

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A  
PARTIR DE BORRA DE CAFÉ: USO COMO  
ADSORVENTE E COMO SUPORTE  
CATALÍTICO PARA A REMOÇÃO DE  
POLUENTES ORGÂNICOS  
EM MEIO AQUOSO**

**CÍNTIA SOARES DE CASTRO**

**2009**

**CÍNTIA SOARES DE CASTRO**

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BORRA DE  
CAFÉ: USO COMO ADSORVENTE E COMO SUPORTE CATALÍTICO  
PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS  
EM MEIO AQUOSO**

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

Orientador  
Prof. Mário César Guerreiro

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2009

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

Castro, Cíntia Soares.

Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso / Cíntia Soares Castro. – Lavras : UFLA, 2009.

92 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Óxido de ferro. 3. Processo Fenton.  
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.8

**CÍNTIA SOARES DE CASTRO**

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BORRA DE  
CAFÉ: USO COMO ADSORVENTE E COMO SUPORTE CATALÍTICO  
PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS  
EM MEIO AQUOSO**

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

APROVADA em 16/02/2009

Prof. Dr. Jonas Leal Neto

UFLA

Profa. Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher

URI

Prof. Mário César Guerreiro

UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família: minha mãe, meu irmão e meu avô Celso,

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq, pelo financiamento.

Ao Prof. Mário César Guerreiro, pela grande amizade e carinho paternal, além da dedicação e orientação, ao longo de vários anos.

Ao Prof. Luiz Carlos, pela enorme contribuição no desenvolvimento de todo o trabalho, apoio e incentivo, além de todo amor e carinho.

A todos os amigos do laboratório: Alexandre, Maraísa, Kele, Anelise, Kaká, Valéria, Priscila, Cris, Iara, Paulize, Elaine, Guilherme, Zé Galinha, Dedé, Fabiana, Aline, Eliane, Fabiane, Joalis, Xulita, D. Selma e também a todos os outros colegas de trabalho. Obrigada pela convivência saudável, amizade e cooperação.

A minha mãe e meu irmão, pelo apoio e compreensão em todos os momentos de dificuldade.

Ao meu avô Celso, exemplo de integridade, inteligência e honestidade, agradeço pela confiança e credibilidade.

Aos meus amigos e familiares e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS .....	i
RESUMO .....	ii
ABSTRACT .....	iii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	3
2.1 A produção de café no Brasil .....	3
2.2 A borra de café .....	3
2.3 Carvão ativado .....	4
2.3.1 O mercado de carvão ativado no Brasil e suas aplicações .....	5
2.3.2 Precusores para a produção de carvão ativado.....	6
2.3.3 Processos de produção de carvão ativado .....	7
2.3.3.1 Processo de ativação física.....	7
2.3.3.2 Processo de ativação química.....	9
2.3.4 Propriedades fisicoquímicas dos carvões ativados.....	10
2.3.4.1 Porosidade e área superficial.....	10
2.3.4.2 Química de superfície .....	13
2.4 Poluição ambiental .....	15
2.4.1 Fenol.....	15
2.4.2 Azul de metileno (AM) .....	16
2.5 Processos de tratamento de efluentes contaminados.....	17
2.5.1 O processo de adsorção .....	18
2.5.1.1 O modelo de Langmuir .....	18
2.5.1.2 O modelo de Freundlich.....	19

2.5.2 Processos oxidativos avançados (POA) .....	21
2.6 Compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Obtenção da borra de café.....	27
3.2 Preparação dos carvões ativados .....	27
3.2.1 Carvão ativado com $K_2CO_3$ .....	27
3.2.2 Carvão ativados com vapor d'água (CA $H_2O$ ) e $CO_2$ (CA $CO_2$ ) .....	28
3.3 Caracterização dos carvões ativados .....	28
3.3.1 Análise elementar (CHN).....	28
3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	28
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	28
3.3.4 Área superficial BET ( $S_{BET}$ ).....	29
3.3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....	29
3.3.6 Determinação do ponto de carga zero (PCZ) .....	29
3.4 Testes de adsorção.....	30
3.5 Preparo dos compósitos de carvão ativado/óxido de ferro.....	31
3.6 Caracterização dos compósitos .....	32
3.6.1 Área superficial BET.....	32
3.6.2 Propriedades magnéticas .....	32
3.6.3 Análises de ferro total .....	32
3.6.4 Difractometria de raios X (XRD).....	33
3.6.5 Espectroscopia Mössbauer .....	33
3.6.6 Espectroscopia de fóton-elétrons de raios x (XPS) .....	33
3.6.7 Redução à temperatura programada (TPR).....	34
3.7 Testes catalíticos .....	34



