

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E
IMPREGNAÇÃO COM FERRO OU CROMO
PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE
DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

MARAÍSA GONÇALVES

2008

MARAÍSA GONÇALVES

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E IMPREGNAÇÃO COM
FERRO OU CROMO PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE
DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de "Doutor".

Orientador
Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

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

Gonçalves, Maráisa.

Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo
para aplicações em processos de descontaminação ambiental / Maráisa
Gonçalves. – Lavras : UFLA, 2008.

174 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Resíduos 2. Carvão ativado. 3. Goethita. 4. Compósitos.
5. Oxidação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.746

MARAÍSA GONÇALVES

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E IMPREGNAÇÃO COM
FERRO OU CROMO PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE
DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Lavras como parte das exigências do Programa
de Pós-Graduação em Agroquímica, para a
obtenção do título de "Doutor".

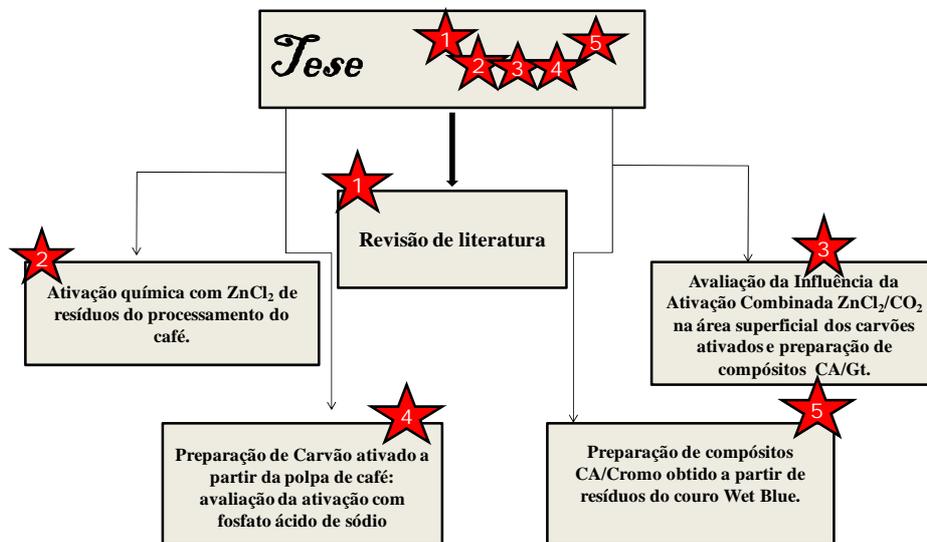
APROVADA em 19 de dezembro de 2008

Prof. Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Profª. Dra. Maria Lúcia Bianchi	UFLA
Prof. Dr. Teodorico Castro Ramalho	UFLA
Profª. Dra. Patricia Benedini Martelli	UFSJ
Prof. Dr. Manuel Karim Sapag	UNSL-Argentina

Prof. Mário César Guerreiro
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

Esta tese é composta por 5 capítulos, os quais são parte ou tradução de artigos publicados ou enviados para publicação. No esquema abaixo são apresentados os títulos de cada capítulo.



A felicidade às vezes é uma benção...

Mas geralmente é uma conquista....

O caminho da sabedoria é não ter medo de errar !!!!!!!

Paulo Coelho

DEDICO

A todos aqueles que, positiva ou negativamente, contribuíram para a minha
formação!!!!!!

A todos de minha família!!!!!!

AGRADEÇO

Quantos seriam os nomes a escrever... Creio que daria uma tese, então, escreverei alguns, mas todos que conviveram comigo, mesmo por pouco tempo, sintam-se contemplados com meus agradecimentos, pelos poucos bons ou maus momentos juntos...

Começarei por duas pessoas fundamentais em minha carreira de investigação. Tudo o que sou e sei do mundo da pesquisa devo a eles: MÁRIO GUERREIRO E LUIZ CARLOS. Valeu, pela paciência, dedicação, ensinamentos e, sobretudo, exemplos constantes de busca pelo saber!!!!!!

A minha irmã, Cláudia, que para mim é um exemplo de vida e alegria! A todos de minha família, sem citar nomes, pois é enorme, obrigada pelo apoio e torcida!

Algumas pessoas marcam mais nossa vida, até porque convivemos por mais tempo ou mesmo por maior afinidade e dessas, independente do que passar, irei lembrar com muito carinho, *umas mais outras menos, mas lembrarei*: Paulize, Sarah, Elaine, Cris, Eliane, Kele, Cinthia, Franciane, Fabiane, Zé Galinha, João, Daniela, Jussara, Fernanda, Viviane, Diana, Natália e Iara. Outras que, apesar da pouca convivência, não deixaram de marcar a minha passagem pela UFLA: Dedé, Guilherme, Dinho, Paulo Fabrício, Lilian, Isabela, Anelise, Aline Tireli, Aline... (todas... são tantas...), Nayara, Priscila, Erika, Valéria, Fabiana, Camila, Joalis, Dona Selma, Xulita, Alexandre, Mirian, Marcela, Lilian (secretária), Marcele, Mariana, Ester, Bruno, Regilene, Juliana, Melissa... ou, até mesmo, marcaram minha passagem por Lavras, Gabriela (BIBI).....

A todos os professores (especialmente Malu, Walcleé, Teo, Matheus, Elaine, Adelir, Zuy e Graça) e funcionários do Departamento de Química, muito obrigada pelos ensinamentos e ajuda nestes anos.

Agradeço aos laboratórios onde foram realizadas algumas das análises para o desenvolvimento deste trabalho: na UFMG, análise Mössbauer, professores Fabris e J. D Ardison e análise elementar e análise térmica, professor Rochel; na Argentina, análise de adsorção/dessorção de gases e XPS, professores Karim e Marcelo; na UFLA, professor Eduardo, pela microscopia eletrônica, professor João José, pela DRX, Laboratório de Análise Foliar (DQI), Wilson, Marcelo, Marli, Liege e Hederson, pela análise de absorção atômica e ao Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ), que possibilitou o desenvolvimento de todo o trabalho.

Não esquecendo o tempo distante da UFLA, na Argentina, apesar de tão pouco tempo, foi suficiente para sentir quão agradáveis e amigos são os argentinos. Agradeço o apoio e carinho de Karim, Mônica, Deicy, Cecília, Gabriela, Juan Carlos, Josefina, Pablo, Angélica, Miguel e Marcelo.

Minha maior dificuldade foi deixar tudo e partir para um novo começo e neste instante, há sempre alguém que te ampara e o faz pensar que valeu a pena, por mais difícil que seja. Na Espanha, agradeço ao carinho de Érika, Matheus e Noélia, que são meus “anjos da guarda” nas horas em que bate aquela sensação de perda irreparável... Também agradeço a Ana, Anita, Javier, Franz, Cristina, Sérgio e a quem mais me faz rir e, ao mesmo tempo, ter “ganas” de matá-los, Davi e Robison,... Mesmo alguns não se inteirando de nada, me ajudaram muitíssimo a suportar esses últimos meses... E a uma pessoa que tinha como um ícone, hoje um ídolo, Rodriguez-Reinoso, pelos ensinamentos...

Aos membros da banca de avaliação, agradeço por terem aceitado o convite e pelas sugestões e o enriquecimento do trabalho.

Enfim, agradeço a todos que torceram e torcem por mim, positiva ou mesmo negativamente: *o importante é lembrar.....kkkkkkkkkk*

Também não poderia deixar de agradecer a quem patrocinou meus 30 meses de doutorado, Capes e os órgãos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: CNPq, FINEP e Fapemig.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	iii
CAPÍTULO 1.....	1
1 REFERENCIAL TEÓRICO	1
1.1 Carvão ativado	1
1.2 Precursores para a produção de carvão ativado	1
1.3 Processos de ativação.....	2
1.3.1 Ativação física	3
1.3.2 Ativação química	4
1.4 Propriedades físico-químicas de um carvão ativado.....	5
1.4.1 Porosidade do carvão ativado	5
1.4.1.1 Quanto à forma	5
1.4.1.2 Quanto ao tamanho	6
1.4.2 Química da superfície	6
1.5 Caracterização textural	9
1.5.1 Adsorção física de gás	9
1.5.2 Adsorção em fase aquosa de azul de metileno.....	11
1.6 Aplicações de um carvão ativado	12
1.7 Óxido de ferro	12
1.8 Contaminação ambiental.....	14
1.8.1 Resíduos agroindustriais	14
1.8.1.1 Casca de café	15
1.8.1.2 Couro “Wet Blue”.....	16
1.9 Tratamento de efluentes.....	16
1.9.1 Processos de adsorção.....	17
1.9.2 Processos de oxidação	19
1.9.2.I Reações fenton.....	20
2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
CAPÍTULO 2: PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EMPREGANDO DIFERENTES CONDIÇÕES COM O AGENTE ATIVANTE $ZnCl_2$	27
RESUMO.....	27
ABSTRACT	29
3 INTRODUÇÃO	30
4 PARTE EXPERIMENTAL	32

4.1 Precursor: casca de café.....	32
4.2 Preparação dos carvões.....	32
4.3 Caracterização do carvão ativado.....	33
4.4 Avaliação da eficiência dos CA no processo de adsorção.....	35
4.5 Preparação dos compósitos.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização dos materiais.....	39
5.1.1 Área superficial e distribuição de poros.....	39
5.1.2 Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, cinzas e teor de carbono fixo.....	46
5.1.3 Micrografias.....	48
5.1.4 Análise dos grupos superficiais por dessorção à temperatura programada (DTP).....	50
5.2 Adsorção de azul de metileno.....	54
5.3 Preparação de compósitos CA/goethita.....	57
5.3.1 Caracterização dos compósitos CA/goethita.....	59
5.3.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos compósitos CA/goethita.....	63
5.3.3 Tratamento térmico dos materiais em atmosfera de nitrogênio.....	67
6 CONCLUSÕES.....	74
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATIVAÇÃO	
COMBINADA $ZnCl_2/CO_2$ NA ÁREA SUPERFICIAL DOS CARVÕES	
ATIVADOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CA/GOETHITA.	
1 RESUMO.....	78
ABSTRACT.....	80
3 INTRODUÇÃO.....	81
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	83
4.1 Preparação dos carvões ativados.....	83
4.2 Preparação dos compósitos.....	83
4.3 Caracterização dos materiais.....	84
4.4 Teste de adsorção e degradação.....	85
4.5 Reutilização do catalisador.....	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1 Caracterização dos materiais.....	87
5.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos materiais.....	98
6 CONCLUSÕES.....	108
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

CAPÍTULO 4: PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO COM FOSFATO ÁCIDO DE SÓDIO	111
RESUMO.....	112
ABSTRACT	113
3 INTRODUÇÃO	114
4 PARTE EXPERIMENTAL	116
4.1 Materiais	116
4.2 Preparação dos carvões ativados.....	116
4.3 Caracterização dos carvões ativados.....	116
4.4 Teste de adsorção.....	117
5.1 Caracterização dos carvões	121
5.2 Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais.....	130
5.2.1 Efeito do pH inicial.....	130
5.2.2 Efeito do tempo de contato	132
5.2.3 Capacidade de adsorção dos carvões ativados para os diferentes contaminantes modelos.....	134
5.2.3.1 Azul de metileno.....	134
5.2.3.2 Vermelho direto	136
5.2.3.3 Fenol	137
6 CONCLUSÕES	140
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
CAPÍTULO 5: PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS CARVÃO ATIVADO/CROMO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO COURO WET BLUE.....	144
RESUMO.....	145
2 ABSTRACT	147
3 INTRODUÇÃO	148
4 PARTE EXPERIMENTAL	149
4.1 Precursor: couro “Wet Blue”	149
4.2 Preparação dos carvões ativados.....	149
4.3 Caracterização do carvão ativado	149
2.4-Avaliação das propriedades catalíticas.	150
4.4.2 Azul de metileno.....	151
4.4.3 Reutilização do catalisador	152
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	153
5.1 Caracterização dos CA.....	153

5.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos CA	160
6 CONCLUSÕES	168
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
CONCLUSÕES GERAIS.....	171
ANEXO - PUBLICAÇÕES.....	172

RESUMO GERAL

GONÇALVES, Maráisa. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Este trabalho consiste de cinco capítulos, os quais tiveram como objetivos a preparação de carvão ativado a partir de dois rejeitos agroindustriais (casca de café e couro wet blue) e a partir desses catalisadores à base de óxido de ferro e cromo para a remoção de compostos orgânicos do meio aquoso. No primeiro capítulo é apresentado um referencial teórico sobre carvões ativados (CA), incluindo suas principais características, propriedades e utilizações. Também se faz um breve relato do problema de contaminação ambiental e processos de oxidação tipo Fenton. No segundo capítulo, foi avaliada a ativação química com $ZnCl_2$ em diferentes tempos de ativação e diferentes relações resíduos/ativantes e o CA obtido com maior área superficial foi utilizado para impregnação de óxido de ferro (goethita). Neste trabalho também foi avaliada a redução do óxido de ferro utilizando um tratamento térmico em atmosfera de N_2 , aproveitando o H_2 liberado da decomposição térmica do CA, transformando a goethita presente em maghemita e magnetita. Os materiais apresentaram elevada capacidade de adsorção e oxidação do composto orgânico azul de metileno (AM). No terceiro capítulo é apresentada a preparação de carvões ativados (CA) com a utilização de ativações química com $ZnCl_2$ e combinadas entre $ZnCl_2/CO_2$ para utilização como suporte de goethita (compósitos) e posterior avaliação das propriedades catalíticas desses materiais na degradação de compostos orgânicos. Os CA mostraram propriedades adequadas para utilização como suporte e os compósitos apresentaram atividade catalítica na degradação oxidativa do AM em presença de H_2O_2 e capacidade de reuso até o quinto ciclo. Dessa forma, uma vez que os carvões foram obtidos de rejeitos da despolpa do café, o presente trabalho apresenta-se como uma promissora forma de aproveitamento desse contaminante ambiental. No quarto capítulo foram preparados CA com o objetivo de obter um material com presença de mesoporos obtido a partir da casca de café utilizando-se Na_2HPO_4 como ativante em diferentes proporções. Os materiais apresentaram elevada capacidade de adsorção para os compostos

* Comitê Orientador: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador),
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-Orientador)

orgânicos, tais como fenol, corante vermelho direto e AM. No quinto capítulo foi preparado CA a partir de resíduo de couro wet blue (resíduo gerados em cutumes), o qual contém alto teor de cromo. A caracterização do CA mostrou a formação de um material com elevada área superficial e porosidade contendo micro e mesoporos, além do cromo presente na superfície do CA. O material apresentou elevada atividade para a oxidação do AM e o reuso do catalisador é possível até pelo menos até o décimo ciclo reacional.

GENERAL ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. **Preparation and impregnation of activated carbons with iron or chromium for application on environmental descontamination processes.** 2008. 174p., Thesis (Doctorate in Agrochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG Lavras.*

This work has five chapters, with objective of the preparation of activated carbons (AC) from agroindustrial residues (coffee hulls and wet blue leather) and preparation of catalysts using these AC for degradation of organic compounds. In the first chapter is showed a review from the literature about AC, the surface characteristics and properties, the uses of AC, the environmental pollution concernings and Fenton oxidation processes. In the second chapter was presented a chemical activation with $ZnCl_2$ using different waste/activating agent ratios and the influence of time activation. The best activated carbon, based on the higher surface area, was utilized for iron oxide impregnation. In this work the iron oxide was thermally reduced, under N_2 atmosphere, using the H_2 released from thermal decomposition of the AC. The goethite was converted into maghemite and magnetite. These materials showed high methylene blue (MB) oxidation and adsorption capacity. In the third chapter is showed the utilization of the chemical activation with $ZnCl_2$ and a combined activation with $ZnCl_2/CO_2$. The prepared carbons were used as catalyst support for goethite, The materials were prepared by impregnation of gothite on the carbons. All materials were tested as a catalyst for organic compounds oxidation. The AC showed good properties for catalyst support and the impregnated materials with iron oxide showed catalytic activity on the MB oxidative decomposition by H_2O_2 . The composites have shown high reutilization capability, up to five reaction cycles. The use of coffee hulls for AC production with high surface area showed to be a good possibility of using this waste. In the fourth chapter, mesoporous activated carbon was prepared using coffee hulls waste, with different NaH_2PO_4 to waste ratios. The materials showed high adsorption capacity for organic compounds: phenol, reactive red and methylene blue. The fifth chapter was utilized chromium containing leather waste as starting material for preparation of AC/Cr. The AC characterization showed a material with the high surface area, micro and meso porosity. The chromium species present at material surface were

* Guidance Committee: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser)
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-adviser)

analyzed by X-ray photoelectron and it is found Cr^{+3} and Cr^{+6} species. High catalytic activity for methylene blue oxidation with H_2O_2 was observed and the catalyst can be reused for at least ten reaction cycles.

CAPÍTULO 1

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso com estrutura cristalina não grafítica, o qual sofreu um processo para um considerável aumento de sua área superficial. Uma vez ativado, o CA apresenta uma rede, com canais grandes e pequenos. Esses canais dão origem aos diversos tipos e tamanhos de poros existentes em um carvão. Quando ativado, o material carbonáceo sofre oxidação parcial nas paredes dos canais pré-existentes, desenvolvendo, assim, uma área superficial elevada. Para ser considerado um CA, a área e a porosidade desenvolvida nesse material devem ser superiores à de seu precursor (Claudino, 2003).

1.2 Precursores para a produção de carvão ativado

Para a produção de um bom CA, uma das etapas de grande importância é a escolha do precursor. Esse deve apresentar um alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, a fim de obter um material com alta área superficial e possuir bom rendimento. Diversos materiais podem ser utilizados como precursores, desde materiais virgens até uma grande variedade de resíduos possuem as características desejáveis para a produção de CA de alta qualidade. A utilização de resíduos na preparação de CA apresenta-se como alternativa para um grande problema ambiental, à disposição desses no ambiente. Essa solução possibilita agregar valor a um material que, possivelmente, seria descartado inadequadamente no ambiente.

Na literatura, são inúmeras as publicações que descrevem a utilização de diversos resíduos oriundos, principalmente, da agroindústria. Dentre os resíduos

agrícolas que recebem destaque encontram-se madeira, casca de coco, casca de arroz, bagaço de cana, caroço de pêsego, caroço de azeitona, caroço de damasco, grãos de café, fibras de juta e resíduos de café solúvel (Bouchelta, et al., 2008; Zabaniotou, et al., 2008). Esses materiais são ativados por métodos químicos, físicos ou combinados, para a produção de CA com elevada área superficial e porosidade desenvolvida.

1.3 Processos de ativação

A produção do CA envolve algumas etapas de grande importância, valendo destacar a escolha do precursor e as etapas de impregnação e ativação. Basicamente, a obtenção de um carvão ativado pode ser descrita em duas etapas fundamentais: (i) a carbonização e (ii) o processo de ativação propriamente dito, descritas a seguir:

- a carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em temperaturas superiores a 200°C, em atmosfera inerte. Esta etapa é de fundamental importância, pois é nesta fase que se produz uma massa de carbono fixa e uma porosidade primária, por meio da remoção de componentes voláteis e gases adsorvidos no material;
- a ativação consiste em submeter o material a reações de oxidação, utilizando agentes oxidantes para o desenvolvimento de uma área superficial elevada. É uma etapa fundamental no desenvolvimento da porosidade, área e superfície química desejada para uma determinada aplicação.

O processo de ativação pode ser feito por meio da ativação física ou química ou, mesmo, pela combinação dos dois processos. Em todos os casos, a temperatura, a velocidade de aquecimento, a velocidade de difusão do gás ou a quantidade de ativante são fundamentais e permitem a obtenção de diferentes CA (Aworn et al., 2008).

1.3.1 Ativação física

A ativação física consiste em submeter o material já carbonizado a reações com gases contendo oxigênio na estrutura molecular (gases oxidantes), como o CO_2 e vapor d'água. Esses gases oxidam o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes, causando o desenvolvimento da estrutura porosa do material (Figura 1).

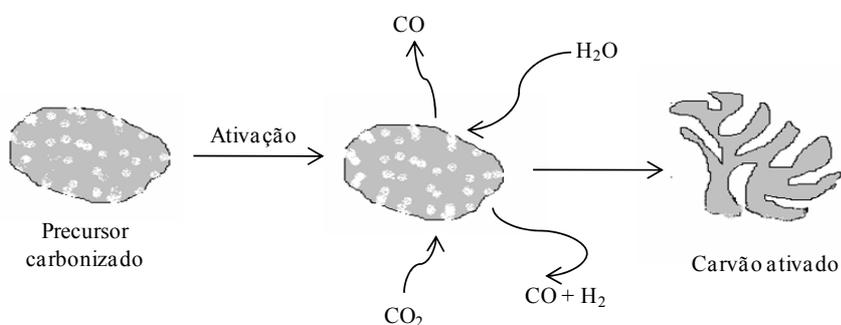


FIGURA 1 – Esquema do processo de ativação física com CO_2 ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) ou H_2O ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$).

Ambos os gases, CO_2 , e H_2O , possuem caráter oxidante somente acima de 800°C . Basicamente, as reações envolvidas (endotérmicas) ocorrem simultaneamente e são descritas pelas equações 1 e 2. Por ser um processo endotérmico, para que se iniciem as reações, a energia tem que ser fornecida de forma direta ou indireta, facilitando o controle do processo. Quando na presença de oxigênio, (equação 3), o processo não é controlado (exotérmico), podendo ocorrer a queima total do material



A oxidação do carvão é um processo heterogêneo, complexo que abrange algumas etapas importantes, como: transporte dos reagentes até a superfície das partículas, sua difusão através dos poros, quimiossorção sobre a superfície do poro, reação com o carbono, dessorção dos produtos da reação e efusão dos produtos até a superfície das partículas; todas de fundamental importância para produção de um CA de qualidade (Molina-Sabino & Rodriguez-Reinoso, 2004).

1.3.2 Ativação química

A ativação química consiste em impregnar um agente desidratante, como H_2SO_4 , K_2CO_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2 e hidróxidos de metais alcalinos, entre outros agentes oxidantes, ao precursor, o qual é carbonizado e ativado em uma única etapa (Puziy et al., 2007; Huidobro et al., 2001). A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação podem ser mais brandas, próximas a 500°C . Neste processo, a etapa de impregnação em que o agente desidratante é misturado ao precursor por um período de 24 horas à determinada temperatura, é muito importante, pois é nela que se inicia a formação de poros. Após a impregnação, a carbonização e a ativação são realizadas em uma única etapa, a uma temperatura otimizada. Para a desobstrução dos poros do CA obtido, o excesso de ativante é removido pela lavagem com ácido, no caso de ZnCl_2 e com água, no caso de base ou ácido. O esquema do processo de ativação química é apresentado na Figura 2.

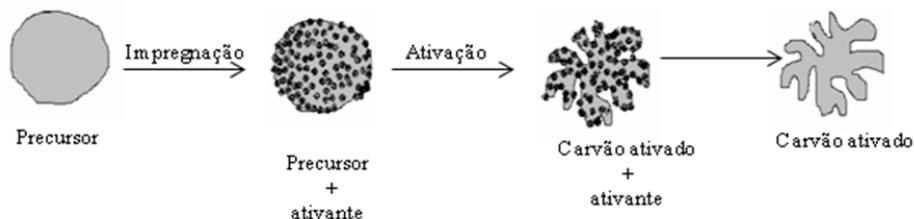


FIGURA 2 – Esquema apresentando as etapas do processo de ativação química.

1.4 Propriedades físico-químicas de um carvão ativado

1.4.1 Porosidade do carvão ativado

Um dos aspectos mais importantes no desempenho de um CA é a porosidade, pois são os poros que determinam a adsorção de determinadas moléculas. Baseando-se nesta propriedade, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece a classificação de um CA quanto à forma e ao tamanho de poros (IUPAC, 1982).

1.4.1.1 Quanto à forma

Durante o processo de ativação, ocorre a formação de uma porosidade, a qual pode possuir certa heterogeneidade quanto à sua forma. Os principais poros desenvolvidos em um CA podem ser chamados poros abertos, fechados, de transporte ou tipo gaiola (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa. Os poros fechados consistem em cavidades isoladas e 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 3 são apresentadas as principais formas de poros encontradas no CA.

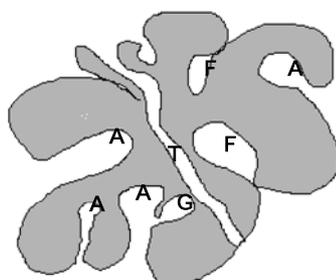


FIGURA 3 – Formas de poros desenvolvidos durante o processo de ativação:

A -poro aberto, F - poro fechado, T - poro de transporte e G - poro tipo gaiola.

1.4.1.2 Quanto ao tamanho

Segundo IUPAC (1982), os CA podem ser classificados, quanto às dimensões de poros, em:

- microporos, poros menores que 2 nm. Estes contribuem para a maior parte da área superficial desenvolvida em um CA e são responsáveis pela adsorção de moléculas de dimensões pequenas;
- mesoporos, poros entre 2 a 50 nm. São muito importantes para a adsorção de moléculas grandes, como corantes;
- macroporos, poros maiores que 50 nm. São considerados sem muita importância para a adsorção, contribuindo somente para o transporte de moléculas.

1.4.2 Química da superfície

Além da estrutura porosa do CA outro importante fator para seu bom desempenho como adsorvente é a sua estrutura química da superfície. Sua superfície é rica em uma diversidade de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que, associados ao carbono, originam os diversos grupos

superficiais (ou funções orgânicas) e possuem ainda os componentes inorgânicos que formam a cinzas. Para o desenvolvimento dos grupos superficiais, o método de ativação e a composição do precursor são essenciais.

Na estrutura de um CA encontram-se os planos basais com os átomos de carbono insaturados, formando sítios com alta concentração de pares de elétrons, exercendo um papel fundamental na quimiossorção do oxigênio presente no ar. Também se encontram os grupos de heteroátomos, em menor concentração, destacando-se apenas o oxigênio, o qual possui maior importância e influência nos processos de adsorção e degradação e também confere um caráter ácido ou básico na superfície do CA (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabino, 1998). A superfície ácida pode ser associada às funcionalidades do oxigênio nas formas carboxílicas, lactonas e fenóis, enquanto as funções básicas podem ser atribuídas aos piranos, éteres, algumas hidroxilas, carbonilas e elétrons π da estrutura (Ramón et al., 1999).

A química superficial do CA pode ser modificada por meio de tratamentos térmicos ou químicos. A oxidação é muito utilizada para o incremento dos grupos contendo oxigênio, como lactonas, quinonas, grupos carboxílicos, carbonilas e fenóis, enquanto o tratamento térmico elimina estes grupos (Figueiredo et al., 1999). Na Figura 4 são apresentados os possíveis grupos orgânicos normalmente presentes em um CA.

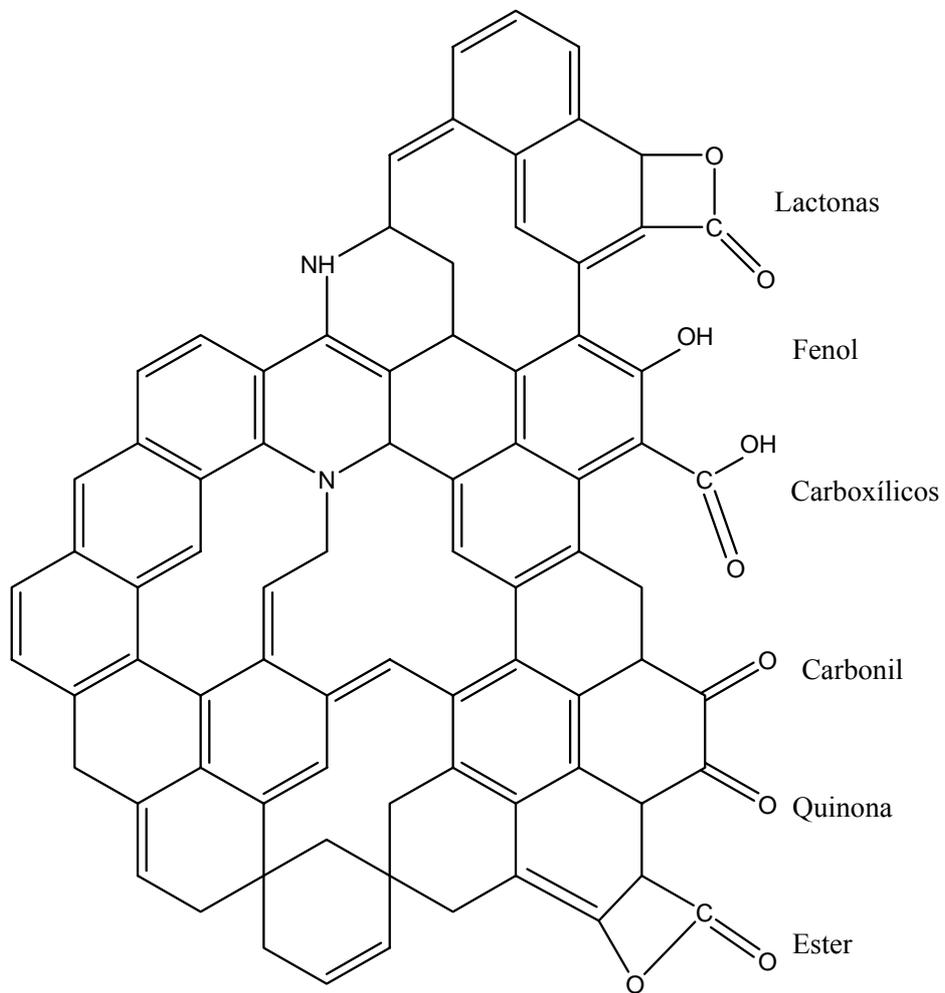


FIGURA 4 – Principais grupos químicos presentes na superfície de um CA
 (Adaptado de Figueredo et al., 1999)

1.5 Caracterização textural

1.5.1 Adsorção física de gás

Para as diferentes aplicações de um CA, é de fundamental importância o conhecimento de sua área superficial, volume e tamanhos de poros. Para isso, existem diferentes técnicas, sendo a adsorção física de gás a mais utilizada, consistindo na adsorção de um gás à superfície do CA. Sabendo-se a área ocupada por molécula, trabalhando em condições de formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida está diretamente relacionada com a área total da amostra. Nesse processo, não pode ser considerada somente a adsorção física, mas também a cinética e a acessibilidade da molécula aos poros do CA. Deve-se ter o cuidado de escolher as moléculas de gases, de modo que a adsorção não seja limitada pelas dimensões dos poros do CA. A área específica está intimamente relacionada com outra grandeza, o volume de poros contido no CA, que pode ser definido como o volume poroso extra e intragranular.

Para a determinação da área superficial utiliza-se a teoria proposta por Brunauer et al. (1938) (BET) que se baseia na suposição de que a interação única do processo é a de London (adsorção física). Também a cinética do processo se encontra em equilíbrio dinâmico para cada camada adsorvida. A superfície é considerada energeticamente uniforme por todo o adsorbato. Aos dados experimentais das isotermas de adsorção de N₂ se aplica a seguinte equação:

$$P/V_{ads}(P_0 - P) = 1/V_m C + (C-1)P/P_0 V_m C$$

em que:

P indica a pressão de equilíbrio;

P₀ é a pressão de saturação do adsorbato;

V_{ads} é o volume do gás adsorvido à pressão P;

V_m é a constante do volume adsorvido na monocamada;

C é a constante adimensional da energia de adsorção.

Para a determinação do volume microporoso, é utilizada a equação de Dubinin (1975), que se baseia na teoria potencial de Polanyi (1914), e considera-se que a adsorção ocorra em multicamadas, sem ter em conta a porosidade. Essa teoria considera que exista um “espaço de adsorção” em cada microporo, caracterizado por uma superfície equipotencial, cujo volume pode ser preenchido com um adsorbato similar ao líquido. Esse “espaço de adsorção” pode ser definido como uma função do potencial de adsorção por meio da equação 5:

$$A = RTLn (P_0/P) \quad \text{Equação 5}$$

em que R é a constante dos gases;

T é a temperatura;

P/P_0 é a pressão relativa. Este modelo é o mais adequado aos materiais microporosos e pode ser descrito pela equação de Dubinin-Radushkevich (equação 6):

$$V = V_0 \exp [-(A/\beta E_0)^2] \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

V é o volume do gás adsorvido como líquido a uma pressão de equilíbrio P_0 ;

E_0 é a energia característica de adsorção;

β é a constante de afinidade do adsorbato;

V_0 é o volume de microporos;

A é o trabalho diferencial molar representado pela equação 5.

Para a determinação da distribuição de poros, a teoria mais utilizada é a teoria funcional de densidade (DFT). Esse modelo leva em consideração as

interações entre adsorbatos e adsorventes e entre as moléculas do adsorbato entre si. O modelo DFT consiste de uma série de equações baseadas na mecânica estatística, que traz uma concepção completa dos sistemas como forças de interações e estruturas moleculares. O método utiliza uma aproximação que estabelece um campo médio de interações intermoleculares (Seaton et al., 1989).

1.5.2 Adsorção em fase aquosa de azul de metileno

Outra forma empregada para se medir um volume microporoso é a adsorção em fase líquida da molécula de azul de metileno (AM), devido ao seu fácil acesso aos microporos (<2nm). Essa facilidade está relacionada ao tamanho de sua molécula, com uma secção transversal de 0,8 nm e área superficial em torno de $1,93 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$. Estima-se que o diâmetro mínimo dos poros de um adsorvente na qual esta molécula é acessível seja de 1,3 nm (Bacaoui et al., 2001). A relação entre a adsorção de AM e área superficial (S_{AM}) pode ser obtida pela equação abaixo (Stavropoulos & Zabaniotou, 2005):

$$S_{AM} = S_{AM}^{\circ} \cdot q_m,$$

em que S_{AM}° é a área superficial do AM ($1,93 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$) e q_m é a adsorção máxima de AM, calculada pela linearização de uma isoterma de adsorção pela equação de Langmuir.

Apesar das controvérsias provocadas pela utilização do AM para o cálculo de volume microporoso, trabalhos realizados em nosso grupo por Brum (2007), mostraram-se bastante promissores. Na indústria, o índice de azul de metileno (capacidade de descoloração de uma solução de $\pm 15\%$ de AM por 100 mg de CA a 0,1 mm de espessura) é utilizado para a caracterização de um CA com qualidades adsortivas.

1.6 Aplicações de um carvão ativado

A área de aplicação de CA é bastante extensa, com grande destaque entre os diversos materiais adsorventes, devido à sua grande capacidade de adsorção e custo relativamente baixo. Outras aplicações, como processos de purificação, na recuperação de produtos químicos, como suporte de catalisadores ou, mesmo como catalisador, também recebem destaque. Esse vasto campo de utilização do CA pode ser atribuído, entre outros fatores, à sua grande estabilidade térmica (300°C), superfície de contato elevada, porosidade bem desenvolvida e sua heterogeneidade em grupos químicos superficiais.

A aplicação do CA como suporte catalítico, um dos objetivos deste trabalho, vem se tornando cada dia mais frequente em investigações científicas ou, mesmo, em processos industriais. Na literatura, existem inúmeros artigos com aplicabilidade do CA como suporte de diversos metais e aplicações variadas, como degradação de compostos e catalisadores em síntese de compostos orgânicos, entre outros (Jordá-Beneyto et al., 2008; Toles et al., 1997; Choi et al., 2008; Lin et al., 2008).

1.7 Óxido de ferro

Os óxidos de ferro são compostos que estão presentes na natureza e são facilmente sintetizados em laboratório. Esses óxidos estão presentes em diferentes componentes do sistema global, como atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera (Cornel & Schwertmann, 2003).

A maior parte do ferro na crosta está presente, originalmente, como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} pela ação oxidante da atmosfera.

O ferro é um elemento que pode ser encontrado em diferentes fases e, conseqüentemente, em diferentes estados de oxidação, como mostrado a seguir.



Devido ao comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e baixo custo, o ferro tem sido extensamente utilizado em aplicações tecnológicas, sobretudo relacionada às reações catalíticas (Oliveira et al., 2004a).

Atualmente, catalisadores à base de óxido de ferro são largamente empregados em processos industriais. Dentre esses óxidos, aqueles que recebem maior interesse por parte das indústrias são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (fórmula ideal Fe_3O_4) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), os quais apresentam elevada atividade catalítica aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica.

A goethita, com fórmula química $\alpha\text{-FeOOH}$, é o primeiro óxi- hidróxido a ser formado em condições ambientes e é naturalmente encontrado em vários solos e sedimentos (Krehula et al., 2005). Na goethita, os íons Fe^{3+} estão rodeados por três átomos de oxigênio e três hidroxilas, formando uma estrutura octaédrica de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ (Figura 5), que forma duplas cadeias compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio.

