

**PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE CANDEIA: USO
COMO ADSORVENTE E SUPORTE
CATALÍTICO PARA APLICAÇÕES
AMBIENTAIS**

ELIANE CRISTINA DE RESENDE

2010

ELIANE CRISTINA DE RESENDE

**PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE CANDEIA: USO COMO ADSORVENTE E SUPORTE
CATALÍTICO PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

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
2010

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

Resende, Eliane Cristina de.

Produção de carvões ativados a partir de resíduos de candeia:
uso como adsorvente e suporte catalítico para aplicações ambientais
/ Eliane Cristina de Resende. – Lavras : UFLA, 2010.

104 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Oxidação. 3. Contaminantes orgânicos. 4.
Cromo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

ELIANE CRISTINA DE RESENDE

**PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
CANDEIA: USO COMO ADSORVENTE E SUPORTE CATALÍTICO
PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

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”

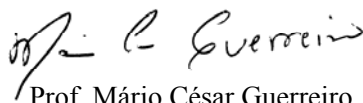
APROVADA em 26 de Fevereiro de 2010

PROF. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA

PROFa. Patrícia Benedini Martelli

UFSJ



Prof. Mário César Guerreiro
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL

DEDICO

À toda a minha família e amigos...

A satisfação está no esforço e não apenas na realização final.

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

A Deus o criador

Ao Prof. Mário César Guerreiro, pela orientação, ensinamentos, amizade, dedicação e confiança ao longo de vários anos.

Aos meus pais, José Maria e Maria Helena pelo amor, confiança, exemplo, e acima de tudo, pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas além da compreensão em todos os momentos de dificuldade.

Aos meus irmãos Fernandinho e Carlos Henrique, pelo amor, amizade e grande incentivo.

Às minhas irmãszinhas de república, (Andressa e Paulize) que tornam os meus dias mais felizes. Não podia deixar de agradecer, em especial à Paulize que é tão importante pra mim!!! Amiga e irmã de coração, pra todo sempre... A quem eu tenho grande admiração. Agradeço por todo apoio e ensinamentos.

As minhas tias, Catulina, Celinha e Delourdes agradeço pela confiança e credibilidade.

A todos os meus primos, Mariana, Zeca, Bernardo, Bruna, Joana, Barbara, Maria Gabriela e também “a ou ao” mais novo membro da família que esta chegando...

Aos Professores, Luiz Carlos e Patrícia Martelli, pelas sugestões e enorme contribuição para o trabalho.

A amiga Maraísa que é um exemplo de determinação, por quem eu tenho grande admiração. Obrigada por tudo...

A todos os amigos do laboratório: Kassiana, Alexandre, Anelise, Kaká, Valéria, Priscila, Cris, Iara, Paulize, Guilherme, Zé Galinha, Dedé, Fabiana, Aline, Fabiane, Cinthia, Fran, Lilian, Isabela, Kele, Deise, Ariclene, Estelinha, Rachid, Aline Tireli, Nayara, Marcele e Sarah independente do que aconteça em nossas vidas, irei lembrar com muito carinho de vocês. Também agradeço à todos os colegas de mestrado Thaís, Robertinha, Elaine, Paulo, Elisangêla, Aline, Milene,

Jean, Jake, Biju, Marcus, Ana Paula, Stefânia e André. Obrigada pela convivência saudável, amizade e cooperação.

Aos funcionários do departamento que foram de grande ajuda em muitas etapas, Joalis, Xulita, Mirian, Shirley, Ana Cristina, Cris e D. Selma.

A todos os professores do Departamento de Química em especial aos da CAPQ (Malu, Walcleé, Teo, Matheus, Jonas, Luiz, Zuy e Adelir), pelo aprendizado diário e ajuda nestes anos.

As minhas amigas Luciana e Lidy por tantos momentos de alegria...

À todos os meus amigos de Carmo da Mata e de Lavras, pelo convívio e por fortalecerem a minha caminhada...

Aos órgãos de fomento FAPEMIG, CNPq, CAPES, pela concessão da bolsa e financiamento das pesquisas.

Sem vocês nada disso seria possível !!!

MUITO OBRIGADA!!!!!!!!!!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1.....	01
1 Introdução.....	02
2 Referencial Teórico.....	04
2.1 Candeia.....	04
2.1.2 Mercado e Utilização da Candeia.....	06
2.1.3 Resíduos da Candeia.....	07
2.2 Carvão Ativado.....	08
2.2.1 Produção de Carvão Ativado.....	09
2.2.2 Propriedades Físicas e Químicas do Carvão Ativado.....	12
2.2.2.1 Química de Superfície.....	12
2.2.2.2 Porosidade.....	13
2.2.2.3 Área Superficial.....	15
2.4 Adsorção.....	15
2.4.1 Isoterma de Adsorção.....	16
2.4.2 Isoterma de Langmuir.....	17
2.4.3 Isoterma de Freundlich.....	18
2.5 Cromo.....	19
2.6 Processos Oxidativos Avançados.....	20
2.7 Contaminantes Ambientais.....	21
2.7.1 Azul de Metileno.....	22
2.7.2 Vermelho Reativo.....	23

2.7.3 Fenol	24
2.7.4 Defensivos Agrícolas.....	25
2.7.4.1 Triazinas	25
2.7.4.2 Triadimenol.....	27
3 Referências Bibliográficas.....	29
CAPÍTULO 2 Produção e caracterização de carvão ativado a partir de resíduos de candeia utilizados como adsorventes	34
1 Resumo	35
2 Abstract.....	36
3 Introdução	37
4 Materiais e Métodos.....	38
4.1 Amostras	38
4.2 Produção dos Carvões Ativados	38
4.3 Caracterizações dos Carvões Ativados	39
4.3.1 Análise Elementar	39
4.3.2 Análise Termogravimétrica	40
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	40
4.3.5 Área Superficial BET.....	41
4.3.6 Índice de Iodo	41
4.4 Testes de Adsorção	41
5 Resultados e Discussão	42
5.1 Análise Elementar.....	42
5.2 Análise Termogravimétrica	42
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	46
5.5 Área Superficial BET.....	48
5.6 Índice de Iodo	49

5.7 Testes de Adsorção	50
5.7.1 Azul de Metileno	50
5.7.2 Vermelho Reativo	53
5.7.3 Fenol	55
6 Conclusão	59
7 Referências Bibliográficas	60
CAPITULO 3 Produção e caracterização de materiais contendo cromo suportado em carvões ativados de candeia aplicados em reações de oxidação e declorinação	63
1 Resumo	64
2 Abstract	64
3 Introdução	66
4 Materiais e Métodos	68
4.1 Preparo dos Materiais	68
4.2 Caracterização dos Materiais	69
4.2.1 Determinação do teor de Cromo	69
4.2.2 Análise Elementar	69
4.2.3 Análise Termogravimétrica	70
4.2.4 Área Superficial BET	70
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	70
4.2.6 Difractometria de Raios-X	70
4.2.7 Redução à Temperatura Programada	71
4.3 Propriedades Catalítica dos Compósitos	71
4.3.1 Decomposição de Peróxido de Hidrogênio	71
4.3.2 Testes de Lixiviação	72
4.3.3 Testes de Oxidação e Declorinação	72
5 Resultados e Discussão	74
5.1 Caracterização dos Materiais	74

5.1.1 Determinação do teor de cromo	74
5.1.2 Análise Elementar	74
5.1.3 Análise Termogravimétrica	75
5.1.4 Área Superficial BET	77
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	78
5.1.6 Difractometria de Raios-X	79
5.1.7 Redução à Temperatura Programada	80
5.2 Avaliação das Propriedades Catalítica dos Materiais	82
5.2.1 Decomposição do Peróxido de Hidrogênio	82
5.2.2 Teste de Lixiviação	85
5.2.3 Testes de Oxidação e Decloração	87
5.2.3.1 Triadimenol	87
5.2.3.2 Desetilatrazina	92
5.2.3.3 Atrazina	97
6 Conclusões	101
7 Referências Bibliográficas	103

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carvão Ativado
POA	Processos Oxidativos Avançados
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemist
BET	Área Superficial
C_{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio
q_{eq}	Quantidade adsorvida do adsorvato por grama de adsorvente
q_m	Capacidade máxima de adsorção
AM	Azul de Metileno
VR	Vermelho Reativo
S_{AM}	Área superficial estimada
S_{AM}^o	Área superficial da molécula de AM ($1.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CA Com	Carvão ativado comercial Merck
CA ZnCl_2	Carvão ativado de candeia ativado com ZnCl_2
CA K_2CO_3	Carvão ativado de candeia ativado com K_2CO_3
CHN	Análise Elementar
TGA	Análise Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
λ	Comprimentos de Onda
K_L	Coefficiente de Adsorção Langmuir
K_F	Coefficiente de Adsorção Freundlich
n	Coefficientes de Freundlich
R^2	Coefficientes de Correlação
CA Com/Cr	Compósito de CA Com (Merck) e Nitrato de Cromo
CA ZnCl_2 /Cr	Compósito de CA ZnCl_2 e Nitrato de Cromo
CA K_2CO_3 /Cr	Compósito de CA K_2CO_3 e Nitrato de Cromo
DRX	Difratometria de Raios-x
TPR	Redução à Temperatura Programada
ADS	Adsorção
OXI	Oxidação

LISTA DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO 1	
TABELA 1	Indústrias extratoras do óleo de candeia bruto e/ou alfabisabolol..... 07
TABELA 2	Classificação dos poros de acordo com o diâmetro..... 15
CAPÍTULO 2	
TABELA 1	Composição elementar dos materiais..... 42
TABELA 2	Parâmetros de caracterização textural..... 49
TABELA 3	Índice de Iodo..... 50
TABELA 4	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de AM..... 52
TABELA 5	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de VR..... 55
TABELA 6	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de Fenol..... 58
CAPÍTULO 3	
TABELA 1	Teor de cromo nos compósitos preparados..... 74
TABELA 2	Composição elementar dos materiais..... 75
TABELA 3	Parâmetros de caracterização textural..... 78

LISTA DE FIGURAS

Página

CAPÍTULO 1

FIGURA 1 Fotografia da espécie florestal <i>Eremanthus Erythropappus</i> . (Fonte Scolforo et. al., 2002).....	05
FIGURA 2 Balança comercial de carvão ativado no Brasil. Fonte: MDIC, <i>Aliceweb (2009)</i>	09
FIGURA 3 Esquema da reação de carbonização. (Adaptado de Badosz, 2006).....	11
FIGURA 4 Principais grupos presentes na superfície dos carvões ativados (Adaptado de Badosz, 2006).....	13
FIGURA 5 Esquema dos diferentes tipos de poros quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	14
FIGURA 6 Estrutura do Azul de Metileno.....	22
FIGURA 7 Estrutura do Vermelho Reativo.....	23
FIGURA 8 Estrutura do fenol.....	24
FIGURA 9 Estrutura da Atrazina.....	26
FIGURA 10 Estrutura da desetilatrazina.....	27
FIGURA 11 Estrutura do Triadimenol.....	27

CAPÍTULO 2

FIGURA 1 Esquema do processo de impregnação do agente ativante ao material precursor.....	38
FIGURA 2 Esquema do forno tubular utilizado para produção de CA.....	39
FIGURA 3 Análise termogravimétrica em N ₂ dos materiais preparados.....	43
FIGURA 4 Análise termogravimétrica em ar sintético dos materiais preparados.....	44

FIGURA 5 Micrografias eletrônicas dos materiais estudados.....	45
FIGURA 6 Espectro de infravermelho do material precursor.....	47
FIGURA 7 Espectros de infravermelho dos carvões ativados.....	47
FIGURA 8 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões.....	48
FIGURA 9 Isoterma de adsorção do AM.....	51
FIGURA 10 Isotermas de adsorção do VR.....	54
FIGURA 11 Isotermas de adsorção do Fenol.....	57

CAPÍTULO 3

FIGURA 1 Esquema da preparação dos compósitos.....	68
FIGURA 2 Esquema do processo de determinação do teor de Cr.....	69
FIGURA 3 Representação do sistema para monitorar a evolução de O ₂ na degradação de peróxido de hidrogênio.....	72
FIGURA 4 Análise termogravimétrica em N ₂ dos compósitos preparados.....	76
FIGURA 5 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K dos compósitos preparados.....	77
FIGURA 6 Micrografias dos carvões e dos compósitos.....	79
FIGURA 7 Difratoograma de raios-X do óxido de cromo(III) e dos materiais contendo cromo.....	80
FIGURA 8 Perfil de Redução a temperatura programada dos materiais contendo cromo e de seus respectivos precursores.....	81
FIGURA 9 Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de água pelos materiais estudados.....	82
FIGURA 10 Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos para os diferentes materiais.....	85
FIGURA 11 Teste de lixiviação na decomposição do peróxido de hidrogênio em meio aquoso.....	86

FIGURA 12 Espectro de massas obtido por ESI-MS da solução padrão de triadimenol.....	87
FIGURA 13 Esquema do processo de declorinação do fungicida triadimenol.....	88
FIGURA 14 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA Com (Merck)/Cr.....	89
FIGURA 15 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA ZnCl ₂ /Cr.....	90
FIGURA 16 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA K ₂ CO ₃ /Cr.....	91
FIGURA 17 Esquema do processo de declorinação da molécula de desetilatrazina.....	93
FIGURA 18 Espectro de massas solução padrão da desetilatrazina.....	93
FIGURA 19 Espectros de massas da desetilatrazina após 2 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS). com CA Com (Merck)/Cr...94	
FIGURA 20 Espectros de massas da desetilatrazina após 2 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS). com CA ZnCl ₂ /Cr.....	95
FIGURA 21 Espectros de massas da desetilatrazina após 2 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS). com CA K ₂ CO ₃ /Cr.....	96
FIGURA 22 Espectro de massas da solução padrão de Atrazina.....	97
FIGURA 23 Espectros de massas da atrazina após 2 e 8h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS) com CA Com(Merck)/Cr.....	98
FIGURA 24 Espectros de massas da atrazina após 2 e 8h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS) com CA ZnCl ₂ /Cr.....	99

RESUMO

RESENDE, Eliane Cristina de. **Produção de carvões ativados a partir de resíduos de candeia:** uso como adsorvente e suporte catalítico para aplicações ambientais. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Muitos esforços têm sido direcionados a busca de tecnologias que possam ser aplicadas em sistemas ambientais, destacando o desenvolvimento de novos materiais voltados ao aproveitamento de resíduos. No processo de extração do óleo essencial de candeia (*Eremanthus spp*), são gerados grandes quantidades de resíduos madeireiros, cerca de 14 milhões de Kg ano⁻¹. Dessa forma, neste trabalho estudou-se a utilização de resíduos da candeia na produção de carvões ativados, utilizando cloreto de zinco e carbonato de potássio como agentes ativantes. Os carvões produzidos (CAZnCl₂ e CAK₂CO₃) foram testados como adsorventes na primeira parte do trabalho e como suporte catalítico na segunda parte. Os materiais estudados foram caracterizados pelas técnicas de TG, CHN, MEV, FTIR, adsorção e dessorção de N₂, índice de iodo, difratometria de raios-x, TPR, e determinação do teor de Cr por espectrometria de UV-vis.. Os carvões CAZnCl₂ (1305 m² g⁻¹) e CAK₂CO₃ (860 m² g⁻¹) apresentaram elevada área superficial e estrutura basicamente microporosa. Esses materiais, bem como o carvão comercial (CA Com) foram avaliados quanto a capacidade adsorptiva das moléculas orgânicas modelo: azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR) e fenol. Os carvões apresentaram elevada adsorção das moléculas testadas, destacando a adsorção máxima do CA ZnCl₂ para o AM de 297 mg g⁻¹ e do CA K₂CO₃ para o fenol de 195 mg g⁻¹. Na segunda parte do trabalho foram preparados materiais contendo cromo suportado nos carvões ativados (CAZnCl₂/Cr, CAK₂CO₃/Cr e CACom/Cr), estes materiais apresentaram teor de Cr próximos a 7% (m/m). Os materiais foram testados na decomposição de peróxido em presença de água, compostos orgânicos e também foi testada a lixiviação da fase ativa. Estes materiais apresentaram atividade na decomposição do peróxido de hidrogênio mesmo em presença de compostos orgânicos o que evidencia um mecanismo de decomposição do tipo vacância, os materiais não apresentaram lixiviação mostrando que o sistema é heterogêneo. Nos testes de oxidação os produtos foram monitorados por espectrometria de massas, com ionização por eletrospray. Os materiais mostraram-se ativos na oxidação do Triadimenol, Desetilatraxina e Atrazina, em que foram observados que a rota de declorinação das moléculas foi favorecida.

¹ Orientador: Mário César Guerreiro - UFLA

ABSTRACT

RESENDE, Eliane Cristina de. **Production of activated carbons from waste candeia:** use as adsorbent and catalyst support for environmental applications. 2010. 104 p. Dissertation (Master's degree in Agrochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG ².

Many efforts have been targeted in the search for technologies that can be applied in environmental systems, emphasizing the development of new materials using by products or residues. The extraction process of candeia (*Ermanthus spp*), essential oil generates large a amount of wood chip residues. About 14 million kg year⁻¹ are produced. In this paper we studied the use of this residues in the production of activated carbons, using zinc chloride and potassium carbonate as activating agents. The activated carbons produced (CAZnCl₂ and CAK₂CO₃) were tested as adsorbents and as a catalyst support. Both materials were characterized by elemental analysis, thermal analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), absorption and desorption of N₂, iodine index, X-ray diffraction, reducing the temperature program and determination of Cr by UV-vis spectrometry. The CAZnCl₂ (1305 m² g⁻¹) and CAK₂CO₃ (860 m² g⁻¹) activated carbon showed high surface area and microporous structure basically. These materials, as well commercial carbon (CACom) were investigated as adsorptives for organic molecules models: methylene blue (MB), reactive red (RR) and phenol. All Carbons showed high adsorption for the tested molecules, emphasizing the maximum adsorption of 297 mg g⁻¹ of MB by CA ZnCl₂ for of and 195 mg g⁻¹ for phenol by CA K₂CO₃. Both prepared carbons and a commercial one were used as a support for chromium oxide (CAZnCl₂/Cr, and CAK₂CO₃/Cr CACOM/Cr). The average Cr content for the tested materials was around 7% (m/m). The chromium containing materials were tested in the decomposition of hydrogen peroxide (with or without organic compounds) and also tested the leaching of the active phase. All materials were active in the decomposition of hydrogen peroxide in water and in the presence of organic compounds, which is evidence of a decomposition mechanism *via* vacancy. No chromium leaching is observed, showing that the system is heterogeneous. The oxidation products were monitored by mass spectrometry with electrospray ionization. The materials were active in the oxidation of triadimenol, desethylatrazine and atrazine, which favored a dechlorination route.

²: Advisor: Mário César Guerreiro - UFLA.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas relacionados à poluição ambiental têm aumentado de forma significativa, a utilização indiscriminada de defensivos agrícolas, o descarte inadequado de efluentes, contendo elevada taxa de compostos orgânicos, os derramamentos de petróleo são práticas que tem contribuído expressivamente com a poluição dos recursos hídricos. O aumento das atividades agroindustriais também tem despertado ampla preocupação quanto ao destino da grande quantidade de resíduos gerados por este setor. Em contrapartida a utilização destes resíduos como matéria-prima tem despertado grande interesse, especialmente por ser uma fonte de baixo custo e renovável, podendo no futuro se tornar, uma fonte de insumos para a indústria química (Ioannidou et al., 2007).

As tecnologias utilizadas para a remediação de áreas contaminadas devem ser eficientes e economicamente viáveis, dentre os métodos mais estudados para o tratamento de águas contaminadas destacam-se os processos de adsorção e a utilização de sistemas catalíticos para a degradação de compostos orgânicos indesejáveis. A utilização de carvões ativados preparados a partir de rejeitos agroindustriais tem sido destacada pela sua grande capacidade de adsorção e custo relativamente baixo, neste o processo de adsorção há apenas transferência, o que as vezes torna necessário um tratamento adicional. Tratamentos combinados tem se mostrado bastante promissores, em que pode-se combinar a alta capacidade de adsorção dos carvões ativados a outros tratamentos capazes de degradar os contaminantes, transformando-os em produtos menos tóxicos ou levando até mesmo a mineralização. Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo considerados um dos mais promissores nos tratamentos de efluentes contaminados, este processo é baseado na geração

de radicais hidroxila (OH^\bullet) que são altamente oxidantes e pouco seletivos sendo capazes de degradar uma infinidade de contaminantes orgânicos.

Muitos esforços têm sido direcionados para a busca de tecnologias inovadoras que possam ser aplicadas em sistemas ambientais, destacando o desenvolvimento de novos materiais capazes de minimizar os impactos gerados pelo setor produtivo, associado ao desenvolvimento científico e tecnológico voltados para o aproveitamento de rejeitos. No processo de extração do óleo essencial de candeia, cujo princípio ativo é o alfabisabolol são gerados grandes quantidades de resíduos madeireiros, sendo a produção de aproximadamente 14 milhões de Kg ano^{-1} (Scolforo et al., 2002). Assim a produção de carvões ativados seria uma alternativa viável para o aproveitamento desse resíduo que apresenta características bastante desejáveis para precursores de carvões ativados. Os resíduos de candeia são fontes ricas em carbono, apresentam alta homogeneidade, alto teor de lignina e baixo teor de cinzas (Bandosz, 2006). Os carvões ativados são muito utilizados em uma infinidade de processos, em destaque neste trabalho como materiais adsorventes de compostos orgânicos e como suporte para catalisadores.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Candeia

A *Eremanthus* é um gênero florestal conhecido popularmente como Candeia, em que são encontradas cerca de dezoito espécies a saber:

- 1- *Eremanthus glomerulatus* Less
- 2- *Eremanthus goyanensis* (Gardner) Schultz – Bip
- 3- *Eremanthus matogrossensis* Kuntze
- 4- *Eremanthus rondoniense* Mac Leisch & Schumacher
- 5- *Eremanthus argenteus* Mac Leisch & Schumacher
- 6- *Eremanthus ariculatus* Mac Leisch & Schumacher
- 7- *Eremanthus cinctus* Baker
- 8- *Eremanthus seidelli* Mac Leisch & Schumacher
- 9- *Eremanthus elacaginus* (C. Martius ex DC.) Schultz – Bip
- 10- *Eremanthus pohli* (Baker in C. Martius) Mac Leisch
- 11- *Eremanthus graciellae* Mac Leisch & Schumacher
- 12- *Eremanthus brasiliensis* (Gardner) MacLeish,
- 13- *Eremanthus polycephalus* (DC.) MacLeish,
- 14- *Eremanthus arboreus* (Gardner) MacLeish,
- 15- *Eremanthus uniflorus* Mac Leisch & Schumacher
- 16- *Eremanthus capitatus* (Sprengel) Mac Leisch
- 17- *Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish
- 18- *Eremanthus incanus* (Less.) Less.

