

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

JULIANO PARIZOTTO VISSOTTO

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E
ÓXIDO DE FERRO**

Toledo-PR, 2017

JULIANO PARIZOTTO VISSOTTO

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E
ÓXIDO DE FERRO**

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves.

Toledo-PR, 2017

TERMO DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

JULIANO PARIZOTTO VISSOTTO

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO

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

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves – (UTFPR)
(Orientador –UTFPR)

Prof.^a Dra. Gracinda Marina Castelo da Silva
(UTFPR)

Prof.^a Dra. Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar
(UTFPR)

Toledo, novembro de 2017

*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me proporcionar sabedoria, saúde, paciência e perseverança.

À minha esposa Paula Campagnolo, pelo incentivo, pela paciência, pela compreensão e amor, por sempre estar ao meu lado me auxiliando em todos os momentos.

Aos meus Pais, pelos conselhos que nunca me fizeram desistir.

Ao prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves, pela orientação, ensinamentos, paciência, amizade e atenção.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, por ter me proporcionado um excelente aprendizado e crescimento profissional, possibilitando assim, minha titulação.

À empresa Prati Donaduzzi por ter me proporcionado o auxílio quando necessário e também grande crescimento e aprendizado profissional.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE POROS.....	17
TABELA 2 - ANÁLISE DO TEOR DE FERRO DOS COMPÓSITOS FE/CA.	24

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA CRISTALINA DA GOETHITA.....	13
FIGURA 2 - ESTRUTURA CRISTALINA DA MAGNETITA.....	14
FIGURA 3 - SOLUBILIDADE DA GOETITA, HEMATITA, E LEPDOCROCITA EM FUNÇÃO DO PH.15	
FIGURA 4 - SISTEMA UTILIZADO NO ESTUDO DA ATIVIDADE DOS CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂	23
FIGURA 5 - ASPECTOS VISUAIS DO CA E DOS COMPÓSITOS FE/CA: (A) CA; (B) FE/CA-1 E (C)FE/CA-2.....	25
FIGURA 6 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA CA E DOS COMPÓSITOS FE/CA (GT= GOETHITA E MG= MAGNETITA)	26
FIGURA 7 - CURVAS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS: (A) GRÁFICO COMPARATIVO DA PERDA DE MASSA ENTRE CA E AS AMOSTRAS FE/CA-1 E FE/CA-2; E (B) GRÁFICO COMPARATIVO DE DTG.	28
FIGURA 8 - DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ NA PRESENÇA DO CA E DOS COMPÓSITOS FE/CA-..	29

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVO GERAL.....	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 ÓXIDOS DE FERRO.....	12
2.1.1 Goethita.....	13
2.1.2 Magnetita.....	13
2.1.3 Solubilidade dos óxidos de ferro.....	14
2.2 ADSORÇÃO.....	15
2.3 CARVÃO ATIVADO.....	16
2.4 COMPÓSITOS Fe/CA.....	18
2.5 REAÇÃO DE FENTON.....	19
2.5.1 Reação de Fenton homogênea.....	19
2.5.2 Reação de Fenton heterogênea.....	20
3. METODOLOGIA	21
3.1 MATERIAIS.....	21
3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS Fe/CA.....	21
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	22
3.3.1 Análise do teor de ferro.....	22
3.3.2 Difratomia de raio-X (DRX).....	22
3.3.3 Análise termogravimétrica.....	23
3.3.4 Decomposição de H ₂ O ₂	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 ANÁLISE DO TEOR DE FERRO.....	24
4.1 DIFRATOMIA DE RAIOS-X (DRX).....	26
4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	27
4.3 DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂	28
5. CONCLUSÃO	31
6. REFERÊNCIAS	32

RESUMO

VISSOTTO, Juliano P. **Preparo e caracterização de compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro**. 2017. f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo. 2017.

O presente trabalho teve como objetivo o preparo e caracterização de compósitos de carvões ativados e óxidos de ferro. Os carvões ativados foram impregnados em duas proporções diferentes. Em um béquer, dissolveu-se 27 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 270 mL de água destilada e, em seguida foram adicionados uma massa de carvão ativado (30 g ou 60 g) que foram mantidas sob agitação mecânica por 2 horas. Após aquecimento a 80°C , adicionou-se, lentamente e com agitação constante, uma solução alcalina (14 g de KOH e 2,1 g de KNO_3 dissolvidos em 260 mL de água destilada) para promover a precipitação dos óxidos de ferro. A suspensão de carvão ativado e óxido de ferro permaneceram a 80°C por 1 hora e, em seguida, mantidas em repouso por aproximadamente 24 horas. Os compósitos foram lavados com água destilada para remover as partículas finas e secas em estufa à 105°C por 8 horas. Os compósitos preparados apresentaram 4,53% e 5,26% de óxidos de ferro. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio da análise termogravimétrica e de difração de raio-x na qual foram identificadas a presença da goetita e magnetita. Foi realizado o ensaio de decomposição de H_2O_2 , no qual as amostras que contém óxidos ferrosos foram mais eficazes na decomposição de H_2O_2 do que a amostra de carvão ativado sem óxidos de ferro. Assim, os compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro combinam as características de adsorção e oxidação, tornando-se promissores para utilização em processos industriais.

Palavras-Chave: carvão ativado, óxidos de ferro, compósitos.

ABSTRACT

VISSOTTO, Juliano P **Preparation and Characterization of Activated Carbon and Iron Oxide Composites**. 2017. f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo. 2017.

The present study had as objective the preparation and characterization of activated carbons composites and iron oxides. The activated carbons were impregnated in two different proportion. In a beaker, 27 g of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in distilled water, and then were added the activated carbons (weight of 30 g or 60 g) which were kept under mechanical agitation for 2 hours. After heating at 80 °C, an alkaline solution (14 g of KOH and 2,1 g of KNO_3 dissolved in 260 ml of distilled water) was added, slowly and with constant agitation, to promote the precipitation of iron oxides. The suspension os activated carbon and iron oxide remained at 80 °C for 1 hour, and then kept at rest fr approximately 24 hours. The composites were washed with destilled water to remove the fine particles and dried in an oven at 105 °C for 8 hours. The composites prepared showed 4,53% and 5,26% of iron oxide. The materials obtained were characterized by means of thermogravimetric analysis and x-ray diffraction in which it was identified the presenceof goethite and magnetite. A decomposition of H_2O_2 was conducted, in which the samples containing ferrous oxide were more effective than the sample activated carbon without iron oxide. Thus, the composites of activated carbon and iron oxide combine the chacteristics of adsorption and oxidation, making it promising for use in industrial processe.

