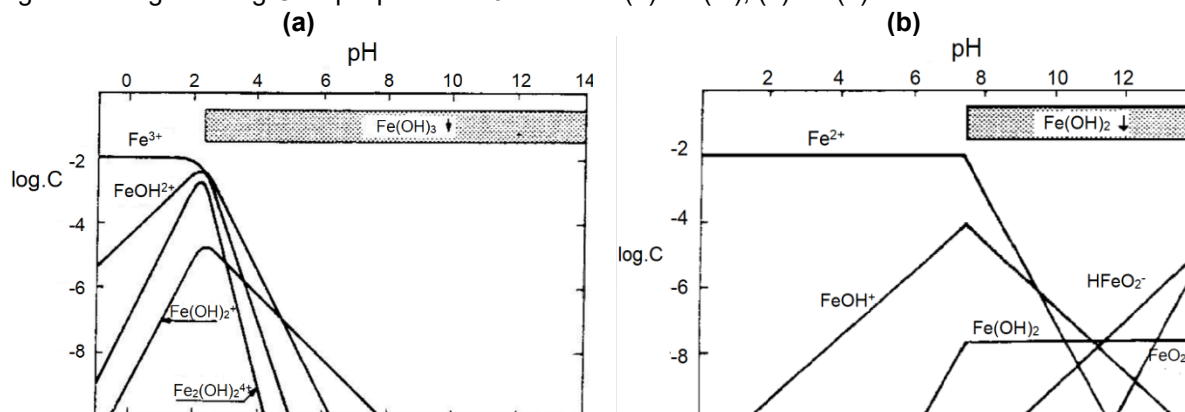
Praticamente todas as rochas e solos contém traços de ferro, presente na maioria das vezes originalmente como  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ . De acordo com Guimarães (2007), os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou minério de ferro vermelho (70% de ferro), a goethita ( $\text{FeOOH}$ ) (42% em ferro) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou minério magnético (alto conteúdo de ferro). Os óxidos de ferro apresentam colorações distintas, variando entre amarelo, marrom e vermelho até tonalidade negra, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal.

O comportamento ácido-base dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  estão representados na Figura 2 (a) e Figura 2 (b), respectivamente.

O íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), segundo Gonçalves (2005), que se apresenta como verde pálido é na verdade um hexaaquocomplexo octaédrico em solução aquosa, este

precipita-se a hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) quando tratado com base, apresentando precipitado de coloração esverdeada devido a existência de um intermediário na oxidação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  para  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pelo  $\text{O}_2$ . Ainda conforme Gonçalves (2005) o hidróxido ferroso dissolve-se bem em NaOH concentrado quando quente, por ser levemente anfótero.

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



Fonte: Gonçalves (2005).

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

## 2.3 ADSORÇÃO

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, há tendência da acumulação de uma substância sobre a superfície de outra. Assim, entende-se por adsorção o processo de transferência de massas presentes em um ou mais constituintes de uma fase fluida – seja gás ou líquido – para a superfície de uma fase sólida (RAMOS, 2008), permitindo a separação dos demais constituintes do fluido, que se difunde pelos poros da fase sólida tendo a massa transferida e aprisionada em seus poros. Durante o processo, o constituinte gasoso ou líquido que é transferido para a superfície do sólido é denominado adsorbato, enquanto que a fase sólida receptora desta substância é denominada de adsorvente (CRUZ JUNIOR, 2010). Os

compostos permanecem adsorvidos na superfície dos adsorventes por ação de três diferentes forças químicas: ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de London ou Van Der Waals (MACHADO, 2010).

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

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

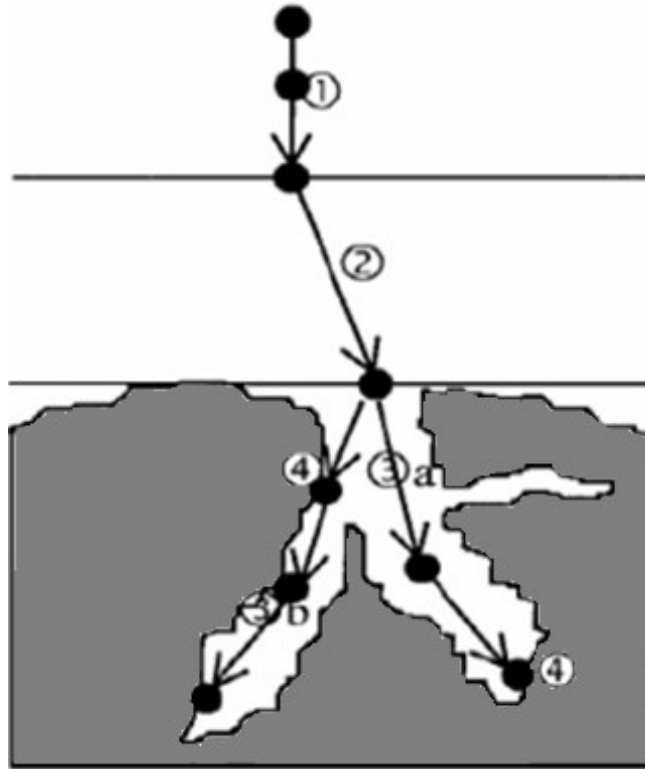
Diferente da adsorção física, a adsorção química (quimissorção), é irreversível pois ocorre transferência de elétrons modificando ou deformando a forma dos orbitais de modo similar a uma reação química em que ocorrem ligações entre adsorbato e adsorvente (DIAS, 2013). A quimissorção é caracterizada por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

### 2.3.1 Cinética de adsorção

Para Schneider (2008), a cinética de adsorção descreve a velocidade e o mecanismo em que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade (ou taxa) varia conforme as características físico-químicas do fluido a ser adsorvido (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura, concentração).

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

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



Fonte: Valencia (2007).

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

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

### 2.3.2 Isotermas de Adsorção

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

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

A equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) também é utilizada no estudo do equilíbrio de adsorção. Ela detalha o fenômeno da adsorção física e é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisados (MACHADO, 2010).

A classificação das isotermas proposta por Brunauer, Emmett e Teller (classificação BET) pode ser vista na Figura 4. Conforme esta classificação, as isotermas de adsorção são agrupadas em 5 tipos, considerando as isotermas resultantes da adsorção entre um sólido como adsorvente e um gás como adsorbato.

– **Isotermas do tipo I:** Mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar. Segundo Machado (2010), este comportamento aplica-se tipicamente a sólidos microporosos, ou seja, estão associados à adsorção em microporos, nos quais o tamanho do poro não é muito

maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato, e também, é obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. Portanto, este tipo de adsorção é limitada pela rápida saturação dos microporos. Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível (SILVA, 2015b).

Figura 4. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller.



Fonte: Adaptado de Silva (2015b).

– **Isotermas do tipo II:** São características de adsorventes macroporosos, em que o tamanho dos poros é maior que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Neste sistema, ocorre uma adsorção contínua com aumento progressivo das camadas adsorvidas (adsorção de multicamadas), predominando a adsorção física. O ponto de inflexão ocorre quando a superfície do material adsorvente fica coberta pela primeira camada de adsorvato (MACHADO, 2010).

– **Isotermas do tipo III:** Conforme Silva (2015b), neste ponto começa a formação de multicamadas, ou seja, a adsorção ocorre em camadas sobrepostas. O mesmo ainda cita que, isotermas deste tipo não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. Melo (2016), alega que este fenômeno ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

– **Isotermas do tipo IV:** São obtidas de adsorventes mesoporosos e na maioria dos casos exibe uma acentuada região no qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Sugere a formação de duas camadas na parede do poro, a primeira corresponde à cobertura de uma monocamada e a segunda inclinação mostra a adsorção devido a condensação capilar (MACHADO, 2010).

– **Isotermas do tipo V:** Estão relacionadas às isotermas do tipo III em que há pouca interação entre o adsorvente e adsorvato, mas o preenchimento dos poros também ocorre, pelo efeito da atração intermolecular. É característica de materiais do tipo

mesoporosos (MELO, 2016). Depois da primeira camada adsorvida, ocorre a adsorção rápida de outras camadas, levando o valor limite de adsorção para altos valores de  $P/P_0$  (SILVA, 2015b; MACHADO, 2010).

## 2.4 REAÇÃO DE FENTON

Para Andrade (2005), o nome "Reação de Fenton" resume a mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, este último servindo como catalisador. A reação de Fenton clássica compreende-se da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por sais de ferro às formas intermediárias de radicais livres (radicais hidroxila) (Equação 1), os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido (RAMOS, 2011).



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

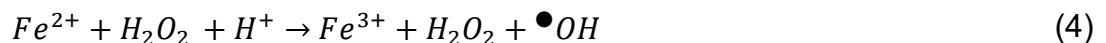
De acordo com a Equação 1, quando sais ferrosos são usados, o radical hidroxila é produzido imediatamente por uma rápida reação que ocorre entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (Equação 1, constante de velocidade  $k_1 = 76 \text{ L s}^{-1}$ ). Com sais férricos, o radical hidroxila é produzido por um processo de dois estágios, inicialmente, com uma reação lenta entre o íon férrico e o peróxido de hidrogênio (Equação 2,  $k_2 = 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), seguida de uma reação rápida entre o íon ferroso produzido e o  $H_2O_2$  adicional (ANDRADE, 2005).



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

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

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



Como mostrado nas Equações 2 a 4, o  $H_2O_2$  ora atua como agente oxidante e/ou como agente redutor.

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



A reação tipo Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Quando a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  é superior a de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o tratamento tende a apresentar efeito de coagulação química; já quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é superior a de  $\text{Fe}^{2+}$ , o tratamento tem efeito de oxidação química (GUIMARÃES, 2007).

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

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

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

Formas comuns de diferentes óxidos, como goethita, magnetita e hematita, podem catalisar a oxidação de contaminantes orgânicos pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visando a substituição do ferro solúvel através do sistema heterogêneo (RAMOS, 2008). Entretanto estes óxidos possuem uma pequena superfície ou pequena capacidade de adsorção. Para suprir esta desvantagem, pode-se impregnar íons Fe (ou óxidos) em materiais que possuem grande área superficial, como o carvão ativado.

## 2.5 COMPÓSITOS Fe/CA

Nas últimas décadas vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de preparar compósitos de Fe/CA. Na Tabela 2 são apresentados alguns dos trabalhos já existentes envolvendo compósitos de carvão ativado impregnados com óxido de ferro.

Ramirez *et al.* (2007), estudou a degradação e mineralização do corante azo Orange II, utilizando Fenton heterogêneo com dois diferentes catalisadores (CA de subprodutos agrícolas e um aerogel de carbono) que foram impregnados com 7% em peso de ferro utilizando o acetato ferroso como precursor. Constatou-se a existência de magnetita nas amostras e os melhores resultados observados foram relacionados a boa dispersão de ferro na partícula. A descoloração foi quase completa, indicando a degradação do corante com formação de produtos intermediários. Ramirez *et al.* (2007), aconselha operar em pH em torno de 3,0 e  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  evitando a lixiviação de parte do ferro impregnado.

Castro *et al.* (2009a), preparou 2 compósitos de carvão ativado/óxido de ferro com 33 % e 9 % de Fe total. A goethita impregnada diminuiu a área superficial específica e a capacidade de adsorção do corante azul de metileno (AM). A remoção de AM pelo compósito com 9 % de Fe, foi principalmente via adsorção, devido a quantidade relativa de material carbonáceo. Por outro lado, o compósito com 33 % de Fe apresentou elevada capacidade de remoção AM envolvendo a oxidação, consequência do elevado teor de ferro que favoreceu a formação de intermediários. Neste estudo, foi proposto um mecanismo de reação para o processo simultâneo de adsorção e oxidação (Figura 5), neste esquema, os radicais  $\cdot\text{OH}$  formados pela reação do ferro com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 1) poderiam oxidar tanto moléculas dissolvidas no meio aquoso, quanto as adsorvidas na superfície das partículas de carvão ativado.

Tabela 2: Trabalhos envolvendo compósitos de CA/Fe (continua).

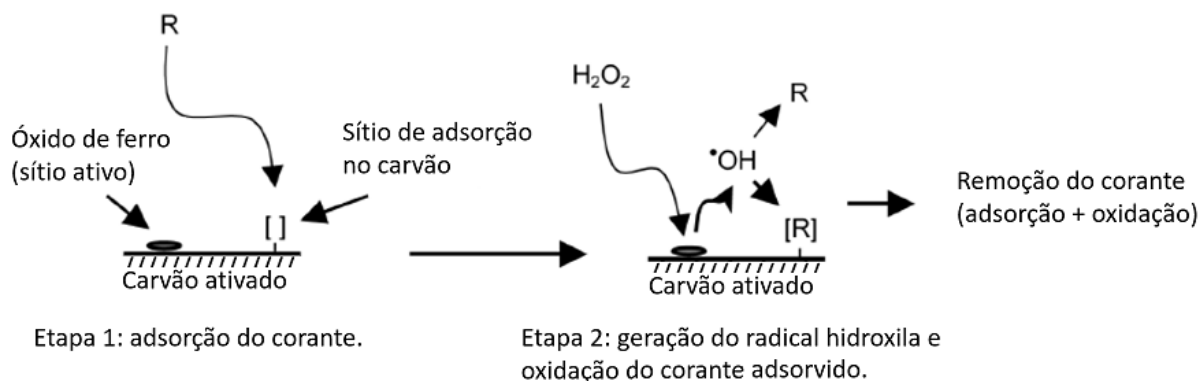
Carvão ativado	Sal de ferro precursor	Método de impregnação	% Ferro	Óxido formado	Aplicação	Referência
Carvão ativado proveniente de caroço de azeitona	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Via úmida seguida de decomposição térmica a 200 °C por 2 h	7 % em peso.	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Degradação do azo corante Orange II.	Ramirez <i>et al.</i> (2007)
Carvão ativado comercial	$\text{FeCl}_3$ e $\text{FeSO}_4$	Precipitação dos óxidos de Fe e secagem a 60 °C por 24 h	33% e 9% em peso	$\alpha\text{-FeOOH}$	Remoção do corante orgânico azul de metileno	Castro <i>et al.</i> (2009a)
Carvão ativado comercial	$\text{FeCl}_3$ e $\text{FeSO}_4$	Precipitação	1/1 e 5/1 de carvão ativado/óxido de ferro em peso	$\alpha\text{-FeOOH}$	Remoção de atrazina de meio aquoso	Castro <i>et al.</i> (2009b)
Carvão ativado comercial	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Via úmida seguido de tratamento térmico 300 °C por 2 h	7 % em peso	$\gamma\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Remoção do corante azo Orange II	Duarte; Maldonado-hódar; Madeira (2012)
Carvão ativado	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Via úmida seguida de decomposição térmica a 300 °C por 2 h	7 % em peso	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Tratamento de efluente têxtil (real) contendo o corante Alcian Blue-tetrakis (metilpiridínio)	Duarte <i>et al.</i> (2013)
Carvão ativado comercial	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Via úmida seguida de tratamento térmico a 300 °C por 2 h	7 % em peso	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ e ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Remoção do azo-corante Orange II de água	Duarte; Maldonado-hódar; Madeira (2013)
carvão ativado em pó	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Deposição úmida	0,1:0,5 0,5:0,1 1:1 (Razões molares de precursor de ferro: agente oxidante)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Absorção dos corantes Azul de Metileno e Laranja Metil	Shah <i>et al.</i> (2015)

Tabela 2: Trabalhos envolvendo compósitos de CA/Fe (conclusão).