Dentre estas as duas últimas espécies são as de maior ocorrência, este trabalho terá como alvo a *Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish, visto a utilização desta espécie pelas indústrias extratoras de óleo devido ao maior rendimento (Andrade, 2009; Scolforo et al., 2002).

A candeia pertence à família das *Asteraceae*, é considerada precursora na invasão de campos. Ela se desenvolve rapidamente em campos abertos, formando povoamentos mais ou menos puros. Isto também acontece dentro da floresta quando há alguma perturbação, pois é uma espécie heliófila, sendo beneficiada pela entrada de luz solar. É uma árvore cuja altura varia de 2 a 10 m, podendo seu diâmetro atingir 35 cm como pode ser observado na Figura 1. (Scolforo et al., 2002)



FIGURA 1 Fotografia da espécie florestal *Eremanthus Erythropappus*.

Fonte: Scolforo et al., 2002

É sabido que a candeia é uma espécie nativa na América do Sul, sendo encontrada no nordeste da Argentina, norte e leste do Paraguai e no Brasil. No Brasil, pode-se encontrar a candeia nos Estados de Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo, Goiás, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo, Distrito Federal e Rio de Janeiro. Em Minas Gerais é considerada muito comum, ocorrendo no cerrado, na floresta secundária ou na caatinga (Carvalho, 1994).

2.1.2 Mercado e Utilização da Candeia

A candeia vem recebendo grande destaque em diversos setores visto que os produtos obtidos a partir dela têm alcançado preços relativamente altos no mercado, evidenciando o seu alto potencial econômico (Scolforo et al., 2002). Ela é considerada uma espécie de múltiplos usos, tendo a sua utilização destacada na produção de moirão de cerca pela elevada durabilidade (Scolforo et al., 2004) e especialmente na produção de óleo essencial de candeia cujo princípio ativo é o alfabisabolol, que exibe propriedade antiflogística, antibacteriana, antimicótica, dermatológica e espasmódica (Galdino et al., 2006). Devido à muitas destas propriedades o alfabisabolol é largamente utilizado em indústrias farmacêuticas na fabricação de medicamentos e cosméticos. A maior parte do óleo extraído é exportada para indústrias de países europeus.

Há no Brasil sete indústrias extratoras do óleo de candeia natural bruto, que dominam o mercado atualmente, sendo três no estado de Minas Gerais, duas em São Paulo, uma no Paraná e uma na Bahia. Das sete indústrias duas produzem também o alfabisabolol a partir da purificação do óleo bruto como mostrado na tabela 1 (Oliveira et al., 2009). A capacidade de produção estimada de óleo de candeia natural bruto destas indústrias é de 174 mil quilos por ano o que apresenta uma demanda de cerca de 22 mil metros cúbicos de madeira por ano (Scolforo et al., 2002).

TABELA 1 Indústrias extratoras do óleo de candeia bruto e/ou alfabisabolol.

Indústrias	Cidade	Estado
Citróleo óleos essenciais indústria e comércio Ltda*	Torrinha	São Paulo
Citrosul**	Carrancas	Minas Gerais
Citroflora Ltda**	Morro do Pilar	Minas Gerais
Citroflora Ltda**	Ituaçu	Bahia
Atina*	Pouso Alegre	Minas Gerais
Purita óleos essenciais indústria e comércio Ltda*	Torrinha	São Paulo
Destilaria Maripá Óleos essenciais**	Maripá	Paraná

Fonte: (Adaptado de Oliveira et al., 2009)

*Manufaturam óleo essencial de candeia bruto e alfabisabolol

** Manufaturam óleo essencial de candeia bruto

2.1.3 Resíduos da Candeia

No processo de extração são gerados grandes quantidades de resíduos madeireiros, sendo a produção anual de aproximadamente 14 milhões de quilos por ano. Neste processo a madeira é triturada em moinho e em seguida é extraído o óleo, este apresenta rendimento que varia de 1,18 a 1,29%, que esta ligado diretamente ao diâmetro e a idade da madeira usada (Scolforo et al., 2002; Scolforo et al., 2004). A utilização destes resíduos encontra-se muito restrita, em algumas indústrias, parte destes resíduos são utilizados como fonte de energia nas caldeiras (Scolforo et al., 2002). Em 2008 Santos, estudou o aproveitamento dos resíduos da candeia para a produção de chapas de partículas.

Existem poucas informações sobre a candeia e os resíduos gerados no processo de extração de seu óleo o que evidencia a necessidade de pesquisas que envolvam o desenvolvimento de alternativas tecnológicas para o aproveitamento

dos resíduos oriundos deste processo, visto as inúmeras possibilidades de aplicação. O uso de matérias-primas renováveis vem se constituindo, nos últimos anos, como uma alternativa viável podendo se tornar no futuro, uma das principais fontes fornecedoras de insumos para a indústria química. A utilização de resíduos tem despertado grande interesse, especialmente por ser uma fonte de matéria prima de baixo custo e renovável (Ioannidou et al., 2007).

Os resíduos de candeia são fontes ricas em carbono, uma alternativa para o aproveitamento desse material é empregá-lo na geração de diferentes produtos como o preparo de carvões ativados, que são muito utilizados nas indústrias alimentícias e petroquímicas como adsorventes, em tratamento de efluentes, como suporte para catalisadores, dentre outros (Leifa et al., 2000).

2.2 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo que se caracteriza por sua estrutura porosa altamente desenvolvida e elevada área superficial. Este material é utilizado em diversas áreas como nas indústrias alimentícias, química e farmacêutica, no tratamento de água, ar e efluentes contaminados, na catálise como suporte bem como em processos de adsorção para purificação, recuperação de produtos químicos e remoção de compostos orgânicos em meio líquido (Dias et al., 2007).

A indústria de carvão ativado movimenta cerca de um bilhão de dólares anuais, sendo este material de grande importância econômica mundial em diversos setores industriais (Rodriguez-Reinoso, 1989). O Brasil apresenta um enorme mercado consumidor, nos últimos anos tem sido relatado uma demanda crescente por carvões ativados especiais no Brasil em diversas áreas, no entanto a produção encontra-se insuficiente diante da elevada demanda do país, figura 2, onde é possível verificar que o Brasil é considerado um grande importador deste produto (MDIC-Aliceweb, 2009). O estudo e emprego de novos materiais que

possam ser utilizados na produção de carvão ativado são necessários visto a crescente demanda por carvão ativado associada ao aumento das importações observada nos últimos anos pelo Brasil.

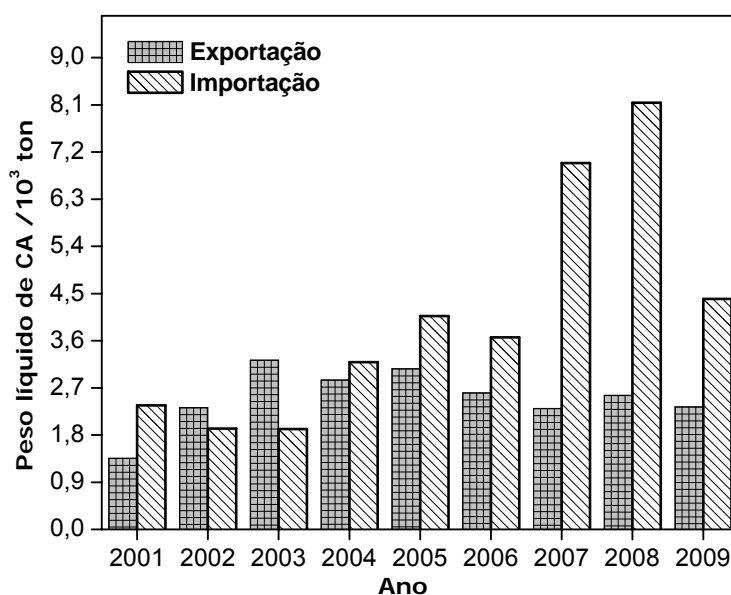


FIGURA 2 Dados de Importação e Exportação de carvão ativado no Brasil.
Fonte: MDIC-Alice web (2009)

2.2.1 Produção de Carvão Ativado

As matérias-primas mais empregadas para a produção de CA são madeira, turfa, bagaço de cana e ossos de animais. Além dessas, o carvão ativado também pode ser obtido a partir de uma variedade muito grande de materiais precursores, pois quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser convertidos em CA tais como madeira, óleos, cascas, caroços, sementes de plantas e frutas, lignina, diversas classes de carvões mineral e resíduos de petróleo. A utilização de resíduos agroindustriais tem sido

destacada, especialmente por ser uma fonte de matéria prima renovável e de baixo custo. Nos últimos anos, têm sido relatado na literatura diversos trabalhos envolvendo a produção de carvões ativados a partir de resíduos como caroço de azeitona (Stavropoulos et al., 2005), casca de arroz e bagaço de cana (Kalderis et al., 2008), resíduo de café (Boonamnuyvitaya et al., 2005; Ramos et al., 2008) e muitos outros. A preparação de CA se apresenta como uma alternativa viável para o aproveitamento de resíduos gerados principalmente na agroindústria. A utilização destes mostra-se bastante interessante, especialmente por ser uma fonte de matéria prima renovável, contribuindo para minimizar o impacto ambiental desses resíduos e também para a geração adicional de produtos com maior valor agregado apreciável para a economia (Dias et al., 2007).

O processo de produção de CAs envolve basicamente duas etapas a de pirólise ou carbonização e a etapa de ativação do material.

A pirólise consiste na decomposição térmica de materiais carbonáceos, em atmosfera inerte a temperatura superior a 200°C, nesta etapa são eliminadas as espécies não carbônicas e componentes voláteis (CO₂, CO, CH₄, H₂, entre outras moléculas de baixa massa molar) como pode-se observar no esquema apresentado na figura 3. Ao final desta etapa é gerando um produto com massa carbônica fixa e estrutura porosa rudimentar. Durante este processo, são criados diversos poros muito finos ou obstruídos.

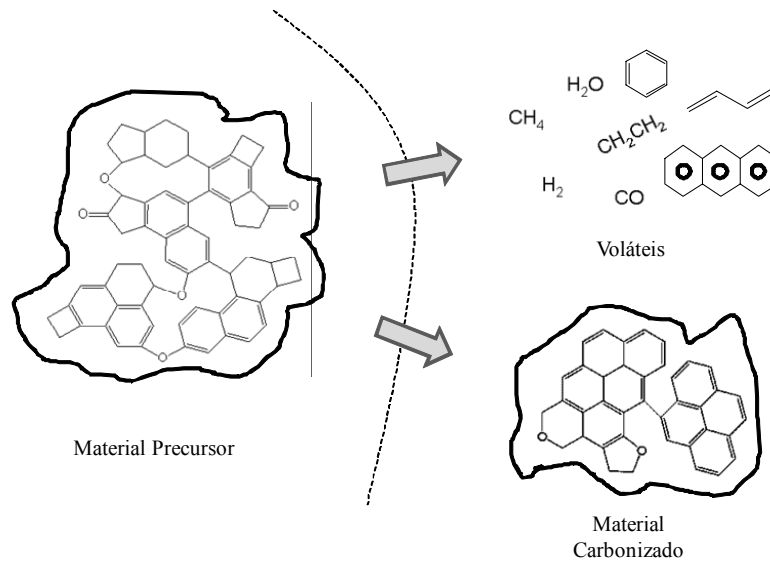


FIGURA 3 Esquema da reação de carbonização.
 Fonte: (Adaptado de Bandosz, 2006).

O processo de ativação consiste em submeter o material a reações de oxidação, utilizando agentes oxidantes para o desenvolvimento de uma área superficial elevada, esta etapa é então responsável pelo aumento do diâmetro dos poros menores, desobstrução e criação de novos poros no material carbonizado, a fim de se obter um material poroso com elevada área superficial (Bandosz, 2006).

Os carvões podem ser ativados por processos de ativação física ou química, ou ainda pela ativação combinada dos dois processos físico/químico. Em todos os processos de ativação, a temperatura, a velocidade de aquecimento, o fluxo do gás e a quantidade e tipo de ativante são parâmetros fundamentais e permitem a obtenção de diferentes CAs.

No processo de ativação física utiliza-se as propriedades oxidantes de gases como vapor d' água, dióxido de carbono, ar ou uma mistura desses gases, em

altas temperaturas acima de 800°C (Bandosz, 2006; Rodriguez-Reinozo et al., 1995).

No processo de ativação química são utilizados alguns compostos como agentes desidratantes, que são impregnados no material precursor, tais como cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxidos de metais alcalinos (KOH, NaOH), etc. Neste processo são utilizadas temperaturas moderadas entre 400°C e 900°C (Bandosz, 2006; Rodriguez-Reinozo et al., 1995). Em seguida é feita a lavagem do material com ácido, água ou base para remoção de resíduos do agente ativante utilizado e desobstrução dos poros formados. A grande vantagem no processo de ativação química está relacionada ao baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação normalmente podem ser mais brandas.

2.2.2 Propriedades Físicas e Químicas do Carvão Ativado

2.2.2.1 Química de Superfície

A estrutura de um carvão ativado é constituída por paredes irregulares formadas de camadas hexagonais de carbono tetraédrico, que estão interligadas pelos vértices dos átomos de carbono. O CA é constituído basicamente de carbono podendo variar de 40 a 97%, porém sua estrutura é muita rica em uma diversidade de elementos como hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio, bem como vários outros componentes inorgânicos que formam as cinzas. O método de ativação e a composição do precursor são essenciais no desenvolvimento dos grupos superficiais.

Os grupos oxigenados são considerados os mais importantes grupos superficiais presentes no carvão, principalmente pela abundância desse elemento na constituição elementar dos carvões (Guilarduci et al., 2006). O oxigênio pode estar presente em várias formas como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas,

aldeídos, cetonas, quinonas, anidridos carboxílicos, éteres, entre outros. Na figura 4 são apresentados os grupos normalmente presentes em um CA.

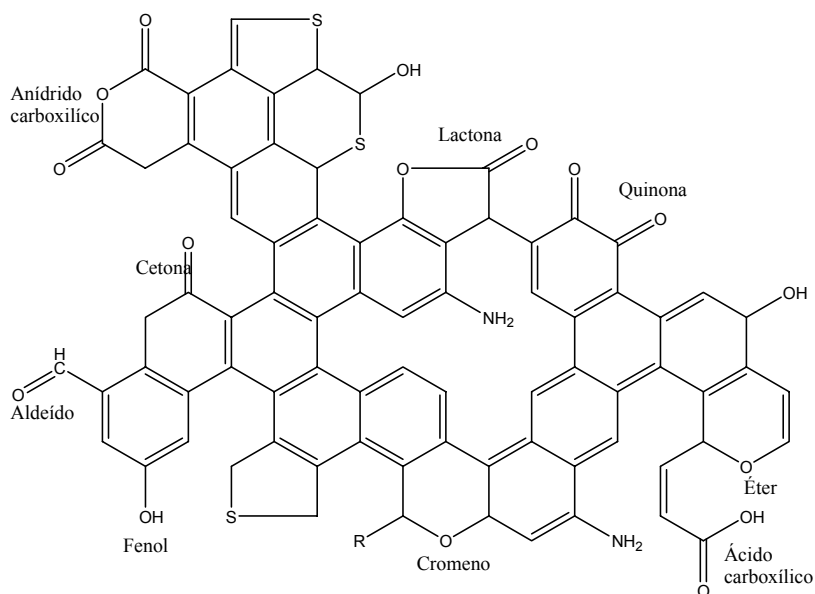


FIGURA 4 Principais grupos presentes na superfície dos carvões ativados
Fonte: (Adaptado de Badosz, 2006).

2.2.2.2 Porosidade

A porosidade do CA é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo. O CA possui uma estrutura de poros altamente desenvolvida, de acordo com a International Union Pure Applied Chemistry - IUPAC (1982) os poros dos carvões ativados são classificados quanto à forma e quanto à dimensão.

Os poros presentes em um CA possuem certa heterogeneidade quanto à sua forma, podem ser chamados de poros abertos, fechados, de transporte ou

tipo gaiola (Gregg et al., 1982). Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa. Os poros fechados são cavidades isoladas, os poros de transporte são aqueles que permitem o fluxo de um fluido através do CA, podendo apresentar braços que são chamados de gaiolas. Na figura 5 são apresentadas as principais formas de poros encontradas no CA.

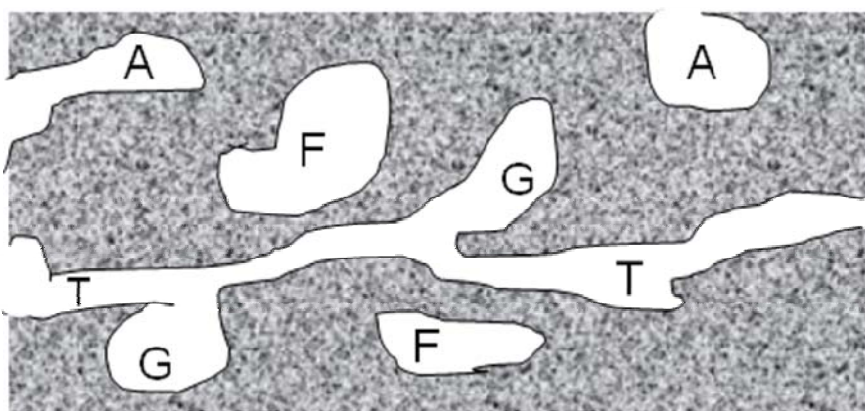


FIGURA 5 Esquema dos diferentes tipos de poros quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

É sabido que nos processos de adsorção os microporos são responsáveis pela maior parte da adsorção, os meso e macroporos também participam do processo, desempenhando funções importantes, pois eles são utilizados como passagem do adsorvato para os microporos que, em sua grande maioria, se encontram no interior da estrutura do carvão (Rodríguez-Reinoso, 1989). A classificação quanto ao diâmetro dos poros segue na tabela 2.

TABELA 2 Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo:	
- Ultramicroporo	$\Phi < 7$
- Supermicroporo	$7 < \Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

2.2.2.3 Área Superficial

O CA possui uma grande área superficial interna que em geral é maior que $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ podendo chegar a $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A capacidade de adsorção de um CA está diretamente relacionada com a área superficial do material. O método mais comumente empregado para o cálculo da área superficial é através de medidas de adsorção de gases.

O método de adsorção de N_2 em que é aplicado a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio, representada por um gráfico da quantidade adsorvida versus p/p_o , onde p é a pressão do gás a uma dada temperatura e p_o é a pressão de saturação do adsorvato (Bandosz, 2006).

2.4 Adsorção

O processo de adsorção é definido como um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato, se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente (Atkins, 1999). O processo de adsorção é caracterizado

como um processo de transferência e pode ser dividido entre dois tipos, basicamente como, adsorção física e adsorção química.

No processo de adsorção física ou fisiosorção as interações envolvidas entre o adsorbato e o adsorvente são forças dispersivas de London, em que não há transferência e compartilhamento de elétrons. Essas interações são fracas, porém, de longo alcance. É um fenômeno reversível em que se observa a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas ($\Delta H_{\text{ads}} = 10 \text{ a } 40 \text{ KJ mol}^{-1}$) e o equilíbrio é atingido rapidamente (Atkins, 1999).

Na adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, formando uma camada sobre a superfície sólida, o processo é irreversível e há uma maior liberação de energia ($\Delta H_{\text{ads}} = 40 \text{ a } 1000 \text{ KJ mol}^{-1}$), da ordem de uma reação química (Atkins, 1999).

2.4.1 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção, representam as relações de equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato, que geralmente são descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvido (q_{eq}) versus a quantidade remanescente na solução em equilíbrio (C_{eq}). Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, emprega-se um princípio, bastante simples, em que 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, 1979). Empregando os dados experimentais obtidos a equação 1 traça-se a isoterma de adsorção.

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

EQUAÇÃO 1

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

2.4.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir tem sido aplicada em processos reais de adsorção. A teoria envolvida neste modelo considera que a adsorção ocorre em sítios homogêneos no adsorvente, e ainda, que apenas uma molécula é capaz de ocupar um determinado sítio, formando uma monocamada (Atkins, 1999). A curva de saturação da monocamada pode ser representada pela equação 2:

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

EQUAÇÃO 2

As constantes q_m e K_L são características da equação de Langmuir e designam a capacidade teórica de saturação da superfície em monocamada e a constante de equilíbrio do processo de adsorção, respectivamente. As duas constantes podem ser obtidas por métodos de ajuste não lineares ou pela forma linearizada da equação 2, representada pela equação 3 descrita abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

Fazendo-se o gráfico de C_e/q_e versus C_e é possível obter o valor de $1/q_m$ pela inclinação da reta e $1/q_m K_L$ pode ser obtido pelo intercepto da reta com o eixo y do gráfico. As constantes de Langmuir K_L e q_m e o coeficiente de correlação para este modelo podem ser determinados pela equação linearizada.

Porém, com o desenvolvimento de métodos de ajuste não lineares aliada ao acesso fácil aos recursos de informática tem-se utilizados os ajustes não lineares para se determinar parâmetros q_m e K_L . Os valores obtidos pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo quando comparado aos dados obtidos pelo método da linearização.

2.4.3 Isoterma de Freundlich

O modelo descrito por Freundlich, diferentemente do modelo de Langmuir, considera que o processo de adsorção pode ocorrer em multicamadas, no qual os sítios de adsorção não são iguais. Em seus estudos Freundlich encontrou que a quantidade de soluto adsorvida aumentava exponencialmente com o valor da concentração do soluto na solução em equilíbrio, C_e , por uma fator $1/n$, para temperaturas constantes. Essa isoterma empírica pode ser aplicada satisfatoriamente para sistemas não-ideais, que envolvem sítios de adsorção heterogêneos, podendo ser expressa pela relação abaixo:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

em que C_e e q_e são a concentração do adsorvato na fase líquida e sólida, respectivamente, e K_F e n os coeficientes de Freundlich. Os parâmetros do

modelo de Freundlich podem ser determinados por métodos de ajustes não lineares ou pela equação 5 que é convenientemente usada em sua forma logarítmica (equação 5).

Novamente, os parâmetros de Freundlich encontrados pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

2.5 Cromo

Metais de transição e seus óxidos têm apresentado pronunciada atividade catalítica em muitas reações químicas de importância industrial e ambiental. Na indústria, é comum o uso de óxido de cromo como catalisador na síntese de amônia. Alguns autores têm relatado o uso de óxido de cromo como catalisador em reações de desalogenação e desidrogenação de alguns compostos. Cox et al., 2003, empregaram o α -Cr₂O₃ na desalogenação do 1-cloro-fluoreto, produzindo acetileno. O uso de catalisadores a base de óxido de cromo suportados em carvão ativado também tem sido descritos na literatura. Em 2004, Kang & Lee utilizando CA/Cr₂O₃ observou a oxidação do CH₂Cl₂ e os resultados alcançados mostraram a completa oxidação do composto orgânico, indicando a participação do óxido de cromo. A reação de desidrogenação oxidativa de isobutano, também foi estudada e observou-se a formação de isobuteno (Cárdenas et al., 2007).

