



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LINDAURA ALMEIDA DA SILVA

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE FERRO SOBRE CARVÃO
ATIVADO ORIUNDO DA CASCA DE AMENDOIM NA
DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Salvador

2014

LINDAURA ALMEIDA DA SILVA

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE FERRO SOBRE CARVÃO
ATIVADO ORIUNDO DA CASCA DE AMENDOIM NA
DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Maria do Carmo Rangel

Salvador

2014

S586 Silva, Lindaura Almeida da.
Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno/ Lindaura Almeida da Silva. – Salvador, 2014.
125 f. : il. color.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Rangel

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2014.

1. Resíduos industriais. 2. Carvão ativado. 3. Casca de amendoim. 4. Azul de metileno. I. Rangel, Maria do Carmo. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 628.4



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação
“AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE FERRO SOBRE CARVÃO ATIVADO
ORIUNDO DA CASCA DE AMENDOIM NA DEGRADAÇÃO DO AZUL
DE METILENO”, de **Lindaura Almeida da Silva** como requisito parcial
para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador Ba, 05 de maio de 2014.

Comissão Examinadora:

Maria do Carmo Rangel
Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(Orientadora - UFBA)

Marluce Oliveira da Guarda Souza
Profa. Dra. Marluce da Guarda Souza
(UNEB)

M^{te} da Graça M. S. da Rocha
Profa. Dra. Maria da Graça Carneiro da Rocha
(UFBA)

Dedico este trabalho:

À Deus por ter me dado força, pois sem ele não teria conseguido chegar até aqui.

Ao meu esposo Luciano Porto. À minha mãe Amenaide e ao meu pai Fernando (in memoriam). Aos meus irmãos Luciano Almeida e Nívia Fernanda. Às minhas sobrinhas Fernanda e Luna.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado forças, me sustentado nos momentos mais difíceis, no momento de desespero, de angústia, de tristeza...

À minha família, irmãos, minha mãe pelo carinho, compreensão e paciência e, especialmente a meu pai, que infelizmente partiu deixando muitas saudades. Peço-lhe desculpas pelas minhas ausências em sua vida.

Às minhas duas sobrinhas, Fernanda e Luna, pelo carinho e me proporcionar momentos de alegria.

Ao meu marido pela paciência, apoio, compreensão e carinho.

À professora Maria do Carmo Rangel, exemplo de força, coragem e determinação, pela orientação, paciência, dedicação, por ter acreditado na minha capacidade acadêmica.

Aos meus amigos e colegas da graduação: Simone, Manuela, Vivi, Sarah, Rose, Peterson e Nilson.

Aos meus amigos e colegas do GECCAT: Marcinha, Hilma, Maria Luiza, Olívia, Sarah, Hadma, Saulo, Juliane, Jessília, Eva, Leonardo, Lilian Cruz e Caio. E aqueles que não estão mais no grupo: Karla, Toinha, Joselito, Márcio, Raphael, Danni, Juliana Rocha, Juliana Fonseca, Ana Cláudia, Genira, entre outros.

À Lilian Sacramento e Jadson que me ajudaram quando eu precisei, e especialmente à Sirlene que estava sempre disposta a me ajudar.

Aos meus amigos e colegas de Engenharia: Patrícia, João Paulo, Gala, Débora, Irani, Daiane, Danilo, Denilson, Syrtis, Malu, Flávia e especialmente Ana Paula, pela força e compartilhamento nos estudos da disciplina Mecânica dos fluidos.

Aos professores Carlos Augusto, Luiz Mário e Silvana e a técnica Leide do PPEQ.

Ao professor Ernani e a Edgar do Instituto de Geociências – UFBA.

Ao técnico Tenilson do LAMUME (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Ana Paula e prof^a Nadia Mamede pelas análises de termogravimetria.

Ao técnico Vilberto e a prof^a Soraia pelas análises de difração de raios X.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente com o meu trabalho.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa.

Só quando a última árvore for derrubada, o
último peixe for morto e o último rio for
poluído é que o homem perceberá que
não pode comer dinheiro.

Provérbio Indígena

RESUMO

A geração de grande quantidade de resíduos coloridos, pelas indústrias, tem levado a uma crescente poluição das águas fluviais e subterrâneas, contribuindo para o aumento dos problemas ambientais. O emprego de processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo apontado como o método mais eficiente para eliminar estes poluentes dos efluentes industriais. Entre os POAs, a reação de Fenton tem se destacado como uma das alternativas mais promissoras. Desta forma, no presente trabalho, foram preparados catalisadores baseados em óxido de ferro suportado em carvões ativados, obtidos a partir da casca de amendoim, para remoção de poluentes orgânicos em efluentes industriais, utilizando o azul de metileno como molécula modelo, na reação de Fenton. Os carvões ativados foram preparados por carbonização/ativação da casca de amendoim, usando hidróxido de potássio ou de sódio como agentes ativadores e impregnados com soluções de nitrato de ferro (5, 10 e 15% Fe). As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, medidas de área superficial específica e de porosidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e redução à temperatura programada e foram avaliadas na remoção do azul de metileno através da reação de Fenton, à temperatura ambiente. Em todos os catalisadores suportados obtidos, detectou-se a mistura de dois óxidos de ferro (hematita e magnetita). Foram obtidos sólidos meso e microporosos, independente do agente ativador utilizado. Os carvões ativados foram capazes de remover o azul de metileno, principalmente pelo processo de adsorção, mas eles também atuaram como catalisadores na oxidação do poluente. Por outro lado, os catalisadores suportados foram mais ativos na reação de oxidação e aqueles obtidos com hidróxido de sódio apresentaram atividade mais elevada na reação de Fenton. De modo geral, o hidróxido de sódio levou à formação dos catalisadores mais eficientes. A amostra com o teor mais baixo de ferro (5%) foi mais eficaz na remoção do poluente, levando a 100% de remoção, sendo 76% atribuído à oxidação através da reação de Fenton, à temperatura ambiente e adsorvendo o poluente em baixa extensão.

Palavras chave: Casca de amendoim, carvão ativado, óxido de ferro, azul de metileno, reação de Fenton.

ABSTRACT

The generation of large amounts of colored wastewater by industries has led to an increasing pollution of rivers and groundwater, contributing to increased environmental problems. The use of advanced oxidation processes (AOPs) has been pointed out as the most efficient method to eliminate these pollutants from industrial effluents. Among the AOPs, the Fenton reaction has emerged as one of the most promising alternative. Therefore, in the present work, catalysts based on iron oxide supported on activated carbons obtained from peanut hulls were obtained for removal of organic pollutants in industrial effluents, using methylene blue as a model molecule. The activated carbons were prepared by carbonization/activation of peanut hulls, using potassium or sodium hydroxide as activators agents and impregnated with iron nitrate solutions (5.10 and 15 % Fe). The samples were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area and porosity measurements, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and temperature programmed reduction and were evaluated in the removal of methylene blue through Fenton reaction, at room temperature. For all supported catalysts, a mixture of iron oxides (hematite and magnetite) was detected. They were obtained meso and microporous solids, regardless the activating agent. The activated carbons were able to remove methylene blue, mainly by the adsorption process but they also acted as catalysts in the oxidation of the pollutant. Moreover, the supported catalysts were more active in the oxidation reaction and all activated carbon-supported iron prepared with sodium hydroxide showed the highest activity in the Fenton reaction. As a whole, sodium hydroxide has produced the most efficient catalysts. The sample with the lowest amount of iron (5%) was the most effective removing 100 % of the pollutant, being 76 % attributed to Fenton reaction, at room temperature, adsorbing the pollutant at low extent.

Keywords: peanut shell, activated carbon, iron oxide, methylene blue, Fenton reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação estrutural do azul de metileno.....	25
Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.....	33
Figura 2.3. Representação de diferentes tipos de poros em um sólido.....	34
Figura 2.4. Representação esquemática de um grão de carvão ativado.....	35
Figura 2.5. Alguns grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície de carvões ativados.....	36
Figura 2.6. Casca de amendoim.....	40
Figura 2.7 Representação da estrutura cristalina da magnetita.....	43
Figura 3.1. Esquema representativo da etapa de carbonização/ativação usada na preparação do carvão ativado pelo método de ativação química.....	46
Figura 3.2. Isotermas de adsorção segundo classificação IUPAC.....	56
Figura 3.3. Aparato experimental de remoção do azul de metileno.....	61
Figura 4.1. Curvas de termogravimetria (—) e da derivada da curva termogravimétrica (---) da casca de amendoim.....	64
Figura 4.2. Curvas de termogravimetria (—) e da derivada da curva termogravimétrica (---) dos suportes. (a) Carvão ativado com hidróxido de sódio e (b) Carvão ativado com hidróxido de potássio.....	65
Figura 4.3 Espectro de absorção no infravermelho da casca de amendoim.....	66
Figura 4.4. Espectro de infravermelho do carvão ativado com hidróxido de sódio (CANa) e com hidróxido de potássio (CAK).....	68
Figura 4.5. Espectro de absorção no infravermelho dos óxidos de ferro. (a) Mistura de dois óxidos de ferro na fase magnetita e hematita (MGH) e (b) óxido de ferro na fase hematita (H).....	68
Figura 4.6. Espectros de absorção no infravermelho das Amostras CAK (carvão ativado), 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK (óxido de ferro suportado em carvão ativado obtido com hidróxido de potássio). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....	70
Figura 4.7. Espectros de absorção no infravermelho das Amostras CANa (carvão ativado), 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa (óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio). Os números representam a percentagem de ferro,	

(em massa) nas amostras. CA representa o carvão ativado e Na, o agente ativante hidróxido de sódio.....	70
Figura 4.8. Difrátogramas de raios X dos carvões ativados com hidróxido de potássio (CAK) e com hidróxido de sódio (CANa).....	71
Figura 4.9. Difrátogramas de raios X de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e dos óxidos de ferro puros. Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. (♦) carvão ativado, (●) hematita e (♣) magnetita.....	72
Figura 4.10. Difrátogramas de raios X de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa e da hematita (H) e da mistura da fase magnetita e hematita (Amostra MGH). Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. (♦) carvão ativado, (●) hematita e (♣) magnetita.....	74
Figura 4.11. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio carvões ativados com (a) hidróxido de potássio (CAK) e (b) hidróxido de sódio (CANa).....	75
Figura 4.12. Distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa), utilizando a Teoria do funcional de densidade (DFT).....	76
Figura 4.13. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de óxido de ferro suportado em carvões ativados com hidróxido de potássio: (a) 5Fe/CAK; (b) 10Fe/CAK; (c) 15Fe/CAK e hidróxido de sódio; (d) 5Fe/CANa; (e) 10Fe/CANa e (f) 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nos sólidos.....	77
Figura 4.14. Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de óxido de ferro suportado em carvões ativados com hidróxido de potássio: (a) 5Fe/CAK; (b) 10Fe/CAK; (c) 15Fe/CAK e hidróxido de sódio; (d) 5Fe/CANa; (e) 10Fe/CANa e (f) 15Fe/CANa, utilizando a Teoria do funcional de densidade (DFT). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nos sólidos.....	78
Figura 4.15. Micrografias da (a) casca de amendoim, dos carvões ativados com (b) hidróxido de potássio (Amostra CAK); (c) hidróxido de sódio (Amostra CANa) e dos óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio: (d) 5Fe/CAK; (e) 10Fe/CAK; (f) 15Fe/CAK e com hidróxido de sódio; (g) 5Fe/CANa; (h) 10Fe/CANa e (i) 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. Ampliação de 1000x.....	84

Figura 4.16. Espectros de energia dispersiva de raios X da (a) casca de amendoim e do carvão ativado com (b) hidróxido de sódio (Amostra CANa) e (c) hidróxido de potássio (CAK).....	85
Figura 4.17. Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio: (a) Amostra 5Fe/CAK; (b) Amostra 10Fe/CAK e (c) Amostra 15Fe/CAK e com hidróxido de sódio; (d) Amostra 5Fe/CANa; (e) Amostra 10Fe/CANa e (f) Amostras 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nestes sólidos.....	86
Figura 4.18. Espectros Raman dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e com hidróxido de sódio (Amostra CANa).....	87
Figura 4.19. Espectros Raman do carvão ativado (Amostra CAK) e de óxidos de ferro suportado em carvão ativado (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) preparados com hidróxido de potássio. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.....	88
Figura 4.20. Espectros Raman do carvão ativado (Amostra CANa) e de óxidos de ferro suportado em carvão ativado (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa) preparados com hidróxido de sódio. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.....	89
Figura 4.21. Espectros Raman dos óxidos de ferro. Amostras MGH (mistura de magnetita e hematita) e H (hematita).....	91
Figura 4.22. Curvas de redução à temperatura programada dos óxidos de ferro na forma de uma mistura de magnetita e hematita (Amostra MGH) e na forma de hematita (Amostra H).....	92
Figura 4.23. Curvas de redução à temperatura programada dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e com hidróxido de sódio (Amostra CANa).....	93
Figura 4.24. Curvas de redução à temperatura programada do carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK). Os números representam a percentagem de ferro, em massa, nas amostras.....	94
Figura 4.25. Curvas de redução à temperatura programada do carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostra CANa) e de óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e	

15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.....	95
Figura 4.26. Absorvância em função do tempo na reação do peróxido de hidrogênio com o azul de metileno na ausência do catalisador.....	96
Figura 4.27. Remoção do azul de metileno pelos carvões ativados, obtidos com hidróxido de potássio (▲) e hidróxido de sódio (●).....	97
Figura 4.28. Adsorção e oxidação do azul de metileno em função do tempo sobre carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa) através do processo de adsorção e de oxidação.....	98
Figura 4.29. Remoção do azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre uma mistura de hematita e magnetita MGH (◄), carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....	99
Figura 4.30. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre uma mistura de hematita e magnetita MGH (◄), carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....	100
Figura 4.31. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....	101
Figura 4.32. Remoção do azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....	102
Figura 4.33. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa	

(●), 10Fe/CANa (★), 15Fe/CANa (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....103

Figura 4.34. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa (●), 10Fe/CANa (★), 15Fe/CANa (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).....103

Figura 4.35. Remoção do azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.....104

Figura 4.36. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.....105

Figura 4.37. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.....106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Nome, fórmula molecular e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores.....	44
Tabela 3.2. Nomenclatura das amostras puras e suportadas em carvão ativado.....	48
Tabela 4.1. Composição química da casca de amendoim.....	62
Tabela 4.2 Teor de cinzas, de materiais voláteis, de umidade e de carbono fixo da casca de amendoim.....	63
Tabela 4.3. Tabela 4.3. Distâncias interplanares (d) de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e da hematita (H) e da mistura da fase magnetita e hematita (Amostra MGH). Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....	73
Tabela 4.4. Distâncias interplanares (d) de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa) e da hematita (H) e da mistura da fase magnetita e hematita (Amostra MGH). Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....	74
Tabela 4.5. Área superficial específica (Sg), área do microporo (S_{micro}), volume de microporo (V_{micro}), volume de mesoporo (V_{meso}), volume total de poros (V_{total}) e diâmetro médio de poros (D_m) dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....	81
Tabela 4.6. Áreas superficiais específicas (Sg) dos óxidos de ferro puros. Amostra MGH: mistura de magnetita e hematita; Amostra H: hematita.....	81
Tabela 4.7. Composição química elementar obtida por EDS, da casca de amendoim, dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio	

(Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....85

Tabela 4.8. Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) obtidas dos espectros Raman dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.....90

Tabela 4.9. Percentagens de remoção do azul de metileno via reação de Fenton, pelos suportes e catalisadores em função do tempo de reação, calculados pela diferença entre os ensaios de remoção, na presença de peróxido de hidrogênio e os ensaios de adsorção do azul de metileno. Amostras CAK e CANa: carvões ativados com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente. Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK, 15Fe/CAK, 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa: óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (K) ou hidróxido de sódio (Na); os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.....106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Barret-Joyner-Halenda

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Derivada da curva de termogravimetria

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PCS - Produção e Consumo Sustentáveis

PL - Produção mais limpa

POAs - Processos oxidativos avançados

TFD - Teoria do Funcional de Densidade

TG – Análise termogravimétrica

TPR – Redução à temperatura programada

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.0 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivos Gerais.....	21
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 A REVOLUÇÃO INDUSTRIAL E O IMPACTO AMBIENTAL.....	22
2.2 EFLUENTES INDUSTRIAIS E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR CORANTES.....	23
2.3 PROCESSOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	25
2.3.1 Processos físico-químicos e biológicos – Processos convencionais.....	26
2.3.2 Processos oxidativos avançados (POAs).....	27
2.3.2.1 Reação de Fenton.....	29
2.4 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO.....	32
2.5 APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO	37
2.6 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	38
2.6.1 Casca de amendoim.....	39
2.7 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	40
2.7.1 Ativação Física ou Térmica.....	41
2.7.2 Ativação Química.....	41
2.8 COMPOSTOS DE FERRO E SUAS PROPRIEDADES.....	42

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS USADOS.....	44
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45

SUMÁRIO

3.2.1 Tratamento da casca de amendoim.....	45
3.2.2 Preparação do suporte carvão ativado	45
3.2.3 Impregnação do ferro ao suporte carvão ativado.....	46
3.2.4 Preparação de óxidos de ferro.....	47
3.2.5 Nomenclatura das amostras obtidas.....	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	48
3.3.1 Análise química elementar da casca de amendoim.....	49
3.3.2 Determinação do teor de umidade da casca de amendoim.....	49
3.3.3 Determinação do teor de cinzas da casca de amendoim.....	50
3.3.4 Determinação do teor de materiais voláteis da casca de amendoim.....	50
3.3.5 Termogravimetria.....	51
3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	52
3.3.7 Difração de raios - X (DRX).....	53
3.3.8 Medida da porosidade e da área superficial específica.....	54
3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).....	57
3.3.10 Espectroscopia Raman.....	58
3.3.11 Redução à temperatura programada (TPR).....	59
3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES.....	60
3.4.1 Experimentos de oxidação do azul de metileno.....	60
3.4.2 Experimentos de adsorção do azul de metileno.....	60

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DA CASCA DE AMENDOIM <i>IN NATURA</i> ...	62
4.2 ANÁLISE CENTESIMAL DA CASCA DE AMENDOIM <i>IN NATURA</i>	62
4.3 TERMOGRAVIMETRIA.....	63
4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	65
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX).....	71
4.6 MEDIDA DA POROSIDADE E DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	75
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	82

SUMÁRIO

4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	87
4.9 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	91
4.10 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES.....	95
4.10.1 Experimentos na ausência do catalisador.....	95
4.10.2 Avaliação dos carvões ativados na remoção do azul de metileno.....	96
4.10.3 Avaliação dos catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de potássio na remoção do azul de metileno.....	98
4.10.4 Avaliação dos catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de sódio na remoção do azul de metileno.....	101
4.10.5 Comparação entre os catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de potássio e com hidróxido de sódio na remoção do azul de metileno.....	104
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	
5.0 CONCLUSÕES.....	107
 CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS	
6.0 PERSPECTIVAS.....	110
 CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1.0 INTRODUÇÃO

As refinarias de petróleo, as indústrias têxteis e farmacêuticas, assim como aquelas de fabricação de papéis, cosméticos, detergentes e os curtumes, são as principais responsáveis pelo lançamento de metais pesados e compostos orgânicos, principalmente os corantes sintéticos, no meio ambiente, gerando uma quantidade considerável de águas residuais contaminadas (DUTTA *et al.*, 2001; CRINI, 2005).

Os processos biológicos e físico-químicos são os métodos mais comumente empregados no tratamento de efluentes industriais. No entanto, tem sido observado que alguns contaminantes industriais, principalmente os corantes sintéticos são resistentes à degradação biológica, devido à sua complexa constituição química, dificultando a sua remoção dos efluentes (SWAMINATHAN *et al.*, 2003). Além disso, os processos físico-químicos, tais como adsorção com carvão ativado, coagulação/floculação, extração e o uso de membranas, entre outros, são tecnologias que transferem o poluente de fase ao invés de destruí-lo (DUTTA *et al.*, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006) gerando, muitas vezes, um passivo ambiental. Uma alternativa bastante promissora para superar essa dificuldade é o emprego dos processos oxidativos avançados (POAs), que têm despertado muito interesse na comunidade científica nos últimos anos, no tratamento de efluentes contaminados. A eficiência desses processos se deve à sua capacidade de oxidar compostos orgânicos complexos, mesmo em baixas concentrações, formando moléculas simples que se biodegradam mais facilmente; além disso, eles geralmente conduzem à mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes e não seletivas capazes de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos (MARTÍNEZ *et al.*, 2003).

Vários processos oxidativos podem gerar os radicais hidroxila, tais como a ozonólise, a fotólise, o foto-Fenton, a fotocatalise e o reagente de Fenton (LAMSAL *et al.*, 2011; BENITEZ *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2002; MALATO *et*

al., 2007; COSTA *et al.*, 2008). Entre os POAs, a reação de Fenton tem se destacado como uma alternativa promissora, uma vez que são utilizados compostos baseados em ferro, que são altamente eficientes, abundantes na crosta terrestre e facilmente obtidos em variadas formas, além de apresentarem custo relativamente baixo (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Esse processo apresenta, também, as vantagens de baixa toxicidade e simplicidade. Porém, apesar de ser eficaz na degradação de contaminantes orgânicos, o processo Fenton homogêneo, apresenta alguns inconvenientes, tais como a formação de lamas de hidróxido férrico no efluente tratado, devido ao uso de sais de ferro, necessitando de uma etapa de separação, após o tratamento. Outro inconveniente é a limitação do valor de pH, exigindo a neutralização do efluente antes de ser lançado nos cursos d'água (YAO *et al.*, 2013).

Essas dificuldades podem ser superadas pelo uso dos sistemas Fenton heterogêneos, empregando-se óxidos de ferro puros ou suportados em uma matriz sólida, que têm sido amplamente estudados nos últimos anos. Eles constituem meios promissores para a oxidação de compostos orgânicos, principalmente corantes sintéticos, que são de difícil degradação (OLIVEIRA *et al.*, 2007; MOURA, *et al.*, 2005).

Neste contexto, no presente trabalho foram sintetizados catalisadores baseados em óxido de ferro suportado em carvão ativado, que foram utilizados na reação de Fenton heterogêneo, empregando o corante azul de metileno como molécula modelo. Espera-se que o uso de um suporte poroso, obtido através de uma biomassa lignocelulósica, possa gerar catalisadores mais eficientes, devido ao maior número de sítios ativos do óxido de ferro altamente dispersos sobre o suporte de elevada área superficial específica. Além disso, o emprego de resíduos provenientes da agricultura, na produção de carvões ativados, pode contribuir para reduzir os problemas ambientais causados pelo acúmulo desses resíduos no meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Desenvolver catalisadores, baseados em óxido de ferro suportado em carvão ativado a partir de resíduos agrícolas, destinados à degradação de corantes em efluentes industriais, através da reação de Fenton, empregando o azul de metileno como molécula modelo.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Obter carvão ativado a partir da casca de amendoim, utilizando hidróxido de sódio e de potássio, como agentes ativantes.
- ii. Identificar o agente de ativante mais eficiente na geração de porosidade dos carvões ativados.
- iii. Sintetizar, caracterizar e avaliar a eficiência de catalisadores com diferentes teores de ferro suportado em carvões ativados, preparados a partir da casca de amendoim, na remoção do azul de metileno de efluentes aquosos.
- iv. Investigar a contribuição do processo de adsorção na remoção do azul de metileno.

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**2.1 A REVOLUÇÃO INDUSTRIAL E O IMPACTO AMBIENTAL**

A revolução industrial, iniciada em meados do século XVIII na Inglaterra, foi marcada pelo grande salto tecnológico, com o advento de diversas máquinas e culminando com a evolução energética, exploração do petróleo e surgimento dos veículos automotivos, além de uma série de avanços em vários ramos das indústrias elétrica, química e siderúrgica, dentre outras (LEITE, 2011). Este foi o marco inicial da expansão industrial, da urbanização e do capitalismo.

A demanda por novos produtos crescia com a industrialização, ou seja, as indústrias evoluíam concomitantemente com a variedade de produtos. Como consequência, cada vez mais resíduos iam sendo produzidos e a diversidade e a quantidade de efluentes industriais, lançados no meio ambiente, aumentavam de forma considerável. Como não havia uma preocupação em oferecer produtos menos nocivos ao meio ambiente, isto acarretou em um grande impacto ambiental (VIANNA *et al.*, 2009; TOMMASI, 1994, *apud* GOULART e CALLISTO, 2003).

Como consequência, nas últimas décadas, as condições ambientais tornaram-se um fator de grande preocupação entre os órgãos ambientais. Vários órgãos, conselhos e instituições ambientais, tais como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), assim como Produção mais Limpa (PL), Produção e Consumo Sustentáveis (PCS), entre outros, estabeleceram normas com o objetivo de minimizar o impacto ambiental e controlar a ação humana sobre o meio ambiente, estimulando novas maneiras de produzir e consumir, visando ao desenvolvimento econômico e material sem prejudicar o meio ambiente, garantindo a sustentabilidade para a sociedade (www.mma.gov.br).

Ao longo do tempo, essas legislações ambientais se tornaram cada vez mais restritivas, quanto ao lançamento de efluentes industriais nos cursos d'água sem o tratamento adequado. Isto obrigou as indústrias a buscar tecnologias mais eficientes, adequando seus processos de produção às normas de qualidade e

gerando resíduos em menores quantidades e menos tóxicos e nocivos ao solo, à água e ao ar. Essas ações apontaram para um futuro com ações cada vez mais articuladas entre as indústrias, os órgãos governamentais e os consumidores, uma vez que o ego capitalista necessita ampliar as relações de consumo. Se não houver adequação entre legislação, fiscalização e produção sustentável a degradação ambiental pode atingir o patamar de catástrofe.

2.2 EFLUENTES INDUSTRIAIS E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR CORANTES

A geração e o lançamento de grandes quantidades de efluentes, no meio ambiente, são decorrentes de diversas atividades industriais, tais como das indústrias de fabricação de papéis, têxteis, de tintura, de cosméticos, de detergentes, de unidades petroquímicas e de curtumes, assim como das atividades agrícolas e domésticas e de esgotos sanitários (FREIRE *et al.*, 2000; DUTTA *et al.*, 2001). Devido às diferentes composições destes efluentes, das distintas toxidades e de outros agravantes, faz-se necessário tratá-los antes de serem lançados ao meio ambiente.

Dentre os principais contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais, destacam-se os corantes sintéticos, que têm sido objeto de amplo estudo no meio acadêmico, nos últimos anos e de grande preocupação dos órgãos ambientais. Várias indústrias fazem uso de corantes, tais como aquelas de celulose, papel, plástico e têxtil, dentre outras, porém aqueles oriundos das indústrias têxteis são considerados como os mais poluidores (REID, 1996 *apud* VANDEVIVERE *et al.*, 1998). Eles são caracterizados pela forte coloração, devido à presença de diversos corantes, utilizados no processo de lavagem, branqueamento e tingimento da fibra, além da utilização de outras substâncias químicas (CHAKRABORTY *et al.*, 2003; CHURCHLEY, 1994 *apud* VANDEVIVERE, 1998). A utilização de corantes pela humanidade é bastante antiga. O corante azul índigo, por exemplo, foi encontrado há cerca de 4000 anos atrás, nas antigas tumbas egípcias (GORDON e GREGORY, 1983 *apud* GUPTA e SUHAS, 2009). Este, entre outros corantes eram provenientes de plantas, animais ou minerais e preparados em pequena escala, mas foi a partir

de 1856, com a síntese do primeiro corante orgânico pelo estudante William H. Perkin, o corante mauveína, que outros novos corantes foram sintetizados (HUNGER, 2003 e VENKATARAMAN, 1965 *apud* GUPTA e SUHAS, 2009). Atualmente, existe uma grande diversidade de corantes sintéticos disponíveis comercialmente, mas a quantidade exata produzida no mundo é desconhecida, não havendo dados da quantidade que são liberados para o meio ambiente (FORGACS *et al.*, 2004).

Segundo matéria publicada na página eletrônica do Conselho Regional de Química – IV Região, em 22 de junho de 2011, no Brasil, a fabricação de corantes e pigmentos está diminuindo devido à concorrência com os produtos chineses e, também, devido à rigorosa política ambiental brasileira, quanto ao controle dos poluentes e o descarte de efluentes, exigindo um alto investimento na instalação de novas indústrias. Dessa forma, uma grande parte dos corantes sintéticos utilizados no Brasil é importada da China e da Índia.

Os corantes sintéticos são resistentes ao desbotamento por exposição à luz, agentes oxidantes, suor e água, ou seja, são compostos estáveis e difíceis de degradar devido à sua complexa estrutura química. Além disso, algumas moléculas do corante são tóxicas, cancerígenas e mutagênicas (NIGAM *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2003). A cor é o primeiro sinal visualizado em águas residuais, mesmo em baixas concentrações (inferior a 1,0 ppm), no caso de alguns corantes, sendo altamente indesejável (NEMEROW e DASGUPTA, 1991 *apud* POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; BANAT *et al.*, 1996).

