

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO E
ÓXIDO DE FERRO, PREPARADOS A PARTIR
DO DEFEITO PVA DO CAFÉ NA REMOÇÃO
DE POLUENTES NO MEIO AQUOSO**

PAULIZE HONORATO RAMOS

2008

PAULIZE HONORATO RAMOS

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO
ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO, PREPARADOS A PARTIR DO
DEFEITO PVA DO CAFÉ NA REMOÇÃO DE POLUENTES NO MEIO
AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Mário César Guerreiro

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

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 / Paulize Honorato Ramos. -- Lavras : UFLA, 2008.
88 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Defeito PVA do café. 3. Compósito. 4. Óxido de ferro. 5. Poluente orgânico. 6. Oxidação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.746

PAULIZE HONORATO RAMOS

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CARVÃO
ATIVADO E ÓXIDO DE FERRO, PREPARADOS A PARTIR DO
DEFEITO PVA DO CAFÉ NA REMOÇÃO DE POLUENTES NO MEIO
AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 26 de fevereiro de 2008

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA

Profa. Patrícia Benedini Martelli

UFSJ

Prof. Mário César Guerreiro
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família: pai, mãe, Pamela e Paula, que tanto amo.

DEDICO

"Só podemos alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos".

Friedrich Nietzsche

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por me proporcionar momentos felizes.

Ao meu orientador, Mário César Guerreiro, pela confiança, ensinamentos e amizade.

Ao meu pai, Paulo Milton e minha mãe, Elizabete, pelo amor e carinho, pelos exemplos de vida e pela contribuição indispensável à minha formação. **AMO VOCÊS.**

As minhas irmãs, Pamella e Paula, pelo amor, amizade, pelos conselhos e torcida. **ADORO VOCÊS.**

A minha tia Aninha, pelo incentivo, apoio e carinho. Obrigada por tudo.

A dois amores, que lá de cima torceram por mim, Vó Chiquinha e Tia Anginha. Sinto muito falta de vocês.

As minhas irmãzinhas de república, Fabiana e Marcele (e, claro, meu sobrinho que já está chegando), obrigada pelo apoio e por me aturarem nas horas de estresse.

Às amigas Iara e Fabiane, pela amizade, por tornarem os dias de trabalho mais alegres. Adoro muito vocês.

A Maraísa, pelos ensinamentos e a Eliane, pelo apoio e dedicação. Vocês foram indispensáveis na realização deste trabalho. Muito obrigada.

Ao casal Sarah e Matheus e o mais novo membro da família, “chorão”, obrigada por me acolherem e tornarem meus dias em Lavras mais alegres.

Às amigas Kele, Diana e Nathália, obrigada pela amizade e pelo carinho.

Aos amigos de laboratório Elaine, Cris, Aline, Gui, Zé Galinha, Cinthia, Fran, Lílian, Anaelise, Alexandre, Dedé e João, pela agradável convivência.

Aos meus amigos Lili, Janaína, Paulo, Nathália, Ana Paula, Rita, Cacá e Flavinha, pelos anos de amizade e convivência. Adoro vocês.

Ao professor Luiz Carlos Oliveira, pelos ensinamentos, sugestões e amizade.

Ao professores Malu, Adelir, Walcleé, Téo, Zuy, Mateus e Elaine, pela atenção e convivência diária.

Aos funcionários do Departamento, Joalis, Selma, Xulita, Lílian e Mirian, pela ajuda e paciência.

Aos meus tios, primos madrinhas e afilhados que me apoiaram.

À professora Patrícia Martelli, pelas sugestões e contribuição para o enriquecimento do trabalho.

Ao Departamento de Química da UFMG, pelas análises de área superficial, Mössbauer e análise elementar.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao CNPq e CAPES pela concessão da bolsa.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta conquista. **MUITO OBRIGADA.**

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS	i
RESUMO GERAL	ii
GENERAL ABSTRACT	iii
CAPITULO 1.....	1
1 Introdução geral	1
2 Referencial teórico	3
2.1 O café	3
2.1.1 Grãos pretos	4
2.1.2 Grãos verdes	4
2.1.3 Grãos ardidos	4
2.2 Carvão ativado	4
2.2.1 Produção de carvão ativado	5
2.2.2 Porosidade.....	6
2.3 Adsorção	8
2.3.1 Isotermas de adsorção	9
3.2 Isoterma de Langmuir	9
2.3.3 Isoterma de Freundlich	10
2.3.4 Equação BET	11
2.4 Compósitos	11
2.5 Óxidos de ferro	12
2.5.1 Goethita.....	12
2.6 Processos oxidativos avançados	13
2.6.1 Reagente de Fenton.....	15
2.6.2 Processo Fenton heterogêneo.....	18
2.7 Contaminantes	19
2.7.1 Corantes	20

2.2.2 Triadimenol.....	21
2.2.3 Cromo	21
3 Referências	23
CAPÍTULO 2.....	29
Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito pva do café.....	29
Resumo	30
Abstract.....	31
1 Introdução	32
2 Materiais e métodos	34
2.1 Amostras	34
2.2 Preparação dos carvões ativados.....	34
2.3 Caracterização dos CA PVA.....	35
2.3.1 Análise Elementar (CHN).....	35
2.3.2 Análise termogravimétrica (ATG).....	35
2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	36
2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	36
2.3.5 Área superficial BET	36
2.4 Cinética de adsorção	36
2.5 Testes de adsorção	38
3 Resultados e discussão.....	40
3.1 Composição dos materiais	40
3.2 Análise termogravimétrica (ATG).....	40
3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	42
3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	44
3.5 Área BET	46
3.6 Cinética de adsorção	48
3.7 Testes de adsorção	49

3.7.1 Azul de metileno	49
3.7.2 Vermelho reativo	51
3.7.3 Triadimenol.....	52
3.7.4 Cromo	53
4 Conclusões.....	56
5 Referências	57
CAPITULO 3.....	59
Produção de compósitos ca/óxido de ferro (goethita) a partir de carvão ativado obtido do defeito pva do café.....	59
Resumo	60
Abstract.....	61
1 Introdução	62
2 Materiais e métodos.....	64
2.1 Preparo dos compósitos	64
2.2 Caracterização dos compósitos.....	64
2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	64
2.2.2 Área superficial BET	64
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	65
2.2.4 Difractometria de raios X (XRD)	65
2.2.5 Espectroscopia Mössbauer.....	65
2.3 Decomposição do peróxido de hidrogênio	65
2.4 Testes catalíticos.....	66
2.5 Testes de lixiviação.....	67
3 Resultados e discussão.....	68
3.1 Caracterização dos materiais	68
3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	68
3.1.2 Área superficial BET	69
3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	70

3.1.4 Difração de raios X	73
3.1.5 Espectroscopia Mössbauer.....	73
3.2 Propriedade catalítica dos materiais.....	74
3.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio	74
3.2.2 Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de azul de metileno	76
3.3 Testes de atividade catalítica dos materiais	77
3.4 Atividade do lixiviado	81
3.5 Avaliação da degradação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS).....	83
3.6 Avaliação da degradação do triadimenol por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS).....	85
4 Conclusões	87
5 Referências	88

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
b	Constante de Langmuir
CA comercial	Carvão ativado comercial
CA Gt	Compósito CA comercial/óxido de ferro
CA H ₃ PO ₄ Gt	Compósito CA com ácido fosfórico/óxido de ferro
CA H ₃ PO ₄	Carvão ativado com ácido fosfórico
CA ZnCl ₂ Gt	Compósito CA com cloreto de zinco/óxido de ferro
CA ZnCl ₂	Carvão ativado com cloreto de zinco
CA	Carvão ativado
C _{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio
Cr VI	Cromo (VI)
Gt	Goethita
PDC	Ácido dipicolínico
PIC	Ácido picolínico
POA	Processos oxidativos avançados
q _{eq}	Capacidade máxima de adsorbato por grama de adsorvente
q _m	Capacidade máxima de adsorção
TRD	Triadimenol
VR	Vermelho reativo

RESUMO GERAL

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. 88p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG¹.

Os defeitos preto, verde e ardido (PVA), que constituem 20% da produção total do café, devem ser separados dos grãos não defeituosos para não comprometerem a qualidade final da bebida. Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo utilizar esses rejeitos para a produção de materiais adsorventes e catalisadores para a utilização em reações de oxidação. Os experimentos foram realizados em duas etapas. Na primeira, foram preparados carvões ativados (CAs) a partir do defeito PVA, utilizando como agente ativante cloreto de zinco ou ácido fosfórico. Os carvões obtidos foram caracterizados por: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN), medida de área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise termogravimétrica (ATG). Foram realizados testes de adsorção com os compostos orgânicos modelo: azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR), triadimenol (TRD) e o ânion cromo (VI), na forma de dicromato. Na segunda etapa, foram preparados compósitos CA/óxido de ferro (goethita, α -FeOOH), na proporção de 1:0,005 (m/m). Os materiais foram caracterizados por: difratometria de raios X (XRD), espectroscopia Mössbauer, BET, FTIR e SEM. A atividade catalítica dos materiais foi testada na oxidação do AM e TRD. Os testes catalíticos foram realizados com e sem a presença de ácidos orgânicos (ácido picolínico - PIC e dipicolínico - PDC). Os materiais produzidos foram eficientes na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso.

¹ Orientador: Mário César Guerreiro - UFLA (Orientador)

GENERAL ABSTRACT

RAMOS, Paulize Honorato. **Preparation and application of activated carbon and iron oxide prepared from PVA coffee defect in the removal of pollutants in aqueous medium.** 2008. 88p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) - Federal University of Lavras, Lavras, MG².

The black, green and sour (PVA) coffee defect contribute with ca. 20% of the total coffee production. It should be separate from the normal coffee grains in order to improve the final quality of the beverage. In this way, the present work has the objective to use this reject for the production of adsorbents and materials with catalytic properties for using in the oxidation reactions. Experiments were carried out in two steps: in the first one, activated carbons were prepared from PVA defect using as activating agents zinc chloride and phosphoric acid. The resulting activated carbons were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), elementary analysis (CHN), surface area measurements (BET), scanning electronic microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (ATG). The adsorption tests were carried out using as organic models methylene blue (AM), reactive red (VR) and triadimenol (TRD). Chromium (VI) anion in dichromate form was also used. In the second stage, composites CA/iron oxide (goethite, α -FeOOH) in the ratio 1:0,005 (w/w) were prepared. The materials were characterized by X-rays diffractometry (XRD), Mössbauer spectroscopy, BET, FTIR and SEM. Catalytic activity of the materials was tested in the oxidation of AM and TRD. The catalytic tests were carried out with and without organic acids [picolinic (PIC) and dipicolinic acid (PDC)]. The produced materials have shown good catalytic activity in the oxidation of organic compounds in aqueous media.

² Guidance Committee: Mário César Guerreiro - UFLA (Adviser).

CAPITULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O café chegou ao norte do Brasil em 1727, trazido da Guiana Francesa. Devido às condições climáticas favoráveis, tornou-se um dos principais produtos da pauta de exportações do país. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores países produtores. É também o segundo mercado consumidor, atrás somente dos Estados Unidos (Associação Brasileira da Indústria de Café, ABIC, 2007a).

A qualidade do café é um dos fatores determinantes para a boa aceitação do produto nos mercados nacional e internacional. Os grãos defeituosos, que compreendem aproximadamente 20% da produção total do café, comprometem a qualidade da bebida quando são torrados com os grãos não defeituosos. Entre esses defeitos, destaca-se a fração de defeito PVA (preto, verde, ardido) que, se separada dos grãos sadios, gera um volume de rejeitos e perdas significativas no volume comercializado. Para minimizar o prejuízo causado pela presença dos defeitos, muitas vezes, emprega-se a diluição destes aos cafés de alta qualidade. Uma maneira de aproveitar os rejeitos provenientes da produção de café é desenvolver tecnologias para a obtenção de produtos com valor agregado a partir do defeito PVA. A produção de carvão ativado com propriedades especiais é uma alternativa para a utilização desse rejeito.

Nas últimas décadas, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais restritiva, devido à conscientização crescente com relação aos riscos para a saúde humana e aos ecossistemas, associados à degradação do ambiente. Assim, muitos esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de soluções

tecnológicas, para minimizar os impactos ambientais. As novas tecnologias estão voltadas para a remediação de áreas contaminadas, as quais devem ser economicamente viáveis. Dentre os métodos mais utilizados para o tratamento de contaminantes estão a aplicação de materiais adsorventes e a utilização de sistemas catalíticos para a degradação de compostos indesejados.

Os carvões ativados (CA) preparados a partir de rejeitos agroindustriais merecem destaque devido à sua grande capacidade de adsorção e ao custo relativamente baixo, além de serem amplamente utilizados em processos de purificação, na recuperação de produtos químicos, na remoção de compostos orgânicos e metais, como suporte de catalisadores, etc.

Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo considerados um dos mais promissores no tratamento de efluentes contaminados. Compósitos preparados a partir de CA/óxido de ferro têm sido aplicados como catalisadores heterogêneos em reações do tipo Fenton (Oliveira et al, 2002). Essas reações consistem na geração de radicais altamente oxidantes e pouco seletivos a partir de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro. Reações do tipo Fenton utilizando complexos de ferro vêm sendo estudadas, pois permitem sua aplicação em uma ampla faixa de pH (Nogueira et al, 2007).

Nesse contexto, esse trabalho foi realizado com os objetivos de: (i) produzir carvão ativado a partir da fração de defeito PVA do café; (ii) preparar, a partir desses carvões, compósitos CA/óxido de ferro e (iii) testar esses catalisadores, na presença de ácidos orgânicos, na oxidação de moléculas modelo de contaminantes orgânicos do meio aquoso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O café

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café, com safra estimada, para 2007/08, de 32,6 milhões de sacas, respondendo por 30% da produção mundial (ABIC, 2007b). Atualmente, o país não tem o café como o principal produto da balança comercial. A queda nas exportações originou-se das produções mundiais que cresceram rapidamente, levando à concorrência de preços e, ainda, o fator qualidade passou a ser fundamental nessa concorrência (Pimenta, 2001).

A qualidade do café está relacionada às características dos grãos quanto à cor, ao aspecto, ao número de defeitos, ao aroma e ao gosto da bebida. Ela depende de vários fatores, entre eles a composição química do grão, que é determinada por fatores genéticos, sistema de cultivo, época de colheita, preparo e armazenamento (Pimenta, 2003, 47 p.). Como, no Brasil, o tipo de colheita predominante é por derriça no chão ou no pano, a qualidade do café é comprometida devido, principalmente, à presença de defeitos. O defeito PVA (preto, verde e ardido) representa 20% da produção (GASEMIG, Oliveira et al, 2006) e é a principal preocupação dos produtores para a melhoria da qualidade, já que os mesmos devem ser separados dos grãos não defeituosos para a comercialização no mercado internacional (França et al, 2005).

Existem poucas informações sobre as causas e a origem dos defeitos verde, ardido e preto, que são os mais indesejáveis. Conhece-se apenas a influência prejudicial desses para o aspecto, a torração e, principalmente, para a bebida de café (Coelho & Pereira, 2002).

2.1.1 Grãos pretos

Considerados pelos provadores como o defeito mais grave e que imprime a pior qualidade ao produto, os grãos pretos normalmente são oriundos da permanência de grãos secos no solo ou na planta por período prolongado, o que possibilita a ocorrência de infecções microbianas e fermentações indesejáveis. Esses defeitos comprometem a qualidade quanto aos aspectos físicos e sensoriais.

2.1.2 Grãos verdes

A coloração verde-cana da película prateada da semente caracteriza esse tipo de defeito, sendo encontrado com maior frequência em grãos de frutos colhidos no estágio de maturação verde, mas podendo apresentar-se também nas frações meio maduro, passa e seco. A transformação de frutos verdes em defeito verde é proporcional ao percentual de frutos verdes na colheita; porém, os frutos aparentemente verdes podem conter sementes fisiologicamente maduras e o defeito não ocorrer.

2.1.3 Grãos ardidos

Este defeito é caracterizado por uma coloração marrom ou parda do grão e pode surgir em função de deficiências hídricas no decorrer das diferentes etapas do desenvolvimento do fruto e de fermentações anormais dos frutos colhidos ou não. O grão ardido parece constituir uma fase de deterioração do café que antecede a formação da coloração preta no grão.

2.2 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é uma forma microcristalina, não grafitica de carbono. Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo, na forma de pó ou granulado, que foi processado para desenvolver porosidade interna,

aumentando a área superficial e o volume de poros. A porosidade interna do carvão é classificada, de acordo com o tamanho, em macro, meso ou microporos.

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser convertidos em CA. Alguns precursores utilizados são casca de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e de grão de café, entre outros materiais carbonáceos (Claudino, 2003). Após o processo de ativação, o carvão pode apresentar elevada área superficial, chegando até a $2.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A porcentagem de micro, meso e macroporos varia de acordo com o precursor e o processo de ativação utilizado na produção do CA.

Os CAs podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação de gases, em armazenamento de gás, nas peneiras moleculares, nos catalisadores e nos suportes catalíticos (Schetino et al., 2007).