Keywords: activated carbon, iron oxide, composites.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores que possuem como base óxidos ferrosos, são amplamente utilizados em processos industriais, como também em aplicações tecnológicas relacionadas a reações catalíticas por apresentarem um grande potencial químico redox, baixa toxicidade e baixo custo (CASTRO et al., 2009)a. Exemplos!

Segundo Oliveira (2013), os óxidos de ferro apresentam a habilidade de ativar o peróxido de hidrogênio para gerar radicais HO• (reação de Fenton) tendo grande potencial como catalisador na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso

Os carvões ativados (CA) é um material carbonoso poroso, que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Por possuir características de adsorção significativas, os CA são amplamente utilizados em tratamento de efluentes, filtração, purificação de água, processos de separação. Além destas utilizações, também são usados como suportes catalíticos, pois, apresentam alta estabilidade em condições reativas, grande área superficial entre outras condições favoráveis (CASTRO et al., 2009)a.

Segundo Castro et al. (2009)a, a produção de compósitos baseados em carvões ativados e óxidos de ferro podem apresentar grande avanço tecnológico para a remoção de compostos orgânicos pois tendem a combinar as propriedades de adsorção dos CA com as propriedades oxidativas dos óxidos de ferro que dispersam em sua superfície.

Nos estudos realizados por Castro et al. (2009)a, Balachandran (2004), e Castro et al. (2009)b, foram preparados compósitos de carvão ativado e óxido de ferro em diferentes proporções os quais demonstraram eficiência na remoção de compostos orgânicos através da adsorção e oxidação na presença de peróxido de hidrogênio.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar dos compósitos de carvão ativado e óxido de ferro.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Impregnar o carvão ativado com ferro, formando compósitos Fe/CA em diferentes proporções;
- Caracterizar os compósitos Fe/CA.

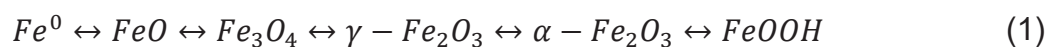
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

Óxidos de ferro são compostos comumente encontrados na natureza e que também podem ser sintetizados em laboratório. Eles estão presentes praticamente em todos os diferentes compartimentos do sistema global: atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera e tomam parte nas múltiplas inter-relações entre esses compartimentos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A maior parte do ferro na crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita (Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% em ferro), a goethita ($FeOOH$) (42% em ferro) e magnetita ou minério magnético. Os óxidos são de diversas cores, variando entre o amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Mistura dos compostos contendo Fe^{2+} e de Fe^{3+} podem apresentar tonalidade negra. Assim o ferro é uma importante fonte de coloração presente nas rochas (GUIMARÃES, 2007).

O ferro é um elemento versátil, que pode apresentar-se em diferentes fases e, conseqüentemente, com diferentes estados de oxidação, como: Fe^0 , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma - Fe_2O_3$ e $\alpha - Fe_2O_3$, e $FeOOH$, como demonstrado na Equação 1: (GUIMARÃES, 2007)



Devido a esse comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e baixo custo, o ferro tem sido usado extensivamente para aplicações tecnológicas, sobretudo relacionadas às reações catalíticas (OLIVEIRA et al., 2004). Os catalisadores a base de óxidos de ferro apresentam grande interesse por parte da indústria química, sendo eles, a hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), a maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\alpha - FeOOH$), os quais apresentam uma elevada atividade catalítica junto a uma significativa estabilidade termodinâmica (GUIMARÃES, 2007).

2.1.1 Goethita

A Goethita é um óxido de ferro, cuja fórmula química é $\text{FeO}(\text{OH})$. Pode ocorrer em vários tons de marrom, de marrom amarelado até marrom escuro, o que faz variar da mesma forma o seu traço. É opaco e tem brilho adamantino. Este mineral aparece sob a forma de um agregado cristalino fibroso. É muito dificilmente riscado pelo estilete, o que corresponde a uma dureza entre 5,0 e 5,5 mohs. Tem densidade $4,27 \text{ g.cm}^{-3}$, e é quebradiço. A goethita tem um aspecto estriado e áspero, ocorre em ambientes oxidantes, como produto de alteração de minerais portadores de ferro (HENRIQUES, 2012).

É o primeiro óxi-hidróxido a ser formado em condições ambientes e é naturalmente encontrado em vários solos e sedimentos. Na goethita, os íons Fe^{3+} são rodeados por três átomos de oxigênio e três hidroxilas, formando uma estrutura octaédrica de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, que formam duplas cadeias compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio (GUIMARÃES, 2007). Sua estrutura cristalina pode ser observada na Figura 1.

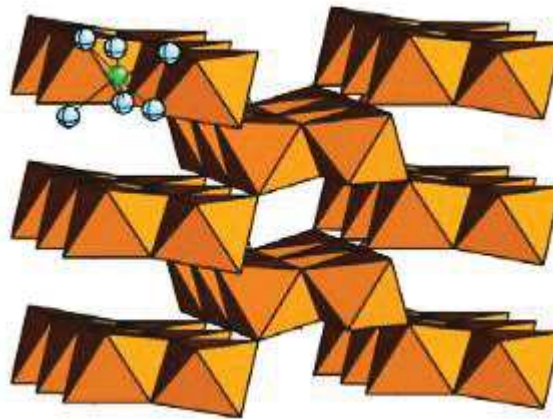


Figura 1 - Estrutura cristalina da Goethita
Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, (2007)

2.1.2 Magnetita

A magnetita é considerada uma “pedra mágica”, devido as suas propriedades magnéticas. O nome magnetita, vem da região da Magnésia, antiga Grécia, onde era encontrada (HENRIQUES, 2012).