Neste contexto, destaca-se a molécula do azul de metileno (Figura 2.1), utilizada como molécula modelo de poluentes orgânicos, em diversos trabalhos. Trata-se de composto aromático heterocíclico, solúvel em água, cuja fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319.85 g/mol. Ela caracteriza-se por ser um corante básico e catiônico que, em solução aquosa, dissocia-se em ânions cloreto e cátion, “azul de metileno”. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esse composto é denominado cloridrato de metiltiamina ou 3,7-bis (dimetilamino) fenazatiônio. Conforme a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos–FISPQ (2013), em caso de incêndio ele forma vapores perigosos e gases inflamáveis e pode se decompor em óxido de enxofre, óxido nítrico e cloreto de hidrogênio gasoso.

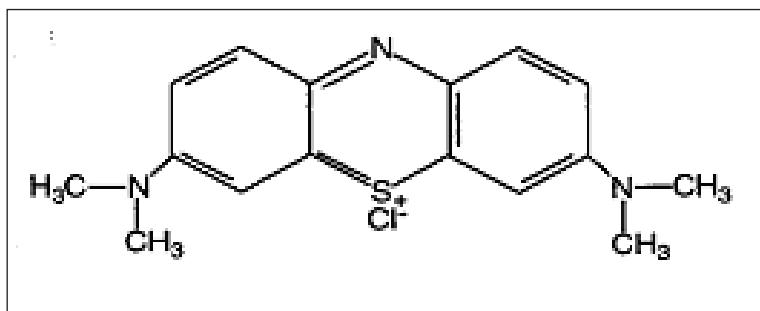


Figura 2.1- Representação estrutural do azul de metileno.

Embora o azul de metileno não seja considerado fortemente perigoso, pode causar alguns efeitos prejudiciais ao ser humano e aos animais. Se ingerido, pode causar náuseas, vômitos, diarreia, sensação de queimação, sudorese profusa, confusão mental, metemoglobinemia, além de dor de cabeça e dor no peito; se inalado, pode causar dificuldade respiratória (GHOSH e BHATTACHARYYA, 2002). Diante disso, a liberação de grandes quantidades de corantes nos cursos d'água se tornou um grande desafio para os pesquisadores e para a legislação ambiental, na busca por soluções adequadas que possam minimizar o efeito nocivo ao meio ambiente, tratando os efluentes antes de serem lançados nas fontes receptoras.

2.3 PROCESSOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Alguns efluentes industriais possuem alta carga de matéria orgânica, podendo conter inúmeras substâncias altamente recalcitrantes e tóxicas, de difícil degradação. Isto torna inviável a padronização dos processos de tratamento, devido à diversidade de efluentes gerados em cada indústria. Desta forma, diversos métodos têm sido utilizados com intuito de tratar estes efluentes, tais como: os processos convencionais (físicos, químicos e biológicos) e os processos oxidativos avançados (POAs), os quais tem despertado muita atenção nos últimos anos.

2.3.1 Processos físico-químicos e biológicos – Processos convencionais

A escolha de cada método de tratamento, ou mesmo a combinação entre ambos, depende das características do efluente a ser tratado e do nível de purificação desejado (ESPLUGAS *et al.*, 1996 *apud* KUNZ *et al.*, 2002).

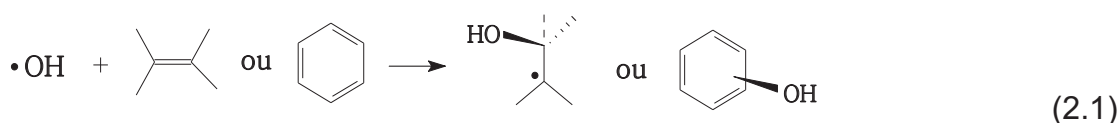
De maneira geral, os processos biológicos consistem no emprego de microorganismos que degradam a matéria orgânica, em presença de oxigênio (aeróbico), na ausência de oxigênio (anaeróbico) ou em um processo aeróbico-anaeróbico combinado. Apesar de apresentar baixo custo de operação, comparado com os processos físicos e químicos (CRINI, 2006), apresenta o inconveniente da dificuldade em degradar alguns corantes, pois para removê-los de forma contínua em estado líquido de fermentação, ele requer um tempo maior no processo descoloração-fermentação. Além disso, é necessário de um local maior para acondicionar o efluente contendo o corante (GUPTA e SUHAS, 2009; ROBINSON *et al.*, 2001). Além disso, os corantes sintéticos são moléculas resistentes à degradação biológica, em função da sua complexa constituição química, dificultando a sua remoção dos efluentes (CARLIELL *et al.*, 1996, *apud* SWAMINATHAN *et al.*, 2003; CRINI e BADOT, 2008).

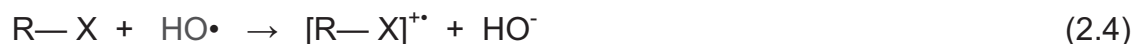
Os processos físico-químicos de tratamento, tais como a coagulação, a floculação, a sedimentação, o uso de membranas, a extração e a adsorção, dentre outros, são bastante utilizados no tratamento de efluentes. Entre esses processos convencionais, a adsorção com carvão ativado é o mais empregado, mas apresenta alguns inconvenientes, entre os quais o fato de transferir o poluente de fase ao invés de destruí-lo (DUTTA *et al.*, 2001; KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002). Por outro lado, os processos oxidativos avançados são alternativas bastantes promissoras no tratamento de efluentes, que contêm substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, os quais tem despertado bastante interesse na comunidade científica, nos últimos anos.

2.3.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, extremamente reativas e não seletivas, capazes de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos ou em produtos menos agressivos (SALAZAR *et al.*, 2012; ANDREOZZI *et al.*, 1999; MOTA *et al.*, 2008). Além disso, os POAs podem ser empregados no tratamento de águas contaminadas, mesmo em concentrações muito baixas de carga orgânica, em níveis de ppb, formando moléculas simples que se biodegradam mais facilmente (MOTA *et al.*, 2008).

Durante esse processo Bossmann *et al.* (1998) e Tang (2004) *apud* Mota *et al.* (2008) e Nogueira *et al.* (2007), os radicais hidroxila podem reagir com os contaminantes orgânicos através de diferentes mecanismos, dependendo da estrutura do composto alvo: (i) por adição eletrofílica do radical hidroxila ao composto orgânico aromático ou insaturado, ou seja, substratos orgânicos que possuem ligações π , conduzindo à formação de radicais orgânicos (Equação 2.1); (ii) por abstração de hidrogênio, que ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos; neste caso, o radical hidroxila reage com hidrocarbonetos alifáticos, removendo hidrogênio e produzindo radicais orgânicos, os quais se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido, iniciando reações oxidativas em cadeia e levando à mineralização do substrato orgânico, ou seja, formando dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (Equações 2.2 e 2.3) e (iii) transferência de elétrons, em que ocorre a redução do radical hidroxila a íon hidroxila pelo substrato orgânico. Este tipo de reação ocorre quando os dois mecanismos anteriores são desfavorecidos (Equação 2.4).





No meio reacional, os radicais hidroxila podem ser gerados através de diversos POAs, tais como: ozonólise, fotólise, fotocátalise, foto-Fenton e Fenton, os quais são responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.

A ozonólise (O_3/UV), consiste basicamente na combinação da radiação ultravioleta (254 nm) e de ozônio e/ou peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2). No processo, ocorre a decomposição do ozônio em solução aquosa, em meio alcalino, em presença de radiação ultravioleta (UV) formando o radical hidroxila. A adição de peróxido de hidrogênio à solução aquosa aumenta a decomposição do ozônio, formando mais radicais hidroxila e aumentando a eficiência da oxidação. (HOIGNÉ, 1998; GLAZE e KANG, 1989, *apud* ANDREOZZI *et al.*, 1999). Apesar da eficiência desse processo, ele apresenta algumas desvantagens, sendo a principal delas o custo relativamente elevado na produção do ozônio, além da sua baixa meia-vida (GOGATE e PANDIT, 2004).

Na fotólise (H_2O_2/UV), o radical hidroxila é formado a partir da clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio através da irradiação com luz ultravioleta, utilizando comprimento de onda inferior a 280 nm (BAXENDALE e WILSON, 1957 *apud* ANDREOZZI, 1999). A combinação do peróxido de hidrogênio com a radiação ultravioleta aumenta a eficiência do processo, uma vez que é gerada maior quantidade de radicais hidroxila (BENITEZ *et al.*, 2001).

A fotocátalise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor, geralmente dióxido de titânio, por uma radiação ultravioleta, em um comprimento de onda inferior a 380 nm, ocorrendo excitações de elétrons da camada de valência, envolvendo bandas de valência e condução, gerando assim radicais hidroxila, (CRITTENDEN *et al.*, 1996 *apud* KUO & HO, 2001), que podem oxidar a matéria orgânica em efluentes. No entanto, o processo apresenta algumas limitações, como

a dificuldade de separação das partículas de dióxido de titânio, uma vez que estes fotocatalisadores são utilizados na forma de finas suspensões, além da necessidade de uma fonte de luz artificial, o que aumenta o custo operacional (KUO e HO, 2001).

2.3.2.1 Reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

O processo Fenton foi descoberto em 1894 pelo engenheiro químico Henry John Horstman Fenton, estudando a oxidação do ácido tartárico em presença de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894 *apud* RAMIREZ *et al.*, 2010). Entretanto, apenas cerca de 40 anos mais tarde, Haber e Weiss (1934) identificaram que a oxidação era atribuída ao radical hidroxila. Desde então, vem crescendo o interesse pela oxidação de contaminantes orgânicos em presença de radicais hidroxila. (DUTTA *et al.*, 2001; BOSSMANN *et al.*, 1998 *apud* MOTA *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2008).

A reação clássica de Fenton consiste na reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio aquoso, em condições ácidas, levando à decomposição do peróxido de hidrogênio em íons hidroxila e radical hidroxila e à oxidação de espécies Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação 2.5). Neste caso, o peróxido é considerado como agente oxidante e o ferro como catalisador (NEYENS e BAEYENS, 2003; MOTA *et al.*, 2008; RAMIREZ *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011).

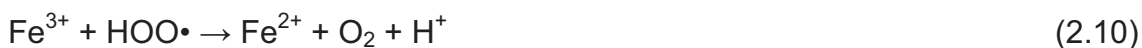


É importante resaltar que as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , mostradas na Equação 2.5, correspondem aos complexos aquosos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, que reagem com peróxido de hidrogênio, formando os complexos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}_4)]^+$ e $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_5)]^{2+}$, respectivamente (BOSSMANN *et al.*, 1998 *apud* MOTA *et al.*, 2008).

Além disso, podem ocorrer, durante o processo, outras reações entre os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formados (Equação 2.5) e o peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila e os radicais hidroperoxila ($\text{HOO}\cdot$), como mostram as Equações 2.6 e 2.7). Por outro lado, o radical hidroxila também pode oxidar a espécie Fe^{2+} a Fe^{3+} , em solução aquosa (Equação 2.8).



Em contrapartida, os íons férricos (Fe^{3+}) formados na reação podem reagir com o peróxido de hidrogênio e também com os radicais hidroperoxila ($\text{HOO}\bullet$), através de um processo redox, levando à regeneração de íons ferrosos (Fe^{2+}), de acordo com as Equações 2.9 e 2.10 fechando, assim, o ciclo redox. Neste caso, a reação entre as espécies Fe^{3+} e o peróxido de hidrogênio é denominada reação tipo-Fenton e os íons férricos atuam como catalisadores. No entanto, esta reação ocorre de forma mais lenta do que aquela representada pela Equação 2.5 (RAMIREZ *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2008).



O radical $\bullet\text{OH}$ pode iniciar a oxidação da molécula de poluentes orgânicos (R), através de vários mecanismos de degradação (Equações 2.11 a 2.13). Neste caso, os íons ferrosos podem também ser regenerados através da reação dos radicais orgânicos (R) intermediários com Fe^{3+} (Equação 2.12).



No entanto, alguns fatores podem interferir na degradação dos compostos orgânicos, dentre eles a concentração do peróxido de hidrogênio. Este reagente, quando presente em excesso, pode atuar como “sequestrador” de radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila ($\text{HOO}\cdot$) (Equação 2.6), que possui menor potencial de oxidação que o radical hidroxila. Os radicais $\text{HOO}\cdot$ também podem consumir as espécies $\cdot\text{OH}$ (Equação 2.7) ocorrendo, assim, uma diminuição na taxa de oxidação, uma vez que existirá menor quantidade de radicais hidroxila disponíveis para degradar a matéria orgânica (GOGATE e PANDIT, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O valor de pH do meio é outro parâmetro que tem papel importante na eficiência do processo Fenton homogêneo. Em valores de pH superiores a 4,0, há uma diminuição da taxa de decomposição devido à diminuição das espécies de ferro livres na solução, como consequência da precipitação de hidróxidos de ferro e da formação de complexos (GOGATE e PANDIT, 2004; LIN e LO, 1997). Além disso, em valores de pH inferiores a 2,5, ocorre a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio e, portanto, produz menor quantidade de radicais hidroxila, reduzindo a eficiência da degradação. Em altas concentrações de íon H^+ , os baixos valores de pH podem causar a eliminação dos radicais hidroxila (GALLARD *et al.*, 1998 *apud* GOGATE e PANDIT, 2004). Em pH básico, as espécies de ferro reagem com os íons hidróxido (OH^-), precipitando hidróxido de ferro (II) ou (III), que não reage com o peróxido de hidrogênio e, consequentemente interrompe a reação de Fenton (NEYENS e BAEYENS, 2003).

De acordo com alguns autores, o valor ótimo de pH para obter um melhor rendimento da reação de Fenton homogêneo é em torno de 3,0 (LIN e LO, 1997; PIGNATELLO, 1992 *apud* MOTA *et al.*, 2008). Desta forma, é necessário fazer o ajuste do pH no efluente a ser tratado antes da adição dos reagentes de Fenton. Outro parâmetro que deve levar em consideração também é a razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, quando se utiliza concentrações de Fe^{2+} maior do que a do peróxido de hidrogênio, os radicais hidroxila formados (Equação 2.5) podem reagir com o excesso de íons ferrosos (Equação 2.8), diminuindo a reação dos radicais hidroxila com os substratos orgânicos (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Embora o sistema Fenton homogêneo seja eficiente na degradação de contaminantes orgânicos, esse processo apresenta algumas desvantagens, entre as quais a formação de lamas, devido ao uso de sal de ferro, exigindo uma etapa

posterior de remoção do ferro dissolvido até um valor máximo (15mg/L) permitido pelo CONAMA (CONAMA, 2005); além disso, há a limitação do valor do pH (2,5-3,5), necessitando de neutralização do efluente antes de serem lançados nos cursos d'água (YAO *et al.*, 2013).

Para evitar estes problemas, os sistemas homogêneos estão sendo substituídos pelos heterogêneos. A grande vantagem deste processo é a utilização de catalisador na fase sólida, distinta do contaminante orgânico, assim como dos reagentes e produtos, facilitando sua separação após o tratamento do efluente. Além disso, não é necessário manter uma faixa estreita de pH. Neste contexto, destacam-se os óxidos de ferro puros ou suportados em uma matriz sólida, que têm sido extensivamente estudados, na oxidação de diversos contaminantes orgânicos, tais como goetita (YEH *et al.*, 2008) e compósitos de ferro e nióbia (OLIVEIRA *et al.*, 2007) e de ferro metálico e magnetita Fe^0/Fe_3O_4 (MOURA *et al.*, 2005), além de óxidos de ferro suportados em zeólita Y (RACHE *et al.*, 2014), carvão (RAMIREZ *et al.*, 2007) e sílica (SOON e HAMEED, 2013), entre outros.

Entre esses sistemas, os catalisadores de óxidos de ferro suportados em uma matriz carbonácea são considerados materiais promissores em reações de Fenton heterogêneo, no tratamento de efluentes industriais contendo contaminantes orgânicos, principalmente corantes sintéticos (LIMA *et al.*, 2013) Além de dispersar o óxido de ferro em sua superfície, conferindo porosidade e resistência mecânica ao catalisador, o carvão ativado pode atuar como catalisador na reação de oxidação de poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais, devido à presença de grupos funcionais na superfície.

2.4 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo, altamente poroso, de elevada área superficial específica, que apresenta uma estrutura complexa e desordenada. Este sólido representa uma forma grosseira do grafite com estrutura aleatória ou amorfa, possuindo diferentes tamanhos de poros, com fendas de dimensões moleculares (HAMERLINCK e MERTENS, 1994 apud MOHAN e PITTMAN, 2006). A estrutura do carvão ativado é composta por folhas e fitas de estruturas aromáticas dobradas várias vezes, semelhante a uma mistura de lascas de madeira e papel

amassado, com lacunas de dimensões moleculares variáveis entre as camadas, originando os microporos, como ilustrado na Figura 2.2. Esta estrutura altamente desorganizada do carvão depende do precursor e do seu tratamento, tornando complicada sua caracterização (STOECKLI, 1990; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

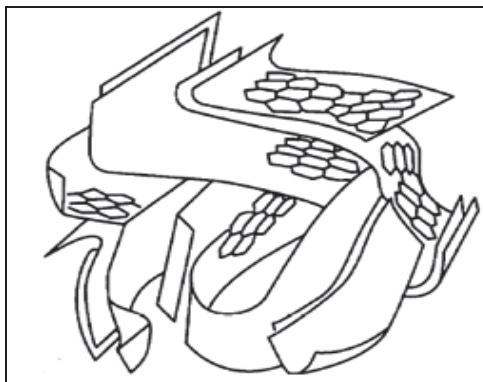


Figura 2.2. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (H. F. Stoeckli, 1990).

Existem carvões ativados que apresentam áreas superficiais específicas tão baixas quanto $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que são considerados adsorventes eficazes. Porém, para aplicações industriais, é mais conveniente que eles apresentem áreas superficiais específicas mais elevadas, que podem alcançar valores superiores a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dessa forma, o carvão ativado pode ser poroso ou não poroso, mais convenientemente definido como um material altamente poroso, produzido a partir de um material rico em carbono através de ativação física ou química (ROUQUEROL, 1999).

As propriedades físicas do carvão ativado estão relacionadas com a área superficial específica e a porosidade, enquanto as propriedades químicas dependem do tipo de grupos orgânicos presentes na superfície dos carvões, que lhes conferem determinadas características químicas. Sua porosidade, ou seja, distribuição de tamanho e a forma dos poros depende da natureza do precursor, dos métodos e das condições de ativação, além da química da superfície do sólido, influenciando também nas propriedades adsorptivas do carvão (LI et al., 2008).

Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabeleceu uma classificação dos poros, de acordo com a sua forma e tamanho. Os poros são classificados como abertos ou fechados, a depender da sua disponibilidade a um fluido externo, como representado na Figura 2.3. Os poros fechados (a) são inativos ao fluxo de fluido e de adsorção de gases, mas exercem influência sobre as propriedades macroscópicas como resistência mecânica, densidade e condutividade térmica. Os poros abertos (b, c, d, e, f) apresentam comunicação contínua com a superfície externa. Por outro lado, os poros como os representados por (b) e (f) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Os poros também podem ser interconectados, como mostrado em (e). Outra forma de classificá-los é de acordo com sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c e f), em forma de funil (d) ou em forma de fenda. A rugosidade da superfície exterior (g) não pode ser considerada como porosidade, a menos que tenha irregularidades que sejam mais profundas do que largas. Dessa forma, um sólido poroso é caracterizado como aqueles que apresentam poros, cavidades ou interstícios, que são mais profundos do que largos (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

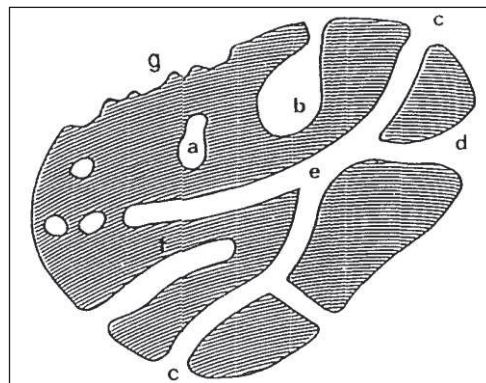


Figura 2.3. Representação de diferentes tipos de poros em um sólido (Rouquerol *et al.*, 1994).

Quanto ao tamanho, os poros podem ser classificados como micro, meso e macroporos: aqueles com diâmetro entre 0 e 2 nm são chamados de microporos, enquanto os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos e aqueles com diâmetro maior que 50 nm são designados como macroporos, como

ilustrado na Figura 2.4 (ROUQUEROL *et al.*,1994). Os microporos são aqueles que dão a maior contribuição para a área superficial específica, além de proporcionar maior capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões, como os gases e grande parte dos solventes. Os mesoporos apresentam importância considerável na adsorção de moléculas grandes, como corantes. Por outro lado, os macroporos servem como um meio de transporte para o adsorvato, não apresentando importância no processo adsorção de moléculas (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998; SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2012).

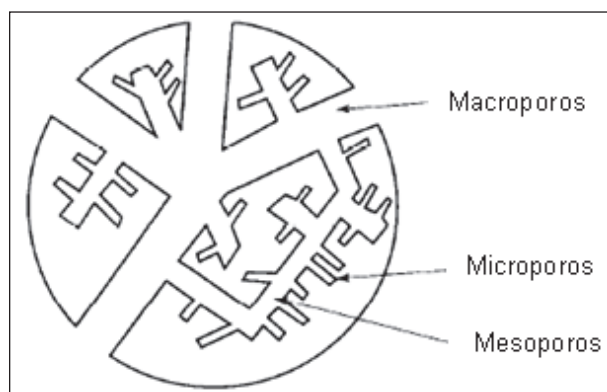


Figura 2.4. Representação esquemática de um grão de carvão ativado (Rodriguez-Reinoso, 1998).

O carvão ativado é composto de 60 a 95% de carbono e de uma quantidade relativamente baixa de heteroátomos, principalmente oxigênio e hidrogênio, além de nitrogênio e enxofre, associados a outros elementos inorgânicos, que formam as cinzas (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; SEREDYCH *et al.*, 2003). A quantidade e a natureza química destes elementos dependem do precursor do carvão, do método de preparação/ativação e das condições de tratamento (LÁSZLÓ, 2005).

A presença de heteroátomos, ligados quimicamente aos átomos de carbono na superfície do carvão formando grupos funcionais, determina o caráter ácido/básico ou hidrofílico/hidrofóbico, assim como a capacidade adsortiva ou as propriedades catalíticas ou eletroquímicas dos carvões ativados (BHATNAGAR *et al.*, 2013; MORENO-CASTILLA *et al.*, 2000; NOWICKI *et al.*, 2010). O caráter ácido está relacionado com os grupos superficiais que contém oxigênio, enquanto a

basicidade pode estar relacionada com elétrons π ressonantes dos anéis aromáticos, atraindo assim os prótons ou pode também estar relacionada com grupos que contêm nitrogênio, que é capaz de se ligar a prótons (SHAFEEYAN *et al.*, 2010; LÁSZLÓ, 2005). Na Figura 2.5, estão representados os grupos responsáveis pelo caráter ácido e básico dos carvões.

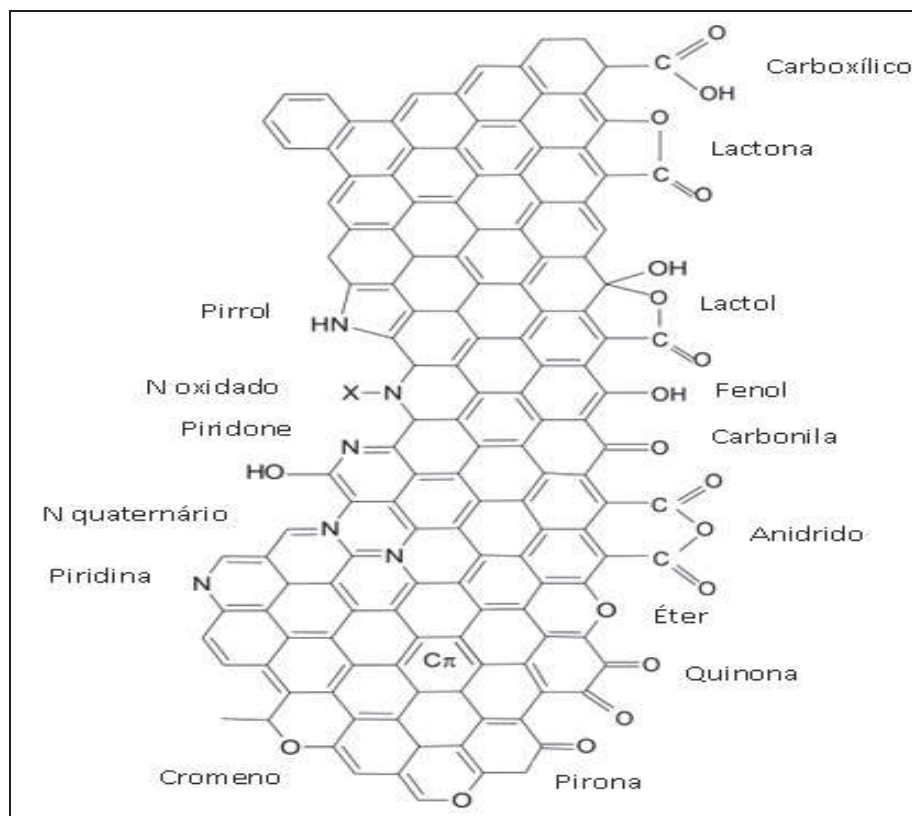


Figura 2.5. Alguns grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície de carvões ativados.

A química da superfície do carvão, e conseqüentemente, o caráter ácido e básico da sua superfície, podem ser modificados através de processos biológicos e físico-químicos, (BHATNAGAR *et al.*, 2013), tais como tratamento térmico, oxidação ou impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos. A oxidação é uma das modificações convencionais mais utilizadas, em que se empregam agentes oxidantes, em fase gasosa ou em solução. Os agentes oxidantes gasosos mais utilizados são: oxigênio, vapor d' água e dióxido de carbono ou soluções oxidantes

tais como aquelas de ácido nítrico, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, entre outros (COOKSON, 1980 *apud* JARAMILLO *et al.*, 2010).

As propriedades do carvão ativado, tais como a área superficial específica elevada, a estrutura interna de poros bem desenvolvida, consistindo em micro, meso e macroporos, bem como a variedade de grupos funcionais presentes na sua superfície, os tornam materiais com potencial de aplicação nas mais diversas áreas.

2.5 APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões vêm sendo utilizados ao longo de milhões de anos. Desde 1500 a.c, os egípcios já usavam esses materiais como adsorventes medicinais e como agentes purificantes, obtidos através da carbonização da madeira. O carvão vegetal foi utilizado, pela primeira vez, na Índia antiga na filtração de água potável (CHEREMISINOFF e ANGELO, 1980 *apud* MOHAN e PITTMAN, 2006). Industrialmente o carvão ativado foi produzido entre os anos de 1900 e 1901 para substituir aquele fabricado a partir de ossos, para ser utilizado no refino do açúcar. Na forma de pó, foi produzido comercialmente pela primeira vez na Europa, no início do século 19, utilizando madeira como matéria-prima. No tratamento de água, o carvão ativado foi utilizado pela primeira vez em 1930 nos Estados Unidos da América para a eliminação de gosto e odor da água contaminada (BANSAL *et al.*, 1988 e MANTELL, 1968 *apud* MOHAN e PITTMAN, 2006).

Desde aquela época, devido as suas propriedades, o carvão ativado vem se destacando como um material de vasta aplicabilidade em diversos ramos industriais, tais como nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia, automotiva, na medicina e em sistemas de filtragem, bem como no tratamento de efluentes, entre outras aplicações. Diante disso, o carvão ativado tornou-se objeto de grande interesse científico, envolvendo pesquisas para diversas aplicações, entre as quais como adsorvente de íons metálicos (cobre) em água (GOYAL *et al.*, 2001), na adsorção de corantes a partir de soluções aquosas (SHI *et al.*, 2010; REDDY *et al.*, 2012), como catalisador na reação de hidroxilação do benzeno para produzir fenol (XU *et al.*, 2012), como catalisador no processo de fotocatalise para oxidação do fenol (VELASCO *et al.*, 2013) e na reação de Fenton para a remoção do corante azul de

metileno em soluções aquosas (LIMA *et al.*, 2013). Além disso, nos últimos anos, os carvões ativados têm recebido considerável atenção como suporte catalítico para diversas reações, incluindo a reação de desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno (HOLTZ *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008). Isto se deve às suas características, como resistência mecânica, elevada área superficial específica e alta estabilidade sob condições de reação, tanto em meio ácido como básico, diferenciando-se de outros suportes (AUER *et al.*, 1998).