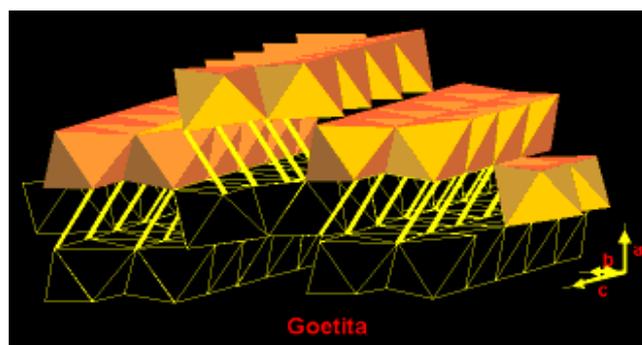


FIGURA 5 – Estrutura cristalina da goethita.

A goethita, material utilizado neste trabalho, ocorre naturalmente em ambientes intemperizados como os solos brasileiros ou é facilmente sintetizada por uma grande variedade de processos. Sua utilização em catálise é devido a sua estabilidade termodinâmica e sua estrutura menos compacta em relação a outros óxidos de ferro (Cornel & Schwertmann, 2003).

1.8 Contaminação ambiental

O processo de contaminação ambiental vem crescendo de forma considerável, aumentando assim a preocupação por parte das autoridades e da população quanto ao destino adequado a ser dado aos poluentes perigosos.

Sabe-se que a poluição é uma consequência do desenvolvimento populacional e industrial. Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao ambiente. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento (Freire & Zamora, 2000). Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (Freire & Zamora, 2000).

1.8.1 Resíduos agroindustriais

Nos últimos anos, com o desenvolvimento industrial e também da agroindústria, as quantidades de resíduos geradas nestes setores são motivo de preocupação. Neste trabalho foram utilizados dois resíduos produzidos em grande quantidade no Brasil:

- casca de café, um resíduo agroindustrial, motivo de grande preocupação pela quantidade produzida no Brasil,

- couro Wet Blue, um resíduo produzido pelo curtimento do couro in natura, motivo de preocupação pela sua toxicidade.

1.8.1.1 Casca de café

Um dos produtos agrícolas brasileiros geradores de grande carga poluidora é o café, não só pela grande produção anual do país, mas também pela pequena fração do fruto que é utilizada como produto final. Atualmente, a quantidade de resíduo gerada neste setor é cerca de 38 milhões de sacas. Esses resíduos incluem casca, polpa e pergaminho, os quais não fazem parte dos grãos utilizados para o preparo da bebida.

O fruto do cafeeiro é formado pelo grão, que é envolvido pelo pergaminho ou endocarpo, pela polpa ou mesocarpo e, finalmente, pela casca ou epicarpo. Os componentes dos frutos podem ser vistos na Figura 6.



FIGURA 6 – Componentes dos frutos do cafeeiro.

Os resíduos também são chamados de casca, polpa e pergaminho, porém, suas definições são feitas, basicamente, pelo método de processamento dos grãos utilizados e podem ser definidos como descrito abaixo:

- casca, resíduo oriundo do processamento via seca, envolve os três componentes básicos do fruto do cafeeiro que não são aproveitáveis para o preparo da bebida: casca, polpa e pergaminho;
- polpa, resíduo oriundo do processamento via úmida, envolve a casca e a polpa;
- pergaminho, oriundo também do processamento via úmida, envolve apenas o pergaminho.

1.8.1.2 Couro “Wet Blue”

No Brasil, a produção de couro por meio do curtimento com cromo é de, aproximadamente, 900 mil toneladas no ano. Destes, cerca de 10% a 30% não são aproveitados, gerando, assim, um enorme volume de resíduo considerado classe I (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, CETESB, 2005). Este resíduo tem que ser descartado em aterros sanitários controlados, devido ao alto teor de cromo (cerca de 3%), mas, muitas vezes, isso não acontece, tornando-se assim motivo de preocupação.

A transformação deste resíduo em material com valor agregado pode evitar sérios problemas ambientais. Transformá-lo em um material com propriedades adsorptivas e catalíticas como o CA é a alternativa para o aproveitamento proposta neste trabalho.

1.9 Tratamento de efluentes

Existe uma extensa bibliografia sobre os mais diversos tratamentos de efluentes, contudo, o desenvolvimento de catalisadores ou, mesmo, de materiais

adsorventes, de baixo custo, ainda é necessário. Neste trabalho, a ênfase é dada a dois processos: (i) adsorção e (ii) oxidação pelo processo tipo Fenton.

1.9.1 Processos de adsorção

A adsorção é o principal processo utilizado para a remoção de metais e outros contaminantes de efluentes líquidos, sendo o CA o adsorvente mais comum. É um processo físico-químico em que uma espécie química (o adsorbato) se fixa na superfície de outra espécie química, denominada adsorvente, ocorrendo a diminuição da energia livre superficial, ou seja, diminuição de entropia do sistema (Ciola, 1981). É um processo espontâneo e dinâmico em que moléculas são continuamente transferidas entre a solução e o adsorvente.

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por químicos. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas da solução e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas da solução. As moléculas da solução se aderem à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre aquelas adsorvidas e o restante que permaneceu na solução (Ruthven, 1997). Na adsorção química ocorrem interações químicas entre as moléculas adsorvidas e o sólido adsorvente, em que há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Na adsorção física, podem se formar camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química, se forma uma única camada molecular (monocamada).

Os fatores que afetam o processo de adsorção são as estruturas dos poros, as características químicas da superfície (presença de grupos superficiais) e as características do adsorbato.

Uma isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade do composto adsorvido, a partir de soluções a várias concentrações e a quantidade

remanescente nessas soluções após determinado período de equilíbrio, em uma dada temperatura. A classificação, pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1982), das isotermas, foi realizada com base em trabalhos de Giles, o qual relacionou a forma das isotermas com a interação adsorbato-adsorvente. Na Figura 7 são apresentados os principais tipos de isotermas segundo a classificação da IUPAC (1982).

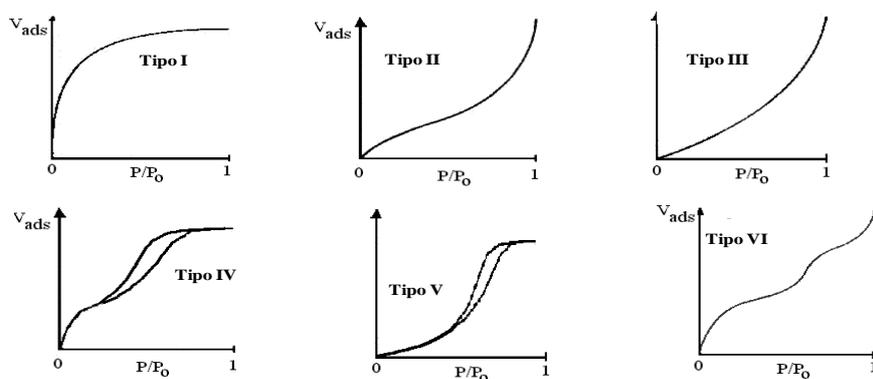


FIGURA 7 – Os seis principais tipos de isotermas propostos de acordo com a interação adsorbato-adsorvente.

Os seis tipos de isotermas são os seguintes:

Tipo I, ocorre, normalmente, em baixas pressões e são características para materiais microporosos;

Tipo II, é característico para sólidos macroporosos ou não porosos;

Tipo III, ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é fraca;

Tipo IV, é característico de materiais mesoporosos. Apresenta um aumento na quantidade adsorvida em pressões intermediárias e ocorre, normalmente, em multicamadas;

Tipo V, é quase igual ao tipo III, porém, no final não é simétrico;

Tipo VI, é pouco freqüente, ocorre somente em superfície não porosas.

1.9.2 Processos de oxidação

Os processos de oxidação são aqueles em que pelo menos um radical é formado e esse é capaz de oxidar compostos orgânicos presentes no meio reacional. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido investigados como os mais promissores na oxidação de diversos tipos de efluentes, pois são processos destrutivos e não seletivos, degradando desde moléculas simples a moléculas bastante complexas. Os POA são relatados como aqueles que geram radicais hidroxilas em quantidade suficiente para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes. A maioria dos POA utiliza espécies oxidantes fortes, como H_2O_2 , catalisadores metálicos, fotocatalisadores, fontes de radiação, como ultravioleta e visível e fontes de elétrons (Moura et al., 2005a).

Os radicais hidroxila ($\cdot OH$), formados durante o processo, são agentes oxidantes fortes com velocidade de degradação entre 10^6 a 10^9 $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Três tipos de reações podem ocorrer em um processo de oxidação radicalar. São eles:

- abstração de hidrogênio: o radical hidroxila é capaz de arrancar um hidrogênio;
- adição de radical hidroxila: em que o radical pode romper a dupla e se ligar à molécula;
- transferência de elétrons: há um doador e um receptor de elétrons e a transferência pode ser realizada.

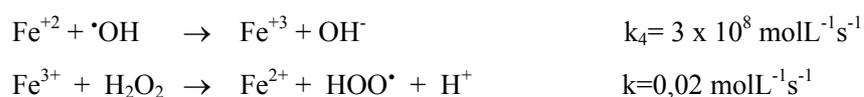
A oxidação pode formar produtos com massa molecular maiores, menores ou mesmo mineralizar a substância, formando CO₂ e H₂O. Dentre os diversos processos de oxidação existentes, neste trabalho enfatizou-se o processo Fenton, o qual utiliza o ferro e H₂O₂ formando o par doador-receptor de elétrons para a formação do radical $\cdot\text{OH}$.

1.9.2.1 Reações fenton

A reatividade da mistura de um sal de ferro com H₂O₂ foi inicialmente observada no final do século XIX, por Fenton, mas, somente 40 anos depois foi proposta a reação em que o radical hidroxila é a espécie oxidante no sistema, capaz de oxidar várias classes de contaminantes. A reação Fenton é a transferência de elétrons entre o sal de ferro e o H₂O₂.



O radical hidroxila pode oxidar o contaminante ou, na ausência deste, oxidar outro íon Fe⁺², formando o ânion hidroxila ou reagir com o H₂O₂, formando o radical hidroperóxido. O H₂O₂ também pode atuar como um agente redutor, reduzindo o Fe⁺³ a Fe⁺², gerando um radical hidroperóxido.



A reação Fenton utilizando um sal solúvel é altamente eficiente, degradando o contaminante rapidamente, porém, possui algumas desvantagens:

- eficiente na oxidação somente em valores de pH baixo, próximo de 3. Em pH mais alto, o ferro precipita, diminuindo sua atividade e, em pH

muito ácido, o excesso de H_2O_2 e H^+ pode reagir entre si, formando o radical hidroxônio;

- após o tratamento, é necessária a etapa de remoção do ferro solúvel, pois o efluente, normalmente, possui maior concentração de ferro (acima de 13 mgL^{-1}) do que é permitida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA (2005).

Nos últimos anos, pesquisadores têm estudado um processo tipo Fenton em que o catalisador se encontra na forma sólida, utilizando óxidos de ferro puros ou suportados em uma matriz sólida (Oliveira et al., 2004b; Moura et al., 2005b). A vantagem desse processo, conhecido como Fenton heterogêneo, é a fácil remoção do catalisador após o tratamento do efluente, além da possibilidade de regeneração do Fe^{2+} , formando o chamado ciclo catalítico. Na Figura 8 é apresentado o ciclo catalítico proposto na literatura (Moura et al., 2005b).

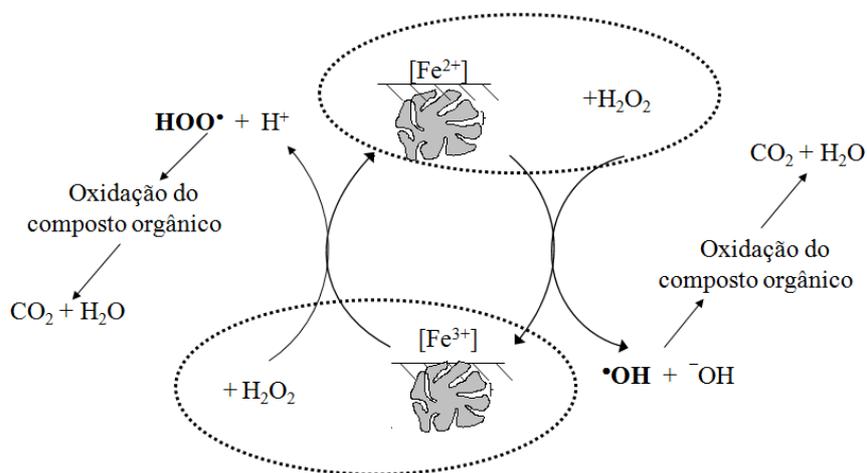


FIGURA 8 – Formação do ciclo catalítico de Fe^{+2} e Fe^{+3} .

Por ser uma transferência de elétrons, vários outros compostos metálicos podem ser utilizados em reações chamadas tipo Fenton.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AWORN, A.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 82, n. 2, p. 279-285, July 2008.

BACAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A. BENNOUNA, C.; LUU, R P.; TMALDONADO-HODAR, F.J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 3, p. 425-432, Mar. 2001.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT J.P. 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, May 2008.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 60, p. 309-319, Aug. 1938.

CHOI, J.W.; YANG, K. S.; KIM, D.J.; LEE, C.E. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. **Current Applied Physics**, New York, 2008. In Press.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna/Universidade de São Paulo, 1981.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL.

Resíduos sólidos 2005. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/residuos/industriais.asp>>. Acesso em: 30 jul. 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

DUBININ, M. M. **Progress in surface and membrane science**. Londres: Decadenhead/Academic, 1975. v. 9.

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ORFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, Jan. 1999.

FREIRE, S.R.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, jul./ago. 2000.

HUIDOBRO, A.; PASTOR, A.C. RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: part IV. Chemical activation, **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 3, p. 389-398, Mar. 2001.

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

JORDÁ-BENEYTO, M.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 112, n. 1-3, p. 235-242, July 2008.

KREHULA, S.; MUSIĆ, S.; POPOVIĆ, S. Influence of Ni-dopant on the properties of synthetic goethite. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 403, n.1-2, p. 368-375, Nov. 2005.

LIN, Q.; JIANG, Y.; GENG, J.; QIAN, Y. Removal of organic impurities with activated carbons for ultra-pure hydrogen peroxide preparation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.139, n. 2, p.264-271, July 2008.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity in Carbons: modeling In: _____ . **Activated carbon**. New York: Elsevier, 2006. p.86-142.

MOLINA-SABINO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 241, n. 1-3, p 15-25, July 2004.

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 Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1118-1123, 2005a.

MOURA, F.C.C.; ARAÚJO, M.H.; COSTA, R.C.C.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; MACEDO, W.A.A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as na electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, n.8, p. 1118-1123, Aug. 2005b.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RIOS, R. R. V. A.; MUSSEL, W. N.; LAGO, R. M. Fe_{3-x}Mn_xO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 259, n. 2, p. 253-259, Mar. 2004a.

OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, C.N.; YOSHIDA, M.I.E.; LAGO, R.M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, Elmsford, v. 42, n.11, p. 2279-2284, Jan. 2004b.

POLANYI, M. Adsorption from the point of view of the third law of thermodynamics. **Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft**, Berlin, v. 16, p. 1012-1016, 1914.

PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUÑIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. **Carbon**, Elmsford, v. 45, n. 10, p. 1941-1950. Sept. 2007.

RAMÓN, M.V.L.; STOECKLI, F.; CASTILHA, C.M.; MARÍN, F.C. On the characterization of acids and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 8, p. 1215-1221, Jan. 1999.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABINO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Seattle, v. 76-77, n. 1, p. 271-294, July 1998.

RUTHVEN.M.D. **Encyclopedia of separation technology**. New York: [s.n.] 1997. v.1, p. 94-126.

SEATON, N.A.; WALTON, J.P.R.B.; QUIRKE, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. **Carbon**, Elmsford, v. 27, n. 6, p. 853-861, May 1989.

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.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; JOHNS, M.M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 9, p. 1407-1414, May 1997.

ZABANIOTOU, A.; STAVROPOULOS, G.; SKOULOU V. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: industrial improvement. **Bioresource Technology**, Arkansas, v. 99, n. 2, p. 320-326, Jan. 2008.

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EMPREGANDO DIFERENTES CONDIÇÕES COM O AGENTE ATIVANTE $ZnCl_2$

RESUMO

GONÇALVES, Maraisa. Preparação de carvão ativado empregando diferentes condições com o agente ativante $ZnCl_2$. In: _____. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. Cap. 2, p. 27-76. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

A utilização de resíduos para a produção de material com maior valor agregado tem se tornado, a cada dia, mais constante. Uma alternativa promissora para agregar valor aos resíduos lignocelulósicos seria a produção de carvões ativados (CA) especiais. Dentre os CA especiais, destacam-se aqueles destinados ao emprego como adsorventes, além da promissora utilização como suporte de catalisadores ou, mesmo, aproveitando seus diversos grupos superficiais para diretamente serem utilizados em processos catalíticos. Neste trabalho, foi preparado CA a partir de resíduos da casca de café e testado seu uso como adsorvente e como suporte de catalisador. Os CA foram preparados em diferentes tempos de ativação e diferentes relações resíduos/ativantes. A caracterização pela determinação por área superficial mostrou que a melhor relação resíduo/ativante foi 1/1 e 1 hora de ativação (CA-1/1), produzindo um material com área superficial elevada e porosidade contendo micro e mesoporos. A caracterização dos grupos superficiais por dessorção à temperatura programada (DTP) mostra a presença de grupos superficiais diversificados que se decompõem em CO e CO₂. A adsorção de compostos orgânicos mostrou-se comparável aos CA apresentados na literatura com uma adsorção máxima entre 100 e 390 mg g⁻¹ de corante azul de metileno (AM). Também foi preparado composto CA/Gt, nas proporções de 5%, 10% e 20% de goethita, utilizando o CA-1/1 como suporte e suas propriedades catalíticas foram avaliadas na

* Comitê Orientador: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador), Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-orientador)

oxidação do AM. A caracterização da fase de ferro formada foi realizada por DRX, que mostra material amorfo com poucas difrações características para a goethita. Já por espectroscopia Mössbauer, foi evidenciada a presença da fase goethita para ambos os materiais e no compósito com 20% de ferro, além de goethita, hematita e magnetita. Os compósitos e os CA mostraram-se eficientes na degradação de AM. Estudos por electrospray/MS das reações de degradação de AM mostram a formação de intermediários de hidroxilação, indicando que a superfície dos CA e dos compósitos é ativa na geração de espécies que contribuem para a oxidação do AM. O compósito CA/Gt 10% foi tratado a 600°C, em atmosfera de N₂, a fim de verificar a redução do ferro pelo H₂ liberado da superfície do CA. A caracterização por DRX mostra a transformação da goethita para a maghemita e a magnetita. Os materiais tratados termicamente são mais eficientes na degradação do AM. Os produtos de oxidação foram monitorados por electrospray/MS, observando-se produtos hidroxilados. Os materiais preparados apresentam elevada área superficial, propriedades adequadas para suportes de catalisadores e se mostram promissores para aplicações ambientais.

ABSTRACT

GONÇALVES, Maraisa. Chemical activation with $ZnCl_2$ of coffee processing waste. In: _____. **Preparation of the activated carbon and impregnation with iron or chromium for environmental decontamination process applications**. 2008. Cap. 2, p. 27-76. Thesis (Doctorate in Agrochemistry)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

Wastes utilization for a high aggregated value materials production has increased in the last years. Special activated carbon (AC) with high surface area and well defined porosity is the promise alternative for agricultural waste utilization. In this work AC was prepared by chemical activation with $ZnCl_2$ varying waste/activating agent ratio and activation temperature. The characterization by adsorption/desorption isotherm of nitrogen 77 K showed high surface area with micro and meso porous and the best activation condition was found using 1/1 waste to activating agent ratio, with activation time of 1 h at 500°C (AC-1). The chemical surface groups determined by temperature programmed desorption (TPD) has shown several chemical groups which have CO and CO_2 as final decomposition products. The organic compounds adsorption showed comparable the AC found in the literature with maximum adsorption range of 100 e 390 mgg^{-1} for methylene blue dye (MB). The goethite was dispersed over the activated carbon surface (AC/Gt). This material was characterized by DRX and where showed amorphous phase with crystalline phase which presents a pure goethite diffraction pattern. The Mössbauer analysis also showed goethite phase for the materials with 5 and 10% of iron, but the AC/Gt 20% was also found hematite and magnetite phases. The composites showed high activity for MB degradation. The oxidation products were analyzed by ESI/MS, showing hidroxilated and fragmentation products of MB, showing evidences for a radial oxidation mechanism. The AC/Gt 10% was treated thermally (600°C) under N_2 atmosphere for iron oxide phase reduction by the H_2 released from the AC surface. The characterization of the treated material by XRD showed the magnetite and magmithe phase and an increasing on the activity for MB oxidation. The oxidation products monitored by ESI/MS, showed hydroxilated products. All prepared materials presented high surface area, desired properties for catalisty support and good potential for using on environmental applications.

* Guidance Committee: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser), Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-adviser)

3 INTRODUÇÃO

A transformação do grande volume de resíduo gerado durante o processo de beneficiamento do café (casca) em material com maior valor agregado é de grande importância, visto que o Brasil produz, anualmente, aproximadamente, 38 milhões de sacas desse resíduo (Companhia Nacional de Abastecimento, CONAB, 2007). Uma das opções viáveis para o aproveitamento deste resíduo seria a produção de carvões ativados especiais (CA). O CA apresenta uma vasta gama de aplicações com uma demanda crescente. O principal fator que inibe a utilização ainda maior de CA é a escassez de matéria-prima com as qualidades adequadas para a sua produção. Sendo assim, torna-se necessária a busca por novas fontes de matéria prima para a produção de CA.

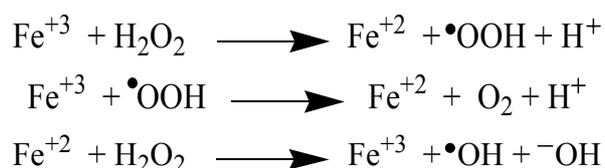
Um CA de qualidade deve possuir área superficial desenvolvida, apresentar micro e mesoporosidade, estabilidade térmica e química superficial diversificada. Um CA que apresente essas qualidades pode ser utilizado como adsorvente ou, ainda, ser utilizado como suporte de catalisador ou ser o próprio catalisador, aproveitando-se de seus diversos grupos superficiais que podem ser ativos em vários processos catalíticos.

Neste trabalho serão estudados dois importantes aspectos:

- aproveitamento da casca de café para a preparação de um CA de qualidade apreciável, tanto como suporte catalítico quanto como catalisador;
- avaliação do composto formado pela impregnação da fase de ferro goethita em CA para a degradação de compostos orgânicos e tratamento térmico do CA e dos compostos em atmosfera de N₂.

A utilização de catalisadores à base de óxido de ferro em reações de geração de radicais tem sido largamente estudada. A transferência de elétrons entre o Fe^{+2} de um sal solúvel e o peróxido de hidrogênio foi investigada, pela primeira vez, em 1889, por Fenton (Costa et al., 2003), tendo esse processo ficado conhecido como Processo Fenton. Nos últimos tempos, tem sido proposta a utilização de catalisadores de ferro em fase sólida, podendo ser empregado o óxido de ferro puro ou impregnado em matriz sólida.

A geração de radicais de forma catalítica por óxidos de ferro (III), utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, pode ser descrita pelas equações abaixo:



No primeiro passo, as espécies de Fe^{+3} sofrem redução, gerando radicais $\bullet\text{OOH}$. Em seguida, as espécies reduzidas de Fe^{+2} reagem com H_2O_2 , produzindo radicais $\bullet\text{OH}$ e ânions hidroxila. Ambos os radicais, $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{OOH}$, são capazes de oxidar as moléculas orgânicas presentes no meio reacional. Porém, o potencial de redução do hidroperóxido é bem menor que o potencial do radical hidroxila. O radical hidroperóxido pode, ainda, participar na etapa de redução do ferro (III).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Precursor: casca de café

A casca de café oriunda da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro foi coletada na Fazenda Experimental da Epamig, localizada no município de Machado, MG. Os resíduos foram secos em estufa, por 24 horas, a 110°C e moídos a uma granulometria entre 500-1000 μm . Este material foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, utilizando-se 100 mg de casca seca, calcinada em mufla a 800°C, até peso constante. A análise elementar CHN foi realizada em aparelho Flash EA 1112, sendo os resultados obtidos pela média de três repetições (Thermo).

4.2 Preparação dos carvões

A casca de café, seca e moída, foi impregnada com ZnCl_2 , em diferentes proporções (Tabela 1), a 110°C, por 24 horas e, em seguida, foi ativada em um forno tubular (Lindberg Blue), sob fluxo de N_2 (100 mLmin^{-1}), a 500°C, empregando-se diferentes tempos de ativação (Tabela 2), com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Após a ativação, o excesso de ativante foi removido com 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 2 molL^{-1} , a 70°C, sob agitação constante, por duas horas, sendo, em seguida, lavado sucessivamente a quente com água destilada, até pH neutro.

TABELA 1 – Condições experimentais de preparação dos carvões ativados: proporção de impregnação e tempo de ativação.

Carvão ativado (CA)	Proporção de impregnação/ casca/ZnCl ₂ (m/m)	Tempo de ativação/horas
CA-1/1	1/1	1
CA-1/2	1/2	1
CA-4/1	4/1	1
CA-1 hora	1/1	1
CA-2 horas	1/1	2
CA-3 horas	1/1	3
CA-4 horas	1/1	4

4.3 Caracterização do carvão ativado

Área superficial e distribuição de poros

O carvão ativado (CA) obtido foi caracterizado por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K em aparelho Autosorb da Quantchrome e a área superficial calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett y Teller (1938) (BET); a distribuição total de poros pela teoria funcional de densidade (DFT) e o volume de microporos pela equação Dubinin-Radushkevich (DR). O volume de mesoporos foi calculado pela diferença entre volume total de poros (obtido na pressão $P/P_0=0,95$) e o volume de microporos. Também foi analisada a quantidade de ultramicroporos por adsorção de CO₂ a 273K.

Morfologia

A morfologia do CA foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio *stubs*, com fita de carbono dupla face, colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio foram realizados em aparelho FLASH EA série 1112, com analisador de CHNO. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Análise de cinzas e carbono fixo

A análise de carbono fixo foi realizada em atmosfera de N₂, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, até 900°C, por 15 minutos. O teor de cinzas foi avaliado em atmosfera de ar, nas mesmas condições para carbono fixo. Ambas as análises foram realizadas em forno tubular Lindberg Blue.

Química da superfície

A análise dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos CA foi realizada por decomposição à temperatura programada (DTP), em que os gases desorvidos, H₂, CO, CO₂, O₂ e H₂O, foram monitorados utilizando-se um equipamento Balzers MSC 200 Thermostar com detector de massas. Foram utilizadas 100 mg de amostra em reator de quartzo, sob fluxo de 50 mLmin⁻¹ de hélio, temperatura até 1.000°C e rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. Para a quantificação de CO e CO₂, foi realizada a calibração com oxalato de cálcio monohidratado (CaC₂O₄.H₂O).

4.4 Avaliação da eficiência dos CA no processo de adsorção

Azul de metileno

Para o ensaio de adsorção de azul de metileno, 10 mg de CA foram colocados em contato com 10 mL de solução do adsorbato, nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 e 1.000 mgL⁻¹, por um período de 40 horas, à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A concentração restante foi avaliada em um espectrofotômetro de UV-VIS (Biosystems SP-2000) no comprimento de onda de 665 nm, característico para esse corante. O mesmo procedimento foi realizado com o carvão ativado comercial da marca Merck, a fim de comparar as adsorções máximas.

4.5 Preparação dos compósitos

Para a preparação dos compósitos, foi utilizado o CA com a maior área superficial e maior volume mesoporoso, CA 1/1 ativado por 1 hora. A proporção em massa de óxido de ferro (α -FeOOH) impregnado foi de 5%, 10% e 20% em massa. A síntese da goethita foi realizada segundo método descrito por Cornel & Schuwertman (2003), gotejando-se 90 mL de hidróxido de potássio (5 molL⁻¹) em 50 mL de uma solução de nitrato férrico (1 mol L⁻¹) e o precipitado envelhecido a 60°C, por 72 horas, sendo, em seguida, lavado até pH neutro.

Caracterização dos compósitos

A fase de ferro foi analisada por três técnicas: (i) difratometria de raios X (Phillips PW1830) com radiação de $\text{CoK}\alpha$, $\lambda=1,78897\text{\AA}$, (ii) espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), utilizando um aparelho Kratos Analytical XSAM 800 cpi equipado com anodo de Mg (radiação $\text{MgK}\alpha=1256,6$ eV) e analisador esférico a 15 kV e 15 mA e (iii) por espectroscopia Mössbauer CTME, modelo MA250 com fonte de ⁵⁷Co/Rh.

Também foi realizada a análise de redução à temperatura programada (RTP), utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) sob fluxo de 20 mLmin⁻¹ (mistura de 5% de H₂ em N₂), corrente 150 A e atenuação 16 e dessorção à temperatura programada (DTP), utilizando um equipamento Balzers MSC 200 ThermoStar com detector de massas. Foram utilizadas 100 mg de amostra em reator de quartzo, sob fluxo de 50 mLmin⁻¹ de hélio e temperatura até 1.000°C e rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Teste de adsorção e degradação do azul de metileno utilizando os compósitos como catalisadores

Para os ensaios de degradação, foi utilizado como molécula modelo, o corante azul de metileno (AM). Foram utilizados 9,9 mL de solução de AM 50 mgL⁻¹ com 10 mg do material e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (30%). A velocidade de descoloração da solução do corante foi avaliada aos tempos de 0, 30 e 120 minutos de reação, por análise colorimétrica ($\lambda_{\text{máx}}=665$ nm), em espectrômetro de UV-visível (Biosystems SP-2000). Empregando-se os mesmos tempos da avaliação da velocidade de descoloração, foi verificada a cinética de adsorção.

Os produtos de degradação do AM foram analisados por LC-MS (ESI-MS Trap Agilent-1100). Alíquotas das reações foram inseridas no aparelho por infusão, a um fluxo de 15 μ Lmin⁻¹. As condições do electrospray foram: temperatura do gás de secagem 320°C, fluxo do gás de secagem (N₂) 6 Lmin⁻¹, pressão do nebulizador 10 psi, voltagem do capilar -3,5 kV, saída do capilar 125V, massa alvo de 300 Da, controle de carga no quadrupolo (ICC) 30.000 íons e acumulação máxima de 300 ms.

Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio.

Após todos os testes, o material, na proporção 10% de óxido de ferro e CA 1/1, foi tratado em atmosfera de N_2 , a fim de verificar o comportamento do catalisador na degradação do AM. Uma quantidade de três gramas dos materiais foi introduzida em um tubo de quartzo e o tratamento realizado em forno tubular sob atmosfera de N_2 , fluxo de 100 mLmin^{-1} , rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} até 650°C , permanecendo nessa temperatura por 30 minutos. Após o tratamento, o material foi nomeado com CA/Gt 10%- N_2 e CA- N_2 . Na Figura 1 é apresentado o esquema de tratamento dos materiais em atmosfera de N_2 .

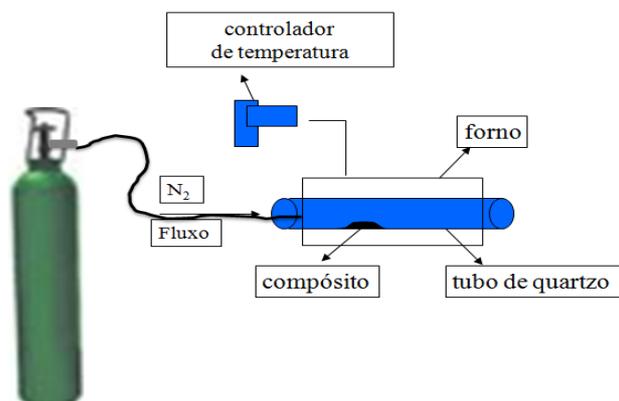


FIGURA 1 – Esquema do tratamento dos materiais em atmosfera de N_2 .

Após tratamento, o material foi caracterizado por Espectroscopia Mössbauer e a atividade catalítica avaliada na degradação do AM por espectrometria de massas, como descrito anteriormente.

Na Figura 2 é apresentado um esquema do trabalho realizado e apresentado neste capítulo.

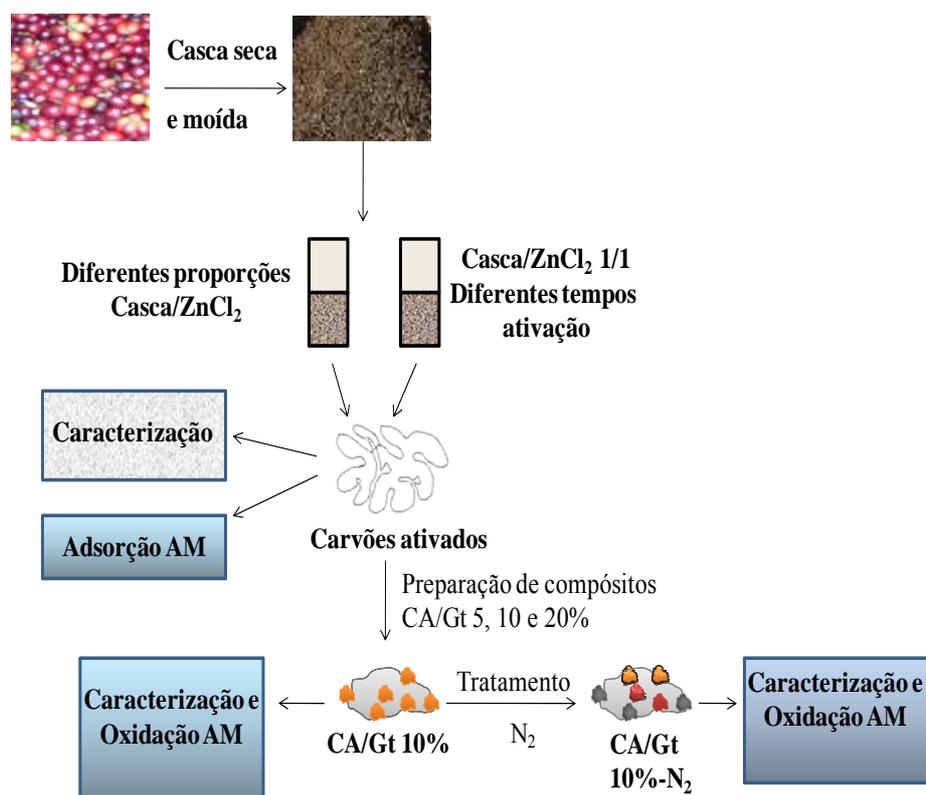


FIGURA 2 – Esquema simplificado do trabalho realizado neste capítulo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

O material de partida foi analisado, quanto ao teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio, pela técnica de análise elementar e o teor de cinzas pelo método da combustão completa (Tabela 2). Esse material é rico em carbono, apesar de possuir grande quantidade de oxigênio (teor obtido por diferença). O teor de cinzas é baixo, fator desejável em uma matéria-prima para a produção de carvão ativado (CA).

TABELA 2 – Análise elementar e do teor de cinzas do resíduo, casca de café.

	*Cinzas/%	*C/%	*N/%	*O/%	*H/%
casca	4	40	2	48	6

*Os resultados são a média de três repetições

5.1.1 Área superficial e distribuição de poros

Os resultados obtidos quanto à avaliação do efeito da proporção de ativante na área superficial dos CA são apresentados na Figura 2.

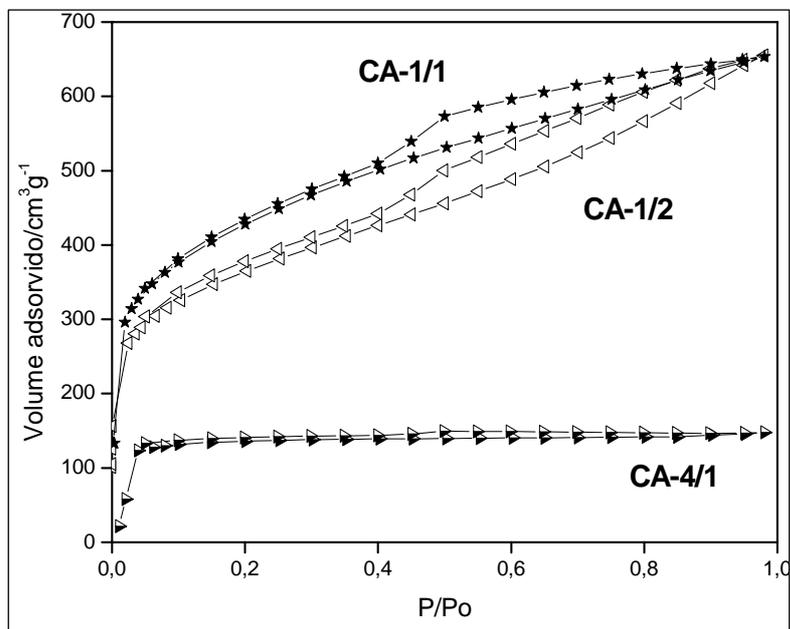


FIGURA 2 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K: efeito da proporção do ativante.

Os materiais nas proporções 1/1 e 1/2 apresentaram maior adsorção de N_2 a 77K, com isoterma com características para materiais com presença de mesoporos. Porém, observa-se também que ocorre adsorção em baixas pressões, característica da presença de microporos. Para o CA-4/1, a isoterma é do Tipo I, apresentando apenas microporos com saturação a baixas pressões e baixa capacidade de adsorção de N_2 (International Union Pure Applied Chemistry, IUPAC, 1982).

Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos para os materiais preparados em diferentes tempos de ativação com a relação resíduo/ativante 1/1.

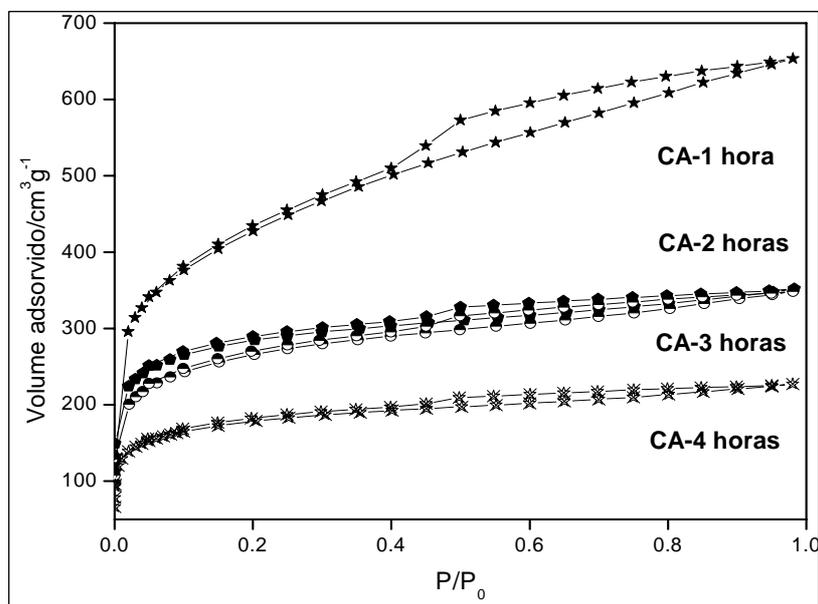


FIGURA 3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K: efeito do tempo de ativação.

Para os CA obtidos, observa-se a formação de materiais com microporosidade desenvolvida. O volume de mesoporos mais alto foi observado apenas no CA-1 hora. Essa diferença na porosidade em função do tempo pode estar relacionada com o colapso da estrutura porosa, que pode ocorrer durante longos tempos de ativação (Marsh & Francisco-Reinoso, 2006). A distribuição de poros dos CA (Figura 4) confirma a presença de microporos e mesoporos nos materiais, com maior diâmetro para o CA-1/1, sendo de 16 Å. Isso pode influenciar positivamente o processo de adsorção destes CA, principalmente de moléculas mais volumosas.

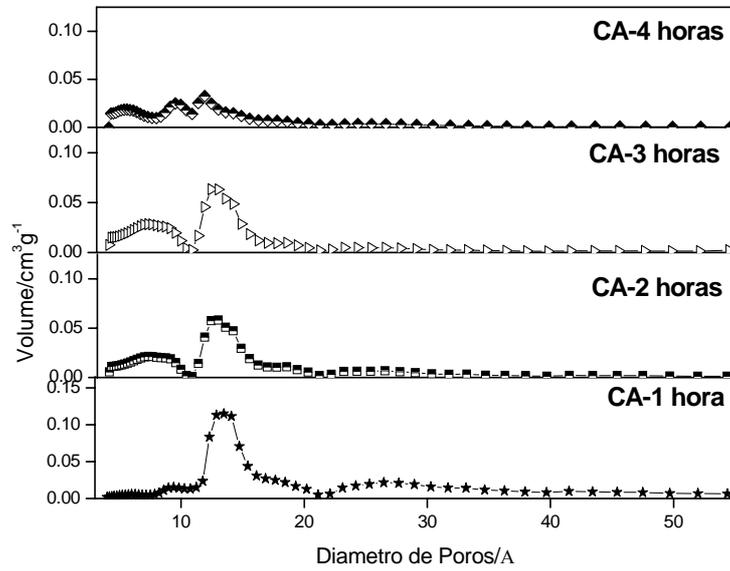


FIGURA 4 – Distribuição de poros para os CA com diferentes tempos de ativação, na proporção resíduo/ativante 1/1.

Para os CA ativados com diferentes proporções, a distribuição de poros (Figura 5) mostrou a predominância de microporos e, apenas na relação 1/1, verificou-se a presença de uma maior quantidade de mesoporos.

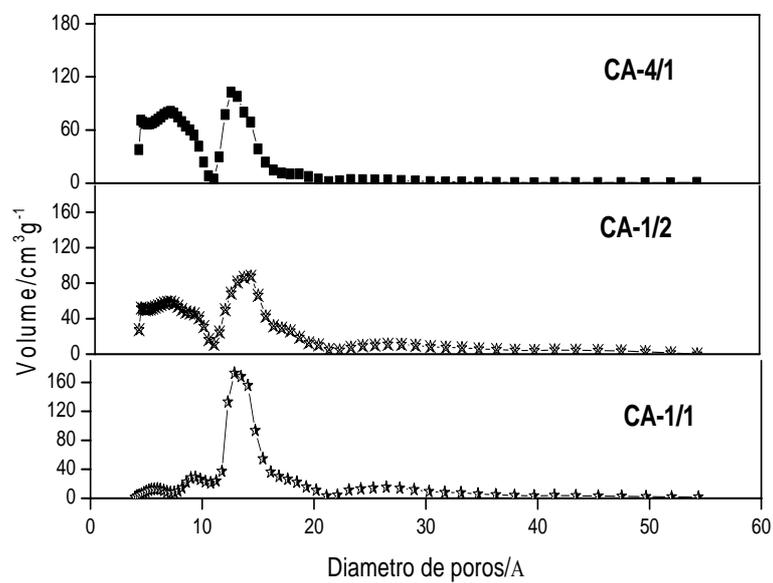


FIGURA 5 – Distribuição de poros para os CA com diferentes proporções resíduo/ativante.

Na Tabela 3 são apresentadas as características quanto à área superficial BET e à distribuição de poros para cada material preparado.

TABELA 3 – Área superficial BET (S_{BET}), volume total de poros (V_{total}), volume de micro (V_{micro}) e volume de meso (V_{meso}) obtidos para os diferentes carvões ativados.

Carvão ativado (CA)	S_{BET} m^2g^{-1}	V_{total} cm^3g^{-1}	V_{micro} cm^3g^{-1}	V_{meso} cm^3g^{-1}
CA-1/1	1532	0,819	0,650	0,169
CA-1/2	1280	0,545	0,492	0,053
CA-4/1	492	0,193	0,156	0,037
CA-1 hora	1532	0,819	0,650	0,169
CA-2 horas	1032	0,402	0,369	0,033
CA-3 horas	952	0,432	0,408	0,024
CA-4 horas	644	0,270	0,247	0,023

A área superficial específica BET dos carvões da casca de café foi elevada, quando comparada com alguns materiais relatados na literatura. Boonamnuayvitaya et al. (2004), ativando casca de café com CO_2 e $ZnCl_2$ com tempos de 2 a 4 horas, encontraram valores entre 140 a $913 m^2 g^{-1}$.

O volume total e o de microporos foram semelhantes entre os CA preparados, mostrando que prevalece a microporosidade nestes CA. Apenas para o CA-1/1 ativado por 1 hora o volume de mesoporos foi significativo, corroborando com o tipo de isoterma obtido.

A análise de ultramicroporos foi realizada por adsorção de CO_2 a 273 K. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 8 (a), para os CA com diferentes tempos de ativação e na Figura 8 (b), para os CA, com diferentes proporções resíduo/ativante e, na Tabela 4, o volume de ultramicroporos para todos os CA.

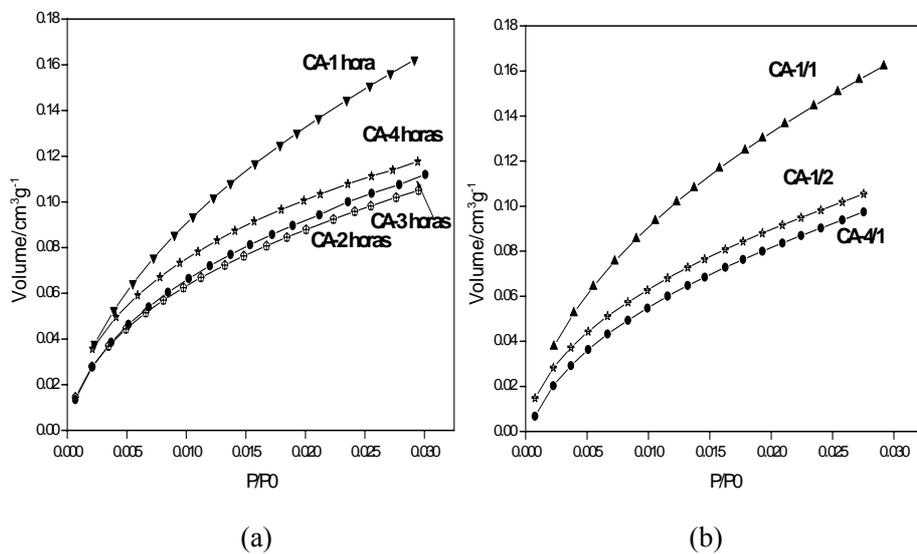


FIGURA 8 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K: (a) CA com diferentes tempos de ativação, na proporção resíduo/ativante 1/1 e (b) CA com diferentes proporções resíduo/ativante.

As isotermas de adsorção de CO₂ apresentam o mesmo perfil, apenas com destaque para maior quantidade adsorvida para o CA-1 hora na proporção 1/1.

TABELA 4 – Volume de micro (V_{micro}) e volume de ultramicro ($V_{\text{ultramicros}}$) obtidos para os diferentes carvões ativados.

Carvão ativado (CA)	V_{micro} cm^3g^{-1}	$V_{\text{ultramicro}}$ cm^3g^{-1}	$V_{\text{ultramicro}}/V_{\text{micro}}$
CA-1/1	0,650	0,350	0,54
CA-1/2	0,492	0,200	0,41
CA-4/1	0,156	0,130	0,83
CA-1 hora	0,650	0,350	0,54
CA-2 horas	0,369	0,190	0,51
CA-3 horas	0,408	0,200	0,49
CA-4 horas	0,247	0,210	0,85

Verificou-se a presença de ultramicroporos em todos os CA porém, em maior quantidade para o CA ativado, na proporção 1/1 e com 1 hora de ativação. Para os CA CA-4/1 e CA-4 horas, verificou-se elevada razão $V_{\text{ultramicros}}/V_{\text{micro}}$, fato que não era esperado, pois a maioria dos CA o volume ultramicroporos é quase a metade do volume microporoso. Isso pode ser devido à colapso dos poros maiores aumentando a proporção entre os poros, durante o processo de ativação.

5.1.2 Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, cinzas e teor de carbono fixo

Pela análise elementar, pode-se verificar o teor maior de carbono nos materiais com menor tempo de ativação (CA-1/1 ativado por 1 hora), sendo um teor de 72% e menor teor de oxigênio, 19%. Isso está de acordo com os dados relatados na literatura. El-Hendawy (2003), analisando dois CA, encontraram valores de 54% e 72% de C; 2% e 0,5% de N, 3% de H e 20% de O.

O conteúdo de cinzas (Tabela 5) mostrou-se baixo, entre 4% para o CA-4 horas e 1,5% para o CA-1 hora, mostrando que a casca de café pode ser um material promissor para a produção de CA com baixo teor de cinzas. Na literatura, são relatados vários teores de cinzas para carvões, desde 0,3% até um valor mais elevado em torno de 15%, o qual depende do método de ativação e da composição química do precursor.

Em um CA, também é importante o conteúdo de carbono fixo (CF), o qual está diretamente relacionado à estabilidade térmica. Quanto aos valores encontrados para o carbono fixo (Tabela 5), verificou-se que o tempo de ativação tem influência na porcentagem de carbono fixo presente, sendo maiores para os tempos mais elevados. Para a relação resíduo/ativante 4/1, parece não ocorrer a ativação completa, pois o teor de carbono fixo foi relativamente baixo, 50%. Os valores encontrados para os diferentes CA da casca estão de acordo com o relatado na literatura. Gonçalves et al. (1999), relatam entre 79% e 86% de carbono fixo para um CA obtido a partir de resíduos de eucaliptos.

TABELA 5 – Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos CA obtidos.

Carvão ativado (CA)	*C %	*H %	*N %	*O %	*Cinzas %	*Carbono fixo /%
CA-1/1	72	3	3	20	2	82
CA-1/2	68	3	3	23	3	85
CA-4/1	58	3	2	34	3	50
CA-1 hora	72	3	3	20	2	82
CA-2 horas	68	3	4	23	2	85
CA-3 horas	67	3	4	23	3	94
CA-4 horas	68	3	4	22	3	94

*Resultado obtido da média de três repetições

5.1.3 Micrografias

A alteração na morfologia da casca de café pelo processo de carbonização/ativação foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 9 são apresentadas as micrografias da casca e dos carvões ativados em diferentes tempos e proporção 1/1 (casca/ZnCl₂). Verifica-se que ocorreu uma mudança considerável na morfologia da casca (Figura 9A), após o processo de ativação. A mudança é mais acentuada para os carvões preparados com menores tempo de ativação (Figura 9E e 9D, CA-2 horas e CA-1 hora, respectivamente), formando uma estrutura tipo colméia, com poros largos (macroporosos >50 nm) atribuídos à decomposição de compostos voláteis (Boonamnuayvitaya et al., 2004).

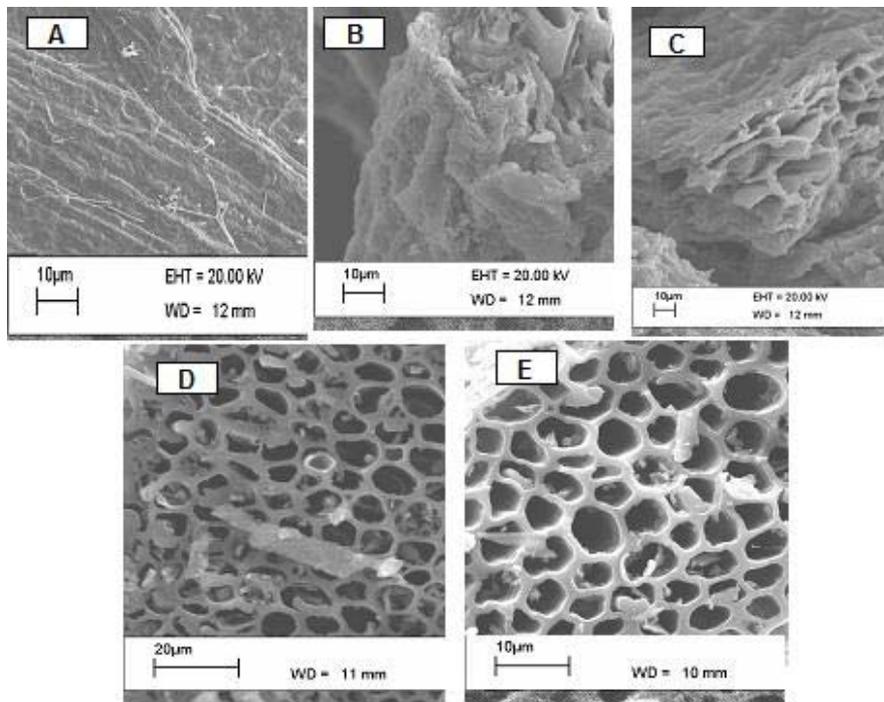


FIGURA 9 – Micrografias da casca de café e dos diferentes CA: (a) casca de café, (b) CA-4 horas, (c) CA-3 horas, (d) CA-1 hora e (e) CA-2 horas.

Para os materiais preparados com diferentes proporções de ativante (Figura 10), verifica-se que a maior abertura de macroporos encontra-se no CA 1/1 (Figura 10A). Com isso, pode-se inferir que a menor proporção de ativante não foi suficiente para ativação e a proporção 1/2 (resíduo/ativante) pode estar fazendo com que o processo acelere e ocorra a ruptura dos macroporos, liberando CO_2 ou colapsando a macro-estrutura. Para os CA-3 horas e CA-4 horas (Figuras 9 B e C, respectivamente), a baixa visibilidade dos macroporos pode ser devido à sua colapso durante o maior tempo de ativação.

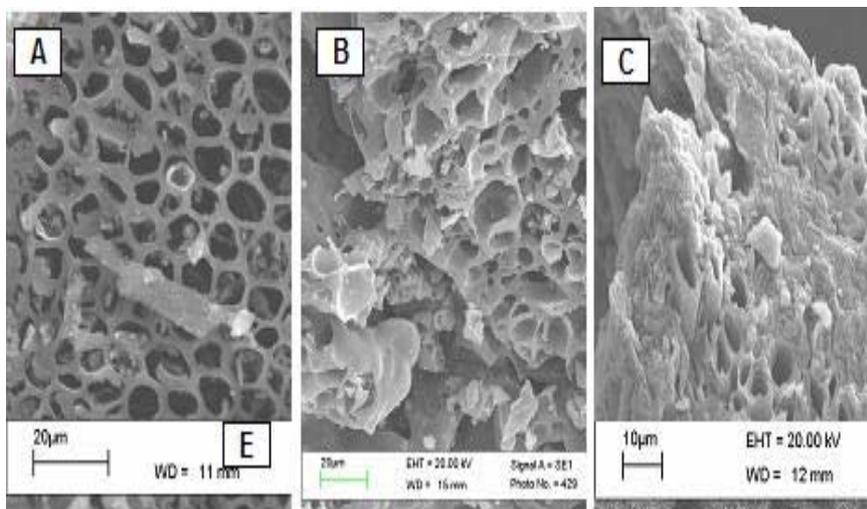


FIGURA 10 – Micrografias dos diferentes CA: A- CA 1/1, B- CA 1/2 e C-CA 4/1, com 1 hora de ativação.

5.1.4 Análise dos grupos superficiais por dessorção à temperatura programada (DTP)

Esta é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de grupos superficiais de CA que, em sua grande maioria, são grupos funcionais contendo oxigênio e, portanto, observa-se a liberação de compostos oxigenados na forma, principalmente de CO e CO₂, devido ao aquecimento.

Na literatura é relatada por Figueiredo et al. (1999) a decomposição em CO₂ e CO de cada grupo da superfície do CA (Figura 11).

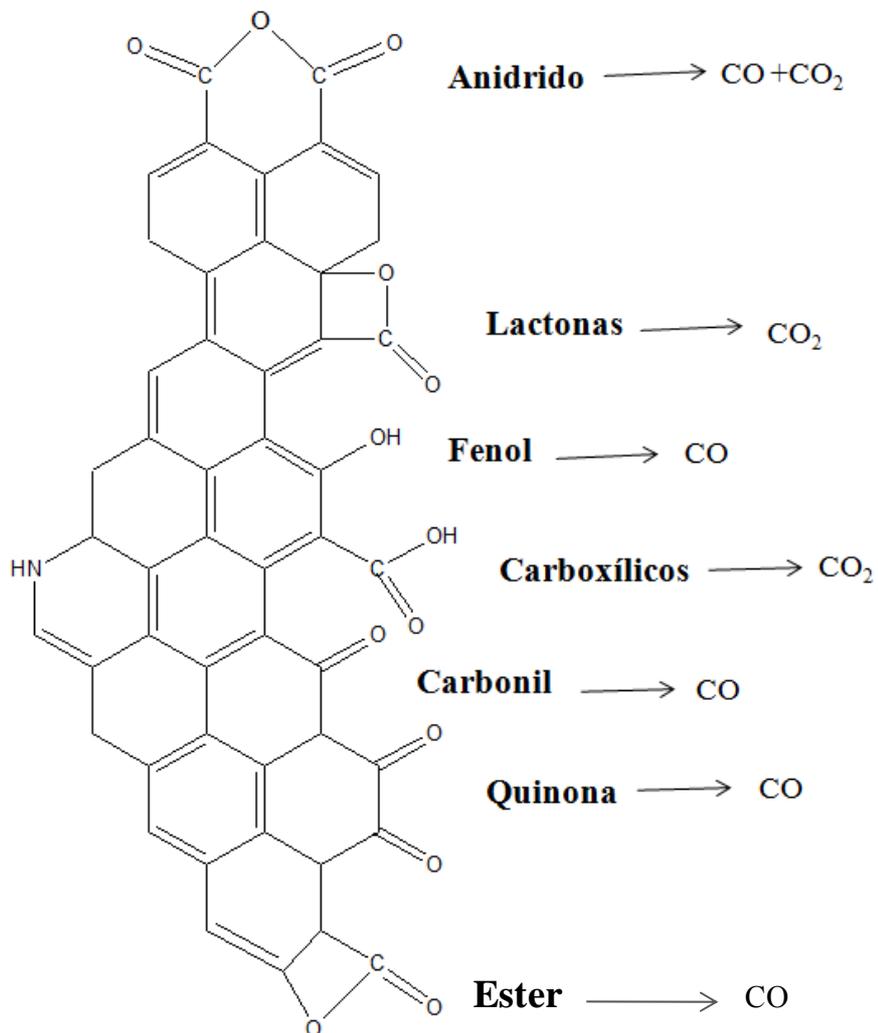
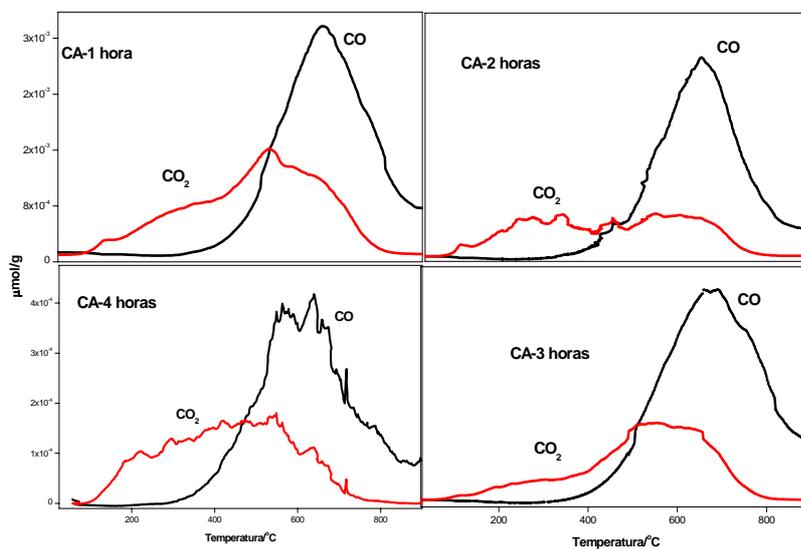
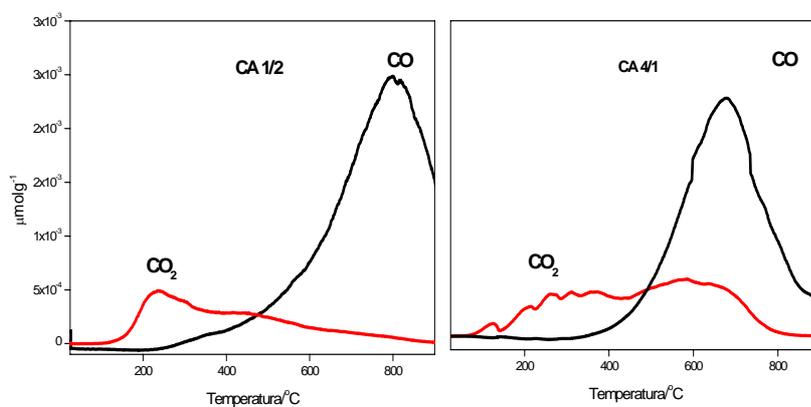


FIGURA 11 – Decomposição dos grupos oxigenados da superfície do CA CO e CO_2 (Figura adaptada de Figueiredo et al., 1999).

Na Figura 12 são apresentados os perfis dos compostos liberados na análise de DTP para os CA.



(a)



(b)

FIGURA 12 – Dessorção à temperatura programada (DTP) para os carvões (a) ativados em diferentes tempos e (b) ativados em diferentes proporções resíduos/ativantes.

De maneira geral, os grupos carboxílicos, lactonas e anidridos se decompõem como CO₂ a temperaturas entre 100°C e 600°C e os grupos carbonílicos do tipo quinonas, pironas, fenólicos e éteres se decompõem em forma de CO a temperaturas superiores a 600°C. Porém, o CO₂ também pode ser liberado quando na forma de éteres e carboxílicos anidros em altas temperaturas (Figueiredo et al. 1999).

Pela quantificação dos grupos CO (Tabela 6), verificou-se um decréscimo de CO liberado em função do tempo de ativação dos carvões, sendo de 6.250, 5.385, 4.720 e 4.325 μmolg⁻¹, para o CA-1 hora, CA-2 horas, CA-3 horas e CA-4 horas, respectivamente. Este decréscimo é devido à maior perda de grupos oxigenados em forma de CO₂ durante tempos mais longos de ativação. Entretanto, não foi observada diferença significativa para a liberação de CO₂ entre os diferentes CA. Isso pode ser atribuído à oxidação ocorrida devido ao longo tempo de exposição ao ar atmosférico, ou seja, o envelhecimento gradativo dos CA, ou, a 500°C, temperatura da ativação química, os grupos funcionais mais reativos que geram CO₂ já poderiam ter sido decompostos, remanescendo somente, os termoestáveis. Para os CA ativados em diferentes proporções de resíduo/ativante, verificou-se uma perda acentuada dos grupos superficiais do CA-1/2, sendo de 1.121 e 2.580 μmolg⁻¹, para o CO₂ e CO, respectivamente. Para o CA-4/1, verificou-se, pela análise de DTP, que, ainda, se encontram presentes muitos grupos oxigenados, evidenciando que a ativação não foi efetiva o suficiente para que esses grupos fossem liberados durante o processo ou mesmo por ser reativa a superfície deste CA, reagindo com o oxigênio presente no ambiente.

TABELA 6 – Quantificação dos CO e CO₂ liberados pela superfície dos CA identificado pela análise de DTP.

amostra	CO₂(μmolg^{-1})	CO(μmolg^{-1})
CA-1 hora	2430	6250
CA-2 horas	2200	5385
CA-3 horas	2304	4720
CA-4 horas	2300	4325
CA-1/2	1121	2580
CA-4/1	3124	7180

5.2 Adsorção de azul de metileno

Os testes de adsorção em fase líquida empregando-se os CA preparados foram realizados, inicialmente, com o corante têxtil vermelho reativo, molécula de dimensões de 1,27 x 2,32 nm (Kim, et al., 2006), porém, não foi observada adsorção significativa. Isso pode ser devido à maior presença de microporos nos diferentes CA preparados. Nesse caso, moléculas com diâmetros maiores, como o corante vermelho reativo, não conseguem penetrar nos poros do carvão e, portanto, não terem acesso à maior área disponível para a adsorção.

Um segundo teste foi realizado com a molécula catiônica azul de metileno (Figura 13), que apresenta área superficial de 1,93 m²g⁻¹ e dimensões de 0,7 x 1,6 nm (Simoncic & Armbruter, 2005). Essa molécula é capaz de se difundir e adsorver em poros de pequeno tamanho (microporos), como é a maioria dos poros presentes nos CA preparados (Hu & Srinivasan, 2007).

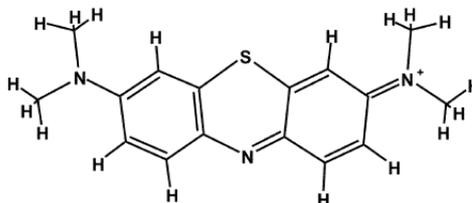


FIGURA 13 – Representação da estrutura catiônica do corante azul de metileno.

As isotermas de adsorção de AM para os CA preparados com diferentes relações resíduos/ativante encontram-se na Figura 14 e, para os CA com diferentes tempos de ativação, na Figura 15.

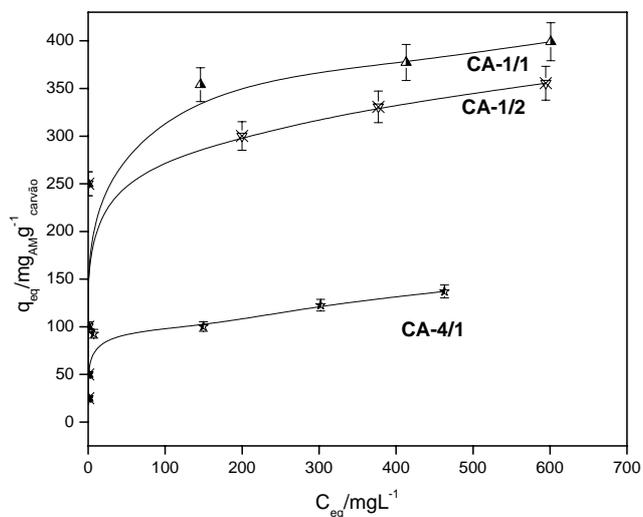


FIGURA 14 – Isotermas de adsorção do azul de metileno para os CA ativados com diferentes proporções resíduos/ativante.

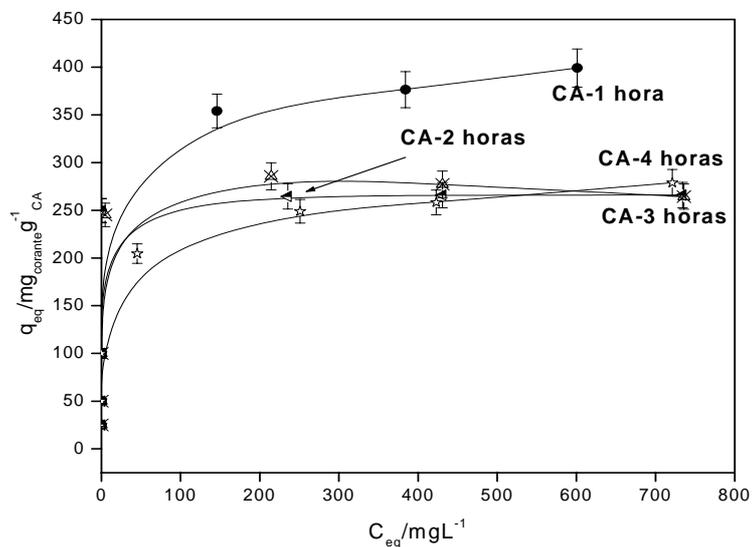


FIGURA 15 – Isotermas de adsorção do azul de metileno para os CA ativados em diferentes tempos de ativação.

O CA com maior capacidade de adsorção foi o CA-1/1 ativado por 1 hora, com máximo de adsorção de 390 mgg^{-1} , valor este maior que um CA comercial da Merck (237 mgg^{-1}). A maior capacidade de adsorção pode ser atribuída ao tamanho de poros e à elevada área superficial deste CA. Os CA ativados em tempos de 2, 3 e 4 horas (Figura 15) não apresentaram diferença considerável entre os máximos de adsorção, removendo, aproximadamente, 250 mgg^{-1} . Para os CA com diferentes relações resíduo/ativante (Figura 14), o CA-4/1 removeu apenas 100 mgg^{-1} , mostrando que a área superficial é o fator determinante na capacidade de adsorção de AM, já que a área superficial e a porosidade encontrada para este CA foram baixas em relação aos outros.

5.3 Preparação de compósitos CA/goethita

Após todas as caracterizações realizadas, verificou-se que o melhor carvão obtido foi o CA 1/1, no qual se observou a presença de microporos e mesoporos e alta área superficial específica e elevada capacidade de adsorção. Com este CA foram preparados compósitos pela dispersão de óxido de ferro (goethita) em sua superfície para avaliação das propriedades catalíticas. A síntese da fase goethita foi realizada de acordo com metodologia descrita por Cornel & Schuwertman, 2003, para a obtenção de um material com pequeno tamanho de partícula. A quantidade de goethita dispersa nos CA foi de 5%, 10% e 20% em massa (CA/Gt 5%, CA/Gt 10% e CA/Gt 20%). Também foi realizado um tratamento em atmosfera de N₂ do CA 1/1 e CA/Gt 20%. Um esquema simplificado da preparação dos materiais é apresentado na Figura 16.

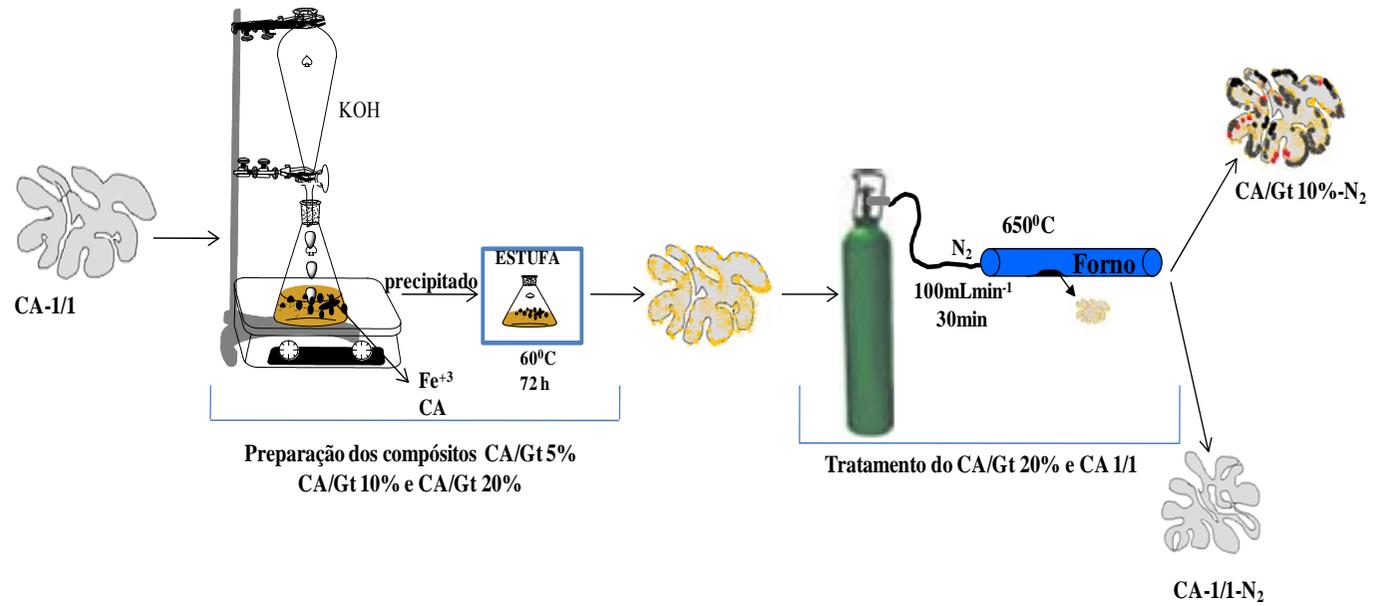


FIGURA 16 – Esquema simplificado da preparação e do tratamento dos compósitos.

5.3.1 Caracterização dos compósitos CA/goethita

Na Figura 17 é apresentada a caracterização dos compósitos por difratometria de raios X.

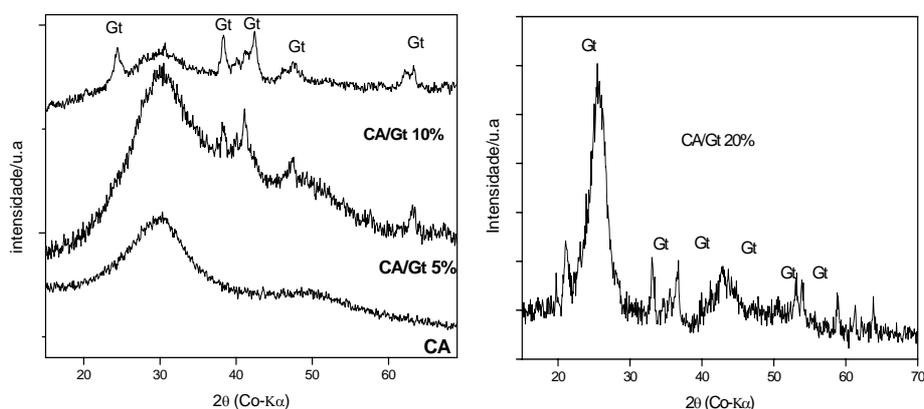


FIGURA 17 – Difratometria de raios X dos compósitos preparados.

Os difratogramas dos compósitos CA/Gt 5% e CA/Gt 10% apresentam poucas difrações, o que é característico de materiais com baixa cristalinidade ou pequeno tamanho de cristalito. Apenas a maior proporção de ferro CA/Gt 20% apresenta difrações definidas, porém, com picos largos, características para a goethita em $d=0,418; 0,269; 0,245; 0,179; 0,172$ e $0,169$ nm (Cornel & Schwertmann, 2003). Esse fato era esperado, pois o carvão ativado é um material amorfo e a pequena quantidade de óxido de ferro na superfície levaria a obtenção de sinais de baixa intensidade, uma vez que a sensibilidade da técnica e do instrumento de raios X utilizado é baixa. A não identificação por DRX pode, também, ser devido ao pequeno tamanho dos cristais.

Na Figura 18 são apresentados os resultados da análise de redução à temperatura programada (RTP).