A magnetita, representada pela fórmula química Fe_3O_4 , é o óxido magnético mais encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. A magnetita apresenta na sua composição (% em massa), aproximadamente, 69% de Fe_2O_3 e 31% de FeO ou 72,40% de ferro e 27,60% de oxigênio. O mineral apresenta forma cristalina isométrica, geralmente na forma octaédrica. É um material de dureza 6,0 mohs, quebradiço, fortemente magnético, de cor preta, de brilho metálico, com peso específico de $5,18 \text{ g/cm}^3$. É um mineral que se dissolve lentamente em ácido clorídrico (HENRIQUES, 2012).

A Figura 2 demonstra a estrutura cristalina da magnetita. Ela possui uma estrutura de espinélio invertido, com metade dos íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos e íons Fe^{2+} e a outra metade de Fe^{3+} em sítios octaédricos. Na estrutura da magnetita, à temperatura ambiente, os spins dos sítios tetraédricos e octaédricos são orientados de forma antiparalela (GUIMARÃES, 2007).



Figura 2 - Estrutura cristalina da Magnetita
Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, (2007)

2.1.3 Solubilidade dos óxidos de ferro

A solubilidade dos óxidos de Fe (III) e Fe (II) é baixa, sendo assim, são fracamente solúveis. Isto quer dizer que exceto em faixas extremas de pH, estes compostos permanecem com um nível muito baixo de ferro total na solução, sendo essa faixa respectiva de pH entre 4 e 10 (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Para os óxidos de ferro, existe uma região de solubilidade mínima que está localizada entre pH 7 e 8 conforme representado na Figura 3. Na forma de óxidos de

ferro anfotéricos, eles se dissolvem-se em meio ácido formando espécies catiônicas e em meio básico para formar espécies aniônicas, conseqüentemente, a solubilidade dos óxidos aumenta com o pH se afastando em qualquer direção (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

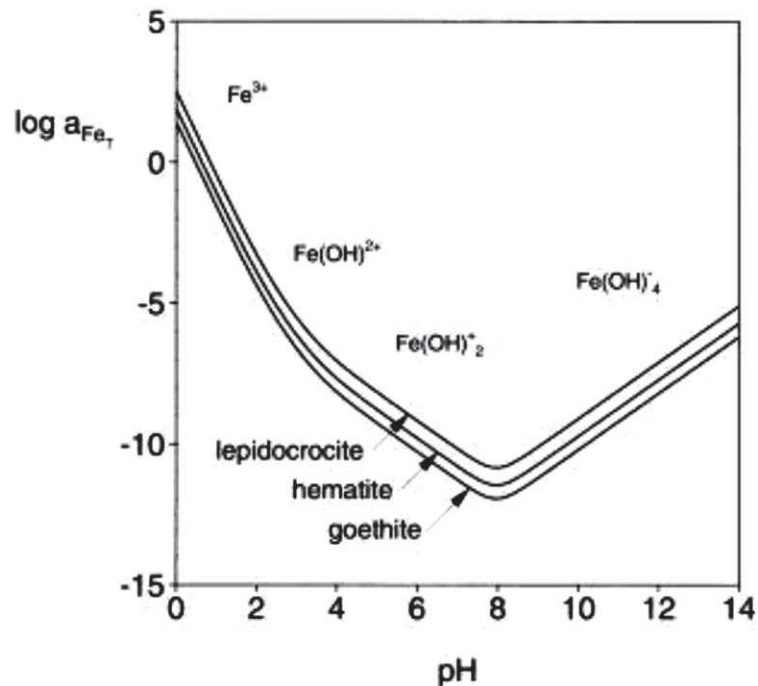


Figura 3 - Solubilidade da goetita, hematita, e lepidocrocita em função do pH.
Fonte: Adaptado de CORNELL e SCHWERTMANN, (2003).

A concentração total de ferro dissolvido (Fe_T) em qualquer pH é dada pela soma das concentrações de ferro metálico livre e de todas as espécies de hidrólise solúveis (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Outros fatores também podem influenciar na solubilidade como, a força iônica, a temperatura, tamanho da partícula e defeitos nos cristais dos óxidos. Em meio alcalino, a solubilidade de óxidos de ferro aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que em meio ácido ocorre o contrário (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo onde ocorre a transferência de uma ou mais constituintes (denominados adsorbatos), para a superfície de uma fase sólida (denominada adsorvente). Nesse processo, as moléculas que se encontram na fase

fluida são atraídas para a zona interfacial através de forças atrativas na superfície da fase sólida, podendo ocorrer de duas maneiras: física ou química (RAMOS, 2008).

- Adsorção física: é uma ocorrência reversível em que se nota a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, sendo as forças de Van der Waal's atuantes neste processo sem haver transferências e compartilhamentos de elétrons. Envolvem pouca utilização de calor (RAMOS, 2008).
- Adsorção química: é uma ocorrência onde há interações entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo interação de elétrons entre eles, formando assim uma única camada sobre a superfície. Envolvem grandes potenciais de interação e assim, alto calor no processo (RAMOS, 2008).

Alguns fatores podem afetar a adsorção, sendo eles: a estrutura dos poros, características da superfície química (presença de grupos superficiais), algumas características do adsorbato (GONÇALVES, 2008), solubilidade do soluto, pH do meio, temperatura, tempo de interação e agitação (RAMOS, 2008).

2.3 CARVÃO ATIVADO

Carvões ativados (CA) são materiais carbonosos porosos, que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade (CLAUDINO, 2003).

A porosidade do CA, é um aspecto de extrema importância para seu desempenho no processo de adsorção, pois, diferenças na estrutura dos poros do material impactam nas características de adsorção. A Tabela 1, apresenta os tipos de poros e suas principais funções: (NASCIMENTO, 2015).

Tabela 1 - Classificação dos tipos de poros.

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

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, (2015).

O CA é um material bastante empregado como adsorvente e como catalisador, sendo empregado em diversas áreas como no campo medicinal no tratamento de envenenamentos e overdoses, prevenindo a adsorção do veneno até o sistema gastrointestinal, na purificação de gases e odores, na captura de compostos orgânicos voláteis de tintas, no tratamento de efluentes, além de processos de filtração (MURANAKA, 2010).