2.2.1 Produção de carvão ativado

A produção de CA envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado.

A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte à temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material na qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e natureza da matéria-prima (Soares, 2001).

O processo de ativação ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando à obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. A ativação consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (Rocha et al., 2006). Os carvões podem ser ativados por processos físicos e químicos.

O processo de ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc. e, posteriormente, carbonizado em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400°C e 900°C (Rodriguez-Reinozo et al., 1995). Em seguida, é feita a lavagem do material para a remoção de resíduos do reagente utilizado ou de seus produtos de decomposição, para a desobstrução dos poros formados.

O processo de ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 °C a 1.100°C, sob fluxo de gases como vapor d' água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases (Moreno-Castillha, 2001). Neste processo, o produto carbonizado desenvolve extensa área superficial e estrutura de poros com dimensões moleculares. O oxigênio empregado como agente ativante queima as porções mais reativas do esqueleto carbônico, eliminando CO e CO₂. O ponto de queima (gaseificação) depende da natureza do gás empregado e da temperatura de ativação (Stahl, 1996).

2.2.2 Porosidade

O CA tem sido utilizado como material adsorvente devido à sua grande capacidade de adsorção. Essa propriedade depende da estrutura dos poros, do modo de preparo e da natureza do material utilizado. A porosidade dos CAs é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do seu desempenho. Baseado

nas propriedades de adsorção, a *International Union of Pure and Applied Chemist* (IUPAC) estabelece uma classificação de acordo com sua forma e dimensão.

Quanto à forma, os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa. Se o mesmo permite o fluxo de um fluido, o poro é classificado como poro de transporte, podendo apresentar braços (tipo gaiola) que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado corresponde a um buraco isolado (FIGURA 1).

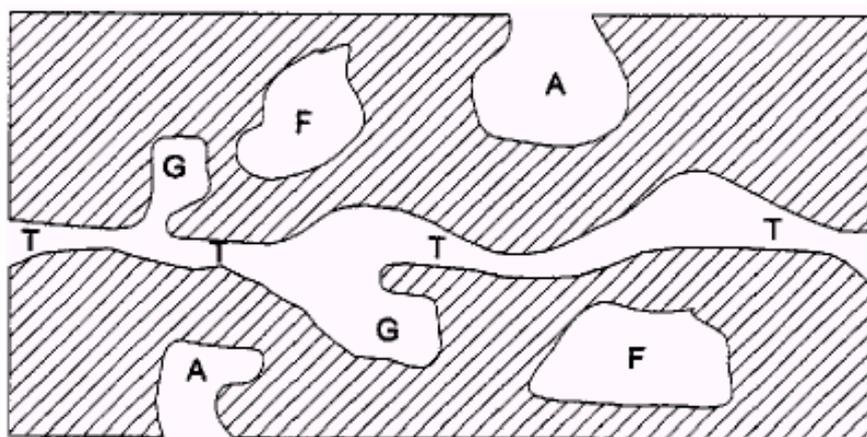


FIGURA 1 Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

Os poros, segundo a IUPAC, podem ser classificados como micro, meso e macroporos, dependendo do tamanho do diâmetro (Tabela 1):

TABELA 1 Classificação dos poros de acordo com o diâmetro

Tipos de poros	Diâmetro (Å)
Microporos	$\Phi_m < 20$
Mesoporos	$20 < \Phi_m < 500$
Macroporos	$\Phi_m > 500$

Os CAs com microporos são utilizados para adsorção de gases e vapores. Os mesoporosos são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes, já os macroporosos, normalmente, são utilizados para transporte de moléculas.

2.3 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Rutheven,1984). O processo de adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos.

A adsorção física é um fenômeno reversível em que se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são a de Van Der Waal's, não envolvendo transferência e compartilhamento de elétrons. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (Martinez, 1990; Mc Bride, 1994).

Na adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo efetiva interação com os elétrons do sólido e do adsorbato, formando uma única camada sobre a superfície. A

quimiossorção é caracterizada, principalmente, por grandes potenciais de interação que conduzem a altos calores de adsorção que se aproximam dos valores observados para ligações químicas clássicas (Martinez, 1990, Mc Bride, 1994).

Alguns fatores afetam a adsorção. Entre eles estão: os tipos de estrutura dos poros, a superfície química, as propriedades do adsorvente, os grupos funcionais e composições químicas que desempenham papel importante no mecanismo e na capacidade de adsorção (Tsang et al, 2007), a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a agitação (Foust et al., 1980).

2.3.1 Isotermas de adsorção

As relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato são representadas pelas isotermas de adsorção, geralmente descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvida e a remanescente na solução, após o equilíbrio termodinâmico (Airoldi & Farias, 2000). Dessa maneira, uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (Bohn et al., 1979).

3.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação

com as moléculas do soluto; ela torna-se máxima quando uma monocamada recobre totalmente a superfície do adsorvente (Alleoni et al., 1998).

A isoterma Langmuir pode ser representada pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad \text{Equação 1}$$

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

2.3.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com energias superficiais heterogêneas. Geralmente, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich, para casos em que a pressão do sistema é média, mas, a altas pressões e baixas temperaturas, não há um bom ajuste. A Equação 2 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_{eq} = k \cdot C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 2}$$

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

2.3.4 Equação BET

Brunauer, Emmet e Teller em 1936 desenvolveram um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. Considerando que a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis, o equilíbrio é alcançado para cada camada; além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação (Mezzari, 2002).

A forma mais utilizada da equação de BET pode ser descrita como Equação 3:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \cdot [1 + (b-1) C_{eq}/C_s]} \quad \text{Equação 3}$$

em que q_{eq} e q_m têm o mesmo significado que aquele apresentado na equação de Langmuir; b está relacionado com a saturação em todas as camadas; C_{eq} é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

2.4 Compósitos

Muitas das tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades; por isso, o desenvolvimento de materiais híbridos tem aumentado nos últimos anos.

Os compósitos são, basicamente, materiais constituídos de dois ou mais materiais diferentes que, depois de prontos, resultam em materiais com propriedades distintas das próprias matrizes e, muitas vezes, com propriedades mais adequadas para uma determinada aplicação (Manual PUC-Rio, 2007, Revista Minas faz Ciência, 2007).

Os materiais que compõem o compósito são classificados como matriz e reforço. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais reforços são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo.

2.5 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são compostos que estão disponíveis na natureza e são facilmente sintetizados em laboratório. Eles estão presentes em diferentes componentes do sistema global, como atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera, e litosfera (Cornell & Schwertmann, 1998).

Atualmente, catalisadores à base de óxidos de ferro são empregados em vários processos industriais. Diferentes óxidos de ferro ou fases destes, tais como hematita, goethita, maghemita, ferridrita e magnetita, são utilizados em estudos de oxidação de compostos orgânicos. Dentre estes, a goethita(α -FeOOH) é um dos óxidos de ferro mais usados, devido à sua estrutura cristalina menos compacta e por ser termodinamicamente estável (Huang et al., 2001).

2.5.1 Goethita

A goethita é um óxido hidróxido de ferro, com fórmula química α -FeOOH, com ocorrência associada ao quartzo, por alteração de sulfetos como pirita; inclusões em hematita, limonita e micas. Em parte, é formado a partir de limonita (Cornell & Schwertmann, 1998, Universidade Estadual de São Paulo, Unesp, 2007).

Na goethita, os íons Fe^{3+} estão rodeados por três O^{2-} e três HO^- , formando uma estrutura octaédrica de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, que forma duplas cadeias

compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio.

2.6 Processos oxidativos avançados

A busca por tecnologias mais limpas e eficientes na remediação de contaminações do ambiente tem sido cada vez mais constante, devido às imposições legais cada vez mais rigorosas no descarte de efluentes, destacando-se os efluentes líquidos.

Dentre as tecnologias mais estudadas para a descontaminação de sistemas líquidos estão os processos oxidativos avançados (POAs), que baseiam-se na geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Devido à alta reatividade dos radicais hidroxilas (Tabela 2), estes são capazes de reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo sua total mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Legrinni et al., 1993). Por outro lado, a decomposição parcial de contaminantes orgânicos não biodegradáveis, como halogenados aromáticos, pode levar à formação de intermediários biodegradáveis (Bauer et al., 1999).

Nos POAs, o radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, por obstrução de hidrogênio de um grupo alquila ou grupos hidroxilas, ou por transferência de elétrons. Em adição, radicais $\cdot\text{OH}$ podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo halogênio gerando fenóis substituídos (Chiron et al., 2000; Bossmann et al., 1998).

TABELA 2 Potencial de oxidação de alguns oxidantes (Legrinni et al., 1993).

Espécies	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico (singleto)	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical hidroperoxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os POAs podem ser divididos em: sistemas homogêneos, em que o catalisador e o substrato formam uma única fase e heterogêneos, em que o substrato e o catalisador formam um sistema de mais de uma fase; geralmente são processos que possuem catalisadores na forma sólida (Polezi, 2003). Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), com ou sem radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (como TiO_2 , ZnO) (Figura 2).

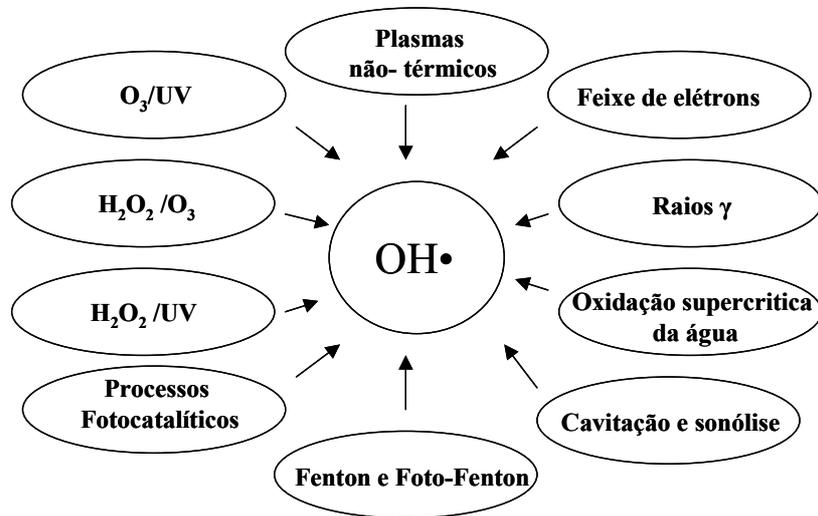


FIGURA 2 Processos oxidativos avançados; formas de obtenção de radicais hidroxila. Fonte: Dantas (2005).

2.6.1 Reagente de Fenton

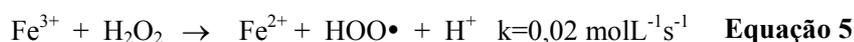
O reagente Fenton foi descoberto em 1894, quando H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Entretanto, somente a partir da década de 1960 ele vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para a destruição de compostos orgânicos (Huang et al., 1993).

A reação de Fenton clássica consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por sais de ferro em formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio peróxido (Equação 4).



Equação 4

O H₂O₂ e os sais de ferro, separadamente, não são eficientes oxidantes de substâncias orgânicas, mas, quando combinados, o peróxido e os sais de Fe(II) produzem os radicais hidroxila, tornando o sistema altamente eficiente na oxidação desses compostos. Embora os íons férricos possam ser utilizados, eles apresentam velocidade de geração de radicais a partir do peróxido de hidrogênio (Equação 5) inferior à dos íons ferrosos (Equação 6).

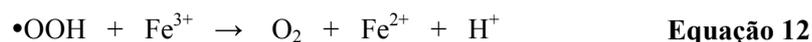


Na maioria das reações de oxidação, o Fe²⁺ é utilizado como catalisador, devido à velocidade da reação de decomposição do H₂O₂ e também à baixa solubilidade do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) (k_{ps} = 1,5 x 10⁻³⁶) que, para valores de pH próximos a três, já se encontra totalmente precipitado e, portanto, inativo no sistema Fenton.

A reação de Fenton, em sua forma convencional, apesar de ser eficiente no tratamento de contaminantes, traz como grande inconveniente a necessidade de manter o pH próximo de 3. Isso dificulta a sua aplicação *in-situ*, exigindo a adição de grandes quantidades de ácidos fortes no local contaminado, além de uma relação molar adequada.

A relação molar adequada para a oxidação *via* Fenton *in-situ* é influenciada por diversas variáveis, tais como: (1) pH, que determina a disponibilidade de íons ferro (na forma solúvel) em solução; (2) concentração do contaminante, que influencia a proporção molar e a concentração do catalisador e do peróxido requeridos para a oxidação completa e (3) o carbono orgânico total (TOC) da matriz a ser tratada (conforme cada caso), que afeta o processo pelo consumo do peróxido na reação (Andrade, 2005). Além dessas variáveis

que interferem na eficiência da reação de Fenton, numerosas reações de competição (Equações 7 a 13) podem ocorrer durante uma aplicação *in-situ* da reação de Fenton (Ghiselli, 2001).



Como pode ser visto na Equação 13, H_2O_2 pode também atuar como seqüestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$), o qual apresenta menor potencial de oxidação ($E^\circ = 1,70 \text{ V}$) que $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isso ocorre na presença de excesso de H_2O_2 (Nogueira et al, 2007). A presença de íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-) também pode resultar numa redução significativa da eficiência do processo, uma vez que os íons carbonatos atuam como “seqüestradores” do radical hidroxila, formando os radicais carbonatos ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) menos reativos que os radicais $\bullet\text{OH}$ (Equações 14 e 15) (Legrini et al., 1993).



2.6.2 Processo Fenton heterogêneo

Para suprir as desvantagens do processo Fenton homogêneo, e considerando a possibilidade de recuperar o catalisador, estão sendo desenvolvidos catalisadores heterogêneos.

Os óxidos de ferro, como goethita (Andreozzi et al., 2002), magnetita (Magalhães et al., 2007), hematita (Herrera et al., 2001), na presença de peróxido de hidrogênio, são catalisadores efetivos na decomposição de contaminantes orgânicos. No entanto, todos esses materiais têm a desvantagem de uma pequena superfície ou uma pequena capacidade de adsorção, o que limita a sua aplicação (Oliveira et al., 2002). Para suprir essas desvantagens, estão sendo preparados catalisadores heterogêneos, a partir da incorporação de íons Fe ou óxidos de ferro impregnados na superfície de materiais como sílica, carvão ativado, alumina, resinas (Oliveira et al., 2002, Ramirez et al., 2007).

O mecanismo de formação dos radicais pode ser descrito como a interação entre o H_2O_2 e o ferro, formando o radical hidroxila ou o radical hidroperóxido, como mostrado na Figura 3.

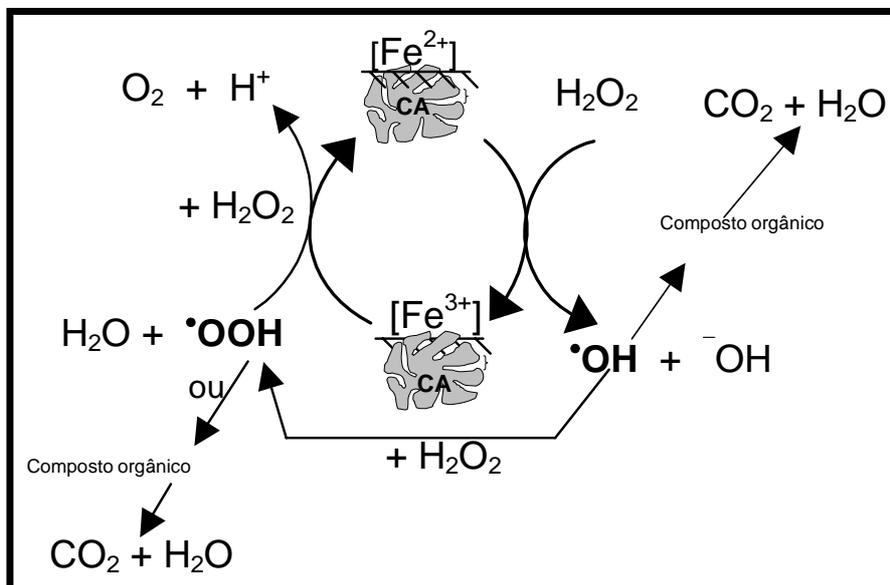


FIGURA 3 Esquema de formação de radicais hidroxila no sistema Fenton heterogêneo, utilizando óxido de ferro como catalisador.

O Fe^{2+} , na presença de H_2O_2 , sofre oxidação e forma o radical hidroxila (OH^\bullet), que poderá reagir com compostos orgânicos ou, em presença de outra molécula de H_2O_2 , formar o radical hidroperoxídeo ($\cdot OOH$). O radical hidroperoxídeo (que também pode ser gerado por íons de $Fe(III)$) tem um importante papel no ciclo catalítico, que é o de reduzir o Fe^{3+} , regenerando o Fe^{2+} na superfície do catalisador.