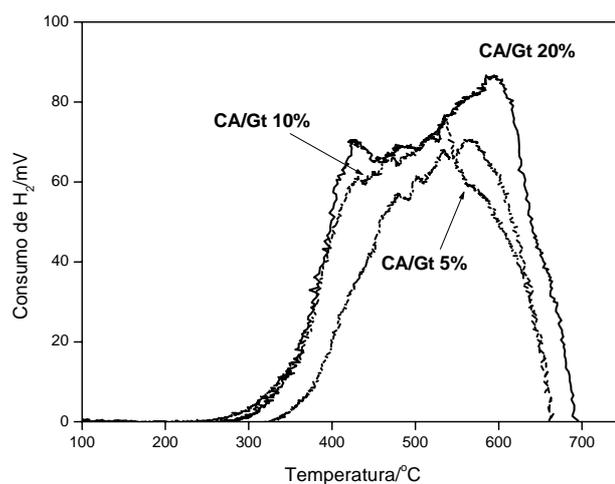


FIGURA 18 – Redução à temperatura programada para os compósitos preparados.

Pelos resultados, verificou-se um sinal característico de redução de hematita para magnetita em, aproximadamente, 400°C e um sinal não muito definido em temperaturas superiores a 550°C, que é característico de redução da magnetita para wustita (FeO). Porém, nesta temperatura, observa-se o consumo de H₂ pelo carvão, não possibilitando a análise dos sinais. Para o CA/Gt 5%, os sinais de redução não são visíveis. Isso pode ser devido ao baixo teor de ferro presente, pois, em análise por absorção atômica, a porcentagem de goethita presente nos materiais foi de 3,2%, 9,5% e 14,6%, para o CA/Gt 5%, CA/Gt 10% e CA/Gt 20%, respectivamente.

Além do consumo de H₂ pelo carvão, com o aquecimento, há também a possibilidade de liberação do H₂ presente na estrutura do material por meio da carbonização. Pela análise de dessorção à temperatura programada (DTP), verifica-se que, à temperatura acima de 500°C, é liberado H₂ da superfície do CA-1hora (Figura 19), impedindo, assim, a definição de sinais característicos de redução para os compósitos com baixo teor de ferro.

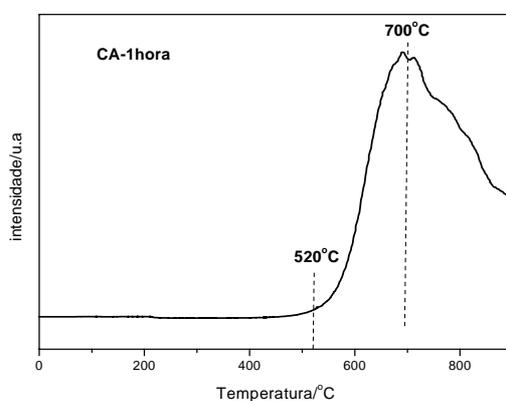


FIGURA 19 – Análise de dessorção à temperatura programada para o hidrogênio.

A fim de comprovar a fase de ferro presente na amostra foi realizada a caracterização por espectroscopia Mössbauer e os resultados encontrados são apresentados na Figura 20.

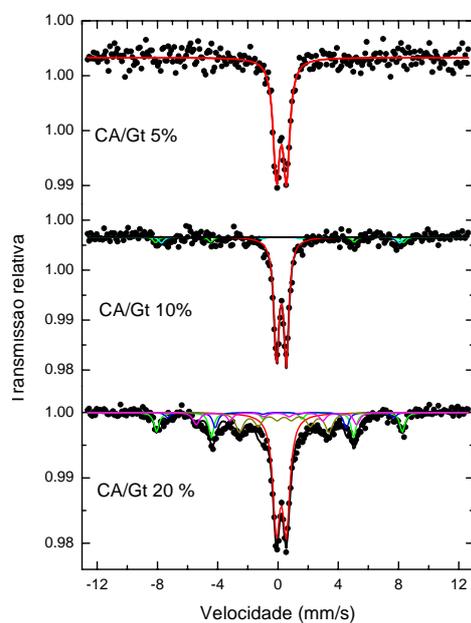


FIGURA 20 – Espectroscopia Mössbauer dos compósitos.

Pela espectroscopia Mössbauer, verifica-se a formação de um duplete central com parâmetros característicos de goethita (Tabela 6) para o CA/Gt 5% e CA/Gt 10%. Para o compósito CA/Gt 20%, além do duplete central, aparecem sextetos e parâmetros característicos para diversos óxidos de ferro, como hematita e maghemita (Tabela 7). Devido à baixa quantidade de ferro ou, mesmo, à baixa cristalinidade e à alta dispersão deste na superfície do CA, a análise por meio da espectroscopia Mössbauer não evidencia bem a fase de ferro presente nos materiais.

TABELA 6 – Parâmetros Mössbauer da amostra CA/Gt 5% e CA/Gt 10%.

Sítio	δ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)
Goethita	0,35	0,65
Goethita	0,35	0,65

δ =deslocamento isomérico em relação ao α -Fe. Δ =desdobramento quadrupolar

TABELA 7 – Parâmetros Mössbauer da amostra CA/Gt 20%.

Sítio	δ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	B_{hf} (T)
Goethita	0,35	0,65	-
Hematita	0,28	-0,20	51
magnetita	0,28	-0,01	49

δ =deslocamento isomérico em relação ao α -Fe. Δ =desdobramento quadrupolar

B_{hf} = Campo hiperfino

5.3.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos compósitos CA/goethita

Azul de metileno

A eficiência da atividade catalítica dos materiais foi avaliada na oxidação do azul de metileno. Na Figura 21, são apresentados os gráficos de porcentagem de descoloração pelos processos de adsorção e de oxidação após 30 minutos e 2 horas de reação.

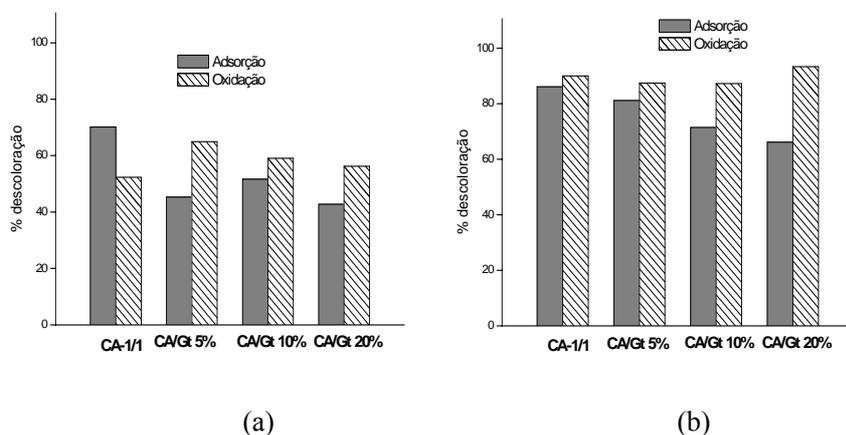


FIGURA 21 – Gráficos de descoloração da solução de AM por adsorção e oxidação: (a) 30 minutos e (b) 120 minutos de reação.

Aos 30 minutos de reação (Figura 21a), verificou-se que a adsorção é o principal processo de descoloração do AM na presença do CA-1/1. Após 120 minutos de reação (Figura 21b), a oxidação é predominante. Todos os compósitos mostraram perfis de descoloração de AM semelhantes. Para os materiais compósitos, a oxidação é sempre predominante no processo de descoloração, porém, a adsorção contribui substancialmente para essa remoção. Contudo, não se pode comprovar, com estes dados, a real contribuição da adsorção e da oxidação, pois, na presença de H_2O_2 , pode estar ocorrendo a adsorção, seguida de oxidação na superfície dos materiais, como proposto por alguns autores na literatura (El-Sharkawy et al., 2007; Bashkova et al., 2005).

Para comprovar o processo de oxidação do AM, foi realizada a análise por espectrometria de massas por ionização por electrospray (ESI). A análise foi realizada para o CA-1/1 e para o compósito CA/Gt 10%. Na Figura 22 são apresentados os espectros da solução padrão de AM e das soluções de AM após

2 horas de adsorção no CA-1/1 e CA/Gt 10% e na Figura 23 são apresentados os espectros do processo de adsorção do AM pelos materiais.

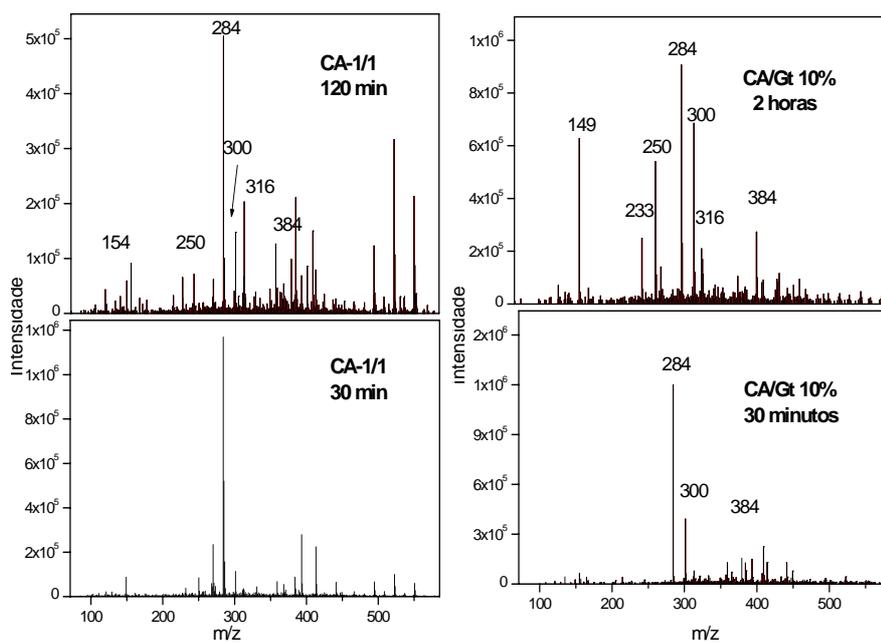


FIGURA 22 – Espectros de massas da descoloração do AM em presença de H_2O_2 para o CA-1/1 (a) e CA/Gt 10%.

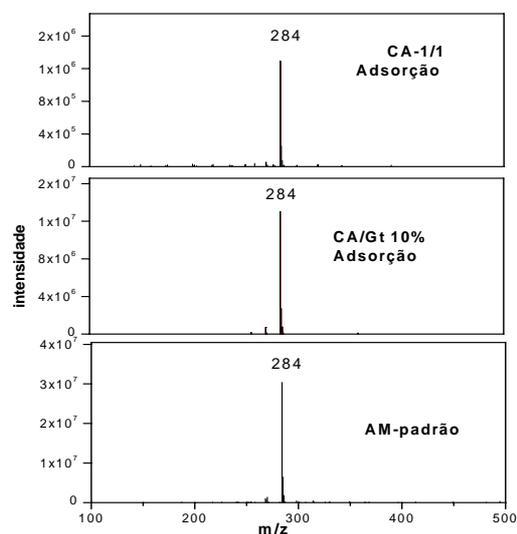


FIGURA 23 – Espectros de massas da descoloração do AM pelo processo de adsorção para o CA-1/1 e CA/Gt 10% após 2 horas de contato e também da solução de azul* de metileno sem catalisador. *solução de AM injetada na concentração de 1 mg L⁻¹.

A análise dos dados apresentados na Figura 23 mostra que, para ambos os materiais, CA-1/1 e CA/Gt 10% na oxidação de AM com H₂O₂, foram encontrados produtos de hidroxilação do anel com sinais m/z=300, 316 e 384 e produtos de degradação da molécula de AM com sinal m/z= 270, 250, 149 e 154 e um sinal em m/z=284, referente ao AM. Na remoção pelo processo de adsorção após 2 horas de reação (Figura 24), para ambos os materiais, verificou-se apenas a diminuição da intensidade do sinal de AM em relação à solução padrão. Por meio destes resultados pode-se mostrar a formação de radicais [•]OH na reação com de H₂O₂ por ambos os catalisadores, CA-1/1 e CA/Gt 10%.

5.3.3 Tratamento térmico dos materiais em atmosfera de nitrogênio

Pela análise de DTP, verificou-se que, em temperatura superior a 520°C, ocorre a liberação de H₂ (Figura 19). Na literatura, é relatado que o tratamento térmico de CA em altas temperaturas sob atmosfera de N₂ causa a quebra de grupos superficiais, como carboxílicos, pironas ou lactonas, seguida de um rearranjo da estrutura com liberação do oxigênio presente e também de hidrogênio na forma de H₂. Na Figura 24 é apresentado um esquema proposto por Menéndez et al. (1996), da remoção de grupos pironas e lactonas com tratamento térmico em atmosfera de N₂. Sendo assim, neste trabalho, o principal objetivo foi avaliar a capacidade de redução do ferro contido na superfície pelo H₂ liberado com tratamento térmico do CA, utilizando o compósito CA/Gt 10% e CA-1/1.

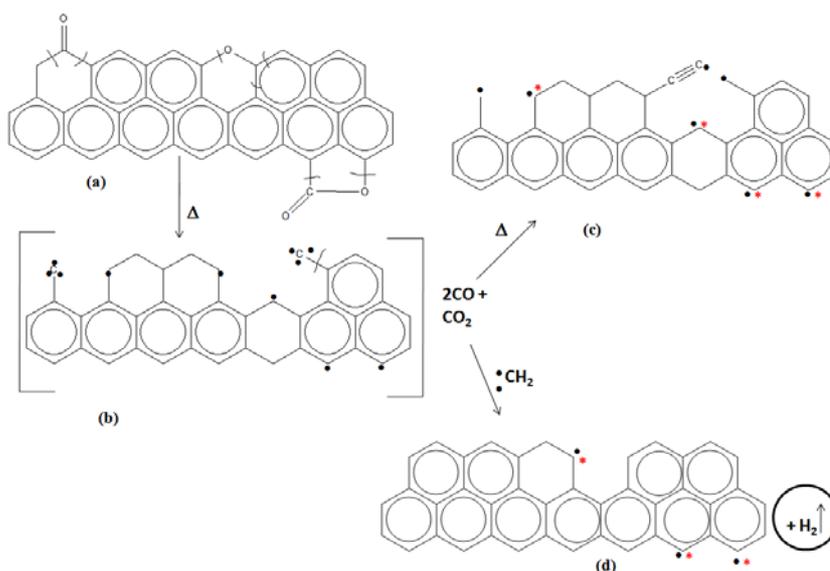


FIGURA 24 – Esquema de reação dos grupos oxigenados de um CA, em função de um tratamento térmico. Adaptado do esquema proposto por Menéndez, et al. (1996). ●: representa elétrons π .

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos pela análise de DTP para o CA-1/1, antes e após o tratamento térmico.

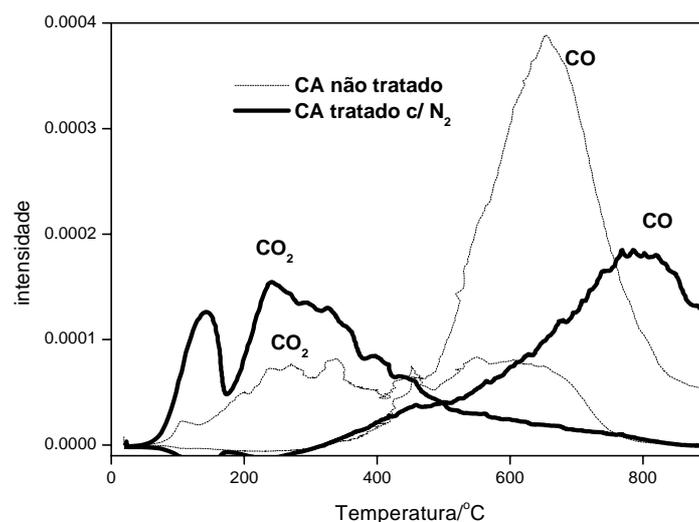


FIGURA 25 – Análise de dessorção à temperatura programada para o CA-1/1 antes e após o tratamento térmico.

Pela análise de DTP, verificou-se diminuição da liberação de CO e aumento da liberação de CO₂ após o tratamento. O teor de CO foi de 6.250 e 4.230 μmolg^{-1} , para o CA-1/1 (CA não tratado) e CA tratado com N₂, respectivamente e para CO₂ de 1.200 e 2.430 μmolg^{-1} para o CA-1/1 (CA não tratado) e CA tratado com N₂, respectivamente. O aumento para o CO₂ pode ser resultado do processo de reação com o oxigênio presente no ar. Menéndez et al. (1996), relatam que um CA tratado termicamente em atmosfera de N₂ é mais reativo com o oxigênio presente no ar, sofrendo oxidação e formando, principalmente, grupos que liberam CO₂.

A fase de ferro presente foi caracterizada por fotoelétron de raios X (XPS) e difratometria de raios X (DRX). Na Figura 26 é apresentado o espectro de XPS obtido para o compósito CA/Gt 10%-N₂.

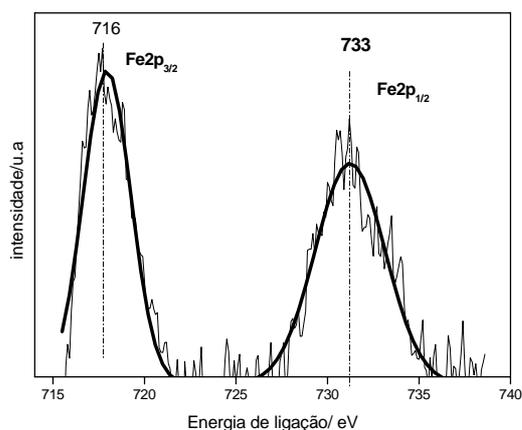


FIGURA 26 – Análise de fotoelétron de raios X para o Fe_{2p} do compósito CA/Gt 10%-N₂.

Pela análise de XPS, verificou-se a presença de dois sinais em energia de 716 e 733,1 eV, característico para Fe_{2p3/2} e Fe_{2p1/2}, respectivamente, relatado como sendo devido à presença de Fe⁺³ (Zazo et al., 2006).

A análise da fase de ferro presente foi realizada por difratometria de raios X, o resultado encontrado é apresentado na Figura 27.

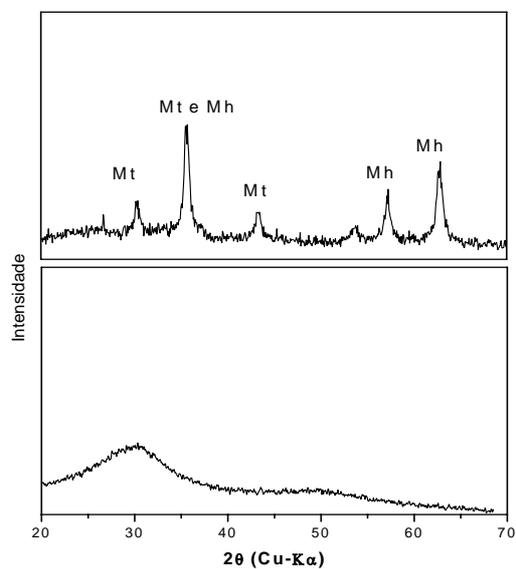


FIGURA 27 – Difratometria de raios X do CA-1/1 e do compósito CA/Gt 10%-N₂.

Pela análise de raios X (Figura 27), verifica-se que o tratamento térmico modificou a fase de ferro goethita presente na superfície do CA, transformando-a na fase cúbica maghemita e magnetita, que podem ser evidenciadas pelos sinais característicos em $2\theta = 30,2; 32; 53,6; 57; 62,7^\circ$, para maghemita e $2\theta = 34$ e 91° , para magnetita (Cornel & Schuwertman, 2003). A redução da goethita em magnetita ocorreu devido ao H₂ liberado da superfície do CA, como proposto pelo esquema apresentado na Figura 28.

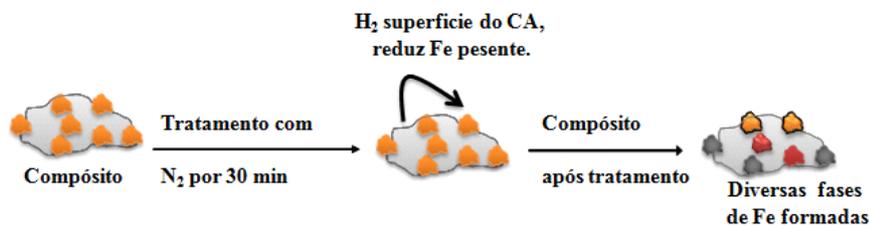


FIGURA 28 – Esquema de transformação da fase de ferro presente na superfície do CA.

Após o tratamento, o material reduzido foi avaliado quanto à sua atividade catalítica na degradação do AM monitorada por meio da espectrometria de massas. Na Figura 29 estão apresentados os espectros de massas da oxidação de AM pelo CA-1/1 e CA/Gt 10%-N₂.

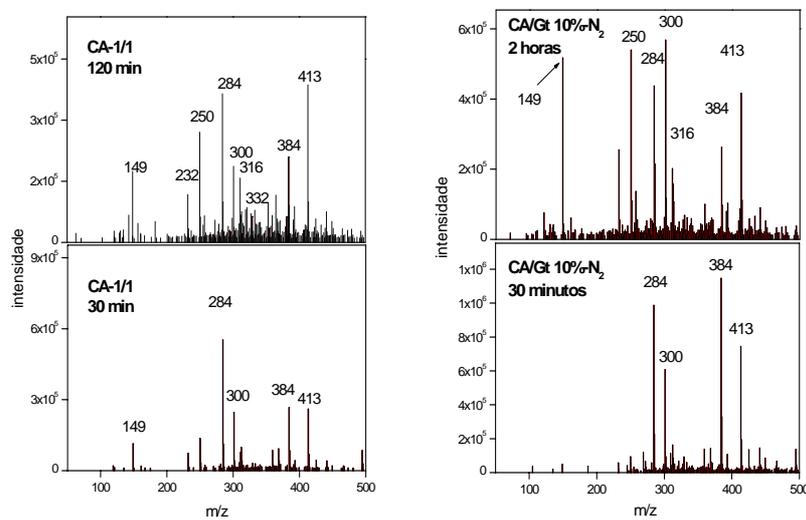


FIGURA 29 – Espectros de massas da descoloração do AM pelo processo de oxidação para o CA-1/1 e CA/Gt-10% -N₂.

Os resultados da Figura 29 mostram que, para ambos os materiais, CA-1/1 e CA/Gt 10%-N₂, na presença de H₂O₂, ocorreu um aumento considerável na oxidação do AM, comparado aos materiais sem tratamento térmico. Após 2 horas de reação, foram encontrados os mesmos produtos de hidroxilação do anel para os materiais sem tratamento térmico, com sinais $m/z=300$, 316 e 384 e produtos de degradação da molécula de AM com sinal $m/z=270$, 250, 149 e 154, porém, estes em maior intensidade quando comparados com os materiais sem tratamento. O mecanismo proposto para a formação dos produtos hidroxilados e quebras do anel de AM foi proposto por outros trabalhos relatados na literatura (Oliveira et al., 2007) e é apresentado no esquema da Figura 30.

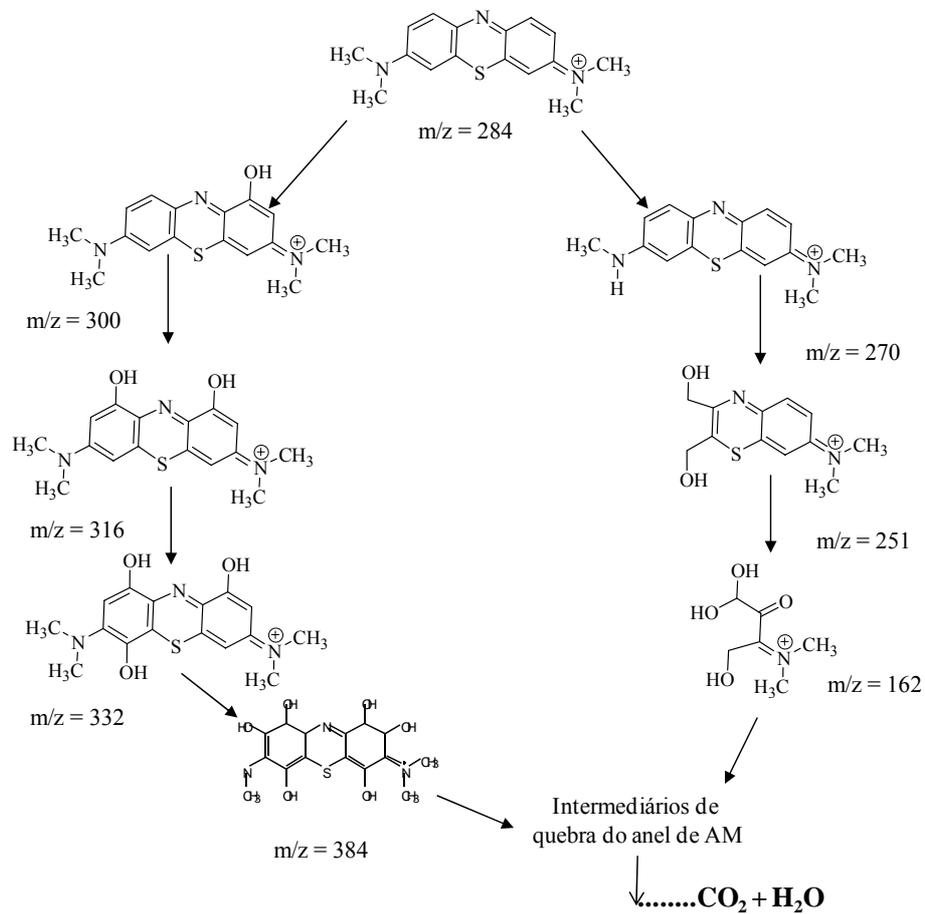


FIGURA 30 – Esquema proposto para a formação de produtos de hidroxilação e quebra do anel de AM.

6 CONCLUSÕES

O emprego da casca de café como precursor na preparação de carvão ativado por ativação química utilizando a proporção resíduo/ativante (casca/ZnCl₂) 1/1 e o tempo de 1 hora de ativação mostrou-se uma opção viável. O material preparado possui propriedades adequadas para utilização como adsorvente e/ou aplicação como um adsorvente reativo (catalisador em reações de oxidação). Nessas condições, se obteve um CA com elevada área superficial, micro e mesoporosidade desenvolvida e grupos superficiais oxigenados.

A preparação de compósito CA/Gt mostrou-se um processo eficiente para a obtenção da fase goethita com atividade catalítica apreciável para AM, confirmando, por estudos em electrospray, o mecanismo radicalar de oxidação do AM.

A ativação da fase de óxido de ferro por aquecimento sob atmosfera de N₂ foi satisfatória. A ativação ocorre pela redução da fase de ferro pelo hidrogênio liberado na superfície do CA. Essa liberação de H₂ foi verificada pela análise de dessorção à temperatura programada. As fases de ferro maghemita e magnetita são formadas após o tratamento térmico. Os compósitos reduzidos apresentaram melhor eficiência na degradação do AM, quando comparados aos materiais de partida.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASHKOVA, S.; BAGREEV, S.; BANDOSZ, T. J. Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan. **Catalysis Today**, Limerick, v. 99, n. 3-4, p. 323-328, Jan. 2005.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 60, p. 309-319, Aug. 1938.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safras 2006/2007**.

Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/download/safras/safras>>.

Safras Acesso em: 15 jul. 2007.

CORNELL; R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.L.; OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; RIOS, R.R.V.A.; SILVA, C.N.; LAGO, R.M.; Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $Fe_{3-x}M_xO_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 4, n.10, p. 525-529, Oct. 2003.

EL-SHARKAWY, E.A.; SOLIMAN, A. Y.; AL-AMER, K.M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation . **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 310, n. 2, p. 498-508, June 2007.

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; Orfão, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, Jan. 1999.

GONÇALVES, C.A.; FERNANDES, M.M.; ANDRADE, A.M. Celulose e vegetal de Mimosa *Caesalpiniaefolia Benth* (sabiá). **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, p. 51-58, jan./dez. 1999.

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 43, n. 3, p. 267-275, May 2007.

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

KIM, S. I.; YAMAMOTO, T.; ENDO, A.; OHMORI, T.; NAKAIWA., M. Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 96, p. 191-196, 2006.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity in Carbons: modeling In: _____. **Activated carbon**. New York: Elsevier, 2006. p.86-142.

MENÉNDEZ, J.A.; PHILLIPS, J.; XIA, B.; RADOVIC, R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. **Langmuir**, v. 12, p. 4404-4410, Sept. 1996.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis. A: general**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 81, n. 1-3, p. 87-95, June 2005.

ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 65, n. 3-4, p. 261- 268, June 2006.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ATIVAÇÃO COMBINADA ZnCl₂/CO₂ NA ÁREA SUPERFICIAL DOS CARVÕES ATIVADOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CA/GOETHITA

Este capítulo é uma tradução do artigo enviado a revista **Environmental Chemistry Letters** intitulado:

**Composite Goethite/Activated Carbon from Coffee Waste with combined
ativacion ZnCl₂/CO₂ for oxidation of organic contaminantes.**

Maraisa Gonçalves¹, Mário César Guerreiro^{1*}, Luiz Carlos Alves Oliveira¹,

¹*Dep. Química, Universidade Federal de Lavras, Cx Postal 37, CEP 37200-000
Lavras, MG, Brasil.*

1 RESUMO

GONÇALVES, Maráisa. Avaliação da influência da ativação combinada $ZnCl_2/CO_2$ na área superficial dos carvões ativados para preparação de compósitos CA/Goethita. In: _____. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. Cap. 3, p. 77-110. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras MG.*

Com a constante preocupação com o aumento da poluição ambiental, torna-se necessário o estudo de processos de tratamentos e de remediação mais eficientes. Com isso, há também a indução, a busca por novos materiais com característica peculiares para oxidação catalítica de compostos orgânicos. Um catalisador que apresenta maior área superficial específica pode ter sua eficiência incrementada, sendo freqüente a dispersão de uma fase catalítica ativa em um material de elevada área e grande estabilidade. Sendo assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a preparação de carvão ativado (CA) obtido a partir da carbonização da casca de café e a dispersão de goethita em sua superfície. Os CA utilizados foram preparados por ativação com $ZnCl_2$ (CA_1) e ativação combinada com $ZnCl_2$ e CO_2 (CA_2) e utilizados como suporte para a fase de óxido de ferro goethita (α -FeOOH). Os materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, redução à temperatura programada, titulação por pulso de hidrogênio e espectroscopia Mössbauer. Os materiais obtidos possuem elevada área superficial e grande dispersão da fase de óxido de ferro, sendo a área BET de 1.339 e 1.454 $m^2 g^{-1}$, para CA_1 e CA_2 e para os compósitos 967 e 1.394 $m^2 g^{-1}$ para CA_1/Gt e CA_2/Gt , respectivamente. A fase de óxido de ferro formada foi a goethita com cristais de pequenos tamanhos. Os compósitos e os CA mostraram-se eficientes na degradação de azul de metileno (AM), removendo a coloração em aproximadamente 95% para os compósitos e 80% para os CA. Estudos por electrospray/espectrometria de massas (ESI/MS) mostram a formação de intermediários de hidroxilação, indicando que os CA e os compósitos geraram as espécies ativas para a oxidação do AM. Para o CA_2 e

* Comitê Orientador: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador), Prof. Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (co-orientador)

CA₂/Gt, é possível a reutilização/regeneração do catalisador, apresentando elevada atividade para a oxidação até o quinto ciclo. A reutilização do material foi acompanhada por ESI/MS, mostrando que ocorre o processo de oxidação em todos os ciclos e não apenas adsorção da molécula alvo. Os métodos de preparo dos CA e dos compósitos foram adequados para a produção de materiais com propriedades catalíticas, resultados que são promissores para o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes contaminados empregando-se processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

GONÇALVES, Maraisa. Evaluation of combined activation $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ in the preparation of high surface area activated carbons and their use for preparation of Goethite/Activated Carbon composites. In: _____. **Preparation of the activated carbon and impregnation with iron or chromium for environmental decontamination process applications**. 2008. Cap. 3, p. 77-110. Thesis (Doctorate in Agrochemistry)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

With the global concern on the increasing of environmental pollution there is a necessity of developing efficient processes for waste treatment. A continuous search for new materials with catalytic properties has been carried out in the last years. Preparation of new catalysts for an efficient oxidation of organic compounds with potential pollution substance is the main aim. Catalysts with higher surface area can present higher activity, and the dispersion of an active phase over a support with high surface area and thermal stability can be a technical solution. In this work, activated carbon (AC) from coffee hulls was prepared and goethite was dispersed in the surface. The activated carbon was prepared from coffee waste by combined activation with ZnCl_2 and CO_2 . The AC utilized was prepared with ZnCl_2 activation (AC_1) and combined activation with ZnCl_2 and CO_2 (AC_2) and utilized as support for dispersing goethite (α - FeOOH). The structure properties of these materials were characterized by adsorption/desorption of nitrogen 77K, scanning electronic microscopy (SEM), temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), Mössbauer and pulse titration with H_2 . The materials showed high surface area, with BET area of 1339 and 1454 m^2g^{-1} for CA_1 and CA_2 and 967 and 1394 m^2g^{-1} for CA_1/Gt e CA_2/Gt , respectively. The iron oxide phase goethite showed a very uniform distribution of the over the carbon surface a small particle size. These results showed a material with higher efficient of oxidation Methylene Blue (MB). The composite showed capacity of 95% and AC 80% of color removed. The ESI study showed the hidroxilated products and fragments of MB by the oxidation process with evidence radicalar mechanism. The catalyst CA_2 e CA_2/Gt showed a high capacity of regeneration, up to five reuse cycles.

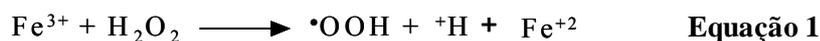
* Guidance Committee: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser), Prof. Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (co-adviser)

3 INTRODUÇÃO

Carvão ativado (CA) tem sido largamente utilizado como adsorvente e como suporte de catalisadores para uma variedade de processos industriais ou em aplicações ambientais para a remoção de poluentes. Uma grande variedade de materiais carbonáceos pode ser utilizada para a preparação de CA, como resíduos de diversas origens. Na literatura, encontram-se relatos da utilização de resíduos, como bagaço de cana, coco, casca de arroz e resíduos de café, entre outros (Boonamnuayvitaya, et al., 2004; Stavropoulos & Zabaniotou, 2005; Wigmans, 1989). A crescente utilização de CA como suporte catalítico de uma grande variedade de metais é atribuída a algumas de suas propriedades como elevada área superficial, porosidade desenvolvida, estabilidade térmica, diversidade de grupos superficiais, etc (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Neste trabalho, utilizou-se o CA como suporte para impregnação de goethita, um oxi-hidróxido de ferro (α -FeOOH) que ocorre naturalmente em ambientes intemperizados, como os solos brasileiros ou são facilmente sintetizados por uma grande variedade de processos. Sua utilização em catálise deve-se à sua estabilidade termodinâmica e à sua estrutura menos compacta em relação a outros óxidos de ferro (Cornel & Schuwertman, 2003).

Os radicais gerados quando se utilizam goethita e peróxido de hidrogênio como oxidante podem ser: $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{OOH}$, como mostrado nas equações 1 e 2.



No primeiro passo (Equação 1), as espécies de Fe^{+3} sofrem redução gerando radicais $\bullet\text{OOH}$. Em seguida (Equação 2), as espécies reduzidas de Fe^{+2} reagem com H_2O_2 produzindo radicais $\bullet\text{OH}$ e anions hidroxila.

O carvão ativado foi obtido a partir da casca de café com ativação química com ZnCl_2 e combinando $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$, dois clássicos agentes ativantes em processos de obtenção de carvões ativados com elevada área superficial específica. Após a caracterização, o CA foi utilizado como suporte catalítico para impregnação de goethita e o compósito foi avaliado na degradação da molécula modelo azul de metileno.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos carvões ativados

Os carvões ativados foram preparados a partir da casca de café, por meio de dois métodos de ativação: (i) ativação com cloreto de zinco (CA₁) e (ii) ativação combinada com cloreto de zinco e CO₂ (CA₂). Para ativação com ZnCl₂ (i), a casca seca foi tratada com ZnCl₂ na proporção de 1:1 (m/m) e ativada em forno tubular (Sanchis, Brasil), sob fluxo de N₂ (300 mLmin⁻¹), o forno aquecido a 10°C min⁻¹, até 500°C e mantido nessa temperatura por 3 horas. Para a ativação combinada (ii), foi realizada a ativação com ZnCl₂, como descrito para o método (i). Em seguida, o material foi reativado com CO₂ (100 mLmin⁻¹), o forno aquecido a 20°C min⁻¹, até 850°C, e mantido nessa temperatura por 1 hora. Após a ativação, o excesso de ativante foi removido com 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 2 molL⁻¹, a 70°C, sob agitação constante, por duas horas e, em seguida, lavado a quente com água destilada até pH neutro.