3.7.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio .....	34
3.7.2 Oxidação de azul de metileno (AM) .....	34
3.8 Testes de lixiviação .....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1 Análise elementar (CHNO) da borra de café e dos carvões ativados.....	37
4.2 Análise termogravimétrica (TG) .....	38
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	39
4.5 Área BET .....	41
4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	43
4.5 Testes de adsorção.....	44
4.5.1 Adsorção de azul de metileno (AM) .....	45
4.5.2 Adsorção de fenol .....	51
4.6 Conclusões parciais: preparo e caracterização de carvões ativados a partir de borra de café.....	55
4.7 Caracterização dos compósitos de carvão ativado/óxido de ferro .....	56
4.7.1 Área superficial BET.....	56
4.7.2 Ferro total .....	57
4.7.3 Propriedades magnéticas .....	57
4.7.4 Difractometria de raios x (XRD) .....	58
4.7.5 Espectroscopia Mössbauer .....	60
4.7.6 Espectroscopia de fóton-elétron de raios x (XPS).....	62
4.7.7 Redução à temperatura programada (TPR) .....	64
4.8 Propriedades catalíticas dos materiais.....	66
4.8.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	66
4.8.2 Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de compostos orgânicos .....	68

4.8.3 Testes de oxidação do corante azul de metileno .....	71
4.8.4 Avaliação da oxidação do azul de metileno por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) .....	74
4.8.5 Análises de remoção de carbono orgânico total (TOC) .....	79
4.9 Testes de lixiviação .....	80
5 CONCLUSÕES.....	82
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carvão ativado
AM	Azul de metileno.
CAC	Carvão ativado comercial.
CAK	Carvão ativado com carbonato de potássio.
CA CO <sub>2</sub>	Carvão ativado com CO <sub>2</sub> .
CA H <sub>2</sub> O	Carvão ativado com vapor d'água.
CAC/Fe	Compósito de carvão ativado comercial com óxido de ferro.
CAC/Fe reduzido	Compósito carvão ativado comercial com óxido de ferro e tratado com H <sub>2</sub> .
CAC reduzido	Carvão ativado comercial tratado com H <sub>2</sub> .
CAK/Fe	Compósito de carvão ativado com carbonato de potássio e óxido de ferro.
CAK/Fe reduzido	Compósito de carvão ativado com carbonato de potássio e óxido de ferro tratado com H <sub>2</sub> . CAK reduzido.
CAK reduzido	Carvão ativado com carbonato de potássio tratado com H <sub>2</sub> .
C <sub>eq</sub>	Concentração do adsorvato no equilíbrio.
q <sub>eq</sub>	Quantidade adsorvida em mg do adsorvato por grama de adsorvente.
q <sub>m</sub>	Capacidade máxima de adsorção.
POA	Processos oxidativos avançados.
∅	Diâmetro médio de poros de carvão ativado
XRD	Difratometria de raios X (DRX)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
TPR	Redução a temperatura programada (RTP)
TGA	Análise termogravimétrica (ATG)
XPS	Espectroscopia de fóton-elétrons de raios x

## RESUMO

CASTRO, Cíntia Soares. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café:** uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 2009. 92p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras<sup>1</sup>.

No presente trabalho estuda-se o preparo de carvões ativados (CAs) a partir do rejeito agroindustrial borra de café, utilizando-se como agente ativante vapor d'água (CA H<sub>2</sub>O), CO<sub>2</sub> (CA CO<sub>2</sub>) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CAK). Os carvões produzidos apresentam natureza predominantemente microporosa com elevada área superficial, com exceção do CA CO<sub>2</sub>. Esses materiais, bem como o carvão comercial (CAC), foram testados como adsorventes dos contaminantes orgânicos azul de metileno (AM) e fenol, apresentando elevada capacidade de adsorção. Os diferentes agentes ativantes avaliados levaram à produção de carvões com propriedades superficiais bastante distintas que influenciaram fortemente o processo de adsorção dos contaminantes. A avaliação da adsorção variando-se o pH inicial das soluções dos adsorvatos mostrou que a adsorção desses nos CAs depende tanto da porosidade e da área superficial dos carvões quanto de seus grupos superficiais. O carvão com maior área superficial (CAK), bem como o carvão comercial (CAC), foi utilizado como suporte para a impregnação de ferro e a produção dos compósitos CAK/Fe e CAC/Fe, respectivamente, a fim de testá-los na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e oxidação de AM, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Esses compósitos foram submetidos a um tratamento térmico de redução com H<sub>2</sub>, a fim de reduzir parcialmente os óxidos de ferro, produzindo os materiais CAK/Fe reduzido e CAC/Fe reduzido. Os testes catalíticos mostraram elevada capacidade de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de oxidação de AM. Ressalta-se que os materiais reduzidos apresentaram maior capacidade de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém, com uma ligeira redução na capacidade de oxidação de AM. Além disso, os compósitos preparados a partir do carvão da borra (CAK) foram mais ativos, tanto na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como na oxidação do corante, exibindo maior remoção do corante, além de levar à formação de maior quantidade de produtos intermediários de oxidação.

---

<sup>1</sup> Comitê orientador: Mário César Guerreiro - UFLA (Orientador); Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Coorientador)

## ABSTRACT

CASTRO, Cíntia Soares. **Activated carbon production by spent coffee grounds:** use as adsorbent and catalytic support for organic pollutants removal from aqueous medium. 2009. 92p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) – Federal University of Lavras, Lavras<sup>1</sup>.