Em trabalhos anteriores realizados pelo grupo foi observado que a utilização de carvão ativado preparados a partir da pirólise de couro "wet blue" apresentaram resultados promissores na degradação do herbicida atrazina. O couro "wet blue" apresenta cerca de 2% de cromo em sua composição e, após a pirólise, cerca de 10% desse metal, principalmente na forma de óxido de Cr(III).

Ao analisar os produtos de degradação formados, pode-se constatar que na presença desse catalisador a rota de dechlorinação-hidroxilação de atrazina foi favorecida. Devido aos resultados obtidos foram destacadas duas hipóteses:

- 1- Que o Cr^{3+} participa do mecanismo de substituição do Cl por uma hidroxila.
- 2- Que o Cr^{3+} na presença de H_2O_2 leva a formação do radical hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$) que também poderia levar a formação de produtos de substituição (Cl por OH) (Castro, 2007).

Diante desses resultados encontrados pelo grupo, constatou-se a importância da realização de estudos mais avançados, tanto na preparação de novos materiais contendo óxido de cromo bem como a realização de testes de degradação de outros compostos clorados que apresentassem potencial contaminante, a fim de tentar compreender o mecanismo da reação na presença de cromo de diferentes fontes.

2.6 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido extensivamente investigados e relatados como os mais promissores para o tratamento de efluentes contaminados por substâncias orgânicas. Estes POAs baseiam-se na formação de espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxila que apresenta um alto potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$), capaz de oxidar compostos orgânicos em moléculas menores e menos poluentes ou até mesmo levar a completa mineralização transformando-os em CO_2 e H_2O , devido ao seu alto potencial de oxidação eles são capazes de oxidar de maneira não seletiva uma variedade de compostos orgânicos.

É sabido que o peróxido de hidrogênio se decompõe cataliticamente em presença de Fe, Cr, Co, Cu e seus óxidos além de muitos outros compostos, a partir disto muitos pesquisadores têm desenvolvido diversos trabalhos utilizando uma infinidade de materiais como catalisadores em presença de H_2O_2 ,

mostrando que estes processos oxidativos avançados, são altamente eficientes na oxidação de uma infinidade de substâncias orgânicas em meio aquoso (Gonçalves, 2009; Guimarães, 2007; Oliveira et al., 2008; Souza et al., 2005). Na literatura, têm sido encontrados alguns trabalhos utilizando cromo impregnado em carvão ativado, principalmente na oxidação de compostos orgânicos (Moreno-Castilla et al., 1994; Kang & Lee, 2004; Cárdenas et al., 2007; Oliveira et al., 2008).

Os compósitos de carvão ativado impregnado com Cr podem ser empregados como catalisadores de algumas reações, na presença de peróxido de hidrogênio são capazes de formar radicais hidroxila (OH^\bullet), muitos pesquisadores vem estudando a geração de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 em presença de Cr (Shi et al., 1993; Magalhães et al., 2007).

Segundo Gonçalves, 2009, o par redox $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ pode atuar de forma semelhante ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que é empregado nas reações do tipo fenton, com o uso de catalisadores heterogêneos, acredita-se que o Cr pode atuar de maneira análoga ao Fe sendo capaz de gerar radicais hidroxila. (Gonçalves, 2009; Magalhães et al., 2007). Os catalisadores heterogêneos utilizados nestes sistemas são capazes de regenerar, fazendo com que ocorra um ciclo catalítico em presença de excesso de H_2O_2 e com meio reacional favorável. (Moura et al., 2005).

2.7 Contaminantes Ambientais

Nos últimos anos, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais e agrícolas vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, um dos principais motivos de preocupação têm sido à contaminação das águas superficiais e subterrâneas (Kunz et al., 2002). Diversos compostos orgânicos são considerados grandes responsáveis por problemas de

contaminação ambiental, principalmente em razão da sua elevada toxicidade, difícil degradação natural e, portanto, elevada persistência.

2.7.1 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, sua estrutura é apresentada na figura 6. O corante AM é bastante utilizado como corante celular, e tem sido empregado como molécula modelo em pesquisas envolvendo reações de adsorção e oxidação por apresentar uma forte absorção na região do UV-visível ($\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes aos corantes têxteis, sendo de difícil degradação.

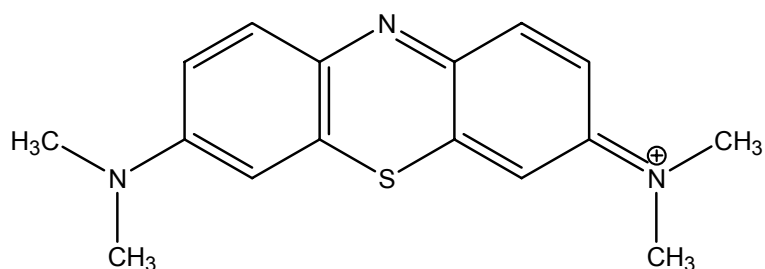


FIGURA 6 Estrutura do Azul de Metileno.

O azul de metileno também tem sido muito utilizado na caracterização de alguns materiais adsorventes permitindo através da capacidade máxima de adsorção estimar a área superficial do material, aplicando a equação 6 mostrada abaixo.

$$S_{AM} = 1000 \cdot S^{\circ}_{AM} \cdot q_m$$

EQUAÇÃO 6

Em que S_{AM} é a área superficial estimada, S^0_{AM} é a área superficial da molécula de AM ($1.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e q_m é a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno no material.

2.7.2 Vermelho Reativo

As moléculas dos corantes utilizadas para o tingimento das fibras têxteis podem ser divididas em duas partes, grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação da molécula do corante à fibra. Existem vários tipos de grupos cromóforos, antraquinona, nitro e azo, entretanto cerca de 60% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis são da família dos azocorantes (Kunz et al., 2002; Motheo et al., 2006). O vermelho reativo é um corante pertencente a este grupo, que é assim chamado devido a presença do grupamento azo ($\text{N}=\text{N}$) em sua estrutura. O corante VR é um corante aniônicos muito utilizados na indústria têxtil. Pode ser observado na figura 7 a estrutura química da molécula de vermelho reativo característica de grupos cromóforos de azocorantes.

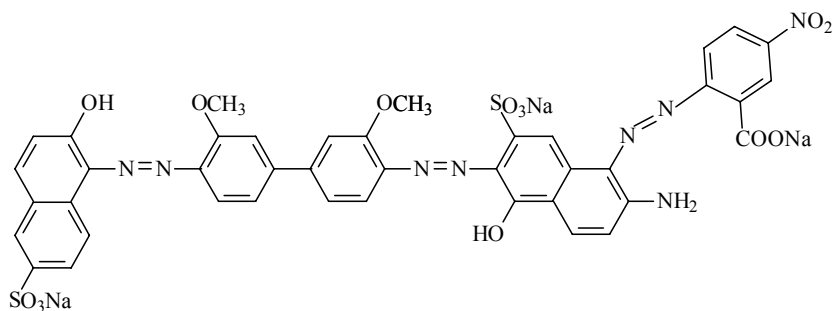


FIGURA 7 Estrutura do Vermelho Reativo.

2.7.3 Fenol

O fenol tem sido registrado entre os poluentes prioritários, segundo a Agência de Proteção Ambiental (USEPA), que estabelece o limite máximo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em águas residuais. Em águas naturais, os padrões estabelecidos para compostos fenólicos são bastante restritivos, visto que estes compostos conferem sabor e odor desagradável às águas mesmo presentes em concentrações muito baixas (Singh et al., 2008). O fenol mostrado na figura 8 é considerado um importante contaminante de efluentes líquidos sendo gerado em diversas atividades industriais, o principal problema é atribuído a presença de fenol em águas contaminadas para fins potáveis. A presença de quantidades mínimas de fenol, ao combinar-se com o cloro utilizado para desinfecção, é capaz de transmitir a água um sabor desagradável. Águas com concentração de $0,008 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol, combinado com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenóis, estes compostos também apresentam reconhecida ação carcinogênica. (Schneider, 2008)

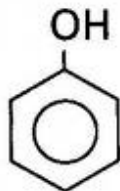


FIGURA 8 Estrutura do fenol.

De acordo com a resolução 020/86 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que classifica os corpos de água, determina que para as classes de rio 1 e 2 o limite máximo de fenóis é de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente,

nos corpos de água desde que obedeçam o limite máximo permitido de 0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais. (Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, 2008)

2.7.4 Defensivos Agrícolas

Os defensivos agrícolas são empregados basicamente na agricultura e o seu consumo tem aumentado muito nas últimas décadas, as taxas de consumo desses produtos apresentam-se muito acima daquelas verificadas para o crescimento de áreas plantadas. O Brasil ocupa posição de destaque entre os países que mais empregam defensivos agrícolas, esse papel no consumo de defensivos, não tem a contrapartida necessária em pesquisa e precauções ambientais. Apesar dos benefícios incontestáveis advindos do emprego de agrotóxicos, a utilização indiscriminada desses, tem contribuído significativamente para os problemas relacionados à poluição dos recursos hídricos.

2.7.4.1 Triazinas

A classe de herbicidas pertencente à família das triazinas, estão entre os herbicidas mais consumidos no Brasil e são considerados altamente seletivos. As mais importantes são as triazinas simétricas (s-triazinas), que possuem um anel heterocíclico de 6 átomos com átomos de nitrogênio localizados simetricamente.

2.7.4.1.1 Atrazina

Entre as s-triazina a mais conhecida é a 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, cujo nome comum é atrazina. A atrazina mostrada na figura 9 é largamente utilizada no Brasil para diversas culturas anuais e perenes no controle de plantas daninhas latifoliadas e algumas gramíneas. É considerada

um dos defensivos causadores de maior impacto ecológico e ambiental, por apresentar diversas rotas de contaminação via solo, água e alimentos.

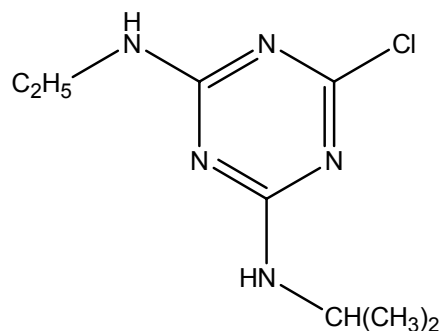


FIGURA 9 Estrutura da Atrazina

A atrazina é um contaminante potencial em virtude de suas características: moderadamente solúvel em água, 33 mg L⁻¹ a 25°C, ponto de fusão de 171-174 °C, pode sofrer lixiviação facilmente, devido a sua dessorção das partículas do solo. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental o limite máximo de atrazina em mananciais é de 3 µg L⁻¹. A atrazina possui elevada persistência, hidrólise lenta, baixa volatilidade e difícil biodegradação, por isso a necessidade de processos oxidativos mais eficientes, por exemplo aqueles em que há formação de radicais hidroxila (Masten et al., 1994).

2.7.4.1.2 Desetilatrizina

A Desetilatrizina e a Atrazina ocupavam 1º e 2º lugar no ranking das substâncias mais detectadas no lençol freático na Alemanha, mesmo após 10 anos de proibição da sua utilização em solos deste país (Tappe et al., 2002). A desetilatrizina é um produto de degradação da atrazina, no entanto ela ainda

apresenta as mesmas propriedades relacionadas a ação como herbicida. Na figura 10 é apresentada a estrutura da desetilatrazina.

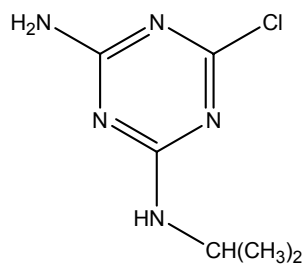


FIGURA 10 Estrutura da desetilatrazina

2.7.4.2 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, pertencente ao grupo dos triazóis, aplicado principalmente via solo no controle de diversas doenças causadas por fungos fitopatogênicos, sua estrutura é apresentada na figura 11 (Lopes et al., 2002).

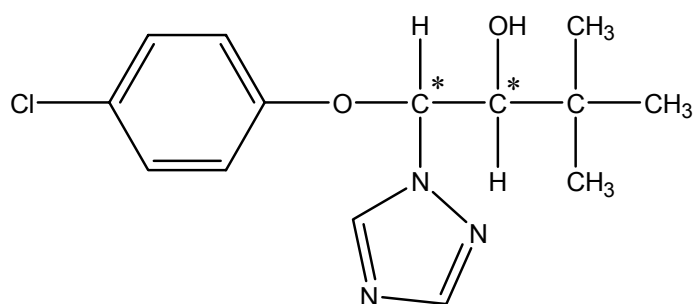


FIGURA 11 Estrutura do Triadimenol

No Brasil, o triadimenol é muito usado principalmente no controle da ferrugem-do-café causada pelo fungo *Hemileia vastatrix* Berk. & Br., responsável por grandes perdas na produção, entretanto uma causa de preocupação quanto ao seu uso é a sua longa persistência no solo. O tempo de meia-vida em solos brasileiro é de 294 dias, podendo resultar em lixiviação do mesmo em condições de campo (Carvalho et al., 2002).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.
- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. v.7, 571 p.
- BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: J. Wiley, 1979. 329 p.
- BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, S.; TANTHAPANICHAKOON, W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 42, n. 2, p. 159–168, Mar. 2005.
- CÁRDENAS, A.; ACERO, F. N.; DÍAZ, J. DE J. Óxido de cromo suportado en carbones activados como catalizador para deshidrogenación oxidativa de isobutano. **Revista Colombiana de Química**, Bogotá, v. 36, n. 1, p. 93-108, 2007.
- CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidade e uso da madeira**. Brasília: EMBRAPA/CNPQ, 1994. 640p.
- 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
- CASTRO, C. S. **Degradação de atrazina e triadimenol com H₂O₂ utilizando catalisadores a base de ferro e cromo**. 2007. 42 p. TCC (Trabalho de conclusão do curso de Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 397/2008**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 10 dez 2009.
- COX, D. F.; YORK, S. C. Dehalogenation of 1-chloro-1-fluoroethene to acetylene on α -Cr₂O₃. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 214, n. 2, p. 273–283, Mar. 2003.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZA, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, Oxford, v. 8, n. 4, p. 833–846, Dec. 2007.

GALDINO, A. P. P.; BRITO, J. O.; GARCIA, R. F.; SCOLFORO, J. R. S. Estudo sobre o rendimento e qualidade do óleo de candeia (*Eremanthus ssp*) e a influencia das diferentes origens comerciais da sua madeira. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 8, n. 4, p. 44-46, 2006.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2009. 192 p. (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd. ed. London: Academic, 1982. v. 2, 303 p.

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.

GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook**. Columbus, 1982. v. 54, p. 2201.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, Dec. 2007.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS E.; Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 15, p. 6809–6816, Oct. 2008.

KANG, M.; LEE, C.; Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 266, n. 2, p. 163–172, July 2004.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LEIFA, F.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Solid state culturing-an efficient method to use toxic agro-industrial residues. **Journal of Basic Microbiology**, New York, v. 40, n. 3, p.177, 2000.

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.; MENDONÇA, R.; 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.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonization to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 28, n. 4, p. 180-184, Apr. 1994.

MDIC-ALICE web. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>
Acesso em: 05 jan. 2010

MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. **Materials Research Society Bulletin**, Warrendale, v. 26, n. 11, p. 890-894, Nov. 2001.

MOTHEO, A. J.; CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e foto-eletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, set./out. 2006.

MOURA, F. C. C.; ARAÚJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABREIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous fenton system base don Fe^0/Fe_3O_4 composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1118-1123, Aug. 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M.; SAPAG, K. Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 39, n. 3-4, p. 218-222, May 2008.

OLIVEIRA, A. D. de; RIBEIRO, I. S. A.; SCOLFORO, J. R. S.; MELLO, J. M. DE; JUNIOR, F. W. A.; CAMOLESI, J. F. Market chain analysis of candeia timber (*Eremanthus erythropappus*). **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 3, p. 257-264, jul./set. 2009

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. 88 p. (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. DE; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, 1139-1143, set./out. 2009.

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.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SOLANO, A. L. **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Marcel Dekker, 1989. v. 21. 565 p.

SANTOS, R. C. dos; **Aproveitamento de resíduo da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*) para produção de chapas de partículas**, 2008. 181p. (Mestrado em Ciência e tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado** 2008. 93 p. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. DE; DAVIDE, A. C.; MELLO, J. M.; OLIVEIRA, A. D.; ACERBI JÚNIOR, F. W. **Manejo sustentado da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch e *Eremanthus incanus* (Less.) Less.)**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2002. 350 p.

SCOLFORO, J. R. S.; PÉREZ, J. F. M.; MELLO, J. M. ; OLIVEIRA, A. D.; CAMOLESI, J. F.; BORGES, L. F. R.; ACERBI JÚNIOR, F. W. Estimativas de volume, peso seco, peso de óleo e quantidade de moirões para a candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish), **Cerne**, Lavras, v. 10, n. 1, p. 87-102, 2004.

SHI, X.; DALAL, N. S.; KASPRZAK, K. S. Generation of free radicals from hydrogen peroxide and lipid hydroperoxides in the presence of Cr (III). **Biochemistry and Biophysics**, v. 302, n. 1, p. 294-299, Apr. 1993

SINGH, K. P.; MALIK, A.; SINHA, S.; OJHA, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 626–641, Feb. 2008.

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

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1-2, p. 79–85, July. 2005.

TAPPE, W.; GROENEWEG, J.; JANTSCH, B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. **Biodegradation**, Dordrecht, v. 13, n. 1, p. 3-10. Jan. 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Lista dos poluentes prioritários**. Disponível em : <<http://www.westp2net.org/PBT/table1.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

CAPÍTULO 2

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE CANDEIA UTILIZADOS COMO ADSORVENTES

1 RESUMO

A *Eremanthus erythropappus*, conhecida popularmente como Candeia, é uma espécie florestal de múltiplos usos, tendo a sua utilização destacada na produção de moirão de cerca e especialmente na produção de óleo essencial de candeia cujo princípio ativo é o alfabisabolol. No processo de extração do óleo de candeia, a madeira é triturada e em seguida é extraído o óleo por arraste à vapor. Neste processo são gerados grandes quantidades de resíduos madeireiros, sendo a produção anual de aproximadamente 14 milhões de quilos por ano. Os resíduos de candeia são fontes ricas em carbono, uma alternativa para o aproveitamento desse material é empregá-los na produção de carvões ativados. Nesta parte do trabalho produziram-se carvões ativados a partir de resíduos de candeia, estes foram caracterizados e testados quanto a sua capacidade de adsorção de alguns contaminantes orgânicos tais com AM, VR, fenol. O resíduo de candeia foi impregnado com os ativantes, $ZnCl_2$ e K_2CO_3 , em seguida foram submetidos a um aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de 100 mL min^{-1} de N_2 , por 3 horas até 500°C para o $CAZnCl_2$ e por 2 horas até 800°C para o CAK_2CO_3 . Os carvões obtidos foram caracterizados por: CHN, TG, MEV, FTIR, adsorção e dessorção de N_2 e índice de iodo. Os carvões produzidos apresentaram alta estabilidade térmica próxima a 500°C , além de elevada área superficial sendo de $1305\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para o $CAZnCl_2$ e de $860\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para o CAK_2CO_3 . Pelos testes de adsorção realizados foi possível verificar que os carvões ativados apresentaram uma elevada capacidade de adsorção para as moléculas modelo testadas. Ressalta-se o $CAZnCl_2$ para a adsorção do AM e o CAK_2CO_3 para a adsorção do fenol em pH natural.

2 ABSTRACT

The *Eremanthus erythropappus*, known as Candeia, is a forest species of multiple uses and its main applications are in the production of fence posts and especially in the extraction of essential oil that contains alfabisabolol. In the process of extracting the essential oil from Candeia, wood is ground and then the oil is extracted by steam distillation. The process generates large amount of wood chip residues, around 14 million kg year⁻¹. This residue is a rich source of carbon. An alternative to use this material is to employ it in the production of activated carbons. In this part of the work we produced activated carbons from Candeia residues. The carbons were characterized and tested for their ability to adsorb some organic contaminants models such as methylene blue (MB), reactive red (RR) and phenol. The residue from the Candeia was impregnated with the activating, ZnCl₂ or K₂CO₃, then submitted to a pyrolysis by heating at a rate of 10 °C min⁻¹ under a flow of 100 ml min⁻¹ N₂, and kept for 3 h at 500°C for CAZnCl₂ and 2 h at 800°C for CAK₂CO₃. The activated carbons were characterized by: CHNS, TG, SEM, FTIR, adsorption and desorption of N₂ and iodine index. Carbons produced had a high thermal stability, near to 450°C, and high surface areas, 1305 m² g⁻¹ for CAZnCl₂ and 860 m² g⁻¹ for CA K₂CO₃. For the adsorption tests we observed that the activated carbons showed a high adsorption capacity for all tested molecule models. Emphasizing the maximum adsorption of 297 mg g⁻¹ for MB on CA ZnCl₂ and 195 mg g⁻¹ for phenol on CA K₂CO₃ in natural pH.

3 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais frequentes, a remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes tem constituído um sério problema para o setor produtivo, com isso a busca por novos métodos que diminuam os impactos gerados por estes contaminantes caracterizam-se como um grande desafio.

A *Eremanthus*, conhecida popularmente como Candeia, é considerada uma espécie florestal de múltiplos usos, tendo a sua utilização destacada na produção de moirão de cerca pela elevada durabilidade e especialmente na produção de óleo essencial de candeia cujo princípio ativo é o alfabisabolol. No processo de extração do óleo são gerados grandes quantidades de resíduos madeireiros, sendo aproximadamente 14 milhões de quilos por ano (Scolforo, 2002). Os resíduos de candeia são fontes ricas em carbono, o que possibilita o seu aproveitamento na produção de carvões ativados, que são muito utilizados nas indústrias alimentícias e petroquímicas como adsorventes, em tratamento de efluentes, como suporte para catalisadores, dentre outros. A utilização de resíduos na produção de carvões ativados tem despertado grande interesse, especialmente por ser uma fonte de matéria prima de baixo custo e renovável (Ioannidou et al., 2005).