2.6 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A escolha da matéria-prima para a produção do carvão ativado é de suma importância. Os principais requisitos que devem ser levados em consideração, quanto à escolha do precursor do carvão, são o seu elevado teor de carbono, baixo teor de cinzas, (baixa quantidade em matéria inorgânica) e teor relativamente alto de componentes voláteis, além de difícil degradação durante o armazenamento, facilidade na ativação e disponibilidade e custo (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

As biomassas lignocelulósicas são matérias-primas que estão sendo bastante utilizadas na produção do carvão ativado. Elas são compostas de 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos (SANTOS *et al.*, 2012). Entre a vasta quantidade de biomassas utilizadas como precursoras do carvão, pode-se citar a casca de laranja (KHALED, *et al.*, 2009), sabugo de milho (AWORN *et al.*, 2009), bagaço de cana (RUFFORD *et al.*, 2010), caroços de azeitona (SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2012), madeira (YORGUN *et al.*, 2009), casca de coco (LIMA *et al.*, 2013) e casca de amendoim (WU *et al.*, 2013; AL-OTHMAN, *et al.*, 2012; WILSON *et al.*, 2006). As cascas de amendoim são biomassas constituídas por hemicelulose, celulose e lignina. Estas apresentam elevado teor de carbono e baixo teor de cinzas, que são os principais requisitos na utilização da biomassa, como matéria-prima para produção de carvão ativado (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

2.6.1 Casca de amendoim

O amendoim é uma planta dicotiledônea da família *Fabaceae*, pertencente à espécie *Arachis hypogaea* L., medindo entre 30-50 cm de altura, ramificada, com caule pequeno e flores amareladas, que depois de fecundadas inclinam-se e penetram no solo, onde há o desenvolvimento do fruto. Daí a origem da palavra amendoim, que vem do tupi *mandu'wi*, que significa “enterrado”. É uma planta originária da América do Sul, cuja difusão ocorreu através dos indígenas ao migrarem para as várias regiões do México, América Latina e América Central. No século XVIII foi introduzida na Europa e no século XIX difundiu-se do Brasil para a África e do Peru para as Filipinas, China, Japão e Índia (TRUCOM, 2013).

O amendoim é um produto cultivado em todo o Brasil, segundo o IBGE. Em junho de 2013 foi estimada uma produção nacional em 365.851 toneladas de amendoim com casca, sendo o Estado de São Paulo o maior produtor nacional, responsável por 87,6% desse total. Na região Nordeste, os principais estados produtores são Bahia, Sergipe, Paraíba, e Ceará.

Atualmente o amendoim é considerado uma das leguminosas produtoras de grãos mais plantadas em todo o mundo, sendo de grande importância em praticamente todos os países, devido à sua vasta aplicação, seja em forma de doces e salgados e em indústrias de óleos, entre outras aplicações (www.copercana.com.br). Sua casca (Figura 2.6) é obtida no beneficiamento do amendoim, que é comercializado em vagens. Durante o processo industrial, a casca é separada da semente gerando resíduos que contribuem para a poluição ambiental. Este problema pode ser minimizado agregando-se valor econômico a este resíduo agroindustrial, através do seu aproveitamento como matéria-prima do carvão ativado, proporcionando uma alternativa de baixo custo para produzir carvões ativados.



Figura 2.6. Casca de amendoim.

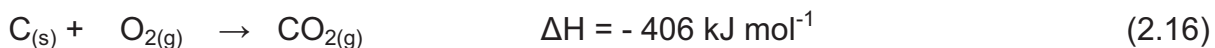
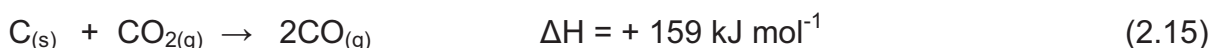
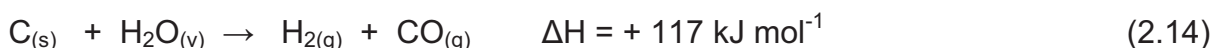
2.7 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados podem ser obtidos pela carbonização/pirólise e pela ativação física ou química de materiais carbonáceos. De maneira geral, a carbonização é conduzida em atmosfera inerte, em temperaturas inferiores a 700 °C, durante a qual ocorre a despolimerização, o craqueamento e a desidratação da lignina e celulose, levando a um carvão com estrutura de poros rudimentar, além de produtos como alcatrão, líquidos voláteis e gases (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Quando os materiais orgânicos são aquecidos, eles sofrem decomposição pirolítica, resultando em perda de água, dióxido de carbono e vários tipos de moléculas orgânicas, tais como cetonas e alcoóis, entre outras. Progressivamente há um aumento das razões C/O e C/H, mas heteroátomos (principalmente hidrogênio, oxigênio, cloro, nitrogênio e enxofre) permanecem ligados quimicamente às extremidades das macromoléculas aromáticas e estas são transformadas em complexos superficiais (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

A ativação consiste no emprego de agentes químicos, sendo classificada em física ou química, podendo haver a combinação delas. O objetivo do processo de ativação é elevar a porosidade e aumentar o volume de poros do carvão (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007).

2.7.1 Ativação Física ou Térmica

A ativação física, também chamada de ativação térmica, consiste de duas etapas. Na primeira delas, ocorre a carbonização do material carbonáceo em atmosfera inerte, seguida da ativação em atmosfera oxidante. Normalmente, os agentes ativadores utilizados são o dióxido de carbono ou vapor de água ou a mistura destes dois gases, em temperaturas elevadas que podem variar, principalmente na faixa de 800 a 1000 °C. O oxigênio molecular também pode ser empregado como agente ativador, mas não é muito utilizado, uma vez que sua reação com carvão (Equação 2.16) é altamente exotérmica e de difícil controle. Por outro lado, a oxidação do material carbonizado, utilizando vapor de água e dióxido de carbono, é uma reação endotérmica, como representadas pelas Equações 2.14 e 2.15, respectivamente (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Na gaseificação do carvão com dióxido de carbono, há maior desenvolvimento da microporosidade, enquanto que com o vapor de água produz sólidos com uma larga distribuição de poros, com largura dos microporos e mesoporos mais desenvolvida (CHEN *et al.*, 2011).



2.7.2 Ativação Química

Na ativação química, a carbonização e a ativação ocorrem em uma única etapa, em que o precursor é previamente impregnado com diferentes agentes químicos, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco ou hidróxido de sódio ou de potássio, entre outros. O material impregnado é, então, carbonizado sob atmosfera

inerte, gerando poros, que se tornam acessíveis quando o agente ativante é removido através da etapa de lavagem (PRAUCHNER e RODRIGUEZ-REINOSO, 2012).

Na ativação química, a impregnação da biomassa lignocelulósica com agentes químicos ocasiona reações que levam à fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Cada agente específico proporciona modificações nas características iniciais do precursor e, conseqüentemente, na porosidade do material resultante. Estas modificações estão relacionadas com o grau de impregnação, ou seja, com a razão entre a matéria-prima e o agente ativante, além da temperatura e tempo de ativação (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

A ativação química, comparada com a física, apresenta as seguintes vantagens: maior rendimento, é realizada em uma única etapa e ocorre em temperaturas mais baixas (400-900 °C) resultando em uma estrutura porosa mais desenvolvida. Além disso, parte dos agentes ativantes utilizados pode ser recuperada (CHEN *et al.*, 2011; IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007).

2.8 COMPOSTOS DE FERRO E SUAS PROPRIEDADES

O ferro é o mais utilizado entre todos os metais, sendo o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Os seus estados de oxidação mais comuns e estáveis são +2 e +3. O metal apresenta alta reatividade gerando diversos compostos, como carbonatos, sulfetos, haletos e óxidos, entre outras espécies químicas (LEE, 1999).

Os óxidos de ferro estão presentes em várias esferas da terra, tais como na litosfera, pedosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera e se apresentam na forma de óxidos, hidróxidos ou óxido-hidróxido. Existem cerca de dezesseis óxidos de ferro, sendo os principais a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). Esses compostos podem ser facilmente obtidos em laboratório (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita, de fórmula Fe_3O_4 , é um óxido magnético não estequiométrico contendo ferro divalente e trivalente, diferindo-a dos outros óxidos. A estrutura deste óxido possui célula unitária cúbica de face centrada, formada por átomos de oxigênio distribuídos ao longo do arranjo cristalográfico, como representado na

Figura 2.7. A célula unitária apresenta íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (ou sítio A) e íons Fe^{3+} e Fe^{2+} no sítio octaédrico (ou sítio B), ou seja, os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons Fe^{3+} e os sítios octaédricos são ocupados por igual número de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Sua estrutura cristalina é do tipo espinélio invertido (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Devido ao seu baixo custo e às suas propriedades químicas, os óxidos de ferro são amplamente empregados como catalisadores heterogêneos em uma grande variedade de reações químicas, entre as quais a oxidação de contaminantes em meio aquoso, a reação de Fischer-Tropsch (POUR *et al.*, 2014), a produção de hidrogênio a partir do gás natural (ACHA *et al.*, 2014), a desidrogenação do etilbenzeno para produção de estireno (SANTOS *et al.*, 2008) e a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono (PEREIRA *et al.*, 2008).

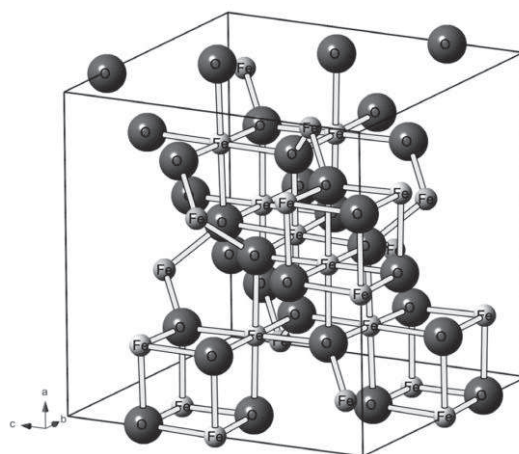


Figura 2.7 Representação da estrutura cristalina da magnetita (Oliveira *et al.*, 2013).

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS USADOS

Os reagentes utilizados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores, assim como o gás utilizado na carbonização/ativação e calcinação das amostras estão relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Nome, fórmula molecular e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	PROCEDÊNCIA
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Hidróxido de potássio	KOH	Vetec
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Nitrato de ferro III nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Vetec
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Vetec
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	Vetec
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI	Merck
Solução padrão do azul de metileno (5% em água)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI	Sigma-aldrich
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂ (30%)	Merck
Nitrogênio	N ₂	White Martins

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Tratamento da casca de amendoim

As cascas de amendoim, oriundas da cidade de Cruz das Almas no Recôncavo Baiano, foram expostas ao sol para a perda de umidade e evitar a propagação de fungos. Em seguida, foram lavadas com água destilada para a remoção de poeiras e qualquer material indesejável e secas em estufa, a 110 °C por aproximadamente 24 h. Após esta etapa, a biomassa foi triturada, passada em um moinho de facas e, em seguida, em um peneirador da marca Retsch, modelo AS 200 para obtenção de partículas entre 40 e 60 mesh.

3.2.2 Preparação do suporte carvão ativado

A síntese do carvão ativado foi baseada no método desenvolvido por Nowicki e col. (2010) com algumas modificações. Neste caso, foi empregado o processo de ativação química, utilizando hidróxido de sódio e de potássio como agentes ativadores. Inicialmente, a casca de amendoim moída foi impregnada com uma solução de hidróxido de sódio, utilizando razão em massa de casca/agente ativante 2:1. Em um balão volumétrico, adicionou-se a casca de amendoim e a solução de hidróxido de sódio, em uma quantidade suficiente para cobrir todo o sólido. Em seguida, o balão foi colocado em um rotaevaporador, em uma rotação de 70 rpm, à temperatura ambiente, por um período de 2 h. Posteriormente, o material foi seco em estufa, a 120 °C, por 24 h. Nas etapas de ativação e carbonização, o material seco foi acondicionado em uma cela de quartzo, que foi acoplada em um forno horizontal, mostrado Figura 3.1. Em seguida, a amostra foi submetida a um aquecimento programado (10 °C min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio (100 mL min⁻¹), até 600 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após este tempo, o sistema foi resfriado até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. O material obtido foi macerado e peneirado em 100 mesh. Em seguida, foi lavado com uma solução de ácido clorídrico (5%

v/v) e centrifugado (3000 rpm) por 10 min . Este procedimento foi repetido três vezes. Após esta etapa, o carvão foi lavado com água deionizada a 80 °C e centrifugado (3000 rpm) por 10 min. As etapas de lavagem e centrifugação foram repetidas até que o pH da solução alcançasse um valor entre 6-7. Posteriormente, os carvões ativados foram secos a 120 °C, por 24 h. O procedimento descrito também foi utilizado para preparar o carvão ativado com hidróxido de potássio. Os suportes obtidos com hidróxido de sódio e hidróxido de potássio foram designados como CANa e CAK, respectivamente.

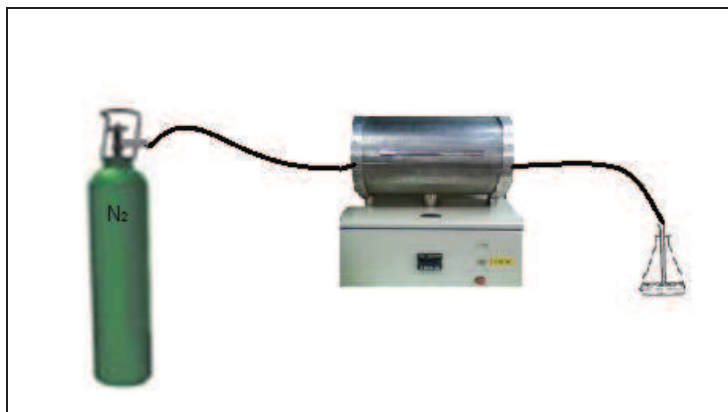


Figura 3.1. Esquema representativo da etapa de carbonização/ativação usada na preparação do carvão ativado pelo método de ativação química.

3.2.3 Impregnação do ferro ao suporte carvão ativado

A incorporação do metal, nos suportes carvão ativado com hidróxido de sódio e de potássio, foi realizada via impregnação úmida, utilizando nitrato de ferro III nonahidratado como precursor do metal. Foram empregadas quantidades do sal metálico de modo a obter as percentagens desejadas de ferro (5, 10 e 15% em massa).

Na impregnação do metal nos suportes, o carvão ativado foi disperso na solução aquosa de nitrato férrico, permanecendo sob agitação, durante 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi mantido a 75 °C, até à evaporação do solvente. Os sólidos obtidos foram, então, secos em estufa a 120

°C, durante 16 h e aquecidos ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min), sendo mantidos nesta temperatura por 2 h, obtendo-se assim Amostras CANa e CAK com 5,10 e 15% de ferro.

3.2.4 Preparação de óxidos de ferro

Para efeito de comparação, também foram preparados os óxidos de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4).

O óxido de ferro, na fase magnetita, foi preparado partindo-se de uma solução do nitrato de ferro III nonahidratado (1 mol L^{-1}). Esta solução foi adicionada, juntamente com uma solução concentrada (28-30% v/v) de hidróxido de amônio a um béquer contendo 25 mL de água destilada, sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. A adição das duas soluções foi realizada empregando-se uma bomba peristáltica. Após a adição completa da solução de nitrato férrico, o valor do pH foi ajustado para 10,2 e o sistema foi mantido sob agitação constante, durante 30 min. Em seguida, a solução foi centrifugada a 3000 rpm, por 5 min e o gel obtido foi lavado com solução de acetato de amônio (5% m/v) e centrifugado (3000 rpm) por 5 min. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido quatro vezes. O gel foi seco em estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 24 h, moído e peneirado em 100 mesh. O sólido obtido foi aquecido ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}), permanecendo nesta temperatura durante 2 h. O mesmo procedimento de síntese foi empregado para obter a hematita, sendo que a lavagem foi realizada com água destilada. Os materiais obtidos na forma de magnetita e hematita foram designados como MGH e H, respectivamente.

3.2.5 Nomenclatura das amostras obtidas

Os nomes utilizados para identificar as amostras obtidas bem como o teor de ferro nominal estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Nomenclatura das amostras puras e suportadas em carvão ativado.

Amostras	Agente ativante	Teor de ferro nominal (%)
MGH	-	--
H	-	67
CANa	NaOH	-
CAK	KOH	-
5Fe/CANa	NaOH	5
10Fe/CANa	NaOH	10
15Fe/CANa	NaOH	15
5Fe/CAK	KOH	5
10Fe/CAK	KOH	10
15Fe/CAK	KOH	15

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A casca de amendoim foi caracterizada pelos seguintes métodos: determinação do teor de umidade, de cinzas e de voláteis, análise química por espectroscopia de fluorescência de raios-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os suportes e catalisadores obtidos foram caracterizados por: termogravimetria (TG), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), medida de área específica e porosidade, redução termoprogramada (TPR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia Raman.

3.3.1 Análise química elementar da casca de amendoim

A análise química elementar da casca de amendoim *in natura* foi determinada através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Essa técnica consiste na determinação elementos químicos presentes em uma determinada amostra, através da emissão de raios X característicos de cada átomo. Nesta técnica, os raios X incidem nos átomos da amostra a ser analisada e ejetam elétrons das camadas mais próximas do núcleo (K, L, M), ou seja, camadas mais internas dos átomos, gerando vacâncias. Estas vacâncias são imediatamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas e, ao mesmo tempo há emissão de raios X, característicos de cada elemento, permitindo a identificação dos elementos presentes na amostra (PARREIRA, 2006).

A composição química dos elementos presentes na biomassa *in natura* foi determinada em um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo XRF-700HS, marca Shimadzu. A amostra foi preparada na forma de pastilha e prensada sob 3 t, durante 5 min, utilizando ácido bórico como dispersante.

3.3.2 Determinação do teor de umidade da casca de amendoim

A análise do teor de umidade da casca de amendoim foi realizada de acordo com o método ASTM E-1756. Inicialmente, a amostra foi acondicionada em um cadinho de porcelana, previamente aquecido a 950 °C durante 30 min e resfriado em dessecador. Em seguida, a amostra foi aquecida em estufa a 105 °C, por 1 h e submetida ao resfriamento em dessecador até à temperatura ambiente. Para calcular o teor de umidade utilizou-se a Equação 3.1, em que: TU = teor de umidade (%); M_c = massa do cadinho (g); $M_{i_{ca}}$ = massa inicial do cadinho contendo a amostra (g) e $M_{f_{ca}}$ = massa final do cadinho com a amostra (g).

$$\% TU = [(M_{ica} - M_{fca}) / (M_{ica} - M_c)] \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.3 Determinação do teor de cinzas da casca de amendoim

A determinação do teor de cinzas consiste na medida do conteúdo das espécies químicas inorgânicas presentes na biomassa.

O teor de cinzas foi determinado utilizando o método ASTM E-1755. As amostras, previamente secas a 105 °C por 1 h, foram aquecidas a 575 °C, por 3 h. Após este tempo, a amostra foi transferida para um dessecador para resfriar até à temperatura ambiente e, em seguida, foi pesada. Posteriormente, o cadinho, contendo a amostra, foi levado novamente à mufla e mantido a 575 °C durante 1 h, sendo posteriormente resfriado em dessecador. Este procedimento foi repetido até que a massa, após o resfriamento, permanecesse constante. Utilizou-se a Equação 3.2 para determinar o teor de cinzas, em que: C_z = teor de cinzas da amostra (%); M_r = massa residual da calcinação (g) e M_b = massa da biomassa (g).

$$C_z = (M_r / M_b) \times 100 \quad (3.2)$$

3.3.4 Determinação do teor de materiais voláteis da casca de amendoim

Através do método ASTM D-5832, determinou-se o teor de materiais voláteis, através da perda de massa da amostra sob condições controladas.

Inicialmente, eliminou-se a umidade presente na casca de amendoim, conforme procedimento descrito no item 3.3.1. Após esta etapa, pesou-se cerca de 1 g da amostra em um cadinho com tampa, previamente calcinado a 950 °C, por 30 min, que foi resfriado em dessecador. Em seguida, o cadinho contendo a amostra foi aquecido a 950 °C por 7 min e resfriado em dessecador. O teor de materiais voláteis, presentes na casca de amendoim, foi calculado utilizando as

Equações 3.3 e 3.4, em que: PM = perda de massa (%); M_c = massa do cadinho com a tampa; M_{ca} = massa do cadinho com a tampa e com a amostra; M_{cav} = massa do cadinho com a tampa após volatilização; MV = material volátil contida na amostra (%); PM = perda de massa (%) e TU = teor de umidade (%).

$$PM = (M_{ca} - M_{cav}) / (M_{ca} - M_c) \times 100 \quad (3.3)$$

$$MV = PM - TU \quad (3.4)$$

3.3.5 Termogravimetria

A casca de amendoim e os carvões obtidos foram caracterizados pela técnica de termogravimetria (TG). Através desta técnica, determinou-se a temperatura de carbonização/ativação utilizada para preparar os carvões ativados e também se avaliou a estabilidade térmica dos carvões ativados (suportes) e catalisadores.

A termogravimetria pertence a um grupo de técnicas, conhecido como análise térmica, pelas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são medidas em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada (SKOOG et al., 2002). Dentre os vários métodos, destaca-se a termogravimetria (TG), através da qual a massa da amostra é medida constantemente em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra é elevada. A curva de decomposição térmica gerada, chamada também de termograma é um gráfico da massa ou do seu percentual em função da temperatura ou do tempo. Através desta técnica, determina-se a variação de massa durante o aquecimento da amostra em temperatura programada, permitindo determinar as variações térmicas que ocorrem na amostra, à medida que a temperatura é aumentada, indicando mudanças de fases, ou outras transformações, que ocorrem no material em diferentes temperaturas. O sistema instrumental consiste de uma balança sensível em μg , acoplada a um forno programável monitorada por um

programa de microcomputador e de um sistema de gás de purga, que pode ser um gás inerte ou oxidante (SCHMAL, 2011).

Para o presente trabalho foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Durante as análises, a amostra (50 mg) foi submetida ao aquecimento, a uma taxa de 20 °C/min, desde 25 até 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio.

3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia consiste no estudo da energia radiante incidente em uma amostra, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares. A variedade de métodos espectroscópicos é classificada de acordo com a região do espectro eletromagnético. Dentre os vários métodos, destaca-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Esta técnica baseia-se nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. A molécula só absorve radiação no comprimento de onda no infravermelho se sofrer variação no seu momento de dipolo decorrente de seus movimentos rotacionais e vibracionais, ou seja, os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula provocam mudança no seu momento de dipolo, havendo uma interação da molécula com a radiação eletromagnética, com isso ocorre à absorção de energia, que é observada na forma de bandas (SKOOG et al., 2002; SCHMAL, 2011).

Na espectroscopia do infravermelho, são empregados dois tipos de espectrômetros: o dispersivo e aquele com transformada de Fourier. A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) emprega a operação matemática conhecida como transformada de Fourier para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma, chamado interferômetro de Michelson. O método foi desenvolvido para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para medir distâncias com bastante exatidão. Este tipo de espectrômetro representa um avanço na

espectroscopia no infravermelho, em relação ao espectrômetro do tipo dispersivo. A introdução da transformada de Fourier trouxe diversas vantagens a esta técnica, dentre elas, a maior velocidade e sensibilidade, pois todas as frequências são medidas e detectadas simultaneamente; melhor aproveitamento da potência luminosa; maior exatidão na calibração do comprimento de onda; simplicidade mecânica e resolução constante. (SKOOG et al., 2002; SCHMAL, 2011).

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar a presença de grupos funcionais na superfície dos catalisadores. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum One. As amostras foram utilizadas na forma de pastilhas, após serem misturadas mecanicamente com brometo de potássio de pureza espectroscópica.

3.3.7 Difração de raios X

Os raios X são gerados a partir do choque dos elétrons emitidos pelo cátodo aquecido por uma corrente elétrica, com o alvo metálico (ânodo). Quando estes elétrons se chocam com o ânodo, há transferência de energia para os elétrons dos átomos dos ânodos. Então, estes elétrons energizados são acelerados e emitem ondas eletromagnéticas que são os raios X. Estes são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m, 1,0 Å ou 0,1 nm, que é da mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos da rede cristalina (ATKINS, 1999).

Essa técnica baseia-se na interação dos raios X com os elétrons dos átomos que compõe o material a ser analisado, resultando em espalhamento do feixe incidente de raios X pelo elétron, que pode ser elástico ou inelástico. No espalhamento inelástico, a onda espalhada não tem direção definida e nem a mesma energia em relação à onda incidente, ocorrendo interferência destrutiva. Por outro lado, no espalhamento elástico, a onda espalhada tem direção definida e mesma fase e energia da onda incidente, ocorrendo interferência construtiva. Para que ocorra esta interferência ou difração de raios X, é necessário que os

átomos, que espalham os raios X, presentes na estrutura do cristal estejam em uma distância próxima ao do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, (Equação 3.5), em que λ representa o comprimento de onda da radiação incidente; n é a ordem de difração (um número inteiro); d corresponde à distância interplanar do conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente ou feixe difratado e os planos cristalinos (ATKINS, 1999).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.5)$$

A técnica de difração de raios X é uma das mais utilizadas na identificação de materiais. Através dela, é possível determinar o tamanho do cristal, medir a distância entre os planos de átomos de uma rede cristalina, utilizando a Lei de Bragg, e determinar as suas posições com exatidão. É uma técnica simples, prática e rápida, que fornece resultados confiáveis, já que o perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina (FARRAUTO e BARTHOLOMEW, 1997).

Neste trabalho, as análises foram conduzidas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XDR-600, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060$ A), filtro de níquel, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e numa faixa de varredura de 2θ de $10-80^\circ$. As amostras foram analisadas em forma de pó, sendo acondicionadas em porta-amostras de vidro e submetidas às análises.

3.3.8 Medida da porosidade e da área superficial específica

O processo de adsorção é a base para medir as propriedades texturais de diversos sólidos, tais como área superficial específica, porosidade: volume de poros e distribuição de tamanho de poros.

Ele é um fenômeno que ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$) e consiste na interação entre as partículas de um gás ou de um líquido com a superfície de um

sólido. Neste caso, o gás ou líquido que permeia o sólido é denominado de adsorvato e o sólido, ao qual o adsorvato está ligado, chama-se adsorvente. A depender da força de interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, a adsorção pode ser denominada como física ou química. Se a força é fraca, equivalente àquelas de van der Waals, semelhante às que causam condensação de um gás para formar um líquido, denomina-se adsorção física ou fisissorção; neste caso, o calor desprendido pela adsorção é relativamente baixo, o processo é reversível e há formação de multicamadas. Por outro lado, na adsorção química ou quimissorção, as partículas unem-se aos centros ativos da superfície do adsorvente através de ligações químicas fortes, havendo a formação de um complexo de superfície, o que torna o processo irreversível, com a formação de uma única camada (monocamada) sobre a superfície do adsorvente (SCHMAL, 2011; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Através das isotermas de adsorção, pode-se determinar o volume de gás adsorvido sobre o sólido em função da pressão parcial do vapor à temperatura constante. De acordo com IUPAC, as isotermas foram classificadas em seis tipos, como apresentadas na Figura 3.2.

O formato de cada isoterma está associado ao tipo de poros presentes no sólido. As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, enquanto aquelas dos tipos II e III estão associadas a materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V assemelham-se àquelas dos tipos II e III, respectivamente, apresentando histerese. Este fenômeno é geralmente associado ao enchimento e esvaziamento dos poros por condensação capilar, enquanto as isotermas do tipo V são também típicas de sólidos mesoporosos. Nas isotermas do tipo III e V, a similaridade à baixa pressão é indicativa de interação fraca entre o adsorvente e adsorvato; esses tipos são pouco frequentes. As isotermas do tipo VI são raras e ocorrem em superfícies uniformes não porosas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; ROUQUEROL, 1999).