In this work, the preparation of activated carbons (AC) using spent coffee grounds and three activating agents CO<sub>2</sub> (AC CO<sub>2</sub>), water vapor (AC H<sub>2</sub>O) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ACK) were evaluated. These AC showed microporous nature with high surface area, except for AC CO<sub>2</sub>. These materials, as well the commercial AC (ACC) were tested as adsorbents for the organic contaminant models methylene blue (MB) and phenol showing high adsorption capacity. The activating agents led to AC with distinct surface properties that strongly affected the molecules adsorption process. Tests varying solutions pH of MB and phenol showed that adsorption process depends on both porosity and surface groups present on carbons. The AC with the highest surface area (ACK) as well the ACC were used as supports for iron impregnation for the production of the composites ACK/Fe and ACC/Fe, respectively with high iron oxide dispersion and stability. These materials were tested in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and MB oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent. They were also submitted to a reduction treatment with H<sub>2</sub> aiming the iron oxide partially reduction (ACK/Fe reduced and ACC/Fe reduced). The catalytic tests showed high activity H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and MB oxidation. Although the reduced materials presented higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition capacity a slightly reduction in the MB oxidation activity was verified. Moreover, the composites based on AC from coffee waste were more active in both H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and on the dye oxidation, presenting higher MB removal and more oxidation intermediates formation.

---

<sup>1</sup> Guidance committee: Mário César Guerreiro – UFLA (Adviser); Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Co-adviser).

## 1 INTRODUÇÃO

Problemas ambientais resultantes do acelerado crescimento populacional e o aumento da atividade industrial têm trazido grande preocupação quanto ao destino da grande quantidade de resíduos gerados. A utilização desses resíduos nas indústrias tem sido considerada como uma alternativa de baixo custo que poderia auxiliar na diminuição do impacto ambiental.

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café (Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel - ABIC, 2008). Entretanto, essa grande produção de café está também associada a uma grande produção de resíduos como os defeitos PVA (preto, verde e ardido) de grãos, casca e borra de café, principalmente. A borra de café é um resíduo bastante nobre que apresenta elevado teor de carbono, alta homogeneidade e baixo teor de cinzas, que são características bastante desejáveis para a produção de carvões ativados (CA) (Bandosz, 2006).

A produção de CAs a partir de rejeitos agroindustriais é uma alternativa de uso bastante estudada e capaz de convertê-los em produtos com maior valor agregado (Kalderis et al., 2008). Os CAs podem ser utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores, em diversas aplicações ambientais (Rodríguez-Reinoso, 1998). Processos de descontaminação ambiental são necessários tanto na recuperação de aquíferos contaminados como na prevenção de contaminações futuras, pelo adequado tratamento dos efluentes antes do descarte. A adsorção em carvão ativado tem sido eficientemente empregada em processos de remediação ambiental de uma grande variedade de contaminantes presentes em meio aquoso (Dabrowski et al., 2005; Olivares-Marín et al., 2008). Entretanto, a adsorção apenas transfere o contaminante da fase aquosa para a superfície dos carvões, sendo necessário um tratamento

adicional para esse material, antes do descarte ou da regeneração. Mais recentemente, tratamentos combinados de adsorção com outros tratamentos capazes de destruir os contaminantes, transformando-os em produtos menos tóxicos ou mesmo mineralizando-os, têm sido preferidos (Georgi et al., 2005). Dessa forma, a combinação das propriedades adsorptivas dos carvões ativados impregnados com óxidos de ferro, capazes de oxidar os contaminantes orgânicos na presença de oxidantes como  $H_2O_2$ , constitui uma alternativa bastante eficaz.

Nesse contexto, o presente trabalho foi realizado com os seguintes objetivos principais: (i) preparar e caracterizar carvões ativados a partir da borra do café oriunda da indústria de café solúvel, utilizando diferentes agentes ativantes, a fim de testá-los quanto à capacidade de adsorção dos modelos de poluentes orgânicos azul de metileno e fenol do meio aquoso e (ii) preparar e caracterizar compósitos a partir dos carvões obtidos no primeiro item pela impregnação de óxidos de ferro e testá-los como catalisadores da oxidação de azul de metileno, empregando-se  $H_2O_2$  como agente oxidante.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 A produção de café no Brasil**

O café é originário da Etiópia, no centro da África, e foi difundido para o restante do mundo através da Arábia. Foi trazido para o Brasil em 1727, onde foi cultivado pela primeira vez em Belém, estado do Pará. Devido às condições climáticas favoráveis, o cultivo de café se espalhou rapidamente, tornando-se, em um espaço de tempo relativamente curto, o principal produto da economia brasileira.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café com uma produção de 33,7 milhões de sacas de café beneficiado na safra de 2007/2008 e estimativa de 45,5 milhões de sacas para a safra de 2008/2009. O estado de Minas Gerais é responsável por 41% da produção nacional, seguido do Espírito Santo (25,4%) e São Paulo (7%) (ABIC, 2008). Além de grande produtor de grãos de café, o Brasil é também o maior produtor mundial de café solúvel, exportando 451,1 milhões de dólares em 2007 (MDIC-Alice web, 2008). O café solúvel surge da extração dos sólidos solúveis, através da água, do café torrado e moído (ABIC, 2008).

Entretanto, a grande produção de café pelo país gera como consequência uma grande quantidade de resíduos. Os principais resíduos do café são a casca, os defeitos PVA (preto, verde e ardido) dos grãos e a borra de café.