Carvão ativado	Sal de ferro precursor	Método de impregnação	% Ferro	Óxido formado	Aplicação	Referência
Carvão ativado	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Impregnação úmida seguida de tratamento térmico a 350 °C por 2 h	5 % em peso	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Tratamento de um efluente de tingimento acrílico com corante Astrazon Blue FGGL 300%	Esteves <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado de cascas de amendoim	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Via úmida seguida de tratamento térmico a 400 °C por 2 h	6.67 % 11.72 % 13.91 % 17.76 % 21.37% em peso	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Remoção do corante azul de metileno em águas residuais industriais	Silva <i>et al.</i> (2017)
Carvão ativado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Pré-tratado com ultrassom, impregnação via úmida e tratamento térmico por microondas a 700 °C por 25 min	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Tratamento de águas residuais contendo o corante azul de metileno	Cheng <i>et al.</i> (2018)
Carvão ativado derivado de osso de boi	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co-precipitação	Foi impregnado na proporção de 1:4 ( $m_{\text{nanopartícula}}: m_{\text{bone char}}$ )	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Remoção do corante reativo azul 5G presente nos efluentes têxteis	Melo <i>et al.</i> (2018)

**Fonte:** Autoria própria.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : hematita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : magnetita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : maghemita,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : acaneita,  $\alpha\text{-FeOOH}$ : goethita,  $\gamma\text{-FeOOH}$ : Lepidocrocita.

Figura 5. Mecanismo de remoção do corante combinando os processos de adsorção e oxidação.



R = poluente orgânico.

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

Castro *et al.* (2009b), utilizaram os compósitos preparados por (CASTRO, *et al.*, 2009a) para remoção de atrazina (herbicida - contaminantes das águas subterrâneas) em meio aquoso através de processos de oxidação avançada. O processo de remoção por adsorção e oxidação da atrazina foi monitorada, constatando que a capacidade de adsorção de atrazina diminui à medida que o conteúdo de o ferro nos compostos aumenta, devido a diminuição da área superficial causada pela presença do ferro ocupando os sítios ativos evitando o contato das moléculas de atrazina com os locais de adsorção na superfície do carvão. Já quando estudado o processo de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio em um processo do tipo Fenton, uma alta capacidade de remoção de atrazina é observada para ambos os compósitos, chegando a 94 % de remoção.

Duarte; Maldonado-Hódar; Madeira (2012), otimizam o tamanho da partícula de carvão ativado impregnado com óxido de ferro no processo heterogêneo do tipo Fenton, usando-os para a remoção do corante azo Orange II. Para tal, foi testado um carvão ativado comercial (AC) (em quatro diferentes tamanhos de partícula: pó ( $dp < 0,15$  mm),  $0,25 < dp < 0,80$  mm,  $0,80 < dp < 0,60$  mm e pellets aproximadamente  $3 \times 5$  mm) servindo como suporte para impregnação com 7 % em peso de Fe. Constatou-se maior eficiência de adsorção e oxidação com a menor partícula, devido ao aumento da área superficial. Os melhores níveis de mineralização foram observados para o compósito em pó, no entanto os valores de lixiviação também aumentaram com a diminuição do tamanho da partícula, comprometendo seu reaproveitamento. Assim, os tamanhos intermediários mostraram-se como as melhores opções, já que comparados com o pó, apresentam apenas valores de remoção de TOC ligeiramente

mais baixos e significativamente mais baixos níveis de lixiviação, principalmente no caso do catalizador com diâmetro de partícula entre 0,80 e 1,60 mm.

Duarte *et al.* (2013), utilizaram acetato de ferro (II) para preparar um catalizador de Ferro Carvão ativado (AC/Fe) com 7 % em peso, para tratar um efluente pela reação de Fenton heterogêneo. As principais condições de operação foram otimizadas em pH = 2,5 e T = 50 °C e a estabilidade do leito fixo AC/Fe foi também avaliado. O sistema otimizado foi aplicado ao tratamento de um efluente têxtil gerado durante o processo industrial de tingimento do algodão e retirado após o tanque de equalização, antes da descarga na natureza. O efluente foi tratado com sucesso, houve redução de 73,6 %, 66,3 % e 72,5 % de Carbono Orgânico Total (TOC), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), respectivamente, e com uma descoloração quase completa (96,7 %). A lixiviação de ferro foi muito baixa ao longo de todos o estudo, apenas 1,25 % do Fe total foi lixiviado do catalizador em 60 h de operação.

Duarte; Maldonado-Hódar; Madeira (2013), avaliaram a influência de 3 precursor do sal de ferro (acetato de ferro, sulfato de ferro e nitrato de ferro) na impregnação de um carvão ativado comercial (CA) afim de escolher o precursor mais adequado para a degradação do azo-corante Orange II de água pelo processo heterogêneo do tipo Fenton. Os três catalisadores apresentaram diferentes propriedades texturais e distintas dispersões de ferro. O acetato de ferro foi considerado o sal mais promissor, graças à menor lixiviação e maiores níveis de oxidação.

Shah *et al.* (2015), desenvolveram um material adsorvente, ecologicamente correto, atóxico, reutilizável, eficaz, de baixo custo e aplicáveis a uma ampla gama de poluentes, a base de carvão ativado impregnado com Fe para adsorção dos corantes Azul de Metileno e Laranja Metil em solução. Foi sintetizado um carvão ativado (CA) com diferentes proporções (0,5:0,1, 0,1:0,5 e 1:1) de um agente oxidante (permanganato de potássio) e um precursor de metal (sulfato ferroso) usando um método de deposição úmida seguida de impregnação de metal para desenvolver um novo material. Em geral, observou-se que a eficiência de remoção dos corantes foi maior com o aumento da relação do precursor do ferro com a concentração do agente oxidante, por criar sítios mais ativos e aumentar os diâmetros dos poros devido à ancoragem do ferro. Assim, pode-se inferir que a modificação da superfície do CA bruto via impregnação com ferro e oxidação da superfície, não apenas aumentou a

atividade de superfície do substrato, mas também aumentou seu comportamento químico.

Esteves *et al.* (2016), sintetizaram um carvão ativado com 5% de ferro em peso impregnado com acetato de ferro e outro impregnado com nitrato de ferro. Os compósitos foram utilizados para tratar um efluente de tingimento acrílico sintético, combinando a oxidação heterogênea de Fenton em um reator tanque agitado contínuo (CSTR) com degradação biológica e um reator de lote sequencial (SBR), a fim de cumprir com os limites de descarga de efluentes impostos pela legislação portuguesa. Os testes realizados comprovaram melhoria da biodegradabilidade e redução da toxicidade do efluente, a combinação dos dois processos resultou em altas eficiências de remoção global e consequente conformidade com limites de descarga legislados para efluentes têxteis.

Visando contribuir com a preservação do meio ambiente, Silva *et al.* (2017), produziram catalisadores à base de óxidos de ferro suportados em carvão ativado derivado de cascas de amendoim e avaliaram suas propriedades de oxidação tipo Fenton heterogênea para remoção do azul de metileno (AM) de águas residuais. O material foi preparado por impregnação com nitrato de ferro em diferentes proporções de Fe total, tendo em vista diminuir o impacto ambiental relacionado ao descarte da água de lavagem durante o processo. O catalisador mais ativo (13.91 % de Fe) na remoção de AM também foi avaliado na oxidação de fenol. A remoção desse composto foi de 46 %. O fenol é um produto intermediário na via de oxidação da maioria dos aromáticos de alto peso molecular e, por isso, é frequentemente usado como um modelo de molécula para tratamento avançado de águas residuais. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores são capazes de oxidar o corante, com a vantagem de utilizar menos hidróxido de sódio na produção dos compósitos do que se comparado aos métodos tradicionais de preparação de Fe/CA, além de diminuir as quantidades de casca de amendoim do ambiente.

Cheng *et al.* (2018), apresentam um estudo no qual a matéria prima carvão ativado é tratado com ultrassom e impregnado com ferro e cério e tratado termicamente por microondas para remoção do corante azul de metileno (AM) de águas residuais. A razão para a impregnação com óxidos de metais diferentes é que eles podem mostrar efeitos sinérgicos que melhoram muito seu desempenho de adsorção. As análises de FTIR, DRX e XPS, indicaram a presença de  $Fe_3O_4$  conferindo propriedades magnéticas ao material, portanto, ele pode ser facilmente

separado de águas residuais sob ação de um campo magnético externo, facilitando a reutilização do adsorvente. Os testes de caracterização da estrutura porosa revelam que o pré-tratamento de ultrassom aumentou o volume de poros em comparação com o CA, devido ao fato de que as impurezas da matéria prima foram removidas através da cavitação de ultrassom. O material se mostrou estável aos testes de lixiviação e comparando com o carvão ativado bruto, a capacidade de adsorção do material produzido aumentou 27 %, indicando que o pré-tratamento e o método de impregnação utilizado é viável, e o compósito produzido pode ser usado como um adsorvente eficaz para remoção do AM de águas residuais.

Melo *et al.* (2018), em seu trabalho, investigou a adsorção do corante reativo Blue 5G em carvão ativado de osso bovino (BAC) e funcionalizado com magnetita (FBAC), afim de avaliar o efeito da presença de nanopartículas magnéticas na remoção do contaminante. O carvão do osso foi impregnado com nanopartículas de magnetita na proporção de 1:4 ( $m_{\text{nanopartícula}}:m_{\text{bone char}}$ ) pelo método de co-precipitação. Os experimentos de equilíbrio realizados em três temperaturas revelaram que a capacidade máxima de adsorção aumenta com aumento da temperatura e a vantagem de usar o adsorvente nanomagnético é que, após o uso, o composto pode ser facilmente removido pela aproximação de um campo magnético externo.

Percebe-se que os compósitos Fe/CA têm sido amplamente estudados, usando-se diferentes metodologias de impregnação, com diferentes suportes de CA e diferentes tipos de óxidos, para as mais diversas aplicações.



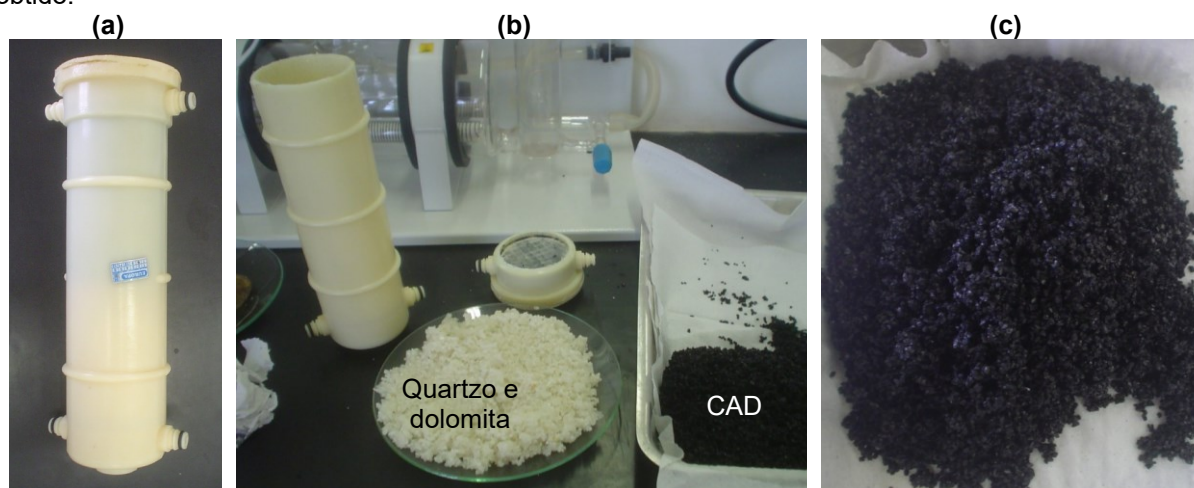
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para este trabalho foram usados dois carvões ativados: carvão ativado proveniente de filtros de purificação de água doméstico (CAD) e carvão ativado comercial derivado de ossos bovinos (BC).

O CAD foi obtido a partir de filtros domésticos de purificação de água descartados, fornecidos por uma empresa revendedora dos filtros da região de Toledo. Os CAD, provavelmente de origem vegetal, foram removidos dos filtros e secos em estufa à 105 °C por 3 h. Na Figura 6 são apresentadas fotos referentes ao processo de remoção dos CAD do interior de um filtro de purificação de água descartado.

Figura 6. Obtenção do CAD: (a) Filtro inteiro; (b) Filtro partido e remoção do material filtrante; (c) CAD obtido.