A obtenção de CA pode ser descrita basicamente em dois processos de significativa importância: o processo de carbonização e o processo de ativação. O processo de carbonização se baseia no tratamento térmico do precursor em temperaturas superiores a 200 °C, em atmosfera inerte, sendo que nesta etapa ocorre a produção de uma massa de carbono fixa e porosidade inicial. Já o processo de ativação consiste na exposição do precursor a reações oxidantes, utilizando agentes oxidativos, desenvolvendo assim uma área superficial elevada, e porosidade quimicamente necessária para aplicações desejadas (GONÇALVES, 2008).

A ativação do CA pode ocorrer de duas formas descritas a seguir:

- Ativação química: baseia-se na impregnação de um precursor não carbonizado com agentes desidratantes, sendo posteriormente executada a carbonização em altas temperaturas. Em seguida, tem-se a remoção do agente químico expondo a estrutura porosa do CA (CLAUDINO, 2003);
- Ativação física: tem como princípio a reação do CA com gases contendo oxigênio combinado (H_2O , CO_2 , ou uma mistura dos dois) que se comportam como gases oxidantes e devem ser mantidos em contato de extrema proximidade com as partículas de CA sob temperaturas de 850 - 900 °C. (CLAUDINO, 2003).

2.4 COMPÓSITOS Fe/CA

A impregnação do carvão ativado (CA), com óxido de ferro, forma os chamados compósitos Fe/CA, que combinam a ação adsorvente do carvão ativado com a ação oxidativa do ferro, muito utilizado na remoção de poluentes orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio em um sistema heterogêneo (CASTRO et al., 2009)a.

Castro et al. (2009)a estudaram a remoção do corante azul de metileno empregando os compósitos Fe/CA em diferentes proporções mássicas (1/1 e 1/5), formados a partir do gotejamento de uma solução alcalina (NaOH) sobre uma suspensão aquosa contendo os carvões ativados e os sais cloreto férrico e sulfato ferroso a 70°C. Os compósitos formados foram caracterizados através de análises de quantificação do teor de óxidos de ferro por absorção atômica, análises morfológicas por difratômetro de raio-x, e também testados através de testes catalíticos como a decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados evidenciaram que, devido ao maior teor de ferro, os compósitos Fe/CA 1/1 se mostraram mais ativos na remoção do corante azul de metileno do que os compósitos Fe/CA 1/5.

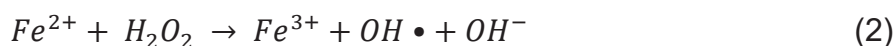
2.5 REAÇÃO DE FENTON

No ano de 1894, um químico britânico chamado Henry John Horstman Fenton, observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferrosos. Porém, somente algumas décadas depois essa reação vem sendo aplicada em tratamentos oxidativos na remoção de compostos orgânicos (RAMOS, 2008).

Segundo estudos realizados por Neyens e Baeyens (2003), os reagentes de Fenton apresentam grandes vantagens de utilização devido a abundância do ferro na natureza e seu custo relativamente baixo e suas diversas espécies minerais.

2.5.1 Reação de Fenton homogênea

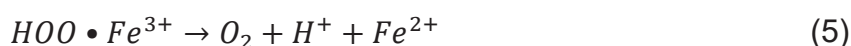
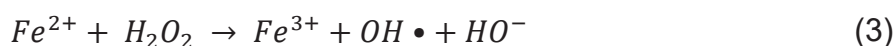
No processo homogêneo de Fenton, a reação ocorre entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ferro (II) em meio ácido conforme demonstra a Equação 2 (NASCIMENTO, 2015).



O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte aplicado no tratamento de diversos poluentes orgânicos, porém o uso de H_2O_2 sozinho não é o suficiente, necessitando assim de um ativador que torne o processo satisfatório.

Quando o peróxido de hidrogênio e sais de ferro são combinados, o H_2O_2 se decompõe para produzir radicais hidroxilas. Nessas circunstâncias tanto sais ferrosos quanto férricos são eficientes.

Para um sistema catalítico que opere na presença de Fe^{2+} , o mecanismo de formação de radicais hidroxila é conhecido como mecanismo de Haber-Wiess, (1934) mostrado pela sequência de reações abaixo:



Na presença de peróxido, o íon Fe^{2+} sofre oxidação, passando para íon Fe^{3+} . Consequentemente, a molécula de H_2O_2 é reduzida e sofre cisão de suas ligações, formando o radical $\text{OH}\cdot$ e o íon hidroxila. Segundo o mecanismo proposto por Haber-Weiss, esse radical pode passar por duas rotas diferentes: a primeira ocorre a oxidação do composto orgânico, e a segunda, pode levar a formação do radical hidroperóxido ($\text{HOO}\cdot$), com menor potencial oxidante que o radical $\text{HO}\cdot$, mas é importante para encerrar o ciclo catalítico, durante o processo de regeneração do Fe^{2+} (GUIMARÃES, 2007).

É bastante importante a relação estequiométrica da reação, pois pode ser influenciada por diversas variáveis, tais como o pH do meio, que determina a disponibilidade dos íons ferro em solução (a faixa de pH ideal é entre 3 e 4), a concentração do efluente, que influencia na relação molar entre o catalisador e o peróxido de hidrogênio (GUIMARÃES, 2007).

Apesar da alta eficiência e fácil implementação, a reação de Fenton homogênea apresenta desvantagens para aplicação em grandes escalas, pois necessita quantidades estequiométricas dos reagentes, e grandes quantidades de ácidos para conseguir o pH ótimo da reação. Assim necessita-se de novas reações de neutralização para que finalmente o efluente possa ser descartado (COSTA, et al., 2006).

2.5.2 Reação de Fenton heterogênea

No processo heterogêneo de Fenton, o peróxido de hidrogênio é usado junto com um catalisador sólido que contém ferro, podendo ser óxidos minerais ou partículas de sílica que contenham ferro ou outros compostos que tenham ferro adsorvido (NASCIMENTO, 2015).

Nesse modelo alternativo, o sistema Fenton heterogêneo pode operar com valores de pH próximo a uma faixa neutra, fator que dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente (NEYENS & BAYENS, 2003).

O processo pode ser descrito como a interação entre o peróxido de hidrogênio e o ferro, formando radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) ou hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) (RAMOS, 2008).