4.2 Preparação dos compósitos

Para a preparação dos compósitos de óxido de ferro disperso em carvão ativado em uma proporção de 5% (m/m), seguindo a metodologia de síntese descrita por Cornel & Schuwertman (2003), gotejaram-se 90 mL de hidróxido de potássio (5 molL⁻¹) em 50 mL de uma solução de nitrato férrico (1 molL⁻¹) e o precipitado envelhecido a 60°C, por 72 horas, sendo, em seguida, lavado até pH neutro.

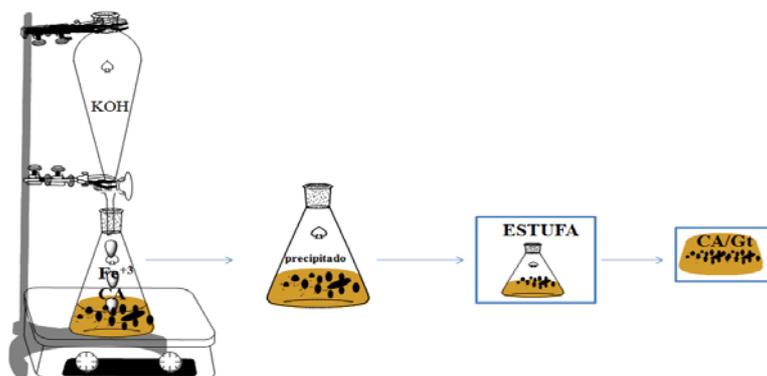


FIGURA 1 – Esquema de preparação dos compósitos CA/Gt.

4.3 Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos foram caracterizados por adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77K, em aparelho Autosorb da Quantchrome e a área superficial calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett y Teller (1938) (BET) e volume de microporos pela equação Dubinin-Radushkevich (DR). O volume mesoporos foi calculado pela diferença entre volume total (obtido em $P/P_0=0,95$) e microporoso.

A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio, com fita de carbono dupla face, colocadas sobre uma película de papel alumínio, recobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP. A fase de ferro foi analisada por três técnicas: (i) difratometria de raios X (Phillips PW1830) com radiação $CuK\alpha$, ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), (ii) espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), utilizando um aparelho Kratos Analytical XSAM 800 cpi equipado com anodo de Mg

(radiação MgK_{α} 1,2566 keV) e analisador esférico a 15kV e 15mA e (iii) por espectroscopia nuclear Mössbauer.

Também foi realizada a análise de redução à temperatura programada (RTP) utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) sob fluxo de 80 mLmin⁻¹ (mistura de 5% de H₂ em N₂) corrente 150 mA e atenuação 16 e o diâmetro médio de cristal de óxido de ferro foi calculado por meio da titulação por pulso de hidrogênio utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome). A quantificação do teor de ferro disperso na superfície do suporte foi realizada por absorção atômica (SpectraA110-Varian) após digestão ácida.

4.4 Teste de adsorção e degradação

Para os ensaios de degradação, foi utilizado, como molécula modelo, o corante azul de metileno (AM). Foram utilizados 9,9 mL de solução de AM 50mgL⁻¹ com 10 mg do material e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (30%). A velocidade de descoloração foi avaliada nos tempos de 0, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos de reação, por análise colorimétrica ($\lambda_{max} = 665$ nm) em espectrômetro de UV-visível (Biosystems SP-2000). Empregando-se os mesmos tempos da avaliação da velocidade de descoloração, foi avaliada a cinética de adsorção.

Os produtos de degradação do AM foram analisados por espectrometria de massas (ESI-MS ion Trap Agilent-1100). Aliquotas das reações foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 μ Lmin⁻¹. Os espectros foram obtidos por meio da média de 10 scans. As condições do electrospray foram: temperatura de gás de secagem 320°C, fluxo de gás de secagem (N₂) 6 Lmin⁻¹, pressão do nebulizador 10 psi, voltagem do capilar -3.5 kV, saída do capilar 125V, massa alvo de 300 Da, controle de carga no quadrupolo (ICC) 30.000 íons e com tempo máximo de acumulação de 300 ms.

Também foi avaliada a adsorção máxima para os contaminantes vermelho direto, azul de metileno e fenol. Para a construção das isotermas,

foram utilizados 10 mL de solução, em concentrações variando de 25 a 1.000 ppm, deixando-se em contato por 24 horas.

4.5 Reutilização do catalisador

Os testes de reutilização do catalisador foram realizados com 30 mL de solução de AM, 30 mg de catalisador e 0,3 mL de H₂O₂. Após 60 minutos de reação, o material foi centrifugado e o sobrenadante analisado por espectroscopia de UV-visível e ESI. O catalisador foi lavado com água destilada para remoção do AM e seco em estufa, a 60°C, por 4 horas (Figura 2). Em seguida, foi adicionada nova solução de AM e H₂O₂. Esse procedimento foi realizado por seis vezes, chamados de ciclos.

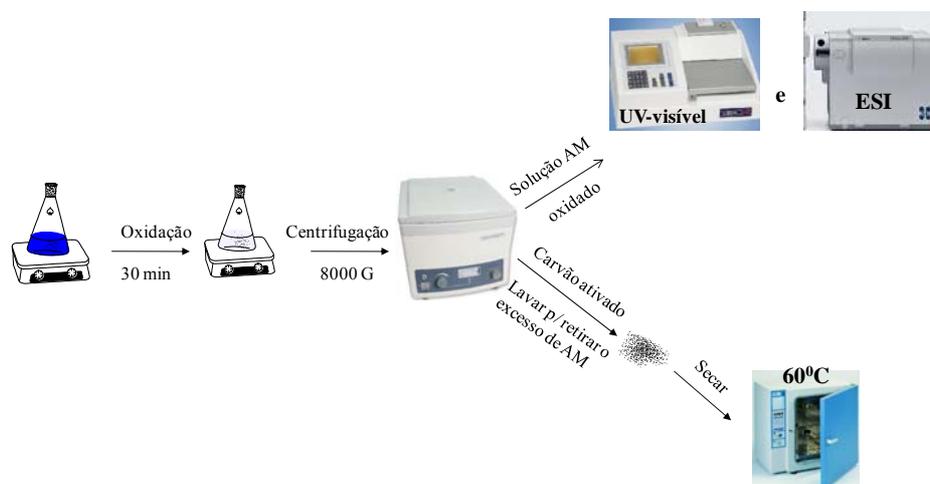


FIGURA 2 – Esquema do ciclo para a comprovação da regeneração do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

A fim de determinar a quantidade de ferro presente na superfície do CA, foi realizada análise de ferro por espectroscopia de absorção atômica, encontrando-se um teor de 3,4% e 4,5% em massa de Fe para o CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente.

Os materiais foram caracterizados, inicialmente, quantos às suas propriedades texturais. Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais preparados por ativação com ZnCl₂ (a) e por ativação combinada (ZnCl₂/CO₂) (b) antes e após impregnação com óxido de ferro.

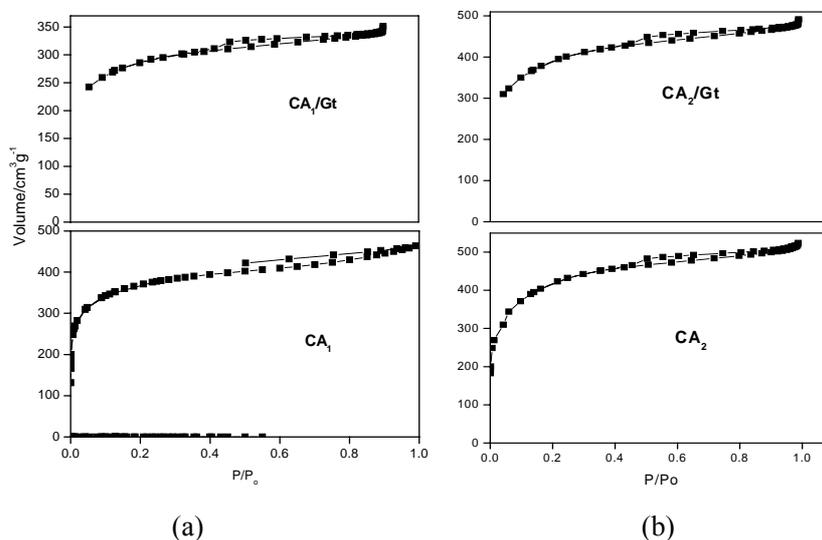


FIGURA 3 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K dos carvões ativados e dos compósitos: CA₁ e CA₁/Gt (a) e CA₂ e CA₂/Gt (b).

As isothermas de adsorção/dessorção de N₂ apresentam perfil de materiais basicamente microporosos, sendo as isothermas do tipo I (IUPAC, 1982). Os valores de área superficial específica encontrados para os CA foram de 1.340 e 1.455 m².g⁻¹, para o CA₁ e CA₂; para os compósitos, os valores foram de 970 e 1.395 m².g⁻¹ para CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente. Pelos valores área BET e a forma das isothermas de adsorção de N₂ obtidos, verificou-se que a impregnação com o óxido de ferro não causou uma alteração significativa na área superficial e estrutura porosa dos carvões, sendo a diminuição da área superficial de, aproximadamente, 28% para o compósito CA₁/Gt e 5% para o compósito CA₂/Gt.

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.

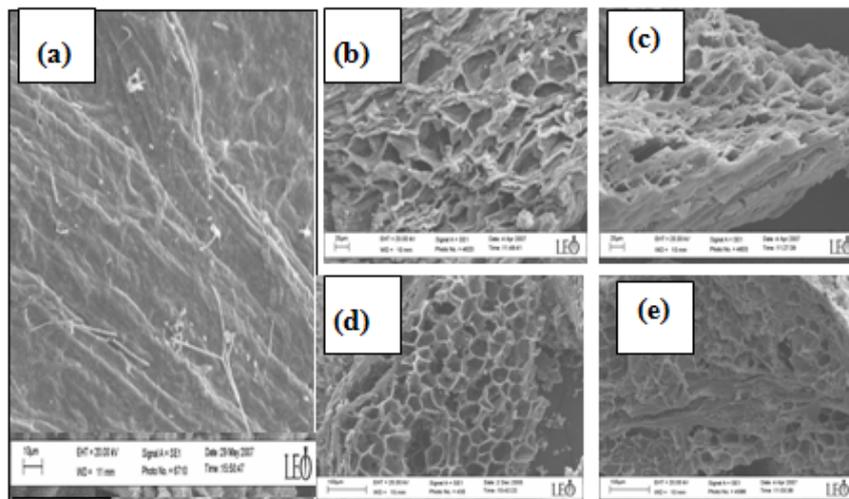


FIGURA 4 – Micrografias dos materiais: (a) casca (b) CA₂ ; (c) CA₂/Gt ; (d) e CA₁ e (e) CA₁/Gt .

Comparando-se a estrutura do precursor (Figura 4a) com a estrutura dos materiais (Figuras 4b, 4c, 4d, 4e), verifica-se que ocorreu uma mudança na morfologia da casca, com formação de uma estrutura com poros largos que pode ser atribuída à decomposição de compostos menos estáveis durante o processo de carbonização. Pelas micrografias dos materiais, verifica-se que não ocorreu uma mudança na morfologia do material após a impregnação.

Os materiais foram caracterizados quanto à cristalinidade das fases ativas depositadas na superfície dos carvões por difratometria de raios X (DRX). Na Figura 5 são mostrados os difratogramas de raios X dos materiais.

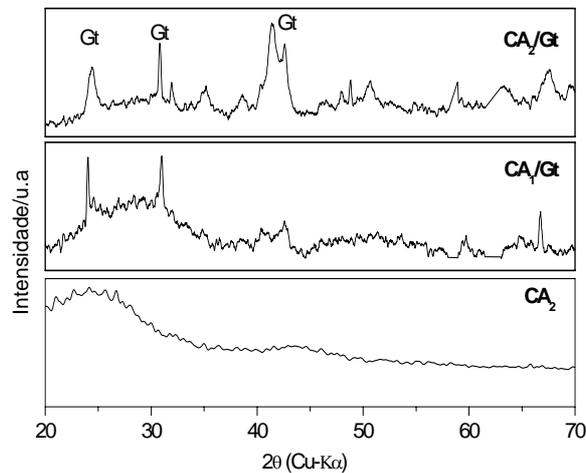


FIGURA 5 – Difratomogramas de raios X do CA₂ e dos compósitos.

A análise de raios X dos compósitos CA₁/Gt e CA₂/Gt mostra a presença da fase de ferro goethita como principal componente evidenciado pelos espaçamentos: $d=0,4202$; $0,2698$; $0,2452$ e $0,1717$ nm. Porém, verificou-se a formação de um material pouco cristalino para ambos os compósitos. Para os CA (CA₁ não mostrado aqui, o difratograma foi semelhante ao CA₂), verificou-se a presença de material amorfo. Isso é característico para um CA, em que se verifica um pico intenso característico de d_{001} em $2\theta=24$ (Zhang et al., 2007). O tamanho de partícula, analisado por titulação por pulso de hidrogênio, foi de 623 e 174 nm, para o CA₂/Gt e CA₁/Gt, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com alguns encontrados na literatura, como, por exemplo, o de Boily et al. (2000), sintetizando goethitas, que encontraram valores de tamanho de partículas entre 500 e 600 nm, além de corroborarem com os dados obtidos por DRX.

A análise de redução à temperatura programada (RTP) foi realizada para os dois compósitos (Figura 6). Essa técnica de caracterização pode fornecer informações sobre a dispersão metálica e sobre sua reatividade.

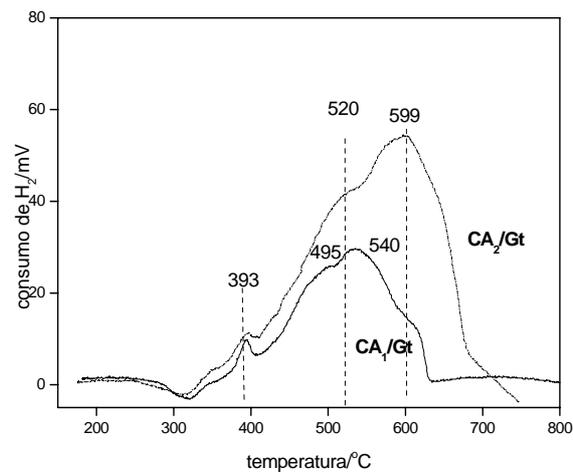
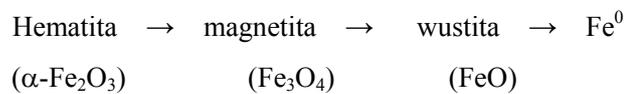


FIGURA 6 – Redução à temperatura programada dos compósitos.

O perfil de consumo de H₂ para os compósitos preparados mostra picos de redução característicos das transformações das seguintes fases (Costa et al., 2008):



Observa-se o primeiro sinal a 393°C, característica da redução de hematita a magnetita. Em seguida, observa-se um sinal de redução em 495 °C e 520°C, para o CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente, característico da

transformação magnetita/wustita e, por último, a redução de wustita/ferro metálico ocorrendo em temperaturas mais elevadas (Zhang et al., 2006). A diferença entre as temperaturas de redução, principalmente wustita/ferro metálico entre os dois compósitos, pode estar relacionada à quantidade de ferro presente (3,4% e 4,5% em massa de Fe para o CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente) ou ao tamanho de partícula formada (623 e 174 nm para o CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente). Além disso, os CA em temperaturas elevadas, acima de 530°C, podem liberar H₂, resultado da carbonização do CA, evidenciado pela análise de dessorção à temperatura programada (DTP).

As análises de DRX e RTP indicaram um material de baixa cristalinidade e o perfil de redução é característico de ferro III. Para confirmar a formação de goethita, foi realizada a análise por espectroscopia Mössbauer. Na Figura 7 são apresentados os espectros e, na Tabela 1, os parâmetros de ajuste para os espectros obtidos.

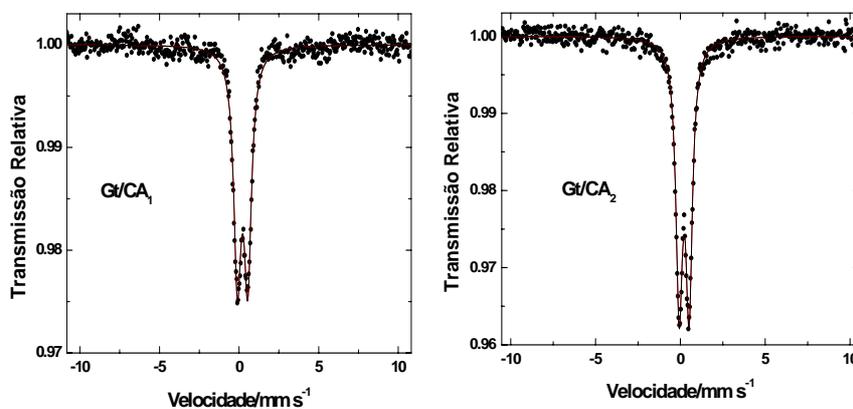


FIGURA 7 – Espectros Mössbauer para os materiais CA₁/Gt e CA₂/Gt, realizado a 77K.

TABELA 1 – Parâmetros de ajuste dos espectros de Mössbauer, para os compósitos CA₁/Gt e CA₂/Gt.

Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
CA ₁ /Gt	Fe(III)	0,358(5)	0,700(9)	0,58(1)
CA ₂ /Gt	Fe(III)	0,330(3)	0,586(3)	0,46(1)

δ =deslocamento isomérico em relação ao α -Fe. Γ =desdobramento quadrupolar.

A análise de espectroscopia Mössbauer foi realizada a 77K, na qual observa-se a formação de um duplete central com características de ferro (III). Os parâmetros Mössbauer (Tabela 1) indicam presença de ferro superparamagnético, característicos de goethita (Cornel & Schuwertman, 2003). A dispersão de dados com alargamento das linhas pode interferir nos ajustes das análises, isso devido à grande dispersão do óxido na superfície do CA. A fim de verificar o comportamento superparamagnético e uma melhor caracterização da fase de ferro presente, foi realizada a análise de CA₂/Gt a 6 K e o espectro obtido encontra-se na Figura 8.

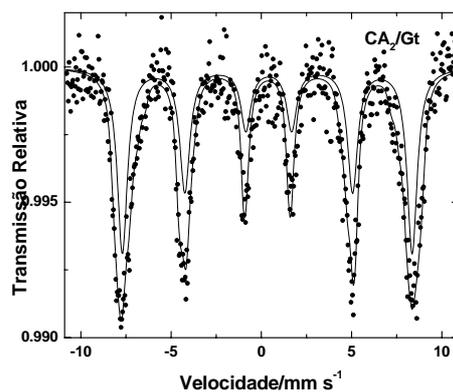
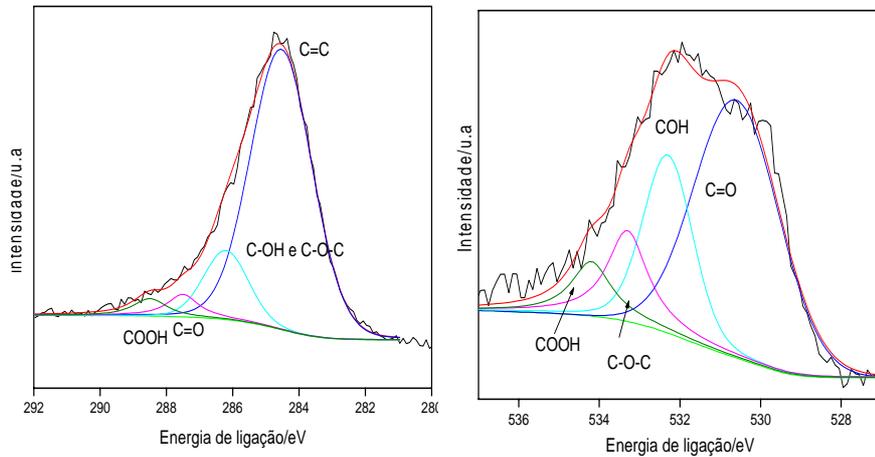


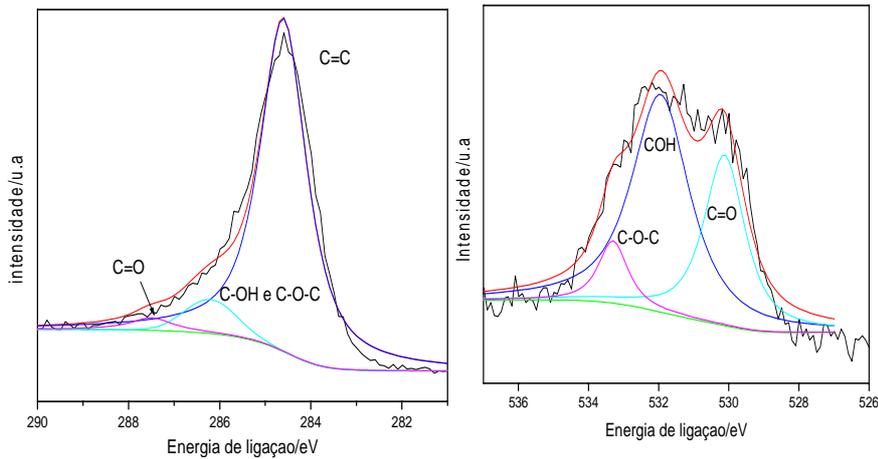
FIGURA 8 – Espectros Mössbauer para o CA₂/Gt, realizado a 6K.

A análise realizada a 6K, em que ocorreu o ordenamento magnético da amostra, mostra a formação de sexteto, característico de ferro Fe(III) octaédrico e ajuste de campo hiperfino (B_{hf}) de 49,8 T, comprovando a formação de goethita (Cornel & Schuwermtan, 2003), apesar da elevada dispersão. Por essa razão, foi necessário um maior tempo de contagem durante a análise para a determinação, com maior exatidão, das fases de ferro presentes.

Pela análise por fotoelétron de raios X (XPS), foi possível avaliar a influência da forma de ativação na estrutura dos CA (Figura 9).



(a)



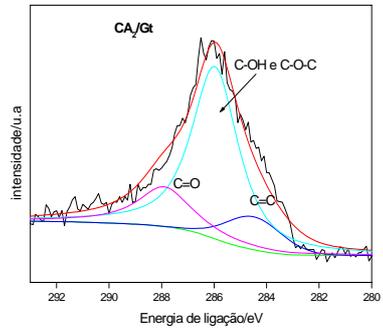
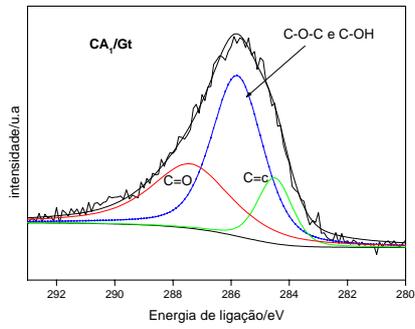
(b)

FIGURA 9 – Espectros de fotoelétron de raios X para o elementos C1s (280 a 290 eV) e O1s (526 a 537 eV) dos carvões ativados: (a) CA₁ e (b) CA₂.

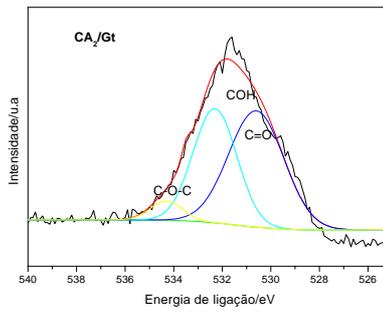
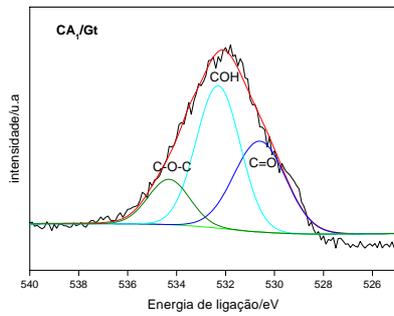
Para os espectros obtidos para o nível 1s do carbono (C1s), verifica-se energia de ligações características para: C=C em 284,6 eV; C-OH e C-O-C em 286,2eV e C=O em 287,3 e 530,3 eV, em ambos os CA. Para os espectros

obtidos para o nível 1s do oxigênio (O1s), energias características das ligações C-OH em 532,3 eV; C-O-C em 533,5 eV e C=O em 530,1 eV, foram observadas. Para os espectros de CA₁, para ambos, C1s e O1s, observou-se a energia de ligação em 288,5 e 534,3 eV, característica de COOH. Essa diferença entre os grupos superficiais dos CA pode ser atribuída à menor temperatura de ativação do CA₁ (500°C) e conseqüente preservação do grupo carboxilato. Os resultados encontrados estão de acordo com relatos da literatura. Puziy et al. (2006), estudando a superfície de um CA, atribuíram a energia em 284,7 eV de grupos carbono grafitico; 285,2 para carbonos alifáticos e 286,2 eV para carbonos de álcool e éter.

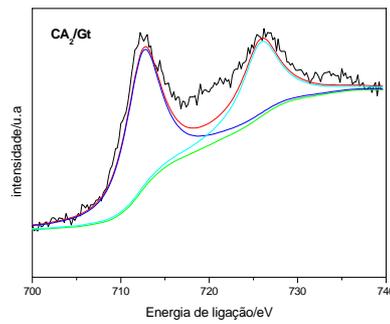
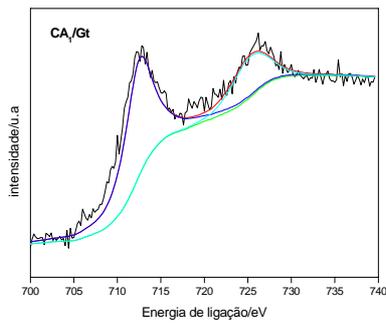
Na Figura 10 são apresentados os espectros para os compósitos de goethita dispersa na superfície dos CA, do C1s, O1s e para o ferro (Fe2p).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 10 – Espectros de fotoelétron de raios X dos compostos CA_1/Gt e CA_2/Gt : (a) O1s; (b) C1s e (c) Fe2p.

Pela análise de XPS, verifica-se que, para todos os materiais, os espectros de C1s e O1s e Fe2p foram semelhantes. Para a análise de C1s, verificaram-se as seguintes energias: em 284,5 eV C=C, em 286,5eV C-O-C e C-OH e em 288,3 eV C=O. Para o oxigênio, foram obtidas as mesmas ligações, porém, em energias características: em 530,5eV C=O e em 532,3 eV C-OH e em 534,6 C-O-C. Para o ferro, foram encontrados sinais bem definidos em 712 e 726 eV, característicos de FeOOH (Zazo et al., 2006).

5.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos materiais

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada por meio da decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na Figura 11 são apresentados os resultados encontrados.

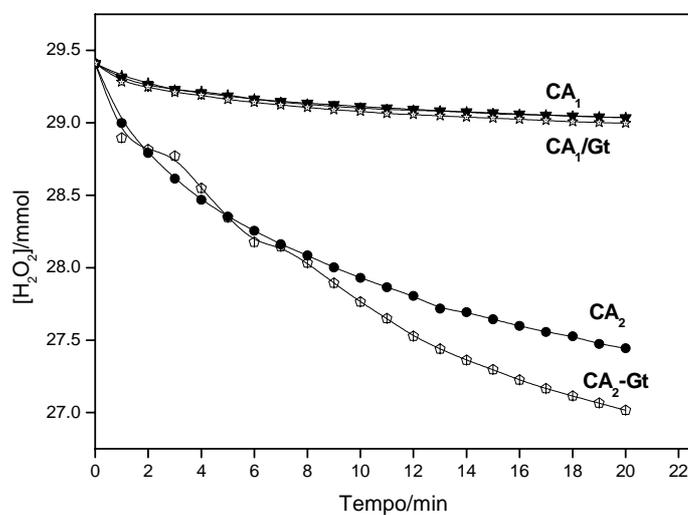
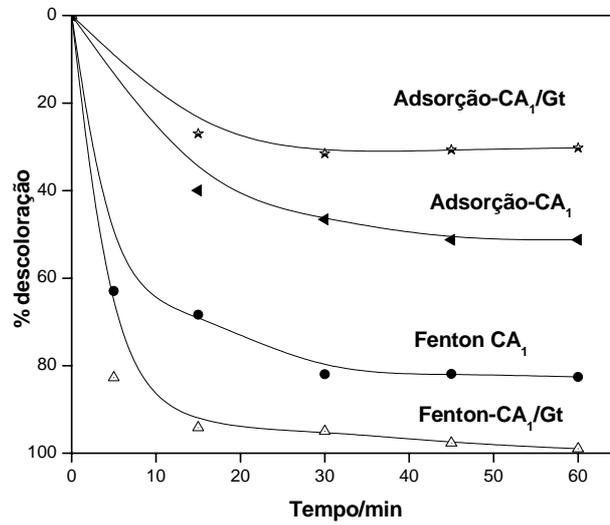


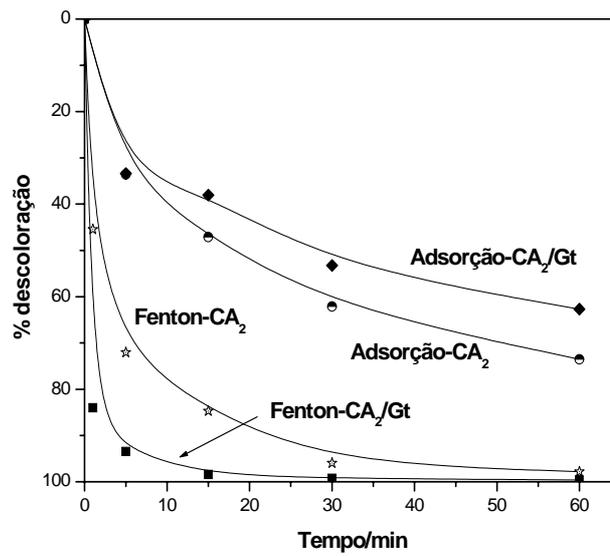
FIGURA 11 – Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando os materiais como catalisadores.

Pela decomposição do H_2O_2 , verifica-se que o material obtido pela ativação combinada, CA_2 e CA_2/Gt , apresenta melhor atividade catalítica em relação ao CA_1 e CA_1/Gt , após 10 minutos de reação. A manutenção da atividade das propriedades catalíticas por um tempo maior, provavelmente, é devido à maior área superficial, além dos diferentes grupos superficiais presentes nesse material que, pela análise de XPS, mostrou maior presença de C-OH e C=O, os quais podem atuar como co-catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio.

A cinética de oxidação e adsorção do composto orgânico azul de metileno (AM) com H_2O_2 empregando-se os materiais foi monitorada por espectrometria de UV-Visível. Os resultados encontrados são mostrados na Figura 12.



(a)



(b)

FIGURA 12 – Gráficos da cinética de oxidação e adsorção do corante AM utilizando-se os diferentes materiais preparados: em presença do CA₁ e CA₁/Gt (a) em presença do CA₂ e CA₂/Gt (b).

A descoloração da solução de AM pelos carvões foi de, aproximadamente, 30% para o CA₁ e 60% para o CA₂ pelo processo de adsorção. A remoção do AM em presença de H₂O₂ foi de 82%, 95%, 95% e 100%, para o CA₁, CA₂, CA₁/Gt e CA₂/Gt, respectivamente. O meio reacional em que ocorre a reação de remoção do AM com H₂O₂ pelos materiais é bastante complexo. Várias reações podem estar ocorrendo simultaneamente, destacando-se as seguintes:

- processo de adsorção do AM na superfície de ambos, CA e compósitos;
- processo de oxidação do AM pelos radicais gerados em solução;
- oxidação do AM pelo H₂O₂ na superfície do CA após a adsorção do AM.

Na reação com H₂O₂, a superfície do CA pode estar sofrendo processos redox, gerando radicais ativos para a oxidação e, portanto, adsorvendo e oxidando o AM. Na literatura, é relatada a oxidação do CA por meio do tratamento com H₂O₂ pela transferência de elétrons entre os grupos superficiais e o H₂O₂, ocorrendo a formação radicalar através do mecanismo de tipo Haber-Weiss (Georgi & Kopinke, 2005):



Vários autores utilizam as propriedades catalíticas do CA para a degradação de compostos orgânicos. Georgi, & Kopinke (2005), estudando a degradação de fenol na superfície de um CA tratado com ácido nítrico, encontraram melhora na atividade, devido aos grupos superficiais presentes e, também, Takaoka et al. (2007) relatam a degradação de pentaclorobenzeno na superfície de um CA tratado com H₂O₂ como uma destruição oxidativa. O aumento da atividade de um compósito também é relatado por Quintanilha et al. (2007). Estudando a dispersão de ferro na superfície do CA, estes autores

verificaram um incremento de 90% na atividade para a degradação do fenol, mas nenhum dos autores propõe um mecanismo para essa degradação. Demonstra-se, assim, que são necessários novos estudos para a elucidação do mecanismo de degradação de substâncias orgânicas empregando-se sistemas que contenham CA.

A fim de verificar a presença de produtos de oxidação do AM por H_2O_2 promovido pelo CA e pelos compósitos, análises por electrospray/massas (ESI/MS) foram realizadas. Na Figura 13 são apresentados para o CA_1 e CA_1/Gt e, na Figura 14, os resultados para o CA_2 e CA_2/Gt .

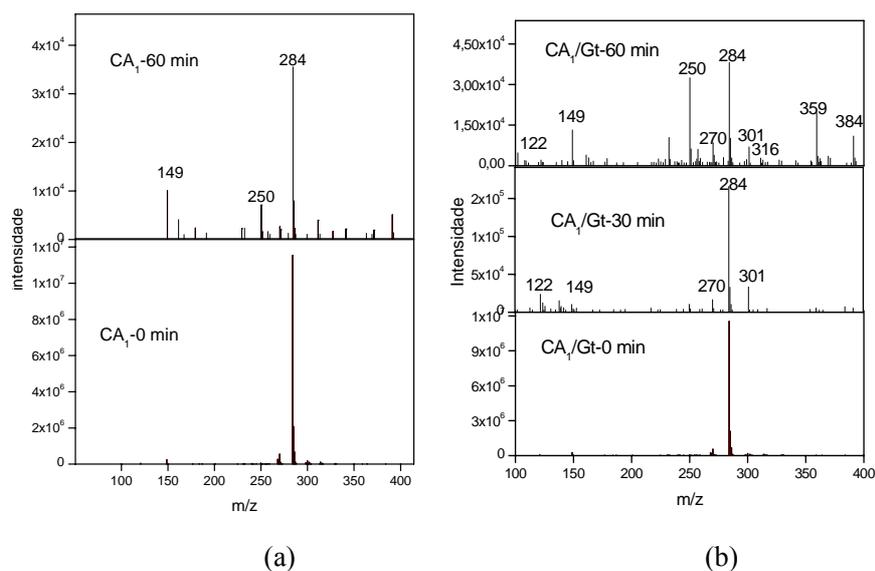


FIGURA 13 – Espectros de massas das reações de oxidação do AM em presença de H_2O_2 e utilizando CA_1 (a) e CA_1/Gt (b) como catalisadores.

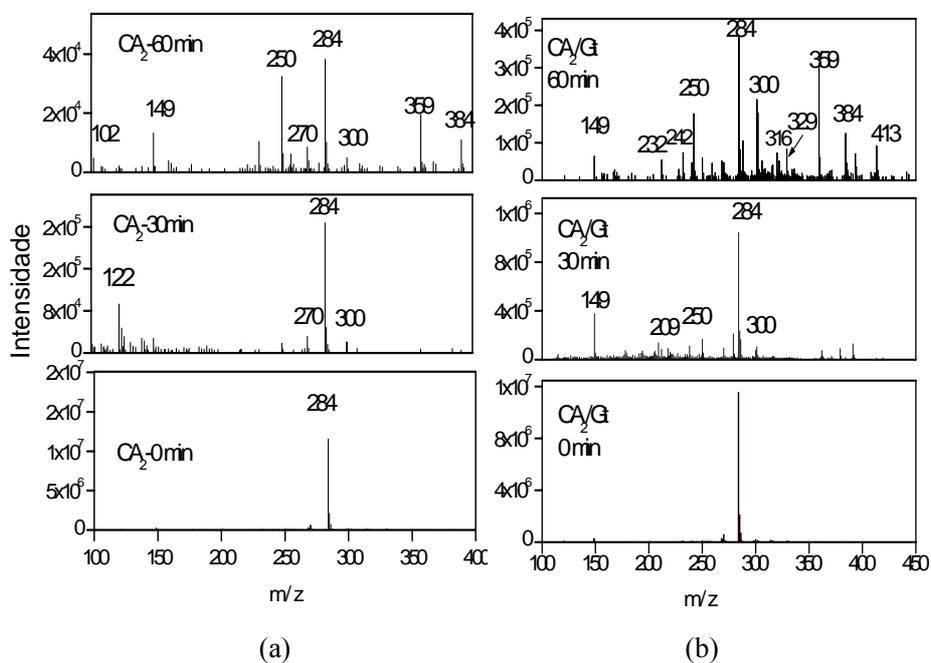


FIGURA 14 – Espectros de massas das reações de oxidação do AM em presença de H₂O₂ e utilizando CA₂ (a) e CA₂/Gt (b) como catalisadores.