### **2.2 A borra de café**

Na produção industrial de café solúvel, são produzidos resíduos sólidos conhecidos como borra de café. Segundo a NBR 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987), estes resíduos são classificados como resíduos classe II - não inertes, que são tipos de resíduos sólidos capazes de solubilizar



em água e podem apresentar biodegradabilidade e combustibilidade. Estima-se que, para cada tonelada de café solúvel produzido, sejam geradas 4,5 toneladas de borra de café com 80% de umidade (Centro de Pesquisas em Energia Elétrica - CEPTEL, 2008). Esses rejeitos são diretamente lançados no ambiente, causando sérios desequilíbrios ambientais, ou são utilizados como fonte alternativa de energia, alimentando as caldeiras da própria indústria de produção de café solúvel. Entretanto, a queima desse produto ainda promove a geração de um material particulado, prejudicando a qualidade do ar. Dessa maneira, tornam-se necessários o estudo e o desenvolvimento de tecnologias capazes de valorizar esse rejeito, de forma a dar-lhe uma destinação ambientalmente correta. Uma alternativa de utilização desse resíduo para a obtenção de um produto com maior valor agregado seria, por exemplo, a produção de carvão ativado.

### **2.3 Carvão ativado**

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa de forma microcristalina, não grafítica, que apresenta uma pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida como gasosa (Gorgulho et al., 2008).

Diversos modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos carvões ativados. Segundo Rodríguez-Reinoso (1998), a estrutura de um CA pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas constituindo os poros (Figura 1). Bandoz (2006) descreve a estrutura do esqueleto carbônico como sendo uma pilha de pequenos cristais tipo grafite distribuídos e ligados entre si de maneira aleatória.

Esses cristalitos são separados por uma fase constituída de formas alifático-aromáticas complexas e material inorgânico (cinzas) derivados do precursor.



FIGURA 1 – Representação esquemática da estrutura do CA (Adaptado de Rodríguez-Reinoso, 1998).

O primeiro relato de uso de carvão ativado data de 3750 a.C., quando egípcios e sumarianos utilizaram carvão para a redução de cobre, zinco e minério de estanho na manufatura de bronze e na produção de combustíveis (Derbyshire et al., 1995). Entretanto, somente em 1901 d.C., R. von Ostrejko descobriu os carvões ativados como são conhecidos atualmente e patenteou dois diferentes métodos de produção que hoje são a base dos processos de ativação física e ativação química utilizados industrialmente.

### **2.3.1 O mercado de carvão ativado no Brasil e suas aplicações**

O Brasil apresenta um enorme mercado consumidor de carvão ativado, que é utilizado em diversas áreas, como nas indústrias de bebidas, alimentos, química e farmacêutica, assim como no tratamento de água, ar e efluentes contaminados e na catálise, entre outros (Moreno-Piraján, 2007). O carvão ativado pode ser utilizado em duas diferentes formas: em pó e granular.

Atualmente, observa-se uma demanda crescente por carvão ativado no Brasil, nas mais diversas áreas de utilização, porém, a produção é insuficiente frente às reais necessidades do país (Figura 2). Essa crescente demanda por

carvão ativado, aliada ao grande aumento da importação observado nos últimos anos, justifica os estudos sobre a produção de carvões ativados.

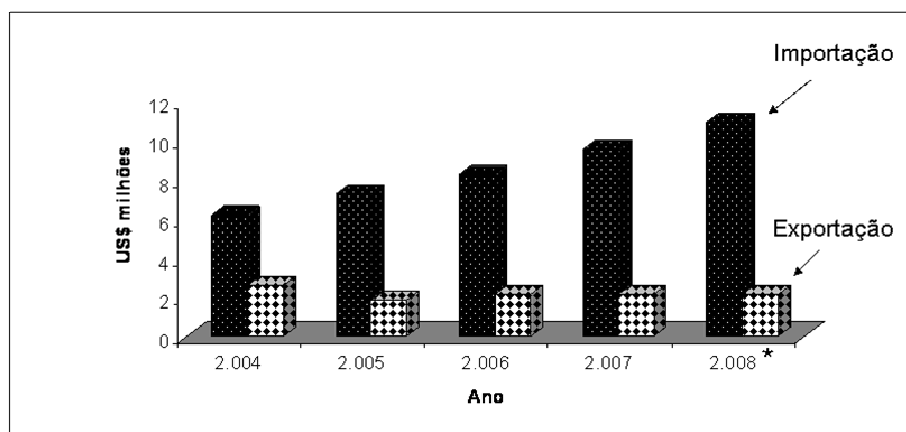


FIGURA 2 – Balança comercial de carvão ativado no Brasil. Fonte: MDIC, *Aliceweb*. (2008\* = valores referentes somente ao período de janeiro a outubro de 2008).

Na literatura é possível encontrar uma gama de trabalhos que descrevem a produção de carvão ativado. Entretanto, a escolha de um processo específico para a produção comercial de carvão ativado pela indústria depende fortemente de fatores econômicos, como disponibilidade e custo da matéria-prima, além das propriedades intrínsecas dos carvões, como volume de poros, área superficial e química de superfície (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006). Parte expressiva do custo de produção de carvão ativado está relacionada à escolha do precursor orgânico utilizado no processo.