Nessa reação não ocorre a dissolução do óxido de ferro, as reações ocorrem pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador (NASCIMENTO, 2015).

Diversos estudos têm mostrado que formas comuns de diferentes óxidos de ferro (α -FeOOH (ANDREOZZI et al, 2002), γ -FeOOH (CHOU & HUANG, 1999), Fe₂O₃ (COSTA et al., 2006), etc.) podem também catalisar a oxidação de compostos orgânicos pelo H₂O₂, visando a substituição do ferro solúvel através do sistema heterogêneo (GUIMARÃES, 2007).

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os carvões ativados usados, foram provenientes de filtros domésticos de purificação de água descartados e inutilizáveis que foram fornecidos por uma empresa do ramo de filtros da região de Toledo-PR. Os Carvões ativados (CA) foram extraídos dos filtros, secos em estufa a 105 °C por 3 horas e peneirados nas aberturas de 0,59 mm (30 mesh) e 1,19 mm (16 mesh) para se obter uma granulometria uniforme.

Os demais reagentes utilizados neste trabalho como, sulfato de ferro (Neon, Massa Molar: 277,00 g.mol⁻¹), hidróxido de potássio (Synth, Massa Molar: 56,10 g.mol⁻¹), nitrato de potássio (Vetec, Massa Molar: 101,10 g.mol⁻¹) e peróxido de hidrogênio (Neon, 35%).

3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS Fe/CA

Para o preparo dos compósitos carvões ativados com óxidos de ferro (Fe/CA) utilizou-se a metodologia apresentada por BALACHANDRAN (2004) e por CORNELL e SCHWERTMANN (2003).

Os compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro (Fe/CA), foram preparados de forma a se obter diferentes proporções de óxidos de ferro. Primeiramente, em um

béquer, dissolveu-se 27 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 270 mL de água destilada. Em seguida foram adicionadas uma massa de carvão ativado (30 g para a amostra Fe/CA-1 e 60 g para amostra Fe/CA-2). A suspensão foi mantida sob agitação mecânica por 2 horas.

Para preparar a solução alcalina foram dissolvidos 7 g de KOH e 1,05 g de KNO_3 em 130 mL de água destilada.

A suspensão de CA na solução de sulfato ferroso foi aquecida em chapa de aquecimento a 80 °C. Após atingir essa temperatura adicionou-se, lentamente, a solução alcalina com agitação constante. Manteve-se a suspensão de CA e óxido de ferro por 1 hora a 80 °C e, em seguida, deixou-se em repouso por aproximadamente 24 horas. O precipitado foi lavado com água destilada para remover as partículas finas. Em seguida as amostras foram secas em estufa à 105 °C por 8 horas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Análise do teor de ferro

A digestão dos Fe/CA foi realizada em um forno micro-ondas PerkinElmer - Titan MPS. Foi pesado aproximadamente 0,25 g de cada amostra e adicionados 6 mL de ácido nítrico em tubos de porcelana. O forno foi mantido a uma temperatura inicial de 160 °C por 5 minutos, seguido de mais 20 minutos à 210 °C.

Para a determinação do teor de ferro foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica. As medidas foram feitas em 248,3 nm, Split de 0,2 nm e corrente de lâmpada (Fe) de 3 mA.

As amostras foram preparadas em triplicata.

3.3.2 Difratometria de raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex 600 - Benchtop XRD (X-Ray Diffractometer), munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As amostras foram maceradas, e as análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação, com corrente de 15mA e

tensão de 40 Kv. A velocidade de varredura utilizada foi de 10 °/min e empregando-se uma variação angular de 10° a 80°.

3.3.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho TGA/DSC 1 Star System, da Mettler Toledo. Foi utilizado um cadinho de alumina (α - Al_2O_3) como branco. Cerca de 9 - 10 mg de amostra foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 30 a 500 °C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de gás nitrogênio ($50\text{ mL N}_2\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3.4 Decomposição de H_2O_2

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio foi utilizado o sistema demonstrado na Figura 4:

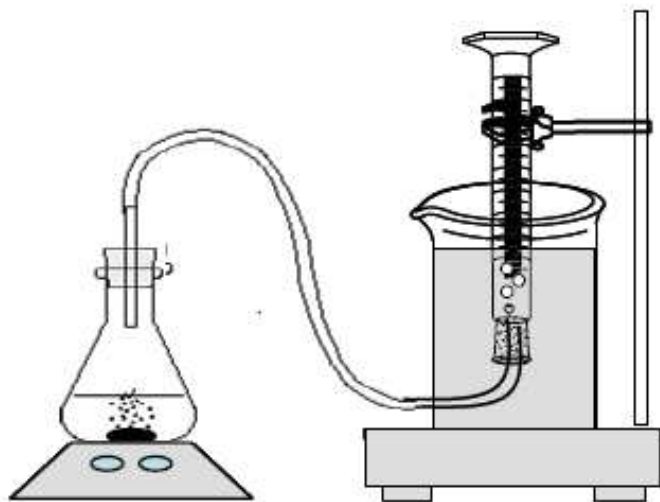


Figura 4 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2 .
Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, 2007.

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de H_2O_2 35%, 5,0 mL de água destilada, e 30 mg dos compósitos, sob agitação magnética em temperatura ambiente.

O experimento foi realizado em triplicata, sob as mesmas condições de temperatura e pressão atmosférica. O volume de O_2 liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida. A decomposição de H_2O_2 é representada na Equação 6 (GUIMARÃES, 2007).