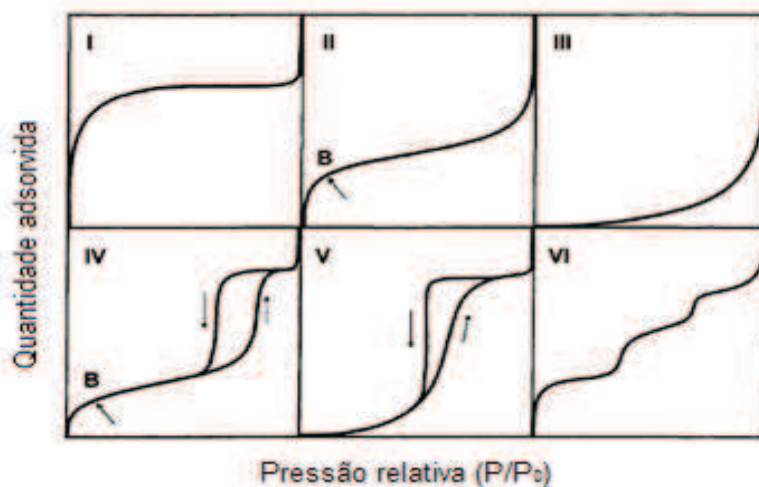


Figura 3.2 Isothermas de adsorção segundo classificação IUPAC (SING *et al.*, 1985 *apud* ROUQUEROL, 1999).

De acordo com a IUPAC, os tipos de histerese (a curva de adsorção não coincide com a de dessorção) observados nas isothermas são associadas aos formatos dos poros, correspondendo aos mecanismos de condensação e evaporação do líquido e são classificadas em quatro tipos, H1 a H4, (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

A área superficial específica de um sólido pode ser determinada a partir da isoterma de adsorção física do gás, através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método baseia-se na capacidade de cada espécie ser adsorvida em uma monocamada, permitindo a adsorção de outras moléculas formando multicamadas. Além disso, através deste método, pode-se determinar a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido, utilizando o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

As medidas da porosidade e da área superficial específica foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo ASAP 2020. Nos experimentos, cerca de 0,30g de amostra foi acondicionada em uma cela de vidro, que foi evacuada até 10 μmHg . Em seguida, a amostra foi aquecida ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) até $200\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Este procedimento foi realizado para eliminar impurezas e remover umidade

e outros compostos voláteis adsorvido no sólido. Posteriormente, a amostra foi novamente pesada, submetendo-se a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo (1 μmHg). Em seguida, foi feita a análise, a cela contendo a amostra foi imersa em nitrogênio líquido para que o sólido adsorvesse o nitrogênio. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando os dados de adsorção. A distribuição total de tamanho de poros foi determinada através do método da Teoria do funcional de densidade (TFD).

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a geração de imagens de alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å) e alta ampliação, de até 20000 vezes.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, promovendo o espalhamento e a emissão de vários tipos de radiação. Entre eles, os mais importantes nas análises de microscopia, são os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios X característicos, os quais possibilitam obter diversas informações a partir da microscopia. Neste caso, os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a composição do material, enquanto que os elétrons secundários informam sobre a morfologia e a topografia da amostra e sobre a superfície da amostra. Os raios X gerados pela amostra são utilizados para analisar elementos químicos, possibilitando detectar e quantificar estes raios X característicos por meio da microanálise por um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), acoplado ao microscópio.

A técnica de EDS consiste em quantificar os raios X característicos gerados pela amostra ao sofrer incidência de um feixe de elétrons. Os raios X são gerados quando elétrons da camada mais interna do átomo são ejetados, devido à incidência de feixes de elétrons sobre a amostra, formando vacâncias, que são preenchidas por elétrons de camadas mais externas do átomo. A diferença de energia na transição eletrônica entre os níveis energéticos (camada externa para interna) do átomo corresponde aos raios X característicos dos

elementos presentes na amostra, identificados na forma de picos de cada elemento. É importante mencionar que a técnica de EDS não é uma análise quantitativa precisa, uma vez que não permite que todas as regiões das amostras sejam analisadas. Outro fator que pode ocorrer é a interferência de um elemento com outro presente no mesmo volume analisado. Além disso, a amostra pode absorver raios X ao invés de emitir os raios X característicos, afetando a análise (SCHMAL, 2011).

Na análise da morfologia dos materiais, as amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono e, em seguida, foram submetidas à metalização com ouro, sob vácuo. Em seguida, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JSM- 6610 LV acoplado a um aparelho de microanálise de raios X com energia dispersiva (EDS) modelo X-Max Oxiford Instruments 20 mm².

3.3.10 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman consiste na utilização de um feixe de radiação laser monocromática, de baixa potência que, ao incidir sobre uma área definida da amostra, é espalhado em todas as direções. Uma pequena parte desta radiação é espalhada pela amostra com comprimento de onda ou frequência diferente da radiação incidente, denominado espalhamento inelástico, permitindo obter informações da composição química do material. Neste caso, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada equivale à energia com que átomos presentes, em determinada região da amostra, estão vibrando. A partir desta frequência de vibração dos átomos, pode-se obter as seguintes informações: ligação entre átomos, geometria da molécula e interação entre as espécies químicas e com o ambiente, além de permitir distinguir os polimorfos (FARIA *et al.*, 1997).

As intensidades das diferentes frequências da radiação espalhada inelasticamente, em função da sua energia (número de onda, cm⁻¹), são representadas através de um gráfico denominado espectro Raman. Cada espécie química produz um espectro característico permitindo sua identificação.

Em materiais carbonosos, esta técnica permite identificar o grau de desordem da rede cristalina, além de identificar os tipos de ligação (BEYSSAC *et al.*, 2003).

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Laser Raman Spectrometer, modelo Jasco NRS-5100, com detector CCD, usando linha de laser de 532,13 nm e lente objetiva de 100X, com uma potência do laser de 1,6 mW. O espectro foi registrado no intervalo de frequências 100-2000 cm^{-1} e resolução espectral de 14,04 cm^{-1} . As amostras foram submetidas cinco vezes ao laser, durante 10 s cada uma e resfriadas até atingir a temperatura de $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.11 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada consiste em monitorar o consumo de um gás redutor (geralmente hidrogênio), pela amostra, à medida que a temperatura é aumentada, de modo programado. Esta técnica permite determinar a taxa de redução, através da composição de gás de saída do reator.

A redução das espécies, em um determinado material, é identificada através de um ou mais picos, chamados picos de redução, representando o consumo de hidrogênio em cada temperatura. Estes picos são apresentados por meio de um gráfico do consumo de hidrogênio em função da temperatura. Através dos perfis de redução do sólido pode-se determinar o estado de oxidação dos metais, as interações entre a fase ativa e o suporte e a formação de ligas metálicas em catalisadores bimetálicos (SCHMAL, 2011).

As curvas de redução à temperatura programada foram obtidas em um equipamento da Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Inicialmente, a amostra foi submetida a uma etapa de pré-tratamento para a eliminação de impurezas e/ou compostos voláteis. Neste caso, cerca de 0,25 g da amostra foi aquecida ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sob fluxo de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), até $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Ao término desse processo, o gás nitrogênio foi substituído pela mistura de análise, composta por 5% de hidrogênio em nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e a amostra foi submetida ao aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

Os experimentos de remoção do azul de metileno (AM), empregada como molécula modelo de poluentes orgânicos, foram conduzidos empregando-se a reação de Fenton heterogêneo. Foram, também, conduzidos experimentos de adsorção, visando a identificar a contribuição desse processo na remoção do azul de metileno. Em ambos os casos, a concentração do azul de metileno foi monitorada através de um espectrômetro UV-Visível Shimadzu, modelo UV 2450, no comprimento de onda de absorção máxima do AM de 665 nm.

3.4.1 Experimentos de oxidação do azul de metileno

Os experimentos de oxidação do azul de metileno, em presença de peróxido de hidrogênio, foram conduzidos em um béquer de vidro, sob agitação mecânica (250 rpm), durante 180 min, em temperatura ambiente. O arranjo experimental está mostrado na Figura 3.3. Inicialmente, adicionou-se 500 mL da solução do corante (25 mg L^{-1}) em um béquer contendo 500 mg da amostra. Em seguida, acrescentou-se 25 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (30%) de modo a obter razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AM} = 0,05$. Em cada tempo de reação (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min) foram coletadas alíquotas que foram analisadas no espectrômetro UV-Visível.

3.4.2 Experimentos de adsorção do azul de metileno

Os experimentos de adsorção do azul de metileno, na ausência de peróxido de hidrogênio, seguiram o mesmo procedimento empregado na reação de oxidação. Empregou-se um béquer de vidro com agitação mecânica (250 rpm), durante 180 min, em temperatura ambiente. Inicialmente, adicionou-se 500 mL da solução do corante (25 mg L^{-1}), em um béquer contendo 500 mg da amostra (Figura 3.3). Em cada tempo (0, 10, 20,

30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min), foram removidas alíquotas, que foram analisadas no espectrômetro UV-Visível.



Figura 3.3 Aparato experimental de remoção do azul de metileno.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DA CASCA DE AMENDOIM *IN NATURA*

A composição química dos elementos presentes na casca de amendoim, determinada através da técnica de fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 4.1. Verifica-se que a casca apresentou elevado teor de carbono, 63,43% em massa e baixa quantidade em materiais inorgânicos, tais como cálcio, silício, fósforo, magnésio, ferro, potássio e sódio. Estes resultados justificam a escolha da casca de amendoim como precursora do carvão, uma vez que esses são os principais requisitos para a escolha do tipo de biomassa como matéria-prima para a produção do carvão ativado (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Tabela 4.1. Composição química da casca de amendoim.

Composição elementar (% m/m)								
C	O	Si	K	Ca	Mg	Fe	P	Na
63,43	31,41	1,25	1,16	0,54	0,34	0,24	0,17	0,08

4.2 ANÁLISE CENTESIMAL DA CASCA DE AMENDOIM *IN NATURA*

Os teores de cinzas, de materiais voláteis, de umidade e de carbono fixo estão apresentados na Tabela 4.2. A percentagem de carbono fixo foi determinada por diferença entre 100% e a soma de todos os outros teores. Observando os valores das percentagens (em massa), verifica-se que a casca de amendoim apresentou um baixo teor de cinzas, (3,56%), que é uma característica importante na escolha de um bom precursor para a produção do

carvão ativado. A presença de cinzas pode afetar as características químicas e o comportamento adsorptivo do carvão ativado. A casca de amendoim também apresentou um teor significativo de materiais voláteis, um teor moderado de carbono fixo e um baixo teor de umidade. Estes resultados estão em concordância com aqueles apresentados na literatura (WU *et al.*, 2013; KUPRIANOV e ARROMDEE, 2013).

Tabela 4.2 Teor de cinzas, de materiais voláteis, de umidade e de carbono fixo da casca de amendoim.

Biomassa	% Cinzas	% Voláteis	% Umidade	% C fixo
Casca de amendoim	3,56	69,40	8,64	18,4

4.3 TERMOGRAVIMETRIA

Os perfis das curvas de termogravimetria (TG) e da derivada da curva de termogravimetria (DTG) da casca de amendoim são mostrados na Figura 4.1. Observando as curvas, pode-se verificar três estágios de perda de massa. O primeiro estágio, entre 28 e 116 °C, apresentou uma perda de massa de 6,29%, referente à perda de umidade presente na casca de amendoim, que é um valor próximo àquele obtido através do método ASTM E-1756. Após este primeiro estágio, não houve perda de massa no intervalo de 116 a 219 °C. O segundo estágio ocorreu no intervalo de 219 a 419 °C, correspondendo a 53,86% de perda de massa, atribuída à degradação da hemicelulose, celulose e parte da lignina. Isto já evidenciado pelo pico na curva DTG em 365 °C, referente à perda de materiais voláteis resultante da decomposição da celulose. No intervalo de 419 a 999 °C ocorreu o terceiro estágio, correspondendo a uma perda de massa de 27,46%, relacionado à decomposição da lignina e/ou à perda de materiais de elevada massa molecular. (KUMAR *et al.*, 2008; KUPRIANOV e ARROMDEE, 2013). Acima de 600 °C, não foi observada perda de massa significativa, o que

indica que a temperatura de 600 °C pode ser escolhida para preparação do carvão ativado. A perda de massa total foi de 87, 61%. Estes resultados estão em concordância com estudos anteriores (BIAGINI *et al.*, 2006), em que foram realizadas análises termogravimétricas da hemicelulose, celulose e da lignina, separadamente, verificando-se que a hemicelulose é decomposta em primeiro lugar, numa faixa estreita de temperatura (250-300 °C). Em seguida, ocorre a decomposição da celulose, em temperatura superior a 300 °C até cerca de 360 °C. A decomposição da lignina ocorre ao longo de uma ampla faixa de temperatura, iniciada em um valor próximo à temperatura de decomposição da hemicelulose (BIAGINI *et al.*, 2006).

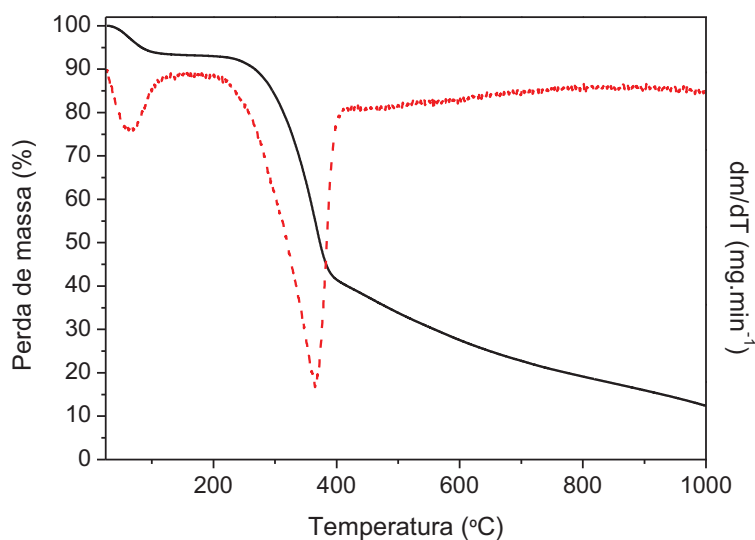


Figura 4.1. Curvas de termogravimetria (—) e da derivada da curva termogravimétrica (- - -) da casca de amendoim.

A Figura 4.2 mostra os perfis termogravimétricos e as derivadas das curvas de termogravimetria dos suportes. As análises foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica destes materiais. Observando os perfis termogravimétricos das duas amostras de carvão (CANa e CAK), verifica-se que a Amostra CANa, em temperaturas entre 34 e 91 °C, apresentou uma perda de massa de 5,01%, atribuída à perda de água higroscópica. No intervalo de 91 a 406 °C, houve uma perda insignificante de massa (3,32%). A maior perda de

massa ocorreu em temperatura superior a 406 °C, evidenciada pelo pico na curva DTG, em aproximadamente 683 °C. Entre 406 e 1000 °C, houve uma perda de 32,41% e a perda total foi de 40,73%. A Amostra CAK apresentou uma perda de massa de 13,23% no intervalo de 25 a 117 °C, correspondendo à eliminação de umidade e, também, de materiais voláteis de baixa massa molecular. Acima de 328 °C, ocorreu uma perda acentuada de massa, evidenciada pelo pico da curva de DTG, em torno de 556 °C. Entre 328 a 1000 °C, houve uma perda de massa de 77,54%. A perda de massa total foi de 94,63%. De maneira geral, a perda de massa abaixo de 100 °C é considerada eliminação de água adsorvida nos carvões. A perda de massa entre 150 – 450 °C é atribuída à remoção de grupos funcionais quimicamente ligados à superfície do carvão. A perda de massa, acima de 500 °C, é referente à perda de carbono não grafítico (XIONG *et al.*, 2010). De acordo com os perfis termogravimétricos dos dois carvões, nota-se que o carvão CANa apresentou maior estabilidade térmica, uma vez que a sua decomposição teve início em torno de 406 °C, enquanto a decomposição da Amostra CAK teve início em 328 °C.

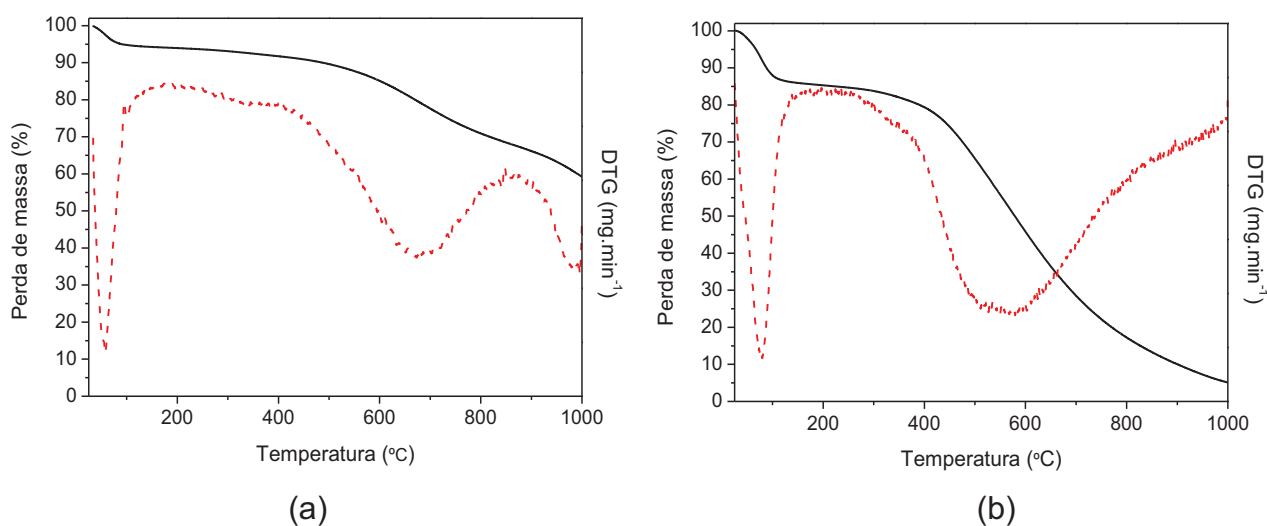


Figura 4.2. Curvas de termogravimetria (—) e da derivada da curva termogravimétrica (- - -) dos suportes. Carvão ativado com (a) hidróxido de sódio e (b) hidróxido de potássio.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectro de absorção no infravermelho da casca de amendoim *in natura* é mostrado na Figura 4.3. A banda larga entre 3726 e 3225 cm^{-1} , centrada em 3465 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento axial da ligação O-H, que pode pertencer aos grupos fenólicos, alcoólicos ou de ácido carboxílico ou mesmo de água fisissorvida, que foi também detectada através da técnica de análise térmica. A presença das bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} correspondem à deformação axial assimétrica e à deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo metileno, respectivamente. A banda intensa exibida em 1637 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da ligação C=O de cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. O espectro da biomassa também exibiu uma banda larga entre 931 e 407 cm^{-1} , com um máximo em torno de 669 cm^{-1} , relacionada à vibração angular fora do plano de C-H de compostos aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). A presença da banda em 1385 cm^{-1} corresponde à vibração axial de estiramento da ligação C-O e à vibração angular de estiramento da ligação O-H, características de grupos fenólicos (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

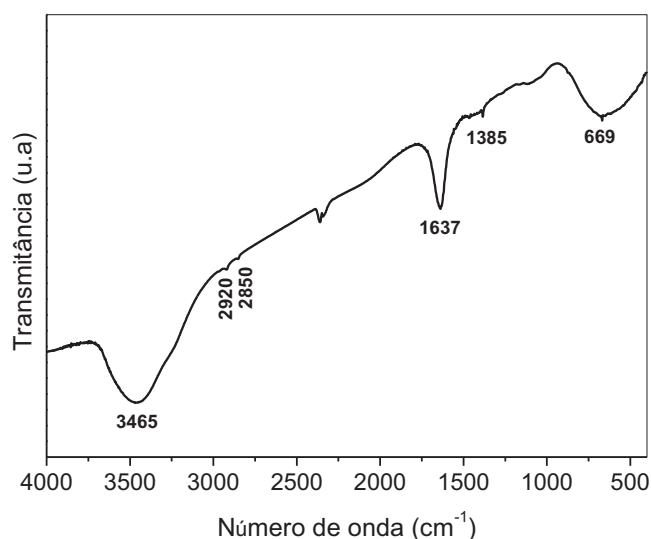


Figura 4.3 Espectro de absorção no infravermelho da casca de amendoim.

Os espectros de FTIR dos carvões ativados com hidróxido de potássio (CAK) e com hidróxido de sódio (CANa) são mostrados na Figura 4.4. Foi observada uma banda de absorção larga entre 3647 e 3221 cm^{-1} centrada em 3465 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento de grupos hidroxila (O-H), característicos de grupos fenólicos, alcoóis e ácidos carboxílicos (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), que também pode ser associada à água, cuja presença foi constatada por análise térmica. A banda localizada entre 1779 e 1487 cm^{-1} , com máximo em 1592 cm^{-1} , é característica de estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos (1600-1500 cm^{-1}) e o ombro, em 1702 cm^{-1} , se refere à vibração de estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos (1720-1705 cm^{-1}) e cetonas (1850-1650 cm^{-1}) (GUO e LUA, 2000; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Notou-se, também, nos dois casos, uma banda centrada em 1081 cm^{-1} e outra em 1212 cm^{-1} , no espectro do suporte CANa, enquanto no caso do suporte CAK, essas bandas aparecem superpostas, originando uma outra centrada em 1136 cm^{-1} ; essas absorções podem ser relacionadas ao estiramento da ligação C-O de grupos fenólicos (1220-1000 cm^{-1}), alcoóis (1276-1049 cm^{-1}) e éteres (1300-1000 cm^{-1}) (GUO e LUA, 2000; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Nos espectros dos dois suportes notou-se, ainda, uma banda em 1385 cm^{-1} correspondendo à vibração axial de estiramento da ligação C-O e à vibração angular de estiramento da ligação O-H, características de grupos fenólicos. No espectro da Amostra CANa, foi observada uma banda em torno de 797 cm^{-1} , referente à deformação angular fora do plano de C-H em compostos aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; GUILARDUCI *et al.*, 2006). As bandas de absorção em 461 e 1081 cm^{-1} e outra fraca em 797 cm^{-1} , no espectro da Amostra CANa, pode, também ser atribuídas ao modo de estiramento da ligação Si-O, característica do óxido de silício, presente nas cinzas do carvão, identificadas através da técnica de energia dispersiva de raios X (EDS), em concordância com trabalho anterior, em que foram observadas bandas de absorção em 468, 808 e 1082 cm^{-1} em nanopartículas de óxido de silício (HU *et al.*, 2003). Em nenhum dos espectros, observou-se a banda na região de 2900 cm^{-1} , presente no espectro da biomassa e atribuída ao estiramento da ligação C-H de alifático (Figura 4.3). O

desaparecimento dessa banda sugere a completa carbonização do precursor, em concordância com trabalho anterior (PEREIRA *et al.*, 2008).

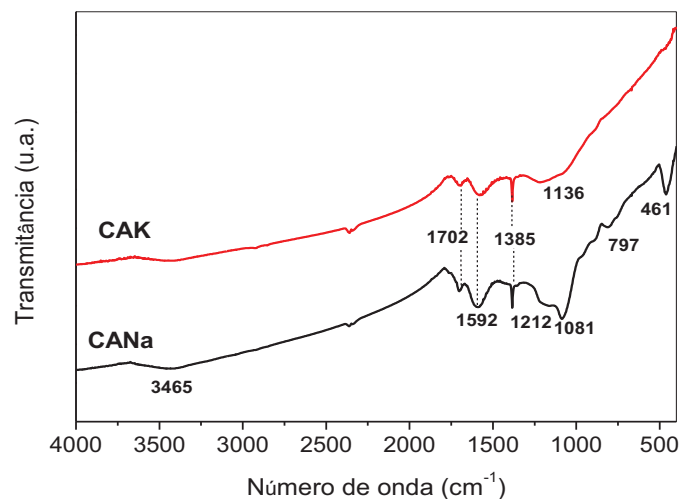


Figura 4.4. Espectro de infravermelho do carvão ativado com hidróxido de sódio (CANa) e com hidróxido de potássio (CAK).

A Figura 4.5 mostra o espectro de absorção do óxido de ferro puro. Foram observadas duas bandas de absorção em 563 e 461 cm^{-1} , características dos modos de estiramento da ligação Fe-O de óxido ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

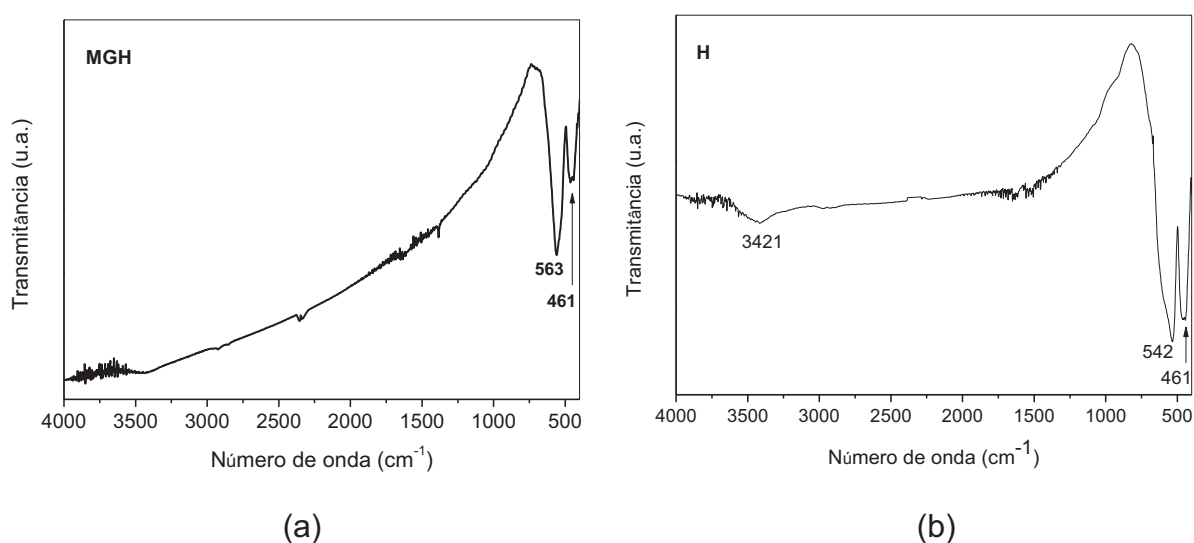


Figura 4.5. Espectro de absorção no infravermelho dos óxidos de ferro. (a) Mistura de dois óxidos de ferro na fase magnetita e hematita (MGH) e (b) óxido de ferro na fase hematita (H).

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio e do carvão ativado CAK, são mostrados na Figura 4.6. Observando os espectros do suporte (CAK) e das amostras suportadas, verificam-se bandas de absorção similares às do suporte, significando que o metal não afetou os grupos funcionais presentes nas superfícies do carvão. Em todas as amostras, foi observada uma banda de absorção em 1592 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos e um ombro em 1702 cm^{-1} (GUO e LUA, 2000; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), referente à vibração de estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos e cetonas. Foi observada, também, uma banda em 1385 cm^{-1} correspondendo à vibração axial de estiramento da ligação C-O e à vibração angular de estiramento da ligação O-H, características de grupos fenólicos. Notou-se, também, uma banda centrada em torno de 1136 cm^{-1} , que pode ser relacionada ao estiramento da ligação C-O de grupos fenólicos ($1220\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$), alcoóis ($1049\text{-}1276\text{ cm}^{-1}$) e éteres ($1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) (GUO e LUA, 2000; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). As amostras contendo ferro exibiram espectros com bandas também em 563 e 461 cm^{-1} , características do modo de estiramento da ligação Fe-O de óxido ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Essas bandas são similares àquelas dos espectros dos óxidos de ferro (Figura 4.5 a e b), porém apresentam intensidades diferentes, provavelmente devido à quantidade de ferro presente nos diversos materiais.

A Figura 4.7 mostra os espectros de absorção das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio. Para fins de comparação, apresentou-se o espectro da Amostra CANa. Observando os espectros de todas as amostras contendo ferro, verifica-se a presença de bandas correspondentes àquelas do suporte CANa, porém notou-se uma banda adicional em 563 cm^{-1} característica dos modos de estiramento da ligação Fe-O de óxido ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). No espectro das amostras com teores mais baixos de ferro, esta banda apresenta baixa intensidade, comparada com aquela de maior teor de ferro (15Fe/CANa). Neste caso, quanto mais alto foi o teor de ferro, mais intensa foi a banda de absorção. Foi observada, também, em todos os espectros, inclusive do suporte a presença de

uma banda em 461 cm^{-1} , coincidente com a banda de absorção de estiramento da ligação Fe-O. Esta banda é atribuída à ligação Si-O da sílica (HU *et al.*, 2003; MCDEVITT e BAUN, 1964) constituinte das cinzas presentes nos carvões, como identificada através da técnica de EDS.