Desta forma, nesta parte do trabalho o resíduo madeireiro de candeia foi utilizado para a produção de carvões ativados especiais com elevada área superficial utilizando diferentes ativantes ($ZnCl_2$ e K_2CO_3). Os carvões ativados produzidos foram caracterizados e testados quanto a sua capacidade adsorvente de alguns contaminantes orgânicos e moléculas modelo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

O resíduo madeireiro da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish), utilizado como precursor na produção dos carvões ativados, foi cedido ao nosso grupo de pesquisa, pela empresa Citrosul óleos essenciais - LTDA, extratora de óleo essencial, localizada no município de Carrancas-MG.

4.2 Produção dos Carvões Ativados

No preparo dos carvões ativados o resíduo madeireiro proveniente do processo de extração do óleo essencial da candeia foi previamente moído e peneirado em peneira de 40 mesh, em seguida impregnado, com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) ou carbonato de potássio (K_2CO_3) na proporção de 1:1(m/m), após a impregnação foram colocados em estufa a 110 °C por \pm 12 h como pode ser observado na figura 1.

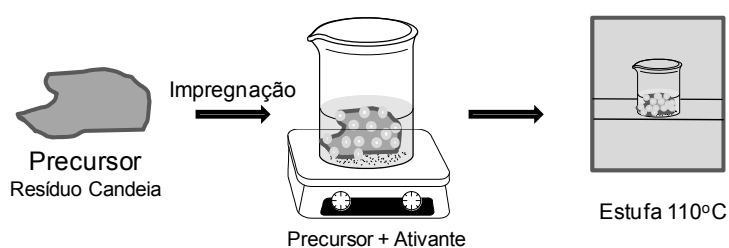


FIGURA 1 Esquema do processo de impregnação do agente ativante ao material precursor.

O material impregnado com $ZnCl_2$ foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular (Figura 2) sob atmosfera de N_2 com fluxo de 100

mL min⁻¹, rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, temperatura variando de 25°C a 500°C, permanecendo por 3 horas na temperatura final.

O material impregnado com K₂CO₃ também foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 100 mL min⁻¹, rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, temperatura variando de 25°C a 800°C, permanecendo por 2 horas na temperatura final.

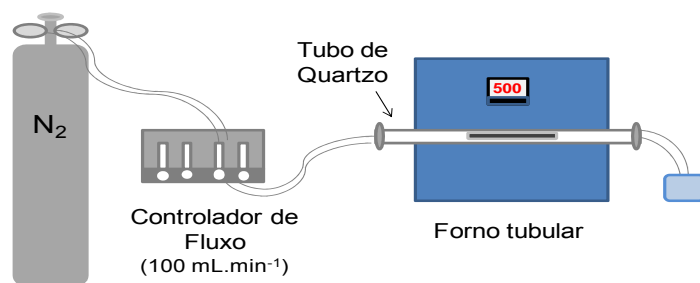


FIGURA 2 Esquema do forno tubular utilizado para produção dos carvões ativado

Após o processo de pirólise os materiais carbonáceos CA ZnCl₂ e CA K₂CO₃, foram lavados com solução de HCl 1:1 (v/v) (HCl/água) para desobstrução dos poros formados e remoção de resíduos do ativante, em seguida foram lavados com água até atingir pH neutro e seco em estufa à 100°C.

4.3 Caracterizações dos Carvões Ativados

4.3.1 Análise Elementar

As amostras foram analisadas quanto aos teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, em um aparelho Thermo FLASH EA serie 1112. O teor de oxigênio das amostras foi obtido por diferença.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

A análise térmica consiste de uma técnica na qual a quantidade de material decomposto, oxidado e ou degradado é medida em função da variação da temperatura, sob um fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante) ou fluxo de N₂ (atmosfera inerte). Através de uma balança de precisão são quantificados os ganhos ou perdas de massa durante o aquecimento a velocidade constante que é registrada em um termograma experimental e diferencial (TG e DTG). As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG 60 AH. As amostras foram aquecidas de 30°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxos de 150 mL min⁻¹ de ar sintético ou de N₂.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Entomologia da UFLA

4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia vibracional 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, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr a 1%.

4.3.5 Área Superficial BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas a 77K em um equipamento AUTOSORB-1MP, Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas 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 N₂ usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0 = 0,200$).

4.3.6 Índice de Iodo

O índice de iodo foi realizado segundo o método descrito no Standard Test Method (D 4607-94). Em que o índice de iodo é definido como a quantidade (mg) dessa substância adsorvida por grama de adsorvente quando a concentração de iodo do filtrado residual for 0,02 N.

4.4 Testes de Adsorção

Nos testes para avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos e do carvão comercial, para fins de comparação, foram utilizados 10 mg dos carvões ativados e 10 mL das soluções dos adsorbatos orgânicos: azul de metileno (AM), vermelho reativo (VR) ou fenol em diferentes concentrações variando de 10 a 1000 mg L⁻¹. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24h à temperatura de 25±1°C. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por espectroscopia de UV - Visível, nos comprimentos de onda correspondentes AM: $\lambda = 665$ nm, VR: $\lambda = 545$ nm e fenol: $\lambda = 270$ nm. As isotermas de adsorção foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Elementar

São mostrados na tabela 1 a composição elementar dos materiais. Verifica-se um aumento no teor de carbono após os processos de ativação e pirólise quando comparado os carvões ativados produzidos ao material precursor. Dentre os carvões preparados o CAK_2CO_3 apresentou o maior teor de carbono (76%), pouco menor que o carvão ativado comercial(Merck) que apresentou 89% de carbono. A diminuição significativa da relação H/C para os carvões ativados em relação ao precursor é um indício do aumento da aromaticidade e da grande extensão do processo de carbonização do material após. A diminuição no teor de oxigênio e hidrogênio no carvão ativado comparado ao precursor ocorre devido à liberação de compostos oxigenados voláteis.

TABELA 1 Composição elementar dos materiais

Materiais	%C*	%N*	%H*	%O[#]	H/C
Precursor	48	0	6	46	0,125
CA ZnCl₂	64	0	4	32	0,063
CA K₂CO₃	76	0	2	22	0,026
CA Com (Merck)	89	0	1	10	0,011

* Média de duas repetições, [#] Obtido por diferença

5.2 Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico dos materiais sob atmosfera inerte de N_2 são mostrados pelas curvas de TG na figura 3 em que é possível indicar dois

patamares de perda de massa para os carvões preparados a partir do resíduo de candeia, o primeiro de 25 á 100°C referente a perda de umidade (~ 10% de perda de massa). Tanto os carvão preparados a partir de resíduo quanto o carvão comercial (Merck) apresentou perda de massa próximo a 450 °C estabilizando-se em 700°C. È possível observar que os carvões produzidos apresentam uma elevada estabilidade térmica.

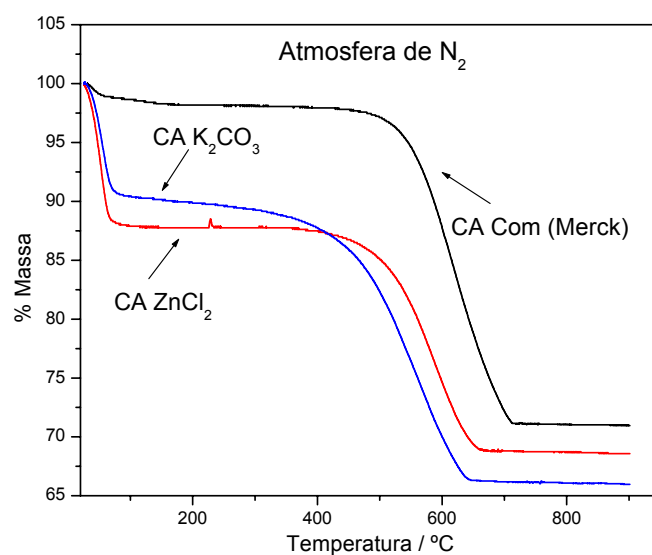


FIGURA 3 Análise termogravimétrica em N₂ dos materiais preparados.

A partir das análises termogravimétricas sob atmosfera de ar sintético mostradas na figura 4 é possível avaliar o teor de cinza dos materiais. Pelo termograma dos materiais observa-se uma perda de massa em temperaturas próximas a 100°C que pode ser atribuída à perda de umidade. O resíduo de Candeia apresentou um perfil de variação de massa típico de material que contém compostos instáveis em sua composição, com perda de massa acentuada próximo a 300°C. Após a pirólise para a obtenção dos carvões, essa perda brusca

ocorre somente após 500°C para todos os carvões onde se observa a combustão completa dos materiais.

O resíduo de candeia apresentou baixo teor de cinzas (~2%) essa é uma característica positiva e importante na escolha de um bom precursor para a produção de carvões ativados. Para os carvões ativados estudados o teor de cinzas não pode ser mensurado devido a pequena quantidade encontrada o que é bastante interessante visto que o teor de cinzas interfere no comportamento adsorptivo dos carvões ativados. A presença de um elevado teor de minerais em geral provoca um efeito deletério sobre o processo de adsorção reduzindo a sua capacidade adsorptiva (Moreno-Castilla et al., 2004). O teor de cinzas pode ser baixo ou alcançar mais de 20% esta característica depende principalmente do precursor usado como matéria-prima. As cinzas são normalmente óxidos inorgânicos, e em menor quantidade, fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al.

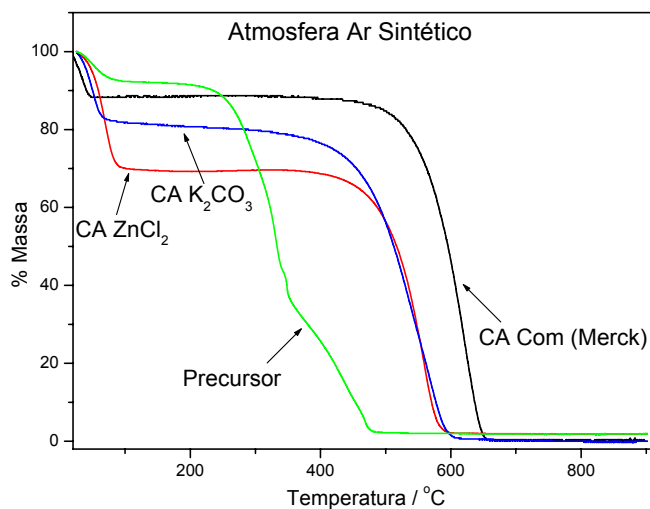


FIGURA 4 Análise termogravimétrica em ar sintético dos materiais preparados

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada em estudos sobre a morfologia de uma infinidade de materiais incluindo os carvões ativados. Na figura 5 são mostradas as micrografias do material precursor, dos carvões ativados produzidos (CA $ZnCl_2$ e CA K_2CO_3) e do carvão ativado comercial CA Com (Merck). Pode-se observar modificações drásticas na estrutura do precursor, que apresenta uma estrutura bastante fibrosa, após o processo de pirólise e ativação. As modificações morfológicas dos materiais são semelhantes nos dois tipos de ativação, em que são observados canais em formato de crateras do tipo colmeia e uma estrutura porosa bastante desenvolvidas. O carvão ativado comercial apresenta uma estrutura morfológica diferente dos CAs produzidos, que provavelmente deve-se à diferença nos precursores utilizados.

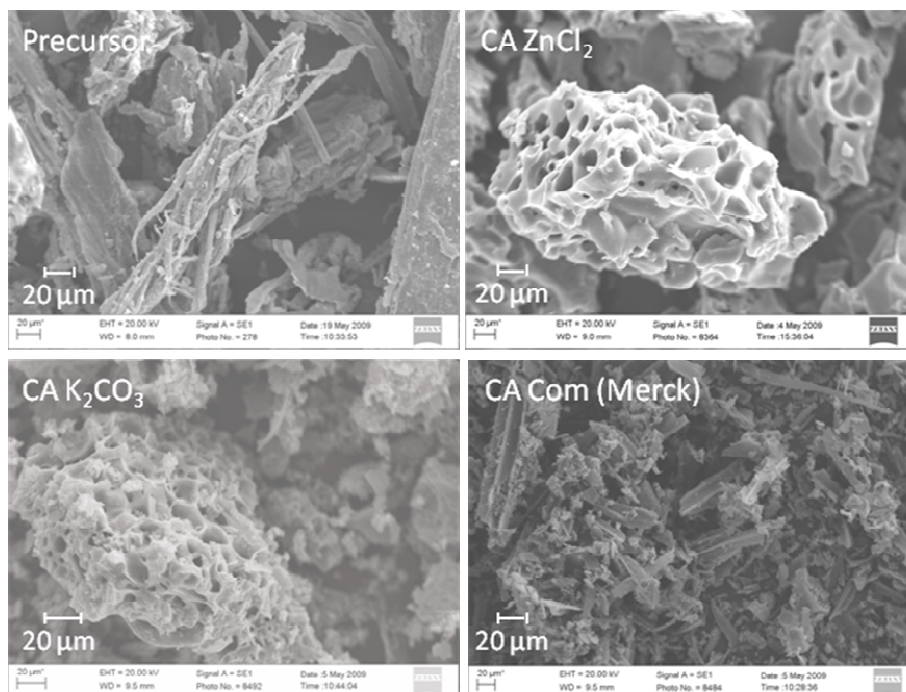


FIGURA 5 Micrografias eletrônicas dos materiais estudados.

5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nas Figuras 6 e 7, são apresentados os espectros FTIR do material precursor (resíduo de candeia) e dos carvões ativados (CA ZnCl₂, CA K₂CO₃ e CA Com (Merck)). A banda em 3400 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H de água. As bandas em 1640 cm⁻¹ e 1469 cm⁻¹ são referentes ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas. As bandas localizadas em 2915 e 2844 cm⁻¹ são referentes a vibrações simétricas e assimétricas dos grupos metila e metileno, a diminuição dessas bandas nos espectros dos carvões ativados (Figura 7) sugere a carbonização do material (Boonamnuayvitaya et al., 2005, Bouchelta et al., 2008). A absorção situada em 1740 cm⁻¹ é característica de estiramento vibracional de C=O de cetonas, aldeídos e grupos carboxílicos (El-Hendawy et al., 2008). A vibração de deformação axial da ligação C-O, aparece em 1168 cm⁻¹, podem sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ-lactonas ligados a grupos aromáticos (Guilarduci, 2006).

Observa-se a diminuição e ou desaparecimento de bandas referentes a grupos funcionais presente no material de partida, após o processo de pirólise. As bandas entre 1700 e 1400 cm⁻¹ presente nos carvões ativados são referentes ao estiramento C=C de aromáticos (Nabais et al., 2009).

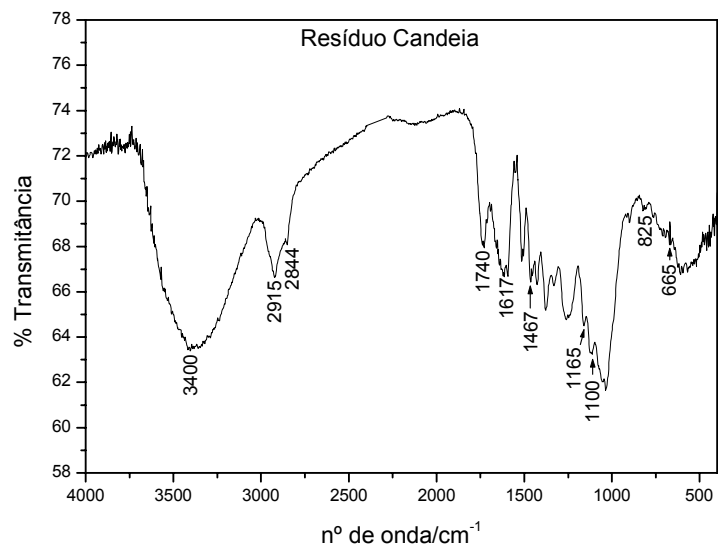


FIGURA 6 Espectro de infravermelho do material precursor.

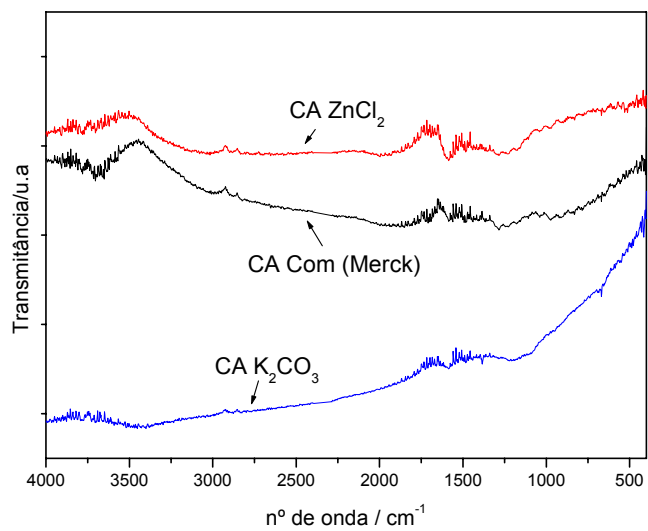


FIGURA 7 Espectros de infravermelho dos carvões ativados.

5.5 Área Superficial BET

De acordo com as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , figura 8, dos carvões ativados produzidos, o CA $ZnCl_2$ apresentou maior volume de N_2 adsorvido, seguido do CA Com (Merck) e do CA K_2CO_3 . As isotermas apresentaram elevada adsorção de N_2 em baixas pressões indicando um perfil microporoso dos carvões. De acordo com a classificação da IUPAC as isotermas dos CA $ZnCl_2$ e CA K_2CO_3 são do Tipo I, apresentando essencialmente microporos com saturação a baixas pressões, já o CA Com (Merck) apresenta uma isoterma do tipo IV em que há um aumento gradativo na quantidade adsorvida com o aumento da pressão relativa (p/p_0), indicando a presença de mesoporos (International Union Pure Applied Chemistry IUPAC, 1982). Os carvões ativados CA $ZnCl_2$, CA K_2CO_3 e CA COM (Merck) apresentaram área superficial BET de $1305m^2$, $860m^2$ e $894m^2$, respectivamente.

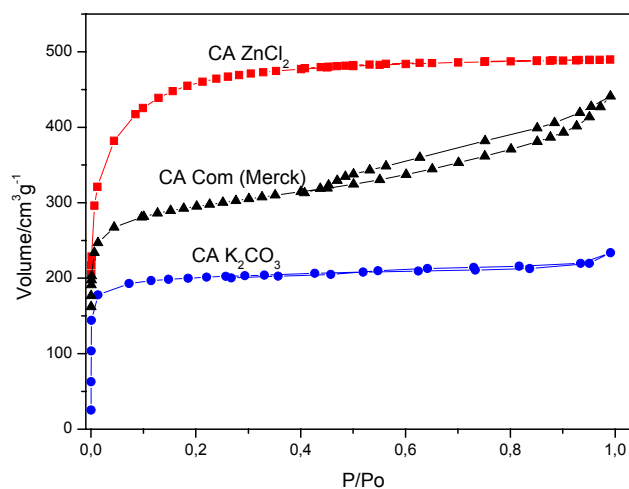


FIGURA 8 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões.

A análise de volume de poros dos carvões ativados mostra que os carvões, possui basicamente microporos, menores que 20 Å. Na tabela 2 estão os parâmetros da caracterização textural dos carvões ativados. De acordo com a distribuição de volume de poros há uma predominância de microporos em todos os carvões, sendo o CA ZnCl₂ com maior quantidade de microporos justificando a elevada área superficial encontrada para esse carvão de 1305 m²g⁻¹. Uma maior contribuição de mesoporos foi verificada para o carvão ativado comercial quando comparado aos carvões produzidos que pode ser observado também pela isoterma de adsorção e dessorção de N₂ que apresenta uma histerese, característica de materiais que apresenta mesoporos em sua estrutura.

TABELA 2 Parâmetros de caracterização textural dos carvões produzidos.

Carvão	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _{total} [cm ³ g ⁻¹]	V _{micro} [cm ³ g ⁻¹]	V _{meso} [cm ³ g ⁻¹]
CA Com	894	0,64	0,43	0,21
CA ZnCl ₂	1305	0,75	0,64	0,11
CA K ₂ CO ₃	860	0,41	0,37	0,04

5.6 Índice de Iodo

O índice de iodo permite expressar a área de microporos do carvão ativado desta forma, estima-se que 1 mg de iodo adsorvido corresponde a 1 m² de superfície interna (El-Hendawy et al., 2001; Besinella Junior et al., 2009). Os valores de índice de iodo encontrados para os carvões estão descritos na tabela 3, de acordo com os resultados é possível afirmar que tais carvões apresentam elevada microporosidade estes resultados corroboram com os resultados encontrados na distribuição de volume de poros determinados pelo método BJH (Barrett et al., 1951). De acordo com o índice de iodo encontrado para os

carvões verifica-se que eles estão dentro do padrão mínimo exigido pela ABNT (EB-2133) para uso em tratamento de águas e de efluentes industriais que é de 600 mg g^{-1} (Associação Brasileira De Normas Técnicas - ABNT, 2001).

TABELA 3 Índice de Iodo dos diferentes carvões ativados

Carvões	CA ZnCl_2	CA K_2CO_3	CA Com
Índice de Iodo mg g^{-1}	926	603	784

5.7 Testes de Adsorção

Todos os carvões ativados produzidos (CA ZnCl_2 e CA K_2CO_3) bem como o carvão ativado comercial CA Com (Merck) foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas orgânicas modelo azul de metileno, vermelho reativo e fenol com o objetivo de investigar o potencial desses carvões como adsorventes para aplicação em remediações ambientais. Os adsorbatos escolhidos apresentam tamanhos moleculares e propriedades eletrônicas distintas o que os torna útil para a investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões. Os resultados estão apresentados a seguir.

5.7.1 Azul de Metileno

Através das isotermas de adsorção da molécula modelo AM mostradas na figura 9 é possível observar que o CA ZnCl_2 apresentou capacidade máxima de adsorção de 297 mg g^{-1} , e o CA K_2CO_3 de 228 mg g^{-1} estes valores foram bem próximos ao valor encontrado para o CA Com (Merck) que foi de 271 mg g^{-1} . Em 2005, Stavropoulos & Zabaniotou, estudou a adsorção de AM em diferentes carvões ativados produzidos a partir de caroço de oliva, em que foram encontrados valores de adsorção máxima variando de 190 a 263 mg g^{-1} estes valores foram muito próximos aos encontrados para os carvões produzidos neste

trabalho. Os valores de adsorção máxima de AM encontrados para os carvões produzidos são semelhantes a muitos valores descritos na literatura.