### 2.3.2 Precursores para a produção de carvão ativado

Quase todo material carbonáceo sólido pode ser convertido em carvão ativado. Entretanto, algumas características devem ser levadas em consideração na escolha do material precursor, como, por exemplo, o precursor deve

apresentar alto teor de carbono e baixo teor de matéria inorgânica (cinzas). Outros importantes fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor. Existe grande variedade de materiais carbonáceos que são utilizados com sucesso na produção de CA e os principais utilizados industrialmente são a casca de coco, o carvão mineral e a madeira (Bandosz, 2006).

Recentemente, a utilização de resíduos agrícolas na manufatura de CA tem despertado bastante interesse, especialmente por ser uma fonte de matéria-prima renovável e de baixo custo. Como exemplos têm-se casca de arroz (Kalderis et al., 2008), caroço de tâmara (Bouchelta et al., 2008), caroço de cereja (Olivares-Marin et al., 2008), caroço de damasco (Soleimani & Kaghazchi, 2008), caroço de azeitona (Spahis et al., 2008), resíduos de café (Namane et al., 2005) e muitos outros. Dessa forma, esses resíduos agrícolas, que seriam inadequadamente descartados no ambiente, causando poluição ambiental, podem ser transformados em um produto de maior valor agregado, como o carvão ativado.

### **2.3.3 Processos de produção de carvão ativado**

Os métodos de produção de CA podem ser classificados em dois diferentes grupos: ativação química ou ativação física.

#### **2.3.3.1 Processo de ativação física**

O processo de ativação física é feito em duas etapas consecutivas. A primeira etapa consiste da carbonização, ou pirólise, do material carbonáceo em temperaturas de, no mínimo, 500°C, sob atmosfera inerte. Durante a carbonização/pirólise, há a liberação de compostos voláteis (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, entre outras moléculas de baixa massa molar) e formação de uma massa de

carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar (Moreno-Piraján, 2007) (Figura 3).

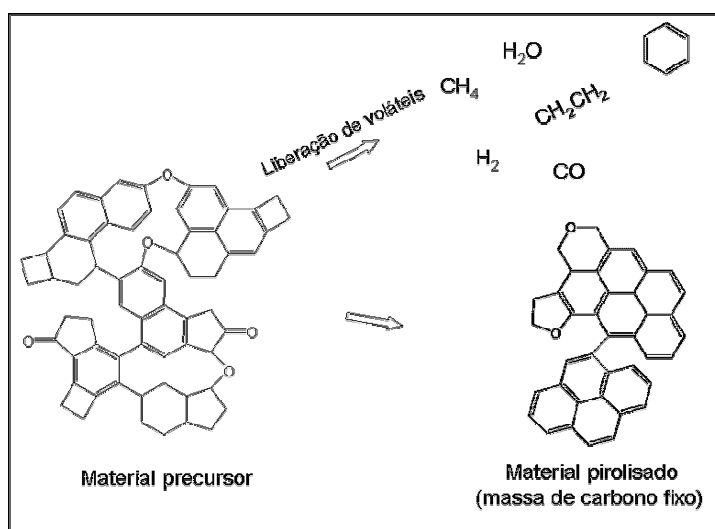


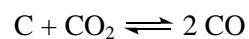
FIGURA 3 – Esquema da reação de carbonização/pirólise de um material carbonáceo (Adaptado de Bandosz, 2006).

Em uma segunda etapa, esse material previamente pirolisado passa pelo processo de ativação a altas temperaturas (em torno de 800°-1000°C), na presença de um gás oxidante, como vapor d'água ou CO<sub>2</sub> ou uma mistura de ambos (Bouchelta et al., 2008). É nessa etapa de ativação que é criada a maioria dos poros do CA por meio das seguintes reações exotérmicas (Equações 1 e 2).

Ativação usando vapor d'água:



Ativação usando CO<sub>2</sub>:



Equação 2

$$\Delta H = + 159 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 2.3.3.2 Processo de ativação química

Na ativação química é possível preparar carvão ativado em uma única etapa. Nesse processo, a pirólise e a ativação ocorrem simultaneamente, na presença de agentes ativantes desidratantes, como ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, entre outros. O material precursor deve ser previamente impregnado com uma solução contendo o agente ativante e, posteriormente, ativado em temperatura geralmente mais amena que na ativação física, podendo variar de 350° a 900°C (Bandosz, 2006) (Figura 4).

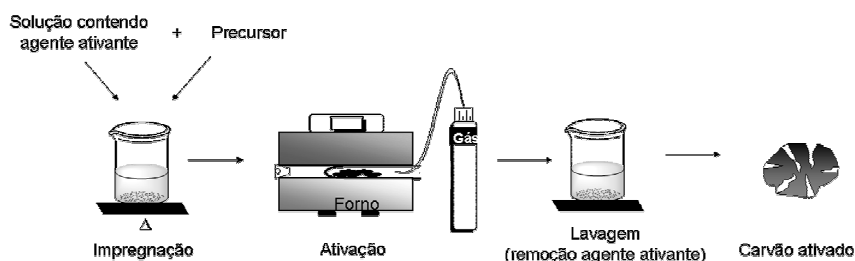


FIGURA 4 – Esquema representativo da produção de CA por ativação química.