Os resultados obtidos (Figura 13 e 14) mostram que, para todos os materiais, CA₁/Gt, CA₂ e CA₂/Gt, formam-se produtos de hidroxilação do anel com sinais m/z=300, 316 e 359 e produtos de clivagem da molécula de AM com sinais em m/z= 270, 250, 149 e 122. Porém, o sinal m/z= 284, referente ao AM, ainda é intenso.

Para o CA₁, os sinais relativos aos produtos foram de menores intensidades em relação ao sinal m/z=284 do AM, sugerindo que o processo predominante é a adsorção. Para o CA₂, verificaram-se sinais relativos à hidroxilação, m/z=300, 384, porém, em menor intensidade em relação à molécula alvo. Essa diferença entre os CA pode ser devido aos grupos superficiais, pois,

nesse caso, o mecanismo de geração das espécies ativas poderia estar ocorrendo via transferência de elétrons, como no mecanismo de Haber-Weiss.

A análise por espectrometria de massas nos indica que o mecanismo principal envolvido no processo de remoção da coloração do AM é a reação radicalar. Em outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo, foi proposta uma rota para a formação dos produtos de oxidação (Oliveira et al., 2007a; Oliveira et al., 2007b). Na Figura 15 é apresentada essa rota, contendo algumas das possíveis estruturas que podem ser formadas durante o processo de oxidação.

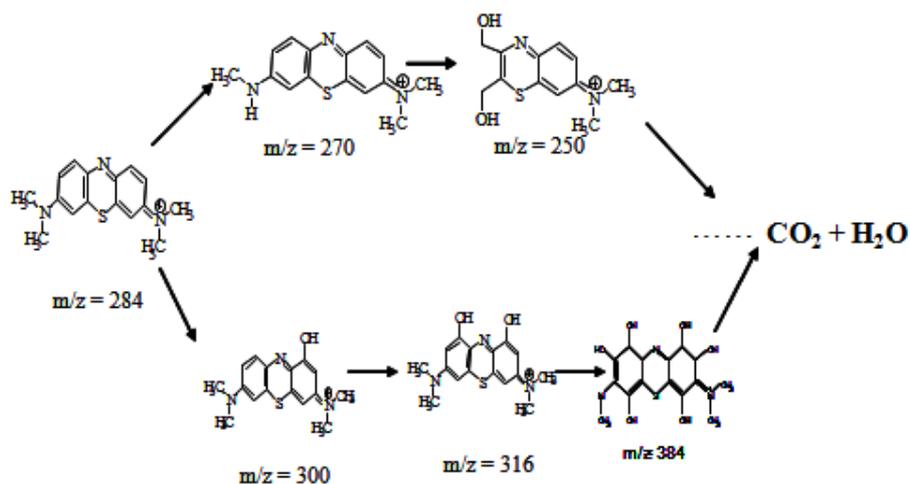


FIGURA 15 – Esquema proposto para a formação dos produtos de hidroxilação e quebra da molécula de AM.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que o CA_2 e o compósito CA_2/Gt apresentam as melhores propriedades catalíticas para degradação de AM. Devido a essa propriedade, foi avaliado o processo de desativação do material por meio de ciclos de descoloração do AM. Os ciclos foram realizados como descrito na

Parte experimental. Após 60 minutos de reação, o material foi centrifugado e o sobrenadante analisado por espectroscopia de UV-visível e ESI. O catalisador foi lavado com água destilada para remoção do AM e seco em estufa por determinado tempo. Em seguida, foi adicionada nova solução de AM e H₂O₂. Na Figura 16 é apresentado o gráfico dos ciclos de descoloração do AM por meio do processo de oxidação, monitorado por UV-visível.

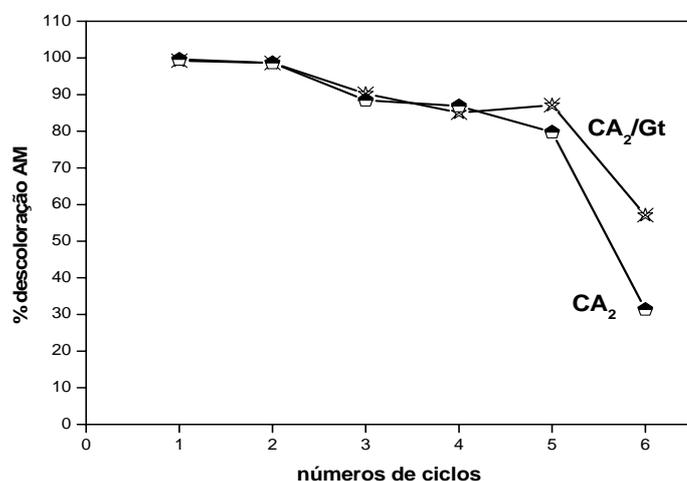


FIGURA 16 – Ciclos de remoção do AM pelo CA₂ e pelo composto CA₂/Gt.

Pela Figura 16, verifica-se que a atividade catalítica dos materiais diminui lentamente a cada ciclo até o quinto ciclo, perdendo aproximadamente 20 pontos percentuais de sua atividade. No sexto ciclo, observa-se uma forte desativação para o material CA₂, com perda de cerca de 60 pontos percentuais em relação ao quinto ciclo. Para o composto CA₂/Gt, a perda não foi tão acentuada, mostrando maior robustez do material frente à desativação. A perda

de atividade foi cerca de 30 pontos percentuais em relação ao quinto ciclo. Esses resultados mostram que os materiais são eficientes na manutenção do ciclo catalítico Fe^{+3} e Fe^{+2} (Georgi & Kopinke, 2005; Moura et al., 2005). A redução do ferro(III) deve-se, principalmente, ao excesso de H_2O_2 presente no meio reacional. Na Figura 17 é apresentado um esquema simplificado para a redução do ferro nos catalisadores CA_2/Gt e CA_2 .

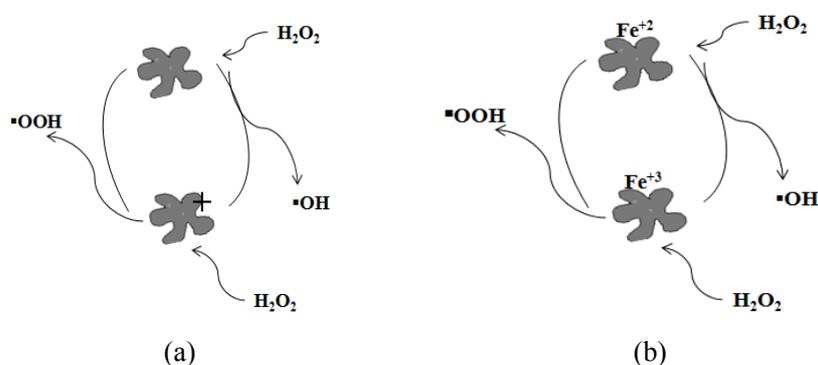


FIGURA 17 – Esquema do processo de regeneração da superfície dos catalisadores em presença de H_2O_2 : (a) CA_2 e (b) CA_2/Gt .

Para verificar a formação de radicais pelos diversos ciclos, foi realizada a análise por espectroscopia de massas por injeção via electrospray. Na Figura 18 são apresentados os espectros obtidos.

Os resultados dos espectros de massas sugerem que o processo de remoção do corante não ocorre apenas por adsorção e sim via radicalar em todos os ciclos, evidenciado por sinais m/z , característicos de hidroxilação e degradação da molécula de AM. A eficiência permanece até o 5º ciclo, porém, no sexto ciclo já não é tão evidente o processo de degradação, com o

desaparecimento dos sinais de hidroxilação. Isso pode ser devido à desativação do catalisador, com o sinal m/z 284 muito intenso, predominando sobre os demais sinais.

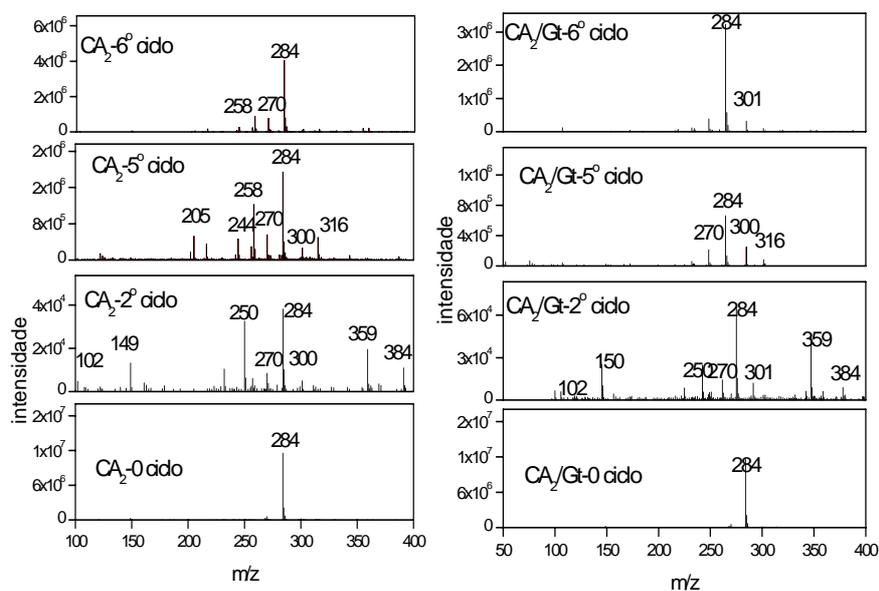


FIGURA 18 – Espectros de massas dos ciclos de remoção do AM pelo CA₂ e pelo composto CA₂/Gt.

6 CONCLUSÕES

O processo de síntese foi eficiente para a formação de goethita com elevada dispersão na superfície dos CA, não obstruindo os poros presentes.

Estudos por electrospray mostraram que a degradação do AM ocorre via radicalar e, principalmente, com abstração de hidrogênio da molécula de AM. Também mostrou que os grupos superficiais do CA são capazes de formar radicais $\cdot\text{OH}$ em presença de H_2O_2 , evidenciado, principalmente, pelos grupos presente no CA_2 .

Os materiais CA_2 e CA_2/Gt mostraram boa capacidade de regeneração, tendo pequenas perdas de atividade catalítica para degradação de AM por cinco ciclos, evidenciando a formação do ciclo catalítico do processo Fenton heterogêneo proposto na literatura.

A ativação combinada desenvolve materiais com alta área superficial, diversificados grupos superficiais e boas propriedades catalíticas, sendo mais resistente à desativação quando comparado ao preparado por ativação química.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOILY, J.F.; PERSSON, P.; SJOBERG, S. Benzenecarboxylate Surface Complexation at the Goethite (α -FeOOH)/Water Interface III. The Influence of Particle Surface Area and the Significance of Modeling Parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 227, n. 1, p. 132–140, July 2000.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 60, p. 309-319, Aug. 1938.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

COSTA, R.C.C.; MOURA, F.C.C.; ARDISSON, J.D.; FABRIS, J.D.; LAGO, R.M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 8, n. 1-2, p. 131-139, Sept. 2008.

GEORGI, A.; KOPINKE, F.D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.58, n.1-2, p. 9-18, Jun 2005.

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

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity in Carbons: modeling In: _____. **Activated carbon**. New York: Elsevier, 2006. p.86-142.

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 based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, n. 8, p. 1118-1123, Aug. 2005.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007a.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms **Applied Catalysis. A: general**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007b.

PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ZIATDINOV, A.M. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon, **Applied Surface Science**, New York, v. 252, n. 23, p. 8036-8038, Sept. 2006.

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.

TAKAOKA, M.; KOKAWA, M.; TAKEDA, N. The effect of treatment of activated carbon by H₂O₂ or HNO₃ on the decomposition of pentachlorobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 74, n. 4, p. 179-186, July 2007.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons **Carbon**, New York, v. 27, n. 1, p. 13-22, Jan. 1989.

ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 65, n. 3-4, p. 261- 268, June 2006.

ZHANG, C.H.; WAN, H.J.; YANG, Y.; XIANG, H.W.; LI, Y.W. Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Communications**, New York, v. 7, n. 9, p. 733-738, Sept. 2006.

ZHANG, Q.L.; LIN, Y.C.; CHEN, X.; GAO, Y.G. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v.148, n. 3, p. 671-678, Sept. 2007.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO COM FOSFATO ÁCIDO DE SÓDIO

Este capítulo é uma tradução do artigo preparado para a revista **Adsorption**, intitulado:

Activated carbon prepared from coffee hulls by phosphate acid the sodium activation: potential removal of organic contaminants of aqueous solution

Maraisa Gonçalves^a, Mário César Guerreiro^{*a}, Luiz Carlos Alves de Oliveira^a, Paulize Honorato Ramos^a, Karim Sapag^b, Marcelo Nazarro^b

^a*Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brazil.*

^l*Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Depto. de Física, UNSL, 5700 San Luis, Argentina*

RESUMO

GONÇALVES, Maráisa. Preparação de carvão ativado a partir da casca de café: avaliação da ativação com fosfato monoácido de sódio. In: _____. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro e cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. Cap. 4, p. 111-143. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

O processamento dos grãos de café é uma das atividades agrícolas geradoras de maior carga poluidora. O resíduo sólido (casca, polpa e pergaminho) representa sério problema de poluição ambiental e, geralmente, não tem um destino adequado. Neste trabalho foi preparado carvão ativado (CA) a partir da casca (casca e polpa) de café, sendo o agente ativante Na_2HPO_4 , em diferentes relações casca: Na_2HPO_4 (4:1, 2:1, 5:4 e 1:1) com temperatura controlada (825°C). Os materiais foram testados como adsorventes de compostos orgânicos. A caracterização da porosidade foi feita pela construção de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K. Os ajustes das isotermas mostraram a formação de materiais micro e mesoporos com considerável área superficial, sendo de 140, 150, 451 e $444 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for CA 4:1, CA 2:1, CA 5:4 e CA 1:1, respectivamente. A análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios X mostrou a presença de grupos fenólicos, alcoóis, carboxilatos e complexos oxigênio-fósforo na superfície do CA. A capacidade de remoção das moléculas modelo de contaminantes, azul de metileno (AM), vermelho direto (VD) e fenol foi maior que para o CA Merck, com um máximo de adsorção de, aproximadamente, 110, 140 e 120 mgg^{-1} para o AM, VD e fenol, respectivamente, para o melhor CA preparado o CA 5:4.

*Comitê Orientador: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador), Prof. Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (co-orientador)

ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. Preparation of activated carbon from coffee hulls: sodium monoacid phosphate as activating agente. In: _____. **Preparation of the activated carbon and characterization with iron or chromium for environmental decontamination process applications**. 2008. Cap. 4, p. 111-143. Thesis (Doctorate in Agrochemistry)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The coffee beans processing is an agro-industrial activity that generates large amount of solid and liquid residues. The solid residue (pulp, husk and parchment) represents a serious environmental problem and does not have an adequate destination. In this work was prepared activated carbon (AC) from coffee hulls (pulp and husk) by controlled temperature (825°C) and different hulls to Na₂HPO₄ ratios (4:1, 2:1, 5:4 and 1:1) and its use for organic compounds adsorption. The isotherms of adsorption/desorption of N₂ showed an AC with mesoporous and microporous structure and high surface area of 140, 150, 451 e 444 m²g⁻¹ for AC 4:1, AC 2:1, AC 5:4 and AC 1:1, respectively. The x-ray photoelectron spectroscopy showed phenolic, alcohols, carboxylic and phosphorous-oxygen complexes groups on the surface of AC. The removal capacity for organic model of contaminants methylene blue (MB), direct red (DR) and phenol were higher than that observed for a commercial AC (Merck). The best material for absorption, AC 5:4, presented maximum capacities of approximately 110, 140 e 120 mg g⁻¹, for MB, DR and phenol, respectively.

* Guidance Committee: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser), Prof. Luiz Carlos Alves Oliveira – UFLA (co-adviser)

3 INTRODUÇÃO

No Brasil, o processamento do café é uma das atividades agrícolas mais poluentes, com produção de resíduo anual de, aproximadamente, 38 milhões de toneladas, pois se estima que, a cada quilograma de café processado, gera-se também um quilograma de resíduo (Companhia Nacional de Abastecimento, Conab, 2007). Esses resíduos não possuem uma adequada disposição, tornando-se, assim, um potencial poluente dos recursos hídricos e mesmo de solos.

O resíduo gerado no beneficiamento do café é composto, basicamente por casca, casca e pergaminho, que contêm alto teor de constituintes tóxicos limitantes ao seu aproveitamento. Dentre os diversos limitantes, podem-se citar os compostos fenólicos, como os taninos, que diminuem a digestibilidade para ruminantes e seu alto teor de minerais, como potássio, que limita sua utilização como adubo orgânico (Elias, 1978). A busca pela geração de novos materiais a partir desse resíduo, com alto valor agregado, é constante; uma alternativa viável seria a produção de carvão ativado (Pandey et al., 2000).

Devido ao grande mercado e à aplicabilidade do carvão ativado (CA), as pesquisas com diversos precursores para sua produção vêm se tornando, a cada dia, mais intensas, já que o pinus, principal precursor, é escasso no Brasil, sendo necessário importar a matéria-prima.

A produção de CA a partir de resíduo lignocelulósicos pode solucionar, além da escassez de matéria-prima, um problema de poluição ambiental. Dentre os vários resíduos utilizados na produção de CA podem-se citar casca de coco, casca de arroz, juta, caroço de pêssigo, azeitona e resíduos de café (Phan et al., 2006; Mohan et al., 2005).

A manufatura de um CA envolve processos de ativação química ou física. A ativação química tem a vantagem em relação à física de a carbonização e a ativação ocorrerem em uma única etapa, porém, a ativação química envolve uma etapa de lavagem para a remoção do excesso de ativante.

Neste trabalho foi avaliada a ativação química com Na_2HPO_4 dos resíduos do processamento úmido dos frutos do cafeeiro (casca). O CA obtido foi caracterizado quanto às suas propriedades texturais e morfológicas e também avaliada a capacidade adsorvente de três modelos de poluentes distintos:

- fenol, uma molécula que se encontra, predominantemente, em sua fórmula neutra, em condições normais de pH da maioria dos efluentes;
- azul de metileno, um corante modelo, com uma estrutura relativamente pequena e catiônica e
- vermelho direto, um corante utilizado na indústria têxtil com estrutura aniônica.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Para a preparação dos carvões ativados com Na_2HPO_4 utilizou-se como precursor a casca de café, cujas características foram descritas no Capítulo 2 e 3.

4.2 Preparação dos carvões ativados

A casca de café, seca e moída, foi impregnada com Na_2HPO_4 em diferentes proporções casca: Na_2HPO_4 (4:1; 2:1; 5:4 e 1:1) e seca a 110°C , por 24 horas. Em seguida, foi ativada em um forno tubular (Lindberg Blue) sob fluxo de N_2 (100 mLmin^{-1}), a 825°C , com rampa de aquecimento 10°Cmin^{-1} e tempo de ativação de 1 hora. Após a ativação, o excesso de ativante foi removido com 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 2 molL^{-1} , a 70°C , sob agitação constante, por duas horas. Em seguida, foi lavado sucessivamente, a quente, com água destilada, até pH neutro.

4.3 Caracterização dos carvões ativados

O carvão ativado (CA) obtido foi caracterizado por adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77K , em aparelho Autosorb da Quantchrome e a área superficial calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett y Teller (BET). A distribuição de poros foi realizada pela teoria da densidade funcional (DFT) e o volume de microporos pela equação Dubinin-Radushkevich (DR). O volume mesoporos calculado pela diferença entre volume total (obtido em $P/P_0=0,95$) e microporoso.

A morfologia do CA foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio *stubs*, fixadas com fita de carbono dupla face,

colocadas sobre uma película de papel alumínio, recobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

A quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em aparelho de análise elementar Thermo EA112 e o teor de oxigênio foi calculado por diferença. A análise do teor de cinzas foi realizada por análise termogravimétrica (TG) em um equipamento TGA-DTA Shimadzu DTG-60H, em atmosfera de ar de ambiente, a 900°C, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹.

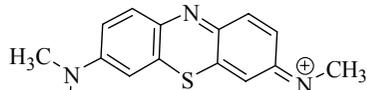
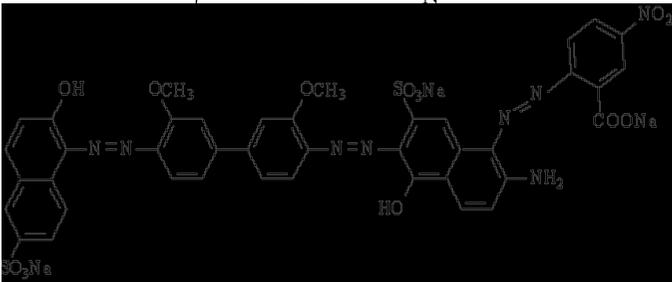
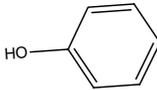
Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em aparelho Digilab Excalibur-3000-FTS e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), utilizando um aparelho KRATOS Analytical XSAM 800 cpi equipado com anodo de Mg (radiação MgK_α=1256,6 eV) e analisador esférico a 15kV e 15mA. Também foi realizada a análise por difratometria de raios X em aparelho Phillips 1800, com radiação K_αCo.

4.4 Teste de adsorção

Foram testados três tipos de adsorbatos: (i) aniônico, (ii) catiônico e (iii) neutro. Para os testes, as moléculas elegidas foram azul de metileno, vermelho direto e fenol (Tabela 1), para catiônico, aniônico e neutro, respectivamente.

Para o ensaio de adsorção foram colocados em contato 10 mg de CA e 10 ml de soluções dos adsorbatos nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 e 1.000 mgL⁻¹, por um período de 40 horas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A concentração final da solução foi avaliada em um espectrofotômetro de UV/VIS (Biosystems SP-2000) no comprimento de onda característico de cada adsorbato (Tabela 1). Para fins de comparação, utilizou-se um CA comercial (Merck).

TABELA 1 – Características dos adsorbatos avaliados.

Adsorbato	λ analisado/ nm	Estrutura dos compostos	Classificação
Azul de metileno	665		catiônico
Vermelho direto	543		aniônico
Fenol	275		neutro

A concentração de equilíbrio (q_{eq}) no carvão ativado (CA) foi calculada utilizando-se a Equação 1.

$$q_{eq} = (C_0 - C_t)V/p \quad (\text{Equação 1})$$

em que:

q_{eq} : é quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1});

C_t : é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1});

C_0 : é concentração inicial (mg L^{-1});

V: volume de solução (L)

p: é o peso da amostra (g).

As isotermas foram analisadas por dois modelos: Langmuir e Freundlich.

Langmuir sugere que o sistema seja homogêneo e o processo de adsorção ocorra em monocamadas (Equação 2).

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

em que:

q_m é a capacidade de adsorção, em mg g^{-1} ,

K_L é a constante relacionada com a energia livre do processo de adsorção.

Freundlich (Equação 3) é uma equação exponencial e assume que a concentração do adsorbado na superfície do adsorvente aumenta com o incremento da concentração do adsorbato. Teoricamente, com essa equação, uma infinita capacidade de adsorção pode ocorrer, sendo Freundlich largamente aplicada a sistemas heterogêneos (Ho et al., 2002).

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (\text{Equação 3})$$

em que: k_F (Lg^{-1}) e n são as constantes características do sistemas e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Também foram realizados testes para verificar o efeito do pH e a cinética no processo de adsorção. Para análise da influência do pH, as soluções com concentração de 100 mg L^{-1} foram ajustadas com HCl ou NaOH para valores entre 2 a 10, utilizando-se um pH-metro TEC-3MP). Para a cinética, foram colocados em contato 10 mL de solução (100 mgL^{-1}) e 10 mg de CA.

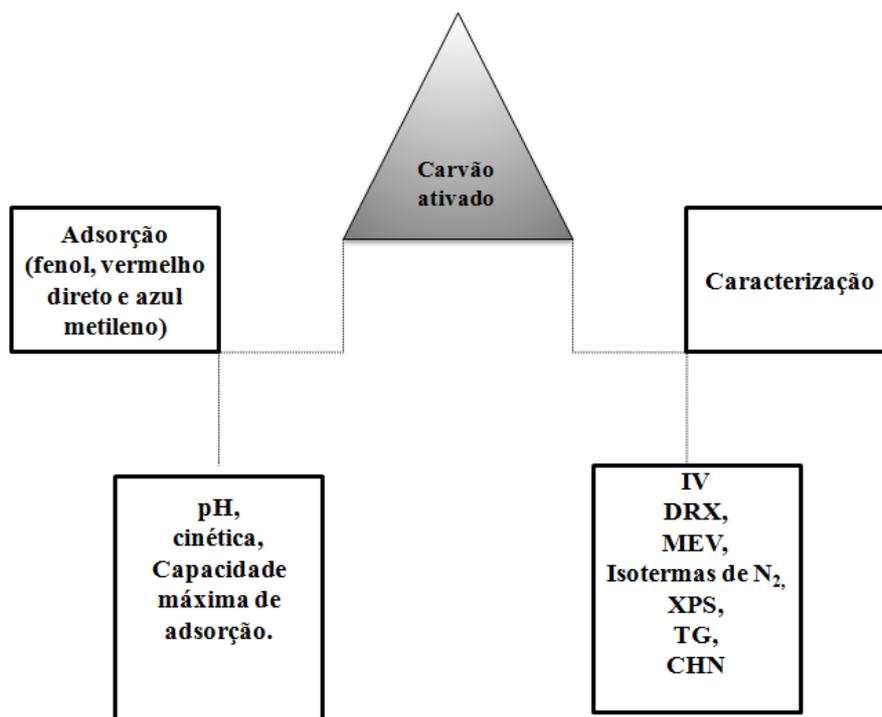


FIGURA 1 – Esquema simplificado do desenvolvimento do trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos carvões

O conteúdo elementar (CHNO) e o teor de cinzas encontrados para o CA e o precursor são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – Análise elementar (CHNO) e cinzas dos carvões ativados.

Amostra	*C (%)	*H (%)	*N (%)	*O (%)	*Cinzas(%)
Casca	39,0	5,4	1,6	50,0	4,0
CA 4:1	67,1	1,6	1,3	15,0	15,0
CA 2:1	66,9	2,3	1,6	18,2	11,0
CA 5:4	67,8	1,5	1,6	19,2	10,0
CA 1:1	68,9	1,5	1,4	19,3	9,0

*Os resultados são a media de três repetições

O conteúdo de cinzas obtidos para os carvões ativados foi elevado, variando entre 9% e 15%. Na literatura, dependendo da ativação, alguns autores encontraram valores semelhantes aos aqui obtidos, sendo relatados valores entre 10%-15%, por Jagtoyen et al. (1992), quando prepararam CA com diferentes concentrações de H_3PO_4 .

Os resultados da análise elementar dos diferentes carvões (Tabela 1) mostraram um incremento do teor de carbono e diminuição do oxigênio. Isso é consequência do processo de carbonização e ativação do material. Em temperaturas elevadas, a matéria orgânica decomposta libera o oxigênio na forma de CO_2 . A razão C/H é utilizada por alguns autores para sugerir a

aromaticidade do CA obtido, contudo, sua interpretação pode ser duvidosa, devido ao teor de cinzas e outros constituintes (Warhurst et al., 1997).

Para verificar a transformação ocorrida na morfologia da casca após a carbonização e a ativação, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2).

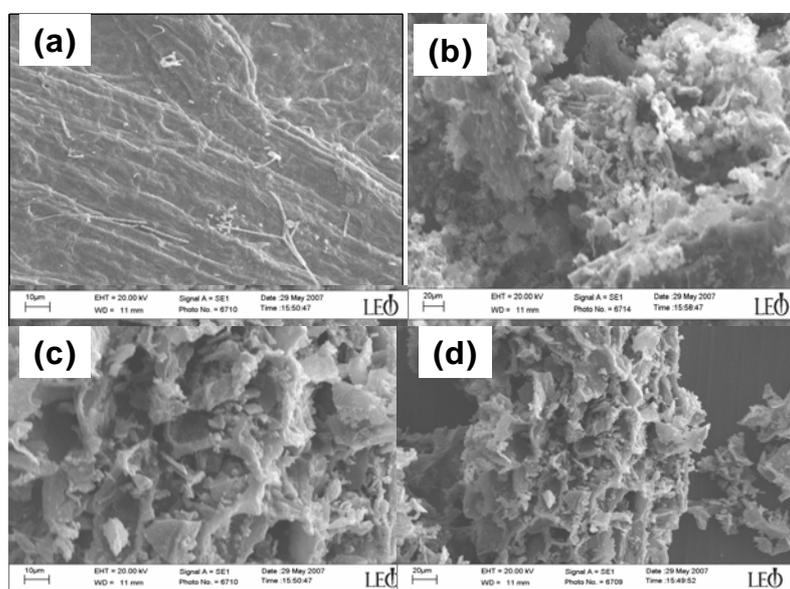


FIGURA 2 – Micrografias: casca (a), CA 4:1 (b), CA 5:4 (c) e CA 1:1 (d).

As micrografias mostraram uma acentuada mudança na morfologia da casca após o processo de ativação, sendo mais pronunciada para maior razão resíduo/ativante (CA 1/1), com abertura de poros grandes (macroporos) provavelmente devido à decomposição dos voláteis durante o processo de carbonização (Boonamnuyvitaya et al., 2005).

As isotermas de adsorção física de N_2 são apresentadas na Figura 3.

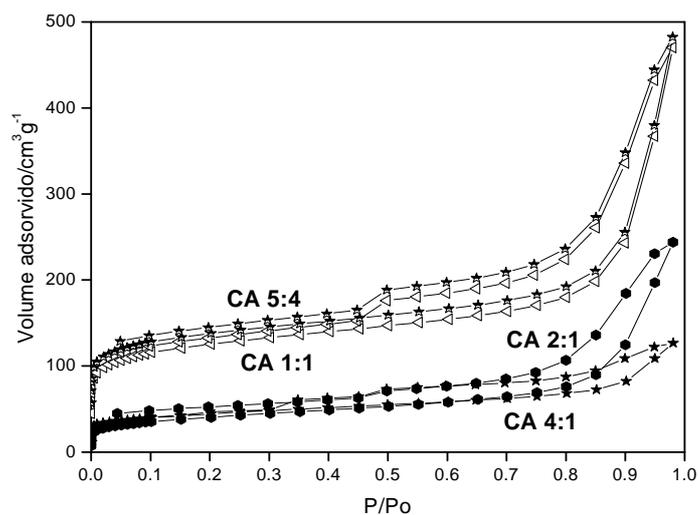


FIGURA 3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K.

As isotermas de adsorção física de N_2 são do tipo IV, com histerese, em que a quantidade dessorvida não coincide com a adsorção, típica para materiais mesoporosos (Benkhedda et al., 2000). Contudo, mostra também, adsorção de N_2 a baixas pressões, o que caracteriza a presença de microporos. A distribuição de poros é apresentada na Figura 4 e o valor de área superficial (S_{BET}), o volume de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são apresentados na Tabela 3.

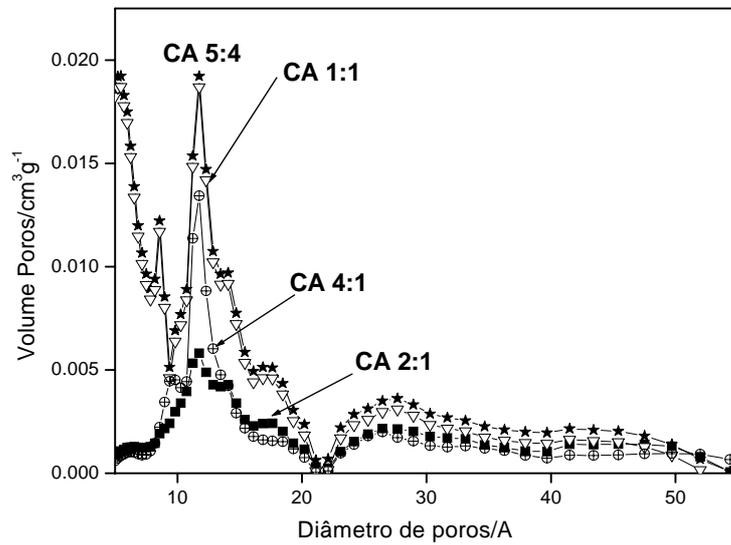


FIGURA 4 – Distribuição de poros dos carvões ativados (∇ = CA 1:1; \blacksquare = CA 2:1; \oplus = CA 4:1 e \star = CA 5:4).

Pela distribuição de poros, pode-se observar a presença de ambos os poros, micro e meso, nos CA, corroborando com o tipo de isoterma encontrado na adsorção/dessorção de N_2 .

TABELA 3 – Área superficial e volume de poros dos CA.

	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	$V_{micro}/cm^3 g^{-1}$	$V_{meso}/cm^3 g^{-1}$
CA 4:1	140,0	0,078	0,070
CA 2:1	155,0	0,056	0,054
CA 5:4	451,0	0,175	0,221
CA 1:1	444,0	0,175	0,220

A ativação química com Na_2HPO_4 , para o CA 5:4 e CA 1:1, mostrou que a maior parte dos poros formados é de mesoporosos. Huidobro et al. (2001), ativando fibra de celulose utilizando diversos agentes ativantes, encontraram que o CA ativado com Na_2HPO_4 proporciona maior quantidade de mesoporos que ativantes como ZnCl_2 , AlCl_3 e FeCl_3 , entre outros. A melhor relação resíduo/ativante foi a 5/4, com uma área BET de $451 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_{\text{micro}} 0,175 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e V_{meso} de $0,221 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. A área superficial encontrada por Gañán-Gómez et al. (2006) para um CA a partir de resíduo de petróleo (pitch) ativado com ZnCl_2 foi de 172 a $403 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valores estes semelhantes ao encontrado neste trabalho.

A cristalinidade dos CA foi avaliada por difração de raios X, em que os difratogramas apresentaram semelhança para todos os CA. Na Figura 5 são apresentados os resultados para o CA 4:1 e CA 5:4.

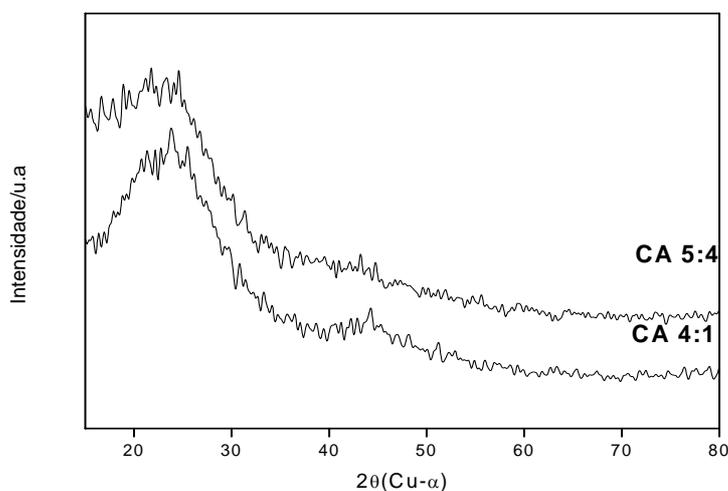


FIGURA 5 – Difração de raios-x para os carvões ativados: CA 4:1 e CA 5:4.

Para todos os CA preparados, os difratogramas apresentaram picos largos com ausência de difração, o que confirma a obtenção de um material com estrutura amorfa.

Os grupos superficiais do CA foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 6).

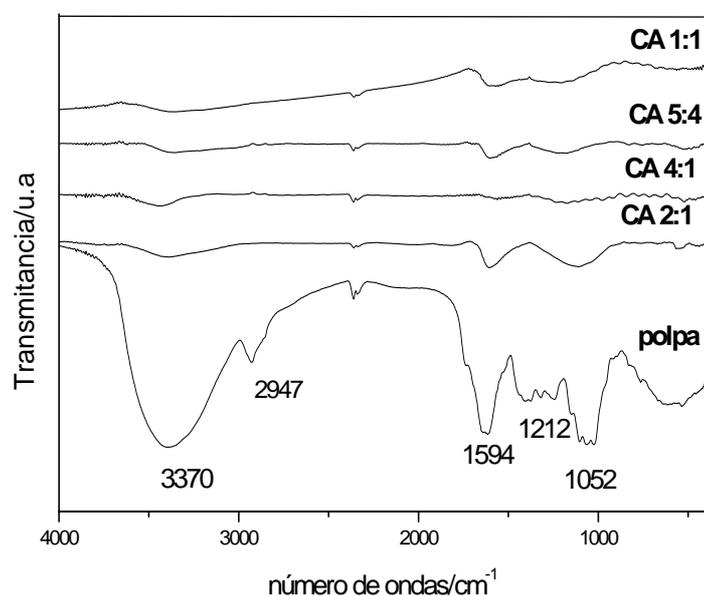


FIGURA 6 – Espectros de infravermelho dos materiais: diferentes CA e casca de café (precursor).

Pelo espectro de infravermelho da casca verificaram-se bandas em 3.370 cm⁻¹, atribuídas a estiramento vibracional de O-H; 2.947 cm⁻¹ de estiramento simétrico e assimétrico de grupos metilas; 1.731 cm⁻¹ de estiramento vibracional de C=O de carboxílicos; 1.640 cm⁻¹ referentes ao estiramento

vibracional de C-O e 1.052 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento vibracional de C=O ou C-O-C, bandas características dos componentes da casca como celulose, lignina e compostos fenólicos, entre outros (Guilarduce et al., 2006; Boonamnuayvitaya et al., 2005). Após o processo de ativação ocorre o desaparecimento da maioria das bandas, mantendo-se a presença apenas de C=C e C-H de aromáticos típicos de materiais carbonáceos.