2.7 Contaminantes

Contaminante é qualquer agente físico, biológico ou químico que, quando introduzido no ambiente, pode causar danos ao meio. A poluição ambiental é um problema mundial. Alguns fatores que contribuem para esse quadro se devem ao aumento da produção de compostos orgânicos cada vez

mais complexos. No Brasil, o crescente uso de defensivos agrícolas, o forte desenvolvimento do setor agroindustrial e acidentes de grande impacto, como os derramamentos de petróleo, são ações antropogênicas que contribuem significativamente para a contaminação ambiental.

2.7.1 Corantes

Corante é toda substância que, quando adicionada à outra, altera a cor desta. Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil (Dallago et al., 2005).

A maioria dos corantes é resistente à descolorização, à exposição à luz, à água e, portanto, podem ser altamente poluentes devido ao elevado tempo de meia-vida no ambiente (Peruzzo, 2003).

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, utilizado como composto modelo em reações de oxidação por apresentar forte absorção na região do UV-visível ($\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação.

O vermelho reativo é classificado como corante, como reativo ou azocorantes, por apresentarem o grupamento azo ($\text{N}=\text{N}$) em sua estrutura. Os corantes azóico são bastante utilizados. A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina Ar-NH_2 dá o íon diazônio $\text{Ar-N}=\text{N}^+$, que rapidamente reage com outras anilinas ou fenóis para formar compostos azóicos. Uma vez aplicados às fibras, formam uma ligação química bastante estável, conferindo grande solidez à lavagem do produto obtido (Silva, 2005).

2.2.2 Triadimenol

O triadimenol (1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol) é um fungicida sistêmico, não-iônico, lipofílico, pertencente ao grupo dos triazóis aplicado principalmente via solo no controle de diversas doenças causadas por fungos fitopatogênicos (Lopes et al, 2002). É utilizado na pulverização de cereais, frutas tomates, plantas ornamentais entre outras culturas (Du et al., 2007).

No Brasil, por exemplo, a produção de café é muito importante, sendo um dos principais produtos de exportação. Uma das doenças mais comuns da cultura cafeeira é a ferrugem, causada pelo fungo *Hemileia vastratrix* Berk & Br7,8. O combate dessa praga é feito com a aplicação de fungicidas sistêmicos, como o triadimenol. O tempo de meia vida do triadimenol em solos brasileiro é de 294 dias o que confirma sua persistência no ambiente, podendo resultar em apreciável lixiviação do mesmo em condições de campo (Carvalho et al, 2002, Guereiro et al., 2003).

2.2.3 Cromo

O impacto ambiental e a toxicidade acumulativa dos metais pesados têm sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. O cromo, utilizado em diversas atividades industriais, quando liberado em corpos receptores é uma grande fonte poluidora, responsável pela degradação do ambiente.

O cromo é um dos metais tóxicos, que ocorrem no sistema aquoso, em ambos estados trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}). O Cr^{6+} é altamente tóxico para os organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, com um potencial efeito cancerígeno e teratogênico. O limite permitido de cromo hexavalente para ser descartado em águas superficiais é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Verma et al., 2006; Companhia Nacional de Abastecimento, CONAMA, 2005).

As principais fontes de contaminação por cromo são: mineração, tratamento de couro, indústrias cimenteiras, produção de aço e outras ligas metálicas, tintas fotográficas e materiais corrosivos (Malkoc et al., 2006).

3 REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 496-503, jul./ago. 2000.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente entemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, maio/ago. 1998.
- ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas**. 2005. 232p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- ANDREOZZI, R.; DÁPUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen. **Water Research**, Oxford, v. 19, n. 36, p. 4691-4698, Nov. 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **História do café**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/scafe_historia.html>. Acesso em: 10 dez. 2007a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Produção de café**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/arquivos/abic_prevconab_safra0708_ago07.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2007b.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMAN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**, Limerick, v. 1, n. 53, p. 131-144, Oct. 1999.
- BOHN, H.L.; MCNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: J. Wiley, 1979. 329 p.
- BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; G.O.S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.J.R.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUM, M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 28, n. 102, p. 5542-5550, July 1998.

CARVALHO, R.F. de; RIGITANO, R.L. de O.; LIMA, J.M. de. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do município de Lavras-MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, n. 2, p. 332-341, mar./abr. 2002.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation state-of-the-art **Water Research**, Oxford, v. 2, n. 34, p. 366-377, Feb. 2000.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, PR.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma indústria de carvão ativado**. Toledo, PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2000. p. 6-7. (Trabalho da Disciplina de Projetos).

COELHO, K.F.; PEREIRA, R.G.F.A. Influência de grãos defeituosos em algumas características químicas do café cru e torrado. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, n. 2, p. 375-384, mar./abr. 2002.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Resolução CONAMA nº 357**. Disponível em: <<http://www.hidrolabor.com.br/Conama357.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

CORNELL, W.R.M.; SCHWERTMANN U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed. New York: J. Wiley-VCH, 1998.

DALAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, maio/jun. 2005.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. 2005. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DU, F.P.; LUO, X.L.; JIANG, G.B. Determination of triadimenol based on the quenching effect on resonance light scattering from effect the triadimenol-deoxyribonucleic acid hydrochloric acid system. **Analytical and Bioanalytical**

Chemistry, Berlin, v. 388, n. 2, p. 489-493, May 2007.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Principles of unit operations**. 2.ed. New York: J. Wiley, 1980.

FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; OLIVEIRA, S.D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, v. 38, n. 7, p. 709-715, Nov. 2005.

GASEMIG. **Cuidados na colheita e preparo do café**. Disponível em: <<http://www.casemg.com.br/download/CASEMG%20Colheita%20Ca%C3%A9%20-%20Monte%20Carmelo.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2007.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton**. 2001. 119p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

GUERREIRO, M.C.; ANASTACIO, A.S.; LIMA, J.M. Método de estudo de adsorção de triadimenol com micro-colunas de centrifugação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 499-502, maio/jun. 2004.

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.; KIWI, J. Catalytic decomposition of the reactive dye Uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface. **Water Research**, Oxford v. 35, n. 3, p. 750-760, Mar. 2001.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation; its present role and potencial future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, California, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, July 1993.

HUANG, H. H.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Reserch**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, June 2001.

LEGRINNI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment, **Chemical Reviews**, Colorado, v. 2, n. 93, p. 671-698, Mar./Apr. 1993.

LOPES, N.P.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; ZAMBOLIN, L. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, jul./ago. 2002.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M.C.; BOTREL, S.E.C; FABRIS, J.D.; MACEDO, W.A.; LAGO, R.M.; OLIVEIRA, L.C.A. Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. **Applied Catalysis A- General**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov. 2007.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium (VI) on pomace- An olive oil industry waste: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam-, v. 138, n,1, p. 142-151, Nov. 2006.

MARTINEZ, J.M.M. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores. In: _____. **Adsorción de gases y vapores por carbones** (Ed.). Alicante: Universidad de Alicante, 1990. p 4-50.

MC BRIDE, M.B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: Oxford University, 1994. p. 3973-3993.

MEZZARI, I.A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, PR.

MORENO-CASTILHA, C.; CARRASCO-MARTÍN, F.; LOPEZ-RAMO, V.; ALVAREZ-MERINO, M. A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 9, p. 1415-1420, Aug. 2001.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D; OLIVEIRA, M. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton, **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, mar./abr. 2007.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS-JÚNIOR, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, v. 39, n. 3, p. 235-239, Apr. 2006.

OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 2177-2173, Sept. 2002.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, PR.

PIMENTA, C. J. **Época de colheita e tempo de permanência dos frutos à espera da secagem, na qualidade do café**. 2001. 145p. Tese (Doutorado em Química, Físico-Química e Bioquímica de Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PIMENTA, C. J. **Qualidade de café**. Lavras: UFLA, 2003. 204 p.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 97 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MANUAL PUC-RIO. **Certificação digital N° 0310260/CA**. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/9239_3.PDF?NrOcoSis=28466&CdLinPrg=pt>. Acesso em: 14 fev. 2008.

RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M.; MATA, G.; VICENTE, M.A.; ROJAS-CERVANTES, M.L.; LÓPEZ-PEINADO, A.J.; MARTIN-ARANDA, R.M. Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysis based on saponite clay, **Applied Catalysis B-Environmental**, Amsterdam, n. 71, v. 1-2, p. 44-56, Feb. 2007.

REVISTA MINAS FAZ CIÊNCIA. **Matéria prima que vem do lixo**. Disponível em: <<http://revista.fapemig.br/materia.php?id=33>>. Acesso em: 10 dez. 2007.

ROCHA, W.D.; LUZ, J.A.M. da; LENA, J.C. de; ROMERO, O.B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 4, p.409-414, out./dez. 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 15-33, 1995.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: J. Wiley, 1984. 433 p.

SCHETINO, M.A. Jr.; FREITAS, J.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2007.

SILVA, G.L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. 2005. 116 p. Tese Doutorado (Engenharia Química) – Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP.

SOARES, A.G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 136p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

STAHL, N.S.P. **Influência do uso de carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento**. 1996. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

TSANG, D.C.W.; HU, J.; LIU, M.Y.; ZHANG, W.; LAI, K.C.K.; LO, I.M.C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes. **Water Air Soil Pollut**, n.184, p.141–155, May 2007.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SÃO PAULO. **Banco de dados**: minerais. 2007. Disponível em:
<<http://ns.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/goetita.html>>. Acesso em: 02 jan. 2008.

VERMA, A.; CHAKRABORTY, S.; BASU, J.K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 336-341, July 2006.

CAPÍTULO 2

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO DEFEITO PVA DO CAFÉ

RESUMO

RAMOS P.H. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito PVA do café. In: _____. **Preparação e aplicação em reações de oxidação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro preparados a partir do defeito PVA do café.** 2007. Cap. 2, p.29-58. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG³.

O Brasil é o maior produtor mundial de café (32,6 milhões de sacas em 2008), sendo 20% da produção composta por grãos defeituosos, que comprometem a qualidade do café. Dessa maneira, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a obtenção de produtos com valor agregado a partir dos defeitos do café. Este trabalho foi realizado com os propósitos de produzir carvões ativados a partir do defeito PVA (preto, verde e ardido) e suas frações, com os ativantes H_3PO_4 e $ZnCl_2$, caracterizá-los e testar a sua capacidade de adsorção frente a alguns contaminantes orgânicos. Os grãos, após serem impregnados com o ativante, foram submetidos a um aquecimento por 3 horas, a $500^\circ C$, sob fluxo de $180 mLmin^{-1}$ de N_2 . Os carvões obtidos foram caracterizados por FTIR, CHN área superficial (BET), SEM e ATG. Os testes de adsorção foram realizados em batelada, empregando-se 10 mg dos materiais, deixados em contato por 24 horas sob agitação com 10 mL de solução em diferentes concentrações do adsorbato. O carvão ativado com $ZnCl_2$ mostrou-se mais eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos, quando comparado ao ativado com ácido fosfórico. Ambos os materiais mostraram-se adsorventes potenciais, quando comparados ao carvão comercial.

³ Orientador: Mário César Guerreiro - UFLA (Orientador)

ABSTRACT

RAMOS P.H. Production and characterization of activated carbon produced from of the defect PVA. In: _____. **Preparation and application of activated carbon and iron oxide prepared from PVA coffee defect in the removal of pollutants in aqueous medium** 2007. Cap. 2, p. 29-58. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) - Federal University of, Lavras, Lavras, MG⁴.

Brazil is well known as the world greatest coffee producer (32,6 million bags in 2008), nevertheless 20% of the coffee production are composed by defectives grains, that compromise the coffee quality. In this way, new technologies are being developed for obtaining products with aggregate value from the coffee defects. In this work is intend to produce activated carbons, from the PVA defect (black, green and sour) and its fractions, using different activating agents (H_3PO_4 and $ZnCl_2$), characterize and test the adsorption capacity for some organic compounds. The grains, after impregnated with activating agent were submitted to a heating for 3 hours $500^\circ C$ under N_2 flow of 180 mL min^{-1} . The activated carbons were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), elementary analysis (CHN), surface area (BET), scanning electronic microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (ATG). The adsorption tests were carried out in a batch type experiments, using 10 mg of the prepared materials, left in contact for 24 hours, orbital stirred with 10 mL of solution in different concentrations of the adsorbate. The activated carbon witch zinc chloride revealed to be more efficient in the removal of the organic contaminants compared to carbon activated with phosphoric acid. Both the materials had proved potential for using as adsorbents, compared to the commercial activated carbon.

⁴ Guidance Committee: Mário César Guerreiro - UFLA (Adviser).

1 INTRODUÇÃO

O volume de negócios do comércio internacional de grãos de café só é inferior ao comércio de petróleo. O Brasil é conhecido como maior produtor mundial de café com a safra 2007/08 estando estimada em 32,6 milhões de sacas (Associação Brasileira da Indústria de Café, ABIC, 2007). Além disso, emprega mais de 8 milhões de pessoas, distribuídas em cerca de 370 mil propriedades agrícolas, das quais 25% concentram-se na agricultura familiar. Estes dados demonstram a importância e, mesmo, a necessidade de o país manter-se na liderança mundial na produção e na exportação desse produto. Se essa liderança é consumada em quantidade, é necessário que ela se torne real também em qualidade.

A qualidade do café está diretamente ligada à quantidade de defeitos presentes nele. Os grãos de café defeituosos estão sempre presentes no café produzido no Brasil, devido à forma como são coletados e às práticas de processamento adotadas pelos produtores. Atualmente, esses grãos defeituosos compreendem aproximadamente 20% da produção total (Oliveira et al., 2006). Os grãos defeituosos são separados dos não-defeituosos antes da comercialização em mercados internacionais porque afetam a qualidade da bebida quando torrados com grãos não-defeituosos (Oliveira et al., 2006). Por se tratar de um resíduo sólido, a retirada desse material gera um grande volume de rejeitos indesejáveis. Assim, muitas vezes, emprega-se a diluição de cafés de baixa qualidade com cafés de alta qualidade, para minimizar os efeitos da presença desses defeitos.

O destino desses rejeitos, normalmente, é limitado à utilização como combustível, cobertura orgânica ou como matéria-prima na obtenção de produtos secundários, como a teobromina e a cafeína. Porém, em vários casos,

estes são lançados no ambiente sem qualquer tratamento, despertando grande preocupação quantos aos aspectos ambientais dessa atividade.

O desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de produtos com valor agregado a partir do defeito PVA (preto, verde e ardido), que justifique a separação dessa fração, representa um grande avanço na obtenção de cafés de qualidade superior e, conseqüentemente, uma melhor aceitação do produto no mercado.

Dessa forma, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de utilizar a fração de defeito PVA do café na preparação de carvões ativados com diferentes ativantes. Os materiais preparados foram caracterizados e realizaram-se testes de adsorção com alguns contaminantes orgânicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

As frações PVA do café utilizadas na preparação dos carvões ativados foram obtidas da safra 2005/06 e fornecidas pela Fazenda Experimental da Epamig (Machado, MG).

A fração de defeito PVA (preto, verde e ardido) foi homogeneizada e seca a 105°C.

2.2 Preparação dos carvões ativados

Após a secagem, as frações do defeito PVA (preto, verde, ardido) do café foram impregnadas com ZnCl_2 ou H_3PO_4 , na proporção de 1:1 (m/m) e colocadas na estufa, a 110°C, por 24 horas. Os materiais impregnados foram submetidos a um tratamento térmico em um forno tubular (Figura 1) sob atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de 180 mL min^{-1} e submetidos a um aquecimento com rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura de 50°C até 500°C, permanecendo por 3 horas nesta temperatura.

Após a carbonização dos materiais, os mesmos foram lavados com uma solução (1:1) de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, os ativados com ZnCl_2 e $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, os ativados com H_3PO_4 , para a desobstrução dos poros formados. Em seguida, os materiais foram lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa, a 105°C.

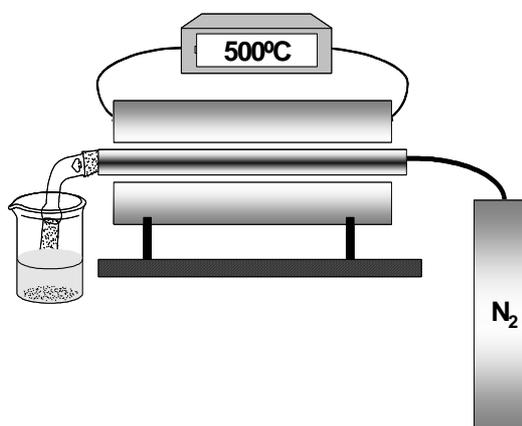


FIGURA 1 Esquema do forno tubular utilizado para produção de CA

2.3 Caracterização dos CA PVA

2.3.1 Análise Elementar (CHN)

As amostras foram analisadas, quanto aos teores de C, H, N, em um aparelho Perkin Elmer PE 2400. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.3.2 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-TMA50. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar de 25° a 750°C . O teor de cinzas foi determinado pesando-se 1 g de material em um cadinho de porcelana previamente tarado. Em seguida, os materiais foram colocados em uma mufla, aquecidos até 550°C e mantidos até a calcinação completa do carvão. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050).