Em seguida, o ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos, por meio da lavagem com água ou uma solução ácida/básica, expondo a estrutura porosa do CA.

A grande vantagem desse tipo de processo é a economia energética, geralmente exigindo temperaturas menores, além de, na maioria dos casos, mostrar maior rendimento e possibilitar um controle maior sobre as

características fisicoquímicas do produto final. Por outro lado, existe o custo adicional dos agentes ativantes e do descarte adequado desses resíduos.

## **2.3.4 Propriedades fisicoquímicas dos carvões ativados**

### **2.3.4.1 Porosidade e área superficial**

A estrutura de poros é considerada a principal propriedade física na caracterização de um carvão ativado. Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985), os carvões ativados podem ser classificados em três principais grupos, de acordo com o diâmetro de poros:

- microporos:  $\varnothing < 2 \text{ nm}$ 
  - ultramicroporos:  $\varnothing < 0,7 \text{ nm}$  e
  - supermicroporos:  $0,7 < \varnothing < 2 \text{ nm}$ .
- mesoporos:  $2 < \varnothing < 50 \text{ nm}$ .
- macroporos:  $\varnothing > 50 \text{ nm}$ .

Embora a maior parte da adsorção ocorra nos microporos do CA, os meso e os macroporos desempenham importantes funções no processo de adsorção porque eles servem como passagem do adsorvato para os microporos que, em sua grande maioria, se encontram no interior da partícula de carvão (Rodríguez-Reinoso, 1998).

A capacidade de adsorção de um carvão ativado está diretamente relacionada com a área superficial do carvão ativado, normalmente determinada através por meio de medidas de adsorção de gases. A quantidade adsorvida por unidade de massa do sólido (adsorvente) é dependente da pressão do gás (adsorvato), da temperatura, das propriedades do adsorvente e da natureza da interação gás-sólido. A isoterma de adsorção física de um gás, na qual ocorrem apenas interações de van der Waals entre o adsorvente/adsorvato, é um gráfico

da quantidade adsorvida versus  $p/p_o$ , em que  $p$  é a pressão do gás a uma dada temperatura e  $p_o$  é a pressão de saturação do adsorvato (Bandosz, 2006).

O método mais comumente utilizado para o cálculo da área superficial é a aplicação da equação Brunauer-Emmett-Teller (BET), Equação 3, a uma isoterma de adsorção de gases, geralmente,  $N_2$  a 77K ou  $CO_2$  a 270K.

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad \text{Equação 3}$$

em que:

$p$  = pressão aplicada;

$p_o$  = pressão de saturação;

$p/p_o$  = pressão relativa do adsorvato;

$V$  = volume de gás adsorvido a uma determinada pressão relativa;

$V_m$  = volume de gás requerido para formar a monocamada;

$C$  = constante relacionada com o calor de adsorção;

A área superficial  $A_s$  pode ser calculada por meio da Equação 4.

$$A_s = \frac{V_m}{V_{\text{molécula}}} \cdot A_{\text{molécula}} \quad \text{Equação 4}$$

em que:

$V_{\text{molécula}}$  = volume da molécula do adsorvato;

$A_{\text{molécula}}$  = área da seção transversal da molécula do adsorvato.

A teoria BET leva em consideração a formação de multicamadas do adsorvato sobre um adsorvente sólido e o volume requerido para a formação de uma monocamada de gás pode ser computado a partir da isoterma de adsorção (Santamarina et al., 2002). A estimativa da área superficial do adsorvente é baseada na projeção da área da molécula adsorvida em uma superfície achatada, como ilustrado na Figura 5.



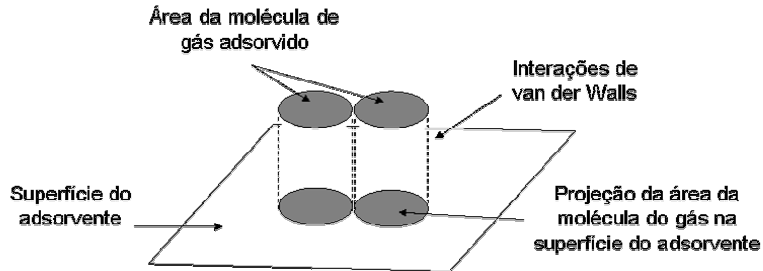


FIGURA 5 – Projeção da área de uma molécula adsorvida na superfície de um adsorvente. Essa área é usada para calcular a superfície específica de um sólido (Adaptado de Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

A extensão da microporosidade de carvões ativados é comumente avaliada pela aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich (Equação 5):

$$V = V_0 \exp [-(A/\beta E_0)^2] \quad \text{Equação 5}$$

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;
- $\beta$  é a constante de afinidade do adsorvato;
- $V_0$  é o volume de microporos;
- A é o trabalho diferencial molar mostrado na Equação 6:

$$A = RT \ln (p/p_0) \quad \text{Equação 6}$$

em que:

- R é a constante dos gases;
- T é a temperatura;
- $p/p_0$  é a pressão relativa.

A equação de Dubinin-Radushchevich é baseada na teoria potencial de Polanyi (1914), que considera a adsorção em multicamadas formando superfícies equipotenciais, sendo cada espaço entre essas superfícies equipotenciais capaz de definir o volume de gás adsorvido (Nguyen & Do, 2001).