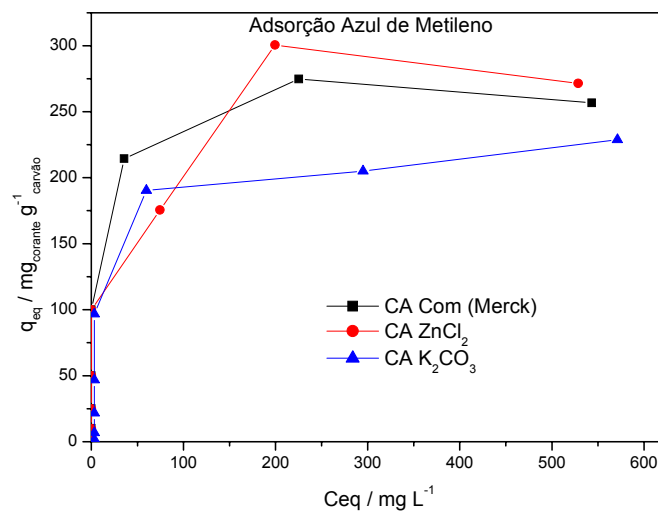


FIGURA 9 Isoterma de adsorção do AM para os diferentes carvões ativados.

Os dados das isotermas de equilíbrio, foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados dos ajustes estão resumidos na tabela 4 em que q_m = quantidade máxima de adsorção; K_L = constante de Langmuir; K_F e n são os coeficientes de Freundlich, R^2 = coeficiente de correlação.

TABELA 4 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de AM nos diferentes carvões ativado.

Azul Metileno			
Materiais	Langmuir		
	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2
CA/ZnCl ₂	319 ± 69	0,02 ± 0,02	0,84
CA/K ₂ CO ₃	230 ± 24	0,05 ± 0,02	0,89
CA/Com	253 ± 14	0,67 ± 0,21	0,96
Materiais	Freundlich		
	n	K_F (mg.l^{-1}) (l.mg^{-1}) ^{1/n}	R^2
CA/ZnCl ₂	0,22 ± 0,05	72 ± 20	0,89
CA/K ₂ CO ₃	0,31 ± 0,08	34 ± 15	0,80
CA/Com	0,22 ± 0,04	72 ± 19	0,87

Os valores de q_m e K_F permitem avaliar a capacidade de adsorção identificando a capacidade do CA em reter determinado soluto, o que possibilita a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Estes coeficientes podem ser entendidos como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorviva do material, maior será os valores de q_m e K_F para os respectivos modelos de Langmuir e Freundlich.

De acordo com os dados experimentais o modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste para o CA Com e o CA K₂CO₃ segundo os coeficientes de correlação mostrando que estes adsorventes possuem uma superfície uniforme com sítios de adsorção semelhantes, já o CA ZnCl₂ apresentou um melhor ajuste ao modelo de Freundlich sugerindo que este material apresente uma superfície mais heterogênea comparada aos demais carvões estudados.

5.7.2 Vermelho Reativo

Pelas isotermas de adsorção da molécula de VR mostradas na figura 10 observa-se que o CA K_2CO_3 apresentou capacidade máxima de adsorção de 90 mg g^{-1} , e o CA $ZnCl_2$ de 160 mg g^{-1} que foi próximo ao valor encontrado para o CA Com (Merck) que foi de 190 mg g^{-1} . A longa cadeia e estrutura molecular do VR foram desfavoráveis à adsorção quando comparado as demais moléculas testadas, provavelmente devido à dificuldade de difusão e à orientação espacial sobre a superfície do material. Os resultados de adsorção encontrados corroboram os resultados da distribuição de poros em que foram encontrados um menor volume de mesoporos para os CAs produzidos do que para o CA Com (Merck). Os valores de adsorção máxima de VR encontrados neste trabalho foram muito maiores do que os encontrados por, Pereira et al., 2008 que estudou a adsorção de VR em carvões ativados produzidos a partir resíduos de café (casca), em que encontraram máximos de adsorção variando de 4 a 16 mg g^{-1} . Em 2009, Gonçalves estudou a adsorção de VR em diferentes carvões ativados, a maioria dos valores de adsorção máxima encontrados foram coerentes com os valores encontrados na literatura próximos a 160 mg g^{-1} que foram muito próximos aos encontrados para os carvões produzidos neste trabalho.

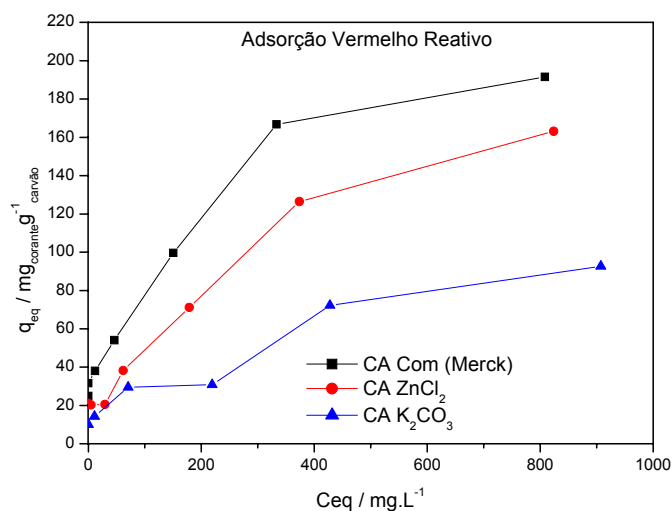


FIGURA 10 Isotermas de adsorção do VR para os diferentes carvões ativados

Os dados das isotermas de equilíbrio para a molécula VR, foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados dos ajustes estão resumidos na tabela 5 em que é possível observar que de acordo com os dados experimentais ambos os modelos foram bons, mas o modelo de Freundlich forneceu o melhor ajuste para o CA Com e o CA K₂CO₃, já para o CA ZnCl₂ os valores encontrados para o coeficiente de correlação foram iguais para os dois modelos evidenciando que os dois são capazes de descrever a adsorção de VR neste carvão.

TABELA 5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de VR nos diferentes carvões ativados.

Materiais	Vermelho Reativo		
	Langmuir		
	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2
CA/ZnCl ₂	233 ± 39	0,002 ± 0,001	0,95
CA/K ₂ CO ₃	141 ± 40	0,002 ± 0,001	0,90
CA/Com	229 ± 36	0,006 ± 0,003	0,91
Materiais	Freundlich		
	n	K_F (mg.l^{-1}) (l.mg^{-1}) ^{1/n}	R^2
	CA/ZnCl ₂	0,52 ± 0,07	5,1 ± 2,2
CA/K ₂ CO ₃	0,50 ± 0,10	2,9 ± 2,0	0,92
CA/Com	0,35 ± 0,06	17,8 ± 6,6	0,93

5.7.3 Fenol

As isotermas de adsorção do Fenol, em pH natural (pH ~ 6), mostradas na figura 11, o CA ZnCl₂ apresentou capacidade máxima de adsorção de 109 mg g⁻¹, já para o CA K₂CO₃ foi de 195 mg g⁻¹ valor este superior ao encontrado para o CA comercial (Merck) que foi de 161 mg g⁻¹, estes resultados evidenciam que os carvões produzidos mostraram-se bastante eficientes nos processos de adsorção da molécula modelo testada. Os valores de adsorção máxima encontrados para os carvões produzidos foram superiores aos valores encontrados por Altenor et al., 2009 que estudaram a adsorção de fenol em carvões ativados produzido a partir de raízes de Vetiver, que é um resíduo da indústria de perfumes. Os carvões foram produzidos por ativação física com vapor de água e ativação química com H₃PO₄ na proporção de 1(resíduo):0.5(H₃PO₄), respectivamente nomeados de Vet-H₂O e VetP0.5, estes

materiais apresentaram máximo de adsorção de 145mg g^{-1} para o Vet-H₂O e 122mg g^{-1} para o VetP0.5.

De acordo com a literatura são vários os efeitos envolvidos no processo de adsorção entre o fenol e a superfície do CA podendo ser um processo de interação complexo. Em vários trabalhos, são descritos alguns desses efeitos, em que tem-se estabelecido que a principal forma de interação entre fenol e CA é através da ligação entre os elétrons do sistema- π , ou seja, os elétrons- π do anel aromático do fenol ligam-se aos elétrons π da estrutura aromática do carvão (Nevskaia et al., 2004). Outra forma de interação estabelecida é a formação de um complexo doador-receptor em que os grupos superficiais oxigenados, em especial a carbonila, interagem com o grupo OH do fenol. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção do fenol em CA (Dabrowski et al., 2005; Guillarduci, et. al., 2006). Desta forma, os estudos da adsorção de fenol em CA indicam que não apenas as interações fenol-carvão, via ligação π - π ou formação de complexos doador-receptor, controlam o mecanismo de adsorção, mas também a porosidade do carvão e suas propriedades de atração ou repulsão eletrostática quando os íons estão presentes em solução (Moreno-Castilla et al., 2004).

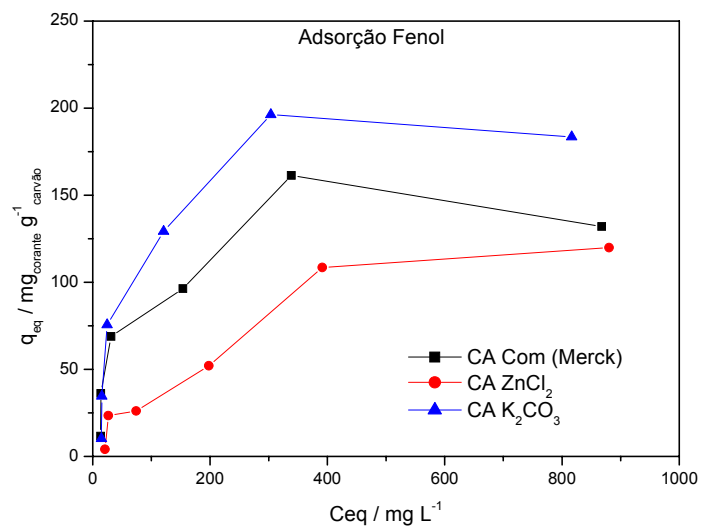


FIGURA 11 Isotermas de adsorção do Fenol para os diferentes carvões ativados em pH natural (pH ~ 6).

Os dados de adsorção de fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich sendo que o modelo de Langmuir forneceu os melhores ajustes para todos os carvões estudados. Os resultados dos ajustes estão resumidos na tabela 6.

TABELA 6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de Fenol nos diferentes carvões ativados.

Fenol			
Materiais	Langmuir		
	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2
CA/ZnCl ₂	175 ± 34	0,002 ± 0,001	0,94
CA/K ₂ CO ₃	214 ± 23	0,014 ± 0,005	0,93
CA/Com	155 ± 20	0,018 ± 0,009	0,88
Materiais	Freundlich		
	n	K_F (mg.l^{-1}) (l.mg^{-1}) ^{1/n}	R^2
CA/ZnCl ₂	0,54 ± 0,11	3,23 ± 2,32	0,91
CA/K ₂ CO ₃	0,34 ± 0,10	21,05 ± 12,86	0,81
CA/Com	0,30 ± 0,10	19,87 ± 12,24	0,76

6 CONCLUSÃO

A utilização dos resíduos madeireiros da extração do óleo essencial de candeia na produção de carvões ativados especiais mostrou-se bastante promissora, visto a obtenção de carvões ativados com alto teor de carbono, elevada estabilidade térmica, estrutura porosa bastante desenvolvida e elevada área superficial.

Os carvões ativados produzidos mostraram alta capacidade de adsorção para as diferentes moléculas modelo testadas (azul de metileno, o corante aniônico vermelho reativo e o fenol), comparadas a outros carvões apresentados na literatura. Os carvões ativados mostraram-se potenciais adsorventes para compostos orgânicos em meio aquoso podendo ser utilizados como uma fonte alternativa de baixo custo para a preparação de carvões ativados, além de agregar valor ao resíduo oriundo do processo de extração do óleo essencial da candeia.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT J. J.; GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1-3, p.1029–1039, June, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Carvão ativado pulverizado para tratamento de água**: especificações: EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. v. 7, 571 p.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal American Chemistry Society**, Washington, p. 373-380, 1951

BESINELLA JUNIOR, B.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F. da; SILVA, C. F. da. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 31, n. 2, p. 185-193, abr./jun. 2009.

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

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras**: recomendações silviculturais, potencialidade e uso da madeira. Brasília: EMBRAPA-CNPQ, 1994. 640 p.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p.1049–1070, Feb. 2005.

EL-HENDAWY, A. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 82, n. 2, p. 272–278, July 2008.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, New York, v. 180, n. 3, p. 209–221, May 2001.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2009. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook**. Columbus, 1982. v.54, 2201.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 11, n. 9, p. 1966- 2005, 2007

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Elmsford, v. 42, n. 1, p. 83, 2004.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, V. R. Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 8-13, Jan. 2010.

NEVSKAIA, D. M.; CASTILLEJOS-LOPEZ, E.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 38, n. 21, p. 5786-5796, Nov. 2004.

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

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. de ; DAVIDE, A. C.; MELLO, J. M. ; OLIVEIRA, A. D.; ACERBI JÚNIOR, F. W. **Manejo sustentado da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch e *Eremanthus incanus* (Less.) Less.)**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2002. 350 p.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, July 2005.

CAPITULO 3

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CONTENDO
CROMO SUPTADO EM CARVÕES ATIVADOS DE CANDEIA
APLICADOS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DECLORINAÇÃO**

1 RESUMO

O aumento populacional associado ao aumento das atividades industriais nas últimas décadas tem intensificado os problemas relacionados à poluição ambiental. A utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido extensivamente investigada e relatada como os sistemas mais promissores para o tratamento de efluentes. Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que apresentam um elevado potencial de oxidação, capaz de oxidar de forma não seletiva uma variedade de contaminantes orgânicos. Esta parte do trabalho teve com objetivo preparar compósitos baseados em Cr suportados em diferentes carvões ativados. Os compósitos foram preparados a partir da impregnação de nitrato de cromo na superfície dos carvões ativados que em seguida foram submetidos ao processo de calcinação, sob atmosfera inerte. Os materiais foram caracterizados por: CHN, TG, MEV, DRX, TPR, adsorção e dessorção de N_2 e Teor de Cr. Os materiais contendo cromo apresentaram uma menor estabilidade térmica e menor teor de carbono comparado aos carvões usados como precursores. A morfologia destes materiais não foi alterada, também não foram encontrados difrações referentes a formação de óxido de cromo cristalino o que evidencia que o cromo esta disperso na superfície do carvão. Os materiais foram testados na decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de água, compostos orgânicos (AM, atrazina e fenol), os materiais mostraram se ativos na decomposição do peróxido mesmo em presença de composto orgânico mostrando que o mecanismo de decomposição não é via radicalar. Nos testes de oxidação os produtos foram monitorados por espectrometria de massas, com ionização por eletrospray. Os materiais mostraram-se ativos na oxidação e decloração do Triadimenol, desetilatraxina e Atrazina.

2 ABSTRACT

Worldwide population growth and an increasing in industrial activity in last decades intensified the environmental pollution problems, mainly due to effluent discharging. The use of advanced oxidation processes (AOPs) have been extensively investigated and reported as the most promising systems for the treatment of effluents. The AOPs are based on the generation of hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) that is highly reactive and nonselective oxidant, capable of oxidizing a wide range of organic contaminants. This part of the study had the objective to prepare materials based on Cr supported in activated carbons. The materials were prepared by impregnation of chromium nitrate on the activated carbons that were then submitted to a heating process under inert atmosphere. The materials were characterized by: CHN, TG, SEM, XRD, TPR, adsorption and desorption of N_2 and content of Cr. Materials containing chromium had less thermal stability and lower carbon content compared to coal used as precursors. The morphology of these materials has not changed, have not been found chromium oxide x-ray diffraction pattern, which shows that chromium oxide phase is dispersed on the surface of activated carbon. The materials were tested in the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of water and solutions containing organic compounds (methylene blue, atrazine and phenol). All materials were very active in the decomposition of hydrogen peroxide even in the presence of organic compounds showing that the decomposition mechanism is not free-radical one. In tests of oxidation, the products were monitored by mass spectrometry with electrospray ionization. Chromium dispersed on activated carbon are active for both oxidation and dechlorination of triadimenol, desethylatrazine and atrazine.

3 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional associado ao aumento das atividades industriais tem agravado os problemas relacionados à poluição ambiental tornando-os cada vez mais preocupantes, podendo destacar a poluição dos recursos hídricos. Têm-se intensificado a busca por tecnologias inovadoras que possam ser aplicadas em processos ambientais e industriais, destacando o desenvolvimento de novos materiais a partir de rejeitos agroindustriais, que possam auxiliar na redução de alguns problemas que afetam o ambiente, preservando os recursos naturais, a saúde humana e dos ambientes aquáticos, além de atender as normas da legislação para o lançamento de efluentes e disposição de resíduos.

O carvão ativado tem sido largamente utilizado como material adsorvente e como suporte para catalisadores em uma variedade de processos industriais bem como em aplicações ambientais. A crescente utilização de carvões ativados como suporte catalítico em diversos processos pode ser atribuída a algumas de suas propriedades como elevada área superficial, porosidade desenvolvida, estabilidade térmica, química superficial altamente diversificada, dentre outras.

As limitações das tecnologias convencionais utilizadas para remoção de compostos orgânicos têm motivado o desenvolvimento de tecnologias efetivas que permitam resolver os problemas. A utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido extensivamente investigada e relatada como os mais promissores para o tratamento de efluentes, tornando-se uma alternativa para reduzir os contaminantes orgânicos desses efluentes, que geralmente está relacionada à presença de substâncias recalcitrantes. Os POA são baseados na geração de radicais hidroxila que apresentam um elevado potencial de oxidação,

capaz de oxidar de forma não seletiva uma variedade de contaminantes orgânicos (Peréz, et al., 2006).

Nesta parte do trabalho foram preparados materiais contendo óxido de cromo suportado em diferentes carvões ativados, produzidos na primeira etapa do trabalho estes materiais foram caracterizados e testados quanto a sua capacidade de oxidação e de cloração de alguns compostos orgânicos utilizados como defensivos agrícolas com potencial de contaminação ambiental tais como o herbicida atrazina e o fungicida triadimenol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo dos Materiais

Os materiais contendo cromo suportado em carvão ativado (CA) foram preparados utilizando os carvões produzidos a partir do resíduo de candeia, CA ZnCl_2 e CA K_2CO_3 e o carvão ativado comercial (Merck). Os CAs foram impregnados com um sal de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) na proporção de 13% de cromo (m/m) (Oliveira et al. 2008), Para impregnação foram utilizados 8,00 g de carvão ativado, 8,00 g de nitrato de cromo e 50 mL de água, que foram colocados em contato e deixados sob agitação em uma chapa aquecedora a uma temperatura de $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ até a completa evaporação da água em seguida o material foi levado para a estufa a 110°C e deixados por 12h, posteriormente o material foi colocado em um forno tubular sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 100 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e mantidos por 3 horas a 500°C para calcinação (figura 1).

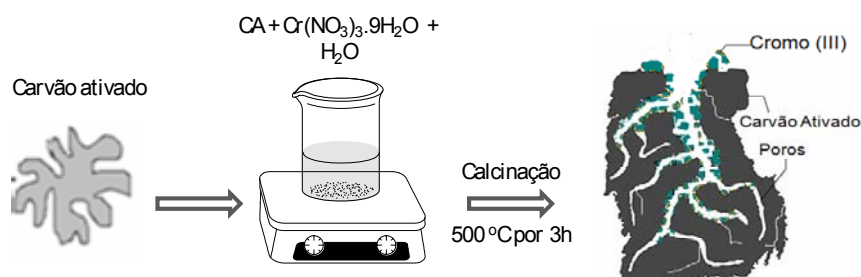


FIGURA 1 Esquema da preparação dos materiais.

4.2 Caracterização dos Materiais

4.2.1 Determinação do teor de Cromo

A quantidade de cromo nos compósitos foi determinada utilizando-se o método espectrometria de UV-Vis, após digestão nitro-perclórica. A determinação de cromo foi feita em triplicada, em que pesou-se 50 mg de material em tubos de digestão e adicionou-se 6 mL de solução nitro-perclórica (2:1). A mistura foi submetida a aquecimento gradativo até 300°C e mantido nesta temperatura por cerca de 3 horas até a completa digestão da matéria orgânica e oxidação do Cr^{+3} á Cr^{+6} . Em seguida as amostras foram diluídas e a leitura feita em um espectrômetro de UV-Vis no comprimento de onda de 430 nm. O esquema é mostrado na figura 2.

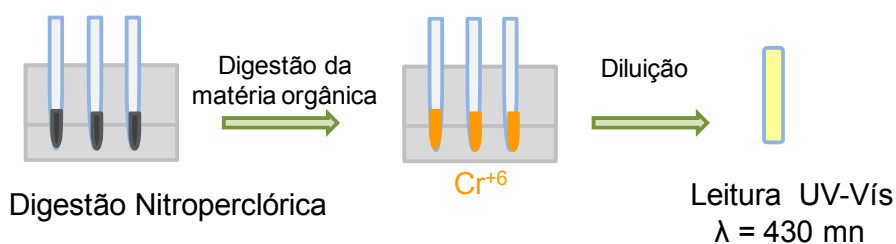


FIGURA 2 Esquema do processo de determinação do teor de Cr.

4.2.2 Análise Elementar

As amostras foram analisadas quanto aos teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, em um aparelho Thermo FLASH EA serie 1112. O teor de oxigênio das amostras foi obtido por diferença.

4.2.3 Análise Termogravimétrica

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG 60 AH. As amostras foram aquecidas de 30°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂.

4.2.4 Área Superficial BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂, foram realizadas a 77K em um equipamento AUTOSORB-1 MP, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 250°C sob fluxo de nitrogênio por 12h. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N₂ usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão (p/p₀=0,200).

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

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

4.2.6 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de raios-X, Rigaku Geigerflex. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação K α do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de 1°0min⁻¹, utilizando-se a

contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se variação angular de 5° e 50°.

4.2.7 Redução à Temperatura Programada

As análises de redução à temperatura programada (TPR) utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) foram realizadas pelo monitoramento do consumo de hidrogênio por meio de um detector de condutividade térmica sob fluxo de 80 mL min⁻¹ (mistura de 5% de H₂ em N₂) corrente 150 mA e atenuação 16. A taxa de aquecimento do forno durante a análise de 10°C min⁻¹ de 25 a 800°C.

4.3 Propriedades Catalítica dos Compósitos

4.3.1 Decomposição de Peróxido de Hidrogênio

A capacidade de decomposição do H₂O₂ é avaliada através de medidas direta da quantidade de O₂ formado através do esquema mostrado na figura 3, pela reação de decomposição do peróxido, em que 1 mol de H₂O₂ decomposto é diretamente proporcional á formação de ½O₂. Através da equação dos gases ideais PV = nRT é possível determinar o número de mol de O₂ formado a partir do volume de O₂ desprendido e relacionar com número de mol de H₂O₂ decomposto.