As micrografias de elétron secundário SEM e EDS foram obtidas utilizando-se um aparelho JEOL 7000F Analytical SEM com detector de raios X para microanálise (EDS) da Thermo Electron usando uma tensão de 15kV.

2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

2.3.5 Área superficial BET

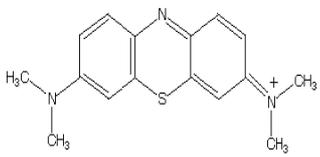
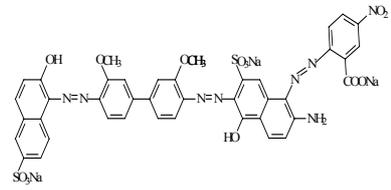
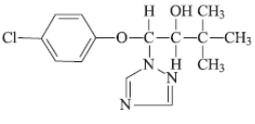
As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas a 77K em um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 250°C, sob fluxo de nitrogênio, por doze horas. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 , usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0=0,200$). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi investigada em temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$). Amostras de 10 mg de carvão foram adicionadas a recipientes

contendo 10 mL da solução dos adsorventes (50 mg L⁻¹ AM, VR e Cr VI e 30 mg L⁻¹ para o TRD) (Tabela 1) e, em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do adsorvente determinada por espectrofotometria UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV.

TABELA 1 Características dos adsorventes

Adsorvente	Azul de metileno (AM)	Vermelho reativo (VR)	Triadimenol (TRD)	Cromo (VI) (Cr VI)
Natureza	Corante catiônico	Corante aniônico	Fungicida Não-iônico	Metal
Massa molar	319,8	968	361,5	52
λ_{máximo} (nm)	665	554	222	430
Estrutura	 <p>AM</p>	 <p>VR</p>	 <p>TRD</p>	

2.5 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se, como adsorbato, azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR), triadimenol (TRD) e cromo (VI) (CrVI) (Merck).

Para a obtenção das isotermas de adsorção, 10 mg dos materiais adsorventes foram colocados em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações, variando de 10 a 1000 mg L⁻¹ e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente (25±2°C). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV nos comprimentos de onda de 665, 540, 222 e 430 nm, para AM, VR, TRD e Cr VI, respectivamente.

Calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mg g⁻¹) utilizando-se a Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

em que C_o (mg L⁻¹) e C_{eq} (mg L⁻¹) representa as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorbato e m (g) a massa do material adsorvente.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção dos CAs, os dados foram ajustados segundo o modelo de Langmuir. A equação linearizada (Equação 2) é dada por:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Equação 2}$$

em que C_{eq} (mg L^{-1}) representa a concentração do adsorbato no equilíbrio; q_{eq} (mg g^{-1}) representa a capacidade máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente; q_m (mg g^{-1}) capacidade máxima de adsorção e b (L mg^{-1}) constante de Langmuir, (b e q_m) podem ser determinados através do gráfico de C_{eq}/q_{eq} versus C_{eq} . (Mc Bride, 1994).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição dos materiais

A composição dos materiais é mostrada na Tabela 2. O baixo teor de cinzas (4,33%) nos grão de café é um fator positivo para a produção de carvão ativado, visto que a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico (Castilla, 2004).

TABELA 2 Composição dos materiais

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Cinzas (%)
Defeito PVA	38,7	5,4	1,6	50,4	4,33
CA ZnCl₂	66,98	3,53	1,9	27,59	20
CA H₃PO₄	52,04	3,01	0,69	44,26	19

* Obtido por diferença

O elevado teor de cinzas, 20% e 19%, encontrado nos materiais, pode influenciar a capacidade de adsorção dos materiais. O aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio e hidrogênio após o processo de pirólise e ativação ocorre devido à liberação de compostos voláteis.

O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de ativação do material.

3.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica dos materiais é mostrada na Figura 2.

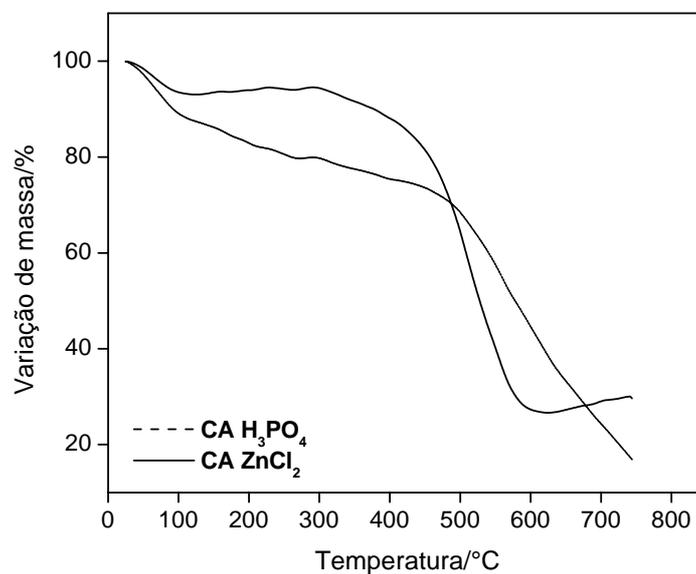


FIGURA 2 Análise termogravimétrica em ar dos carvões CA ZnCl₂ e CA H₃PO₄.

Pode-se observar, pelas análises térmicas, que o primeiro declive de massa, próximo a 100°C, nas duas curvas, é decorrente da perda de umidade. No CA H₃PO₄, observa-se queda constante em temperaturas inferiores a 500°C, que pode ser devido à pirólise incompleta do material. A decomposição do CA ZnCl₂ e do CA H₃PO₄ ocorre próximo de 450°C. Para o CA H₃PO₄, não se observa a estabilização da massa após 600°C, que pode ser devido à formação de diferentes compostos fosforados na estrutura do CA preparado. Já para o CA ZnCl₂, observa-se um resíduo de cerca de 20%, corroborando com os resultados obtidos pela técnica de calcinação em mufla.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na Figura 3, são mostradas as micrografias do material de partida, CA ZnCl₂ e CA H₃PO₄. Pode-se observar modificação na estrutura do precursor após o processo de pirólise e ativação. A morfologia dos materiais é semelhante para os dois tipos de ativação (tipo colméia).

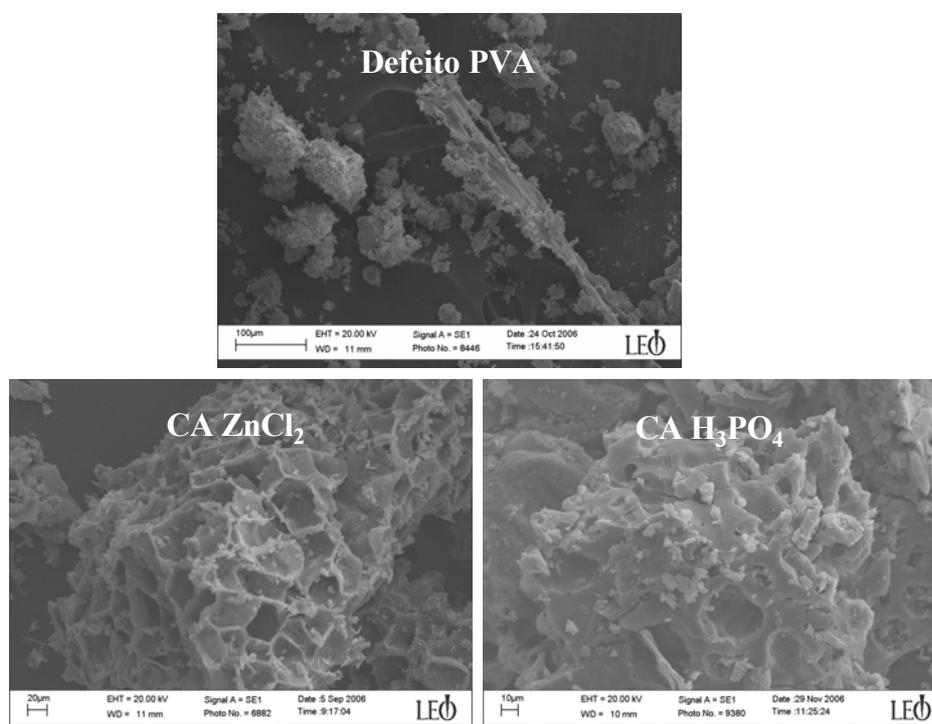


FIGURA 3 Micrografias defeito PVA do café, CA ZnCl₂ e CA H₃PO₄.

Foram feitas micrografias do elétron secundário (Figura 4), com o objetivo de se observar resíduo de ativante na superfície do material.

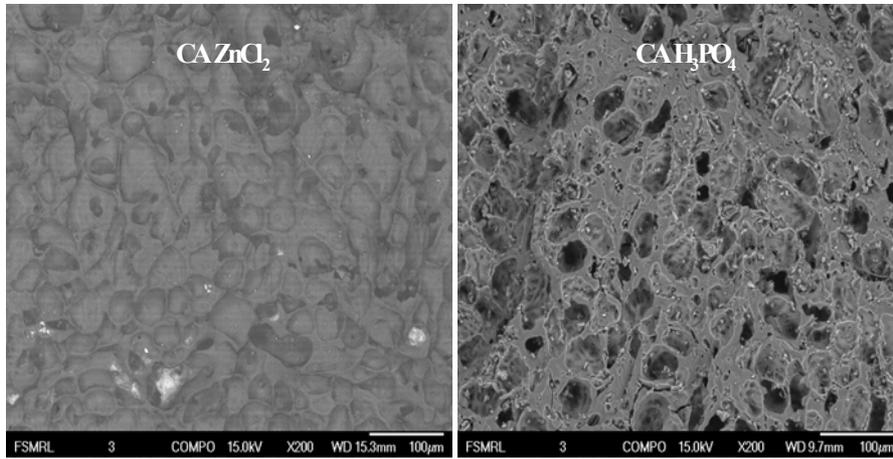


FIGURA 4 Micrografia do elétron secundário: CA $ZnCl_2$ e CA H_3PO_4

A partir das micrografias é possível observar a presença de núcleos mais pesados na superfície do material. Foram realizadas análises por EDS (Figura 5) e observou-se a presença de resíduo de ativante apenas no CA H_3PO_4 , confirmada pela fluorescência referente ao fósforo.

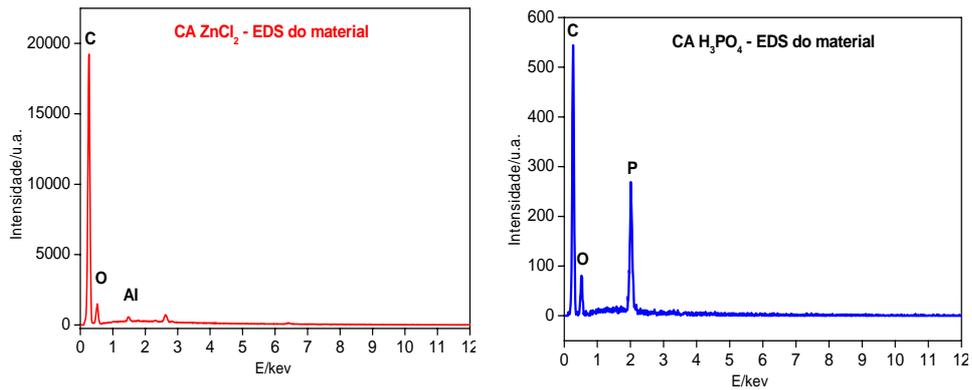


FIGURA 5 EDS da superfície do material CA $ZnCl_2$ e CA H_3PO_4

3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 6, são mostrados os espectros FTIR da fração PVA, do CA ZnCl) e CA H₃PO₄. No espectro do defeito PVA, a banda em 3400 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H de água. As absorções localizadas na região de 2.930 até 2.850 cm⁻¹ são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos. A absorção situada em 1.749 cm⁻¹ é característica de estiramento vibracional de C=O de carbonila que, juntamente com vibração de deformação axial da ligação C-O, que aparece como um ombro em 1,168 cm⁻¹, pode sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ-lactonas ligados a grupos aromáticos (Guilarduce et al., 2006). As bandas em 1.640 cm⁻¹ e 1.469 cm⁻¹ são referentes ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas (Boonamnuayvitaya et al, 2004). São observadas absorções entre 1.000 e 1.168 cm⁻¹, referentes ao estiramento vibracional de C-O de álcoois (Boonamnuayvitaya et al, 2005). As absorções entre 830 e 680 cm⁻¹ são referentes à presença de aromáticos com substituição no anel.

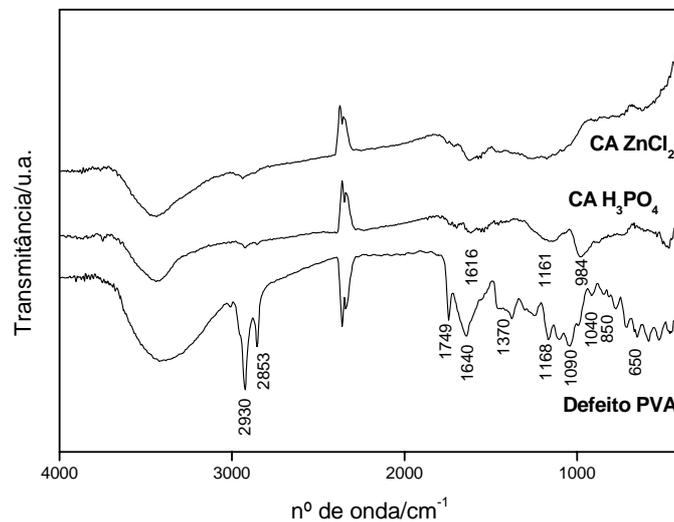


FIGURA 6 Espectro de infravermelho dos materiais Defeito PVA, CA ZnCl₂ e CA H₃PO₄.

Após o processo de pirólise, pode-se observar a diminuição ou, até mesmo, o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presentes no material de partida. O desaparecimento da banda em 2.929 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos CH, evidencia a ocorrência da pirólise do material. As absorções em 1.600 e 1.480 cm⁻¹, em ambos os CA, referem-se ao estiramento C=C de aromáticos (Ahmad et al., 2007). No CA H₃PO₄, as bandas em 1.161 e 984 cm⁻¹ são referentes ao estiramento P=O e P-H de fosfinas, respectivamente, e podem ser atribuídas a resíduo do ativante utilizado.

3.5 Área BET

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos materiais estudados são apresentadas na Figura 7. Elas apresentam elevada adsorção a baixas pressões de N_2 , evidenciando a formação de microporos.

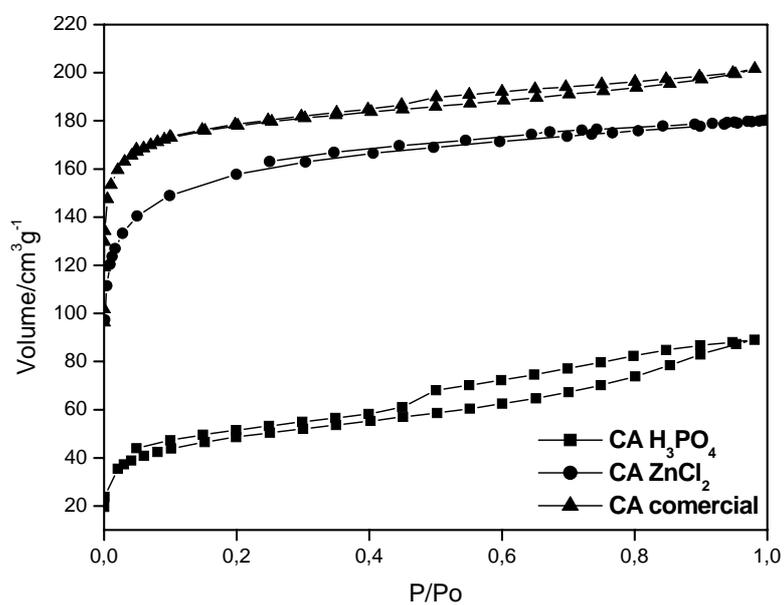


FIGURA 7 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, para os carvões: CA comercial, CA $ZnCl_2$ e CA H_3PO_4 .

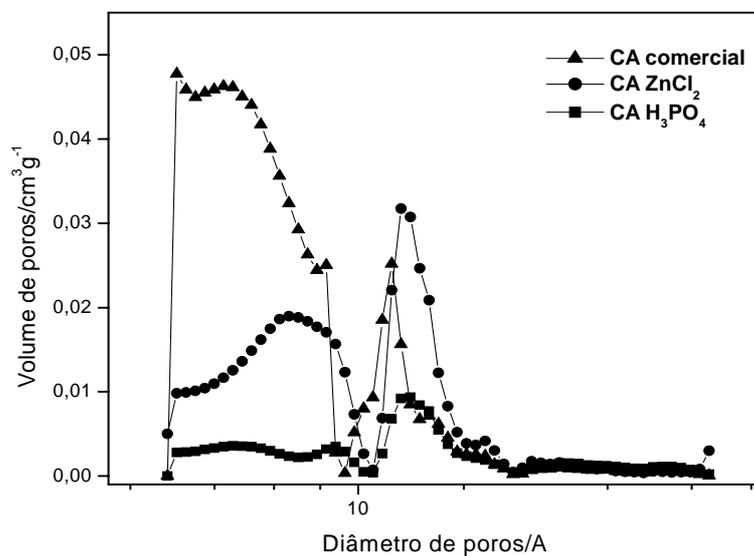


FIGURA 8 Distribuição do volume de poros para os carvões: CA comercial, CA ZnCl₂ e CA H₃PO₄.