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DO TEOR DE FERRO

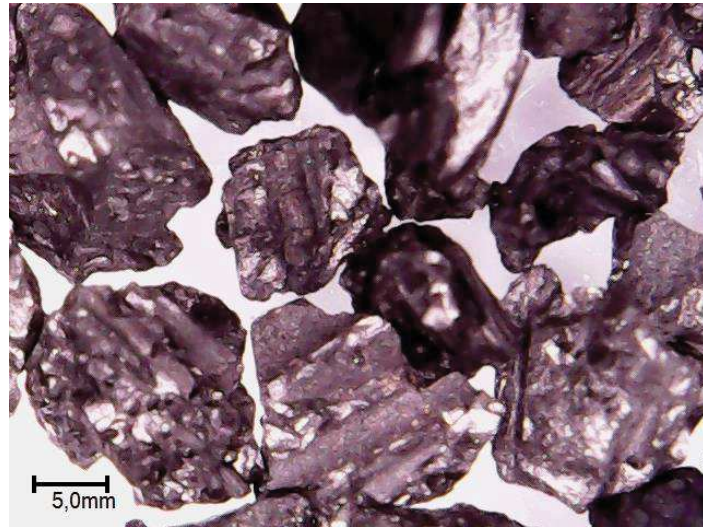
Os teores de óxidos de ferro da amostra de CA e dos compósitos Fe/CA, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise do teor de ferro dos compósitos Fe/CA.

Amostra	Teor de ferro (%)
CA	0,007 ± 0,0008
Fe/CA-1	5,26 ± 0,13
Fe/CA-2	4,53 ± 0,18

Pelos resultados demonstrados na Tabela 2, a quantidade de teor de óxidos de ferro presente no CA é de 0,007%, enquanto que para as amostras Fe/CA-1 e Fe/CA-2 possuem aproximadamente 5,26% e 4,53%, em massa, de ferro, respectivamente. Como o esperado, a amostra Fe/CA-1 apresentou maior teor de ferro que a amostra Fe/CA-2, devido ao fato da proporção de massa de carvão ativado adicionado em relação a quantidade de solução (mL) no preparo dos compósitos Fe/CA-1 (30 g) serem menor do que no preparo dos compósitos Fe/CA-2 (60 g).

Os aspectos visuais do carvão ativado e dos compósitos Fe/CA, obtidos através de imagens geradas em um microscópio eletrônico, estão apresentados na Figura 5.



(a)



(b)



(c)

Figura 5 - Aspectos visuais do CA e dos compósitos Fe/CA: (a) CA; (b) Fe/CA-1 e (c) Fe/CA-2.

Pode-se observar na Figura 5 (a) que o carvão ativado apresenta superfícies irregulares de coloração preta, típicas dos carvões ativados. Nas Figuras 5 (b) e 5 (c), os compósitos Fe/CA-1 e Fe/CA-2 apresentam uma coloração avermelhada, devido a presença de ferro aderido à sua superfície externa.

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)

O resultado da análise de difratometria de raio-x para o CA e os compósitos Fe/CA, pode ser observado na Figura 6.

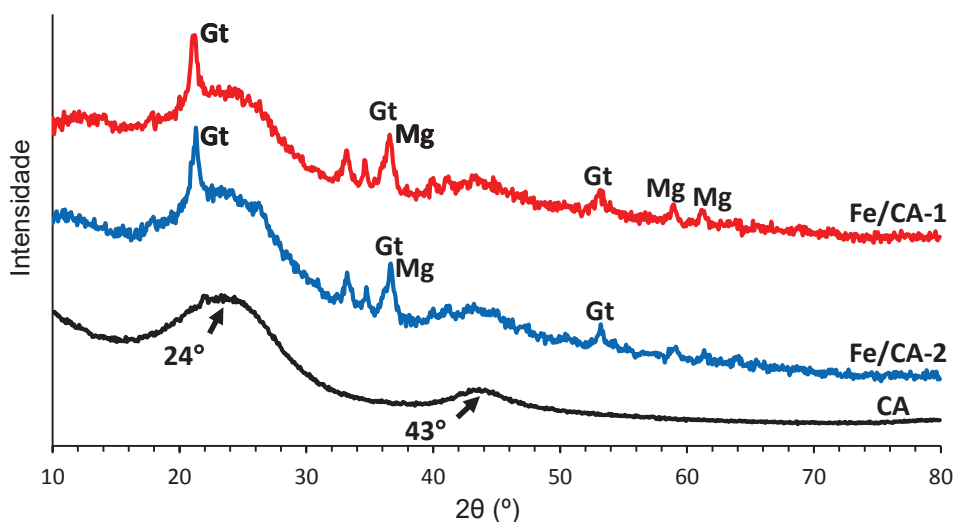


Figura 6 - Difratograma de raio-x da amostra CA e dos compósitos Fe/CA (Gt= goethita e Mg= magnetita)

Podemos observar que o difratograma do carvão ativado mostra um comportamento característico de um material amorfo, com picos evidenciados em 2θ : $24,20^\circ$, $43,81^\circ$.

Nos resultados das análises de difratometria de raio-x para os compósitos Fe/CA, nota-se que o caráter amorfo da matriz de carbono persiste por todo o difratograma, e surgem picos característicos dos óxidos de ferro presentes nessas amostras. A análise dos compósitos presentes, mostra picos evidenciados em 2θ : $21,1^\circ$ ($d= 0,420$ nm), $36,5^\circ$ ($d= 0,245$ nm) e $53,1^\circ$ ($d= 0,172$ nm), para o compósito Fe/CA-1 e picos em 2θ : $21,2^\circ$ ($d= 0,418$ nm), $36,7^\circ$ ($d= 0,244$ nm), e $53,1^\circ$ ($d= 0,172$ nm) para o compósito Fe/CA-2, cuja as posições são relacionadas à presença da goethita (OLIVEIRA, 2002).

Balachandran (2004) demonstra em seus estudos que através das análises de seus compósitos por difratometria de raio-x, foi possível observar a presença da magnetita no pico em 2θ : $35,6^\circ$. Na Figuras 6, os compósitos Fe/CA-1 e Fe/CA-2 também apresentam picos relacionados a presença do mesmo óxido de ferro, evidenciados nos picos em 2θ : 36° .

Desta forma, através dos resultados obtidos pelos difratogramas comprova-se a presença dos óxidos da goethita, quanto os da magnetita, nas amostras.

4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises térmicas do CA e dos compósitos formados estão apresentadas na Figura 7. Observa-se nas Figuras 7 (a) e 7 (b) um significativo evento térmico quando aumentada a temperatura de $30-105^\circ\text{C}$, que está diretamente relacionado a perda de umidade devida à presença de água adsorvida nas superfícies e poros dos carvões ativados. Para a amostra de CA a perda representa $5,90\%$ de sua massa, enquanto que para os compósitos Fe/CA-2 e Fe/CA-1, a perda é de $7,40\%$ e $10,41\%$ de suas massas, respectivamente.