As medidas foram realizadas utilizando 2,0 mL de solução de H₂O₂ 50%, 5 mL de água e 30,0 mg dos materiais, que foram colocados em um balão com saída lateral acoplado a um sistema para monitorar formação de O₂ por deslocamento de coluna de líquido com equalizador de pressão. A reação foi mantida sob agitação constante a temperatura de 25°C. A fim de verificar o

mecanismo de decomposição do H_2O_2 , foi realizado testes na presença de compostos orgânicos no qual a água foi substituída por soluções de Azul de Metileno (50 mg.L^{-1}), Atrazina (15 mg.L^{-1}) e Fenol (15 mg.L^{-1}).

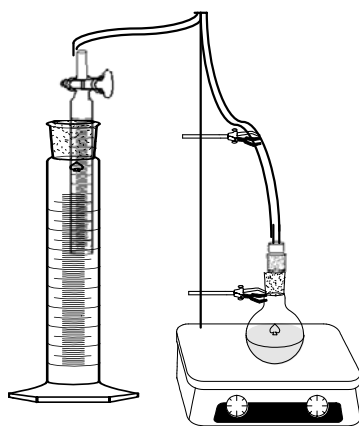


FIGURA 3 Representação do sistema para monitora a evolução de O_2 na degradação de peróxido de hidrogênio.

4.3.2 Testes de Lixiviação

A partir da decomposição de peróxido em presença de água foi realizado um teste de lixiviação em que o líquido remanescente do processo de decomposição de H_2O_2 foi filtrado e em seguida pegou-se 5 mL desse filtrado que foi novamente submetido ao teste catalítico na presença de peróxido a fim de verificar a sua atividade na decomposição do mesmo.

4.3.3 Testes de Oxidação e Decloração

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se soluções padrão de atrazina, desetilatrizina (2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-amino-s-triazina), triadimenol nas concentrações de 15 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1}

respectivamente. A taxa de oxidação das substâncias foi realizada utilizando-se 10 mg do material, deixado-se 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 os produtos de oxidação e de cloração foram monitorados por espectrometria de massas. As análises foram realizadas por LC/MS Trap (Agilent-1100), as amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 µL/min, com controle de carga no quadripolo (ICC) ajustado para 30000. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325° C e fluxo de 5 L.min⁻¹, pressão de nebulização de 10 psi, com potencial de extração de íons de -3500 V, estabilidade do composto 35% em relação ao composto de calibração do espectrômetro de massas, massa alvo ajustada para 200 para a atrazina e desetilatraxina e 300 para o triadimenol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Determinação do teor de cromo

A quantidade de cromo nos compósitos determinada pela espectrometria de UV-Vis, estão apresentadas na tabela 1.

TABELA 1 Teor de cromo nos compósitos preparados.

Compósitos	% Cr
CA ZnCl ₂ /Cr	7,6
CA K ₂ CO ₃ /Cr	5,2
CA Com/Cr	6,3

A partir da determinação do teor de cromo nos compósitos preparados podemos observar que apenas parte do cromo inicialmente impregnado foi retido na estrutura dos carvões visto que o teor inicial de cromo adicionado aos carvões ativados foi de 13% em massa.

5.1.2 Análise Elementar

Na tabela 2 são mostrados a composição elementar dos materiais preparados. A redução observada para o teor de carbono nos materiais comparada aos carvões precursores evidencia a presença de cromo após a impregnação. Parte desta redução é justificada pela provável perda de massa do material durante a etapa de calcinação a 500°C.

TABELA 2 Composição elementar dos materiais

Materiais	%N*	%C*	%H*	H/C
CA ZnCl ₂	0	64	4	0,063
CA ZnCl ₂ /Cr	1	60	3	0,05
CA K ₂ CO ₃	0	76	2	0,026
CA K ₂ CO ₃ /Cr	1	58	2	0,034
CA Com	0	89	1	0,011
CA Com/Cr	0	67	3	0,04

* Média de duas repetições

5.1.3 Análise Termogravimétrica

A partir das análises termogravimétricas realizadas em atmosfera inerte mostradas na figura 4 observa-se que para todos os materiais há uma perda de massa em temperaturas menores que 100°C que pode ser atribuída à perda de água. Para o nitrato de cromo (Cr(NO₃)₃.9H₂O) é observado entre 100°C e 200°C uma perda de massa bastante acentuada que esta associada à perda de água de hidratação juntamente com a decomposição do nitrato que levam a formação de produtos gasosos como NO, N₂O, H₂O entre outros (Malecki & Malecka, 2006). Entre 430 e 470°C é também observado uma pequena perda de massa que corresponde a completa decomposição do nitrato de cromo tornando estável com a formação de óxido cromo (Cr₂O₃) (Malecki et al., 2003). Os materiais preparados apresentaram uma menor estabilidade térmica quando comparados aos respectivos carvões ativados, segundo Oliveira e colaboradores o cromo presente pode catalisar a decomposição do material (Oliveira et al., 2008). Para os materiais contendo cromo a decomposição térmica em N₂ começa próximo a 400°C ocorrendo estabilização da massa após 600°C enquanto a decomposição térmica dos carvões ativados começa a partir de 450°C estabilizando-se próximo

a 700°C. Os materiais preparados apresentaram um perfil de perda de massa semelhante aos carvões utilizados como precursor.

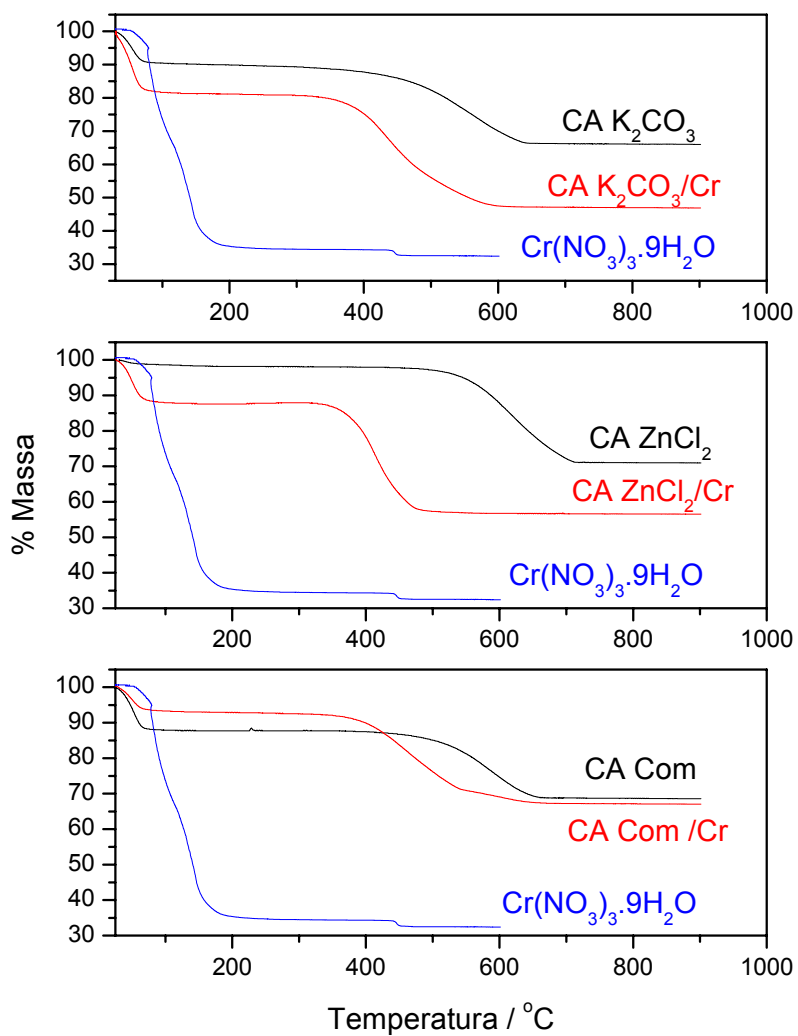


FIGURA 4 Análise termogravimétrica em N₂ dos materiais preparados e dos respectivos carvões.

5.1.4 Área Superficial BET

Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K dos compósitos preparados.

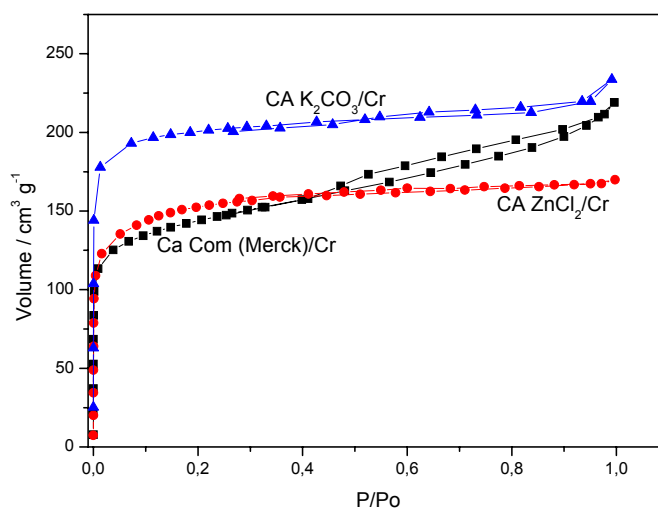


FIGURA 5 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K dos compósitos preparados.

De acordo com as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais preparados, é possível verificar uma redução na área dos materiais preparados, que pode ser atribuída a colapsos de alguns poros na estrutura dos materiais durante a calcinação e a presença de cromo (tabela 3.2). Os compósitos apresentam área superficial de $560 m^2 g^{-1}$, $770 m^2 g^{-1}$ e $530 m^2 g^{-1}$ respectivamente para os materiais CA $ZnCl_2/Cr$, CA K_2CO_3/Cr e CA Com (Merck)/Cr. O perfil das isotermas não foi afetado com o processo de impregnação do Cr aos carvões.

Diante dos dados mostrados na tabela 3 o volume de poros dos materiais apresentou uma redução comparada ao dos respectivos carvões. O CA K_2CO_3/Cr

foi o compósito que apresentou uma menor redução tanto na área quanto no volume de poros que foi cerca de 10% e 17% respectivamente.

TABELA 3 Parâmetros de caracterização textural.

Compósitos	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{total} [cm ³ g ⁻¹]	V_{micro} [cm ³ g ⁻¹]	V_{meso} [cm ³ g ⁻¹]
Ca Com	894	0,64	0,43	0,21
CA Com/Cr	530	0,33	0,21	0,12
CA ZnCl ₂	1305	0,75	0,64	0,11
CA ZnCl ₂ /Cr	560	0,26	0,24	0,02
CA K ₂ CO ₃	860	0,41	0,37	0,04
CA K ₂ CO ₃ /Cr	770	0,34	0,31	0,03

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 6 são mostradas as micrografias dos carvões ativados CA ZnCl₂, CA K₂CO₃, CA Com (Merck) e dos materiais preparados a partir destes carvões. Pode-se observar que não ocorreu modificações na morfologia dos CAs após a impregnação do cromo na superfície. A estrutura observada nos carvões, em formato de crateras do tipo colméia e poros bastante desenvolvidos, foi mantida no compósito.

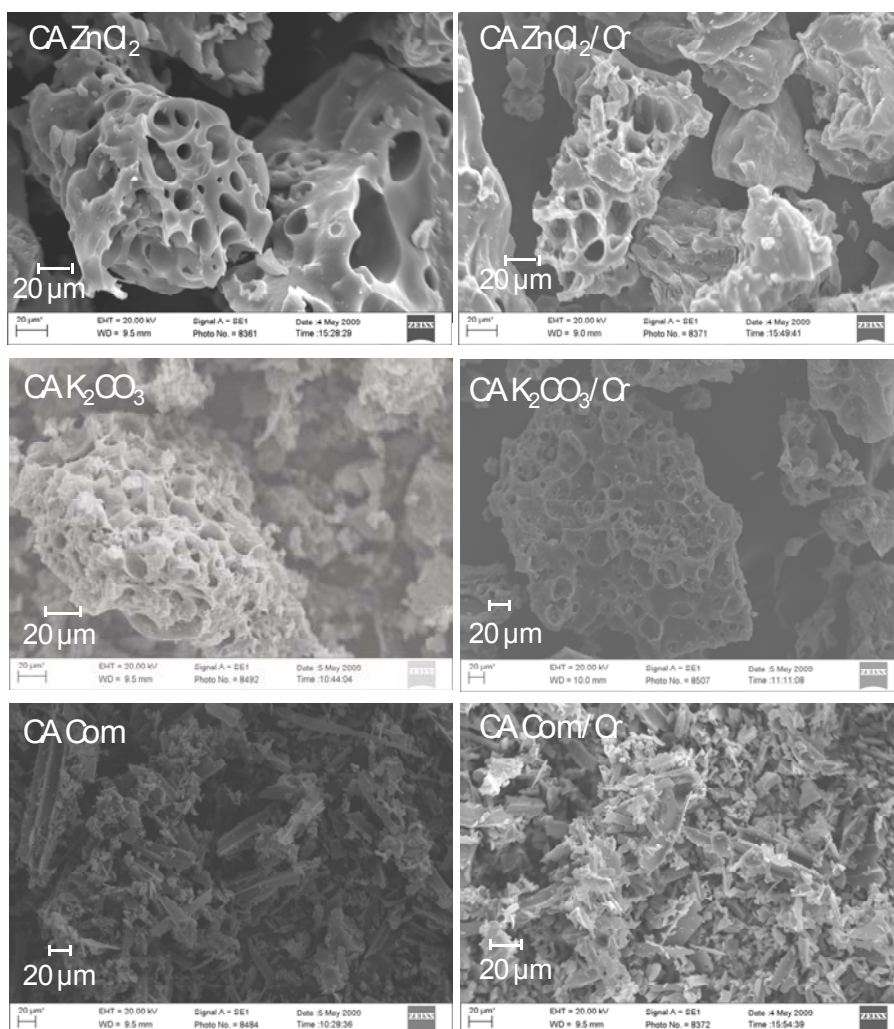


FIGURA 6 Micrografias dos carvões e dos materiais contendo cromo.

5.1.6 Difratomia de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos materiais contendo cromo são mostrados na Figura 7. Não foram observadas difrações significativas referentes

a formação de fases de óxidos de cromo cristalinas na superfície dos compósitos provavelmente por encontrar-se disperso na superfície do carvão.

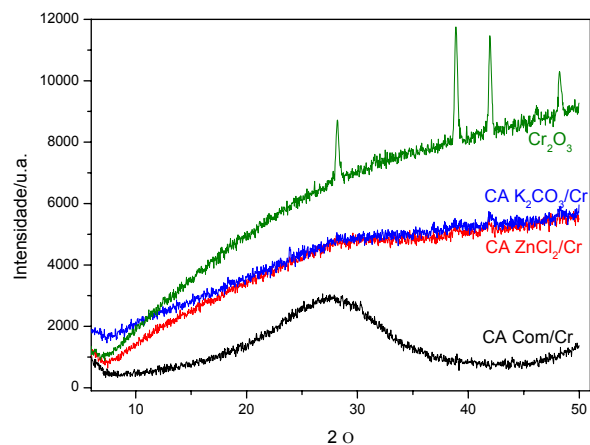


FIGURA 7 Difratoograma de raios-X do óxido de cromo(III) e dos materiais contendo cromo

5.1.7 Redução à Temperatura Programada

Na Figura 8 são apresentados os perfis de redução para os compósitos estudados. Os materiais preparados obtiveram um maior consumo de H₂ comparado aos carvões usados como precursores o que é uma evidencia da presença de cromo. Segundo Kanervo o aumento no consumo de H₂ é proporcional ao aumento no teor de Cr, o que corrobora os resultados encontrados, em que o material com menor teor de cromo, CA K₂CO₃/Cr com 5,2%, apresentou um menor consumo de H₂ entre os materiais preparados (Kanervo & Krause, 2002).

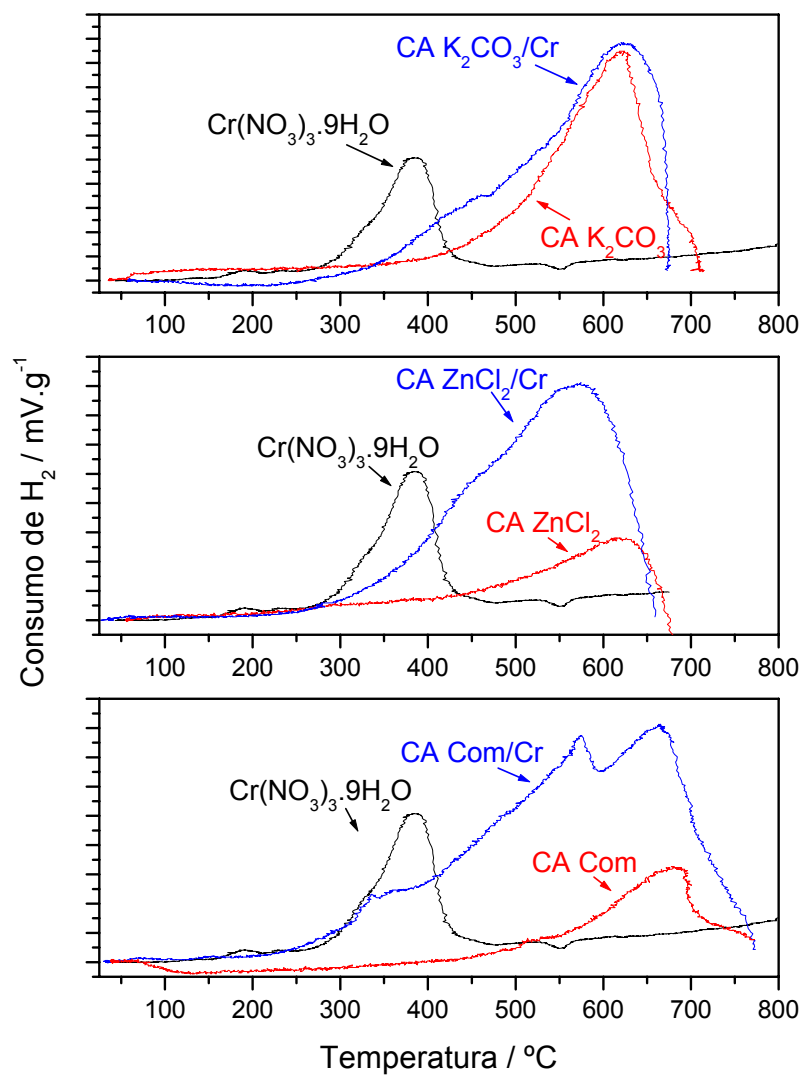


FIGURA 8 Perfil de Redução a Temperatura Programada (TPR) dos materiais contendo cromo e de seus respectivos precursores.

5.2 Avaliação das Propriedades Catalítica dos Materiais

5.2.1 Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Na Figura 9 são apresentados os resultados da atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 para carvões e para os materiais contendo Cr, em meio aquoso.

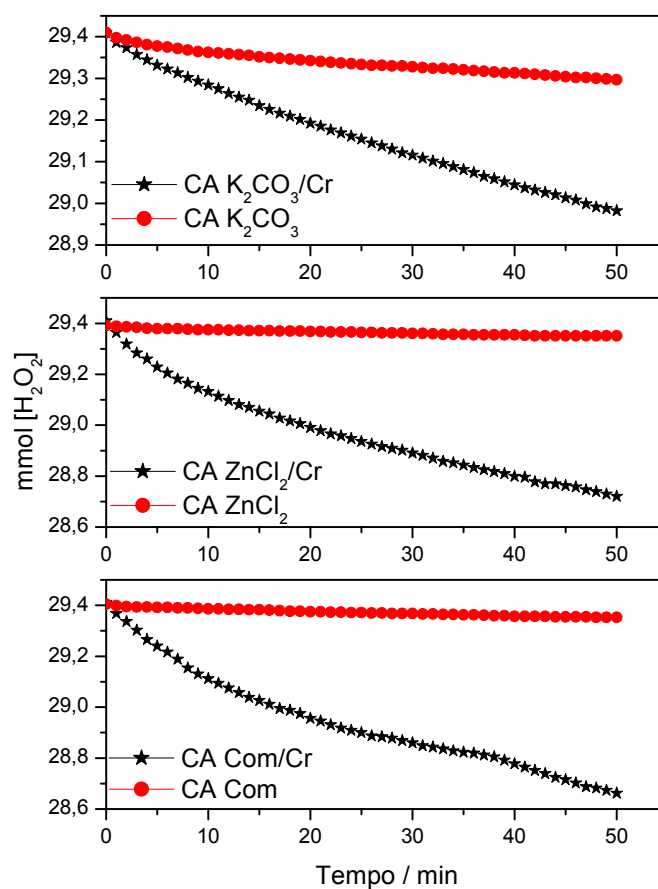
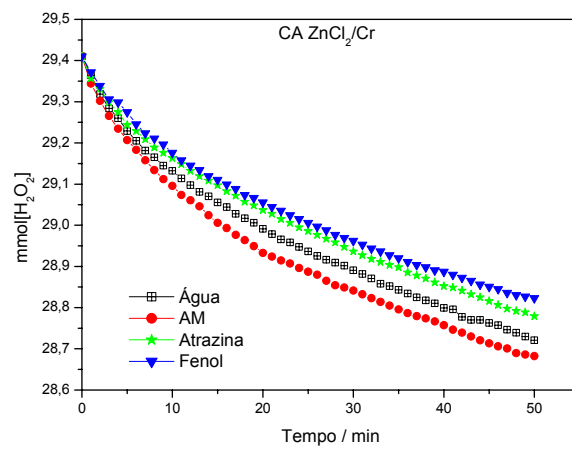
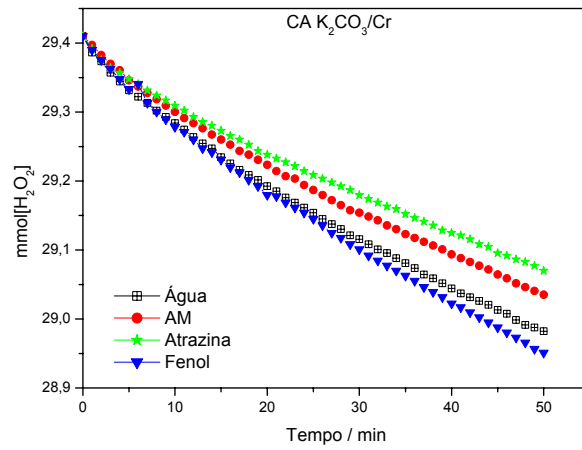


FIGURA 9 Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de água pelos materiais estudados.

Através da figura 9 verifica-se que os materiais apresentaram atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio, os valores encontrados foram muito próximos aos encontrados por Ramos, para compósitos de goethita impregnada em carvões ativados produzidos a partir de defeitos PVA do café (Ramos et al., 2008).