A distribuição de poros do CA H₃PO₄, CA ZnCl₂, e CA comercial, segundo o método de BJH, é mostrada na Figura 8. Conclui-se que, nesses CÃS, a maior parte da estrutura é constituída de microporos, com diâmetros de poros na faixa de 11 a 17 Å. Os parâmetros da caracterização textural dos carvões são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 Parâmetros de caracterização textural

Carvão	S_{BET} [m² g⁻¹]	V_{total} [cm³ g⁻¹]	V_{micro} [cm³ g⁻¹]	V_{meso} [cm³ g⁻¹]
CA comercial				
(dinâmica)	666	0,27	0,26	0,01
CA ZnCl₂	573	0,39	0,21	0,17
CA H₃PO₄	173	0,18	0,10	0,08

Observa-se, pelos dados da Tabela 3, que os materiais apresentam propriedades texturais semelhantes, ou seja, são constituídos de microporos e mesoporos. O CA H₃PO₄ apresentou área superficial BET baixa, quando comparado com os outros materiais. Isso pode ser devido à temperatura e ao tempo de ativação utilizados e à obstrução dos poros, devido à presença de ácido remanescente na superfície do material ou ao colapso das paredes dos poros.

3.6 Cinética de adsorção

A variação da acumulação do adsorvente, 50 mgL⁻¹ (AM, VR, e CrVI) e 30 mgL⁻¹ (TRD), na fase sólida (q_{eq}), em função do tempo de contato com o adsorvente (CA comercial), está ilustrada na Figura 9. Pode-se observar que, inicialmente, o processo de adsorção é rápido, o que, provavelmente, está relacionado com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, seguido de um processo mais lento (Tsang et al., 2007; Bueno & Carvalho, 2007). O equilíbrio foi atingido após 15 horas e os materiais foram deixados em contato com a solução dos contaminantes por 24 horas, a fim de que o equilíbrio fosse certamente atingido.

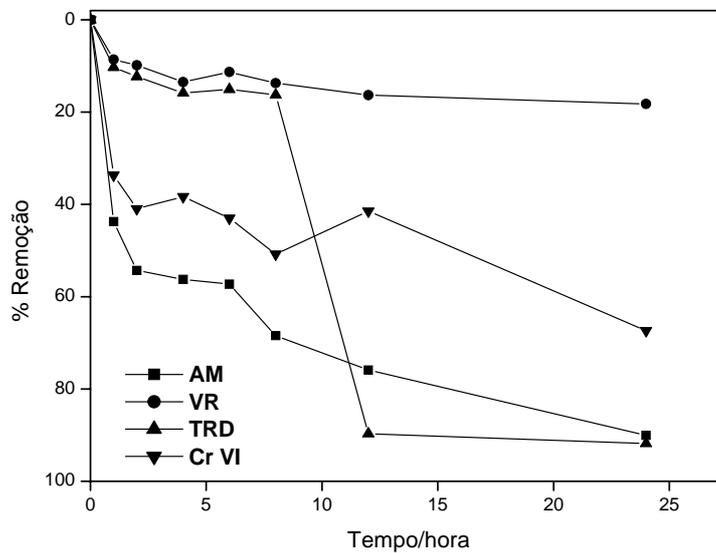


FIGURA 9 Cinética de adsorção dos contaminantes no CA comercial.

3.7 Testes de adsorção

3.7.1 Azul de metileno

O azul de metileno é uma molécula modelo que é empregada como adsorbato em fase líquida. Ela também serve como molécula modelo de corantes orgânicos em soluções aquosas. As isotermas de adsorção de AM nos diferentes carvões são mostradas na Figura 10.

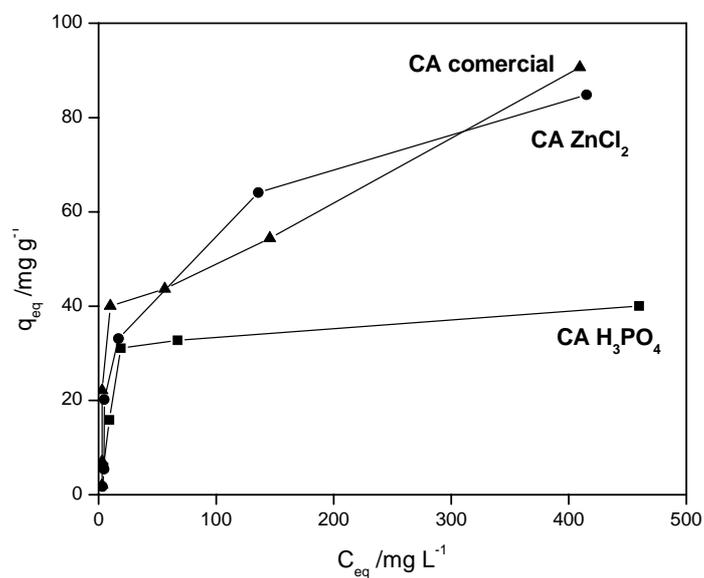


FIGURA 10 Isotherma de adsorção do AM para os diferentes carvões.

As capacidades máximas de adsorção (Tabela 4) foram calculadas ajustando-se os dados ao modelo de Langmuir.

TABELA 4 Características de adsorção do AM nos CAs

Materiais	q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2
CA comercial	100	0,02	0,95
CA ZnCl_2	102	0,01	0,95
CA H_3PO_4	42	0,06	0,99

O CA ZnCl_2 (102 mg g^{-1}) mostrou-se mais eficiente na remoção do AM, quando comparado ao CA H_3PO_4 (42 mg g^{-1}). Observa-se que quanto maior a área superficial BET, maior a capacidade de adsorção. Quando comparado ao CA comercial, o CA ZnCl_2 , mesmo apresentando menor área BET, apresentou capacidade de adsorção semelhante.

Ambos os materiais mostraram-se eficientes na remoção do AM, quando comparados as CA comercial, porém, a capacidade máxima de adsorção do CA H_3PO_4 é menor que a dos demais carvões. Essa diferença pode ser atribuída à menor área BET do CA H_3PO_4 .

3.7.2 Vermelho reativo

O corante vermelho reativo (VR) é um corante aniônico que apresenta longa cadeia na sua estrutura molecular. As isotermas de adsorção do VR nos diferentes carvões são mostradas na Figura 11.

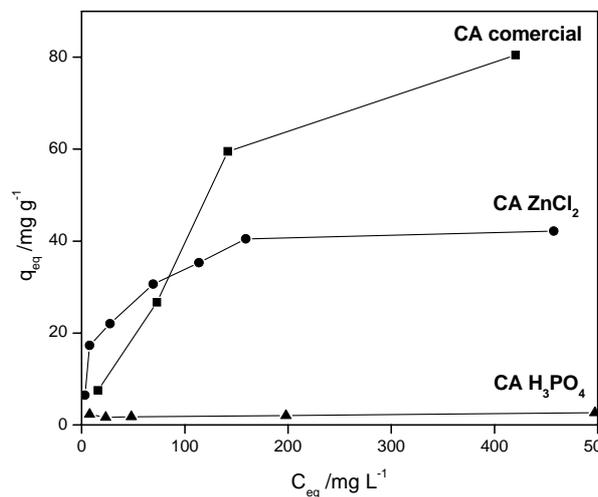


FIGURA 11 Isotermas de adsorção do VR, para os diferentes carvões.

A diferença na capacidade de adsorção dos materiais, quando comparado ao AM, pode ser atribuída à diferença de tamanho da molécula e ao número de grupos funcionais presentes em cada corante (Wong et al., 2003). O CA $ZnCl_2$ mostrou-se mais efetivo na remoção VR, quando comparado ao CA H_3PO_4 . Os parâmetros de adsorção são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 Parâmetros de adsorção do VR nos CAs.

Materiais	q_m (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	R²
CA comercial	131	0,01	0,99
CA $ZnCl_2$	42	0,05	0,99
CA H_3PO_4	2	0,26	0,99

As longas cadeia e estrutura molecular do VR foram desfavoráveis à sua adsorção, provavelmente devido à sua dificuldade de difusão e à sua orientação espacial sobre a superfície do material.

O CA $ZnCl_2$, mesmo apresentando máximo de adsorção de 42 mg g⁻¹, pode ser considerado um bom adsorvente, quando comparado ao CA comercial, para adsorções cuja concentração de equilíbrio não seja superior a 150 mg L⁻¹.

3.7.3 Triadimenol

O triadimenol é um fungicida não-iônico e altamente lipofílico, apresentando solubilidade em água de 62 mg L⁻¹. As isotermas de adsorção estão representadas na Figura 12.

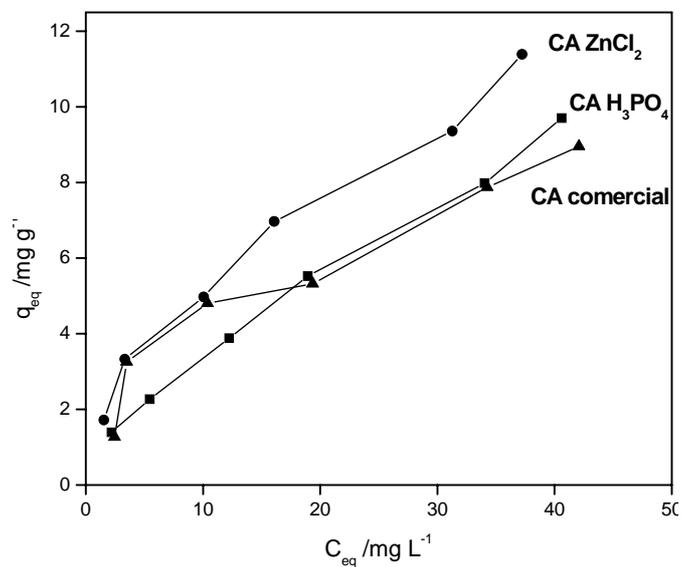


FIGURA 12 Isotermas de adsorção do TRD para os diferentes carvões.

A partir das isotermas de adsorção, não foi possível determinar o máximo de adsorção devido à baixa solubilidade do composto em água.

3.7.4 Cromo

Os ensaios de adsorção de cromo foram realizados com o pH da solução inicial próximo da neutralidade. Após serem colocadas em contato com a solução, o pH foi alterado para 5,9, no CA ZnCl₂ e 2,3, no CA H₃PO₄, devido à presença dos sítios ácidos na superfície dos materiais.

O pH do sistema determina a capacidade de adsorção devido à sua influência sobre as propriedades da superfície e diferentes formas iônicas do cromo em solução. Na Figura 13 estão representadas as isotermas de adsorção do cromo.

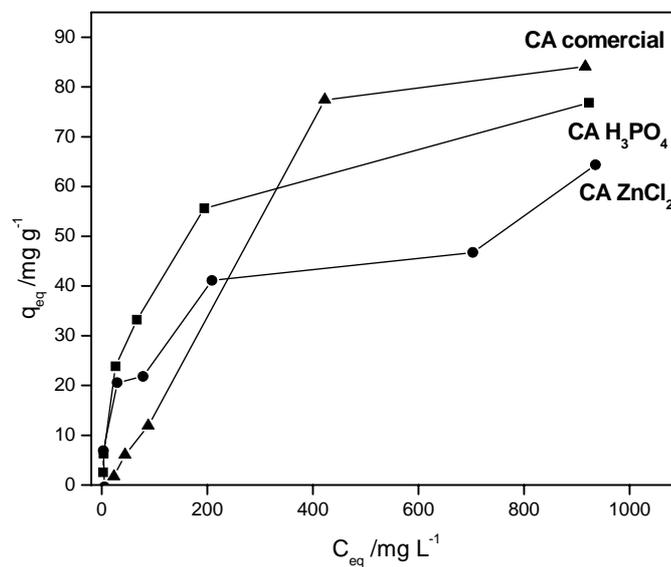


FIGURA 13 Isotermas de adsorção de Cr VI para os diferentes carvões.

A partir das isotermas de adsorção do cromo, observa-se que o CA H₃PO₄ apresentou capacidade de adsorção (83 mg g⁻¹) maior que o CA ZnCl₂ (63 mg g⁻¹), como mostrado na Tabela 6.

TABELA 6 Parâmetros de adsorção do Cr VI nos CAs

Materiais	q_m (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	R²
CA comercial	86	0,01	0,99
CA ZnCl ₂	63	0,01	0,97
CA H ₃ PO ₄	83	0,01	0,99

A melhor remoção de cromo pelo CA H₃PO₄ pode ser devido à redução de Cr(VI) para Cr(III), que ocorre, preferencialmente, em condições ácidas (Natale et al., 2007) ou devido ao grande número de íons H⁺ presentes que neutralizam os grupos (-OH), que são obstáculos na difusão do íon dicromato (Dubey & Gopal, 2007).

Ambos os materiais são eficientes na remoção de cromo VI, quando comparados com o carvão comercial.

4 CONCLUSÕES

Os carvões obtidos a partir do defeito PVA do café apresentaram área superficial pequena quando comparados com os descritos na literatura. A baixa área superficial do CA H_3PO_4 está relacionada com a temperatura de ativação utilizada e o resíduo de ácido remanescente na superfície do carvão.

Os carvões apresentaram boas capacidades de adsorção para os contaminantes utilizados: azul de metileno, vermelho reativo, triadimenol e cromo VI. Para o azul de metileno, os materiais apresentaram máximo de adsorção próximo de 100 e 40 mg g^{-1} para o CA ZnCl_2 e CA H_3PO_4 .

Para o vermelho reativo, a área superficial apresenta-se como um fator determinante no mecanismo de adsorção, pois, quanto maior a área, maior a capacidade de adsorção. No entanto, na adsorção do triadimenol, mesmo com as diferentes áreas específicas dos materiais adsorventes, o comportamento observado para os diferentes materiais foi muito semelhante.

O fato de o CA H_3PO_4 apresentar maior capacidade de adsorção do Cr VI (83 mg g^{-1}), mesmo apresentando menor área superficial, pode estar relacionado à superfície ácida do carvão, que favorece a adsorção de cromo

Os resultados mostram que os CAs produzidos a partir de defeito PVA mostraram-se potenciais adsorventes para contaminantes do meio aquoso, podendo ser utilizados como fonte alternativa para a produção de materiais adsorventes de baixo custo.

5 REFERÊNCIAS

AHMAD, A.L.; LOH, M.M.; AZIZ, J.A., Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 2, p. 263-272, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ **Produção de café**. Disponível em:
<http://www.abic.com.br/arquivos/abic_prevconab_safra0708_ago07.pdf>
Acesso em 03 dez. 2007.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, S., The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, Japão, v. 37, n. 12, p. 1504-1512, dez 2004.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, V.; TANTHAPANICHAKOON, S. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 2, p. 159-168, Mar. 2005.

BUENO, C.I.C.; CARVALHO, W.A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1911- 1918, dez. 2007.

CASTILLA, M.C.; **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

DUBEY, S.P.; GOPAL, K. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, Netherlands, v. 145, n. 3, p. 465-470, Oct. 2007.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, nov./dez. 2006.

MC BRIDE, M.B. **Enviromental chemistry of solids**. Oxford: Oxford University, 1994. p. 3973-3993.

NATALE, F.D.; LANCIA, A.; MOLINO, A.; MUSMARRA, D. Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, **Journal of Hazrdous Materials**, Amsterdam, Netherlands, v. 145, n. 3, p. 381-390, Oct. 2007.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; BARROS-JÚNIOR, M.C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT- Food Science and Technology**, Zürich, Switzerland, v. 39, n. 3, p. 235-239, Apr. 2006.

TSANG, D.C.W.; HU, J.; LIU, M.Y.; ZHANG, W.; LAI, K.C.K.; LO, I.M.C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes water. **Air Soil Pollut**, n. 184, p. 141–155, 2007.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption chitosan. **Langmuir**, n. 19, p. 7888-7894, 2003.

CAPITULO 3

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CA/ÓXIDO DE FERRO (GOETHITA) A PARTIR DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO DEFEITO PVA DO CAFÉ

RESUMO

RAMOS, P.H. Produção de compósito CA/óxido de ferro (goethita) a partir de carvão ativado obtido do defeito PVA do café. In: _____. **Preparação e aplicação em reações de oxidação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro preparados a partir do defeito PVA do café.** 2007. Cap. 3, p. 59-88. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG⁵.