#### 2.3.4.2 Química de superfície

Grupos funcionais e elétrons deslocalizados da estrutura tipo-grafite do CA determinam o caráter ácido/básico de sua superfície. Os grupos oxigenados são, sem dúvida, os mais importantes grupos superficiais presentes no carvão, devido à abundância desse elemento na constituição elementar dos carvões (Oliveira et al., 2004). O oxigênio pode estar presente em várias formas, como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, anidridos carboxílicos e éteres, entre outros (Figura 6). Alguns desses grupos, como carbonila, carboxila, lactona e hidroxilas fenólicas, possuem acidez considerável. Pironas, quinonas e cromenos são considerados de natureza básica (Dabrowski et al., 2005).

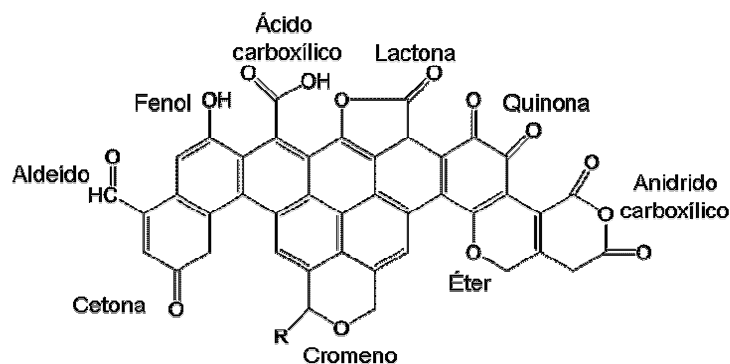


FIGURA 6 – Principais funções orgânicas oxigenadas presentes na superfície dos CAs (Smíšek & Cerný, 1970).

O caráter ácido/básico de um carvão ativado pode ser estimado a partir do pH de uma suspensão de CA em água. Em solução, os grupos ácidos de Brønsted da superfície do CA tendem a doar seus prótons para as moléculas de água e, então, a superfície se torna negativamente carregada. Essa liberação de prótons pelos CAs resulta em um abaixamento do pH da solução. Por outro lado, as bases de Lewis presentes na superfície dos CAs adsorvem prótons da água, tornando-se positivamente carregadas, o que resulta num aumento no pH da solução (Bandosz, 2006).

A modificação do pH da fase líquida influencia fortemente as propriedades superficiais dos CAs. O valor de pH no qual a carga superficial do CA é zero é chamado de ponto de carga zero (PZC). Para os carvões, a superfície se torna positivamente carregada no  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  e negativamente carregada no  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  (Figura 7) e essa alteração nas cargas superficiais pode influenciar os processos de adsorção em meio aquoso.

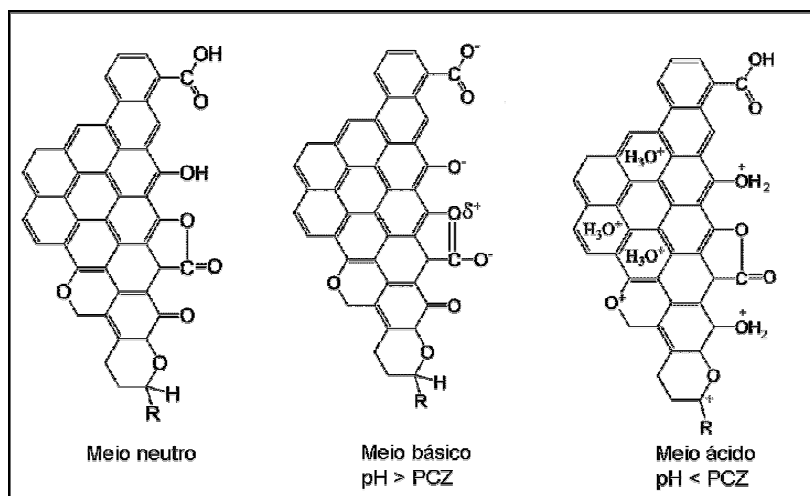


FIGURA 7 – Representação esquemática do comportamento ácido/base dos grupos superficiais oxigenados e elétrons  $\pi$  deslocalizados do plano basal do CA. (Adaptado de Bandosz, 2006).

## 2.4 Poluição ambiental

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento das atividades econômicas. Por isso, os problemas devido à ação antrópica têm atingido grandes dimensões, podendo ser observadas por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água (Kunz et al., 2002). O foco do presente trabalho está baseado na remoção dos compostos fenol e azul de metileno, que representam uma variada classe de poluentes encontrados em água.

### 2.4.1 Fenol

O fenol (Figura 8) é considerado um importante contaminante de efluentes líquidos gerados em atividades industriais, tais como plantas petroquímicas, refinarias de óleo, gaseificadores de coque, produção de plásticos, papel e celulose, entre outros. Compostos fenólicos conferem gosto e odor desagradável às águas, mesmo presentes em concentrações da ordem de partes por bilhão (Claudino, 2003). O limite máximo permitido de fenóis totais presentes em efluentes é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Brasil, 2008). Outra característica indesejável deste contaminante é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis, que são carcinogênicos (Britto et al., 2008).