Para a amostra de CA, o aumento da temperatura de $106-500^\circ\text{C}$ resulta em uma perda de $2,82\%$ indicando uma estabilidade térmica do carvão ativado. Este comportamento é esperado uma vez que, no processamento do carvão ativado este já sofreu um tratamento térmico.

Para as amostras Fe/CA-1 e Fe/CA-2, é possível identificar um segundo evento térmico na faixa de temperatura de $200-270^\circ\text{C}$ de $2,50\%$ para Fe/CA-1 e $1,82\%$ para Fe/CA-2. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), essa perda de massa está relacionada a reação de desidroxilação do óxido de ferro presente na amostra conforme descrito na equação 7



Oliveira et al. (2002), prepararam amostras de argila/óxidos de ferro e, ao realizar análises termogravimétricas, observaram uma diminuição de massa de $1,5\%$, na faixa de temperatura entre $250-290^\circ\text{C}$ que também foi relacionada à desidroxilação de óxido de ferro presente nos compósitos.

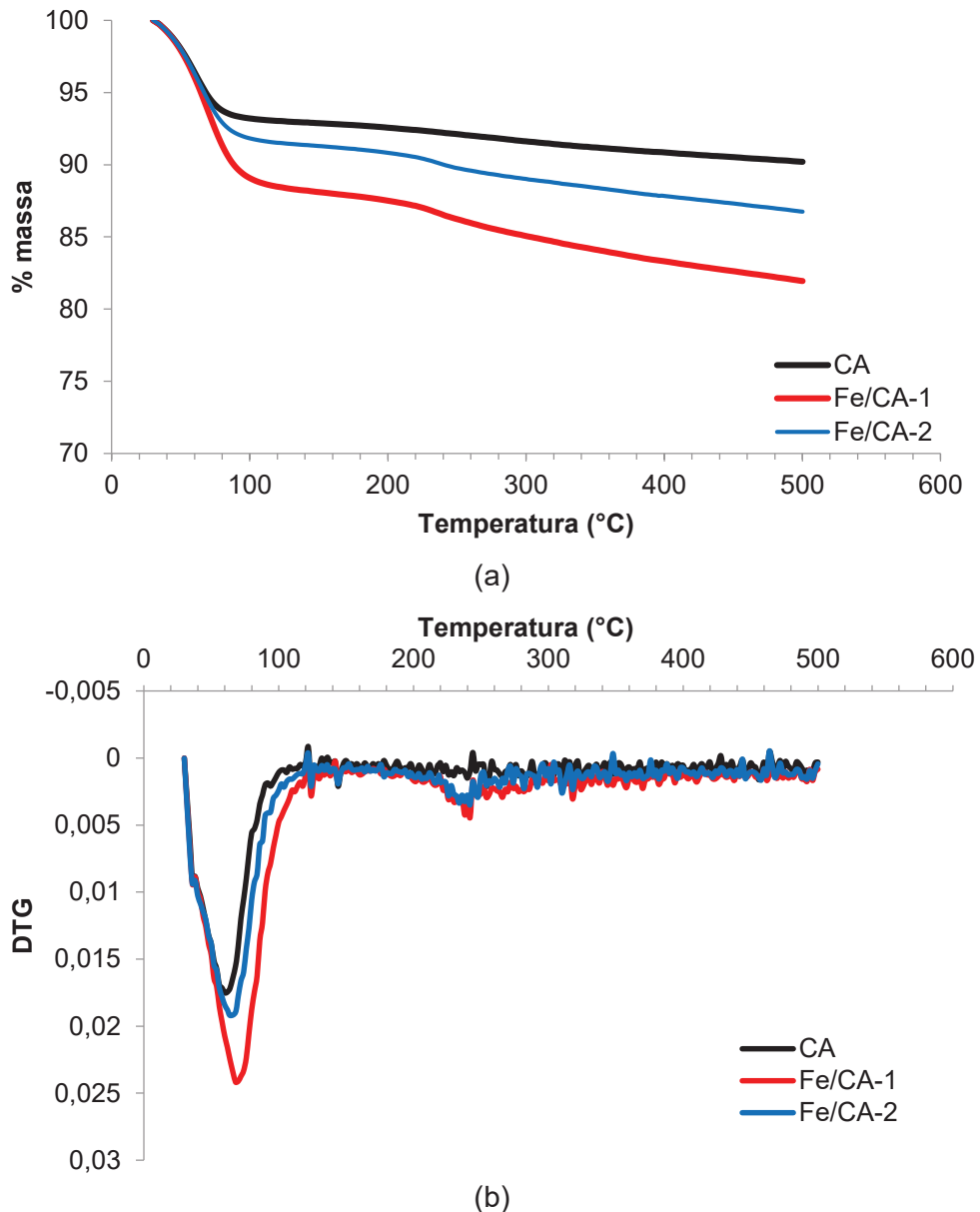


Figura 7 - Curvas das análises termogravimétricas: (a) gráfico comparativo da perda de massa entre CA e as amostras Fe/CA-1 e Fe/CA-2; e (b) gráfico comparativo de DTG.

4.3 DECOMPOSIÇÃO DE H₂O₂

Segundo Castro et al. (2009), esses experimentos são realizados na tentativa de se comprovar a capacidade dos compósitos em decompor o peróxido de hidrogênio com a possível formação de radicais oxidantes. O peróxido de hidrogênio é termodinamicamente pouco estável, decompondo-se exotermicamente a oxigênio molecular e água, conforme demonstra a equação 6.

Os resultados obtidos da decomposição do peróxido de hidrogênio para a amostra de CA e os compósitos Fe/CA-1 e Fe/CA-2 são apresentados na Figura 8. Observa-se que o carvão ativado apresentou a capacidade de decompor o peróxido de hidrogênio. Segundo Castro et al. (2009), essa propriedade dos carvões ativados está relacionada a presença de sítios vacantes e grupos oxigenados reativos formados durante o processo de produção dos carvões.