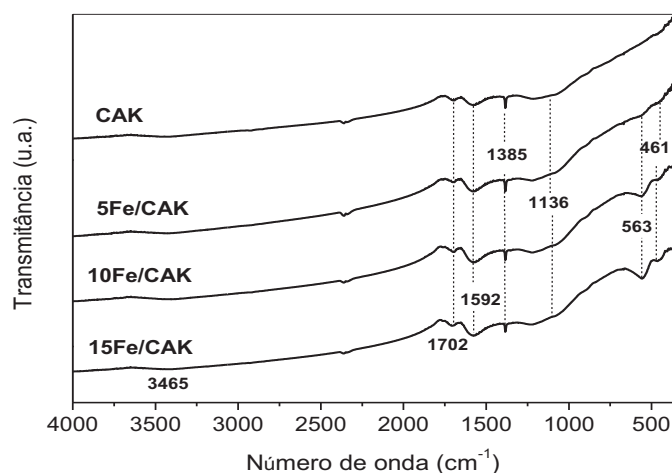


Figura 4.6. Espectros de absorção no infravermelho das Amostras CAK (carvão ativado), 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK (óxido de ferro suportado em carvão ativado obtido com hidróxido de potássio). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

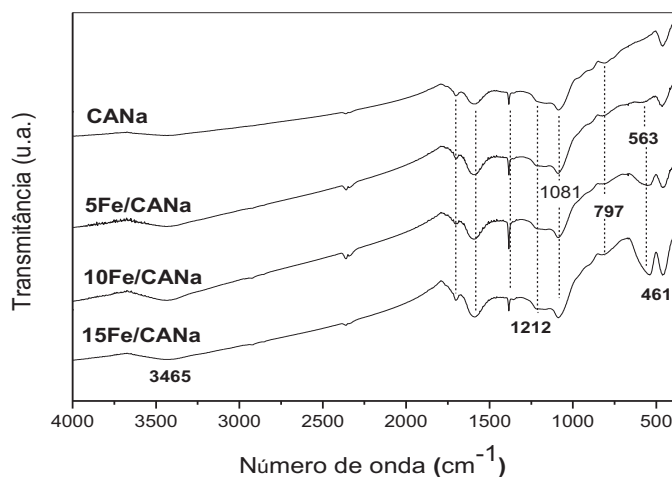


Figura 4.7. Espectros de absorção no infravermelho das Amostras CANa (carvão ativado), 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa (óxido de ferro suportado em carvão ativado obtido com hidróxido de sódio). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. CA representa o carvão ativado e Na, o agente ativante hidróxido de sódio.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X do carvão ativado com hidróxido de potássio (CAK) e com hidróxido de sódio (CANa) estão representados na Figura 4.8. Em ambos os casos, foi observada a presença de dois halos amorfos localizados na faixa de $2\theta = 20-30^\circ$ e em $40-50^\circ$, característicos de carvões ativados. O pico em $2\theta = 26,35^\circ$ ($d = 3,37 \text{ \AA}$) é atribuído ao plano de reflexão (002) do carbono grafítico (Ficha JCPDS 75-1621).

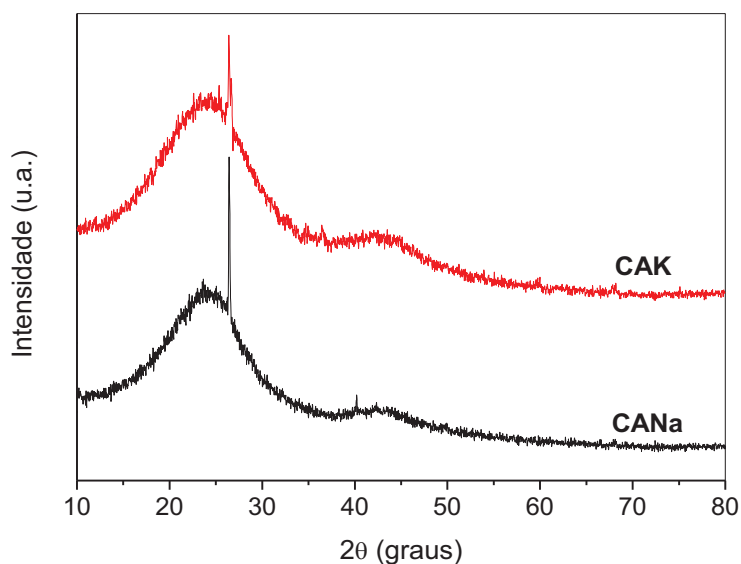


Figura 4.8. Difratogramas de raios X dos carvões ativados com hidróxido de potássio (CAK) e com hidróxido de sódio (CANa).

Os difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio, e dos óxidos de ferro, estão representados na Figura 4.9. Na Tabela 4.3, são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir desses resultados. Observa-se que todos os difratogramas das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado apresentaram picos referentes à fase magnetita, Fe_3O_4 (Ficha JCPDS 88-0315) coexistindo com a fase da hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ficha JCPDS 33-0664). Este perfil foi também observado no difratograma da Amostra MGH, indicando que a lavagem com o acetato de amônio não foi eficiente. Verifica-se que, aumentando

o teor de ferro no suporte, os picos ficaram mais intensos, indicando maior cristalinidade dos sólidos.

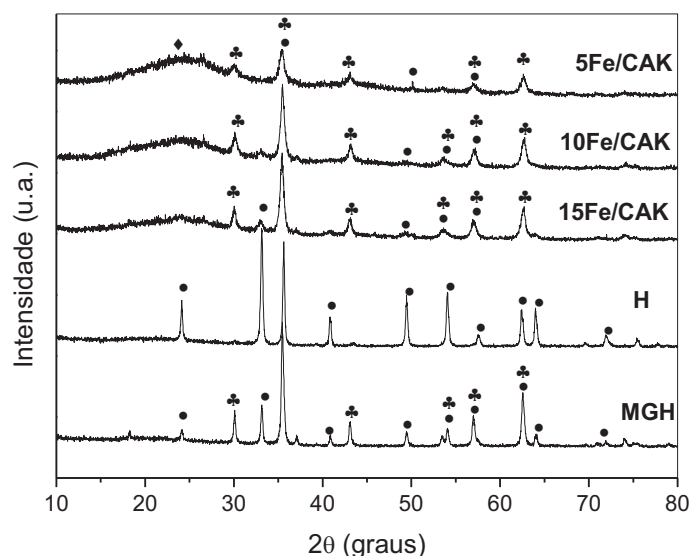


Figura 4.9 Difratogramas de raios X de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e dos óxidos de ferro puros. Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. (♦) carvão ativado, (●) hematita e (♣) magnetita.

A Figura 4.10 mostra os difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio, assim como dos óxidos de ferro puros. Na Tabela 4.4, são mostradas as distâncias interplanares das amostras suportadas calculadas a partir desses resultados. Observando os difratogramas e os valores das distâncias interplanares, verifica-se, no difratograma das amostras suportadas e no óxido de ferro, a presença da fase da magnetita (Ficha JCPDS 88-0315), coexistindo com a fase da hematita (Ficha JCPDS 33-0664). Nota-se que, no difratograma da Amostra 5Fe/CANa, só foram identificados dois picos característicos de óxido de ferro, provavelmente devido ao baixo teor desse metal ou ao pequeno tamanho dos cristais.

Tabela 4.3. Distâncias interplanares (d) de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e da hematita (H) e da mistura da fase magnetita e hematita (Amostra MGH). Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-0664)	Fe_3O_4 (JCPDS 88-0315)	DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) (Å) \pm 0,05					Fases
		5Fe/CAK	10Fe/CAK	15Fe/CAK	MGH	H	
-	4,83	-	-	-	4,86	-	M
3,68	-	-	-	-	3,69	3,69	H
-	2,96	2,98	2,97	2,97	2,97	-	M
2,70	-	-	2,71	2,71	2,70	2,70	H
2,52	2,52	2,54	2,53	2,53	2,53	2,52	M + H
-	2,42	-	2,42	2,43	2,42	-	M
2,21	-	-	-	2,21	2,21	2,21	H
-	2,09	2,11	2,11	2,11	2,11	-	M
1,84	-	1,82	1,84	1,85	1,84	1,84	H
1,69	1,71	1,71	1,71	1,72	1,71	1,71	M + H
1,61	1,61	1,62	1,61	1,61	1,61	1,60	M + H
1,49	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,49	M + H
1,45	-	-	-	1,45	1,45	1,45	H
1,35	-	-	-	-	-	1,35	H
-	1,32	-	-	1,33	1,33	-	M
1,31	-	-	-	-	1,31	1,31	H
-	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	-	M
1,26	-	-	-	-	-	1,26	H

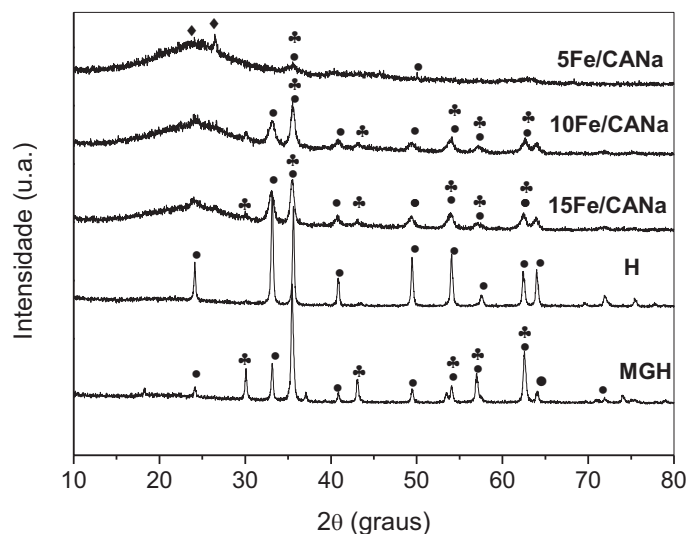


Figura 4.10. Difratomogramas de raios X de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa) e da hematita (H) e da mistura da fase magnetita e hematita (Amostra MGH). Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. (♦) carvão ativado, (●) hematita e (♣) magnetita.

Tabela 4.4. Distâncias interplanares (d) de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa. Os números (5,10 e 15) representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-0664)	Fe_3O_4 (JCPDS 88-0315)	DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) (Å) \pm 0,05			FASES
		5Fe/CANa	10Fe/CANa	15Fe/CANa	
3,68	-	-	3,69	3,69	H
-	2,96	-	2,97	2,97	M
2,70	-	-	2,70	2,71	H
2,52	2,52	2,52	2,52	2,53	M + H
2,21	-	-	2,21	2,21	H
-	2,09	-	2,09	2,10	M
1,84	-	1,85	1,85	1,85	H
1,69	1,71	-	1,70	1,70	M + H
1,61	1,61	-	1,61	1,61	M + H
1,49	1,48	1,48	1,48	1,49	M + H
1,45	-	-	1,46	1,46	H

4.6 MEDIDA DA POROSIDADE E DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões ativados são mostradas na Figura 4.11. Ambos apresentaram isotermas do tipo I, segundo a classificação da IUPAC. Estes perfis são características de sólidos microporosos, em que ocorre o fenômeno a adsorção química, a saturação é alcançada a baixas pressões relativas, formando uma monocamada adsorvida (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; ROUQUEROL, 1999). Observou-se, também, que a baixas pressões a Amostra CANa adsorveu um volume maior de nitrogênio, provavelmente devido ao maior volume total de poros, como mostrado na Tabela 4.5.

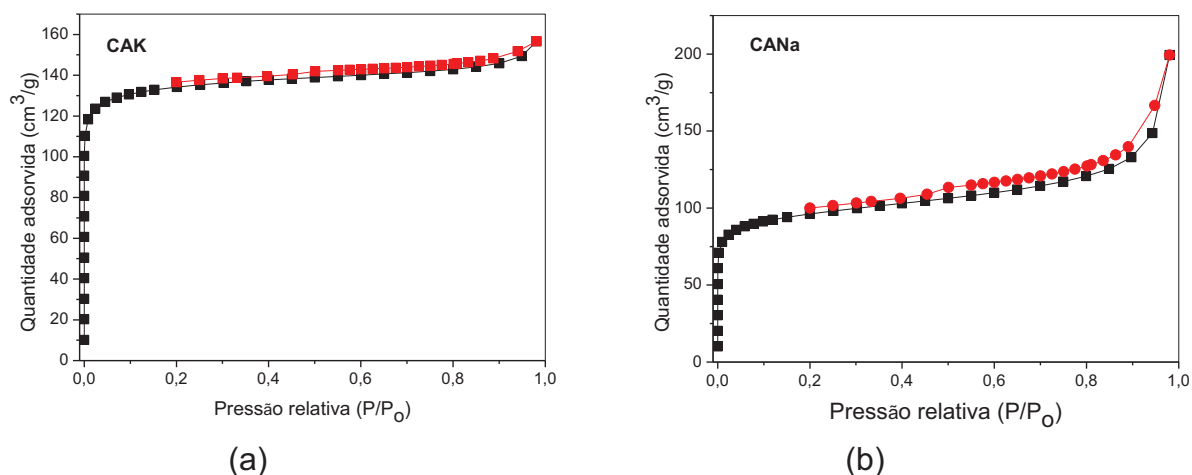


Figura 4.11. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio carvões ativados com (a) hidróxido de potássio (CAK) e (b) hidróxido de sódio (CANa).

A Figura 4.12 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros dos suportes (Amostras CAK e CANa), utilizando a Teoria do funcional de densidade (TFD). Em ambos os casos, verifica-se que os sólidos possuem poros na faixa de micro e mesoporos. A Amostra CANa apresentou um volume maior de mesoporos, como mostrado na Tabela 4.5. Também evidenciado pelo alargamento do laço de histerese, na isoterma de adsorção/dessorção.

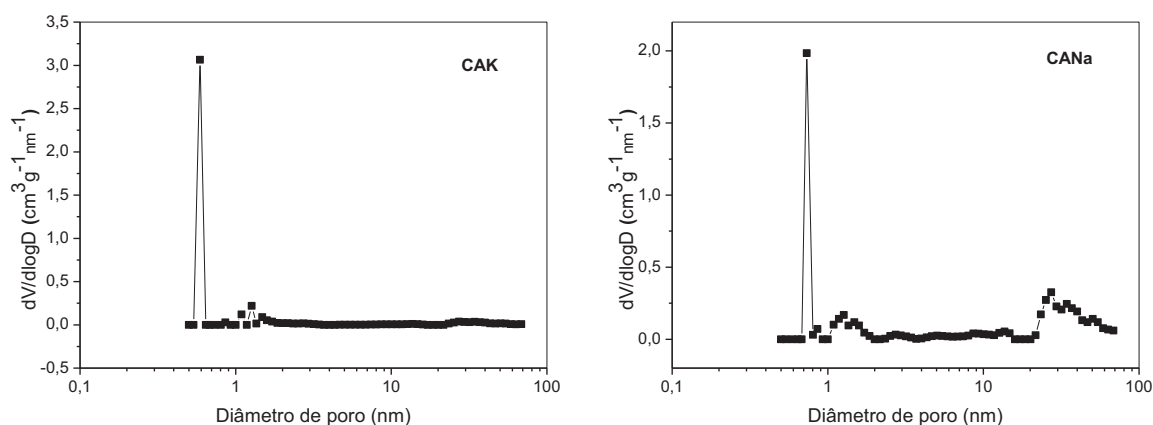


Figura 4.12. Distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa), utilizando a Teoria do funcional de densidade (TFD).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores são mostradas na Figura 4.13. Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo I, semelhantes aos suportes, características de sólidos microporosos, em que ocorre o fenômeno da adsorção química, com formação de uma monocamada (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; ROUQUEROL, 1999). No caso das amostras de carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK), verificou-se que a adição de ferro ao carvão ativado aumentou a mesoporosidade nos sólidos, evidenciada pelo alargamento do laço de histerese. Além disso, a incorporação do ferro causou uma diminuição do volume total de nitrogênio adsorvido e da área superficial específica do carvão ativado; este efeito foi intensificado com o aumento do teor de ferro nos sólidos (Tabela 4.5). Este fato pode estar relacionado com a obstrução parcial dos poros do carvão ativado, pelas espécies de ferro. O mesmo perfil foi observado no caso das amostras de carvão ativado com hidróxido de sódio (Figura 4.13 d, e, f), em que a introdução de ferro nos sólidos aumentou a mesoporosidade nos sólidos, evidenciada pelo alargamento do laço de histerese. No entanto, as áreas superficiais específicas não se alteraram, com o aumento do teor de ferro nos sólidos, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das medidas.

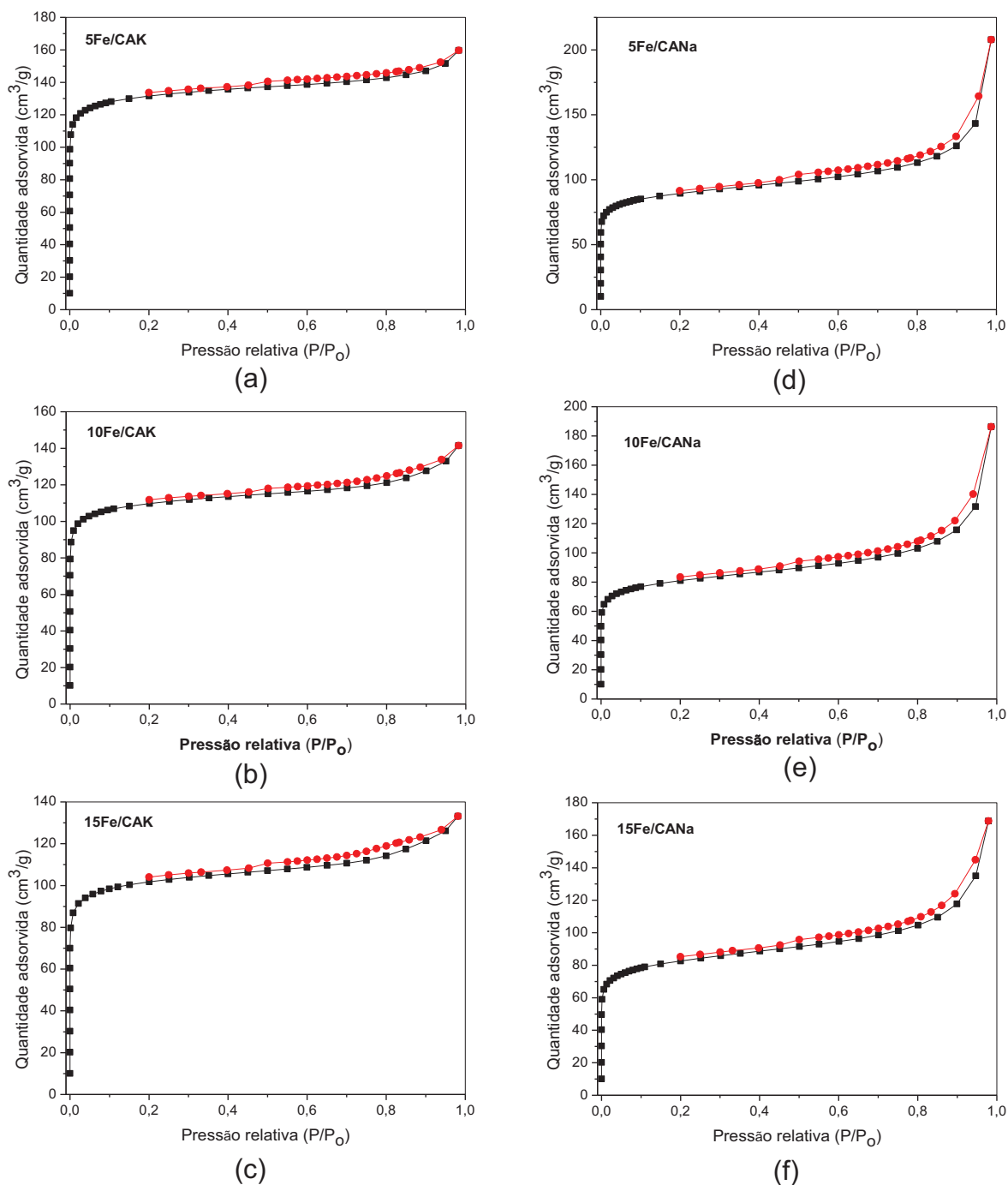


Figura 4.13. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de óxido de ferro suportado em carvões ativados com hidróxido de potássio: (a) 5Fe/CAK; (b) 10Fe/CAK; (c) 15Fe/CAK e hidróxido de sódio; (d) 5Fe/CANa; (e) 10Fe/CANa e (f) 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nos sólidos.

A Figura 4.14 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio e com

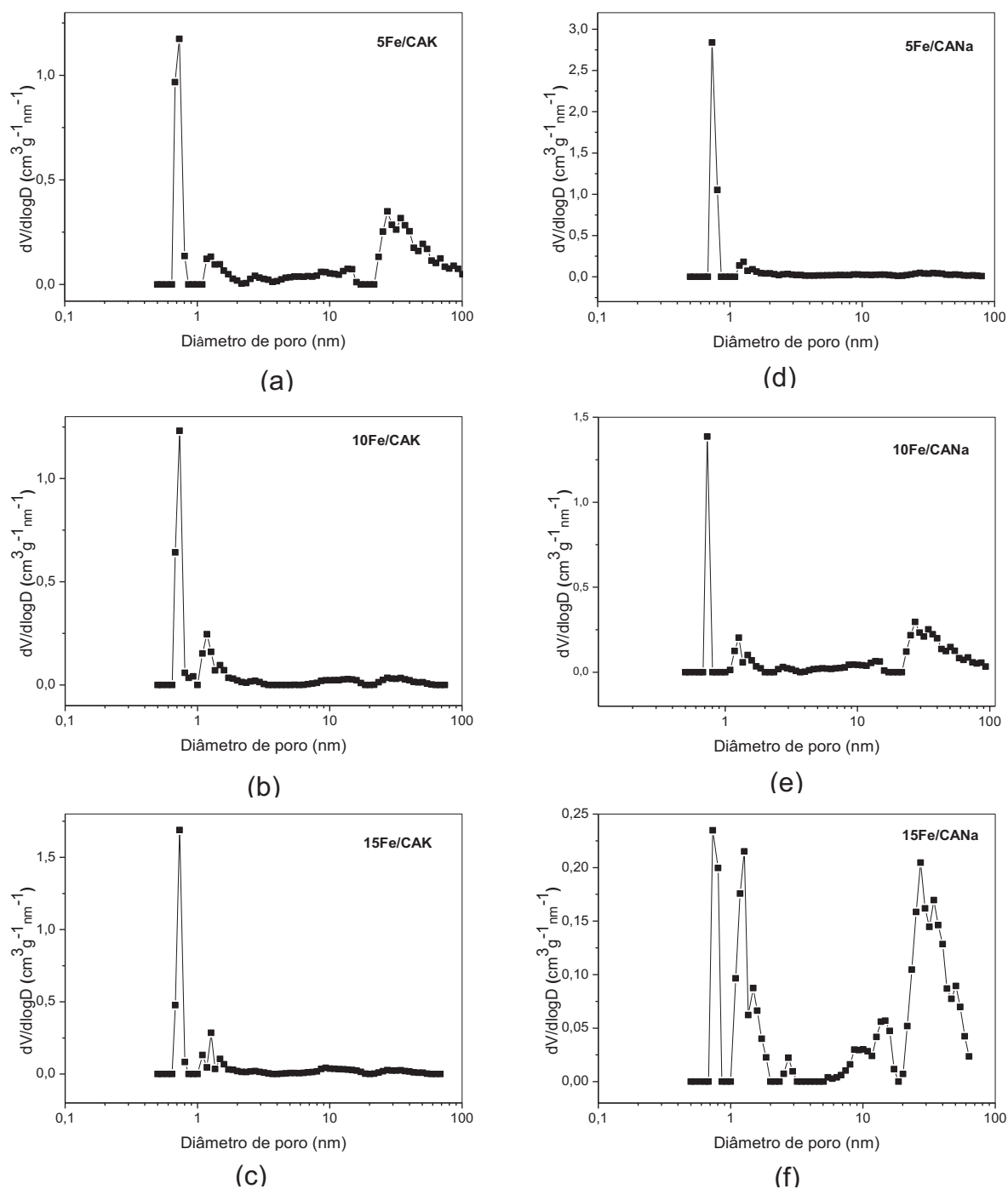


Figura 4.14. Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de óxido de ferro suportado em carvões ativado com hidróxido de potássio: (a) 5Fe/CAK; (b) 10Fe/CAK; (c) 15Fe/CAK e hidróxido de sódio; (d) 5Fe/CANa; (e) 10Fe/CANa e (f) 15Fe/CANa, utilizando a Teoria do funcional de densidade (TFD). Os números representam a porcentagem de ferro (em massa) nos sólidos.

hidróxido de sódio, utilizando a Teoria do funcional de densidade (TFD). Foi verificado, de forma geral, que a incorporação de ferro nos carvões não produziu alterações nas curvas de distribuição do tamanho de poros dos suportes, apresentando poros com dimensões na faixa de micro e mesoporos.

As propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores são apresentadas na Tabela 4.5. Comparando os resultados dos dois suportes, verifica-se que aquele obtido pela ativação com hidróxido de potássio (CAK) apresentou área superficial específica, área de microporos e volume de microporos mais elevados que o carvão ativado com hidróxido de sódio. A amostra ativada com hidróxido de potássio apresentou 73% de volume de microporos e 17% de volume de mesoporos, em relação ao volume total de poros, enquanto que o sólido preparado com hidróxido de sódio (Amostra CANa) apresentou 33% de volume de microporos e 59% volume de mesoporos, em relação ao volume total. No entanto, esses valores são mais baixos que aqueles relatados na literatura, em trabalhos em que foram empregados hidróxidos alcalinos como agentes ativadores e outros tipos de precursores. Ros *et al.* (2006), por exemplo, em estudos empregando lodo de esgoto, variaram a proporção do agente ativador (hidróxido de potássio) de 1:1; 2:1 e 3:1 e obtiveram os valores de 853, 1061 e 1687 m² g⁻¹ de área superficial específica, respectivamente, conduzindo a ativação em 700 °C, durante 1 h. Utilizando o hidróxido de sódio, nas mesmas condições, eles obtiveram carvões ativados com 689, 1079 e 1224 m² g⁻¹. Por outro lado, Diaz-Terán *et al.* (2003), utilizando esparto-grama, uma espécie comum no sul da Espanha e hidróxido de potássio como agente ativador, na proporção de agente/precursor 1:1 e 4:1, obtiveram carvões ativados com áreas superficiais específicas de 620 e 815 m²g, respectivamente, em 600 °C; em temperatura mais alta (800 °C), nas mesmas condições, foram produzidos sólidos com áreas superficiais específicas de 1625 e 1960 m² g⁻¹. Em um estudo anterior (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2001), utilizando antracito como precursor, avaliaram o efeito de diversas variáveis, sobre as propriedades dos carvões, tais como a proporção do agente ativante (hidróxido de sódio)/precursor do carvão (1:1 a 4:1), o método de mistura do agente e do precursor (mistura física e por impregnação), o fluxo do gás nitrogênio (80 a 1000 mL.min⁻¹) utilizado na carbonização e o tempo de secagem do material,

após impregnação com o agente. Eles verificaram que estes parâmetros eram importantes no desenvolvimento de porosidade dos carvões ativados e que, através destas variáveis, seria possível obter sólidos com áreas superficiais específicas tão elevadas quanto $2669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, eles observaram que outros fatores também deveriam ser levados em conta, na preparação de carvões com porosidade desenvolvida, tais como a temperatura de carbonização e o tipo de precursor do carvão. De modo geral, os materiais de porosidade mais elevada foram obtidos utilizando hidróxido de potássio. Desta forma, a baixa área superficial específica dos suportes obtidos, no presente trabalho, pode ser atribuída à baixa proporção do agente ativador 1:2 assim como à baixa temperatura de carbonização utilizadas, escolhidas com a finalidade de diminuir os custos de produção do carvão ativado.

Através da Tabela 4.5, pode-se observar que as áreas superficiais específicas, as áreas de microporos, os volumes totais de poros e os volumes de microporos dos catalisadores ativados com hidróxido de potássio diminuíram com o aumento do teor de ferro nos sólidos. Este fato sugere a obstrução parcial dos poros do carvão ativado, pelo óxido de ferro. Por outro lado, o volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros quase não sofreram alteração com a incorporação do metal, estando as diferenças dentro do erro experimental (10%) das medidas. Nos catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio, nota-se que a incorporação do metal no suporte não causou alteração significativa nos parâmetros texturais (área superficial específica, área de microporos, volume de mesoporos, volume total e diâmetro médio de poros), estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das medidas.

Na Tabela 4.6, são mostradas as áreas superficiais específicas dos óxidos de ferro, na fase hematita e como uma mistura de hematita e magnetita. Ambos apresentaram áreas superficiais baixas, que são típicas de óxidos de ferro e muito mais inferiores que aquelas dos suportes (CAK e CANa). Estes resultados mostram a importância de suportar estes materiais, uma vez que o suporte possibilita o aumento da área do catalisador e a dispersão da fase ativa, que são suas principais propriedades.