Com o aumento da atividade industrial e o desenvolvimento de novos produtos, o volume de resíduo gerado vem crescendo e novas alternativas vêm sendo desenvolvidas para o tratamento dos mesmos. Os processos oxidativos avançados (POA) baseados na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que reagem com compostos orgânicos promovendo sua mineralização, têm sido amplamente utilizados no tratamento de contaminantes de soluções aquosas. Dentre os POA, destaca-se o sistema Fenton convencional, porém esse apresenta alguns inconvenientes, como a necessidade de operar em pH próximo a três, a geração de lodo e a neutralização do efluente para posterior descarte. Novos estudos vêm sendo conduzidos, utilizando sistemas heterogêneos que operam em pH próximo de 7 e podem ser recuperados no final do processo. O objetivo da realização do presente trabalho foi preparar compósitos CA/óxido de ferro (goethita, Gt) e testar a atividade catalítica na oxidação de compostos orgânicos. Os materiais foram preparados impregnando 1000:5 (CA/Gt). Os testes catalíticos foram realizados com e sem a presença de ácidos orgânicos (ácidos pícólico e dipicolínico). A atividade catalítica dos materiais foi avaliada pela oxidação de moléculas orgânicas modelo: azul de metileno e triadimenol. O monitoramento das reações foi realizado por UV-visível e ESI-MS. Os catalisadores mostram-se eficientes na presença de ácido orgânico.

⁵ Orientador: Mário César Guerreiro - UFLA (Orientador).

ABSTRACT

RAMOS P.H. Production of composite AC/iron oxide (goethite) from activated carbon obtained the defect PVA of coffee In: _____. **Preparation and application of activated carbon and iron oxide prepared from PVA coffee defect in the removal of pollutants in aqueous medium**, 2007. Cap. 3, p. 59-88. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) - Federal University of Lavras, Lavras, MG⁶

Industrial activity and development of new products generates a large volume of waste. Thus, new alternatives of treatment and reutilization for this waste are necessary. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are based on the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) which reacts with organic compounds promoting their mineralization, have been widely used in the treatment of contaminants from aqueous solutions. Among the POAs the conventional Fenton system is widely used, but this system presents some inconvenient such as the low pH (around 3) of the reaction media to operate, neutralization before discharging the effluent and the generation of sludge after the solution neutralization. New studies using heterogeneous Fenton systems which operate in pH close to neutral and the catalyst can be recovered at the end of the processes. The objectives of the present work were to prepare composites CA/iron oxide (goethite-Gt) and to test the catalytic activity in the oxidation of organic compounds. The materials were prepared impregnating 1000:5 (CA/Gt). Catalytic tests were carried out with and without the presence of organic acid (picolinic (PIC) and dipicolinic acid (PDC)).The catalytic activity of the materials were evaluated by the oxidation the organic molecules model: methylene blue and triadimenol. The reactions were monitored by UV-VIS spectroscopy and ESI-MS. The catalysts were efficient only in the presence of organic acids.

⁶ Guidance Committee: Mário César Guerreiro - UFLA (Adviser)

1 INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial e o desenvolvimento de novos produtos químicos têm melhorado significativamente a qualidade de vida da população e o avanço de outros setores, como agricultura, transporte, saúde, etc. Esse avanço, observado em praticamente todas as áreas ligadas à ciência, tem originado inúmeras consequências negativas, tais como a geração de grandes quantidades de resíduos e de subprodutos indesejados.

Nas últimas décadas, os problemas de poluição ambiental têm aumentado de forma significativa e a poluição dos recursos hídricos é um dos principais motivos de preocupação. A legislação ambiental está se tornando cada vez mais rigorosa, devido à conscientização crescente com relação aos riscos com a saúde humana e com os ecossistemas.

Alguns processos de remediação ou de controle de poluição já estão sendo empregados. Destacam-se, aqui, a adsorção em carvão ativado, o tratamento eletroquímico, a nanofiltração e a ozonização. Entretanto, na grande maioria desses processos, ocorre somente a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, gerando um resíduo sólido não menos impactante que o anterior (Dantas, 2005).

Os processos oxidativos avançados (POA) se caracterizam pelo alto potencial de mineralização da grande maioria dos poluentes orgânicos. Esses processos baseiam-se na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), uma espécie altamente oxidante e não seletiva, podendo oxidar inúmeros compostos. Entre os processos que envolvem a geração do radical hidroxila, podem-se citar: fotocatalise heterogênea, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton e foto-Fenton, além de outros processos combinados.

O sistema Fenton clássico consiste na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir de uma solução de peróxido de hidrogênio e sal de ferro (Fe^{2+}) em meio ácido. A reação de Fenton, em sua forma convencional, é altamente eficiente na eliminação de contaminantes orgânicos, mas traz, como grande inconveniente, a necessidade de que o pH do meio esteja próximo de 3, além da proporção entre os reagentes depender fortemente da matriz.

No processo Fenton heterogêneo são empregados catalisadores em fase sólida, o que permite a recuperação do catalisador ao final do processo e operar em pH próximo à neutralidade. Diversos óxidos de ferro, como a goethita, a magnetita, a hematita e a ferridrita, suportados ou não em carvões ativados, sílica, alumina e resina, na presença de peróxido de hidrogênio, são catalisadores heterogêneos efetivos na decomposição de contaminantes orgânicos. Um novo sistema, que combina ácido orgânico (ácido fórmico) e óxido de ferro (limonita), vem sendo empregado na oxidação de contaminantes orgânicos (Ferraz et al., 2007, Guimarães, 2007).

Dessa forma, o objetivo da realização deste trabalho é realizar a síntese e a caracterização de goethita suportada em carvão ativado e testar sua atividade na oxidação de contaminantes orgânicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos compósitos

Os compósitos CA/óxido de ferro (goethita) foram preparados pela precipitação com 5,5 mL de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), a partir de uma suspensão de 4 g de carvão ativado (CA comercial, CA ZnCl_2 e CA H_3PO_4), em 200 mL de água contendo 0,22 mL solução de nitrato férrico ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), mantido sob agitação. Após a precipitação, o material foi colocado em estufa, a 60°C , por 72 horas, filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. A porcentagem de óxido de ferro na fase goethita (Gt) impregnado foi de 0,5% (m/m).

2.2 Caracterização dos compósitos

2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000cm^{-1} e resolução de 8cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

2.2.2 Área superficial BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77K, foram obtidas em um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada, a 150°C , sob fluxo de nitrogênio por doze horas. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 , usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0=0,200$).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, sob tensão de 25kV. A amostra, depois de colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050).

As micrografias de elétron secundário SEM e EDS foram obtidas utilizando-se um aparelho JEOL 7000F Analytical SEM com detector de raios X para microanálise (EDS) da Thermo Electron usando uma tensão de 15kV.

2.2.4 Difratometria de raios X (XRD)

Para a caracterização por difratometria de raios x foi utilizado um difratômetro da marca DILLIPIS Rigaku. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30mA e tensão de 45 kV.

A velocidade de varredura utilizada foi de 1° min^{-1} , utilizando-se a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se variação angular de 20° e 80° .

2.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Os compósitos foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$.

2.3 Decomposição do peróxido de hidrogênio

A atividade catalítica dos materiais foi analisada por meio da degradação do peróxido de hidrogênio. A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada por meio de medidas de formação de O_2 gasoso, o qual foi medido pelo

deslocamento da coluna de água em uma bureta, representado pelo esquema da Figura 1. Foram utilizados 2,0 mL de solução de H₂O₂ 50%, 5 mL de água destilada e 30,0 mg dos materiais, sob agitação constante e temperatura mantida a 25±1°C.

Foram realizadas medidas de formação de O₂ complementares, na presença de um composto orgânico no qual a água foi substituída por uma solução de azul de metileno (AM) 50 mg.L⁻¹.

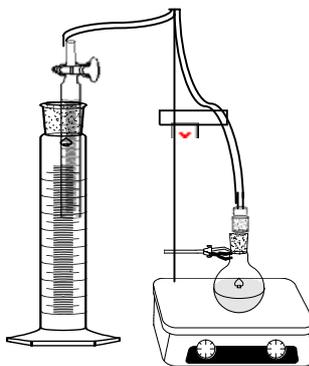


FIGURA 1 Representação do sistema que monitora a formação de O₂.

2.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a partir de soluções dos compostos AM e triadimenol (TRD), nas concentrações de 50 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹, respectivamente. A cinética de degradação foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixado em contato, sob agitação, com 9,9 mL da solução do composto orgânico e 0,1 mL de H₂O₂ (50%). Em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a redução da concentração do azul de metileno determinada por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu UV 1601 PC) em 665

nm. Para o triadimenol, a variação da concentração foi analisada por eletrospray associado à espectrometria de massas (ESI/MS/MS - Agilent MS-Trap). Os produtos de degradação foram avaliados por ESI/MS/MS.

Foram realizados testes de oxidação na presença de ácidos orgânicos, como ácido dipicolínico (PDC) e ácido picolínico (PIC). A cinética de degradação foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixados em contato sob agitação, com 9,8 ml da solução de AM, 0,1 mL de H₂O₂ e 0,1 mL de ácido orgânico (1,0 mg). Em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do azul de metileno determinada por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu-UV-1601 PC) em 665 nm.

Os produtos de degradação foram determinados por ESI/MS/MS. A análise de espectroscopia de massas foi realizada por ESI/MS/MS. As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 µL/min, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30.000. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325°C e fluxo de 6 L min⁻¹, com potencial de extração de íons de -3500 V, estabilidade do composto 100 e target mass 300.

2.5 Testes de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados deixando-se 30 mg de compósitos em contato por 3 horas, com 30 mL de água contendo 3 mg dos ácidos utilizados. Após esse intervalo, os materiais foram filtrados e, a partir do filtrado, foram preparados 20,0 mL de uma solução de 50 mg L⁻¹ de AM, sendo, em seguida, adicionados 0,2 mL de H₂O₂ 50%. Em intervalos pré-determinados, alíquotas foram retiradas e a concentração do azul de metileno determinada por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu-UV-1601 PC), em 665 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 2. Apenas para o material CA Gt (carvão ativado comercial com óxido de ferro), mostraram bandas que sugerem a formação de goethita na superfície do CA comercial. Em 650 cm^{-1} , observa-se um estiramento referente à ligação Fe-O e, em 740 cm^{-1} , há uma banda referente à vibração O-H (Cornell & Schwertmann, 1998). Para os materiais CA ZnCl_2 Gt (carvão ativado com ZnCl_2) e CA H_3PO_4 Gt (carvão ativado com H_3PO_4), não foram observadas as bandas referentes à formação de goethita, devido à pequena porcentagem de óxido de ferro presente no material.

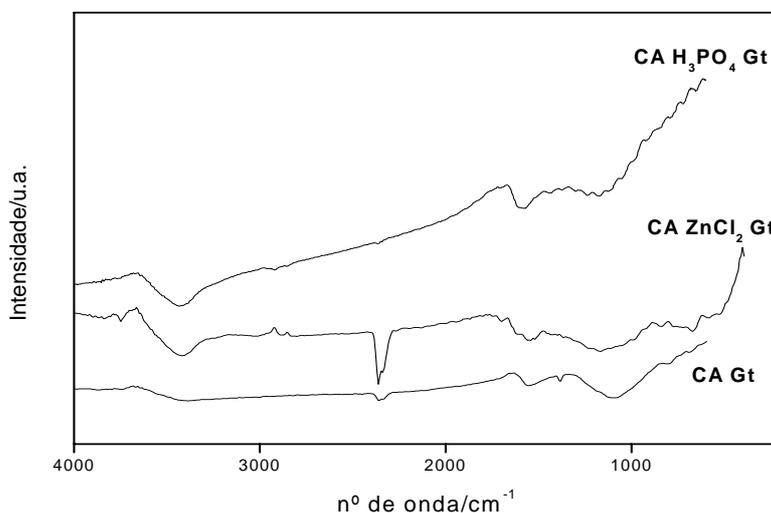


FIGURA 2 Espectros de infravermelho dos compósitos. CA Gt; CA ZnCl_2 Gt;; CA H_3PO_4 Gt.

3.1.2 Área superficial BET

Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77K, dos materiais preparados.

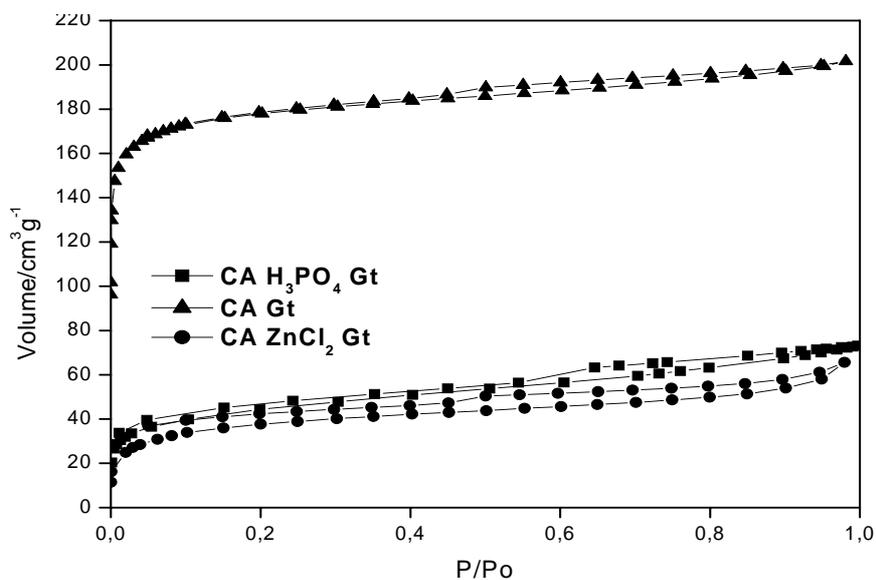


FIGURA 3 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77K, para os materiais preparados: CA Gt; CA $ZnCl_2$ Gt; CA H_3PO_4 Gt.

Os dados mostrados na Tabela 1 sugerem que a superfície BET e o volume de poros foram significativamente afetados pela presença de óxido de ferro na superfície do material para o carvão CA $ZnCl_2$. Para os materiais CA Gt e CA H_3PO_4 Gt, esse efeito não foi observado, sendo a área reduzida em cerca de 13% e o volume de poros reduzido em cerca de 6%.

TABELA 1 Área BET e volume de microporo do CA e dos compósitos

Materiais	S_{BET}		V_{micro}	
	[m² g⁻¹]		[cm³ g⁻¹]	
	Precursor¹	Compósito	Precursor¹	Compósito
CA comercial	666	577,8	0,261	0,246
CA ZnCl₂	516	135	0,214	0,050
CA H₃PO₄	172,9	152,2	0,100	0,094

¹ conforme análises dos materiais apresentada no Cap. 2.

3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na Figura 4, são mostrados as micrografias do material de partida, CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt. A partir das micrografias, pode-se observar a formação de cristais na superfície dos materiais.

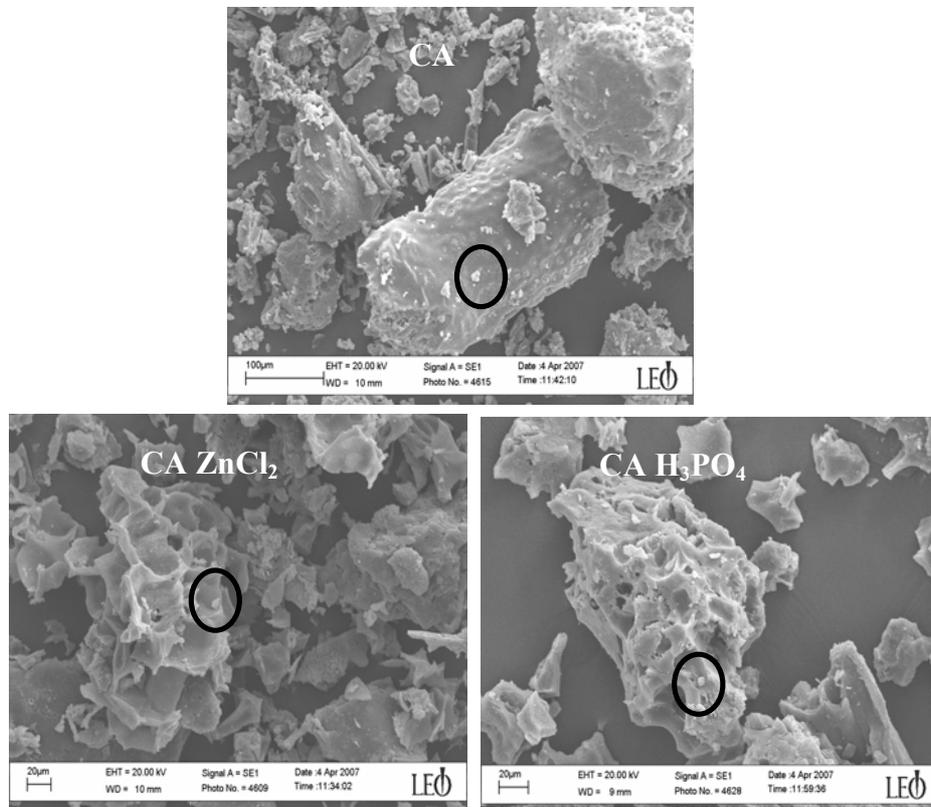


FIGURA 4 Micrografias: CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt.

A partir das micrografias de elétron secundário Figura 5, observa-se a presença de elementos com núcleos mais pesados na superfície do material, indicando a presença de ferro na superfície do material, que foi confirmada pela análise por EDS (Figura 6).