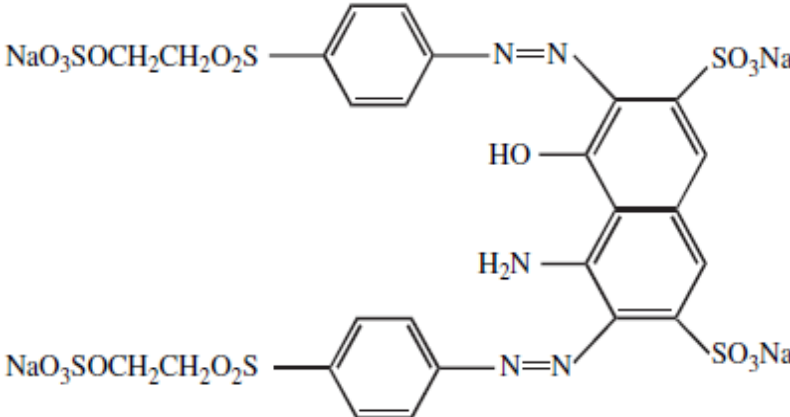
Fonte. Autoria própria.

O BC foi fornecido por uma empresa fabricante do adsorvente situada na região Noroeste do Paraná. O BC foi submetido a um pré-tratamento a fim de diminuir os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Para isso, 220 g de BC foram adicionados em 2 L de uma solução de HCl na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e mantidos em agitação mecânica por 1 hora. Por fim, as partículas de BC foram separadas da solução por filtração e secas em estufa a 105 °C por 18 horas.

Para os experimentos foram selecionadas partículas de granulometria entre 14 e 28 mesh (1,18 mm – 6,00 mm) para as duas amostras.

Nos testes de adsorção/oxidação foi utilizado um corante têxtil fornecido por uma empresa da região Oeste do Paraná. De acordo com a ficha de segurança sobre o produto, o componente principal é o preto reativo 5 (RB5) e suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do corante têxtil (RB5) utilizado nos ensaios.

<b>Característica</b>	
Nome comercial	Azul Marinho Biomax BL 111 %
Classe química	Reativo azo
Componente principal	Reactive Black 5
Número CAS	12225-25-1
Solubilidade em água	>120 g L <sup>-1</sup> (50 °C)
pH	4 (20 °C, 10 g L <sup>-1</sup> )
Fórmula molecular	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
Peso molecular	991,8 g mol <sup>-1</sup>
Estrutura molecular*	

Fonte: Adaptado de Xis-Ene (1996); \*Lucas e Peres (2006).

No intuito de avaliar a dimensão da molécula do corante RB5, ela foi simulada e otimizada para estar nas dimensões mais adequadas para um ambiente aquoso utilizando o software ChemDraw 19.0.

Os reagentes utilizados na impregnação dos carvões e nos ensaios experimentais foram todos de grau analíticos, sendo o Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O P.A. e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na pureza de 30 %, ambos da marca Neon.

## 3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS CAD/Fe E BC/Fe

Os estudos realizados por Duarte *et al.* (2013), serviram como base para o preparo dos compósitos carvões ativados com óxido ferro (CAD/Fe e BC/Fe).

Ambos os compósitos foram preparados da mesma forma. Primeiramente, 35,45 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em uma quantidade mínima de água destilada. Esta solução foi adicionada gota a gota em 70 g de carvão ativado e espalhado uniformemente. Após a adição completa da solução gerando partículas molhadas de forma homogênea, o material foi secado em estufa a 100 °C por 12 horas. Após, o material foi transferido para um reator de aço inox, inserido em um forno mufla e realizado o tratamento térmico de decomposição do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  usando uma vazão de  $\text{N}_2$  de 150 mL  $\text{min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , até atingir 300 °C, permanecendo por 2 horas.

Após o esfriamento em atmosfera inerte, os compósitos foram transferidos para um Becker e realizadas várias lavagens com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada visando remoção dos finos de óxido de ferro não aderidos à superfície do compósito e, posteriormente, seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

O compósito procedente do CAD recebeu a nomenclatura de CAD/Fe, enquanto o compósito produzido a partir do BC foi denominado de BC/Fe.

Para a sintetização do óxido de ferro, o sal de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foi submetido ao mesmo processo de degradação térmico descrito aos compósitos.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

### 3.3.1 Aspectos visuais

Os aspectos visuais das amostras dos carvões ativados e dos compósitos foram observados utilizando um microscópio digital USB.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura de bancada (modelo TM3000, Hitachi) equipado com filamento de tungstênio (W) emitindo em 5 kV e detector de elétrons retroespalhados (BSE). As amostras foram fixadas em fitas de cobre e as imagens foram geradas com magnificação de 300 e 2000x.

### 3.3.3 Concentração de ferro

A concentração de Fe será determinada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica na medida de 324,8 nm com Split de 0,2 nm e corrente da lâmpada de 10 mA.

### 3.3.4 Determinação do número de iodo

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

A determinação do número de iodo foi feita conforme a norma MB-3410 (ABNT, 1991). Após a moagem em almofariz e pistilo, o passante na peneira n° 325 foi seco em estufa 105 °C por 3 horas. Cerca de 2 g de amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL — com boca esmerilhada, previamente seco a 130 °C por 30 minutos — e adicionado 10 mL de ácido clorídrico 1:5 agitando até umedecer a amostra. A solução

permaneceu em ebulição em chapa de aquecimento por 30 segundos seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Adicionou-se precisamente 100 mL de solução iodo 0,1 mol L<sup>-1</sup>, agitou-se vigorosamente o frasco fechado por 30 segundos e imediatamente após a agitação, filtrou-se a solução por gravidade, em béquer de 250 mL rejeitando os primeiros 20 a 30 mL do filtrado. Precisamente 50 mL do filtrado homogeneizado foram transferidos para um frasco erlenmeyer de 250 mL e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até surgimento de coloração levemente amarelada. Em seguida, adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até desaparecimento da coloração azul. O índice de iodo foi calculado usando a Equação 3:

$$I = \frac{X}{M} * D \quad (3)$$

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

### 3.3.5 Análise de fisissorção de N<sub>2</sub>

Para a análise de fisissorção de N<sub>2</sub> as amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> registradas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Para a área superficial específica será considera-se o método BET enquanto que para o volume de poros será utilizado o método BJH.

As amostras foram previamente secas em estufa por 24 h a 100 °C. Posteriormente, 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 do gráfico de *multi point* BET com N<sub>2</sub>. Os pontos de adsorção para análise de BET foram registradas na temperatura de 77 K utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome.

### 3.3.6 Ponto de Carga Zero – pH<sub>PCZ</sub>

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como sendo o pH ao qual a carga da superfície do carvão é neutra. Este consiste em deixar o carvão em contato direto com soluções em diferentes condições de pH. Os ensaios foram realizados em duplicata conforme metodologia descrita por Smiciklas *et al.* (2005). Cerca de 0,1 g de carvão foram adicionados em 20 mL de uma solução aquosa de KNO<sub>3</sub> a 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob 11 diferentes pontos de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com KOH e HNO<sub>3</sub>. As amostras permaneceram em agitação de 150 rpm a 30 °C por 24 horas. Após esse tempo de contato, foi medido o pH de equilíbrio. Por meio dos gráficos de pH final versus pH inicial foram estimados o pH<sub>PCZ</sub>, que correspondem à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

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

O espectro de infravermelho foi utilizado para identificar a composição química através das bandas de absorção características dos grupos presentes nas amostras. As amostras foram moídas e peneiradas passando pela peneira de 325 mesh (0,044 mm). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho (Perkin-Elmer – Spectrum 65) no módulo com pastilhas de KBr. A faixa de leitura foi de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>, sendo cada espectro o resultado da média de 20 varreduras.

### 3.3.8 Difração de Raio-X

Os carvões ativados e compósitos sintetizados foram também caracterizados por difratometria de raio-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X de bancada da marca Rigaku, modelo Miniflex, equipado com ânodo de cobre. A análise foi

realizada sob corrente de 15 mA, tensão de 40 kV, com varredura de 2 a 100 °(2θ) e taxa de 10 °(2θ) por minuto.

### 3.4 TESTE DE LIXIVIAÇÃO DO Fe

O teste de lixiviação utilizado foi adaptado de Castro *et al.* (2009a). Aproximadamente 0,5 g das amostras (CAD, CAD/Fe, BC e BC/Fe), previamente secas em estufa a 105 °C por 6 horas, foi adicionada em frascos Erlenmeyer de 125 mL e adicionados de 100 mL de água destilada cujo pH foi previamente ajustado para 3.

As amostras permaneceram sob agitação constante de 150 rpm a 30 °C por 24 horas. Após a separação dos compósitos, a solução remanescente teve novamente o pH ajustado em 3.

A presença ou não de ferro lixiviado foi avaliado por meio da descoloração de uma solução de corante têxtil na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reação de Fenton homogênea). Uma massa de 0,0030 g do corante RB5 foi dissolvida em 75 mL da solução remanescente (40 mg L<sup>-1</sup>). Transferiu-se 20 mL dessa solução contendo corante para três tubos de ensaio, sendo que em dois tubos foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) (duplicata).

Após 24 horas, as absorbâncias foram medidas no comprimento de onda de máxima absorbância (598 nm). O percentual de descoloração foi determinado pela Equação 4.

$$D = \frac{ABS_{branco} - ABS_{amostra}}{ABS_{branco}} * 100 \quad (4)$$

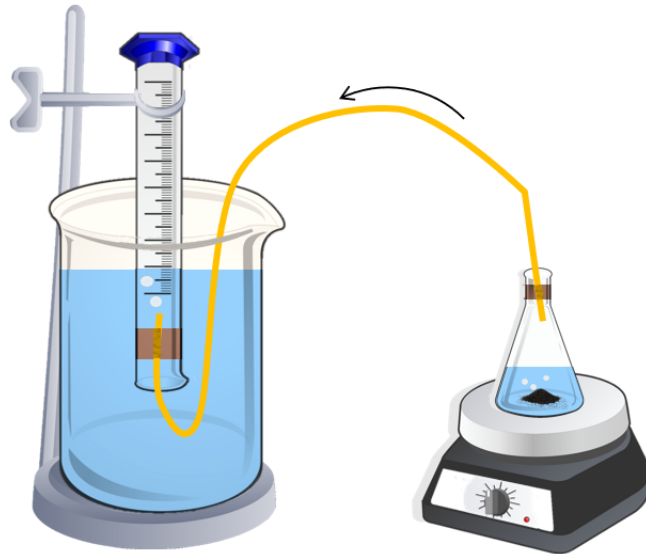
em que, D é o percentual de descoloração e ABS<sub>branco</sub> e a ABS<sub>amostra</sub> representam a absorbância medida no comprimento de onda de máxima absorbância da amostra sem e com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente.

### 3.5 DECOMPOSIÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Os ensaios de decomposição do peróxido de hidrogênio foram realizados para avaliar a capacidade dos compósitos em decompor o peróxido de hidrogênio com possível formação de radicais oxidantes. O sistema utilizado é apresentado na Figura 7. Cerca de 0,1 g dos compósitos, 5 mL de água destilada e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) foram adicionados em um frasco Erlenmeyer e mantidos em agitação magnética em temperatura ambiente. A decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre conforme Equação 5, sendo que a quantidade volumétrica de O<sub>2</sub> formado em função do tempo foi medida em uma proveta invertida contendo água.



Figura 7. Sistema montado no estudo da atividade catalítica na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

### 3.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando frascos Erlenmeyer de 125 mL onde foram colocados 0,12 g (base seca) dos materiais (CAD, CAD/Fe, BC e BC/Fe) e 50 mL de uma solução de corante na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> com pH



inicial de 3. Esta dosagem do catalisador corresponde a 2,5 g L<sup>-1</sup>, conforme indicado por Hassan e Wan (2012). A concentração do corante utilizada está na faixa de concentrações de azo-corantes tipicamente encontradas em efluentes têxteis (DUARTE *et al.*, 2013), além disso, a adsorção e adsorção/oxidação do corante é favorecida em pH ácido (OLIVEIRA *et al.*, 2013; GUIMARÃES, 2007; RAMIREZ *et al.*, 2007; ERSOZ *et al.*, 2013).

Os frascos foram colocados em um shaker e permaneceram sob agitação de 150 rpm a 32 °C. Em períodos de tempo pré determinados, retirava-se um Erlenmeyer de cada ensaio e separava-se o sobrenadante por filtração a vácuo utilizando membranas de 0,45 µm. Os espectros de absorção molecular do corante foram obtidos utilizando-se cubetas de quartzo e água destilada como branco usando um espectrofotômetro UV-Vis (Merck, modelo Pharo 100).

A determinação da concentração do corante foi realizada a partir da curva analítica das soluções de corante obtida para o comprimento de onda de maior absorbância (598 nm). A quantidade adsorvida do corante por adsorção foi calculada com a Equação 6,

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (6)$$

em que q é a quantidade em mg de RB5 adsorvida por grama de material adsorvente; C<sub>0</sub> é a concentração inicial de corante, em mg L<sup>-1</sup>; C<sub>f</sub> é a concentração de corante após a adsorção, em mg L<sup>-1</sup>; V é o volume da solução, em L; e m é a massa do adsorvente, em g (JOZWIAK *et al.*, 2017).

### 3.7 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO

Os ensaios foram realizados conforme a mesma metodologia apresentada no item 3.4, porém com a adição de 0,177 mL de peróxido de hidrogênio a 30 % (correspondente a uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 13 mg L<sup>-1</sup>).

Em períodos de tempo pré determinados um Erlenmeyer de cada ensaio foi retirado e o sobrenadante foi separado por filtração a vácuo utilizando membranas de

0,45  $\mu\text{m}$ . Do filtrado, 25 mL foram transferidos para tubos de ensaio contendo 0,10 mL de uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  afim de consumir o  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente e cessar a reação de oxidação.