Tabela 4.5. Área superficial específica (S_g), área do microporo (S_{micro}), volume de microporo (V_{micro}), volume de mesoporo (V_{meso}), volume total de poros (V_{total}) e diâmetro médio de poros (D_m) dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

Amostras	S_g ($m^2 g^{-1}$)	$S_{g\text{micro}}$ <i>t-plot</i> ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	D_m (nm)
CANa	332	225	0,102	0,181	0,308	10,58
CAK	463	393	0,177	0,041	0,242	6,14
5Fe/CANa	309	212	0,096	0,130	0,321	8,61
10Fe/CANa	279	189	0,086	0,183	0,288	12,43
15Fe/CANa	285	191	0,087	0,152	0,261	10,56
5Fe/CAK	454	376	0,169	0,053	0,247	6,25
10Fe/CAK	378	305	0,137	0,058	0,219	7,24
15Fe/CAK	351	279	0,126	0,058	0,206	6,87

Tabela 4.6. Áreas superficiais específicas (S_g) dos óxidos de ferro puros. Amostra MGH: mistura de magnetita e hematita; Amostra H: hematita.

Amostras	S_g ($m^2 g^{-1}$)
MGH	16
H	16

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

A morfologia da casca de amendoim, pelo processo de carbonização/ativação e a incorporação do ferro nos carvões obtidos, foram acompanhadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias da casca de amendoim, dos carvões ativados e das amostras suportadas são mostradas na Figura 4.15. A micrografia da casca de amendoim (Figura 4.15 a) apresenta uma superfície heterogênea, com uma camada lisa e outra com aberturas com aparência de poros. As Figuras 4.15 b e c mostram as morfologias dos carvões ativados preparados a partir da casca de amendoim. Nota-se o desenvolvimento de poros com diferentes tamanhos e formas e a presença de rugosidades na superfície. Verifica-se que o carvão ativado com hidróxido de potássio (Figura 4.15 b) apresentou poros mais desenvolvidos, que aquele ativado com hidróxido de sódio (Figura 4.15 c). A formação destes poros evidencia que o processo de carbonização/ativação da casca de amendoim, seguida de lavagem para remover o agente ativador foi eficiente, proporcionando a geração da porosidade. Observando as micrografias das amostras suportadas (Figuras 4.15 d a 4.15 i), verifica-se que a incorporação do ferro nos sólidos não causou alterações visíveis na morfologia e na porosidade dos sólidos.

As análises de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS) são apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17 e na Tabela 4.7. É importante mencionar que a técnica de EDS permite uma análise semi-quantitativa, podendo ocorrer a interferência de outro elemento presente no mesmo volume analisado (SCHMAL, 2011). Na Figura 4.16, são apresentadas as análises de (EDS) da casca de amendoim e dos suportes (Amostras CAK e CANa). Através do espectro de EDS da casca de amendoim, verifica-se que um elevado teor de carbono (64,5%) e oxigênio (28%) provenientes dos principais componentes da biomassa lignocelulósica, tais como hemicelulose, celulose, lignina e extrativos. Além de outras espécies inorgânicas presentes na biomassa. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos através da técnica de fluorescência de raios X. Os carvões ativados (Figura 4.16 b e c) apresentaram elevados

teores de carbono (Amostra CAK: 87,1 % e Amostra CANa: 77,7%) e teores mais baixos de oxigênio (Amostra CAK e CANa: 10,58 e 15,05%, respectivamente), comparados com o precursor, como mostrado na Tabela 4.7. O aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio, após o processo de carbonização/ativação, ocorrem devido à liberação de compostos voláteis. No entanto, estes valores do teor de carbono são também provenientes da fita de carbono, empregada na análise. Observando o espectro do carvão ativado (Amostra CANa), mostrado na Figura 4.16 b, verifica-se que as cinzas só apresentaram silício (7,24%), indicando que as cinzas são constituídas essencialmente de silício.

Por outro lado, nas amostras de óxido de ferro suportadas em carvão ativado com hidróxido de potássio (Figura 4.17 a, b e c), foi detectada também a presença de vários elementos constituintes das cinzas (alumínio, cálcio, magnésio e outros), além de carbono, oxigênio e ferro, como mostrado na Tabela 4.7.

O pico de ouro, presente em todos os espectros, é proveniente da metalização realizada nas análises.

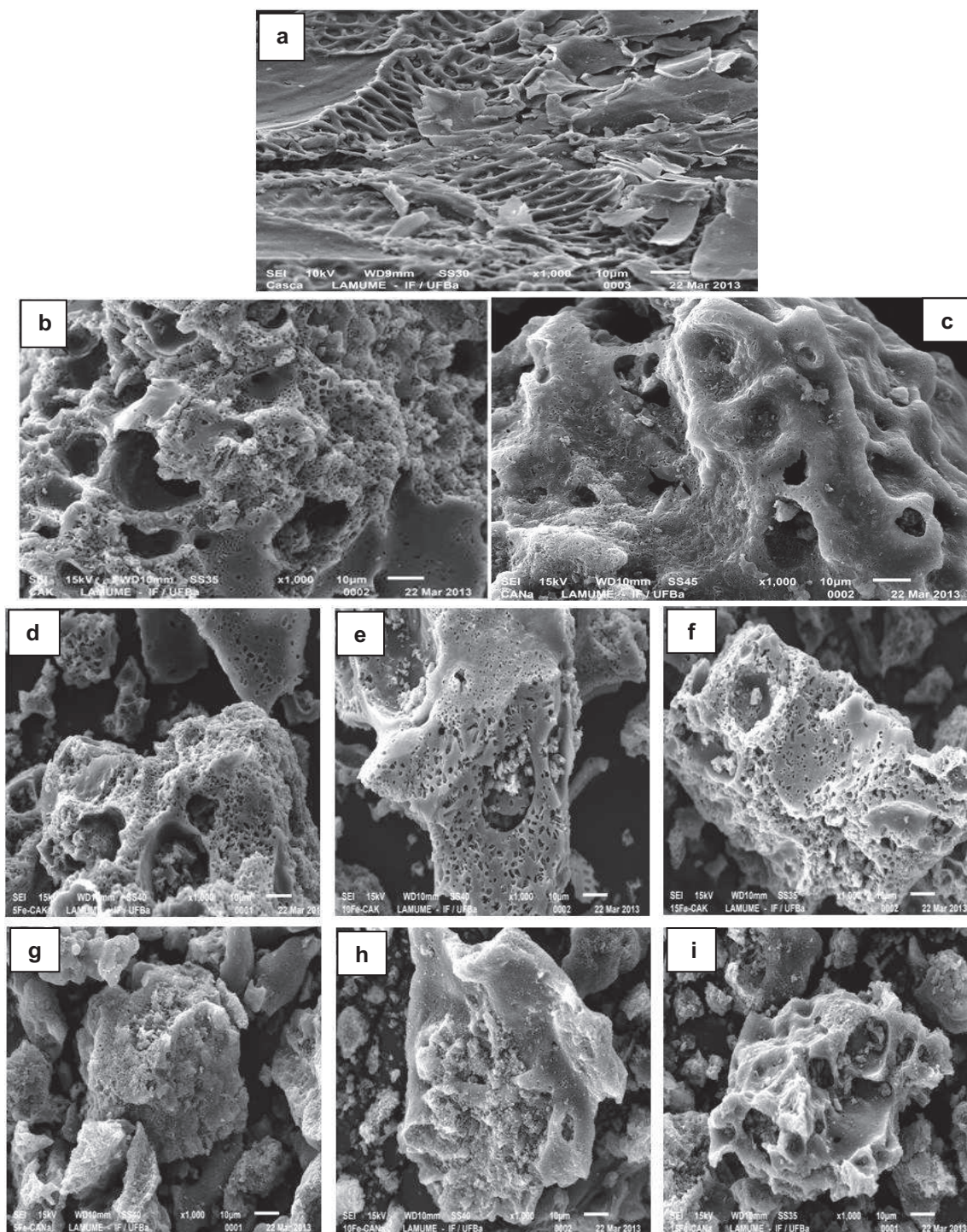


Figura 4.15. Micrografias da (a) casca de amendoim, dos carvões ativados com (b) hidróxido de potássio (Amostra CAK); (c) hidróxido de sódio (Amostra CANa) e dos óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio: (d) 5Fe/CAK; (e) 10Fe/CAK; (f) 15Fe/CAK e com hidróxido de sódio; (g) 5Fe/CANa; (h)10Fe/CANa e (i) 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras. Ampliação de 1000x.

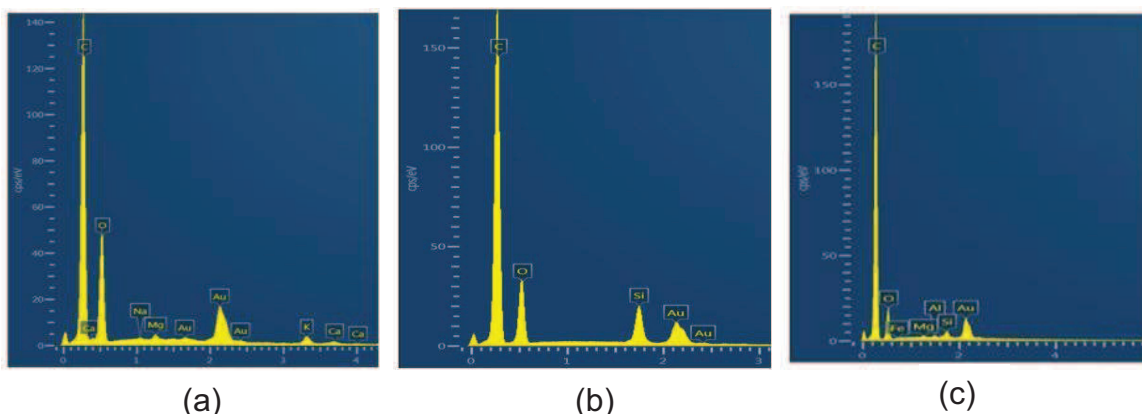


Figura 4.16. Espectros de energia dispersiva de raios X da (a) casca de amendoim e do carvão ativado com (b) hidróxido de sódio (Amostra CANa) e (c) hidróxido de potássio (CAK).

Tabela 4.7. Composição química elementar obtida por EDS, da casca de amendoim, dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

Amostras	% C	% O	% Fe
Casca de amendoim	64,5	28,01	–
CANa	77,7	15,05	–
CAK	87,1	10,58	–
5Fe/CANa	70,13	17,29	4,97
10Fe/CANa	70,25	21,26	8,73
15Fe/CANa	64,57	23,06	7,70
5Fe/CAK	75,35	18,80	4,55
10Fe/CAK	65,43	21,55	12,31
15Fe/CAK	64,00	21,19	13,32

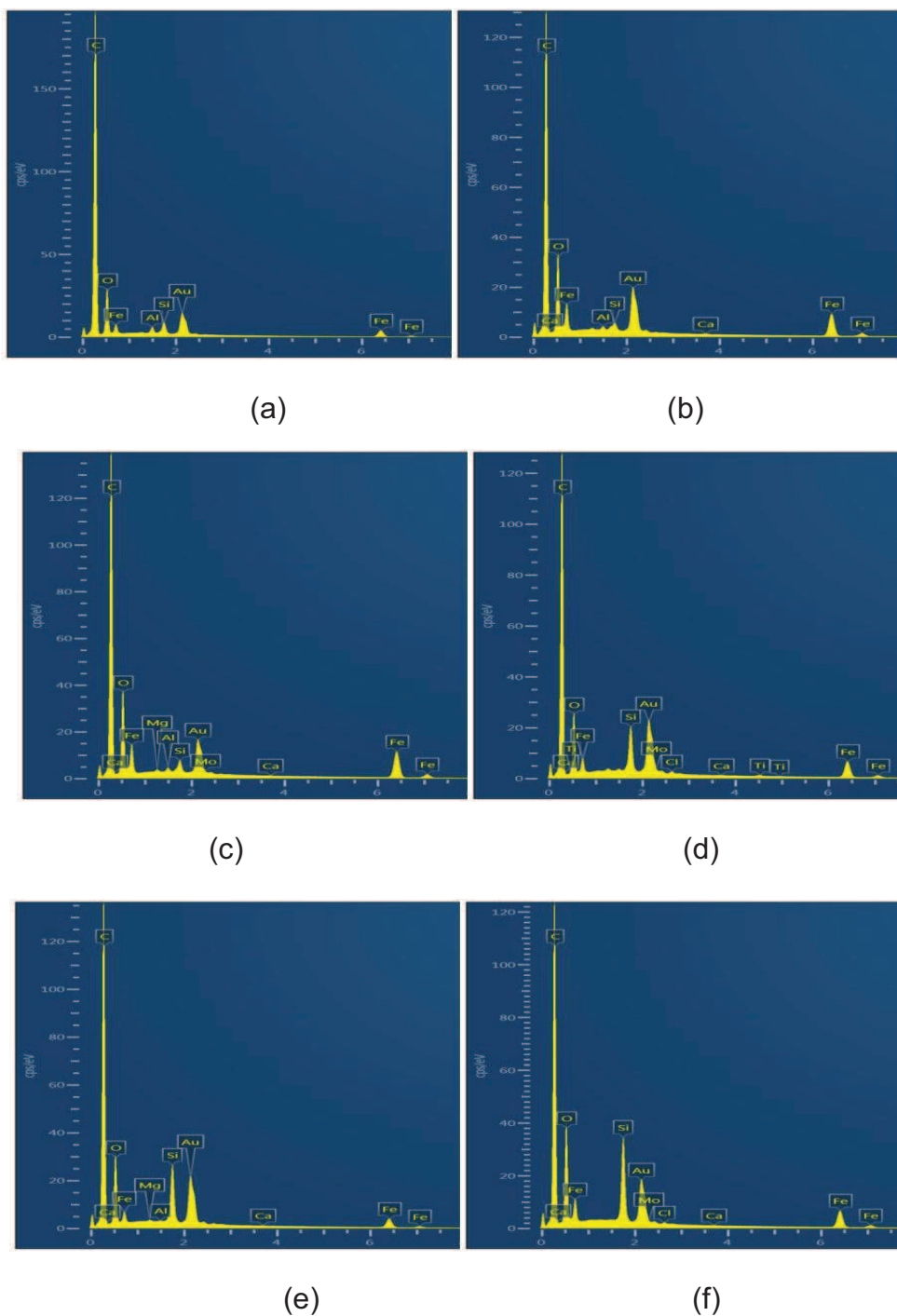


Figura 4.17. Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio: (a) Amostra 5Fe/CAK; (b) Amostra 10Fe/CAK e (c) Amostra 15Fe/CAK e com hidróxido de sódio; (d) Amostra 5Fe/CANa; (e) Amostra 10Fe/CANa e (f) Amostras 15Fe/CANa. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nestes sólidos.

4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 4.18 mostra os espectros Raman dos carvões ativados. Os espectros foram semelhantes entre si, exibindo bandas características de materiais carbonosos, na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} . A banda G (1582 cm^{-1}) é atribuída à presença de carbono organizado, tal como o grafite, enquanto a banda D (1348 cm^{-1}) é atribuída à desordem estrutural (SERGIENKO *et al.*, 2009), indicando a presença de carbono amorfo nestes materiais. O grafite cristalino apresenta um único pico acentuado em 1575 cm^{-1} (banda G) (TUINSTRÁ e KOENIG, 1970; SERGIENKO *et al.*, 2009). No grafite, a banda G corresponde ao modo de vibração E_{2g} do estiramento da ligação sp^2 entre os átomos de carbono no arranjo hexagonal, enquanto que a banda D é derivada de vibrações da ligação sp^3 dos átomos de carbono nos planos desordenados do grafite e está relacionada com a desordem e defeitos na estrutura de materiais carbonosos. Por lado, os carbonos amorfos possuem ligações do tipo sp^2 , sp^3 e sp , podendo conter hidrogênio em sua estrutura (SERGIENKO *et al.*, 2009; LOBO *et al.*, 2005).

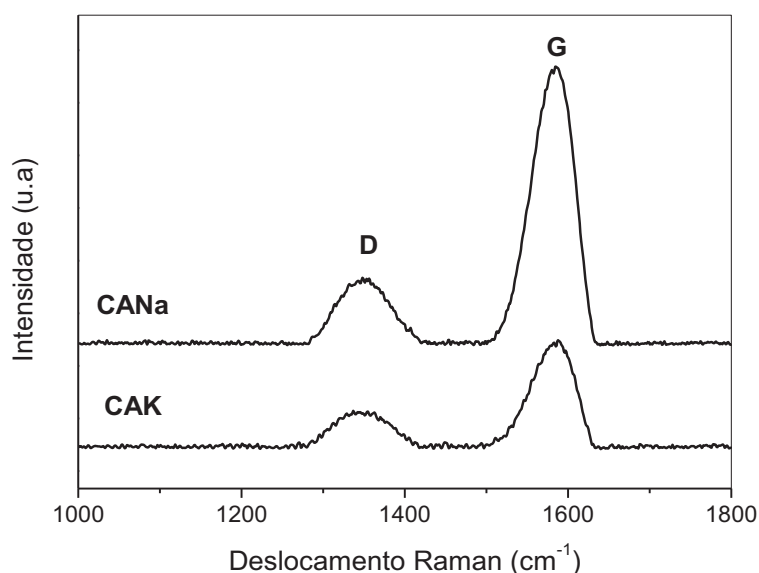


Figura 4.18. Espectros Raman dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e com hidróxido de sódio (Amostra CANa).

Os espectros Raman dos óxidos de ferro suportados em carvão ativado, com hidróxido de potássio, estão apresentados na Figura 4.19. Para fins de comparação, apresentou-se também o espectro do suporte. Pode-se observar que as amostras suportadas apresentaram espectros semelhantes ao suporte, sugerindo que não houve interações químicas significativas entre o carvão ativado e as espécies de ferro. Os espectros das amostras com 10 e 15 % de ferro apresentaram bandas em 219 e 278 cm^{-1} , referentes ao óxido de ferro na fase hematita (LI *et al.*, 2012). No entanto, não foram observadas bandas referentes à magnetita, detectada por difração de raios X. As amostras de óxidos de ferro suportadas em carvão ativado com hidróxido de sódio apresentaram espectros similares, como mostrado na Figura 4.20. Em todos os espectros das amostras contendo 5% de ferro, não foram identificados picos referentes aos óxidos de ferro, o que pode ser atribuído à baixa quantidade desse metal nos sólidos.

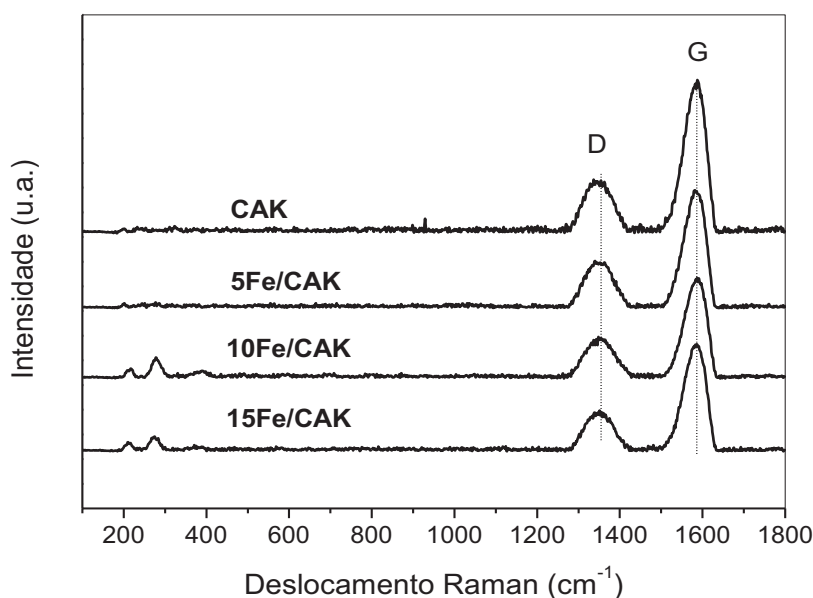


Figura 4.19 Espectros Raman do carvão ativado (Amostra CAK) e de óxidos de ferro suportado em carvão ativado (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) preparados com hidróxido de potássio. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras

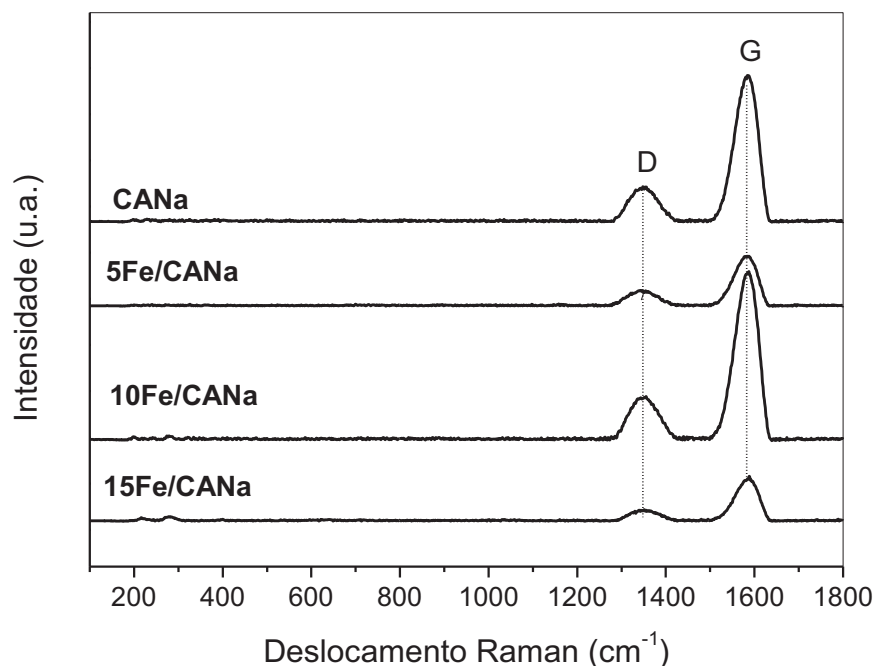


Figura 4.20 Espectros Raman do carvão ativado (Amostra CANa) e de óxidos de ferro suportado em carvão ativado (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa) preparados com hidróxido de sódio. Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), obtidas a partir dos espectros Raman dos suportes e catalisadores (Tabela 4.8), foi utilizada para estimar o grau de desordem ou defeitos presentes nos sólidos. Comparando os dois suportes (Amostras CAK e CANa), verifica-se que o carvão ativado com hidróxido de potássio apresentou uma razão I_D/I_G superior àquela da amostra obtida com hidróxido de sódio, indicando uma maior desordem estrutural do sólido. Observando os catalisadores suportados, verifica-se que a incorporação de ferro aos suportes causou um ligeiro aumento da razão I_D/I_G , que não foi proporcional ao teor de ferro no sólido. É conhecido (GONÇALVES *et al.*, 2009; BALDAN *et al.*, 2007) que a razão I_D/I_G é proporcional ao grau de defeitos em carbono grafítico, indicando o grau de grafitação em materiais carbonosos. No caso de materiais carbonosos bastante desorganizados, a razão I_D/I_G pode

apresentar um valor baixo, devido a largura da banda D. A largura da banda também pode indicar a presença de impurezas e heteroátomos no material, contribuindo para desordem estrutural. Por outro lado, uma banda D muito estreita e muito intensa pode significar uma grande contribuição de defeitos (GONÇALVES *et al.*, 2009; BALDAN *et al.* 2007). Portanto, com base nos valores da razão I_D/I_G , pode-se inferir que a presença de ferro nos sólidos alterou pouco a desordem estrutural dos suportes, que já apresentavam um elevado grau de desordem.

Tabela 4.8. Razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) obtidas dos espectros Raman dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa) e de amostras de óxido de ferro suportado em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) e hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa) nas amostras.

Amostra	I_D/I_G
CAK	0,37
5Fe/CAK	0,42
10Fe/CAK	0,42
15Fe/CAK	0,39
CANa	0,27
5Fe/CANa	0,34
10Fe/CANa	0,29
15Fe/CANa	0,30

A Figura 4.21 mostra os espectros Raman dos óxidos de ferro. Nos dois casos, são observadas bandas em 219, 286, 400, 492, 490 e 1306 cm^{-1} , característicos do óxido de ferro na fase hematita. Na Amostra MGH nota-se, também, a presença de bandas em 333, 651 e 709 cm^{-1} , atribuídas à magnetita (LI *et al.*, 2012), em concordância com os resultados de difração de raios X.

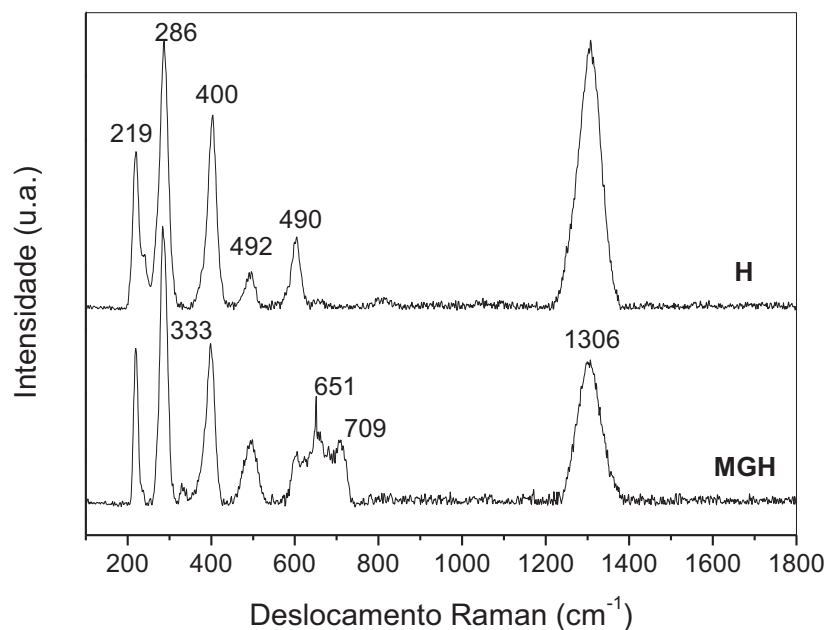


Figura 4.21. Espectros Raman dos óxidos de ferro. Amostras MGH (mistura de magnetita e hematita) e H (hematita).

4.9 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A redutibilidade dos sólidos foi investigada através da técnica de redução à temperatura programada. Na Figura 4.22, são apresentados os perfis de redução dos óxidos de ferro. Observando a curva da Amostra H, nota-se a presença de dois picos de redução, o primeiro centrado em 427°C e um outro pico largo, entre 500 e 800 °C, centrado em 731 °C. O primeiro é atribuído à redução da hematita para formar magnetita (Fe^{3+} a Fe^{2+}) e o segundo pico devido à redução da magnetita para formar ferro metálico (Fe^{2+} a Fe^0) (JOZWIAK *et al.*, 2007; ACHA *et al.*, 2014). Esses picos foram também identificados na curva de redução da Amostra MGH, em 403 °C, com um ombro em torno de 338°C e em aproximadamente a 757 °C. O ombro pode ser atribuído à redução de espécies Fe^{3+} dispersas na superfície do carvão (JOZWIAK *et al.*, 2007; ACHA *et al.*, 2014).

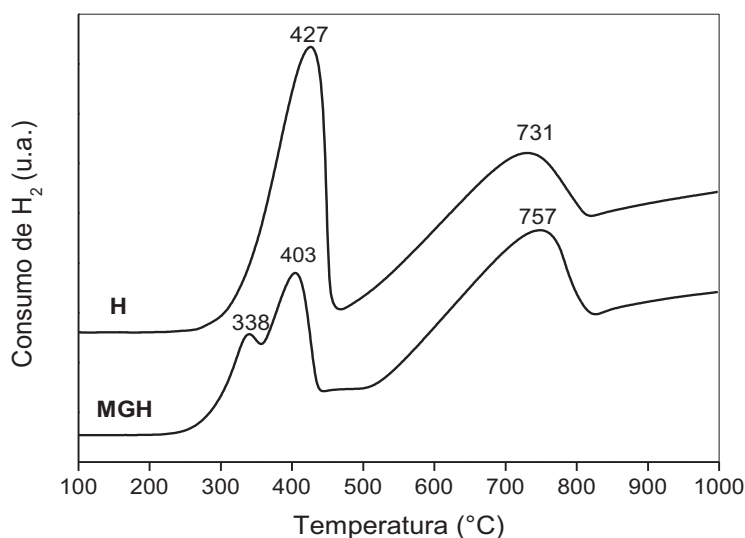


Figura 4.22. Curvas de redução à temperatura programada dos óxidos de ferro na forma de uma mistura de magnetita e hematita (Amostra MGH) e na forma de hematita (Amostra H).