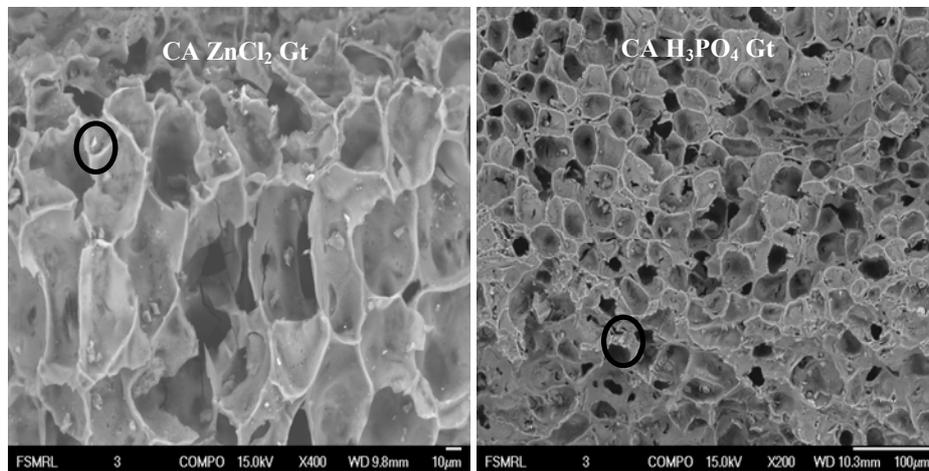


FIGURA 5 Micrografia do elétron secundário: $ZnCl_2$ Gt e $CA H_3PO_4$ Gt.

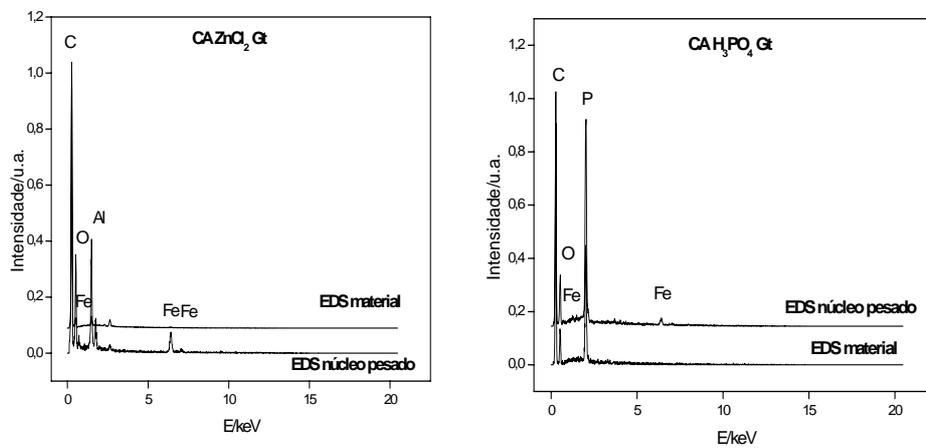


FIGURA 6 EDS do material e da região do núcleo pesado para o $CA ZnCl_2$ Gt e $CA H_3PO_4$ Gt

3.1.4 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais são mostrados na Figura 7. Não foram observadas difrações referentes à formação de goethita, provavelmente, devido à pequena quantidade de óxido de ferro altamente disperso na superfície do carvão.

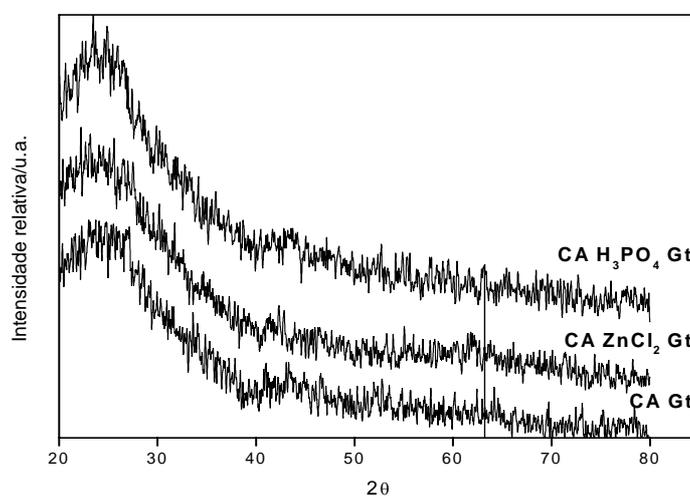


FIGURA 7 Difratograma de raios X para os materiais: CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt

3.1.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos dois materiais são mostrados na Figura 8. Tanto o CA ZnCl₂ quanto o CA H₃PO₄, apresentaram baixo efeito Mössbauer e grande incerteza nos pontos experimentais. Isso se deve à grande dispersão do óxido de ferro e baixa concentração de ferro nos materiais. No entanto, uma análise (apenas visual) do espectro indica que há uma fase de ferro paramagnética e configuração octaédrica na temperatura do ambiente.

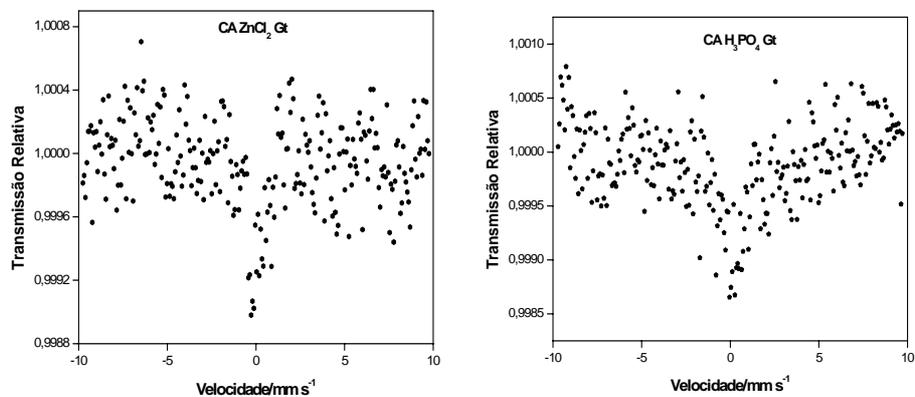
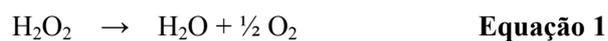


FIGURA 8 Espectro Mössbauer a temperatura ambiente dos materiais: CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt.

3.2 Propriedade catalítica dos materiais

3.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um composto pouco estável, podendo sua decomposição em oxigênio e água (Equação 1) ser iniciada e acelerada pela luz, aquecimento, pH alto ou pela presença de impurezas (Mambrin Filho, 1999).



O volume de O₂ formado pela reação de decomposição permite avaliar de forma indireta a capacidade que o composto tem de gerar radicais HO•. A decomposição do H₂O₂ na presença dos compósitos é mostrada na Figura 9.

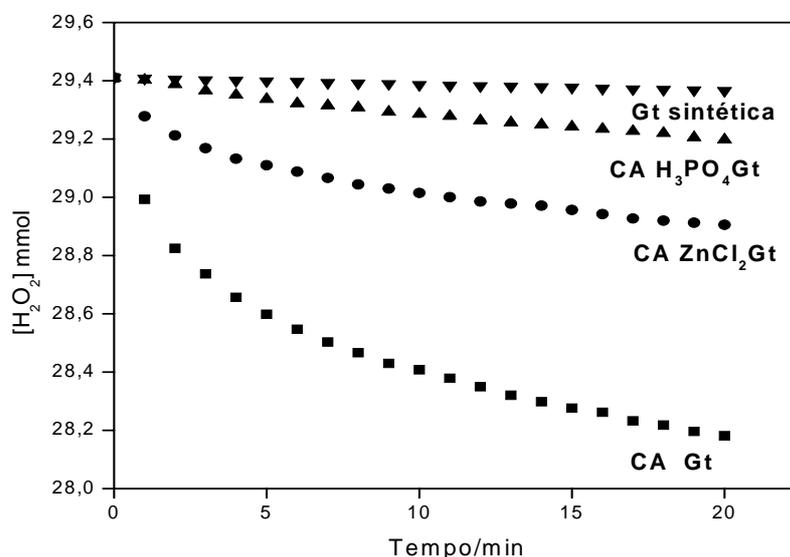


FIGURA 9 Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença dos catalisadores: Gt sintética, CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt.

Os materiais são mais ativos para a decomposição do peróxido de hidrogênio, quando comparado ao resultado observado para a goethita sintética. O aumento da atividade pode ser atribuído à dispersão do óxido de ferro na superfície dos materiais. A menor atividade do CA H₃PO₄ Gt frente aos demais materiais pode ser atribuída à menor área superficial do material, que é próxima à do óxido de ferro natural.

Considerando-se que o início da reação é uma cinética de pseudoprimeira ordem com respeito ao peróxido de hidrogênio, tem-se que $V_{decomp.} = k_{decomp.} \cdot [H_2O_2]$. As constantes de velocidade apresentadas para os materiais para uma reação de pseudoprimeira ordem foram de 0,00007, 0,0015, 0,00068 e 0,00035 min⁻¹ para Gt sintética, CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt, respectivamente.

3.2.2 Decomposição de H_2O_2 na presença de azul de metileno

Foi realizada a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de azul de metileno, com a finalidade de investigar a ocorrência de reações competitivas na formação do oxigênio molecular.

As cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de azul de metileno (AM) estão apresentadas na Figura 10.

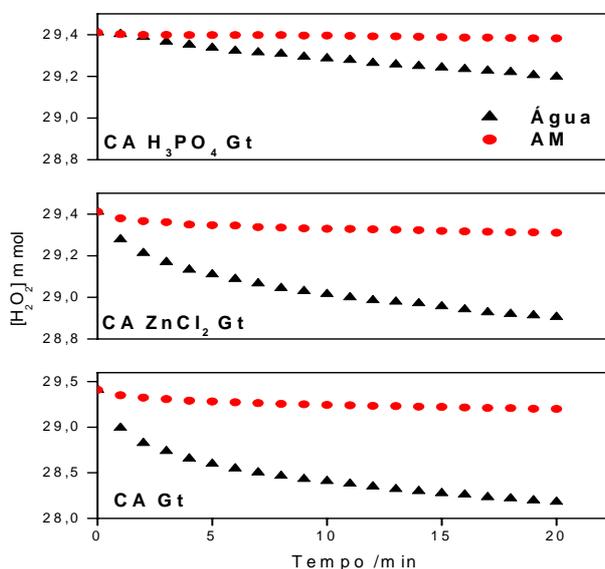


FIGURA 10 Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de azul de metileno e dos catalisadores CA Gt, CA $ZnCl_2$ Gt e CA H_3PO_4 Gt.

Pode-se observar (Figura 10) que a evolução de formação de O_2 é fortemente inibida pela presença do composto orgânico. Os resultados sugerem que esses compostos estejam participando de processos competitivos durante a decomposição, na qual os intermediários (HO^\bullet ou HOO^\bullet) que levam à formação

de O₂ reagem com o composto orgânico, causando diminuição da constante de velocidade.

Na decomposição do H₂O₂ na presença de orgânico AM, ocorre diminuição na constante de velocidade de 0,0015 para 0,00027, 0,00068 para 0,00013, e 0,00035 para 0,000037 min⁻¹ para o CA Gt, CA ZnCl₂ Gt e CA H₃PO₄ Gt, respectivamente.

3.3 Testes de atividade catalítica dos materiais

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada a partir de reações de oxidação do composto modelo azul de metileno. Esse composto foi escolhido por ser um dos compostos-modelo mais estudados, por ser facilmente monitorado por técnicas simples, como a espectroscopia UV-Visível, por apresentar alta solubilidade em água, por possuir propriedades semelhantes às dos corantes têxteis e por ser de difícil degradação (Costa, 2005).

A porcentagem de remoção da coloração dos materiais após 5 horas de reação, é mostrada na Figura 11.

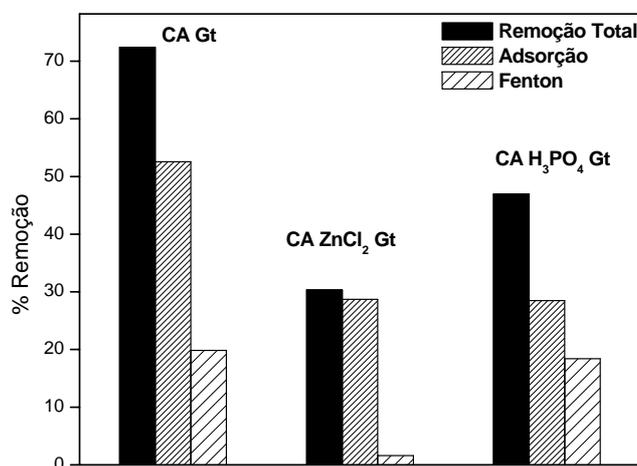


FIGURA 11 Porcentagem de remoção da coloração do AM (50 mg L^{-1}) na presença dos catalisadores, após 5 horas de reação.

Os resultados mostram que os compósitos CA/óxido de ferro apresentaram baixa atividade catalítica na descoloração do AM, próximo de 20% para o CA Gt e CA H₃PO₄ Gt e 2% para o CA ZnCl₂ Gt, após 5 horas de reação. A baixa atividade pode ser atribuída à fase de ferro (goethita), constituída por espécies de Fe³⁺, que apresenta uma velocidade na decomposição do peróxido muito menor, se comparada a outras fases de ferro que são constituídas por espécies de Fe²⁺.

Recentemente, sistemas de Fenton modificados vêm sendo desenvolvidos, com a finalidade de aumentar a eficiência do processo (Guimarães, 2007). Ferraz et al. (2007) desenvolveram um sistema que utiliza ácido orgânico juntamente com o H₂O₂ no processo de Fenton heterogêneo.

Os ácidos dipicolínico (PDC) e picolínico (PIC) foram testados como co-catalisadores na oxidação do AM com H₂O₂. Na Figura 12 é mostrada a cinética de oxidação do composto AM na presença do ácido PIC.

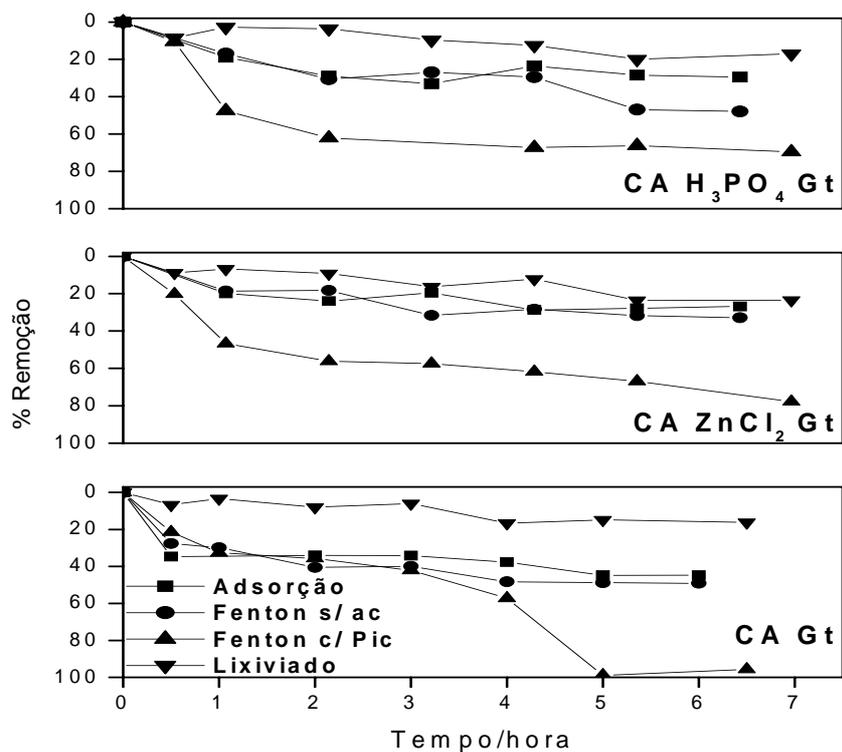


FIGURA 12 Cinética de oxidação do composto AM (50 mg L^{-1}) na presença dos catalisadores, PIC $0,1 \text{ mL}$ (80 mmol L^{-1}) e $0,1 \text{ mL}$ de H_2O_2 50%.

A presença do PIC no processo Fenton heterogêneo mostrou-se eficiente na oxidação do AM, removendo 80%, 70% e 100% da coloração, após 5 horas de reação, para os CA ZnCl_2 Gt e CA H_3PO_4 Gt e CA Gt, respectivamente. Parte do processo de oxidação (cerca de 20%) é atribuída ao processo Fenton homogêneo, em que espécies ativas são lixiviadas para a solução e oxidam a substância orgânica.

A maior atividade dos catalisadores na reação com AM na presença do ácido PIC pode ser atribuída à formação de um complexo do ácido com o ferro na superfície do catalisador que ativa o sistema.

Também foi avaliada a atividade catalítica dos materiais na oxidação do AM na presença do PDC, como mostrado na Figura 13.