A atividade catalítica se deve a presença de cromo nos materiais visto que os respectivos carvões utilizados como precursor não apresentaram atividade catalítica. De acordo com Magalhães (2007), o cromo é ativo na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e aumenta a atividade com o aumento do teor de Cr no material.

Quando a reação de decomposição de peróxido é conduzida na presença de compostos orgânicos a atividade catalítica dos materiais não foi afetada de forma significativa, como mostrado na figura 10, sugerindo que o mecanismo de decomposição do H_2O_2 não se processa via formação de radicais hidroxila. Lee et al. (2001) sugerem que um mecanismo do tipo vacância pode estar envolvido no sistema de decomposição do H_2O_2 , neste mecanismo o oxigênio da molécula de H_2O_2 é adsorvido pela superfície do catalisador, em que a formação de O_2 não é afetada pela competição dos intermediários da decomposição de H_2O_2 pelo composto orgânico presente (Lee et al., 2001).



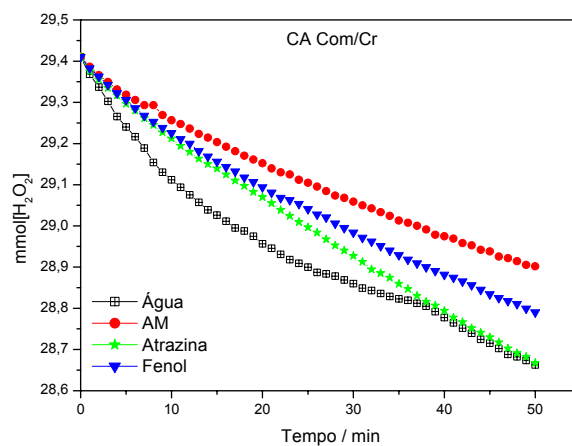


FIGURA 10 Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos para os diferentes materiais.

5.2.2 Teste de Lixiviação

Na Figura 11 é apresentado o teste de lixiviação proposto a fim de verificar a presença de espécies ativas no líquido remanescente do processo de decomposição do H_2O_2 , através deste teste pode-se verificar que a decomposição do H_2O_2 ocorre somente na presença do catalisador heterogêneo. Pode-se observar que todos os materiais apresentaram o mesmo perfil de decomposição do H_2O_2 e que não apresenta lixiviação, mostrando que o processo de decomposição do peróxido ocorre em fase heterogênea.

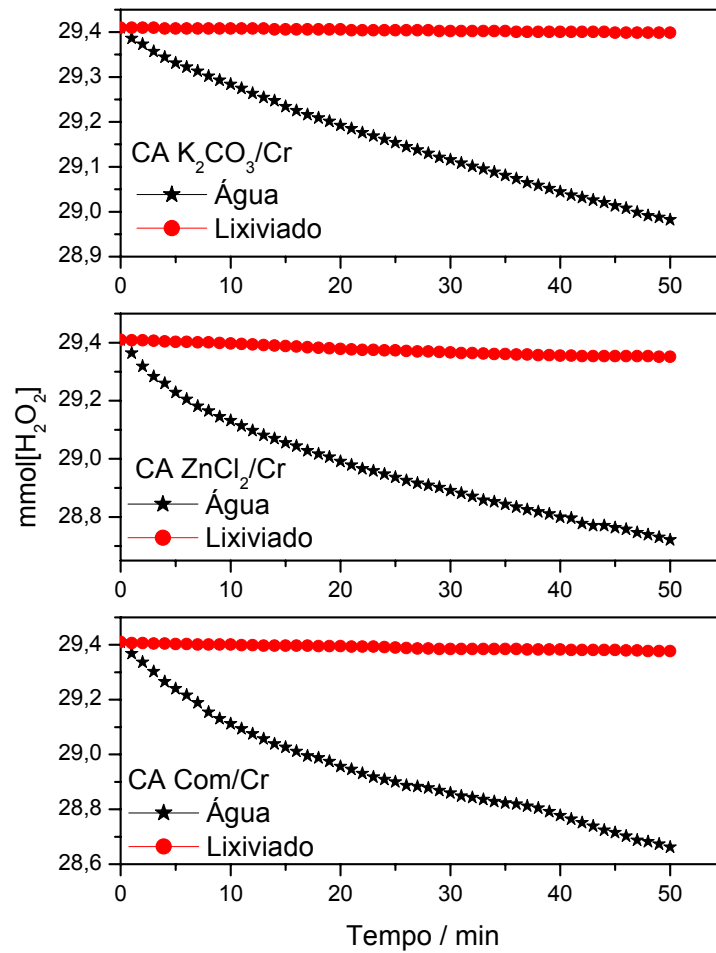


FIGURA 11 Teste de lixiviação na decomposição do peróxido de hidrogênio em meio aquoso.

5.2.3 Testes de Oxidação e Decloração

5.2.3.1 Triadimenol

Os materiais preparados foram testados na oxidação e decloração do pesticida triadimenol, também foi avaliada a capacidade absorptiva na ausência de peróxido de hidrogênio. Na figura 12 é apresentado o espectro de massas do padrão de triadimenol, no qual o sinal $m/z = 296$ refere-se à molécula de triadimenol ($MM = 295 \text{ g mol}^{-1}$) protonada e $m/z = 318$ refere-se ao aduto triadimenol e sódio ($MM = 295+23 \text{ g mol}^{-1}$).

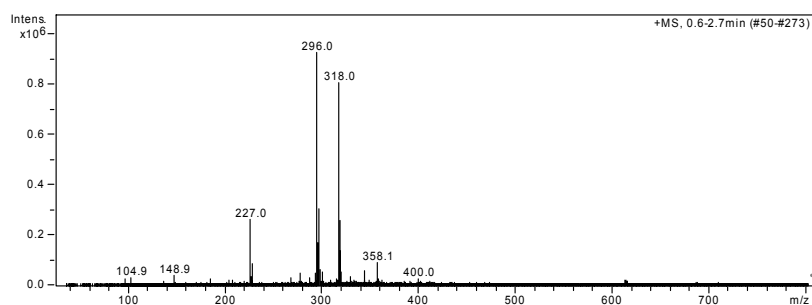


FIGURA 12 Espectro de massas obtido por ESI-MS da solução padrão de triadimenol.

Na figura 13 é mostrado um esquema representativo do processo de substituição do Cl que é confirmada pelo aparecimento do produto de quebra oxidativa com sinal $m/z = 138$ nos espectros de massa

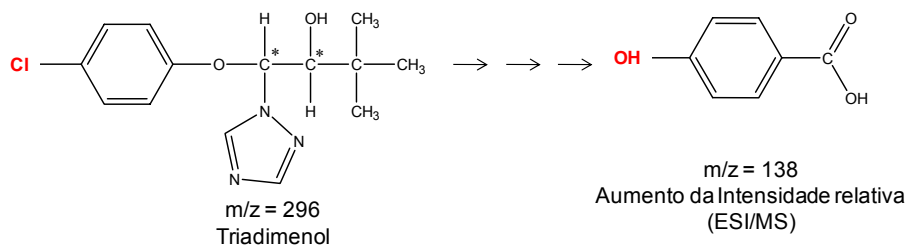


FIGURA 13 Esquema do processo de declorinação do fungicida triadimenol.

Nas figuras 14, 15 e 16, são apresentados os espectros de massas para os testes de oxidação e adsorção do triadimenol, para os compósitos CA ZnCl₂/Cr, CA K₂CO₃/Cr e CA COM/Cr, respectivamente. Nos espectros de massa após 2h e 8h de reação pode-se observar a formação de produtos de oxidação.

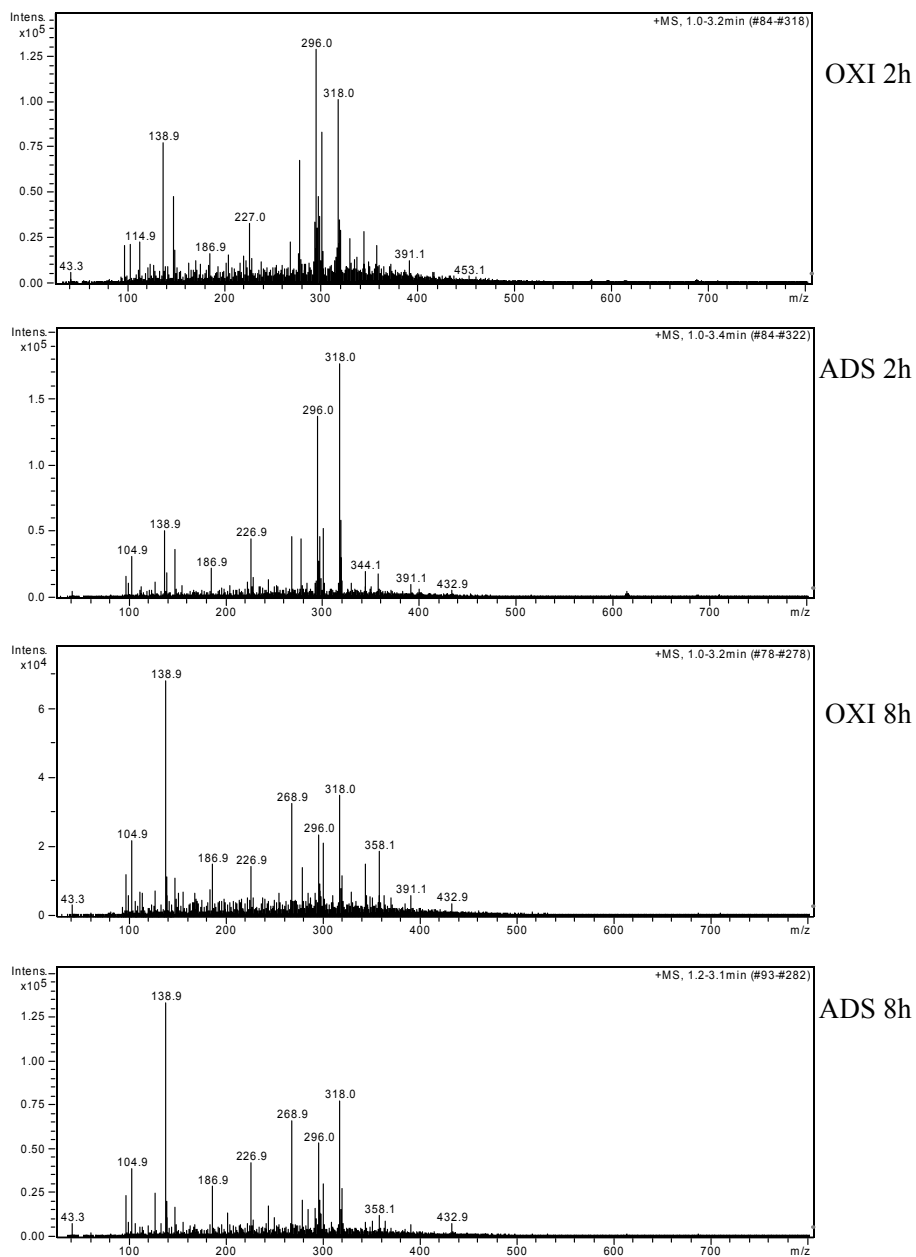


FIGURA 14 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA Com (Merck)/Cr.

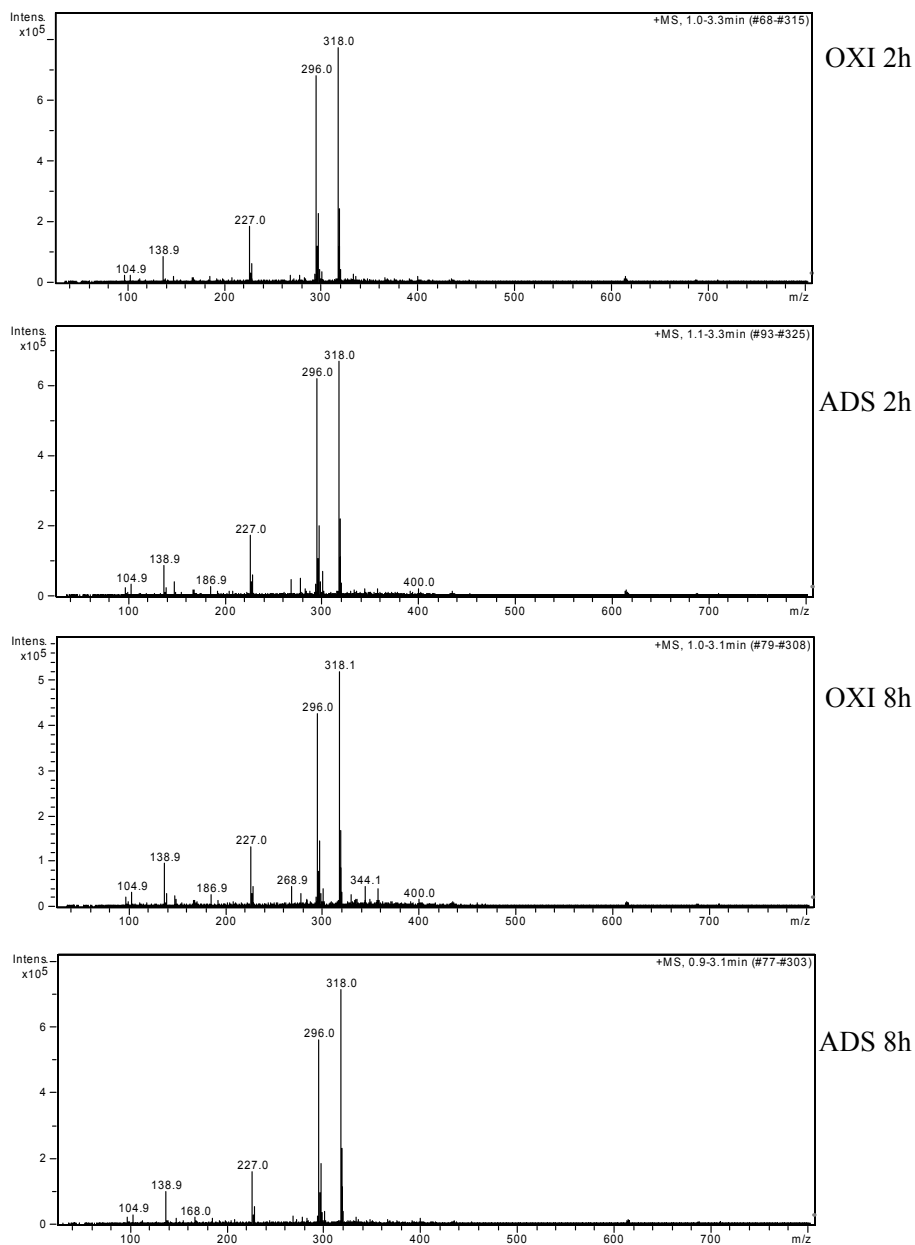


FIGURA 15 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA ZnCl₂/Cr.

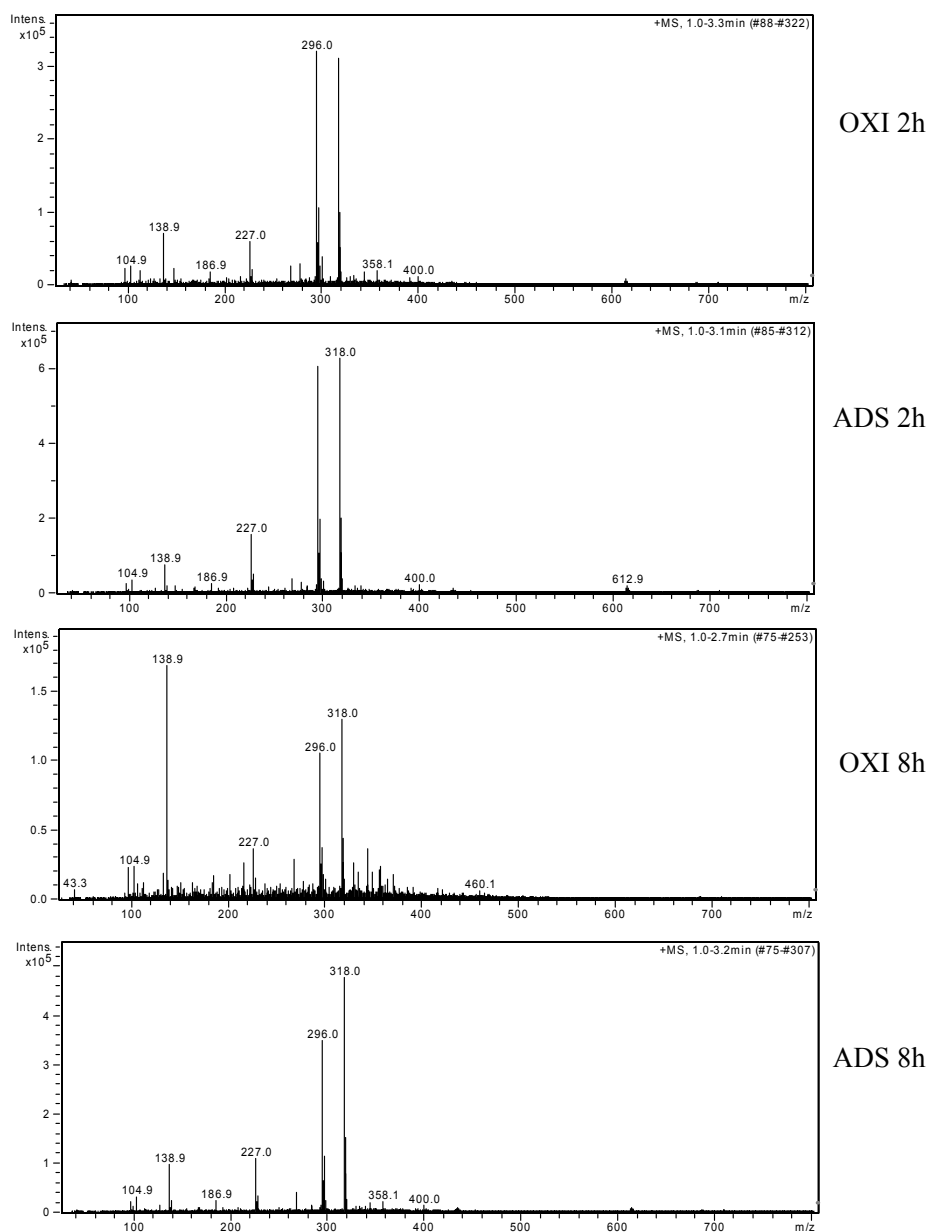


FIGURA 16 Espectros de massas do triadimenol após 2 e 8h de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com o CA K₂CO₃/Cr.

De acordo com os espectros de massas apresentados nas figuras 13, 14 e 15 observa-se que o processo de adsorção é significativo na remoção do triadimenol, no entanto o processo de oxidação do triadimenol é mais efetivo.

Através dos espectros para todos os compósitos pode-se verificar que o produto com sinal $m/z = 138$ foi encontrado com uma intensidade significativa sugerindo que o mecanismo de oxidação favorece a formação deste produto de quebra oxidativa. De acordo com o perfil isotópico, acredita-se que este produto seja uma espécie não clorada, sugerindo que a é a rota de declorinação oxidativa do triadimenol seja favorecida sendo mais eficiente no processo de oxidação comparado ao de adsorção. Nos espectros de massas da adsorção podem ser observados alguns produtos de reação sugerindo que o processo de adsorção, no material contendo cromo, seja reativo, pois nos testes com os carvões sem a presença do cromo não foram encontrados produtos de oxidação.

5.3.2.2 Desetilatrizona

De acordo com os testes de adsorção e oxidação realizados com o padrão da molécula de desetilatrizona (2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-amino-s-triazina) foi possível observar que o processo de adsorção é significativo na remoção da molécula, porém o processo de oxidação é mais ativo além de favorecer a rota de declorinação. Acredita-se que a declorinação-hidroxilação da molécula pode ser iniciada por um ataque ao anel da s-triazina na posição C-Cl, resultando na oxidação do anel aromático heterocíclico em que o átomo de Cl é substituído por um grupo hidroxila (OH). Esta rota pode ser confirmada pelo aparecimento e conseqüente aumento do sinal $m/z = 170$ que corresponde a esta substituição nos espectros de massa após 5h e 24h de reação. É observado também com elevada intensidade o sinal $m/z = 149$ que é referente a um produto de oxidação da desetilatrizona. De acordo com seu perfil isotópico verifica-se a

ausência do Cl, confirmando que a rota de dechlorinação é favorecida. Na figura 17 é mostrado um esquema representativo do processo de substituição do Cl pela hidroxila que é confirmada pelo aparecimento do sinal $m/z = 170$ nos espectros de massa.

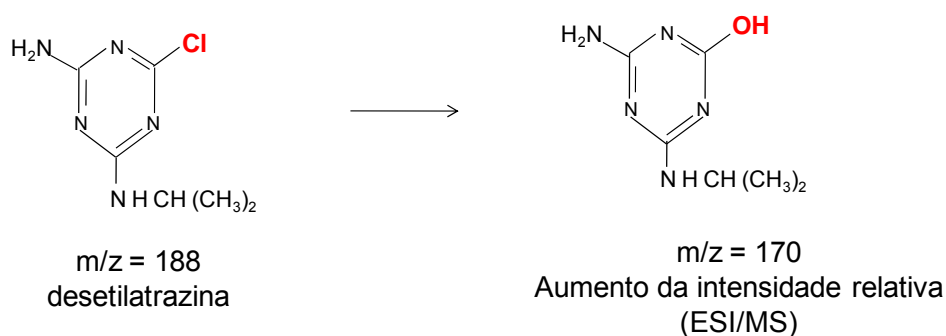


FIGURA 17 Esquema do processo de dechlorinação da molécula de desetilatrizina.

Na Figura 18 é apresentado o espectro de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) da solução padrão da desetilatrizina (2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-amino-s-triazina) com $m/z = 188$.

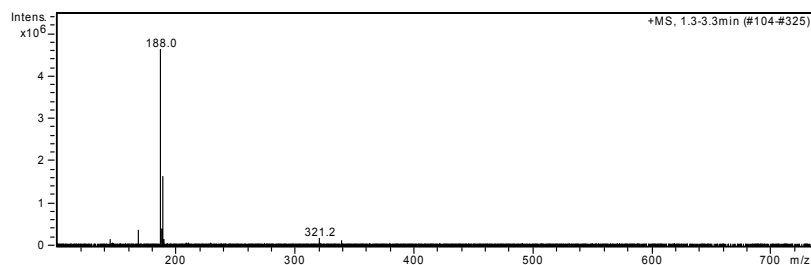


FIGURA 18: Espectro de massas solução padrão da desetilatrizina

Nas Figuras 19, 20 e 21 são apresentados os espectros de massas dos compósitos CA Com (Merck)/Cr, CA $ZnCl_2$ /Cr e do CA K_2CO_3 /Cr após 5 e 24h de oxidação. Para fins de comparação também são mostrados os espectros de

massas após 5 e 24h de adsorção onde também podem ser observados alguns produtos de reação sugerindo que o processo de adsorção seja reativo.