As análises de redução à temperatura programada dos carvões ativados foram realizadas com objetivo de estudar o comportamento dos carvões ativados, sob fluxo de um gás redutor à medida que a temperatura é programadamente aumentada. Na Figura 4.23, estão apresentadas as curvas de TPR dos suportes (Amostras CAK e CANa). Pode-se observar que o consumo de hidrogênio começou em aproximadamente 300 °C, notando-se um pico negativo em temperatura superior a 800°C. O suporte CANa apresentou uma curva com um pico em 626 °C e outro negativo em 847°C, enquanto que no carvão CAK, esses picos foram deslocados para temperaturas inferiores (618 °C, com um ombro em 409°C e em 828 °C). De acordo com alguns autores (CHEN *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2013; XIONG *et al.*, 2010; BAHOME *et al.*, 2005) esses picos podem ser atribuídos à redução de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão e/ou à gaseificação do carvão, formando hidrocarbonetos leves, principalmente metano. Com base nos perfis de TPR dos suportes, pode-se inferir que o suporte CANa é mais resistente à redução e à gaseificação do que a Amostra CAK. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por termogravimetria, de acordo com os quais a Amostra

CANa apresentou maior estabilidade térmica que a Amostra CAK, sob fluxo de gás inerte (nitrogênio).

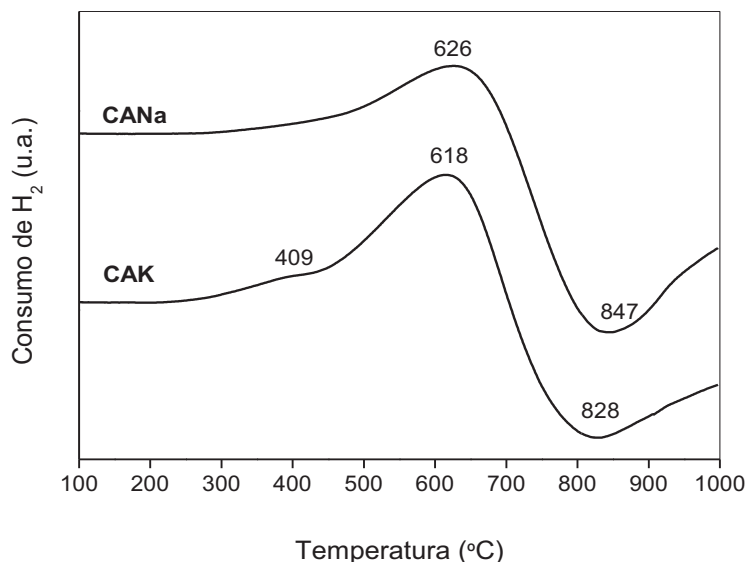


Figura 4.23. Curvas de redução à temperatura programada dos carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e com hidróxido de sódio (Amostra CANa).

As curvas de redução à temperatura programada dos óxidos de ferro, suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio, estão apresentadas na Figura 4.24. O perfil de redução da Amostra CAK foi também apresentado para facilitar a sua comparação com aqueles das amostras suportadas. Observa-se que todas as curvas dos catalisadores apresentaram três picos de redução, sendo o primeiro deles correspondente à redução da hematita a magnetita (Fe^{3+} a Fe^{2+}), cuja intensidade aumenta com o teor de ferro nos sólidos. O segundo pico, entre 550 e 650 °C, se deve à redução da magnetita para formar ferro metálico (Fe^{2+} a Fe^0) (JOZWIAK *et al.*, 2007; ACHA *et al.*, 2014). O terceiro pico ocorre em 848 °C (5FeCAK), 803 °C (10FeCAK) e 821 °C (15FeCAK), corresponde à redução de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão e/ou da decomposição dos carvões (CHEN *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2013; XIONG *et al.*, 2010; BAHOME *et al.*, 2005). O pico negativo se tornou mais estreito, à medida que se aumentou o teor de ferro nos sólidos, sugerindo que a presença do ferro facilita a decomposição do carvão. Comparando as diferentes

amostras, nota-se que o aumento do teor de ferro desloca a temperatura de redução da hematita para formar magnetita para valores mais baixos, indicando que o carvão ativado favorece a redução desse óxido de ferro, sugerindo uma diminuição da interação do ferro com o suporte.

Na Figura 4.25, são apresentadas as curvas de redução à temperatura programada dos óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de sódio. Para fins de comparação, apresentou-se a curva do suporte CANa. Os perfis de redução de todos os catalisadores foram semelhantes àqueles obtidos com hidróxido de potássio (Figura 4.24). Entretanto, com o aumento do teor de ferro nos sólidos, a temperatura de redução da hematita para formar magnetita diminuiu até 10 % de ferro e, depois, aumentou.

Comparando-se as amostras obtidas com hidróxido de potássio e com hidróxido de sódio, pode-se observar que, de modo geral, a redução da hematita a magnetita foi facilitada sobre os carvões obtidos com hidróxido de potássio, sugerindo uma interação mais fraca entre o metal e o suporte. De modo similar, os processos que ocorreram em temperaturas mais altas foram dificultados nas amostras obtidas com hidróxido de sódio.

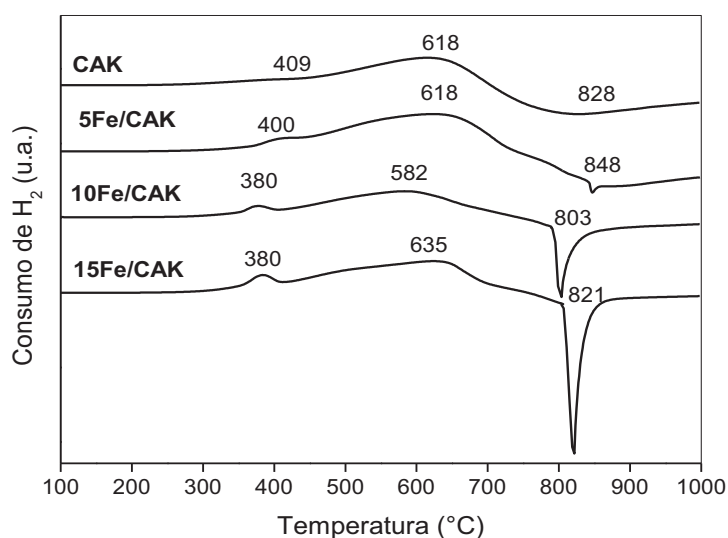


Figura 4.24. Curvas de redução à temperatura programada do carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e de óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK) Os números representam a percentagem de ferro, em massa, nas amostras.

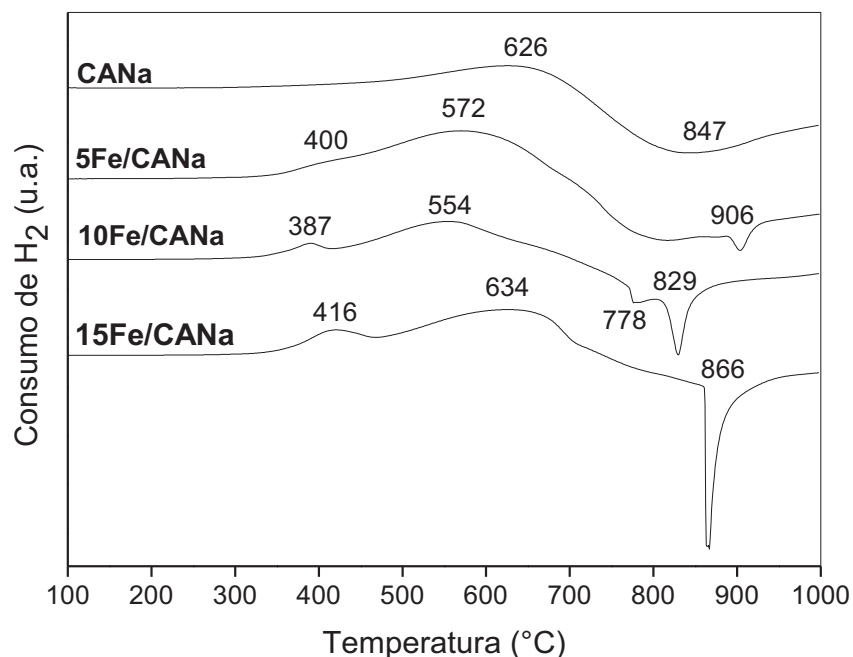


Figura 4.25. Curvas de redução à temperatura programada do carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostra CANa) e de óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa). Os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.

4.10 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

4.10.1 Experimentos na ausência do catalisador

Foram realizados experimentos empregando-se, apenas, o azul de metileno e o peróxido de hidrogênio na ausência do catalisador, com o objetivo de confirmar a necessidade do emprego do catalisador. Os resultados estão apresentados na Figura 4.26. Pode-se observar que o valor de absorvância permaneceu constante, durante 3 h, indicando que não houve reação do azul de metileno com peróxido de hidrogênio. Dessa forma, pode-se confirmar a necessidade do uso de um catalisador que possa acelerar a reação entre o azul de metileno e o peróxido de hidrogênio.

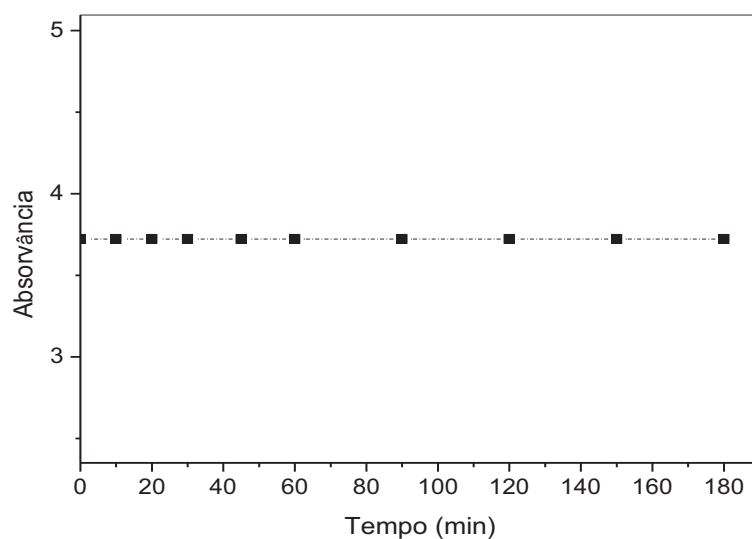


Figura 4.26. Absorvância em função do tempo na reação do peróxido de hidrogênio com o azul de metileno na ausência do catalisador.

4.10.2 Avaliação dos carvões ativados na remoção do azul de metileno

A Figura 4.27 mostra os resultados de experimentos de remoção do azul de metileno sobre os carvões ativados, em presença de peróxido de hidrogênio. Pode-se observar que as amostras obtidas com hidróxido de sódio foram mais eficientes, sendo capazes de remover quase 70 % do poluente, em relação àquelas preparadas com hidróxido de potássio, que só permitiram a remoção de cerca de 30 % do azul de metileno.

Na Figura 4.28, estão apresentadas as curvas de adsorção, obtidas na ausência de peróxido de hidrogênio e as curvas de oxidação, obtidas pela diferença entre os valores obtidos em presença e na ausência do peróxido de hidrogênio. Nota-se que os carvões ativados foram capazes de remover o azul de metileno tanto através do processo de adsorção como através da reação de oxidação. O processo de remoção da cor por adsorção foi mais eficiente, como era de esperar, devido às elevadas áreas superficiais específicas dos carvões ativados com hidróxido de potássio ($449 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($287 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No entanto, nota-se que a amostra obtida com hidróxido de sódio apresentou

maior capacidade de adsorção que aquele preparado com hidróxido de potássio, embora tenha apresentado uma área superficial específica mais baixa. Este resultado sugere uma contribuição relevante dos grupos funcionais na superfície dos carvões, detectados por FTIR, no processo de adsorção. Por outro lado, apenas o carvão ativado com hidróxido de sódio foi capaz de oxidar o poluente. Isto sugere a presença de diferentes grupos funcionais na superfície dos carvões e que grupos mais ativos na reação foram formados nas amostras obtidas com hidróxido de sódio. É conhecido (SANTOS *et al.*, 2009; GEORGI e KOPINKE, 2005) que os grupos oxigenados, presentes na superfície dos carvões ativados, podem reagir com o peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxila, que são espécies reativas na oxidação do azul de metileno. Santos *et al.* (2009), por exemplo, estudaram a descoloração de soluções de corantes utilizando carvão ativado, em presença de peróxido de hidrogênio e constataram que a química de superfície do carvão ativado desempenha papel fundamental na reatividade do carvão, decorrente de elétrons livres nos planos basais do grafeno do carvão ativado, funcionando como centros ativos para a reação catalítica. Eles também observaram a capacidade do carvão ativado em catalisar a formação de radicais hidroxila.

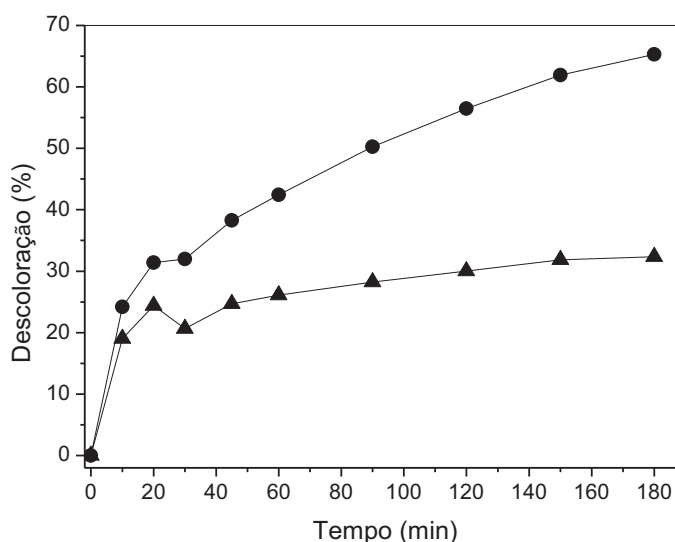


Figura 4.27. Remoção do azul de metileno pelos carvões ativados, obtidos com hidróxido de potássio (▲) e hidróxido de sódio (●).

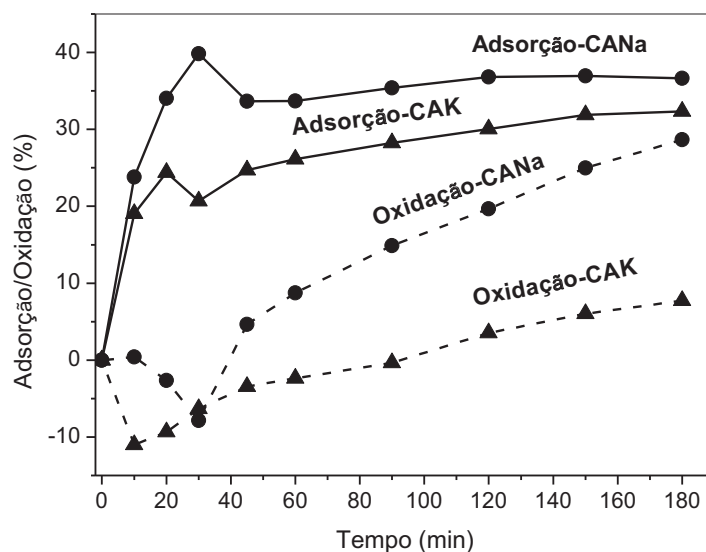


Figura 4.28. Adsorção e oxidação do azul de metileno em função do tempo sobre carvões ativados com hidróxido de potássio (Amostra CAK) e hidróxido de sódio (Amostra CANa) através do processo de adsorção e de oxidação.

4.10.3 Avaliação dos catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de potássio na remoção do azul de metileno

Os resultados dos experimentos de remoção do azul de metileno em meio aquoso, em presença de peróxido de hidrogênio, sobre os catalisadores baseados em carvões ativados com hidróxido de potássio estão apresentadas nas Figuras 4.29. Para fins de comparação, foi também apresentada a curva do suporte (Amostra CAK e do óxido de ferro puro (mistura de hematita e magnetita)). Nota-se que todos os catalisadores foram ativos na remoção do azul de metileno, exceto o óxido de ferro puro, o que pode ser atribuído à presença de hematita, que é pouco ativa nessa reação. É conhecido (RANGEL, et al., 2010) que a reação das espécies Fe^{3+} com peróxido é muito lenta. Este óxido também apresenta baixa capacidade adsortiva (Figura 4.30), em concordância com seu baixo valor de área superficial específica.

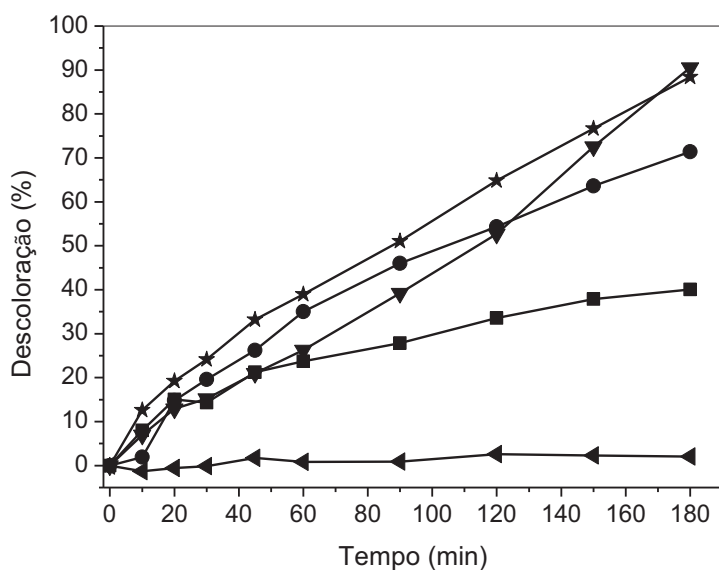


Figura 4.29. Remoção do azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre uma mistura de hematita e magnetita MGH (◄), carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).

A incorporação dos óxidos de ferro, ao carvão ativado, aumentou a sua capacidade de remoção do poluente e este efeito aumentou com o teor de ferro nos sólidos. A remoção do corante aumentou com o tempo de reação, sobre todas as amostras. Após 180 min de reação, os catalisadores levaram a valores de remoção superiores a 70 %. A amostra com 10 % de ferro conduziu à mais alta remoção do azul de metileno, durante todo o tempo de reação, exceto no final (180 min) foi superada pela Amostra 15Fe/CAK.

A Figura 4.30 mostra que parte dessa remoção se deve à adsorção do poluente. Entretanto, pode-se observar que a presença de ferro diminuiu a capacidade de adsorção dos carvões ativados, o que pode ser correlacionado à diminuição das áreas superficiais específicas devido à presença e ao aumento do teor de ferro nos sólidos ($449 > 438 > 375 > 322 \text{ m}^2/\text{g}$, correspondendo às amostras CAK, 5Fe/CAK, 10Fe/CAK e 15Fe/CAK, respectivamente). Além disso,

a formação do óxido de ferro pode cobrir os grupos funcionais na superfície, responsáveis pelo processo de adsorção química. Dessa forma, pode-se concluir que o processo de remoção do poluente está principalmente relacionado à sua degradação por oxidação, existindo uma baixa parcela (cerca de 20 %) associada à adsorção. Essa conclusão pode ser evidenciada através das curvas de remoção do azul de metileno, via reação de Fenton (Figura 4.31), obtida pela diferença entre os resultados obtidos nos ensaios de remoção do poluente em presença de peróxido de hidrogênio e os ensaios de adsorção (em ausência do peróxido de hidrogênio). Esses resultados são promissores, uma vez que se deseja degradar o poluente, em vez de transferi-lo para o adsorvente.

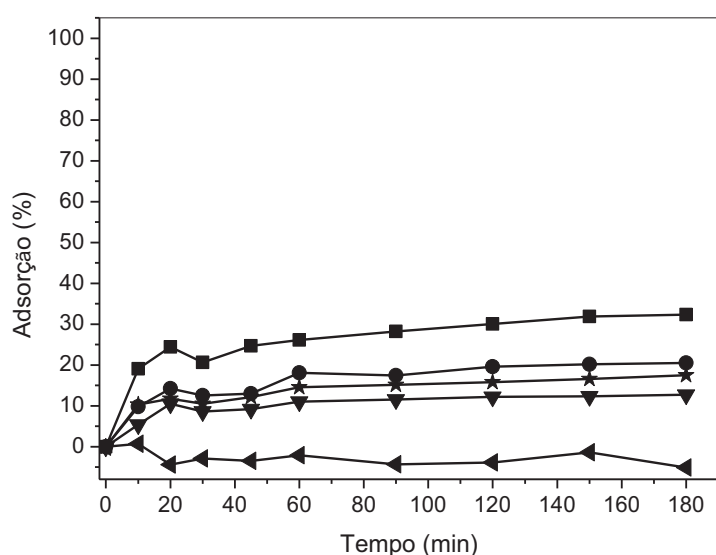


Figura 4.30. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre uma mistura de hematita e magnetita MGH (◄), carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).

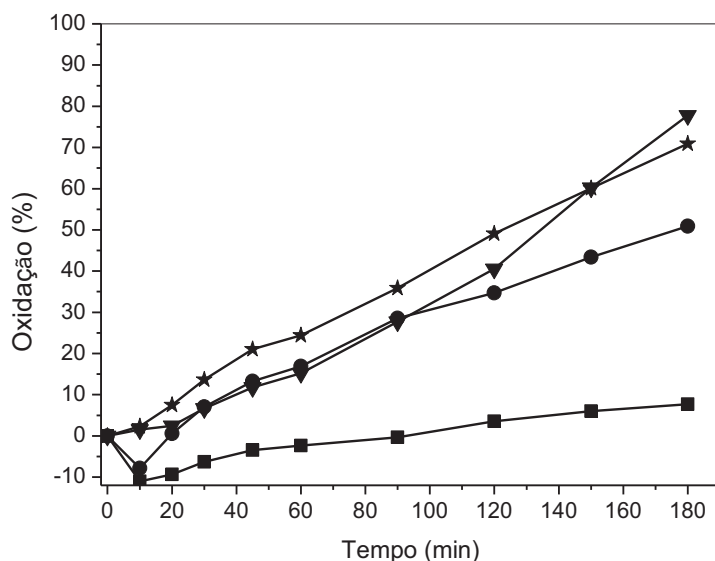


Figura 4.31. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras CAK (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de potássio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).

4.10.4 Avaliação dos catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de sódio na remoção do azul de metileno

Os resultados obtidos nos experimentos de remoção do azul de metileno, em presença de peróxido de hidrogênio sobre os catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de sódio, são apresentados na Figura 4.32. Para fins de comparação, também foi mostrada a curva do suporte CANa. Pode-se observar que todos os catalisadores foram ativos na remoção do azul de metileno e que a incorporação de ferro, no carvão ativado, conduziu a um aumento na remoção do poluente. Em todos os casos, a remoção aumentou com o tempo de reação. O catalisador contendo 5 % de ferro foi o mais ativo, ao longo da reação, seguindo daqueles com 10 e 15% de ferro, nessa ordem.

Entretanto, após 180 min de reação, os catalisadores apresentaram atividades similares, removendo praticamente todo o poluente.

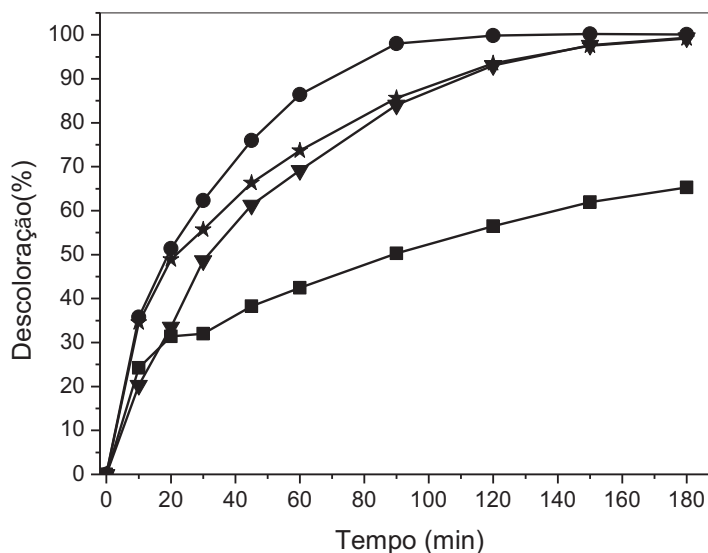


Figura 4.32. Remoção do azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CAK (●), 10Fe/CAK (★), 15Fe/CAK (▼), em que os números representam a porcentagem de ferro (em massa), nas amostras).

A Figura 4.33 mostra que a contribuição da adsorção no processo de remoção do azul de metileno foi de cerca de 26%, no caso do catalisador com 5% de ferro e este valor aumentou com o teor de ferro nos sólidos. Essa tendência é oposta àquela apresentada pelas áreas superficiais específicas, sugerindo que a natureza e quantidade dos grupos funcionais, na superfície dos carvões, são mais relevantes que a área superficial específica, no processo de adsorção. Por outro lado, a Figura 4.34 mostra que a maior contribuição na remoção do poluente se deve ao processo de oxidação. Neste caso, as curvas seguem a mesma tendência da Figura 4.32, confirmando que a remoção do poluente está principalmente associada à oxidação do azul de metileno. A amostra com 5 % de ferro foi a mais ativa, sugerindo que este sólido apresenta a

dispersão de ferro mais elevada ou a superfície do suporte está mais disponível para reação.

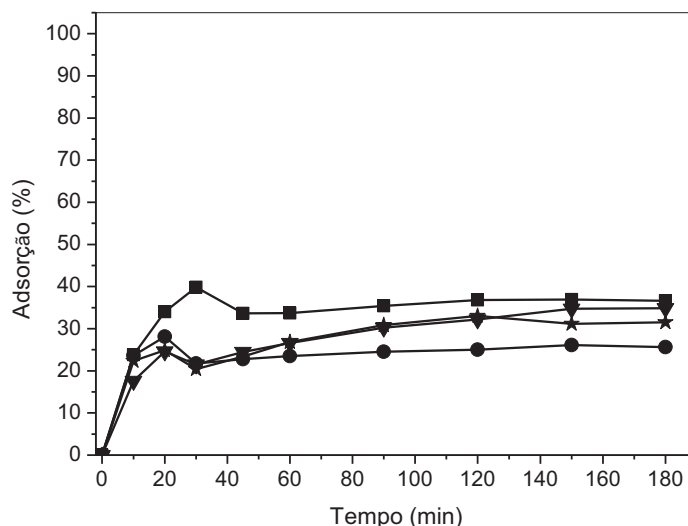


Figura 4.33. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa (●), 10Fe/CANa (★), 15Fe/CANa (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).

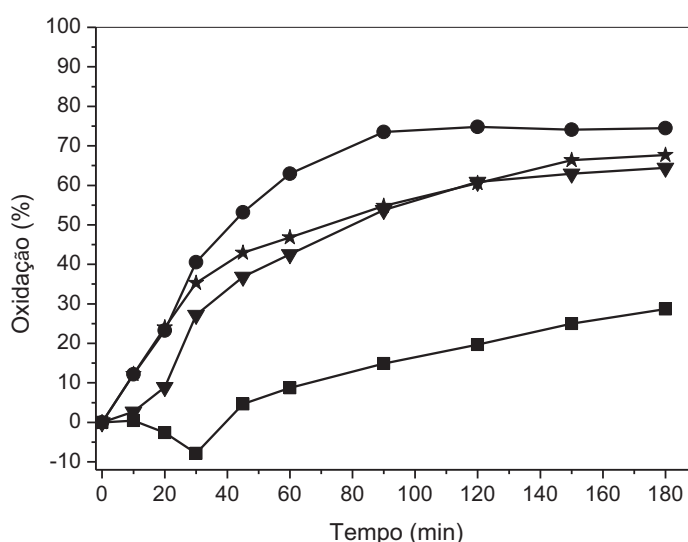


Figura 4.34. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras CANa (■)) e óxidos de ferro suportados em carvão ativado com hidróxido de sódio (Amostras 5Fe/CANa (●), 10Fe/CANa (★), 15Fe/CANa (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras).

4.10.5 Comparação entre os catalisadores de ferro baseados em carvão ativado com hidróxido de potássio e com hidróxido de sódio na remoção do azul de metileno

A Figura 4.35 apresenta as curvas de remoção do azul de metileno, sobre os catalisadores de ferro baseados em carvões preparados com os diferentes agentes ativadores. Nota-se que os catalisadores obtidos com hidróxido de sódio foram muito mais eficientes que aqueles obtidos com hidróxido de potássio. O catalisador contendo 5 % de ferro foi o mais ativo, ao longo da reação, seguindo daqueles com 10 e 15% de ferro, nessa ordem. Entretanto, após 180 min de reação todos os catalisadores apresentaram atividades similares, removendo praticamente todo o poluente.