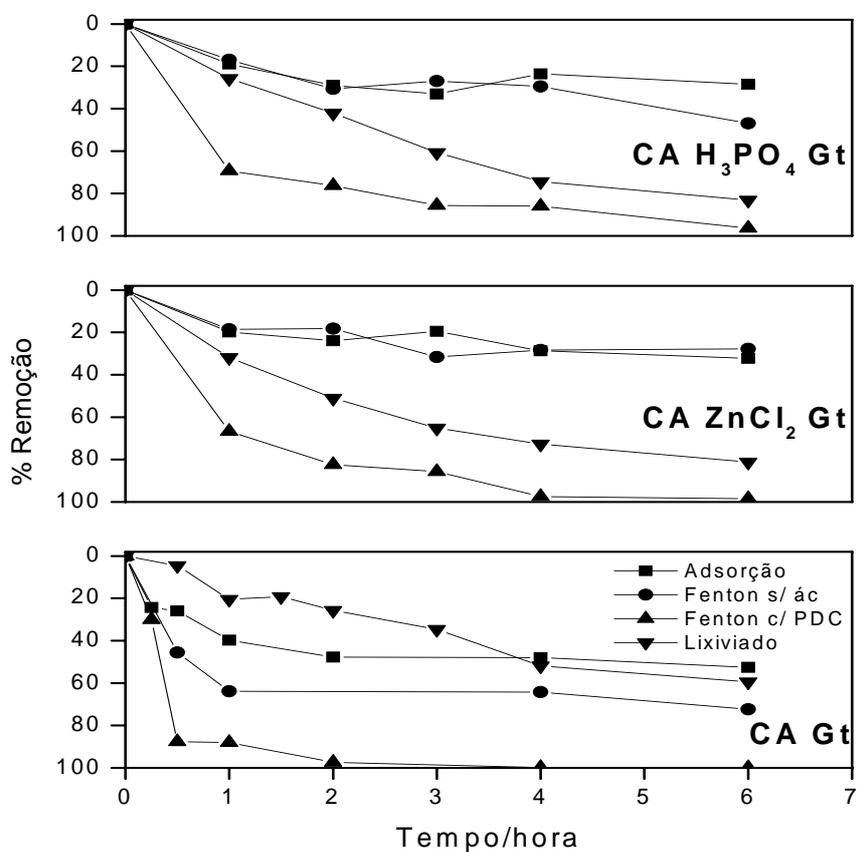


FIGURA 13 Cinética de oxidação do composto AM (50 mg L^{-1}) na presença dos catalisadores, PDC $0,1 \text{ mL}$ (60 mmol L^{-1}) e $0,1 \text{ mL}$ de H_2O_2 50%.

Na reação de oxidação do AM na presença do PDC, observa-se que cerca de 100% da coloração foi removida com 5 horas. A oxidação em fase homogênea foi avaliada a partir da atividade do lixiviado. Aproximadamente 90% da remoção da coloração do AM é atribuída ao processo Fenton homogêneo. O PDC mostrou ser um bom extrator de ferro, sendo o complexo formado por Fe-PDC altamente ativo na oxidação do AM.

3.4 Atividade do lixiviado

Foram realizados testes, a fim de verificar a atividade do lixiviado Fe-PDC na oxidação do composto orgânico AM. A cinética de degradação está representada na Figura 14.

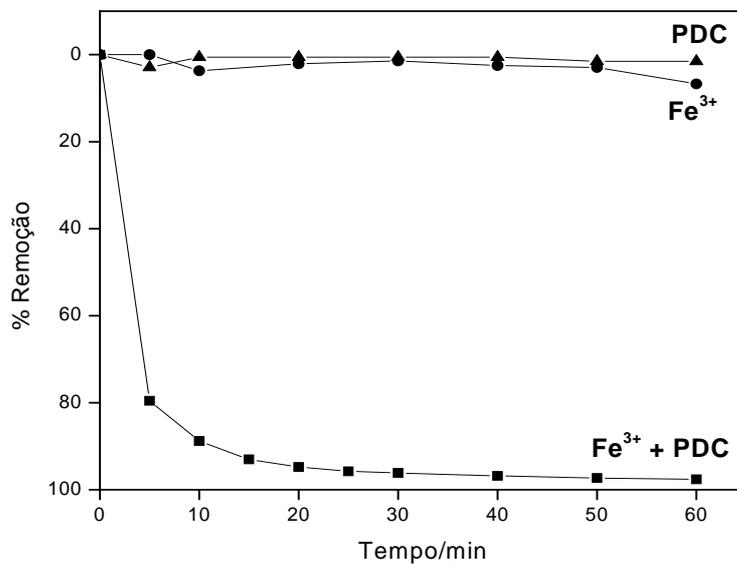


FIGURA 14 Cinética de oxidação do composto AM (50 mg L^{-1}) na presença do PDC (60 mmol L^{-1}), Fe^{3+} ($3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 50%.

A partir dos dados apresentados na Figura 14, observa-se que os precursores (ferro(III) e PDC) não apresentam atividade na descoloração do AM, quando adicionados isoladamente na solução com H₂O₂. Quando combinados em apenas 20 minutos, 90% da coloração foi removida. Acredita-se que o PDC esteja formando um complexo com o ferro e este é ativo na oxidação do AM.

A fim de identificar o complexo formado, a mistura de ferro (III) e PDC foi injetada no espectrômetro de massas ESI-MS (Figura 15). O sinal em m/z =386 é referente à formação de um complexo. A partir do sinal (m/z =386) obtido, é possível propor estrutura do complexo formado (Figura 15), na proporção 1:2 metal para o ligante. A carga negativa simples também revela que o complexo apresenta ferro(III) na estrutura. O perfil isotópico do íon 386 Da é muito semelhante ao calculado para a fórmula molecular C₁₄H₆FeN₂O₈ (386 Da): [M]=100%, [M-2]= 6,34%, [M+1]=19,17% e [M+2]=3,71%.

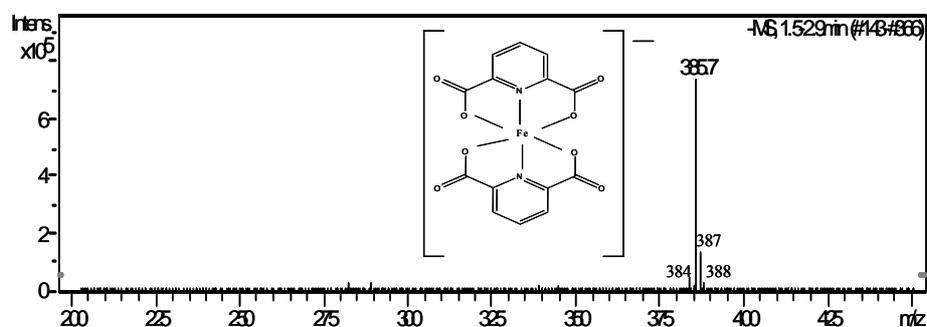


FIGURA 15 Espectro de massas do complexo formado pela mistura de soluções contendo íons de Fe (III) e PDC, na proporção molar de 1/2.

A elevada atividade encontrada para o sistema óxido de ferro/PDC pode ser atribuída à extração do ferro da superfície do óxido pelo PDC, formando-se

um composto de coordenação com elevada atividade para oxidação de compostos orgânicos em meio homogêneo.

3.5 Avaliação da degradação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Os materiais apresentaram maior atividade na presença dos ácidos orgânicos, removendo cerca de 100% da coloração. Na presença do PDC, essa perda se deve ao processo de Fenton homogêneo. A perda da coloração não é evidência de que o composto tenha sido mineralizado. A análise por electrospray acoplado a um espectrômetro de massas mostra a formação de intermediários oxidados ou de fragmentos resultantes da quebra oxidativa do AM, nas reações de oxidação na presença de ácido picolínico, após 5 horas de reação (Figura 16).

A diminuição da intensidade do sinal $m/z = 284$ (referente ao AM, no modo de análise positivo) e a formação do produto hidroxilado $m/z = 302$ confirmam o mecanismo radicalar da reação. Sinais em $m/z = 270$ e 204 são referentes à quebra da estrutura do AM.

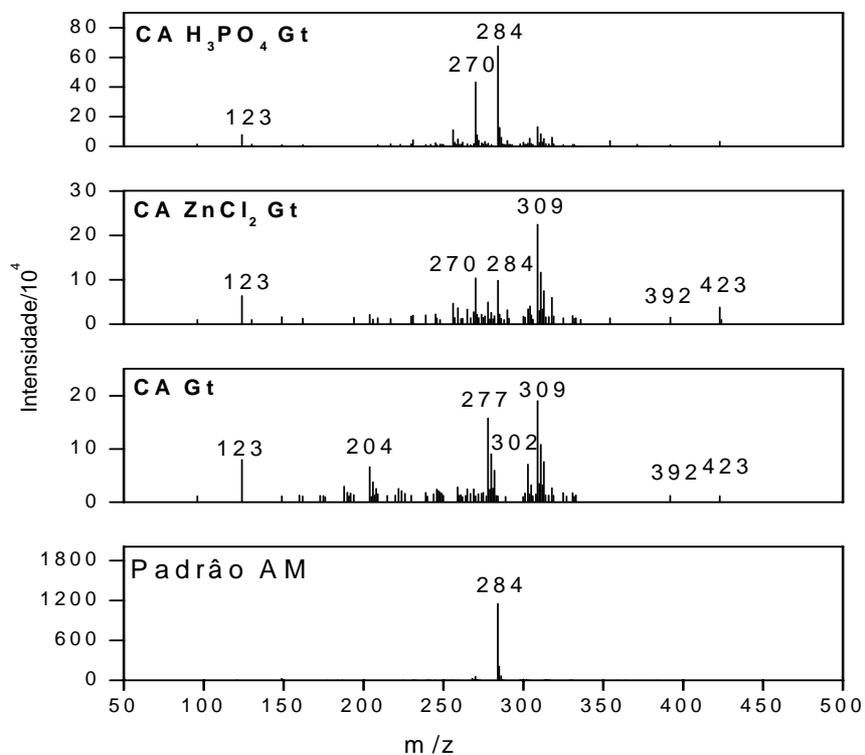


FIGURA 16 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM na presença do PIC, após 5 horas de reação.

Na Figura 17 é mostrada uma possível rota de decomposição oxidativa do AM.

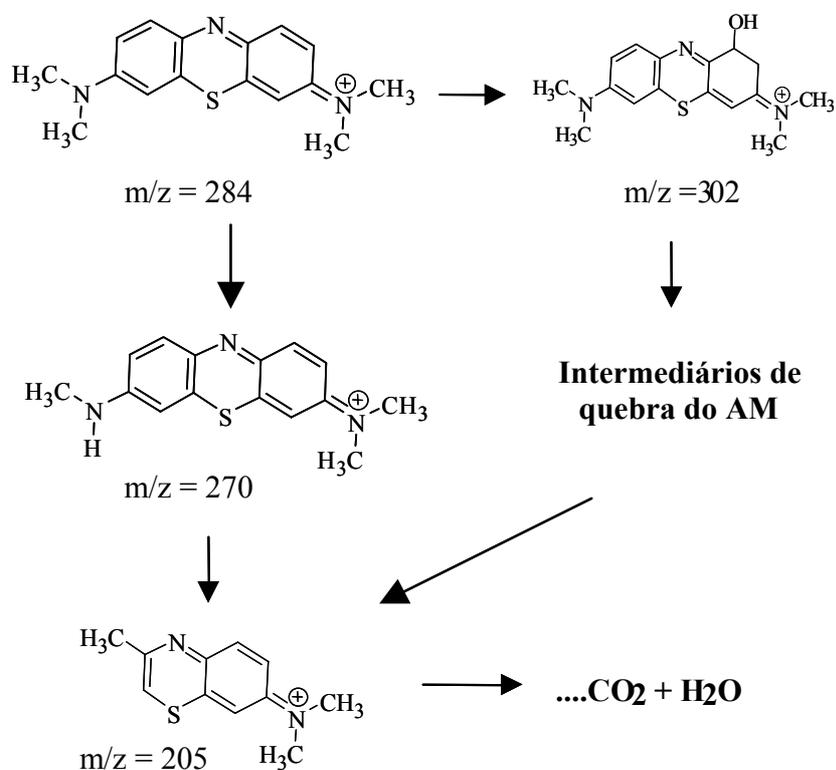


FIGURA 17 Esquema ilustrativo sobre a formação de possíveis estruturas intermediárias da oxidação do AM.

3.6 Avaliação da degradação do triadimenol por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Foi avaliada a eficiência dos catalisadores na degradação do pesticida triadimenol na presença do ácido PIC. A oxidação do composto foi monitorada por electrospray acoplado a um espectrômetro de massas (Figura 18).

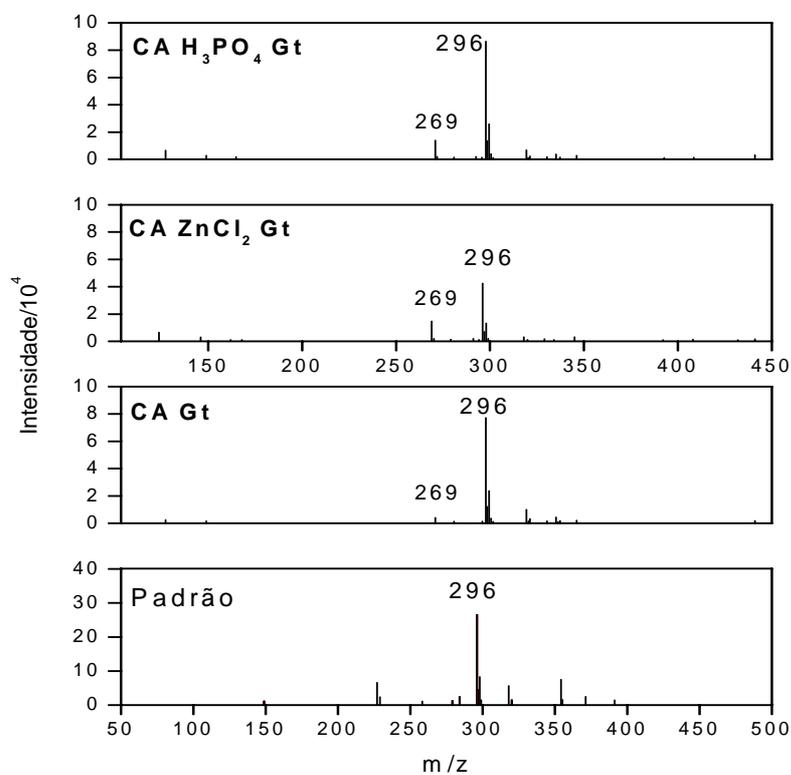


FIGURA 18 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do triadimenol na presença do PIC, após 5 horas de reação.

A análise realizada após 5 horas de reação mostra um produto de degradação do triadimenol com sinal $m/z = 269$. A partir dos gráficos, observa-se que parte do desaparecimento do sinal $m/z = 296$ é atribuída à adsorção do pesticida na superfície do carvão.

4 CONCLUSÕES

Pela caracterização dos materiais, observa-se a formação de óxido de ferro altamente disperso na superfície do carvão ativado.

Os compósitos CA/óxido de ferro mostraram-se eficientes na decomposição do peróxido de hidrogênio. A velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de AM é inibida, sugerindo a formação de radicais hidroxila no processo de decomposição do peróxido.

Na oxidação do triadimenol, observa-se apenas um sinal $m/z = 269$ que pode ser proveniente da quebra oxidativa da molécula, porém, nenhuma estrutura pode ser proposta com os dados obtidos neste trabalho. Os resultados obtidos por análise de electrospray, da oxidação do AM, sugerem que a oxidação do corante ocorre via mecanismo radicalar, como em processos do tipo Fenton, devido à hidroxilação e à fragmentação do AM.

Os materiais mostraram-se ativos no processo de oxidação do AM em presença dos ácidos orgânicos picolínico (PIC) e dipicolínico (PDC). O PIC atua como um co-catalisador, acelerando a velocidade de descoloração do azul de metileno (AM). No entanto, quando o PDC é utilizado, observa-se que a atividade catalítica ocorre em meio homogêneo (Fenton Homogêneo). Os testes de atividade do lixiviado mostraram que só quando combinados é que ferro (III) e PDC apresentam atividade na oxidação do AM. Análises de electrospray confirmam a formação do complexo entre ferro (III) e PDC, na proporção molar de 1:2 metal:PDC.

5 REFERÊNCIAS

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. 2005. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, PR.

CORNELL, W.R.M.; SCHWERTMANN U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed. New York: J. Wiley-VCH, 1998.

COSTA, R.C.C. **Novos processos avançados de oxidação a base de óxido de ferro**. 2005. 155p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L.C.A.; DALLAGO, R.; CONCEIÇÃO, L. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v.8, n.2, p.131-134, Feb. 2007.

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos (óxido de ferro/H₂O₂/HCOOH) na degradação de compostos orgânicos**. 2007. 81p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MAMBRIN FILHO, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelo de lignina com peróxido de hidrogênio**. 1999. 115p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas-Campinas, SP.