Na Figura 7 são apresentados os espectros obtidos por espectroscopia de fotoelétron de raios X (XPS) para o C1s dos CA.

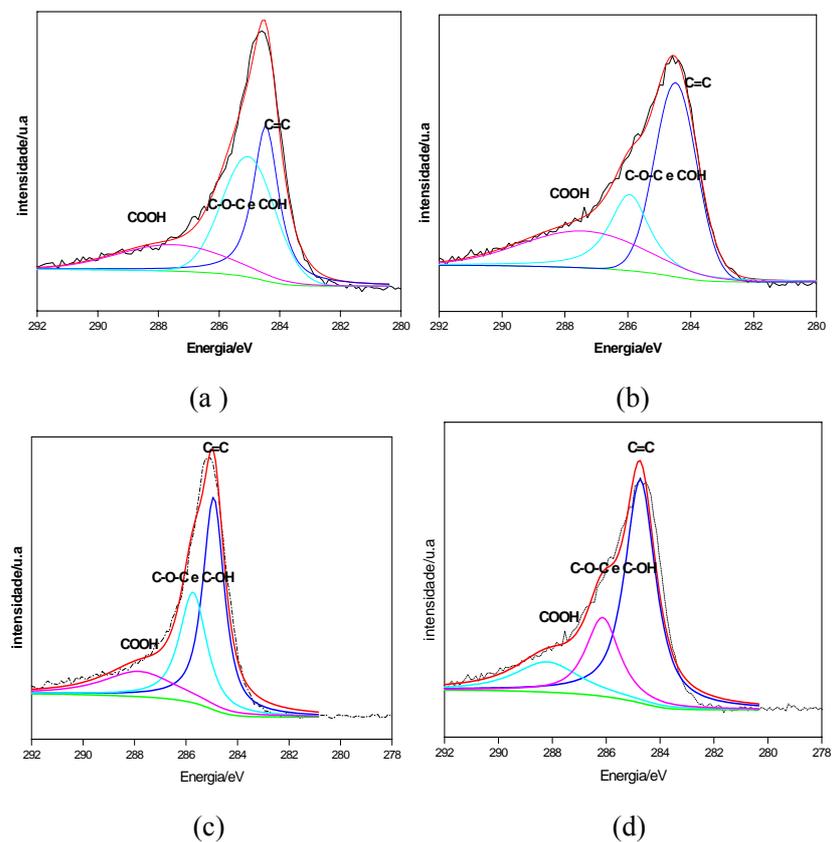


FIGURA 7 – Espectros de XPS para C1s dos carvões: (a) CA 2:1; (b) CA 4:1; (c) CA 5:4 e (d) CA 1:1.

Pelos resultados obtidos para C1s dos CA verifica-se que os materiais apresentam os mesmo grupos superficiais, sendo a diferença apenas na intensidade dos picos, ou seja, a quantidade dos grupos presentes. Os grupos presentes podem ser caracterizados pela energia em 284,4-284,7 eV C=C dos grupos gráfiticos, 285,9-286,4 eV C-OH dos grupos fenólicos, álcool e C-O-C de éter e em 288 eV C-OOH dos grupos carboxílicos (Zhou et al., 2007).

Na Figura 8 são apresentados os espectros de XPS para o O1s dos CA.

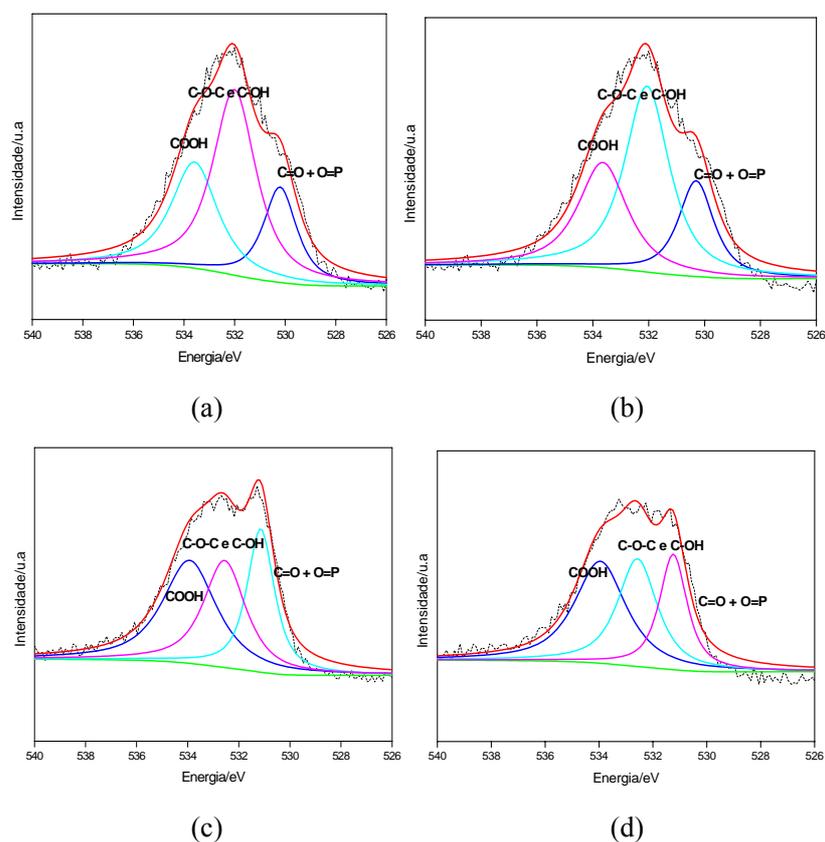


FIGURA 8 – Espectros de XPS para O1s dos carvões: (a) CA 2:1; (b) CA 4:1; (c) CA 5:4 e (d) CA 1:1.

O oxigênio presente nos CA encontra-se nos grupos caracterizados pela energia em 534,2 eV C-OOH dos grupos carboxílicos, 532,5 eV C-OH dos grupos fenólicos, álcool e C-O-C de éter e 530,7-531,2 eV C=O de quinonas, carbonilas ou complexos O=P formados durante o processo de ativação. O não aparecimento da energia C=O para o carbono pode ser devido ao fato de a maior contribuição para essa energia estar na presença do complexo O=P e não C=O (Puziy et al., 2006). A presença de fósforo nos CA foi confirmada por meio da análise da energia característica para o P2p e os resultados são apresentados na Figura 9.

A presença de fósforo foi confirmada pela energia característica em 133,5 eV. A presença de complexo fósforo-oxigênio em CA em processos de ativação com ácido fosfórico (ou mesmo fosfato de sódio) é relatada por Boudou et al. (2006), que mostraram a formação de complexos P-O, os quais são estáveis e se decompõem em temperaturas superiores a 900°C.

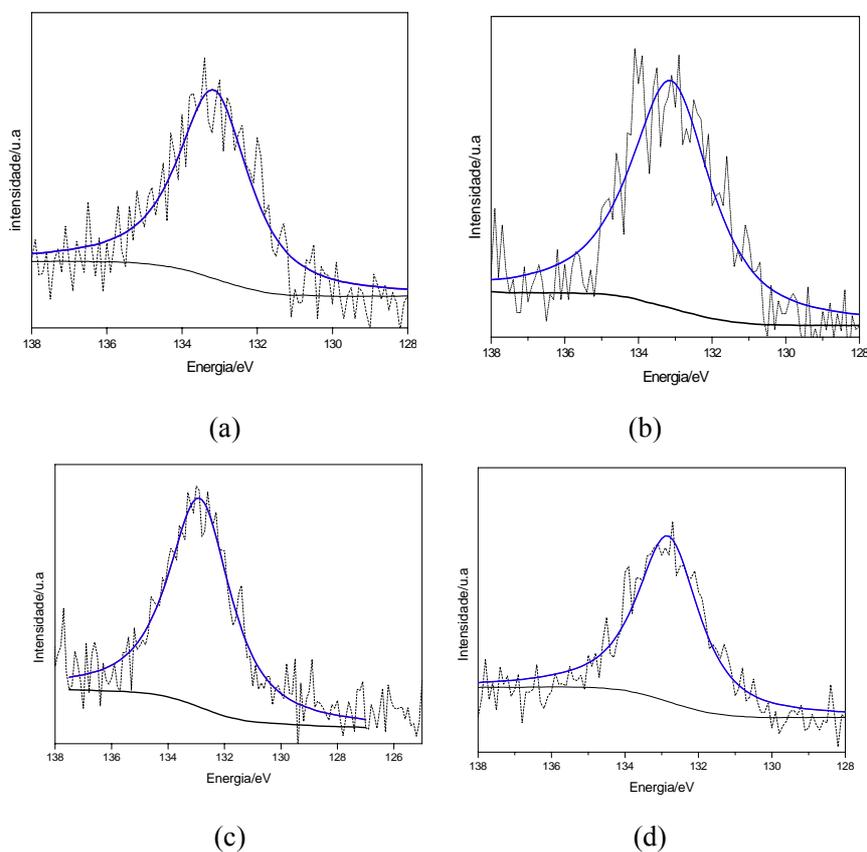


FIGURA 9 – Espectros de XPS para P2p dos carvões: (a) CA 2:1; (b) CA 4:1; (c) CA 5:4 e (d) CA 1:1.

5.2 Avaliação da capacidade de adsorção dos materiais

5.2.1 Efeito do pH inicial

A influência do pH inicial da solução na adsorção dos corantes e do fenol na superfície dos CA foi avaliada para o CA 5:4 e os resultados são apresentados na Figura 10.

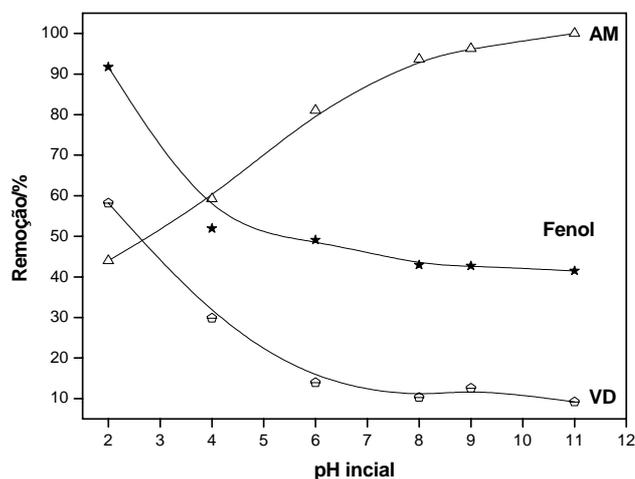


FIGURA 10 – Influência do pH inicial na adsorção dos corantes AM e VD e do fenol na superfície do AC 5:4.

Com a elevação do pH, observa-se o aumento da adsorção para o AM. A elevação da capacidade de adsorção de AM deve-se ao aumento de cargas negativas na superfície do material com o aumento do pH, melhorando a adsorção. A hipótese é de que as interações eletrostáticas entre as moléculas com carga positiva e a superfície negativa governam o processo de adsorção. O aumento da adsorção do VD em pH baixo pode ser relacionado com sua estrutura aniônica, a qual possui maior acessibilidade nos sítios ácidos e nas intercamadas das regiões de espécies protonadas (Ugurlu et al., 2007). Assim, a adsorção de moléculas carregadas é dependente do pH do meio reacional. Isso pode ser devido à superfície dos CA que, pelos resultados de XPS, mostrou a presença de grupos fenólicos, carboxílicos, alcoóis e complexos O-P, entre outros, cuja formação de carga é altamente dependente do pH do meio reacional.

O efeito negativo da elevação do pH para o fenol também é observado, apesar de a maioria das moléculas ser neutra em uma ampla faixa de pH ($\text{pH} < 7$). Na escala de pH avaliada (2-11), a melhor capacidade de adsorção foi em meio muito ácido (2); em outros valores de pH não mostraram diferença significativa, sugerindo que o processo também é governado pelas cargas criadas na superfície do CA e do adsorbato.

5.2.2 Efeito do tempo de contato

Em geral, o processo de adsorção pode ser descrito como uma série de passos, como: (i) transferência de massa entre o fluido e a superfície do CA, (ii) difusão através dos poros e (iii) e após estes dois primeiros passos, ocorre a adsorção na superfície do CA (Bansal & Goyal, 2005). Devido a isso, o tempo de contato no processo pode ser fundamental, pois depende do tipo de poros e da superfície dos CA para que o equilíbrio seja alcançado de forma rápida ou lenta.

A cinética de adsorção foi avaliada para o CA, que apresentou desenvolvimento de meso e microporosidade e área superficial elevada (CA 5:4). Os resultados são apresentados na Figura 11.

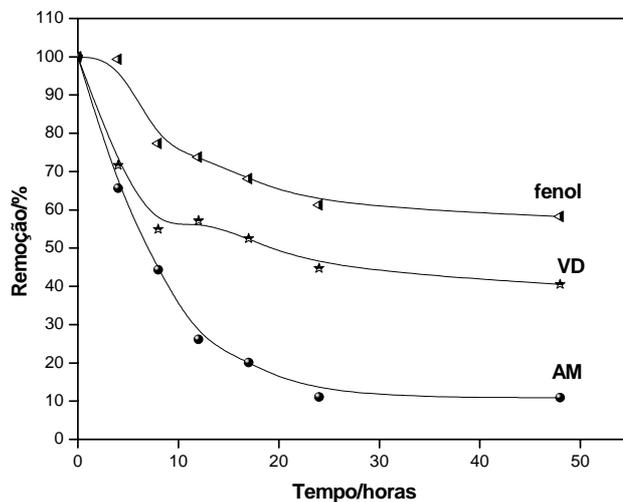


FIGURA 11 – Cinética de adsorção de AM, de VD e de fenol para o CA 5:4 a 25°C.

A velocidade de adsorção das moléculas modelo estudadas foi inicialmente rápida e o equilíbrio foi atingido somente após 24 horas, sendo o comportamento semelhante para todos os três adsorbatos. O fato de o processo ser inicialmente rápido pode estar relacionado com a existência de diferentes sítios de adsorção disponíveis e a consequente ocupação dos sítios de maior interação nas primeiras horas de contato. Outra hipótese seria a de o processo de transporte de massa ser governado por difusão, assim, o potencial químico (gradiente de concentração) diminuiria rapidamente com a adsorção, pois a diferença de concentração nas vizinhanças da superfície deve diminuir rapidamente e a velocidade de equilíbrio entre o todo da solução (*bulk*) e a camada próxima a superfície é lenta, pois também é governada por difusão e mobilidade do adsorbato.

Na Figura 12 é apresentado um esquema do processo de saturação da superfície do CA durante a adsorção dos contaminantes.

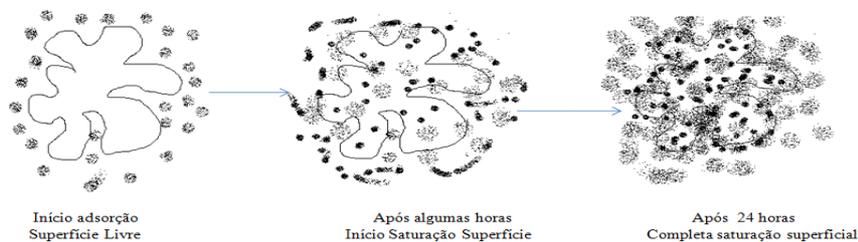


FIGURA 12 – Esquema da influência do tempo de adsorção na saturação da superfície do CA.

5.2.3 Capacidade de adsorção dos carvões ativados para os diferentes contaminantes modelos

5.2.3.1 Azul de metileno

A melhor capacidade de adsorção foi para o CA 1:1, sendo de 156 mg g^{-1} ; para CA 2:1 e CA 5:4, não foi verificada diferença significativa no processo de adsorção, sendo o máximo de adsorção de 96 e 112 mg g^{-1} . A melhor capacidade de adsorção para o CA 1:1 pode estar relacionada com o tamanho de poros presentes, sendo um CA predominantemente microporoso e o AM com diâmetro médio de 13\AA (Bacaoui et al., 2001).

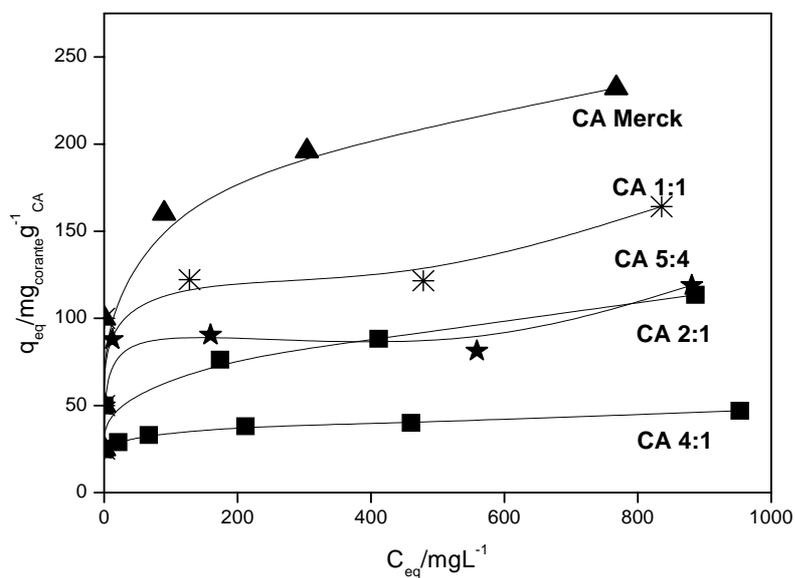


FIGURA 13 – Isotermas de adsorção do azul de metileno na superfície do CA (pH $4,5 \pm 0,5$).

As isotermas obtidas se ajustam bem ao modelo de adsorção de Langmuir, ou seja, adsorção em monocamadas, o qual é o tipo mais comum de adsorção de corantes como o AM em CA. Os parâmetros q_m , capacidade máxima de adsorção e K_L a constante de Langmuir, obtidos a partir do modelo de Langmuir aplicado as isotermas, são apresentados na Tabela 4. O modelo de Freundlich aplicado as isotermas não apresentou boa correlação, sendo os coeficientes de correlação menores que 0,6.

TABELA 4 – Constante de Langmuir obtida para os diferentes CA.

	q_m	K_L	R^2
CA merck	232,56	0,007	0,99
CA 4:1	46,95	0,325	0,99
CA 2:1	112,36	0,026	0,98
CA 5:4	107,53	0,044	0,95
CA 1:1	156,25	0,050	0,97

5.2.3.2 Vermelho direto

As isotermas de adsorção para o corante VD nos diferentes CA são apresentadas na Figura 14.

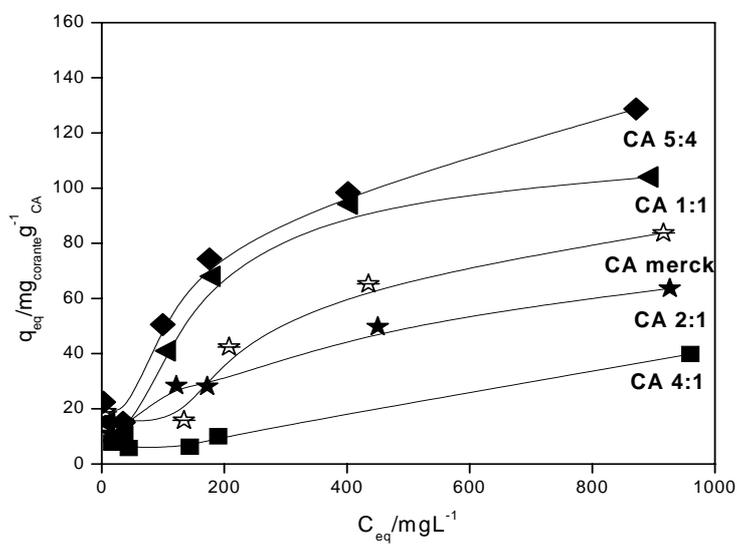


FIGURA 14 – Isotermas de adsorção do corante vermelho direto na superfície dos diferentes CA (pH $4,5 \pm 0,5$).

A melhor eficiência na remoção do VD foi obtida para o CA 5:4 e CA 1:1, sendo a capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 140 e 120 mg g⁻¹, respectivamente. Ambos apresentaram maior capacidade de remoção do corante que o CA comercial Merck (70 mg g⁻¹). Isso pode estar relacionado com a mesoporosidade apresentada pelo CA. Boonamnuyvitaya et al., 2004, utilizando um CA mesoporoso de casca de café, obtiveram valor de adsorção de 196 mg g⁻¹, para um corante com estrutura semelhante à do VD, similar ao encontrado neste trabalho.

O ajuste da isoterma ao modelo de Langmuir (Tabela 5) apresentou melhor coeficiente de correlação (0,83-0,98) do que o ajuste ao modelo de Freundlich, evidenciado um sistema homogêneo e adsorção em monocamada (Métivier-Pignon et al., 2003).

TABELA 5 – Constante obtida pela linearização de Langmuir.

	q _m	K _L	r ²
CA merck	93,46	0,0066	0,95
CA 4:1	27,89	0,0520	0,83
CA 2:1	72,99	0,0057	0,96
CA 5:4	141,52	0,0055	0,92
CA 1:1	119,05	0,0077	0,98

5.2.3.3 Fenol

As isotermas de adsorção de fenol nos diferentes CA são apresentadas na Figura 15.

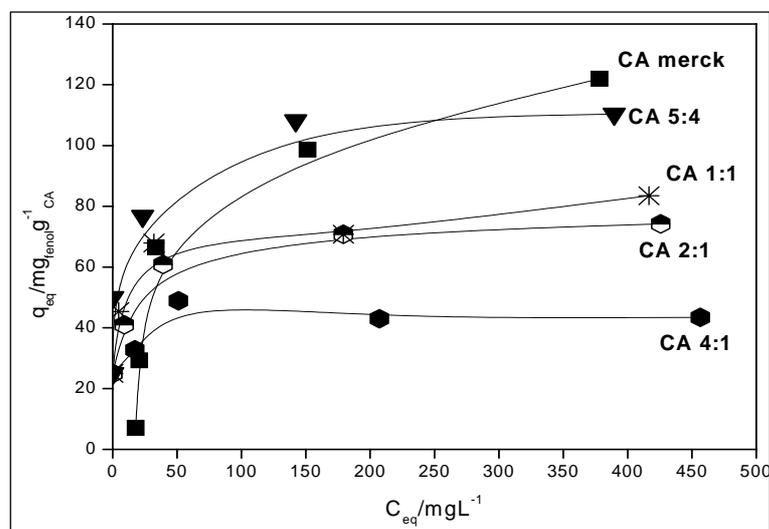


FIGURA 15 – Isotermas de adsorção do fenol na superfície do CA (pH $3,5 \pm 0,5$).

A adsorção do fenol nos CA foi semelhante para os corantes, sendo a maior capacidade apresentada pelo CA 1:1 e 5:4, sendo a adsorção máxima de 80 e 110 mgg^{-1} , respectivamente. A interação entre o fenol e a superfície do CA pode ser um processo complexo que envolve vários efeitos da superfície do CA e da estrutura do fenol. Na literatura, são descritos alguns desde efeitos, como: (i) dispersão do anel aromático e dos elétrons π da estrutura gráfica do CA, (ii) interação entre os efeitos doadores-receptores dos elétrons do anel aromático e da superfície oxigenada do CA ou (iii) uma atração ou repulsão eletrostática quando íons estão presentes (Nevskaia et al., 1999; Singh et al., 1996). Quando a concentração de átomos de oxigênio é relativamente alta, a interação entre a molécula de água e sítios superficiais é mais intensa e isso também pode influenciar negativamente na adsorção do fenol. Kenedy et al. (2007), estudando a adsorção de fenol em CA mesoporoso, encontraram uma remoção para o fenol de, aproximadamente, 90%, ou seja, $0,233 \text{ mmolg}^{-1}$ de fenol presente em solução.

Os parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir são apresentados na Tabela 6, em que se pode verificar um bom ajuste ao modelo de Langmuir.

TABELA 6 – Parâmetros de Langmuir para adsorção de fenol.

	q_m	K_L	r^2
CA merck	120,46	0,0161	0,98
CA 4:1	40,89	0,7352	0,99
CA 2:1	72,99	0,0166	0,99
CA 5:4	111,32	0,3000	0,99
CA 1:1	83,33	0,1842	0,99

6 CONCLUSÕES

A utilização do resíduo da casca do café na preparação de carvões ativados (CA) especiais com distintas propriedades se mostra como um promissor investimento.

Os dados apresentados neste trabalho mostram a formação de um CA com alta mesoporosidade, sendo este obtido por um processo simples de ativação química com Na_2HPO_4 e uma relação resíduo ativante bastante favorável, 5:4 e 1:1.

Os carvões ativados obtidos mostraram alta capacidade de remoção para diferentes modelos de contaminantes, como o fenol, o corante aniônico vermelho direto (VD) e o corante catiônico, azul de metileno (AM). Para moléculas grandes, como o VD, mostraram maior afinidade que um CA comercial, o que pode estar relacionado com a porosidade apresentada (mesoporos).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACAQUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, R.; LUU, P.T.; MALDONADO-HODAR, F.J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILHA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 3, p. 425-432, Mar. 2001.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. New York: CRC/Taylor & Francis Group, 2005.

BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J.N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILLY, M. Adsorption isotherms of *m*-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 401-411, Mar. 2000.

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.

BOUDOU, J.P.; PARENT, P.H.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES. **Carbon**, Elmsford, v. 44, n. 12, p. 2452-2462, Oct. 2006.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safras2006/2007**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/download/safras/safras>>. Acesso: 15 jul. 2007.

ELIAS, L.G. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: BRAHAM, J.E.; BRESSAN, R. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.

GUILARDUCE, 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.

HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the adsorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single

components systems. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HUIDOBRO, A.; PASTOR, A.C. RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: part IV. Chemical activation, **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 3, p. 389–398, Mar. 2001.

JAGTOYEN, M.; THWAITES, M.; STENCEL, J.; MCENANEY, B.; DERBYSHIRE, F. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. **Carbon**, Elmsford, v. 30, n. 7, p. 108- 1096, 1992.

MÉTIVIER-PIGNON, H.; FAUR-BRASQUET C.; CLOIREC, P.L. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters, **Separation and Purification Technology**, New York, v. 31, n. 1, p. 3-11, Apr. 2003.

MOHAN, D.; SINGH, K.P.; SINHA, S.; GOSH, D. Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 8, p. 1680-1693, July 2005.

NEVSKAIA, D.M.; SANTIANES, A.; MUÑOZ , V.; GUERRERO-RUÍZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 6, n. 2, p. 153-162, Oct. 2000.

PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P.; NGUYEN, T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, Elmsford, v. 44, n. 12, p. 2569-2577, Oct. 2006.

PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ZIATDINOV, A.M. On the chemical structure of phosphorus compounds in phosphoric acid-activated carbon. **Applied Surface Science**, New York, v. 252, n. 23, p. 8036-8038, Sept. 2006.

SINGH, B.; MADHUSUDHANAN, S.; DUBEY, V.; NATH, R.; RAO, N.B.S.N. Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water. **Carbon**, Elmsford, v. 34, n. 3, p. 327-330, 1996.

UGURLU, M.; GURSES, A.; DOGAR, C. Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. **Color Technology**, v. 123, n. 2, p. 106-114, Mar. 2007.

WARHURST, A.M.; FOWLER, G. D.; MCCONNACHIE, G.L.; POLLARD, J.T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from moringa oliifera. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 8, p. 1039-1045, 1997.

ZHOU, J. H.; ZHI-JUN, S.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.C.; WEI-KANG, Y. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nonofibres by TPD, XPS and FT-IR. **Carbon**, Elmsford, v. 45, n.4, p. 785-796, Apr. 2007.

CAPÍTULO 5

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/CROMO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO COURO WET BLUE

Este capítulo é baseado no artigo publicado em **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, p. 3710-3712, 2008, intitulado:

Preparation of activated carbon from leather waste: a new material containing small particle of chromium oxide.

L.C.A. Oliveira^{a,b}, M.C. Guerreiro^a, M. Gonçalves^a, D.Q.L. Oliveira^a and L.C.M. Costa^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brazil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brazil

RESUMO

GONÇALVES, Maráisa. Preparação de compósitos carvão ativado/cromo obtido a partir de resíduos do couro “Wet Blue”. In: _____. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. Cap. 5, p. 144-174. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

O resíduo produzido pela indústria de beneficiamento do couro Wet Blue, um poluente classe I, deve ter seu descarte em aterros sanitários. Devido ao enorme volume de resíduos produzidos pelo Brasil, seu descarte vem se tornando, a cada dia, uma preocupação geral. Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de obter o aproveitamento do resíduo pela produção de um material com valor agregado, o carvão ativado. O couro Wet Blue foi pirolisado por 30 minutos sob atmosfera de N₂ e ativado por 2 horas (CA 2,0) e 0,5 hora (CA 0,5) sob atmosfera de CO₂, mostrando, após as caracterizações, a formação de um material promissor para a utilização como catalisador e adsorvente. Os materiais foram avaliados quanto às suas propriedades catalíticas e adsorptivas para o composto orgânico azul de metileno (AM), mostrando grande eficiência, removendo, aproximadamente, 95% pelo processo de oxidação e 80% por adsorção, em apenas 2 horas de contato. Estudos por electrospray mostraram produtos de hidroxilação e quebra da molécula de AM, evidenciando um processo radicalar. A caracterização por adsorção/dessorção de N₂ mostra a obtenção de materiais distintos, CA 0,5, basicamente microporoso e maior área superficial e CA 2,0, mostrando a presença de micro e mesoporos. Por XPS e raios X, verificou-se a presença de Cr⁺³ e, no CA 2,0, o aparecimento de maior

* Comitê Orientador: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Orientador), Prof. Luis Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-orientador)

quantidade de Cr^{+6} . O teste de regeneração do catalisador mostrou que o CA 2,0 tem capacidade de regeneração até o 12º ciclo e CA 0,5 até o 9º ciclo, o que pode ser devido à maior quantidade de Cr^{+6} no CA 2,0.

2 ABSTRACT

GONÇALVES, Maráisa. Composite activated carbon/chromium from Wet Blue/Wet Blue leather waste. In: _____. **Preparation and characterization of the activated carbon with iron or chromium for environmental decontamination process application**. 2008. Cap. 5, p. 144-174. Thesis (Doctorate in Agrochemistry)-Federal University of Lavras, Lavras, MG:

The wet blue waste produced by the leather tanning industry is a Class I pollutant, and this waste be disposed in a proper landfill. Due to high quantity of this waste produced in Brazil, its disposal is becoming very concerning. The main goal of this work is the study of the utilization of wet blue waste for the production of new material with high aggregate value. The Wet Blue leather was pyrolysed for 30 minutes under an atmosphere of N₂ and activated for 2 h (AC 2.0) and 0.5 h (AC 0.5) under CO₂ atmosphere, showing formation of a promising material for use as catalyst and/or as sorbent. The sorptive and catalytic properties of the materials were evaluated by adsorption and oxidation of the organic compound model methylene blue (MB), which showed high activity, removing up to 95% by the process of oxidation and up to 80% by adsorption in 2 h of contact. Studies using mass spectrometry with electrospray as ions source (ESI/MS) showed hydroxylation products and fragments of MB. The porosity of the materials were evaluated by adsorption/desorption isotherms of N₂ at 77K, the isotherms showed that the AC 0.5 was basically microporous and AC 2.0 showed the presence of both, micro and mesoporous, All AC showed high surface area. The analysis by XPS and X-ray was found the presence of Cr⁺³ and in the AC 2.0 and a little amount of Cr⁺⁶. The regeneration of the catalyst showed that the AC 2.0 is active up to 12 cycles and AC 0.5 to the 9 cycles. These new materials can be used as oxidation catalysts for several oxidation processes. So it is an open field for new investigations and applications.

* Guidance Committee: Prof. Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser), Prof. Luis Carlos Alves de Oliveira – UFLA (co-adviser)

3 INTRODUÇÃO

A indústria do couro é uma das mais poluidoras do setor produtivo, uma vez que gera um resíduo que é um poluente extremamente perigoso, devido ao cromo nele presente. No Brasil, o beneficiamento do couro é realizado com cromo, para a obtenção de um produto de melhor qualidade, o couro "wet blue", e parte considerável dele é perdida na forma de "serragens" e "aparas", que devem ser descartadas em aterros especiais, para evitar a contaminação do solo e de mananciais d'água.

Processos alternativos visando à reciclagem do cromo estão sendo estudados. Estes processos, em sua grande maioria, baseiam-se na degradação da parte orgânica (couro), por tratamentos químicos ou incineração para aproveitamento da energia ou, mesmo, recuperação do cromo (Dalago et al., 2005; Oliveira et al., 2007). Porém, ainda é necessária a busca por alternativas viáveis, de baixo custo e a produção de um material com maior valor agregado. Nesse trabalho foi produzido carvão ativado a partir do couro "Wet Blue" por meio da ativação física com CO₂. O material foi testado quanto à sua atividade catalítica e propriedades adsorptivas do corante orgânico azul de metileno. O cromo presente no couro residual permanece na superfície do carvão ativado como fase ativa em processos catalíticos, eliminando, assim, o processo de impregnação.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Precursor: couro “Wet Blue”

O precursor utilizado para preparação do carvão ativado foi o couro “Wet Blue”, resíduo proveniente do curtimento do couro. Os resíduos foram secos em estufa, por 24 horas, a 110°C, moídos a uma granulometria entre 500-1000 μm .

4.2 Preparação dos carvões ativados

O couro “Wet Blue” foi pirolisado em forno tubular, a 850°C, sob atmosfera de nitrogênio por 30 minutos, com fluxo de gás de 100 mLmin⁻¹ e rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. Em seguida, o material foi ativado em atmosfera de CO₂, sob fluxo de 100 mLmin⁻¹, a 850°C e taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, para a obtenção dos seguintes materiais: (i) CA 0,5, ativação por 30 minutos e (ii) CA 2,0 ativação por 2 horas.

4.3 Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado (CA) obtido foi caracterizado por adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77K, em aparelho Autosorb da Quantchrome e a área superficial calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett y Teller (BET) e volume de microporos pela equação Dubinin-Radushkevich (DR). O volume de mesoporos foi calculado pela diferença entre volume total (obtido em P/P₀=0,95) e microporoso.

A morfologia do CA foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio *stubs*, com fita de carbono dupla face,

colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP. A análise elementar de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio foi realizada em aparelho de análise elementar Thermo EA112. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. O teor de cinzas foi analisado por termogravimetria (TG), em atmosfera de ar a 900°C, com rampa de 10°Cmin⁻¹, até 900°C. A análise por difração de raios x foi realizada em equipamento Phillips 1800 com radiação K α Cu e a análise de espectroscopia por fotoelétron de raios X (XPS) foram obtidas em equipamento Kratos- XSAM 800 cpi ESCA, equipado com anodo de Mg (radiação de Mg K α = 1256,6eV) e analisador esférico utilizando uma potencia de 15 kV e 15 mA. A análise de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada em aparelho ChemBET 3000 da Quantchrome, utilizando-se uma mistura de N₂/H₂ (5% de H₂) a um fluxo de 30 mLmin⁻¹, a rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. A análise de quimiossorção de H₂ foi conduzida em aparelho ChemBET 3000 da Quantchrome. A amostra foi tratada com N₂, com fluxo de 50 mLmin⁻¹, a 150°C, por 30 minutos. Logo depois, o material foi reduzido com fluxo de H₂ (50 mL min⁻¹), a 700°C, por 2 horas, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. Em seguida, a amostra foi esfriada em atmosfera de N₂ até a temperatura ambiente (25°C) e titulada com alíquotas de 50 μ L de H₂. A dispersão metálica foi calculada analisando-se a adsorção de hidrogênio até a saturação.

2.4-Avaliação das propriedades catalíticas.

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio de (i) degradação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), monitorando o O₂ liberado e (ii) oxidação de azul de metileno, monitorando a descoloração por UV-visível e os produtos de degradação por espectrometria de massas com fonte de íons por electrospray.

4.4.1 Peróxido de hidrogênio

Para a degradação de H_2O_2 , foi utilizado um equipamento fechado e equalizador de pressão. Os testes foram realizados utilizando-se 10 mg do material, 5 mL de água destilada e 2 mL de H_2O_2 . A fim de verificar o processo radicalar de degradação de H_2O_2 , foi realizado um teste em que a água foi substituída por soluções com concentração de 50 mgL^{-1} dos seguintes compostos orgânicos: azul de metileno, vermelho reativo, carbonato de sódio e quinolina.