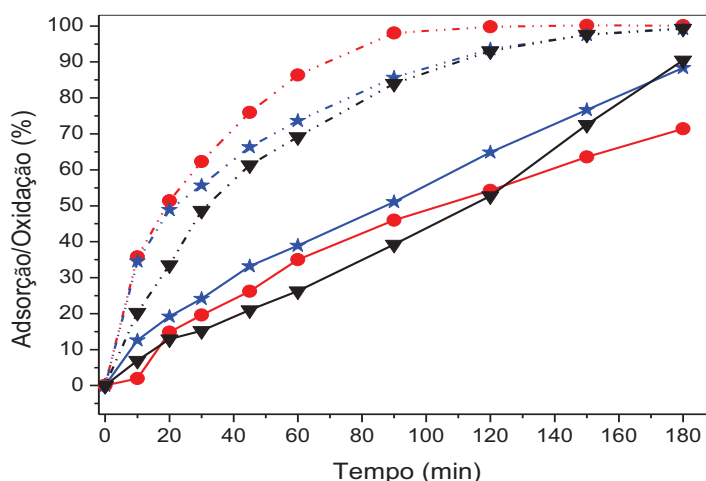


Figura 4.35. Remoção do azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.

A contribuição da adsorção no processo de remoção do azul de metileno é mostrada na Figura 4.36. Observa-se que o hidróxido de sódio conduz aos catalisadores com capacidades adsorptivas mais elevadas, quando comparados aos materiais obtidos com hidróxido de potássio. O catalisador com 15% de ferro

conduziu ao alto valor de quantidade adsorvida, o que está em concordância com o seu elevado valor de área superficial específica.

Através da Figura 4.37, nota-se que os catalisadores obtidos com hidróxido de sódio foram também os mais eficientes em oxidar o poluente. O catalisador com 5% de ferro conduziu à mais alta oxidação, ao longo da reação, sendo a mais promissora para degradar corantes presentes em efluentes industriais, reduzindo os problemas ambientais. Além disso, o próprio suporte CANa contribuiu para a oxidação do poluente orgânico.

A Tabela 4.8 mostra os resultados de oxidação do poluente sobre os suportes e catalisadores. Os valores negativos indicam que a adsorção foi superior à oxidação, sobre esses materiais. Pode-se observar que os carvões ativados com hidróxido de sódio são mais eficientes que aqueles ativados com hidróxido de potássio, especialmente a amostra com 5 % de ferro que promove principalmente a degradação, adsorvendo apenas uma pequena parcela do poluente.

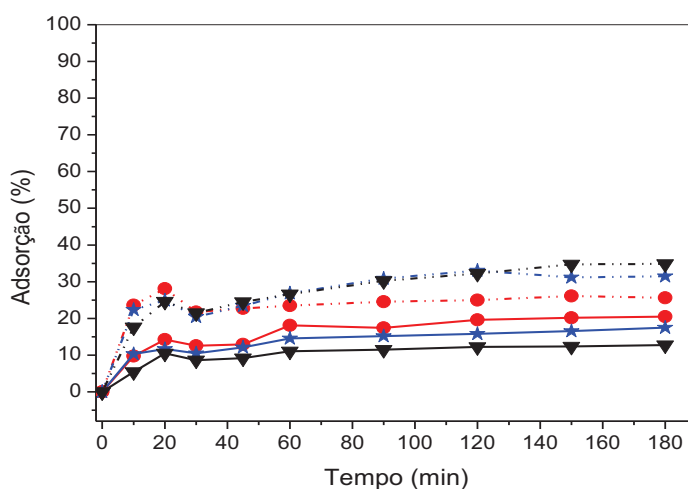


Figura 4.36. Remoção do azul de metileno por adsorção em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.

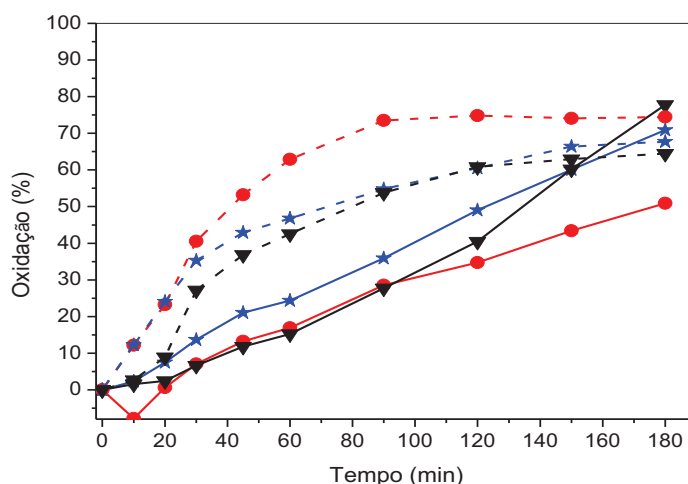


Figura 4.37. Remoção do azul de metileno através da reação de Fenton em função do tempo sobre óxidos de ferro suportados em carvões ativados (Amostras 5Fe/CAK(Na) (●), 10Fe/CAK(Na) (★), 15Fe/CAK(Na) (▼), em que os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras). A linha tracejada representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de sódio e a contínua representa os catalisadores obtidos a partir do carvão ativado com hidróxido de potássio.

Tabela 4.9. Percentagens de remoção do azul de metileno via reação de Fenton, pelos suportes e catalisadores em função do tempo de reação, calculados pela diferença entre os ensaios de remoção, na presença de peróxido de hidrogênio e os ensaios de adsorção do azul de metileno. Amostras CAK e CANa: carvões ativados com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente. Amostras 5Fe/CAK, 10Fe/CAK, 15Fe/CAK, 5Fe/CANa, 10Fe/CANa e 15Fe/CANa: óxidos de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de potássio (K) ou hidróxido de sódio (Na); os números representam a percentagem de ferro (em massa), nas amostras.

Tempo (min)	OXIDAÇÃO DO AZUL DE METILENO (%)							
	CAK	5Fe/CAK	10Fe/CAK	15Fe/CAK	CANa	5Fe/CANa	10Fe/CANa	15Fe/CANa
10	-11,02	-7,84	2,29	1,55	0,42	12,16	12,21	2,71
20	-9,33	0,60	7,50	2,44	-2,64	23,25	24,02	8,91
30	-6,33	7,04	13,65	6,64	-7,83	40,54	35,30	27,16
45	-3,43	13,24	21,07	11,78	4,63	53,20	42,93	36,83
60	-2,37	16,90	24,38	15,24	8,75	62,92	46,79	42,56
90	-0,37	28,56	35,89	27,71	14,89	73,52	54,78	53,77
120	3,55	34,71	49,06	40,50	19,66	74,82	60,53	60,86
150	6,04	43,41	60,10	60,23	24,99	74,10	66,40	62,96
180	7,72	50,93	70,91	77,79	28,66	74,47	67,69	64,46

5.0 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir:

5.1 A casca de amendoim se mostrou promissora, como precursora para a produção de carvões ativados preparados por ativação química com hidróxido de sódio e de potássio, levando à formação de carvões ativados amorfos, contendo grupos fenólicos, alcoóis, ácidos carboxílicos, éteres e cetonas, em sua superfície. O carvão ativado com hidróxido de sódio apresentou a mais elevada estabilidade térmica, quando comparado àquele ativado com hidróxido de potássio.

5.2 A incorporação de ferro, em diferentes teores (5, 10 e 15%), aos carvões ativados preparados a partir da casca de amendoim e ativados quimicamente com hidróxidos alcalinos (hidróxido de sódio e de potássio), levou à produção de catalisadores baseados em óxidos de ferro (magnetita e hematita) suportados em carvões ativados. Com a introdução do metal nos carvões, os grupos funcionais (fenólicos, alcoóis, ácidos carboxílicos, éteres e cetonas) presentes na superfície destes materiais não foram alterados.

5.3 A utilização da biomassa lignocelulósica (casca de amendoim), como precursora na produção de carvões ativados, preparados por ativação com hidróxido de sódio e de potássio, levou à produção de carvões micro e mesoporosos. O carvão ativado com hidróxido de potássio apresentou área superficial específica, área de microporos e volume de microporos mais elevados que o carvão ativado com hidróxido de sódio, porém apresentou menor volume total de poros, em relação àquele ativado com hidróxido de

sódio. Além disso, o carvão ativado com hidróxido de potássio apresentou maior desordem estrutural que aquele ativado com hidróxido de sódio.

5.4 Os catalisadores baseados em óxidos de ferro (hematita e magnetita) suportados em carvões ativados preparados por ativação química com hidróxido de sódio e de potássio, contendo 5, 10 e 15% de ferro, apresentaram micro e mesoporos. A incorporação de ferro ao carvão ativado com hidróxido de potássio levou a um aumento da mesoporosidade e a uma diminuição da área superficial específica e na estrutura porosa destes sólidos, provavelmente devido à obstrução parcial dos poros do carvão pelos óxidos de ferro. Por outro lado, a introdução de ferro, no carvão ativado com hidróxido de sódio, não causou alterações significativas na área superficial específica e na porosidade destes sólidos. Além disso, a incorporação de ferro nos carvões ativados não causou alterações significativas na desordem estrutural destes sólidos, independente do agente ativador utilizado.

5.5 O carvão ativado com hidróxido de sódio se mostrou mais resistente à redução e à gaseificação, em relação àquele ativado com hidróxido de potássio, sendo ambos obtidos a partir da casca de amendoim. Nos catalisadores suportados, contendo 5, 10 e 15% de ferro, a redução foi facilitada em temperaturas mais baixas, no caso dos carvões ativados com hidróxido de potássio, devido a fracas interações metal-suporte. Por outro lado, nos catalisadores obtidos com hidróxido de sódio, a redução foi dificultada em temperaturas mais altas, indicando interação mais forte entre o metal e o suporte.

5.6 Os carvões preparados a partir da casca de amendoim e ativados com hidróxido de potássio e de sódio foram capazes de remover o azul de metileno, tanto através do processo adsorção como através da reação de oxidação. O hidróxido de sódio levou à formação de carvão com maior capacidade adsortiva e oxidativa comparado com aquele preparado com hidróxido de potássio.

5.7 Os catalisadores de ferro (5, 10 e 15%), suportado em carvões ativados com hidróxido de sódio e de potássio, foram capazes de remover o azul de metileno tanto através do processo adsorção como da reação de Fenton. Todos os catalisadores suportados conduziram a mais alta remoção do azul de metileno, via reação de Fenton, do que pela sua remoção pelo processo de adsorção. Os catalisadores de ferro suportados em carvões ativados com hidróxido de sódio apresentaram capacidades adsorptivas e oxidativas mais elevadas, quando comparados àqueles obtidos com hidróxido de potássio.

5.8 O catalisador de ferro (5%) suportado em carvão ativado com hidróxido de sódio foi o mais eficiente na remoção do azul de metileno, sendo o mais promissor para degradar corantes presentes em efluentes industriais, reduzindo os problemas ambientais. Este sistema apresenta a vantagem de remover o poluente principalmente pela reação de Fenton, minimizando a transferência do poluente para o adsorvente.

6.0 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir as seguintes perspectivas de estudo:

- i. Identificação de produtos intermediários durante a reação de oxidação do azul de metileno, propondo um mecanismo para a reação.
- ii. Investigação da possibilidade de lixiviação do ferro durante a remoção do azul de metileno.
- iii. Avaliação dos catalisadores na reação de Fenton, empregando um efluente obtido de uma indústria têxtil.
- iv. Avaliação dos catalisadores na reação de Fenton empregando outros corantes.
- v. Estudo do efeito da proporção H_2O_2/AM no desempenho dos catalisadores obtidos, durante a reação de Fenton.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHA, E.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M.B.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.. Process integration for hydrogen production, purification and storage using iron oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 5257-5266, 2014.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51–59, 1999.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v.29, p.11-14, 2006.

ATKINS, P. W., *Físico-Química*, v. 2, 6ª Ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro – R.J., p. 271-279, 1999.

AUER, E.; FREUND, A.; PIETSCH, J.; TACKE, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 173, p. 259-271, 1998.

AWORN, A.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Preparation of CO₂ activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 333, p. 19–25, 2009.

BAHOME, M. C.; JEWELL, L. L.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; COVILLE, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 60–67, 2005.

BALDAN, M.R.; ALMEIDA, E.C.; AZEVEDO, A.F.; GONÇALVES, E.S.; REZENDE, M.C.; FERREIRA, N.G. Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 600–603, 2007.

BANAT I.M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v.58, p. 217–227, 1996.

BANSAL, R.P.; DONNET, J.-P.; STOECKLI, F. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.

BAXENDALE, J.H.; WILSON, J.A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, v. 53, p. 344, 1957.

BENITEZ, F.J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J.L.; RUBIO, F.J. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.76, p. 312–320, 2001.

BEYSSAC, O.; GOFFÉ, B.; PETITET, J. P.; FROIGNEUX, E.; MOREAU, M.; ROUZAUD, J. N.. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 59, p. 2267-2276, 2003.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499–511, 2013.

BHATTACHARYYA, K.G.; SARMA, A. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments*, v. 57, p. 211–222, 2003.

BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 4486-4493, 2006.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN JR., L.; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN, A. M. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *Journal Physical Chemistry A*, v.102, p. 5542-5550, 1998.

CARLIELL, C.M.; BARCLAY, S.J.; BUCKLEY, C.A. Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full-scale trials. *Water S.A.*, v. 22, p. 225– 233. 1996.

CHAKRABORTY, S.; PURKAIT, M.K.; DASGUPTA, S.; De, S.; BASU, J.K. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 141–151, 2003.

CHEN, K.C.; WU, J.Y.; HUANG, C.C.; LIANG, Y. M.; JOHN, S.C. HWANG. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *Journal of Biotechnology*, v. 101, p. 241-252, 2003.

CHEN, L.; MA, D.; BAO, X. Hydrogen Treatment-Induced Surface Reconstruction: Formation of Superoxide Species on Activated Carbon over

Ag/Activated Carbon Catalysts for Selective Oxidation of CO in H₂-Rich Gases. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 2229-2234, 2007.

CHEN, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z.; LI, Y.; WANG, L.; DING, L.; GAO, X.; MA, Y.; GUO, Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 163, p. 39–52, 2011.

CHEREMISINOFF, P.N.; ANGELO, C.M. Carbon adsorption applications, in: *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI, p. 1–54, 1980.

CHURCHLEY, J. H., Removal of dyewaste colour from sewage effluent - the use of a full scale ozone plant. *Wat. Sci. Tech.*, v. 30, p. 275-284, 1994.

Conselho Regional de Química – IV Região, Química Viva. Corantes e pigmentos. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 13 jul. 2013.

COOKSON JR., J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in: P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Sci, Ann Arbor, p. 241–279, 1980.

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

COSTA, R. C.C.; MOURA, F. C.C.; ARDISSON, J.D.; FABRIS, J.D.; LAGO, R.M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, p. 131–139, 2008.

CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress Polymer Science*, v. 30, p. 38–70, 2005.

CRINI, Grégorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97 p. 1061–1085, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399–447, 2008.

CRITTENDEN, J. C.; ZHANG, Y.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L.; MARCHAND, E. G. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environ. Res.* V. 68, p. 270-278, 1996.

DIAZ-TERÁN, J.; NEVSKAIA, D.M.; FIERRO, J.L.G.; LÓPEZ-PEINADO, A.J.; JEREZ, A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 60, p.173–181, 2003.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAYA, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J of Hazard. Mater. B*, v. 84, p. 57–71, 2001.

ESPLUGAS, S.; MARCO, A.; SAUM, G. Proc. Int. Conf.- Oxid. Technol. Wat. Wastewat. Treat. - ClausthalerUm-welttechnik-Institut GmH, German, 1996.

FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES, N.S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319-323, 1997.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, pag. 899-910, 1894.

FARRAUTO, R. J., BARTHOLOMEW, C. H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*, Chapman & Hall, London, p. 119, 1997.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Porto. Lisboa. p. 77-128, 1989.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, v. 30, p. 953 – 971, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, 2000.

GALLARD, H.; LAAT, D, J.; LEGUBE, B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe^{II}/H_2O_2 . *Mechanismes réactionnels et modelization*. *New J. Chem.*, 263. 1998.

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

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, v. 20, p. 295–300, 2002.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.28, p. 1573, 1989.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501–551, 2004.

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbopstraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e Voltametria Cíclica. *Química. Nova*, v. 32, n^o 1, p.158-164, 2009.

GORDON, P.F.; GREGORY, P. *Organic Chemistry in Colour*. Springer, Berlin, 1983.

GOULART, M. & CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. *Revista da FAPAM*, ano 2, n^o 1 2003.

GOYAL, M.; RATTAN, V.K.; AGGARWAL, D.; BANSAL, R.C. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 190, p. 229–238, 2001.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F., Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, v.29, p.1226-1232, 2006.

GUO, Jia; LUA, Aik Chong. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. *Separation and Purification Technology*, v. 18, p. 47–55, 2000.

GUO, Y; CHEN, L.; MA, D.; YE, D.; HUANG, B. Promotion effect of adsorbed water/OH on the catalytic performance of Ag/activated carbon catalysts for CO preferential oxidation in excess H₂. *Journal of Energy Chemistry*, v. 22, p. 591–598, 2013.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 147, 1934.

HAMERLINCK, Y.; MERTENS, D.H., in: VANSANT, E.F. (Ed.), *Activated Carbon. Principles in Separation Technology*, Elsevier, New York, 1994.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p.10–26, 2010.

HOIGNÉ, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes, in: J. Hrubec (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, part C, Quality and Treatment of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL, M. C. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 350, p. 79–85, 2008.

HU, Q.; SUZUKI, H.; GAO, H.; ARAKI, H.; YANG, W.; NODA, T. High-frequency FTIR absorption of SiO₂/Si nanowires. *Chemical Physics Letters*, v. 378, p. 299–304, 2003.

HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim; [Cambridge], 2003.

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

JARAMILLO, J.; ÁLVAREZ, P. M.; GÓMEZ-SERRANO, V. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1768–1775, 2010.

JOZWIAK, W.K.; KACZMAREK, E.; MANIECKI, T.P.; IGNACZAK, W.; MANIUKIEWICZ, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p.17–27, 2007.

KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from

orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 100–110, 2009.

KUMAR, A.; WANG, L.; DZENIS, Y. A.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, 460 – 467, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, v. 25, n^o. 1, p.78-82, 2002.

KUO, W. S.; HO, P. H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*, v. 45, p. 77-83, 2001.

KUPRIANOV, V. I.; ARROMDEE, P. Combustion of peanut and tamarind shells in a conical fluidized-bed combustor: A comparative study. *Bioresource Technology*, v. 140, p. 199–210, 2013.

LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*, v.45, p. 3263-3269, 2011.

LÁSZLÓ, Krisztina. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 265, p. 32–39, 2005.

LEE, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*, tradução da 5^a ed. Inglesa, São Paulo, Editora Blucher, 1999.

LEITE, Antonio Dias. Brevíssima revisão histórica. In: *A Economia Brasileira – De Onde Viemos e Onde Estamos*. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Campus/Elsevier, 2011, Capítulo 1, pag. 3-15.

LI, Y.; ZHU, C.; LU, T.; GUO, Z.; ZHANG, D.; MA, J.; ZHU, S. Simple fabrication of a Fe₂O₃/carbon composite for use in a high-performance lithium ion battery. *Carbon*, v. 52, p. 565–573, 2013.

LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial crops and products*, v. 28, p. 190–198, 2008.

LI, Y.S.; CHURCH, J. S.; WOODHEAD, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface

modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 1543–1550, 2012.

LILLO-RÓDENAS, M.A.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon*, v. 39, p. 751–759, 2001.

LIMA, S.B.; BORGES, S.M. S.; RANGEL, M. C.; MARCHETTI, S. G. Effect of Iron Content on the Catalytic Properties of Activated Carbon-Supported Magnetite Derived from Biomass. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, p. 344-354, 2013.

LIN, SHENG H.; LO, CHO C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, v. 31, n^o. 8, p. 2051-2056, 1997.

LOBO, A. O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M. I.; IBÁÑEZ, P. F.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, v. 122, p. 137-149, 2007.

MANTELL, C.L. *Carbon and Graphite Handbook*, Interscience, New York, 1968.

MARSH, Harry; RODRÍGUEZ- REINOSO, Francisco. *Activated Carbon*. Elsevier, London, 2006.

MARTÍNEZ, N. S. S.; FERNÁNDEZ, J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. of Hazard. Mater. B*. v. 101, p. 315-322, 2003.

MCDEVITT, N. T.; BAUN, W. L. Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region (700-200 cm⁻¹), *Spectrochimica Acta*, v. 20, p. 799-808, 1964.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n^o 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>>. Acesso em: 2 jul. 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Departamento de Produção e Consumo Sustentáveis. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel>>. Acesso em: 12 jul. 2013.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR., Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B*, v.137, p. 762–811, 2006.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38, p. 1995–2001, 2000.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. “Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review”. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 2, n. 3, p. 122-142, 2008.

MOURA, F. C.C.; ARAUJO, M. H.; COSTA, R. C.C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, v. 60, p. 1118–1123, 2005.

NEMEROW, N.L., DASGUPTA, A. Industrial and hazardous waste management. New York: Van Nostrand Reinhold; 1991.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B*, v.98, p. 33–50, 2003.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, v.72, p. 219–226, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n.º. 2, p. 400-408, 2007.

NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; WACHOWSKA, H., Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catalysis Today*, v. 150, p.107–114, 2010.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on

niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 117–124, 2007.

OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P.; MONTEIRO, A. P. M.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 92–98, 2008.

PARREIRA, PAULO SÉRGIO. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. 2006 (Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada). Universidade Estadual de Londrina, Ed. LFNA- UEL, 1ª Edição, v. 10, n. 01, Londrina-PR, 2006.

PEREIRA, A. L. C.; BERROCAL, G. J. P.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 281, p. 66–72, 2008.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n.º. 6, p.1296-1300, 2008.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63–74, 2002.

PIGNATELLO, J. J. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p.944, 1992.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the Total Environment*, v. 333, p. 37–58, 2004.

POUR, A. N.; HOUSAINDOKH, M.R.; IRANI, M.; SHAHRI, S. M. K. Size dependent studies of Fischer–Tropsch synthesis on iron based catalyst: New kinetic model. *Fuel*, v. 116, p. 787–793, 2014.

PRAUCHNER, Marcos J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 163–171, 2012.

RACHE, M. L.; GARCÍA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVA, A. M.T.; MADEIRA, L. M.; RAMÍREZ, J. H. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.146, p. 192-200, 2014.

RAMIREZ, J.H.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; PÉREZ-CADENAS, A.F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 75, p. 312–323, 2007.

RAMIREZ, J. H.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p.10–26, 2010.

RANGEL, M. C.; LIMA, S. B.; RAMOS, M. S. Catalytic Applications of magnetite: Impacts on the Industry and on the environment. In: ANGROVE, Dawn M.(Ed.). *Magnetite: Structure, Properties and Applications*. Brasil: Nova Science Publishers, p. 237-260, 2010.

REDDY, K. S. K.; SHOAIBI, A. AI; SRINIVASAKANNAN, C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Materials*, v. 27, p. 344 351, 2012.

REID, R., Go green-a sound business decision (part I). *J. Soc. Dyers Color*, v. 112, p. 103-105, 1996.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v.77, p. 247–255, 2001.

RODRIGUÉZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, v. 36, n^o. 3, p. 159-175, 1998.

RODRIGUÉZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROS, A; LILLO-RÓDENAS, M.A.; FUENTE, E.; M.A.; MONTES-MORÁN; MARTÍN, M.J.; LINARES-SOLANO, A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, v. 65, p.132–140, 2006.

ROSSINI, Carla. Copercana vai receber 48 mil toneladas de amendoim. COPERCANA. Disponível em: <www.copercana.com.br/index.php?xvar=ver-noticias&id=178>. Acesso em: 9 out. 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Elsevier, 1ª ed. 1999.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; EVERETT, D.H.; FAIRBRIDGE, C.; HAYNES, M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K.. Guidelines for the Characterization of Porous Solids. In: ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K. (Eds.). Characterization of Porous Solids III. Studies in Surface Science and Catalysis. França: Elsevier, v.87, p. 1-9, 1994.

RUFFORD, T. E.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; KHOSLA, K.; ZHU, Z.; LU, G. Q. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. Journal of Power Sources, v. 195, p. 912–918, 2010.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E. SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. Applied Catalysis B: Environmental, v. 115-116, p.107-116, 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Química. Nova, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, M. S.; MARCHETTI, S. G.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. Effect of lanthanum addition on the properties of potassium-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. Catalysis Today, v. 133–135, p. 160–167, 2008.

SANTOS, V.P.; PEREIRA, M.F.R.; FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 736–742, 2009.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Ed. Synergia. Rio de Janeiro, 2011.

SEREDYCH, M.; CHARMAS, B.; JABŁOŃSKA-PIKUS, T.; GIERAK, A. Preparation of synthetic carbon adsorbents and investigation on porous structure of obtained adsorbents with α_s method. Materials Chemistry and Physics, v. 82, p. 165–172, 2003.

SERGIENKO, R.; SHIBATA, E.; Kim, S.; KINOTA, T.; NAKAMURA, T. Nanographite structures formed during annealing of disordered carbon containing finely-dispersed carbon nanocapsules with iron carbide cores. *Carbon*, v. 47, p. 1056–1065, 2009.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 143–151 2010.

SHI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LI, C.; ZHANG, B.; HU, W.; XU, J.; ZHAO, Ran. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 91-97, 2010.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos, 7ª ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SILVESTRE-ALBERO, J.; SILVESTRE-ALBERO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; THOMMES, M. Physical, characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*, v. 50, p. 3128–3133, 2012.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOUR, L.; PIEROTTI, A.; ROUQUEROL, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gadsolid systems , *Pure and Appl. Chem.*, v.57, n^o4, p. 603-919, 1985.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5º ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOON, A. N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, v. 269, p. 1–16, 2011.

SOON, A. N.; HAMEED, B.H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 450, p. 96–105, 2013.

SOUZA, W. F.; GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C.A.; GUERREIRO, M. C.; GUARIEIRO, A. L.N.; CARVALHO, K. T.G. Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 278, p. 145–151, 2007.

STOECKLI, H. Fritz. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon*, v. 28, p.1-6, 1990.

SUN, J.H.; SUN, S.P.; FAN, M. H.; GUO, H.Q.; Qiao, L.P.; SUN, R. X. A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 172–177, 2007.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; CARMALIN-SOPHIA, A.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y. V. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, v. 50, p. 619-625, 2003.

TANG, W. Z., *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. CRC Press, 2004.

TOMMASI, L.R. *Estudo de Impacto Ambiental*. Ed. CETESB: Terragraph Artes e Informática, 354 p., 1994.

TRUCOM, Conceição. O amendoim. Disponível em: <<http://www.docelima.com.br/site/linhaca/535-amendoim>>. Acesso em: 9 out. 2013.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J.L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, nº 3, p. 1126–1130, 1970.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 72, p. 289-302, 1998.

VELASCO, L. F.; MAURINO, V.; LAURENTI, E.; FONSECA, I. M.; LIMA, Joao C.; ANIA, C. O. Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. *Applied Catalysis A: General*, v. 452, p. 1-8, 2013.

VENKATARAMAN, K. *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press Inc., New York, 1965.

VIANNA, S. B., VEIGA, J. E., ABRANCHES, S. A Sustentabilidade do Brasil. In: GIAMBIAGI, F., BARROS, O. *Brasil pós- crise*. Ed. 3ª. Rio de Janeiro: Editora Campus/Elsevier, Capítulo 18, p. 305-323, 2009.

WANG, H.; HU, Y.; CAO, G.; YUAN, W. Degradation of propylene glycol wastewater by Fenton's reagent in a semi-continuous reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 170 p. 75–81, 2011.

WU, M.; GUO, Q.; FU, G. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. *Powder Technology*, v. 247, p188–196, 2013.

XIONG, H.; MOYO, M.; MOTCHELAHO, M. A. M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 168–178, 2010.

XU, J.; LIU, H.; YANG, R.; LI, G.; HU, C. Hydroxylation of Benzene by Activated Carbon Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, v.33, p. 1622-1630, 2012.

XU, H.; ZHANG, D.; XU, W. Monitoring of decolorization kinetics of Reactive Brilliant Blue X-BR by online spectrophotometric method in Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, v.158, p. 445-453, 2008.

YAO, Y.; WANG, L.; SUN, L.; ZHU, S.; HUANG, Z.; MAO, Y.; LU, W.; CHEN, W. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chemical Engineering Science*, v.101, p. 424–431, 2013.

YEH, C. K. J.; HSU, C. Y.; CHIU, C. H.; HUANG, K. L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p. 562–569, 2008.

YORGUN, S.; VURAL, N.; DEMIRAL, H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 122, p. 189–194, 2009.