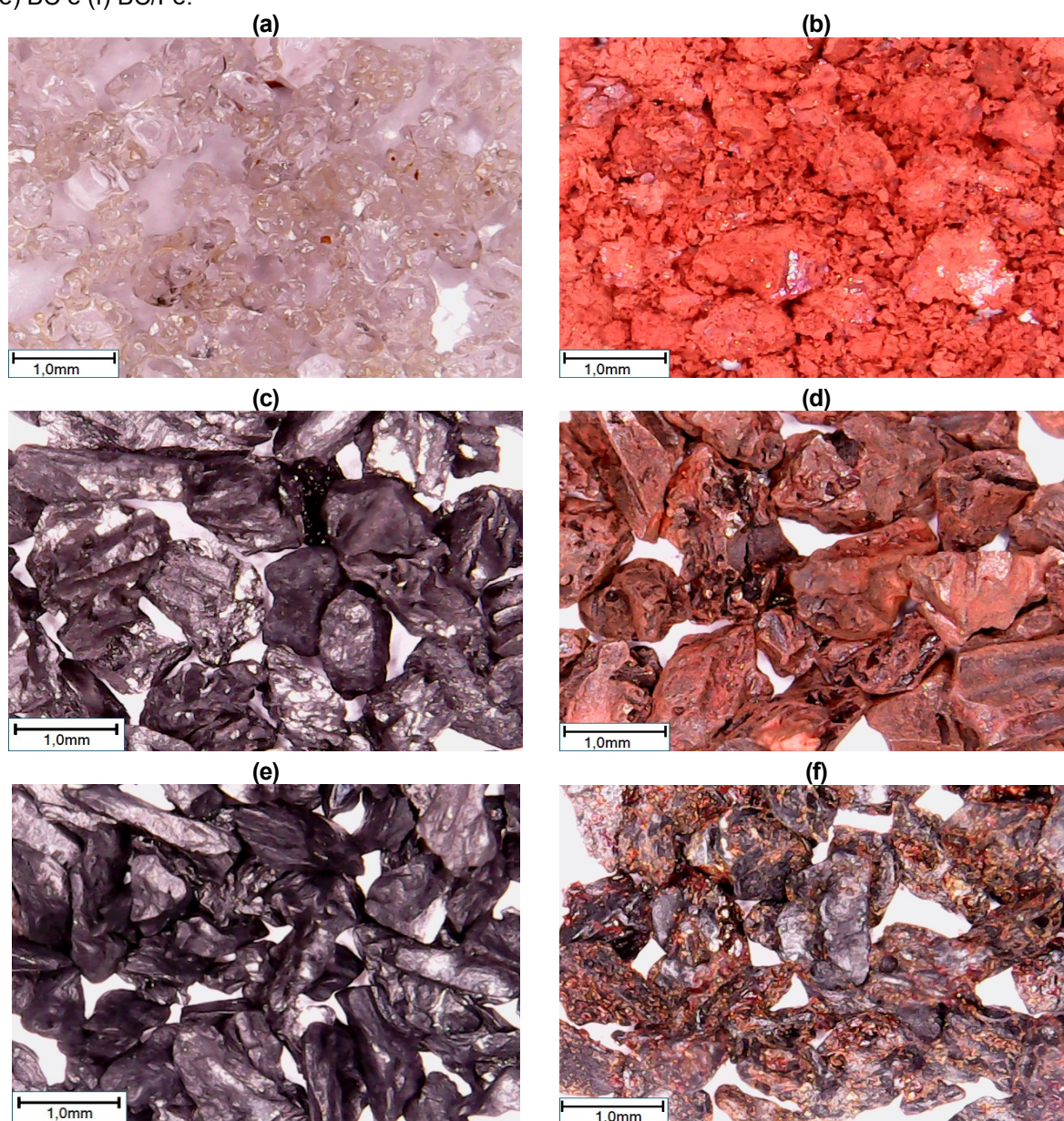
Os espectros de absorção molecular do corante foram obtidos utilizando-se cubetas de quartzo e água destilada como branco usando um espectrofotômetro UV-Vis (Merck, modelo Pharo 100). As absorbâncias nos comprimentos de onda 598 e 315 nm foram monitoradas em função do tempo a fim de verificar a degradação do grupo cromóforo e da fração aromática, respectivamente.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os aspectos visuais do carvão ativado inicial (CAD e BC), dos compósitos (CAD/Fe e BC/Fe), do sal de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e do óxido formado após o tratamento térmico são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Aspectos visuais do CAD e BC puro e amostras impregnadas com óxido de ferro, além do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e óxido de ferro formado: (a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , (b) Óxido de Fe, (c) CAD, (d) CAD/Fe, (e) BC e (f) BC/Fe.



Fonte: Autoria própria.

O  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  é apresentado na forma de cristais de coloração clara (Figura 8 (a)), e o óxido de Fe formado após a degradação térmica apresentou coloração avermelhada (Figura 8 (b)). De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), a cor é um indicador confiável na identificação dos óxidos de ferro e, desta forma, a coloração apresentada sugere a existência de hematita, que reflete luz visível entre 500 e 700 nm, correspondente a cor vermelha (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). De fato, Wieczorek-Ciurowa e Kozak (1999), estudaram a degradação térmica do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e verificaram a formação de hematita como produto final da decomposição térmica realizada em temperaturas acima de 300 °C.

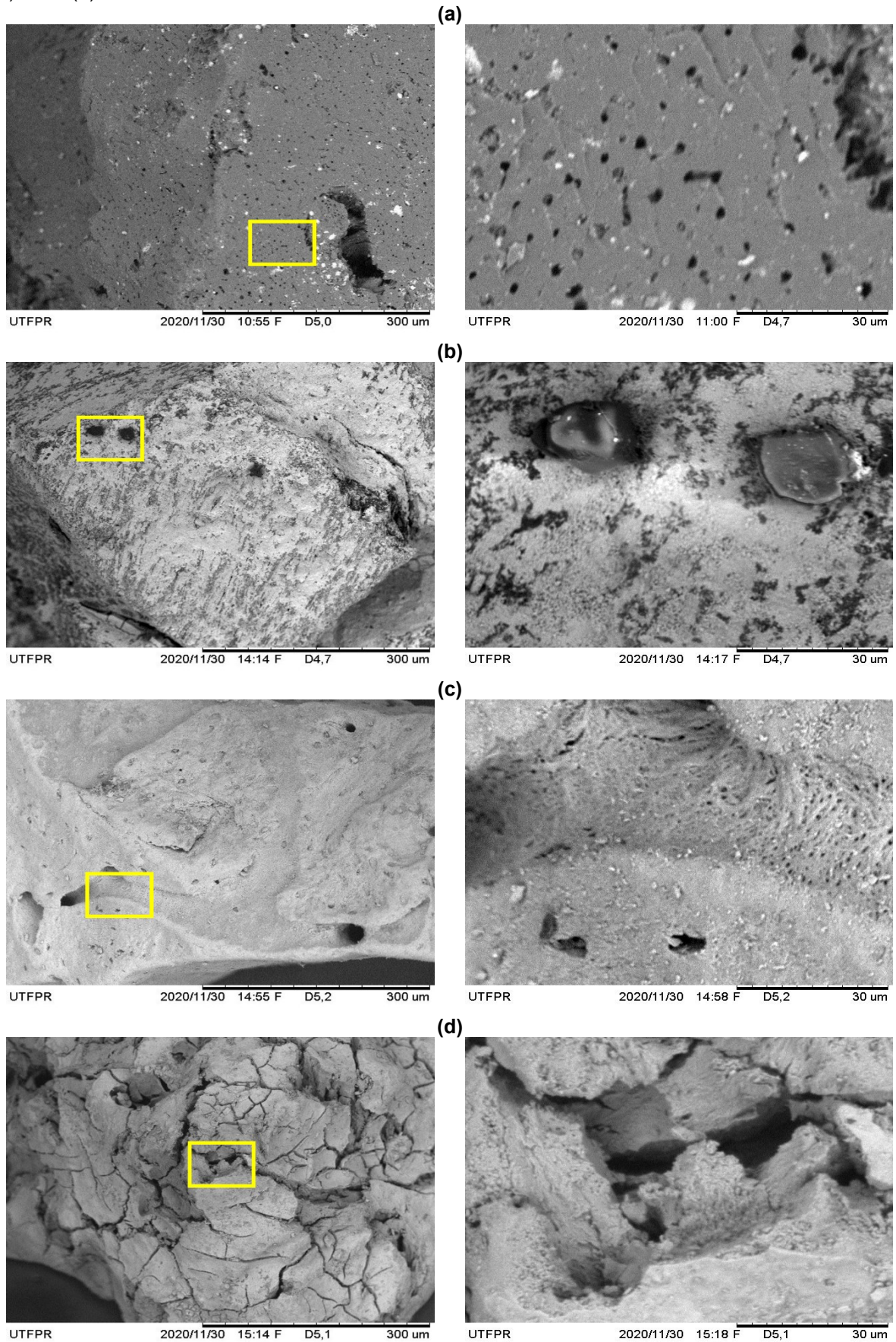
Na Figura 8 (c) e 8 (e) é possível notar que tanto o CAD quanto o BC apresentam superfícies irregulares de coloração preta que são características dos carvões ativados. Na Figura 8 (d) e 8 (f) observa-se a coloração acastanhado/avermelhado devido ao recobrimento da superfície externa das partículas com óxido de ferro.

A morfologia dos carvões e compósitos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias são apresentadas na Figura 9 nas ampliações de 300 e 2000x.

Pode-se observar a alteração da morfologia dos materiais após o preparo dos compósitos. A amostra CAD é mostrada na Figura 9 (a) e remete a existência de uma grande quantidade de poros na sua superfície. Na Figura 9 (b), óxido de ferro é visualizado na superfície da partícula do compósito CAD/Fe.

O BC é visualizado na Figura 9 (c) com forma irregular e observa-se a existência de alguns poros de maior diâmetro, característicos dos ossos. Para a amostra BC/Fe (Figura 9 (d)) é observado a mudança da textura da amostra em relação a amostra BC, devido ao recobrimento uniforme da partícula de BC/Fe com óxido de ferro, gerando uma superfície com aparência fragmentada.

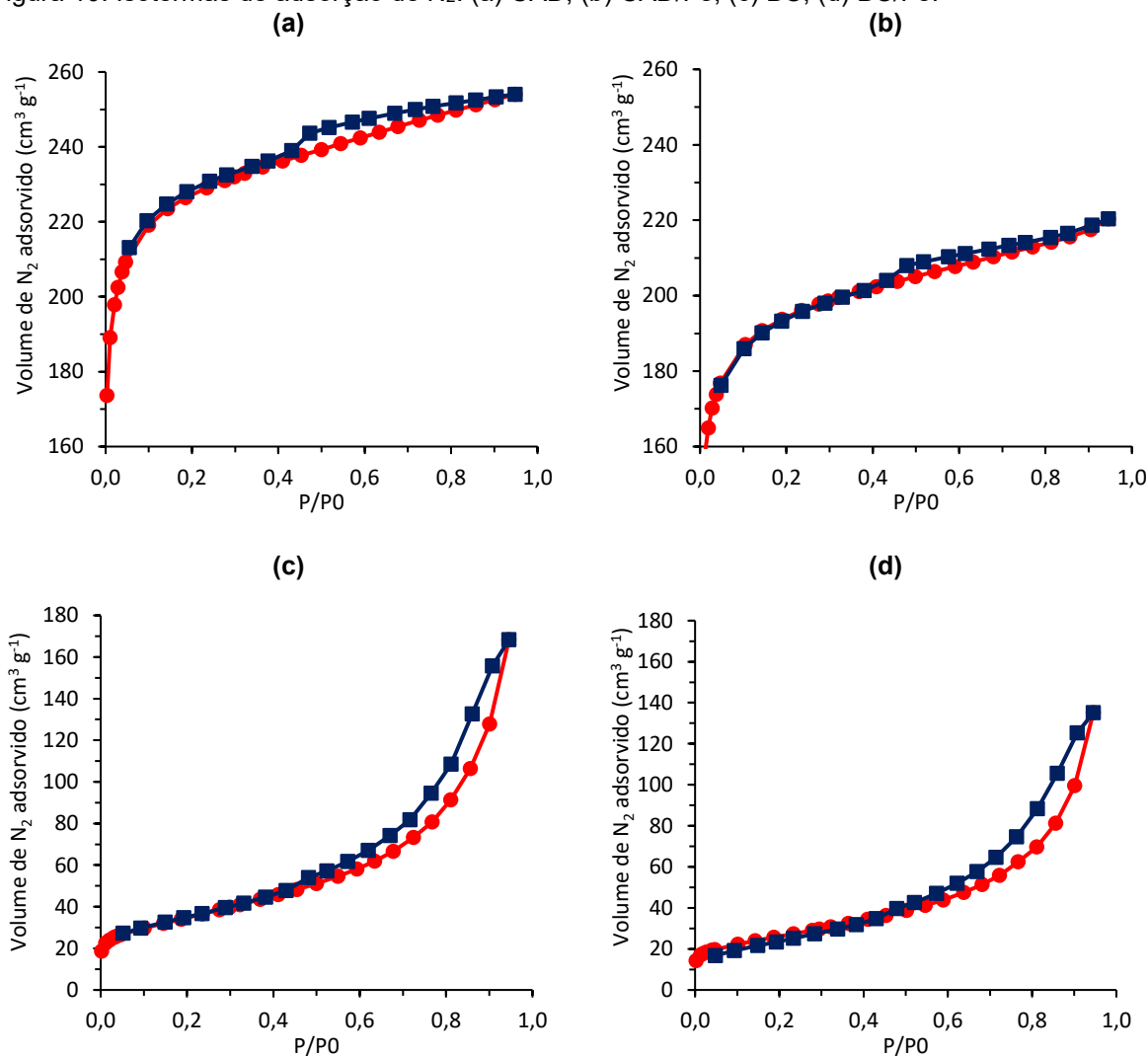
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados e compósitos: (a) CAD, (b) CAD/Fe, (c) BC e (d) BC/Fe.



Fonte: Autoria própria.

As isotermas de fisissorção de  $N_2$  na temperatura de 77 K para as 4 amostras estudadas são mostrados na Figura 10. A partir dessas isotermas, foram determinados os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, apresentados na Tabela 4.

Figura 10. Isotermas de adsorção de  $N_2$ : (a) CAD; (b) CAD/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe.



Fonte: Autoria própria.