Em relação ao CA, os compósitos impregnados com o ferro apresentaram significativo aumento na decomposição do peróxido de hidrogênio. Uma maior formação de O₂ molecular, pode ser observada na amostra de Fe/CA-2, do que na amostra Fe/CA-1. Segundo Oliveira (2013), o ferro possui a habilidade de ativar o peróxido para formar radicais HO• fazendo com que os óxidos de ferro apresentem grande potencial como catalisador.

De fato, Castro et al. (2009), também verificaram que os compósitos Fe/CA apresentaram aumento significativo na capacidade de decompor o H₂O₂ comparado ao carvão ativado comercial puro.

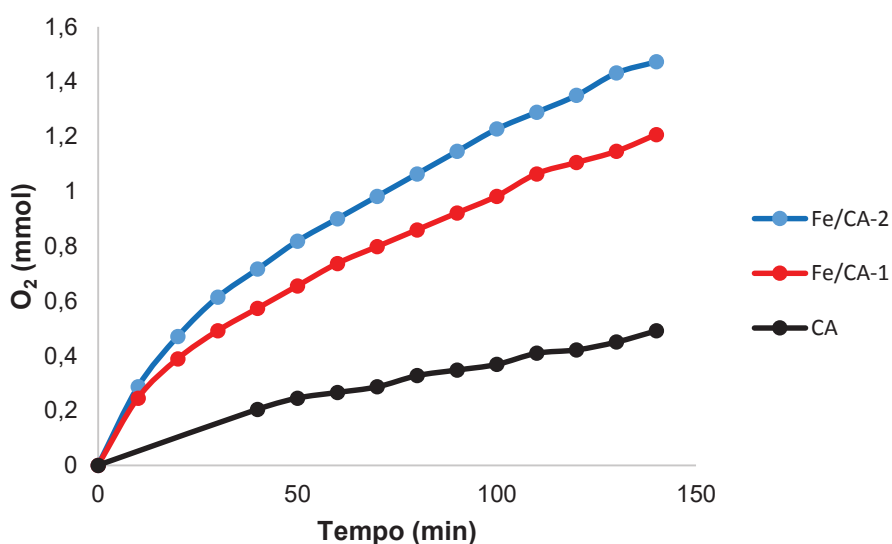


Figura 8 - Decomposição do H₂O₂ na presença do CA e dos compósitos Fe/CA-.

Segundo Castro et al. (2009), os compósitos Fe/CA que apresentaram uma maior capacidade de decompor o H₂O₂ também tiveram uma maior eficiência na remoção do corante de azul de metileno via processo oxidativo.

Assim, os resultados apresentados nesse trabalho sugerem que os compósitos Fe/CA produzidos apresentam habilidade de decompor a molécula H₂O₂ e gerar

radicais HO•. Contudo, novos experimentos de decomposição de H₂O₂ na presença de compostos orgânicos sequestradores de radicais necessitam ser realizado afim de comprovar seu potencial para utilização como catalisador em processos que combinam a adsorção e a oxidação.

5. CONCLUSÃO

Nesse estudo, o CA, foi impregnado com óxidos de ferro em diferentes proporções obtendo assim diferentes teores de ferro nas amostras. Os compósitos de Fe/CA-2 e Fe/CA-1 obtiveram um teor de ferro de 4,53% e 5,26%, respectivamente.

Também por meio de estudos realizados por análises termogravimétricas e difração de raio-x, sugere-se a presença dos óxidos de ferro nas formas de goethita e magnetita.

Nos experimentos de decomposição de H_2O_2 , foi observado que os compósitos Fe/CA apresentaram maior habilidade em gerar radicais $HO\cdot$ do que o carvão ativado.

Assim verificou-se que os compósitos produzidos se apresentam promissores para a utilização como catalisadores em reações tipo Fenton heterogêneas combinando as propriedades de adsorção do carvão com a propriedades de oxidação dos óxidos de ferro.

6. REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; **Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry.** Water Research, Oxford, v. 11, n. 36, p. 2761-2768, 2002.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** 2008.183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

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

CASTRO, Cíntia S; GUERREIRO, Mário C.; OLIVEIRA, Luiz C. A.; GONÇALVES, Maraísa. **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂.** *Quím. Nova* vol.32 n°6, São Paulo, 2009a.

CASTRO, Cíntia S; GUERREIRO, Mário C.; GONÇALVES, Maraísa; OLIVEIRA, Luiz C. A.; ANASTÁCIO, Alexandre S.; **Activated carbon/iron oxides composites for the removal of atrazine from aqueous medium.** Journal of Hazardous Materials, v 164, p. 609-614, Lavras, 2009b.

CHOU, S.; HUANG, C. **Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide.** Chemosphere, Oxford-England, v. 12, n. 38, p. 2719-2731, 1999.

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

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

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization.** 2 ed. Wiley-VCH GmbH & Co, 2000.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M.. **Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions.** Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 1-3, n. 129, p. 171-178, 2006.

GONÇALVES, Maraísa. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental.** 2008. 174 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2008.

GUIMARÃES, Iara do Rosário. **Utilização dos óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos.** 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Lavras, Lavras: UFLA, 2007.

HABER, F.; WEISS, J. **The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts.** The Chemical Laboratories, the University, Cambridge, 1934.

HENRIQUES, Andréia Bicalho. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita.** 2012. 208 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais: UFMG, 2012.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of Hazardous Materials, v.8, 2003.

MOURA, F. C. C.; ARAÚJO, 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 the heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites.** *Chemosphere, Oxford*, v. 8, n. 60, p. 1118-1123, Aug. 2005.

NASCIMENTO, Marciéli B. **Remoção de Corante por Ação Combinada de Adsorção e Oxidação Usando Carvão Ativado Impregnado com Óxido de Ferro na Presença de H₂O₂.** 2015. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos) Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Toledo, 2015.

MURANAKA, Cínthia Tiemi. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010. 165 f. Dissertação (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

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

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

OLIVEIRA, L. C. A., RIOS, R. V. R. A., FABRIS, J. D. & LAGO, R. M. 2004. **A Simple Preparation of Magnetic Composites for the Adsorption of Water Contaminants,** 1. Chem. Educ., Vol. 81, N^o. 2, p. 248-250.

RAMOS, Paulize Honorato. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes do meio aquoso.** 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2008.