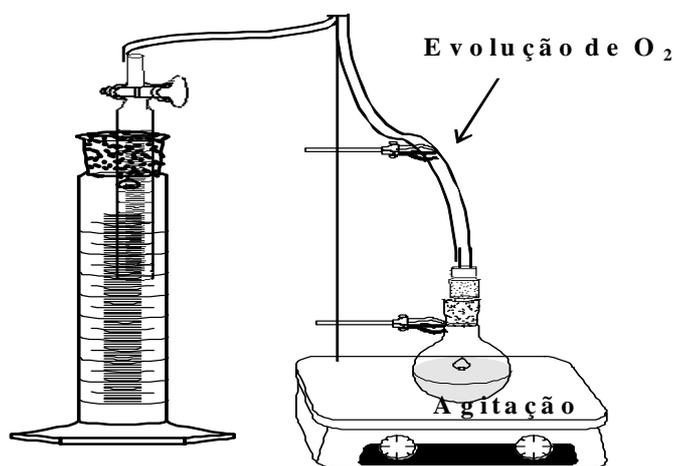


FIGURA 1 – Esquema de avaliação da atividade dos materiais na degradação de H_2O_2 .

4.4.2 Azul de metileno

Os testes de oxidação do composto orgânico azul de metileno (AM) foram realizados em temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$, utilizando 9,9 mL da solução na concentração de 50 mgL^{-1} , 0,1 mL de H_2O_2 30% e 10 mg do material, sob agitação constante de 100 rpm, nos tempos 0, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. A

concentração restante foi avaliada em um espectrofotômetro de UV/VIS (Biosystems SP-2000) no comprimento de onda característico do corante: 665 nm.

Os produtos de degradação do azul de metileno foram monitorados por espectrometria de massas por injeção em electrospray (ESI-MS Agilent-1100) em modo positivo. A reação foi analisada por infusão direta e com fluxo de $5\mu\text{Lmin}^{-1}$ e os espectros foram obtidos por 5 scans de 0,2 segundos cada. As condições do ESI foram: fluxo de gás de secagem (N_2) de 6 Lmin^{-1} , com temperatura de 320°C e pressão de 12 psi; a voltagem do capilar foi de 35kV, voltagem do skimmer 35V, saída do capilar 125V, target mass ajustado para 300 e ICC 30000, com máximo de acumulação de íons por 300 ms.

4.4.3 Reutilização do catalisador

Os testes de reutilização do catalisador foram realizados com 30 mL de solução de AM, 30 mg de catalisador e 0,3 mL de H_2O_2 . Após 2 horas de reação, o material foi centrifugado e o sobrenadante analisado por espectroscopia de UV-visível. O catalisador foi lavado com água destilada para a remoção do AM e seco em estufa, a 70°C , por 4 horas. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de uma nova solução de AM e H_2O_2 . Esse procedimento foi realizado por várias vezes, até parte ou completa desativação do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos CA

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K.

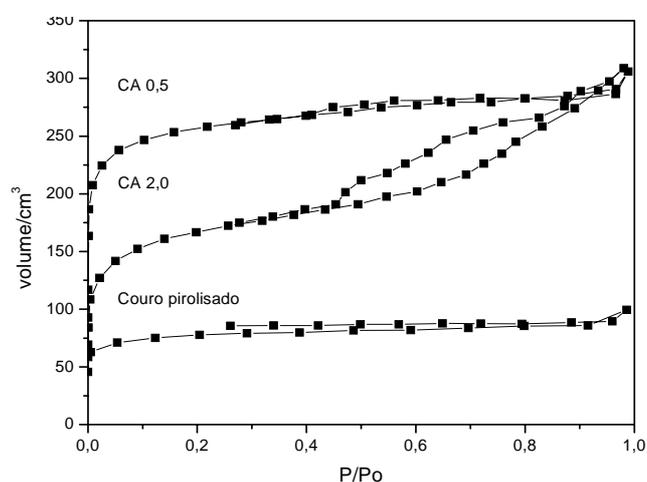


FIGURA 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77K, dos carvões ativados.

As isotermas obtidas para o couro pirolisado e para o CA 0,5 são do tipo I, características de materiais microporosos. Para o CA 2,0, a isoterma apresenta alta adsorção em baixas pressões relativas, devido à presença de microporos, porém, apresenta também adsorção em altas pressões, caracterizando a presença também de mesoporosos (International Union Pure Applied Chemistry, IUPAC, 1982).

Os valores de área superficial para os materiais (Tabela 2) são distintos, sendo que a ativação em duas horas produziu um CA com menor área, porém, com presença de micro e de mesoporos. Pode-se observar, ainda, que apenas a carbonização em atmosfera de N₂ do rejeito “Wet Blue” produz um carvão com área de 130 m²g⁻¹.

TABELA 2 – Área superficial BET (S_{BET}), volume total de poros (V_{total}), volume de micro (V_{micro}) e volume de meso (V_{meso}) obtidos para os diferentes materiais.

	BET/m ² g ⁻¹	$V_{micro}/cm^3 g^{-1}$	$V_{total}/ cm^3 g^{-1}$	$V_{Meso}/cm^3 g^{-1}$
couro carbonizado	130	0,13	0,15	0,02
CA0,5	889	0,39	0,47	0,08
CA2,0	556	0,23	0,48	0,25

O perfil de redução dos materiais foi analisado com uma mistura de N₂/H₂. Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos.

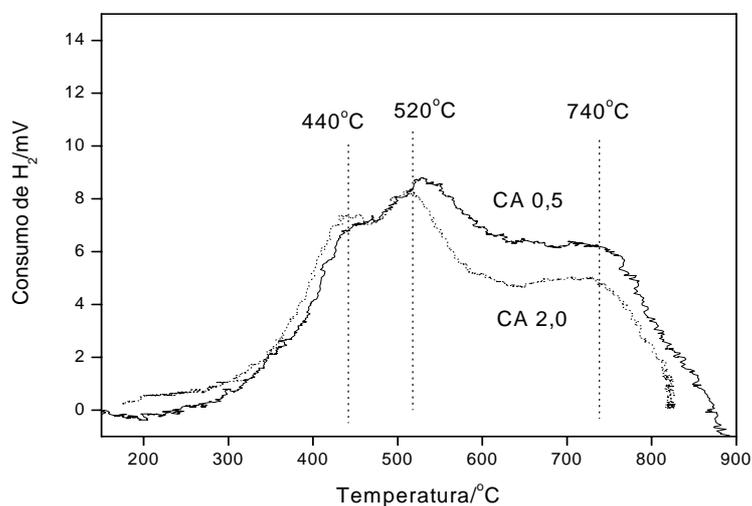
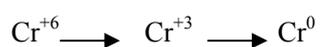


FIGURA 3 – Perfil de redução dos materiais.

Pelo perfil de redução, verificaram-se três sinais, em 440°C, 520°C e 740°C, que podem ser atribuídos às reduções:



No material CA 2,0, verificou-se a maior presença de Cr^{+6} , o que pode ser devido à oxidação do cromo durante o processo de ativação (Oliveira et al., 2008a).

Para verificar a dispersão do metal na superfície do CA, foi realizada a análise por quimiossorção de H_2 , a 25°C. O tamanho de partícula encontrada foi de 429 e 830 nm, para CA 0,5 e CA 2,0, respectivamente. Na Figura 4 é apresentado o esquema da dispersão da partícula na superfície do CA.

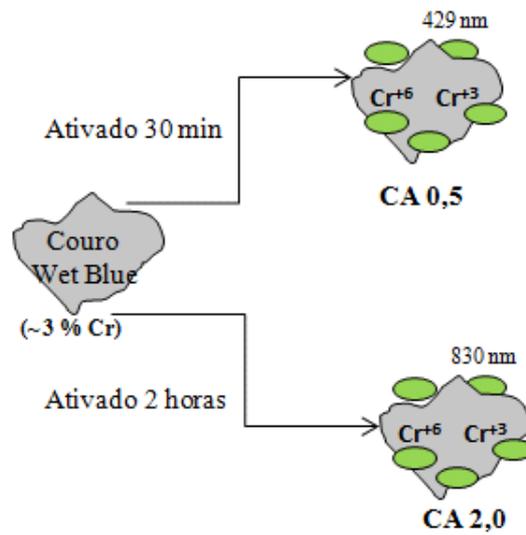


FIGURA 4 – Esquema da dispersão da partícula de cromo na superfície do CA.

A análise por difração de raios X (Figura 5) mostra a presença de difrações em $2\theta = 24,5; 33,6; 36,1; 41,6; 50,2$ e $54,9$, relacionadas com o Cr_2O_3 formado na superfície dos carvões durante a carbonização.

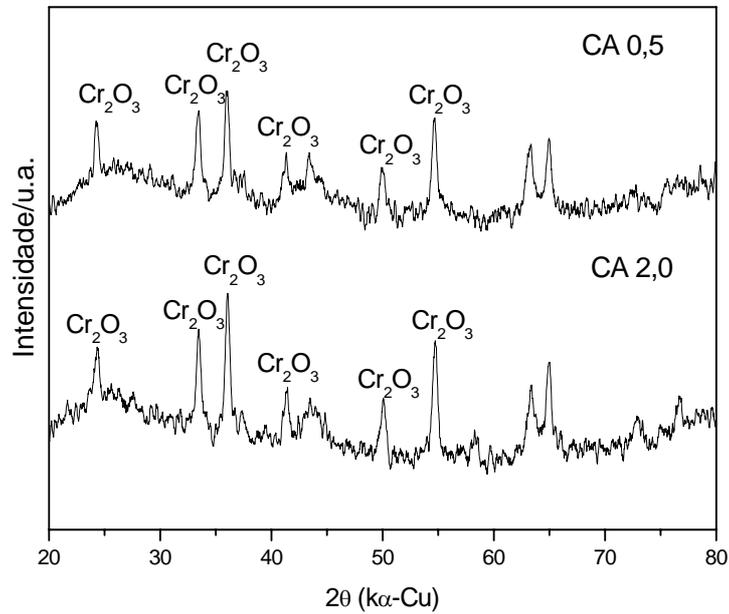


FIGURA 5 – Análise de difração de raios x dos carvões ativados.

A fim de comprovar as fases de cromo presente nos CA, foram realizadas análise por fotoelétron de raios X (XPS). Na Figura 6 são apresentados os resultados.

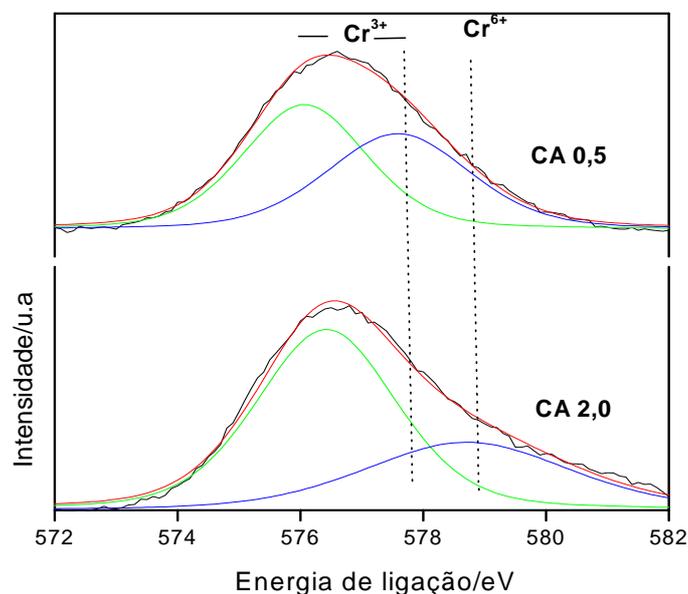


FIGURA 6 – Análise de fotoelétrons de raios x dos carvões ativados.

Pelos espectros obtidos, verificou-se a obtenção de dois picos em 577 e 579 eV, devido à presença de Cr^{3+} e Cr^{6+} . Devido aos estados de oxidação do Cr, esse material apresenta-se como um potencial catalisador em reações de oxirredução. Na literatura, é encontrada uma série de aplicações de cromo impregnado em carvão ativado, principalmente na oxidação de compostos orgânicos (Moreno-Castilla et al., 1994; Connor et al., 1932, Oliveira et al., 2008b).

A morfologia dos materiais foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 7 é apresentada a micrografia dos carvões ativados.

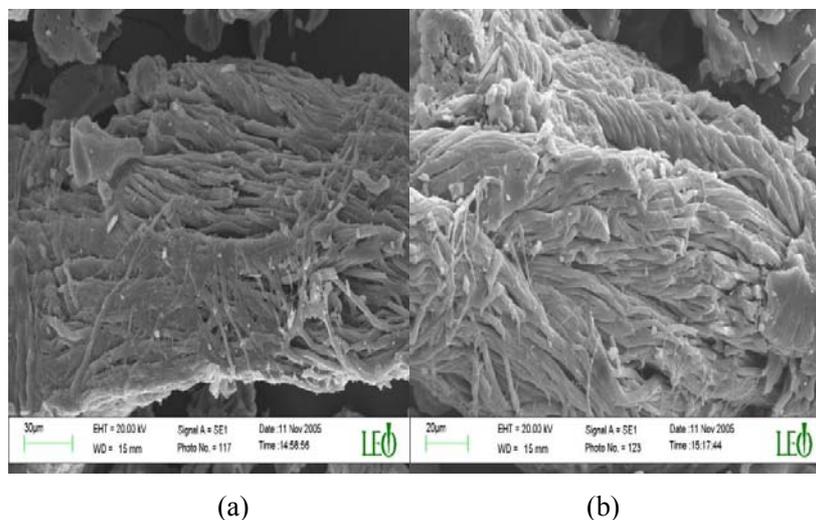


FIGURA 7 – Microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados: (a) CA 0,5 e (b) CA 2,0.

Pelas micrografias do material verificou-se a formação de um carvão ativado fibroso, podendo-se inferir, com isso, que foram preservadas as características do material de partida.

Na Tabela 2 é apresentada a análise elementar dos CA, podendo-se observar que, durante processo de ativação, ocorre a carbonização do couro, com incremento do teor de carbono e decréscimo do oxigênio. Isso está de acordo com resultados encontrados na literatura; quando ocorre a carbonização há a formação de uma massa de carbono fixo e decréscimo de oxigênio que é liberado com a queima da proteína.

O teor de cinzas encontrado pela análise termogravimétrica foi elevado, sendo de, aproximadamente, 7% para ambos os materiais. O teor de cromo encontrado pela análise em absorção atômica foi de 5,8% e 6,5% para o CA 2,0

e CA 0,5, respectivamente, inferindo-se, assim, que as cinzas dos CA são compostas, basicamente, por cromo.

TABELA 2 – Análise elementar do couro pirolisado e dos carvões ativados.

	*C/%	*O/%	*N/%	*H/%	*cinzas/%
Wet blue	45,35	42,35	-	1,79	3,2
pirolisado					
CA0,5	52,25	20,18	3,05	1,58	6,9
CA2,0	52,09	13,18	2,96	0,91	6,5

*média de três repetições

5.2 Avaliação das propriedades catalíticas dos CA

A presença de cromo no CA, a maioria no seu estado de oxidação III, pode fazer deste um catalisador por excelência em reações de oxirredução, por exemplo, para a decomposição de peróxido de hidrogênio:



Porém, o potencial não favorável de oxidação do Cr^{3+} a Cr^{4+} ($\Delta H = -1,48\text{V}$) torna esta reação termodinamicamente não favorável. Já a redução $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ possui um $\Delta H = -0,408\text{ V}$, semelhante à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Magalhães et al., 2007). Devido a essas características, os materiais foram testados, quanto à sua atividade catalítica, por meio de dois mecanismos:

- (i) na degradação de H_2O_2 em presença de água e de compostos orgânicos para comprovação da formação de radicais como intermediários;

- (ii) na oxidação do composto orgânico azul de metileno na presença de H_2O_2 .

Na Figura 8 são apresentados os resultados da atividade catalítica na degradação do H_2O_2 .

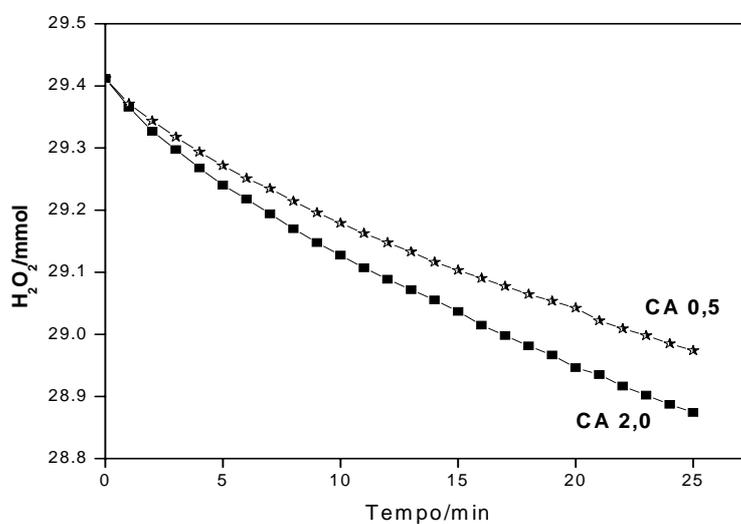


FIGURA 8 – Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de água.

Pelos resultados obtidos, verificou-se uma atividade ligeiramente melhor para o CA 2,0. A decomposição de H_2O_2 se dá pela equação abaixo:



Nesta equação, poderá ocorrer a formação dos intermediários $\bullet\text{OH}$ e $\bar{\text{O}}\text{H}$, responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. A fim de verificar a reação radicalar de decomposição do H_2O_2 catalisada pelo cromo, foi realizada

uma análise em presença de orgânicos, os quais podem funcionar como sequestradores de radicais, impedindo a formação de O_2 . Na Figura 9 são apresentados os resultados da degradação de H_2O_2 em presença de quinolina, carbonato de sódio, fenol e água, utilizando o catalisador com maior atividade, CA 2,0.

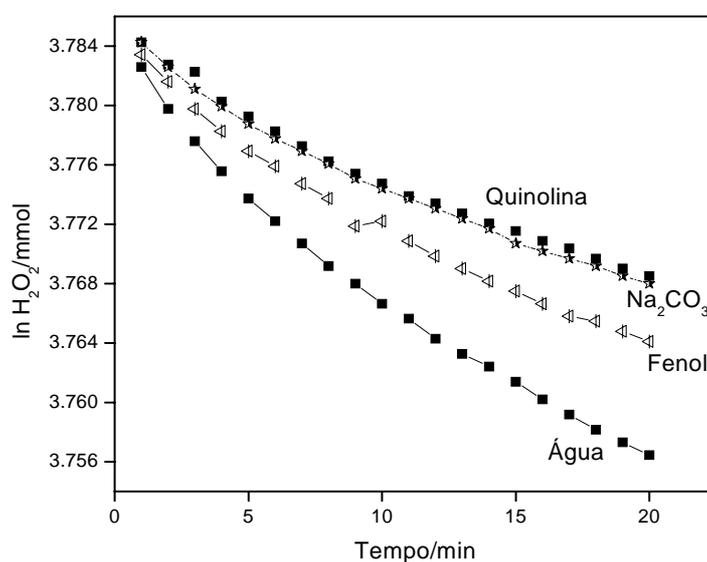


FIGURA 9 – Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença dos compostos fenol, quinolina, Na_2CO_3 e água.

Pelos resultados apresentados na Figura 9, pode-se observar que a adição de compostos orgânicos inibe a liberação de O_2 durante a decomposição, com diminuição da constante de velocidade da reação (k), sendo de $-0,00139$, $0,0097$, $-0,00081$ e $-0,0008$ $mmolmin^{-1}$, para a água, fenol, carbonato e quinolina, respectivamente. Isso sugere que o composto orgânico compete pelo

radical formado durante a decomposição, evidenciando um mecanismo radicalar. Este mecanismo também foi comprovado em trabalhos anteriores, utilizando outros catalisadores, como óxido de ferro puro e compósito óxido de ferro/CA (Ramos, 2008; Guimarães, 2007).

Na Figura 10 são apresentados os resultados de remoção do AM pelo processo de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 .

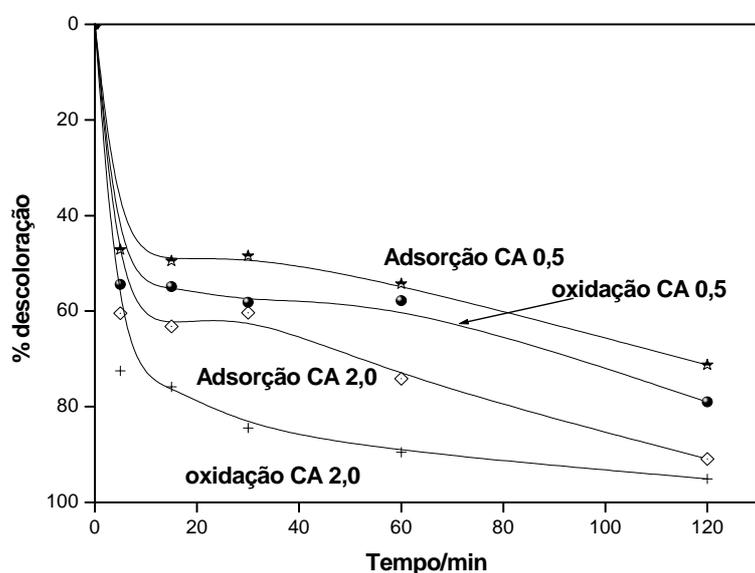


FIGURA 10 – Descoloração do AM em presença dos catalisadores com e sem H_2O_2 .

Pelos resultados, verifica-se que a cinética de remoção do corante por ambos os processos é rápida nos primeiros 30 minutos de contato, tornando-se, a partir de então, um pouco mais lenta. Aos 120 minutos de contato, a remoção foi de 95% e 78%, para o CA 2,0 e CA 0,5, respectivamente, utilizando a oxidação.

A melhor eficiência para o processo de adsorção foi para o CA 2,0, com 90%; já para o CA 0,5, 70%, ambos aos 120 minutos. Para verificar a lixiviação do cromo da superfície do carvão, a solução foi analisada por absorção atômica, em que não detectou a presença de cromo, confirmando que a oxidação ocorre apenas pelo processo heterogêneo.

O processo de oxidação do AM pode estar sendo fortemente influenciado pela rápida cinética de adsorção apresentada pelos CA. Devido à porosidade e à área superficial do CA, este é considerado um adsorvente em potencial, tornando assim necessários estudos para verificação e elucidação dos processos envolvidos na remoção do AM. Na literatura, existem vários relatos da utilização do CA como suporte para uma fase ativa, com a seguinte hipótese: adsorção seguida de oxidação. Devido à pre-concentração da molécula orgânica na superfície do CA, este se torna um potencial suporte catalítico, pois assim o radical pode ter mais facilidade de contato com a molécula a ser oxidada (Areerachakul et al., 2007). Na Figura 11, é apresentado o esquema proposto do processo de adsorção, seguido da oxidação do contaminante, utilizando um CA como suporte da fase ativa.

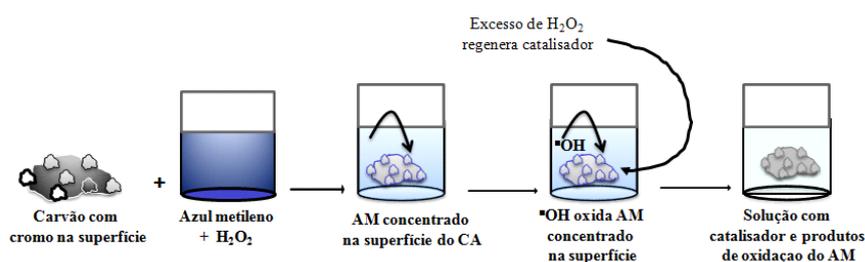


FIGURA 11 – Esquema proposto para adsorção/oxidação do AM na superfície do CA, contendo cromo como fase ativa.

Sendo assim, a fim de verificar o mecanismo de remoção foi realizada a análise por espectrometria de massas com fontes de íons por electrospray. Na Figura 12 são apresentados os resultados obtidos.

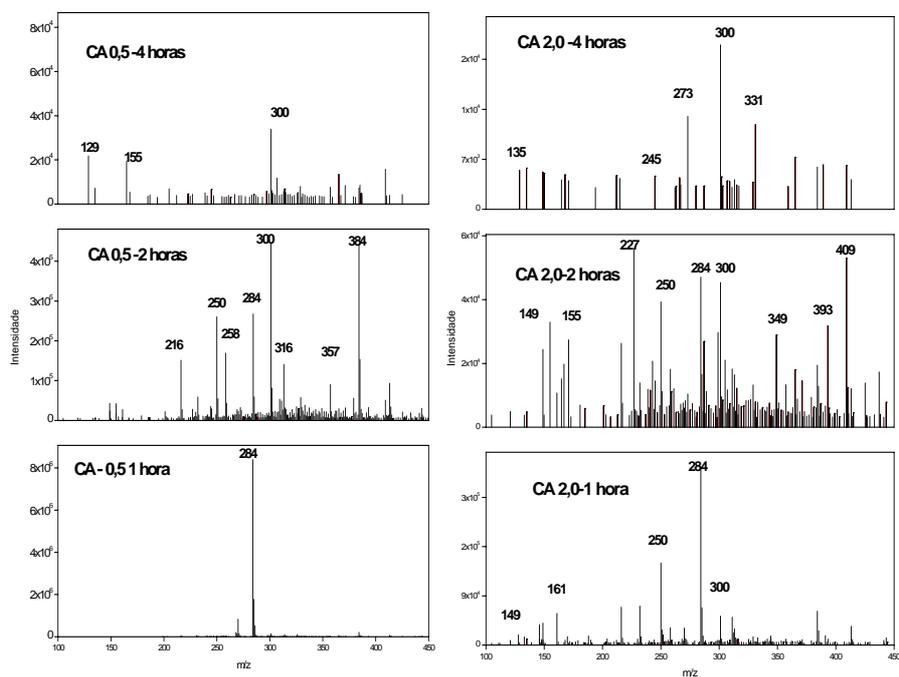


FIGURA 12 – Espectros de massas obtidos para a degradação de AM em presença do CA 2,0 e CA 0,5.

Os resultados da Figura 12 mostram que, para ambos os materiais, CA 2,0 e CA 0,5, foram encontrados produtos de hidroxilação do anel com sinais $m/z=300$, 316 e 384 e produtos de degradação da molécula de AM com sinal $m/z=270$, 250, 149, 122, entre outros. O sinal $m/z=284$, referente ao AM, ainda

é intenso até 2 horas de reação, desaparecendo após 4 horas de reação. Pelos espectros, verifica-se que o CA 2,0 apresenta uma cinética de reação mais rápida, pois, com 1 hora de reação, vários sinais referentes à hidroxilação do AM são observados. Isso pode ser devido à maior porcentagem de Cr^{+6} presente neste catalisador, obtido pela análise de XPS ou, ainda, pela estrutura porosa desse material que estaria facilitando a difusão das moléculas do corante.

A fim de verificar a regeneração do catalisador, foi realizada a análise, em que se adicionou catalisador em uma solução de AM contendo H_2O_2 , permanecendo por um período de 4 horas em contato, repetindo a ação por várias vezes (ciclos). Na Figura 13 são apresentados os ciclos de oxidação do AM catalisados pelos materiais.

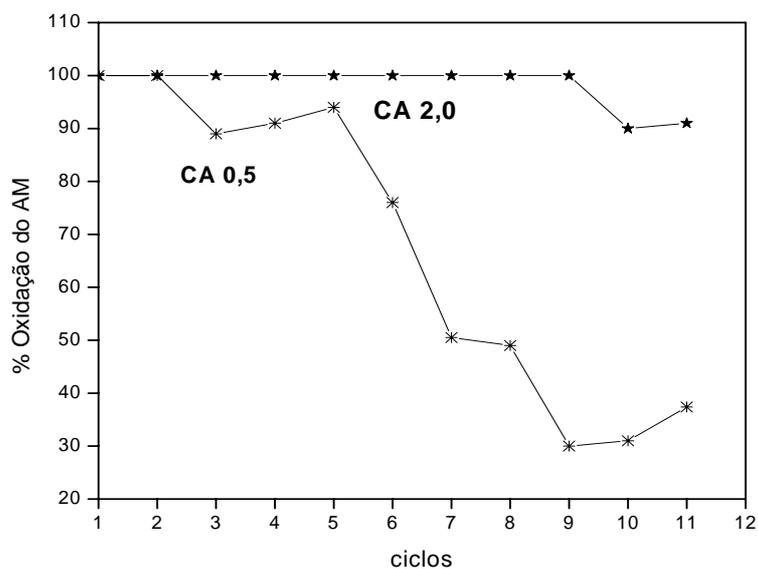


FIGURA 13 – Ciclos de oxidação do AM em presença dos catalisadores e H_2O_2 .

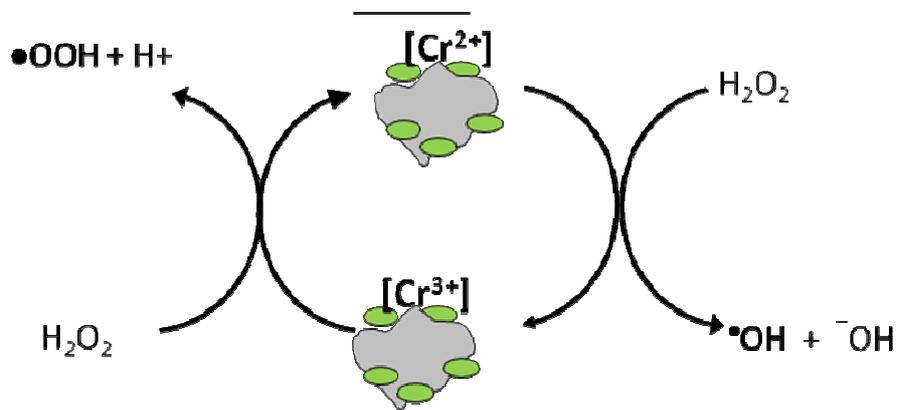


FIGURA 14 – Regeneração do catalisador de cromo em presença de excesso de H_2O_2 e meio reacional favorável para a formação de Cr^{+3} / Cr^{+2} .

O catalisador CA 2,0 apresenta capacidade de oxidação de 100% do AM presente em solução; já o CA 0,5 perde 50% de sua atividade após o sétimo ciclo. Isso comprova que o catalisador é capaz de regenerar, fazendo que ocorra o ciclo catalítico em presença de excesso de H_2O_2 e com meio reacional favorável, o qual é proposto por Moura et al. (2005) (Figura 14).

6 CONCLUSÕES

O carvão ativado obtido a partir do resíduo de couro “Wet Blue” apresentou características desejáveis para utilização como catalisador e como adsorvente de compostos orgânicos, como o corante azul de metileno. A permanência do cromo após o processo de ativação é uma vantagem, pois elimina um processo de impregnação de fases ativas comumente empregadas em reações de oxidação.

O material obtido CA/Cr apresentou elevada superfície com presença de meso e microporos e desejável capacidade de oxidação em presença de H_2O_2 , mostrando um mecanismo radicalar de oxidação do corante azul de metileno. O catalisador mostrou elevada capacidade de oxidação, mesmo após vários ciclos reacionais.

Desse modo, pode-se concluir que esta parte do trabalho representa uma alternativa viável de utilização do resíduo do couro para a preparação de um material com alto valor agregado, com diferentes aplicações, tais como catalisadores ou adsorventes para tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AREERACHAKUL, N.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; KANDASAMY, J. Granular activated carbon (GAC) adsorption-photocatalysis hybrid system in the removal of herbicide from water. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 55, p. 206-211, June 2007.

CONNOR, R.; FOLKERS, K.; ADKINS, H.; The preparation of copper-chromim oxide catalysts for hydrogenation. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 54, n. 3, p. 1138-1145, 1932.

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

GUIMARAES, 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, MG.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook**, Columbus 1982. 54, 2001.

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.

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 based on Fe^0/Fe_3O_4 composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1118-1123, 2005.

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.; LAGO, R.M.
<http://www.patentesonline.com.br/producao-de-carvao-a-partir-de-residuos-de-couro-wet-blue-102739.html>. **Produção de carvão a partir de resíduos de couro wet blue**. PATENTE PI0405890-9 Acesso em 27 junho 2007

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. 2008a.

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 2008b.

RAMOS, P.H. **Preparação e aplicação de compósitos carvão ativado e óxido de ferro preparados a partir do defeito PVA do café para remoção de poluentes em meio aquoso**. 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CONCLUSÕES GERAIS

Com este trabalho podemos concluir que: ambos os resíduos, casca de café e couro wet blue, podem ser transformado em um material com alto valor agregado: carvão ativado (CA). Este material apresentou elevada área superficial e porosidade desenvolvida, com potencial utilização para suporte catalítico e como adsorvente.

Os compósitos obtidos através da dispersão de goethita na superfície do CA (CA/Gt) e com cromo (CA/Cr) apresentaram eficiência na degradação do composto orgânico azul de metileno e alta capacidade de regeneração, mostrando que pode ser reaproveitado por vários ciclos catalíticos.

A utilização do H₂ liberado da superfície do CA mostrou-se eficiente na redução das fases de ferro presente na superfície. O material reduzido apresentou melhor atividade catalítica quando comparado com o material de partida.

ANEXO - PUBLICAÇÕES

Artigos publicados ou aceitos para publicação em periódicos ou revistas científicas e patentes

1. CASTRO, C, GUERREIRO, M, **GONCALVES**, M, OLIVEIRA, L, C.A., ANASTACIO, A
Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. , in press -, 2008.
2. OLIVEIRA, L. C. A., RAMALHO, T. C., SOUZA, E. F., **GONÇALVES, M.**, OLIVEIRA, D. Q. L., PEREIRA, M. C., FABRIS, J. D.
Catalytic properties of goethite prepared in Nb presence on oxidation reactions in water: computational and experimental studies). *Applied Catalysis. B, Environmental*. , v.83, p.169 - 176, 2008.
3. **GONÇALVES, M.**, GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L. C. A., ROCHA, C. L.
Materiais à base de óxido de ferro para oxidação de compostos presentes no efluente da despolpa do café. *Química Nova*. , v.31, p.1636 - 1640, 2008.
4. ESTEVES, A, OLIVEIRA, L, RAMALHO, T, **GONCALVES, M.**, ANASTACIO, A, CARVALHO, H, **GONÇALVES, M.**
New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications*. , v.10, p.330 - 332, 2008.
5. **GONÇALVES, M.**, OLIVEIRA, L. C. A., GUERREIRO, M. C.
Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso:efeito da temperatura e do pH. *Química Nova* , v.31, p.518 - 522, 2008.
6. BRUM, S. S., BIANCHI, M. L., SILVA, V. L., **GONÇALVES, M.**, GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L.C.A.
Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de

resíduos do beneficiamento do café. Química Nova. , v.31, p.1048 - 1052, 2008.

7. OLIVEIRA, L, GUERREIRO, M, **GONÇALVES, M.**, OLIVEIRA, D, COSTA, L
Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. Materials Letters., v.62, p.3710 - 3712, 2008.
8. NOGUEIRA, F, LOPES, J, SILVA, A, ANASTACIO, A, SAPAG, K, OLIVEIRA, L, **GONÇALVES, M.**
Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. Applied Clay Science. , in press, 2008.
9. OLIVEIRA, L. C. A., OLIVEIRA, D. Q. L., **GONÇALVES, M.**, GUILHERME, L. R. G.
Removal of As(V) and Cr (VI) from aqueous solution using solid waste from leather industry. Journal of Hazardous Materials. , v.151, p.280 - 284, 2008.
10. OLIVEIRA, L. C. A., **GONÇALVES, M.**, GUERREIRO, M. C., FABRIS, J. D., SAPPAG, K., PEREIRA, M. C., RAMALHO, T.C.
A new material based in iron oxide/niobia composite to oxidize organic contaminants via heterogeneous Fenton. Applied Catalysis. A, General. , v.316, p.117 - 124, 2007.
11. **GONÇALVES, M.**, GUERREIRO, M. C., BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. I., DALLAGO, R. M.
Produção de carvão a partir de resíduo de Erva-Mate para a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Ciência e Agrotecnologia., v.31, p.1386 - 1391, 2007.
12. OLIVEIRA, L. C. A., RAMALHO, T. C., **GONÇALVES, M.**, AGUIAR, F. C., CARVALHO, K. T., SAPPAG, K., NAZZARRO, M.
Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. Chemical Physics Letters. , v.446, p.133 - 137, 2007.

13. OLIVEIRA, L. C. A., **GONÇALVES, M.**, OLIVEIRA, D. Q. L., GUARIEIRO, A. L. N., PEREIRA, M. C.
Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo níbio. Química Nova. , v.30, p.925 - 929, 2007.
14. OLIVEIRA, L. C. A., **GONÇALVES, M.**, OLIVEIRA, D. Q. L., GUERREIRO, M. C., GUILHERME, L. R. G., DALLAGO, R. M.
Solid waste from leather industry as adsorbent of inorganic and organic compounds from aqueous-medium. Journal of Hazardous Materials., v.141, p.344 - 347, 2007.

PRODUTOS TECNOLÓGICOS COM REGISTRO OU PATENTE

GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L. C. A., OLIVEIRA, D. Q. L.,
BATISTA, A. P. L., CARVALHO, H. W. P.

Produção de novas resinas adsorventes a partir de resíduos de poliestireno (PATENTE- PI0601762-2)., 2006

GONÇALVES, M., PEREIRA, E. I., OLIVEIRA, L. C. A.,
GUERREIRO, M. C.

Produção de Carvão a partir de Grãos de Café (PI0502449-8, INPI 15/07/2005 Protocolo 001322), 2005.