É observado que o formato das curvas da Figura 10 (a) e (b), referentes as amostras CAD e CAD/Fe respectivamente, sugerem isotermas do tipo I, que estão relacionadas a interações em sistemas contendo microporos, (MACHADO, 2010). Para o BC e BC/Fe (Figura 10 (c) e (d)) é observado padrões do tipo V, referentes a materiais mesoporos (MELO, 2016). O fenômeno de histerese apresentado pelas 4 amostras, está relacionado com a condensação de  $N_2$  nas estruturas porosas do

adsorvente, que faz com que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, indicando a irreversibilidade do processo (MELO, 2016).

Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos carvões e compósitos.

Propriedade	Amostra			
	CAD	CAD/Fe	BC	BC/Fe
Área superficial específica (BET) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	708,9	608,1	121,2	91,21
Volume de poros (BJH) ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,0476	0,0473	0,2481	0,2089
Diâmetro médio de poros (Å)	11,28	11,39	42,25	44,96
Índice de iodo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	691,92	526,27	132,47	55,24
Teor de ferro (%)	*	*	*	*

Fonte: Autoria própria. \*Aguardando resultado da análise.

Na Tabela 4, percebe-se que o CAD apresentou uma área superficial específica de  $708,9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , indicando que, mesmo após o uso na purificação doméstica de água, apresenta característica semelhante dos CA *in natura*, que oscila entre  $300\text{-}800 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  (MACHADO, 2010). O carvão ativado de origem óssea, BC, apresentou o valor de  $121,2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  para a área superficial, que apesar de ser um valor baixo para um carvão ativado, está de acordo com os valores descritos na literatura para um carvão ativado de ossos devido à presença majoritária de hidroxiapatita na sua composição. (MELO, 2016; IP *et al.*, 2010).

Os compósitos CAD/Fe e BC/Fe tiveram suas áreas superficiais específicas diminuídas em relação ao mesmo carvão sem impregnação, devido ao recobrimento das partículas com óxido de ferro. Os compósitos CAD/Fe e BC/Fe apresentaram uma redução de 14,2 % e 24,7 %, respectivamente.

Conforme Melo (2016), o volume de poros é um parâmetro diretamente relacionado à área superficial específica do sólido e pode ser mensurado a partir do cálculo da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás ( $\text{N}_2$ ).

A amostra CAD apresentou volume de poros de  $0,0476 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  enquanto que o BC teve volume de poros de  $0,2481 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . Essa diferença é atribuída às características dos materiais precursores dos carvões. Estes valores de volumes total de poros de BC estão de acordo com o volume total de poros encontrado por Melo (2016), para carvão de ossos, que foi de  $0,22 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , e o indicado pelo fabricante do produto que é de  $0,225 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  (BONECHAR DO BRASIL, 2020).

A amostra de CAD e a amostra impregnada, CAD/Fe apresentaram valores de diâmetro médio de poros semelhantes (em torno de  $11 \text{ \AA}$  ou  $1,1 \text{ nm}$ ). Conforme a

definição da IUPAC (CLAUDINO, 2003), o carvão ativado dos filtros de purificação de água doméstico apresenta predominantemente microporos, por apresentar o diâmetro médio de poros entre 0 e 2 nm, o que condiz com o tipo de isoterma observada. Enquanto que o BC encaixa-se na definição de mesoporoso, com diâmetro de poros entre 2 a 50 Å, característico das isotermas do tipo V.

Na Tabela 4, observa-se também que os compósitos impregnados apresentaram diminuição do índice de iodo sendo 23,9 % para o CAD/Fe e 58,3 % BC/Fe. Este efeito também é atribuído à obstrução de alguns poros superficiais, causada pela impregnação com óxido de ferro que dificulta a adsorção do iodo. O mesmo comportamento foi observado por Balachandran (2004), que impregnou carvão ativado com óxido de ferro para obter propriedades magnéticas, indicando que a capacidade de adsorção de iodo diminui com quantidade de ferro impregnada (o percentual de diminuição foi de 14,1, 18,4 e 40,8 % para as amostras com 5,19, 10,2 e 13,6 % de Fe total, respectivamente). O autor ainda descreve que essa redução dos valores do número de iodo para as amostras impregnadas é esperada, uma vez que os óxidos impregnados ocupam poros do carvão ativado, dessa forma é menor a quantidade de poros disponíveis para a adsorção do iodo.

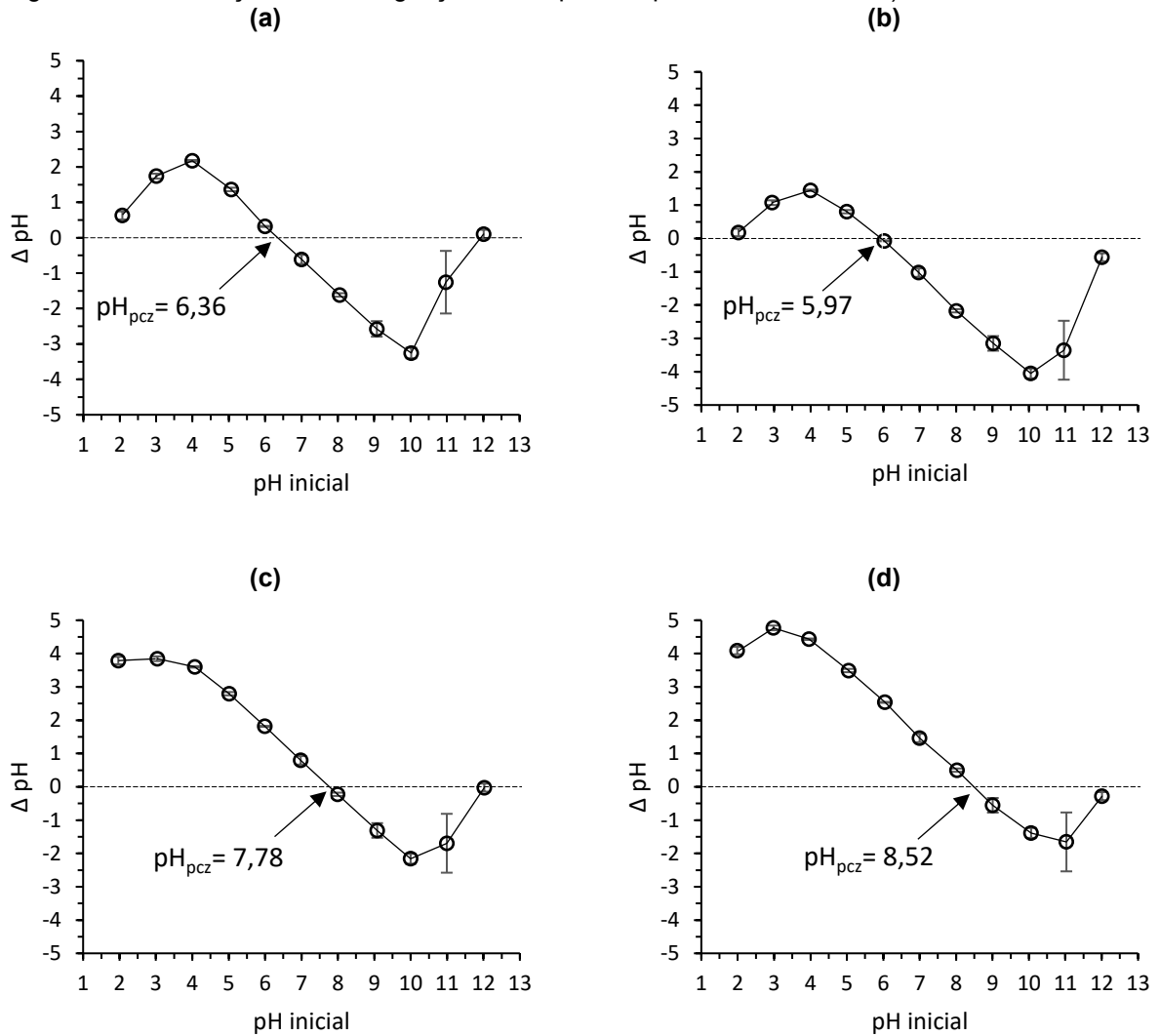
Na Figura 11 é apresentado o  $\Delta\text{pH}$  versus o pH inicial para as amostras de carvão ativado com e sem impregnação de óxido de ferro (CAD, CAD/Fe, BC e BC/Fe). O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial.

Os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrados para as amostras CAD e CAD/Fe foram 6,36 e 5,97, respectivamente. Desta forma, a presença do óxido de ferro teve pequena influência nos valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Nascimento (2015), encontrou o valor de 6,71 para o mesmo material carbonáceo antes da impregnação.

A amostra BC apresentou um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 7,78, valor de acordo com o apontado por Melo (2016), que encontrou valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  próximos a 8 em seu estudo de adsorção utilizando carvão ativado de osso bovinos carregado com nanopartículas de magnetita. A impregnação com óxido de ferro no compósito BC/Fe provocou um pequeno aumento no valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (8,52) indicando uma superfície com propriedade alcalina.



Figura 11.  $\Delta$ pH versus pH inicial para as amostras: (a) CAD; (b) CAD/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe. (Massa= 0,1 g, T=30 °C, Vsolução=20 mL, Agitação= 150 rpm, tempo de contato = 24 h).



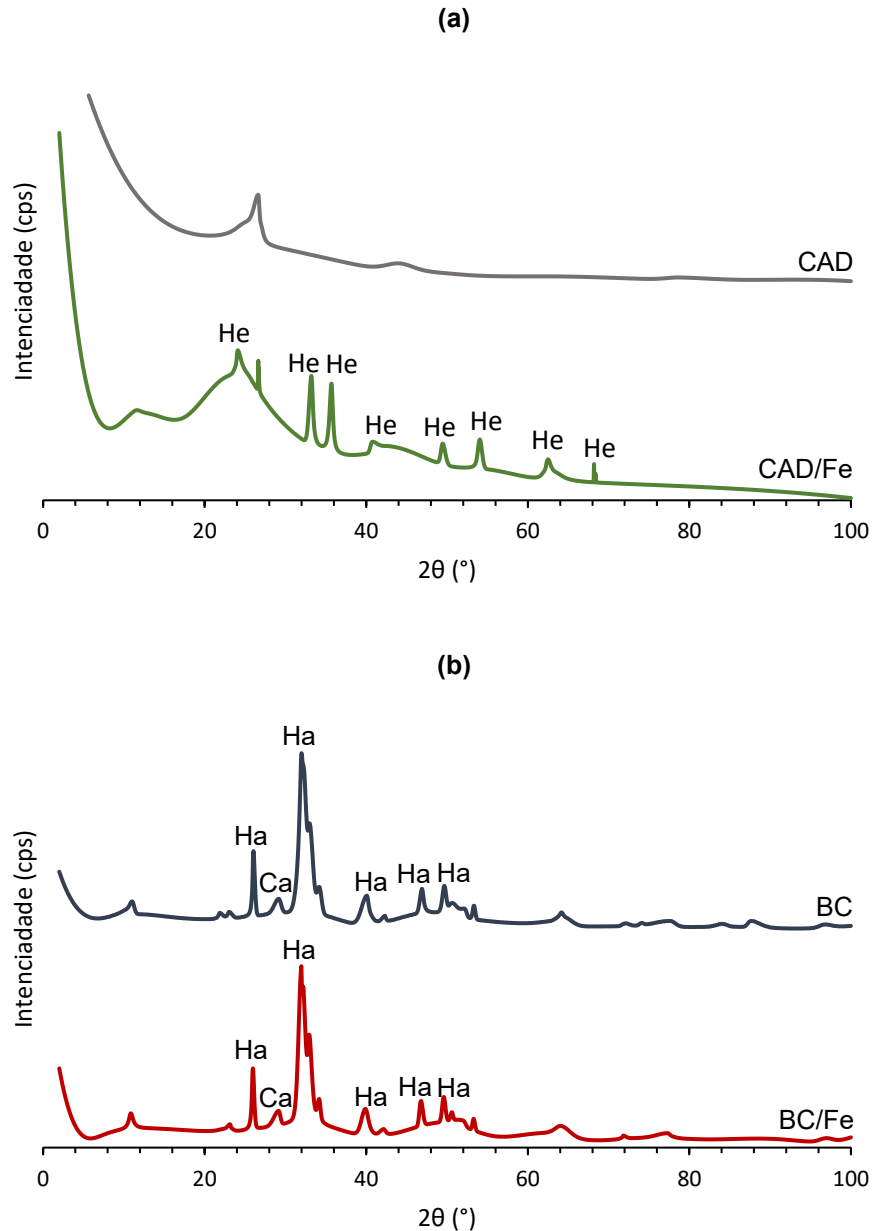
Fonte: Autoria própria.

Os padrões de DRX dos carvões e compósitos sintetizados são mostrados na Figura 12. A partir da análise dos difratogramas das amostras CAD e CAD/Fe (Figura 12 (a)) percebe-se a presença de picos na amostra impregnada que não existem na amostra CAD. Estes picos, nos valores de  $2\theta$  de  $24,14^\circ$ ,  $33,16^\circ$ ,  $35,62^\circ$ ,  $40,86^\circ$ ,  $49,46^\circ$ ,  $54,07^\circ$ ,  $62,43^\circ$  e  $68,00^\circ$ , são atribuídos a presença da fase cristalina da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (SILVA, 2015c) conferidos pela impregnação com óxido do Fe.

Para o carvão de ossos bovinos e compósito (amostras BC e BC/Fe) apresentados na Figura 12 (b), os picos observados nos valores de  $2\theta$  de  $25,99^\circ$ ,  $31,91^\circ$ ,  $40,07^\circ$ ,  $46,89^\circ$  e  $49,63^\circ$  são atribuídos a hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico dos ossos (MEDELLIN-CASTILLO, 2014). Além disso, o pico de baixa intensidade em  $2\theta$  de  $29,14^\circ$  é indicativo da presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (MELO,

2016), presente na amostra devido à presença de CO<sub>2</sub> no forno durante o processo de produção (RIBEIRO, 2011). Não fica evidenciado no difratograma do compósito a presença dos óxidos de ferro.