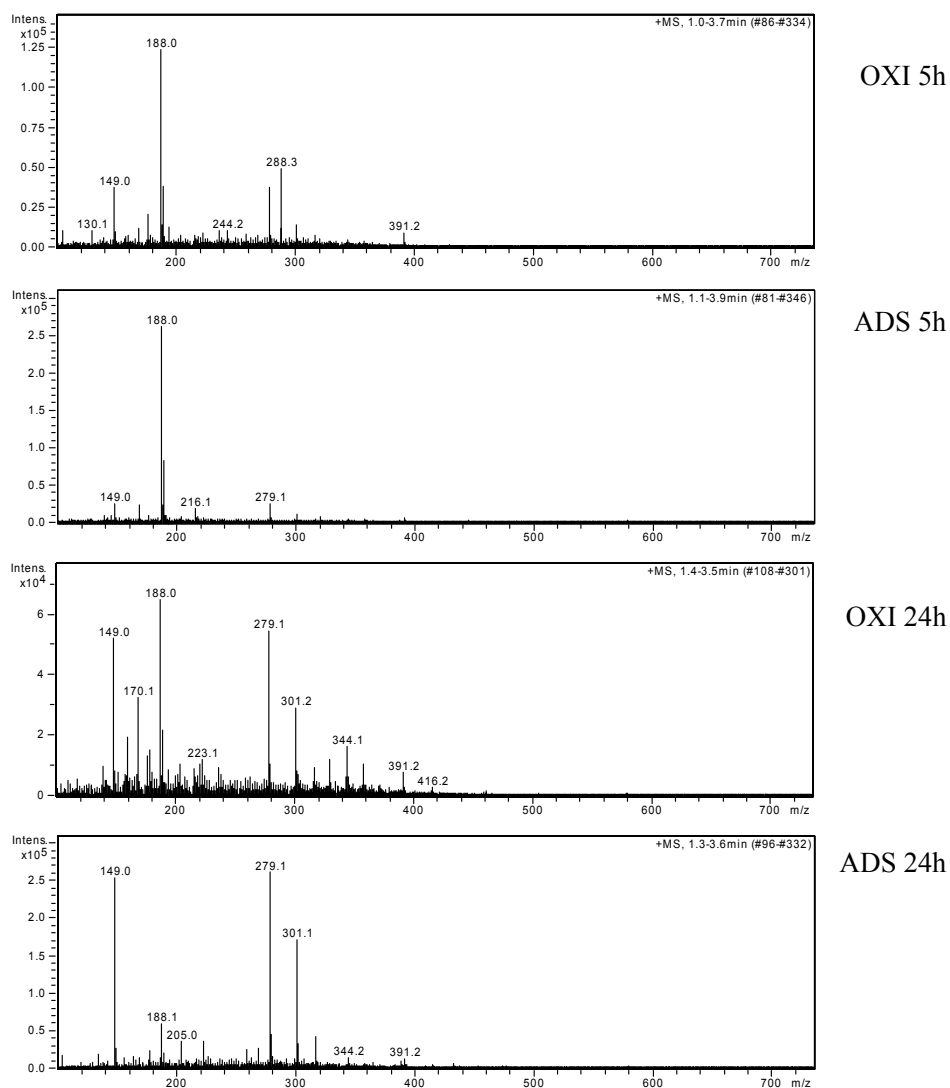


FIGURA 19 Espectros de massas da desetilatrazina após 5 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS). com CA Com (Merck)/Cr.

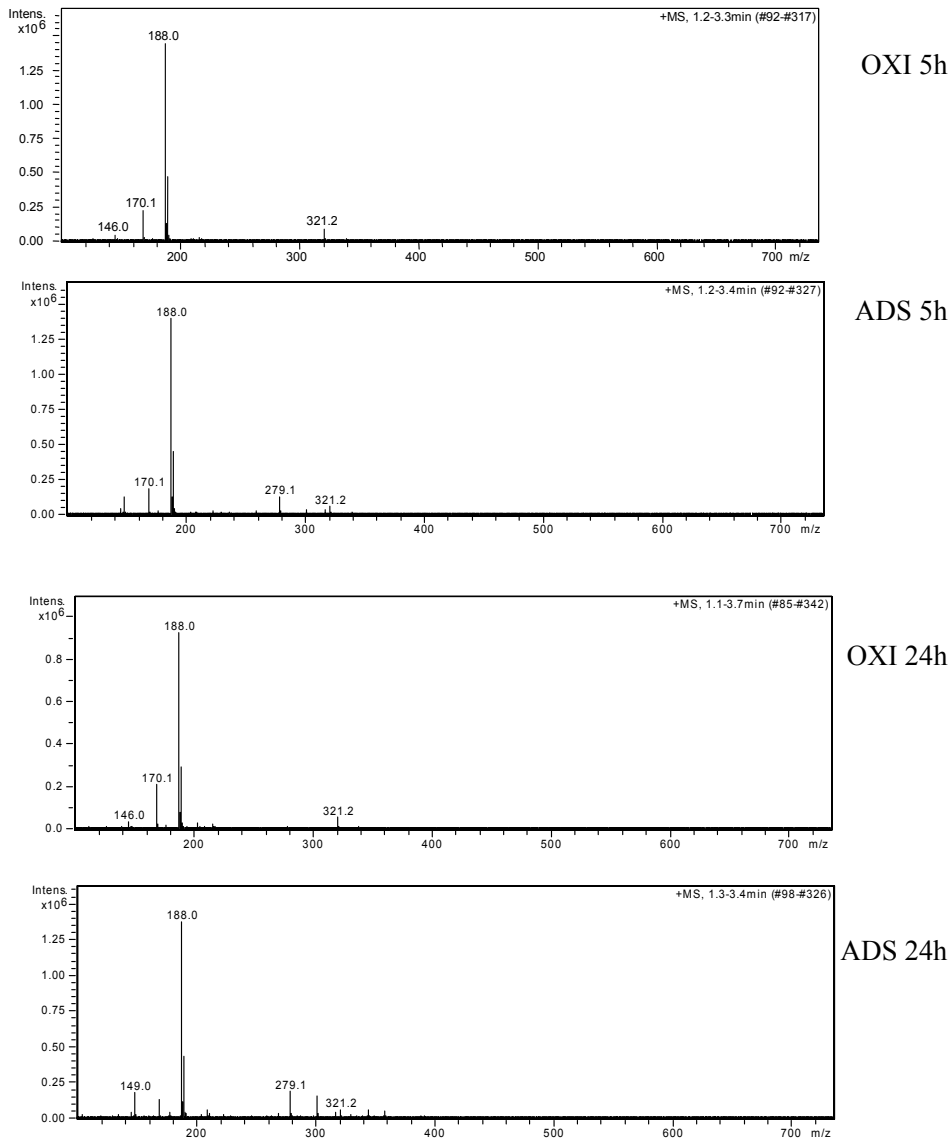


FIGURA 20 Espectros de massas da desetilazina após 5 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS). com CA ZnCl₂/Cr.

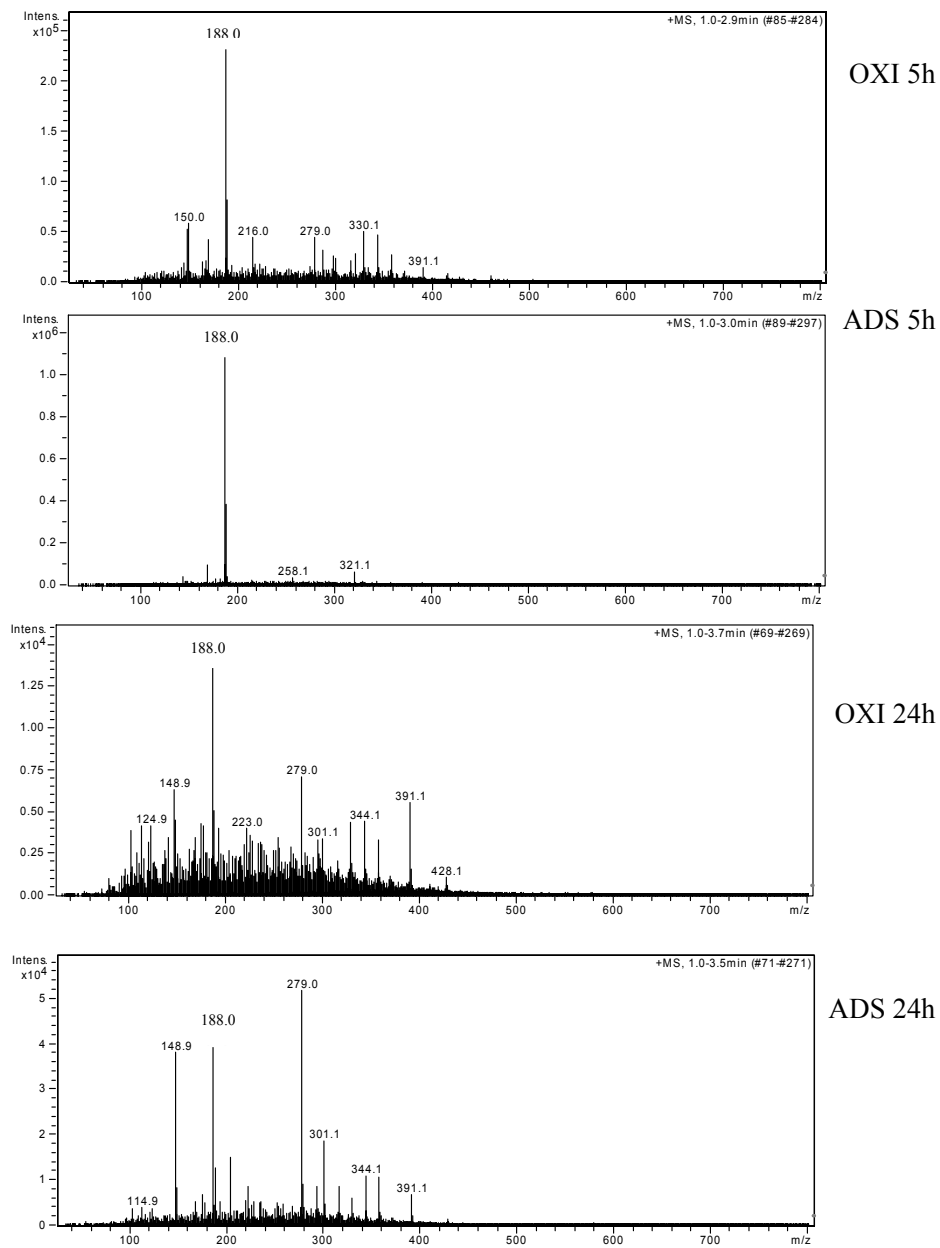


FIGURA 21 Espectros de massas da desetilazina após 5 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS), com CA K_2CO_3/Cr .

5.3.2.3 Atrazina

Os teste de oxidação e declorinação da molécula de atrazina (2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-etilamino-s-triazina) foram realizados utilizando apenas dois dos materiais preparados o CACom/Cr e o CAZnCl₂/Cr. Na figura 22 é apresentado o espectro de massas do padrão da atrazina.

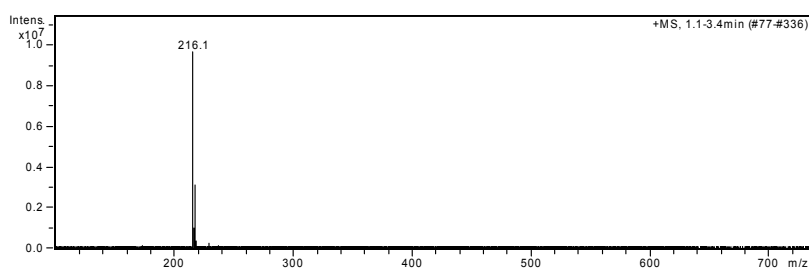
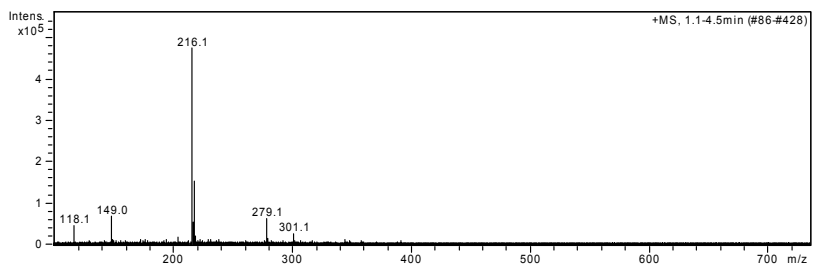
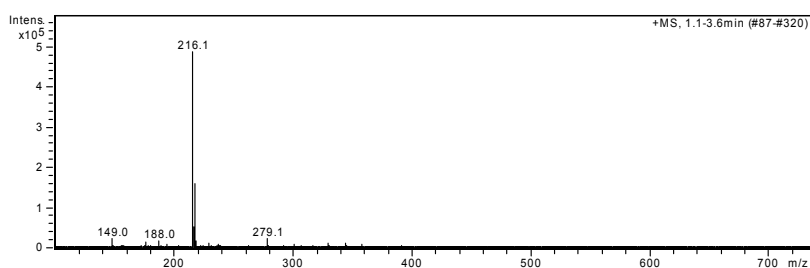


FIGURA 22 Espectro de massas da solução padrão de Atrazina.

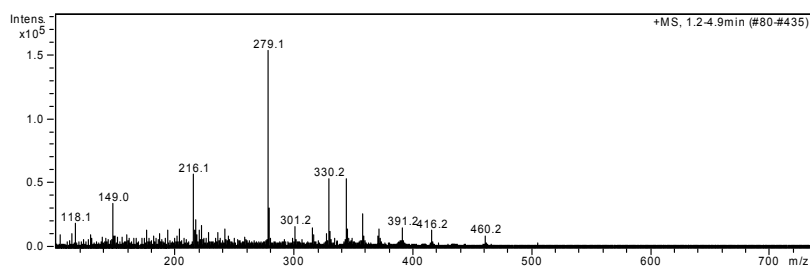
Nas figuras 23 e 24 são apresentados os espectros de massas após 2 e 24h de reação.



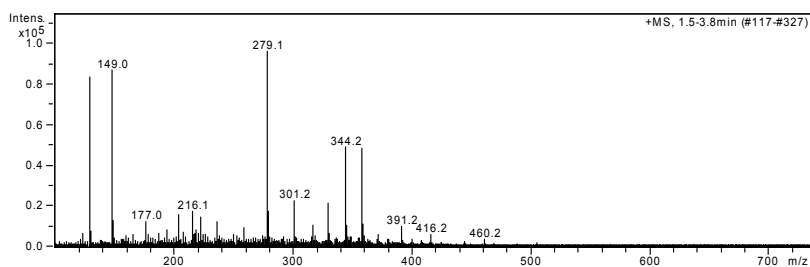
OXI 2h



ADS 2h

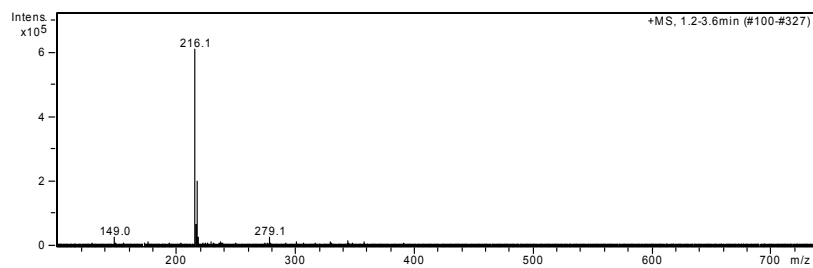


ADS 24h

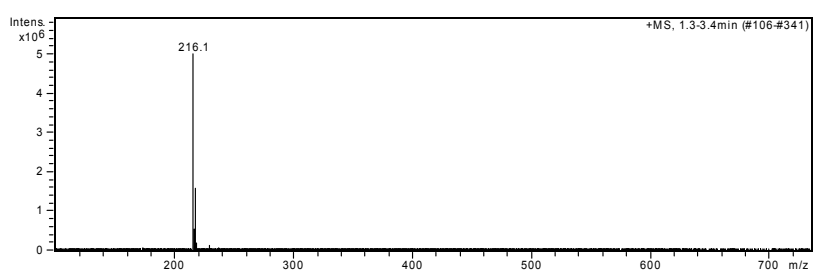


OXI 24h

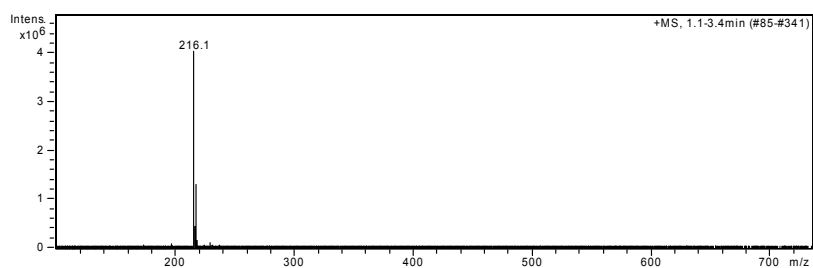
FIGURA 23 Espectros de massas da atrazina após 2 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS) com CA Com(Merck)/Cr.



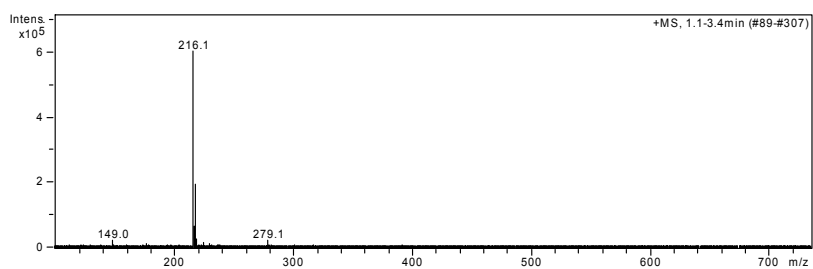
OXI 2h



ADS 2h



ADS 24h



OXI 24h

FIGURA 24 Espectros de massas da atrazina após 2 e 24h de reação de oxidação (OXI) e adsorção (ADS) com CA ZnCl₂/Cr.

Como pode-se observar nos espectros de massas mostrados nas figuras 23 e 24, o CAZnCl₂/Cr apresentou baixa atividade na oxidação da atrazina. Para o CACom/Cr foram observados produtos de oxidação, o sinal m/z = 149 apresentou elevada intensidade após 24h, de acordo com o perfil isotópico deste produto é possível verificar que é uma espécie não clorada. Para fins de comparação também são mostrados os espectros de massas após 2 e 24h de adsorção em que não é observado nenhum produto para o CA ZnCl₂/Cr, e poucos produtos para o CA Com/Cr.

A partir da análise dos produtos formados pode-se constatar que a rota de decloração oxidativa é favorecida. Esse resultado sugere a ocorrência de um mecanismo diferente de oxidação quando comparado aos produtos encontrados em outros trabalhos (Chan et al., 2005; Dror et al., 2009; Jain et al., 2009). Apesar das hipóteses de que o Cr³⁺ participa do mecanismo de substituição do Cl por uma hidroxila e de que o Cr³⁺ na presença de H₂O₂ leva a formação do radical hidroperóxido ([•]OOH) que também pode levar a formação de produtos de substituição (Cl por OH), o intermediário ROOH não foi observado pela técnica de ESI-MS. Assim não foi possível comprovar o mecanismo de interação do Cr nos processos de decloração das moléculas testadas.

6 CONCLUSÕES

De acordo com a caracterização dos compósitos foi possível confirmar a presença de cromo na superfície dos carvões ativados, pelo método de determinação por espectrometria UV-Vis. Os materiais não apresentaram difrações de raios-x referentes à formação de óxido de cromo cristalino, que é um indício de que encontra-se altamente disperso na superfície do carvão.

Os materiais CA ZnCl₂/Cr, CA K₂CO₃/Cr e CA Com/Cr mostraram-se eficientes na decomposição do peróxido de hidrogênio. A atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio não foi afetada de forma significativa na presença de compostos orgânicos, sugerindo que o mecanismo de decomposição do peróxido se processa por um mecanismo do tipo vacância.

Nos resultados obtidos por análise de electrospray, da oxidação do triadimenol observa-se um sinal intenso em $m/z = 138$ que é proveniente da quebra oxidativa da molécula, foi proposta uma estrutura para este sinal que refere-se a uma molécula não clorada, o que evidencia de que a rota de decloração é favorecida. Através dos espectros de massas, dos materiais CA ZnCl₂/Cr, CA K₂CO₃/Cr e CA Com/Cr, observa-se que estes são ativos na oxidação da desetilatrizona, no entanto somente o CA Com/Cr mostrou-se ativo na oxidação da atrazina. O processo de adsorção também mostrou-se ativo na remoção dos compostos testados, mostrando que os materiais contendo cromo são capazes de promover uma adsorção reativa.

Os resíduos gerados no processo de extração do óleo essencial de candeia mostrou-se um material promissor para ser utilizado com matéria prima na produção de carvões ativados com elevada área superficial, e empregados como material adsorvente de compostos orgânicos bem como para serem utilizados como suporte catalítico, visto que os materiais preparados contendo

cromo mostraram-se capazes de oxidar as moléculas testadas, favorecendo a rota de dechlorinação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHAN, K. H.; CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 118, n. 1-3, p. 227–237, Feb. 2005.

JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAM, R. V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 148, n. 2-3, p. 342–347, May 2009.

KANERVO, J. M.; KRAUSE, A. O. I. Characterization of supported chromium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 207, n. 1, p. 57–65, Apr. 2002.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; BOTREL, S. E. C.; FABRIS, J. D.; MACEDO, W. A.; MENDONÇA, R.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: The role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov. 2007.

MALECKI, A.; MALECKA, B. Formation of N₂O during thermal decomposition of *d*-metal hydrates nitrates. **Thermochemica Acta**, v. 446, n. 1-2, p. 113–116, July 2006.

MALECKI, A.; MALECKA, B.; GAJERSKI, R.; LABU, S. Thermal decomposition of chromium(III) nitrate(V) nanohydrate different chromium oxides CrO_{1.5+y} formation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, New York, v. 72, n. 1, p. 135-144, 2003.

MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; JOLY, J. P. A. TPD study of chromium catalysts supported on an oxidized and nonoxidized activated carbon. **Energy & Fuels**, New York, v. 8, n. 6, p. 1233-1237, 1994.

OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; COSTA, L. C. M. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 21-22, p. 3710-3712, Aug. 2008.

RAMOS, P. H. Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso. 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.