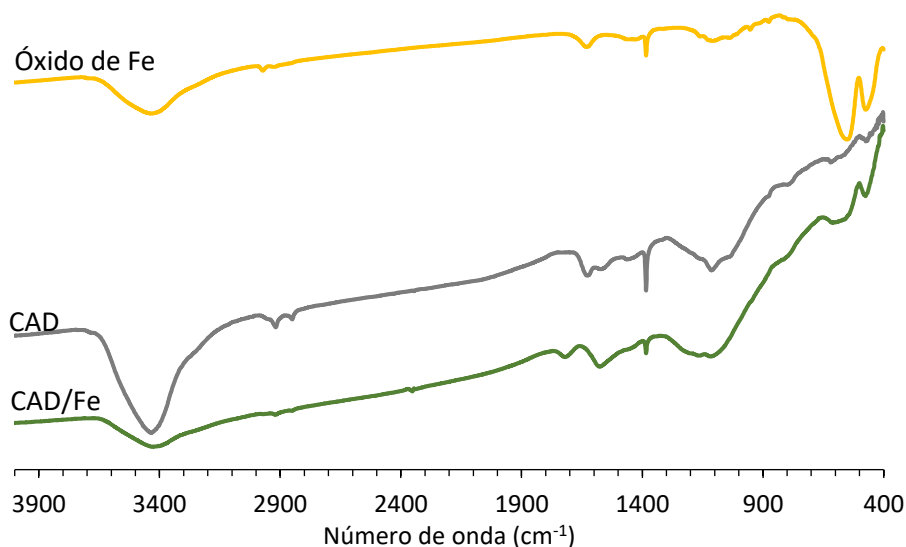
Figura 12. Difratograma de Raio-X para os carvões ativados e compósitos. Ca: calcita; Ha: hidroxiapatita; He: hematita.



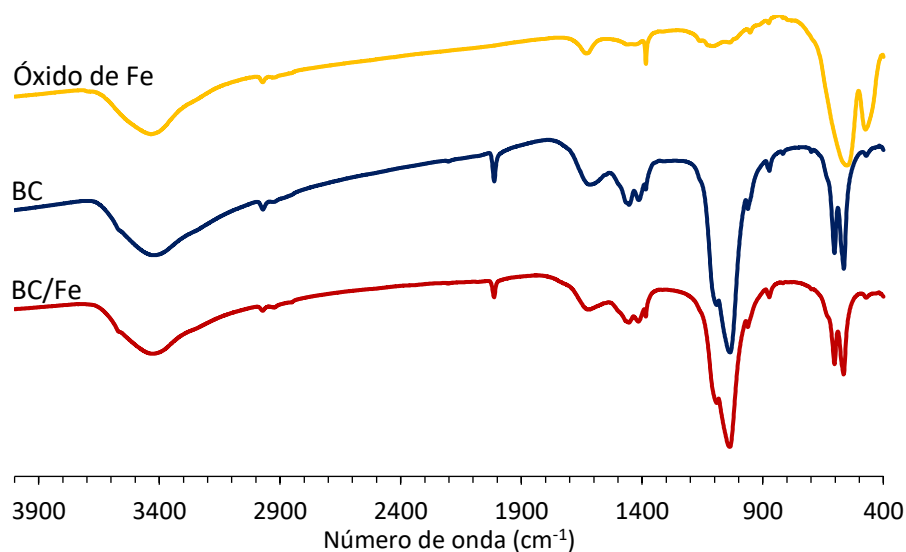
Fonte: Autoria própria.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho a fim de identificar qualitativamente os grupos funcionais presentes nos compósitos. Os espectros FT-IR das quatro amostras estudadas e do óxido de ferro sintetizado estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. FT-IR dos carvões ativados e compósitos.  
(a)



(b)



Fonte: Autoria própria.

O espectro FT-IR indicam a presença de grupos  $\text{-OH}$  em  $3420 \text{ cm}^{-1}$ , referentes a umidade presente nas amostras. No caso do carvão de ossos, também está relacionado aos grupos OH da estrutura da hidroxiapatita (principal constituinte inorgânico dos ossos (COSTA *et al.*, 2009; BONECHAR DO BRASIL, 2020).

As bandas registrada na região de  $540$  e  $466 \text{ cm}^{-1}$  para o óxido de ferro sintetizado são atribuídas a hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003), corroborando com a análise de DRX que confirmam a síntese de hematita na fase alfa

quando utilizado o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como precursor. As mesmas bandas também aparecem, embora com baixa intensidade, na amostra CAD/Fe da Figura 13 (a),

Em relação a Figura 13 (b), a banda observada em  $1590 \text{ cm}^{-1}$  para as três amostras é atribuída à vibração C=O, enquanto a banda em  $1450 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento do grupo carboxílico CO (VALENCIA *et al.*, 2008). Além disso, é notável nas amostras BC e BC/Fe a banda em  $1040 \text{ cm}^{-1}$ , e a banda em  $960 \text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) presente na hidroxiapatita (OLIVEIRA *et al.*, 2010). A banda principal na faixa de  $1100$  a  $960 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento assimétrico P–O, decorrente do estiramento assimétrico de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou estiramento  $\text{PO}_3$  em  $\text{HPO}_4^{2-}$  (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Estas bandas também foram encontradas por Rojas *et al.* (2015), que analisou ossos crus e sintetizados em diferentes rotas de síntese submetendo-os a diferentes temperaturas. As bandas evidentes em  $1450$  e  $870 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) enquanto as bandas exibidas em  $560 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação O-P-O em  $\text{PO}_4^{3-}$  ou a deformação O-P-O em  $\text{HPO}_4^{2-}$  (VALENCIA *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

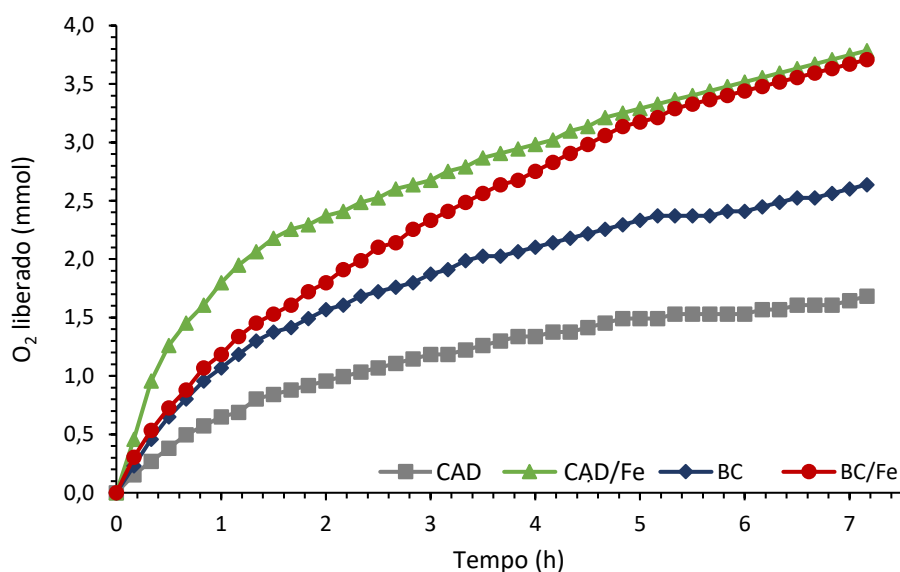
## 4.2 TESTE DE LIXIVIAÇÃO

O teste de lixiviação teve a finalidade de detectar se houve solubilização do óxido de ferro impregnado. A presença de ferro na solução lixiviada foi indicada pela descoloração do corante RB5, adicionado a essa solução, por meio de uma reação de Fenton homogênea após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A partir das absorvâncias das soluções do corante em  $598 \text{ nm}$ , observou-se que não houve alteração nas mesmas após a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e repouso por 24 horas. Isso indica a ausência de ferro solúvel, catalisador da reação de Fenton. Assim, infere-se que os óxidos de ferro dos compósitos CAD/Fe e BC/Fe permaneceram na superfície das amostras, indicando que os compósitos podem ser utilizados tanto em processos de adsorção quanto oxidação em meio líquido por processos heterogêneos. Além disso, uma baixa lixiviação é desejada afim de propiciar uma maior vida útil ao catalizador.

### 4.3 DECOMPOSIÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Na Figura 14 é apresentado a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença dos carvões ativados e dos compósitos.

Figura 14. Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença dos carvões ativados e dos compósitos.



Fonte: Autoria própria.

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

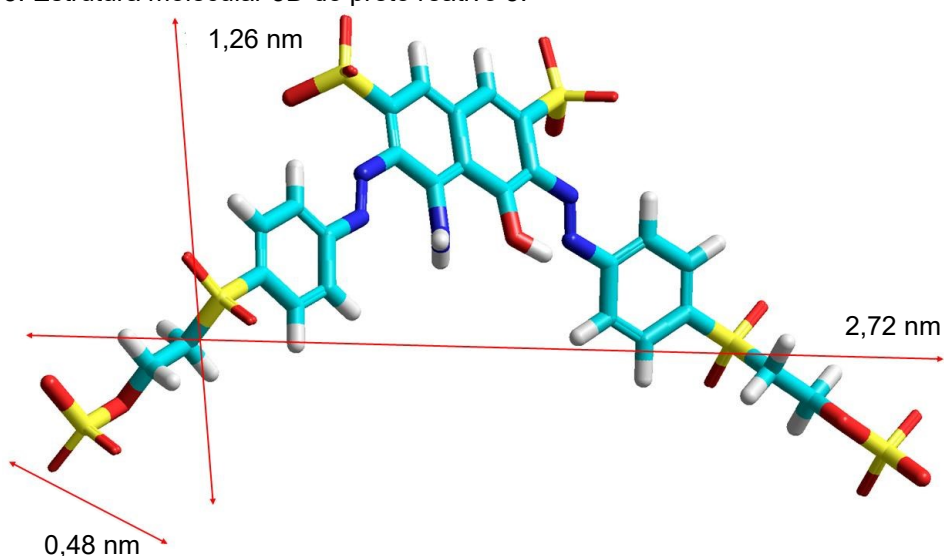
Observa-se na Figura 14 que as amostras CAD e BC mesmo sem possuírem quantidades expressivas de ferro foram capazes de decompor o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Conforme Castro *et al.* (2009a), isso é possível devido à presença de sítios vacantes e grupos oxigenados formados durante o processo de produção dos carvões ativados. Para as amostras CAD/Fe e BC/Fe observa-se que a impregnação com óxido de ferro aumentou a capacidade de decomposição do peróxido. Segundo Oliveira (2013), o ferro possui a habilidade de ativar o peróxido para formar radicais HO• fazendo com que os óxidos de ferro apresentem grande potencial como catalisador.

De fato, Castro *et al.* (2009a), também verificaram que os compósitos Fe/CA foram mais efetivos na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comparado ao carvão ativado comercial puro.

#### 4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO

A fim de verificar as dimensões da molécula do corante RB5, foi realizada uma modelagem molecular tridimensional apresentada na Figura 15. Pode-se observar que o RB5 possui uma molécula de dimensões variando de 1,26 nm a 2,72 nm. Esta informação torna-se importante uma vez que o tamanho da molécula do adsorbato pode interferir no seu acesso aos poros do material e, conseqüentemente, influenciar no processo de adsorção.

Figura 15. Estrutura molecular 3D do preto reativo 5.

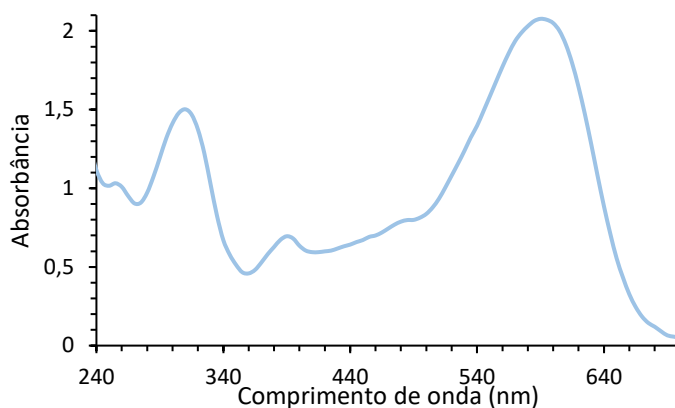


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 16 é apresentado o espectro de absorção molecular do RB5.

O espectro de absorção molecular do RB5 consiste em duas bandas de absorção principais. Uma delas na região UV (315 nm), característica dos anéis aromáticos, e a outra está na região do visível (598 nm) correspondente aos grupos azo que são responsáveis pela coloração do RB5 (LUCAS e PERES, 2006; SONG et al., 2007; DAMODAR e YOU, 2010).

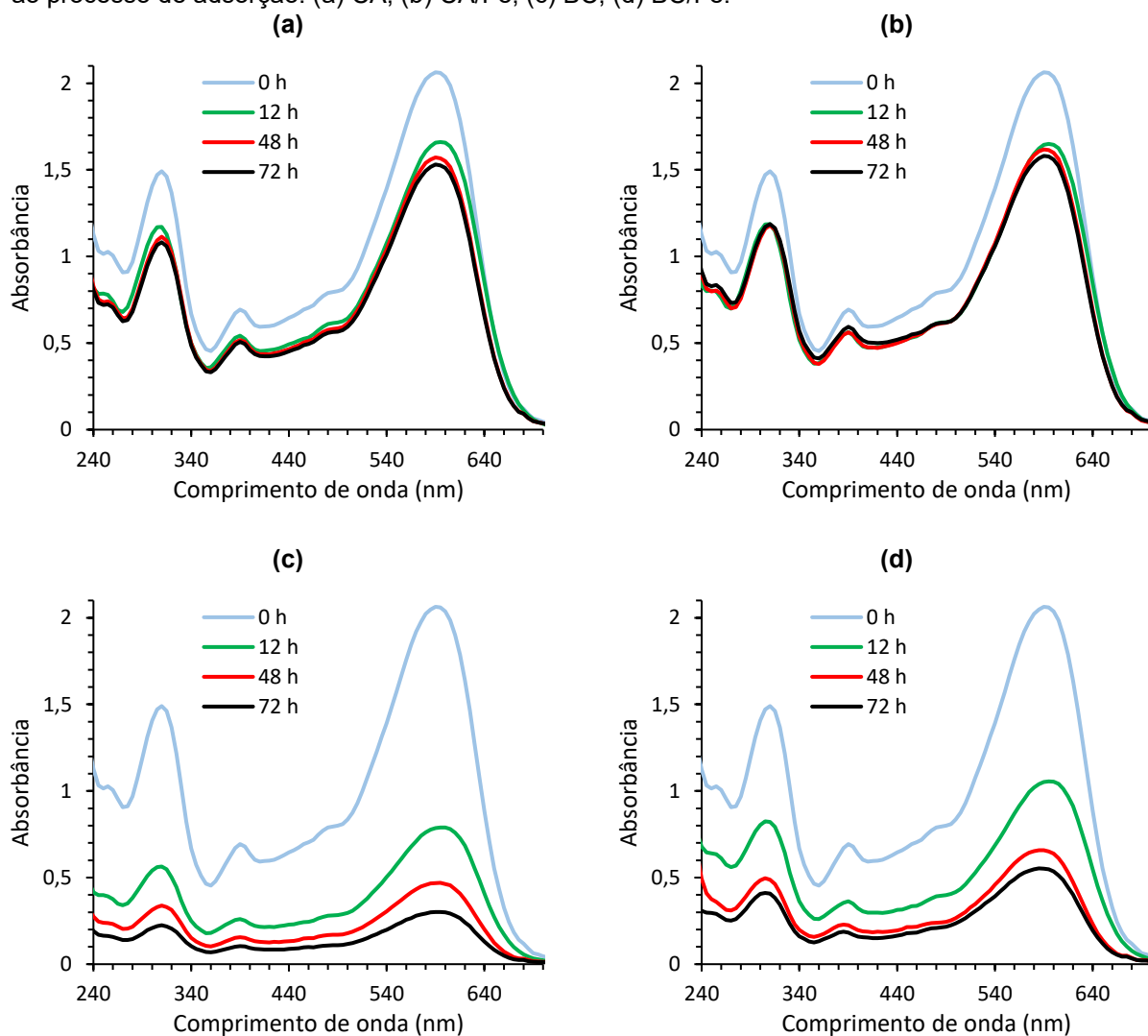
Figura 16. Espectro de absorção molecular do RB5.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 são apresentados os espectros de absorção molecular na região UV-Visível submetidas ao processo de adsorção para as 4 amostras.

Figura 17. Espectro de absorção molecular na região UV-Visível das soluções de corante submetidas ao processo de adsorção: (a) CA; (b) CA/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe.

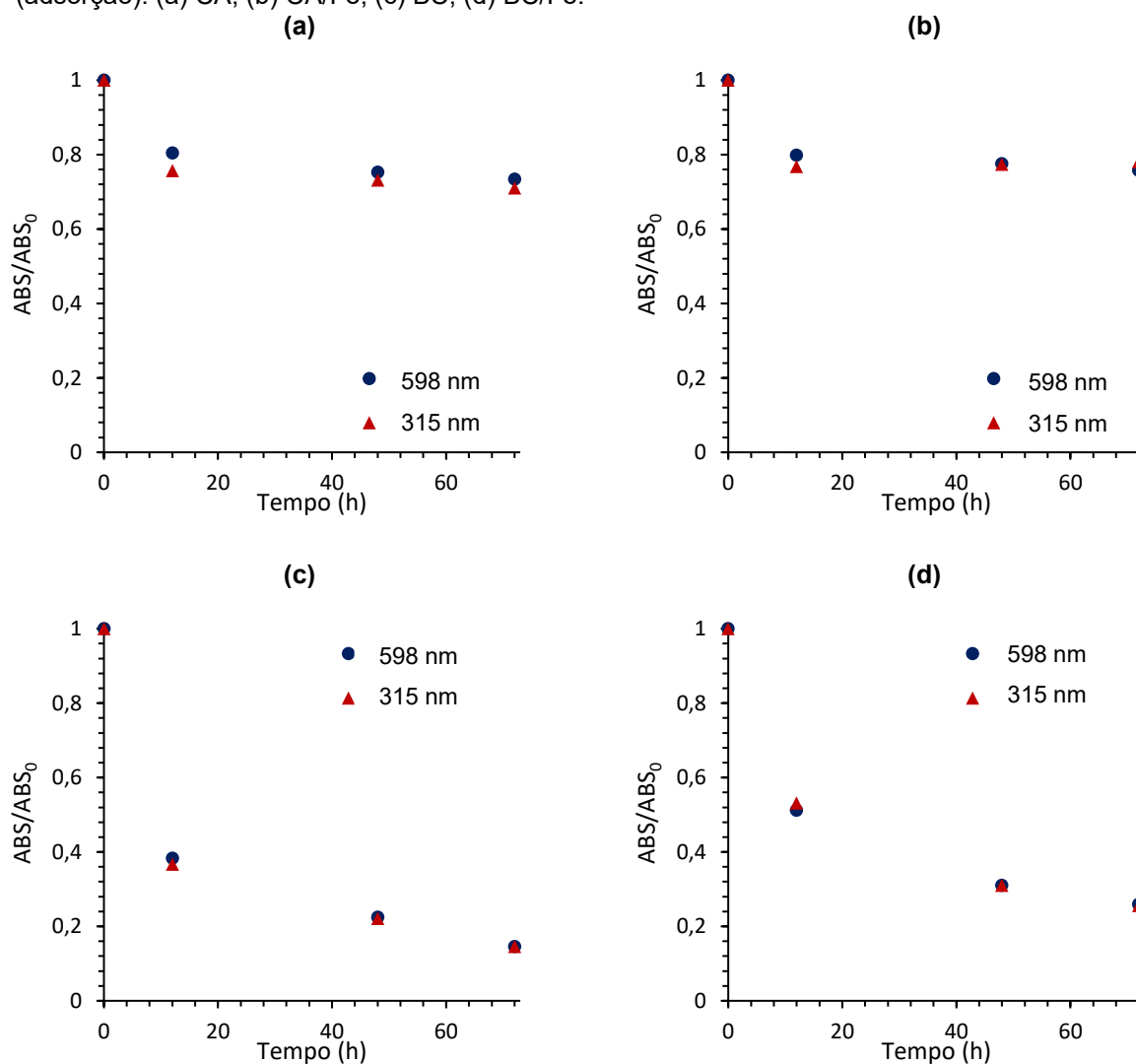


Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, tanto para os CA quanto os compósitos, todas as bandas de absorção molecular, perdem intensidade simultaneamente e na mesma proporção, o que é característico do processo de adsorção uma vez que a molécula é removida da solução aquosa de forma integral, sem que haja a degradação do composto.

A variação da absorbância nos comprimentos de onda de 315 e 598 nm em função do tempo são apresentados na Figura 18. A sobreposição dos valores para ambos os comprimentos de onda indica que as duas bandas de absorção molecular perdem intensidade concomitantemente, demonstrando o processo de adsorção. Observa-se também que a diminuição da intensidade das bandas é mais acentuada nas amostras de BC e BC/Fe do que nas amostras CAD e CAD/Fe.

Figura 18. Variação da absorbância nos comprimentos de onda 315 e 598 nm em função do tempo (adsorção): (a) CA; (b) CA/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe.



Fonte: Autoria própria.



Na Tabela 5 são apresentados os valores da quantidade adsorvida  $q$  (mg de corante por g de material adsorvente) após 72 h de contato. O CAD, embora tendo área superficial específica maior que o BC, apresentou uma menor capacidade de adsorção de RB5. Isso pode ser atribuído à diferença na estrutura porosa dos carvões. O CAD por ser predominantemente microporoso, seus poros são menores do que a molécula do corante RB5, apresentada na Figura 15. Este fato dificulta o acesso da molécula aos sítios ativos no interior dos poros do material para que possa ocorrer a adsorção. Por outro lado, a estrutura mesoporosa do carvão BC, por possuir maior volume de poros e de maior diâmetro, favorece a adsorção do corante RB5 da solução, removendo  $33,77 \text{ mg g}^{-1}$  em 72 horas de contato.

Tabela 5: Quantidade de corante removida por adsorção por grama de material adsorvente e pH final após 72 h de contato.

<b>Amostra</b>	<b><math>q</math> (mg g<sup>-1</sup>) em 72 h</b>	<b>pH final</b>
<b>CA</b>	10,49	3,34
<b>CA/Fe</b>	9,52	3,27
<b>BC</b>	33,77	7,08
<b>BC/Fe</b>	29,19	7,18

Fonte: Autoria própria.

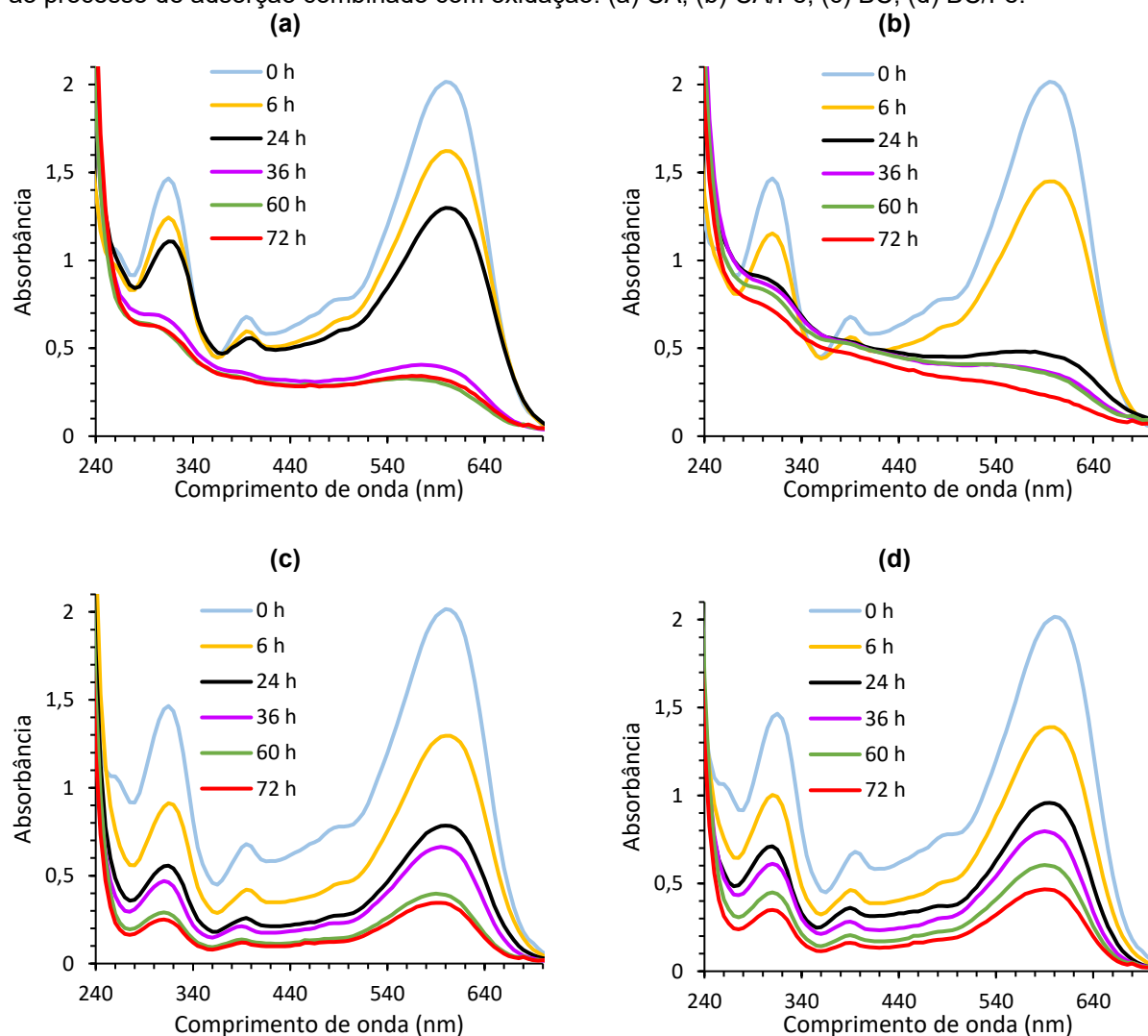
Os valores de quantidade removida ( $q$ ) da Tabela 5 comprovam que a impregnação com óxido de ferro afetou a capacidade de adsorção, devido ao recobrimento da partícula e obstrução de alguns poros, corroborando com os valores de índice de iodo e área superficial específica da Tabela 4. O compósito CAD/Fe sofreu uma diminuição de 9,24 % da quantidade de corante adsorvida em comparação ao CAD, enquanto o BC/Fe teve uma diminuição de 13,56 % em comparação a amostra BC.

Na Tabela 5 também é apresentado o valor do pH final da solução após 72 h de contato. Pode-se observar que as amostras CAD e CAD/Fe causaram um pequeno aumento no pH inicial da solução que era de 3 devido ao seu  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  ser maior que esse valor. O carvão de ossos apresentou pH final elevado devido a característica desse material, que apresenta  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  superior a 7 (Figura 11).

## 4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO

Na Figura 19 são apresentados os espectros de absorção molecular na região UV-Visível das soluções de corante submetidas ao processo combinado adsorção/oxidação para as 4 amostras estudadas. Na Figura 20 são apresentadas as variações da absorbância nos comprimentos de onda de 315 e 598 nm em função do tempo.

Figura 19. Espectro de absorção molecular na região UV-Visível das soluções de corante submetidas ao processo de adsorção combinado com oxidação: (a) CA; (b) CA/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe.

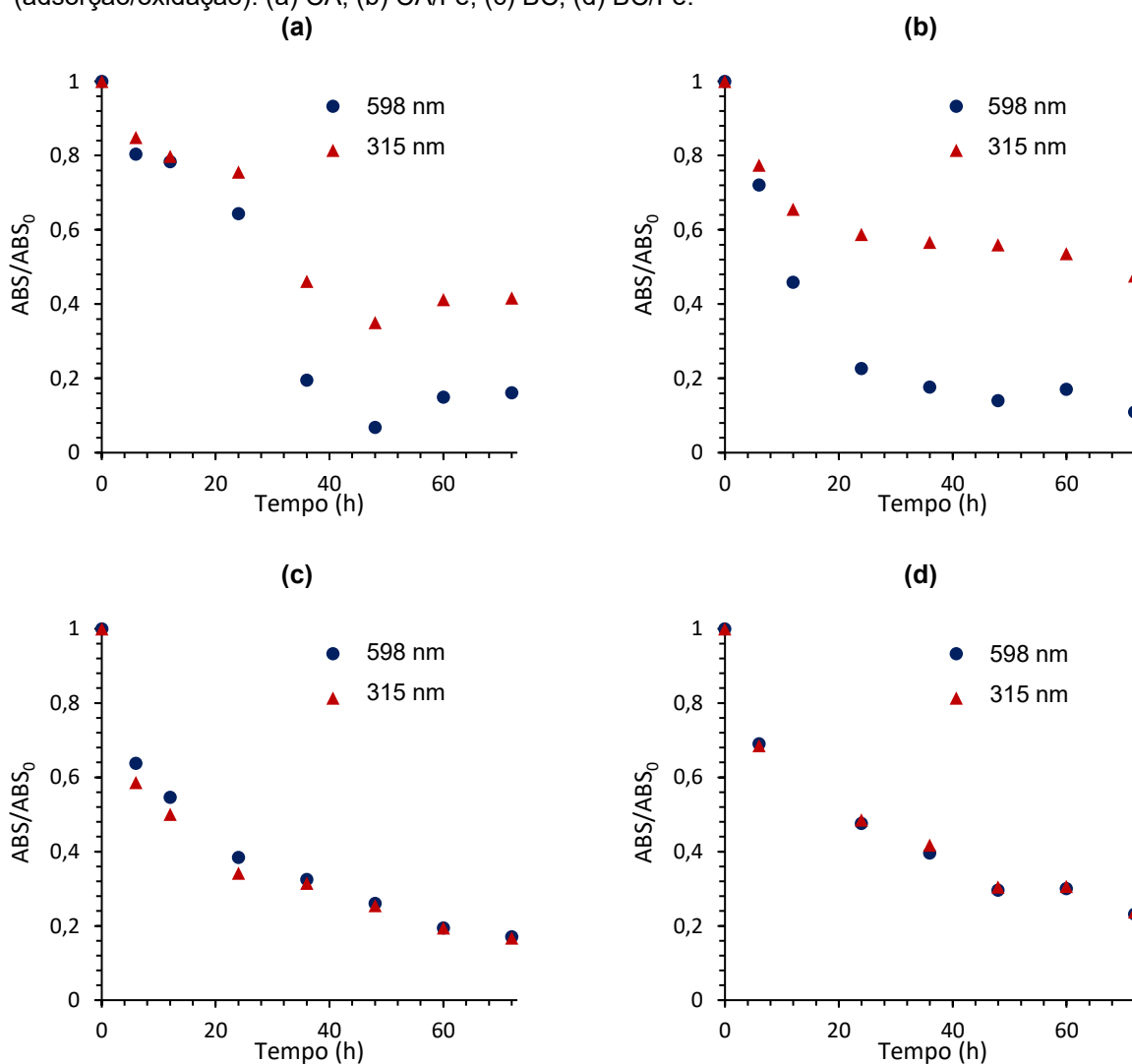


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 (a) (experimento usando a amostra CAD), observa-se maior decaimento da intensidade das bandas de absorção molecular em 315 nm e 598 nm

com o passar do tempo, indicando que está ocorrendo a oxidação do composto. Embora a amostra CAD não possua quantidades expressivas de Fe para desencadear o processo de Fenton, era esperado (conforme Figura 14) que esta amostra fosse capaz de decompor o peróxido de hidrogênio vindo a formar radicais oxidantes, devido à presença de sítios vacantes e grupos oxigenados formados durante o processo de produção dos carvões ativados (CASTRO *et al.*, 2009a). Na Figura 20 (a) também é possível notar um maior decaimento das absorvâncias em 598 nm em comparação com as absorvâncias em 315 nm com o passar do tempo, demonstrando que, além do processo de adsorção, também está ocorrendo a oxidação do corante, uma vez que os grupos azo (598 nm) são mais facilmente quebrados que a fração aromática (315 nm) (LUCAS e PERES, 2006; SONG *et al.*, 2007; DAMODAR e YOU, 2010).

Figura 20. Variação da absorvância nos comprimentos de onda 315 e 598 nm em função do tempo (adsorção/oxidação): (a) CA; (b) CA/Fe; (c) BC; (d) BC/Fe.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 (b) (experimento usando o compósito CAD/Fe) observa-se o mesmo comportamento das bandas de absorção molecular da amostra CAD com o passar do tempo, porém com mais intensidade, correspondendo a oxidação do corante provocado pelo óxido de ferro impregnado na superfície do CAD/Fe, responsável por desencadear o processo de Fenton heterogêneo. O maior decaimento da absorbância em 598 nm em relação ao 315 nm também fica evidenciado na Figura 20 (b).

Lucas e Peres (2006), sugerem que o processo de oxidação acontece em duas etapas. Devido ao fato de que ligações N=N são mais fáceis de serem destruídas do que as estruturas dos anéis aromáticos, primeiro acontece o ataque dos radicais hidroxilas (formados pela reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio) aos grupos azo, quebrando as ligações N=N, causando a descoloração e alterando na banda de absorção molecular em 598 nm. Em segundo lugar, ocorre a quebra dos anéis aromáticos, representados na região de 315 nm.

Na figura 19 (c) (experimento usando a amostra BC) as bandas de absorção molecular perdem intensidade de forma simultânea, característico do processo de adsorção. Embora o BC, assim como o CA, possua por si só capacidade de decompor o  $H_2O_2$  com possível formação de radicais oxidantes, este comportamento não foi observado na amostra BC. Na Figura 20 (c) também fica claro que ocorre apenas o processo de adsorção para a mostra BC, já que o decaimento das absorbâncias dos dois grupos funcionais ocorre concomitantemente.

Para o compósito BC/Fe, era esperado que o Fe impregnado fosse capaz atuar como catalizador, ativando o peróxido para formar radicais  $HO\bullet$ , aumentando a capacidade de oxidação da molécula do corante. Entretanto, assim como observado nas Figuras 19 (d) e Figura 20 (d), este fato não ficou evidenciado, indicando a predominância do processo de adsorção na variação dos espectros de absorção molecular. Este fato pode ser devido ao aumento do pH da solução de 3 para 7,45, causado pelo compósito (que apresenta  $pH_{PCZ}$  de 8,52), prejudicando negativamente o processo de oxidação.

Assim, fica evidenciado que, além das características de poros, a composição química do carvão ativado também deve ser levada em consideração na escolha do suporte para a preparação dos compósitos com óxido de ferro, tendo em vista a utilização em processos combinados de adsorção e oxidação na presença de  $H_2O_2$ .

O CAD apresenta potencial de utilização como suporte para preparação de compósitos com óxido de ferro, uma vez que apresenta-se como um material de baixo custo. A reutilização desse material também contribui para evitar danos ambientais causados pelo inadequado descarte dos filtros de purificação de água.

## 5 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram preparados e caracterizados dois compósitos de Fe/CA a partir de diferentes materiais de suporte (CAD e BC). As caracterizações das amostras demonstraram que o depósito de óxido de ferro na superfície das partículas foi responsável por obstruir alguns poros, comportamento que foi observado pela diminuição de 14,2 % e 24,7 %, de área superficial, 0,63 % e 15,80 % volume de poros e 23,9 % e 58,3 % no índice de iodo para os compósitos CAD/Fe e BC/Fe, respectivamente, comparadas com as amostras iniciais. As análises de DRX e FT-IR indicaram a presença de hematita nos compósitos. O CAD apresentou  $pH_{PCZ}$  de 6,36 e compósito CAD/Fe de 5,97, enquanto que para o BC e BC/Fe foi de 7,78 e 8,52, respectivamente. O teste de lixiviação para o ferro mostrou que os compósitos são estáveis e podem atuando em um sistema heterogêneo.

Os ensaios de adsorção demonstraram que o BC e BC/Fe, por apresentarem estrutura mesoporosa, foram capazes de adsorver maior quantidade do corante RB5 do que o CAD e CAD/Fe, que apresentam predominância de microporos. A dimensão da molécula do corante pode ter influenciado no processo de adsorção, uma vez que que ela apresenta tamanho maior que o diâmetro médio dos poros das amostras CAD e CAD/Fe. A presença de óxido nos compósitos ocasionou uma diminuição na capacidade de adsorção pela obstrução de alguns poros.

Nos ensaios de adsorção/oxidação do corante RB5 na presença de  $H_2O_2$ , foi possível verificar que tanto o carvão CAD quanto o compósito CAD/Fe apresentaram a ação combinada de adsorção e oxidação. A remoção do corante foi mais acentuada para o compósito CAD/Fe. Em contrapartida, nos experimentos usando o compósito BC/Fe a remoção do corante foi predominantemente pelo processo de adsorção, não sendo evidenciado a oxidação do corante. Este comportamento foi atribuído ao seu  $pH_{PCZ}$  elevado que interferiu negativamente no processo de oxidação.

Deste modo, o BC é um excelente material adsorvente, mas não é apropriado para suporte de compósitos em processos de oxidação. Por outro lado, o CAD, apesar de ser um carvão de reuso, apresenta potencial de utilização como suporte na preparação de compósitos com óxido de ferro para a utilização em um processo combinado de adsorção/oxidação.

## 6 REFERÊNCIAS

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

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

ARAÚJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalizador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

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

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

BONECHAR DO BRASIL. **Carvão ativado**. Disponível em: <<https://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>>. Acesso em: 16 set. 2020.

CARABINEIRO, S. A. C.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. **Surface chemistry of activated carbons**. Nova Science Publishers, p 225 - 267. In: Kwiatkowski, J. F.: **Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications**.

CASTRO, C. S.; *et al.* **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Química Nova, v. 32, p 1561 - 1565, 2009a.

CASTRO, C. S.; *et al.* **Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous médium**. Journal of Hazardous Materials, v. 164, p 609 – 614, 2009b. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.066>

CHENG, S.; *et al.* **Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater**. Journal of Environmental Sciences, v. 65, p 92 - 102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.027>

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

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

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

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

DAMODAR, R.A.; YOU, S. **Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5.** Separation and Purification Technology, v. 71, p 44 - 49, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.025>

DIAS, P. dos S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso.** 2013. 103 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Ambientais) Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013.

DUARTE, F.; *et al.* **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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.061>

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; MADEIRA, L.M. **Influence of the Particle Size of Activated Carbons on Their Performance as Fe Supports for Developing Fenton-like Catalysts.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p 9218 - 9226, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie300167r>

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; MADEIRA, L.M. **Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 458, p 39 - 47, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.030>

ERSOZ, G.; NAPOLEONI, A.; ATALAY, S. **Comparative Study Using Chemical Wet Oxidation for Removal of Reactive Black 5 in the Presence of Activated Carbon.** Journal of Environmental Engineering, v. 139, p 1462 - 1469, 2013. <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000757>

ESTEVES, B. M.; *et al.* **Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor.** Journal of Environmental Management, v. 166, p 193 - 203, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.008>

GONÇALVES, V. L. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação de Ferro a partir de Complexos Orgânicos – Minerais a base de Quitosanas a serem aplicados no**



**tratamento de Anemia Ferropriva.** 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GUIMARÃES, I. do R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compósitos orgânicos.** 2007.100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

HASSAN, H.; WAN, Z. **Fenton-like oxidation of reactive black 5 solutions using acid-activated Kuala Kangsar clay.** Business, Engineerign & Industrial Applications Colloquium, v. 12, p 6 - 11, 2012.

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

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

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

JOZWIAK, T.; *et al.* **Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of Reactive Black 5 from aqueous solutions.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 95, p 1169 – 1178, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.00>

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

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

MEDELLIN-CASTILLO, N.A.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; PEREZ, R.O.; FLORES-CANO, J. V.; BERBER-MENDOZA, M.S. 2014. **Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution.** Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. J. Ind. Eng. Chem. 20, 4014 – 4021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>

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

MELO, N.H.; *et al.* **Evaluation of the adsorption process using activated bone char functionalized with magnetite nanoparticles.** Environmental Nanotechnology,

Monitoring & Management, v. 10, p 427 – 434, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.10.005>

NABIL, G. M.; *et al.* **Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbono sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS)**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p 994 – 1002, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.034>

NASCIMENTO, M. B. **Remoção de corante por ação combinada de adsorção e oxidação usando carvão ativado impregnado com óxido de ferro na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2015. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2015.

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

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

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.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007>

RAMIREZ, J. H.; *et al.* **Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 75, p 312 – 323, 2007. <http://dx.doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.003>

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

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

RIBEIRO, M. V. **Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público**. 2011. 75 f. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

ROJAS, M. C. K.; SILVESTRE, A. J.; AGUAYO, V. I. A.; MENDONZA, C. D. I.; BONILLA, P. A. **A new synthesis route for bone chars using CO<sub>2</sub> atmosphere and their application as fluoride adsorbents**. Elsevier, v. 209, p 38 – 44, 2015.

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

SHAH, I.; *et al.* **Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics**. *Materials Science and Engineering B*, v. 201, p 1 - 12, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2015.07.004>

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

SILVA, E. G. **Adsorção de CO<sub>2</sub> utilizando material mesoporoso impregnado com amina**. 2015. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015b.

SILVA, L. A. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico**. 2015. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015c.

SILVA, L. A.; *et al.* **Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls**. *Catalysis Today*, v. 289, p 237 - 248, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.036>

SMICIKLAS, I.; ONKIA, A.; RAICEVIĆ, S. **Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method**. *Separation and Purification Technology*, v 44, p 97 - 102, 2005.

SONG, S.; *et al.* **Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 Using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> as the catalyst**. *Environ. Sci. Technol*, v.41, p 5846 - 5853, 2007. <https://doi.org/10.1021/es070224i>

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

VALENCIA, A. B. M.; TORRE, G. C.; LANDEROS, J. O. **Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis**. *Superficies y Vacío*, v. 21, n. 4, p 18 – 21, 2008.

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

WIECZOREK-CIUROWA, K.; KOZAK, A. J. **The thermal decomposition of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O**. *Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 58, p 647 – 651, 1999.

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