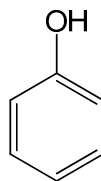


FIGURA 8 – Representação estrutural do fenol.

Diferentes métodos são utilizados na remoção de fenol de águas contaminadas e a adsorção em CA é considerada o método mais eficiente e mais frequentemente utilizado (Guilarduci et al., 2006). A adsorção de fenol em CA pode servir como molécula modelo para a adsorção de compostos aromáticos polares pequenos (Su et al., 2005) e é um indicativo da aplicabilidade de um CA para o tratamento de água (Bandosz, 2006).

De forma geral, a adsorção de fenol em CA é controlada pela porosidade do carvão e pelas propriedades ácido-base determinadas pelos grupos funcionais presentes na superfície.

Apesar da existência de diversos trabalhos investigando os processos que influenciam a remoção de fenol por carvões ativados, o mecanismo de adsorção ainda não é completamente entendido. Foi estabelecido que a principal forma de interação entre fenol e CA é por meio da ligação entre os elétrons do sistema-p do anel aromático do fenol que se ligam ao sistema-p das camadas tipo-grafite do carvão. Essa interação ocorre paralelamente ao plano basal do CA. Outra forma de interação estabelecida para a adsorção de fenol em CA é a formação de um complexo doador-receptor. Neste tipo de interação, os grupos superficiais, em especial a carbonila, interagem com o grupo OH do fenol. A ligação ocorre com o fenol perpendicular ao plano basal das camadas tipo-grafite. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção do fenol em CA (Nevskaia et al., 2004).

#### **2.4.2 Azul de metileno (AM)**

O azul de metileno é um corante básico catiônico cuja estrutura está representada na Figura 9. Esse composto tem sido largamente utilizado como molécula modelo em estudos de caracterização de adsorventes como indicativo da capacidade de adsorção de moléculas grandes (Bestani et al., 2008). A molécula de AM possui formato semelhante a um retângulo, com dimensões de

aproximadamente 1,70 nm x 0,76 nm x 0,33 nm (Santamarina et al., 2002). É um composto facilmente monitorado, apresentando forte absorção na região do UV-visível ( $\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$ ), de difícil degradação e, por isso, é também bastante utilizado como modelo em reações de oxidação (Souza et al., 2007).

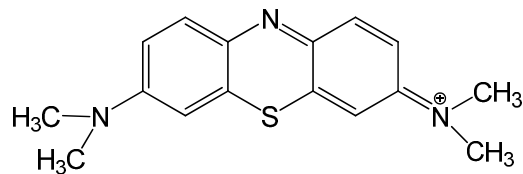


FIGURA 9 – Representação estrutural do azul de metileno.

## 2.5 Processos de tratamento de efluentes contaminados

Para a remoção de poluentes orgânicos da água, diversos métodos de tratamento têm sido propostos e podem ser classificados em processos físicos, químicos e biológicos.

O processo de tratamento biológico é o método mais amplamente empregado no tratamento de efluentes domésticos e utiliza microrganismos capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos. Esse sistema é utilizado em efluentes que apresentam alta carga orgânica de compostos biodegradáveis. Contudo, apresenta o inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, não sendo capaz de degradar compostos recalcitrantes como pesticidas e corantes (Kunz et al., 2002).

Processos físicos de tratamento de efluentes, como, por exemplo, coagulação, sedimentação, filtração e adsorção, também têm sido bastante utilizados. Dentre esses métodos, a adsorção é considerada um processo eficiente e econômico, amplamente empregado na remoção de contaminantes orgânicos em água (Namane et al., 2005).

### **2.5.1 O processo de adsorção**

A adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato, se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente (Atkins, 1999). Podem-se distinguir duas formas de adsorção: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, ou fisiosorção, há uma interação por forças dispersivas de London entre o adsorvato e o adsorvente. Essas interações são de longo alcance, porém, fracas. Por isso, a fisiosorção é um fenômeno reversível em que se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente.

Na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade da ligação e liberação de uma quantidade de energia da ordem de uma reação química (Atkins, 1999).

A relação entre a quantidade adsorvida de determinado adsorvato e a concentração de equilíbrio em uma determinada temperatura é conhecida como isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção de uma vasta gama de adsorvatos têm sido satisfatoriamente ajustadas por meio dos modelos de adsorção de Langmuir ou Freundlich (Atkins, 1999; Demirbas, 2008).

#### **2.5.1.1 O modelo de Langmuir**

O modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1916, por Irving Langmuir e foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos.

A equação de Langmuir (Equação 7) é baseada nas seguintes considerações: (i) a formação de apenas uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do sólido; (ii) o processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas; (iii) o adsorvente possui

uma superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

A isoterma de Langmuir tem sido utilizada, com sucesso, para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio de vários sistemas. É particularmente interessante para sólidos com grande área superficial os quais, em geral, são usados como catalisadores.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 7}$$

em que:  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para uma dada concentração do adsorvato;  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato após ser atingido o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir (Demirbas, 2008).

A forma linear do modelo de Langmuir pode ser expressa como na Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad \text{Equação 8}$$

### 2.5.1.2 O modelo de Freundlich

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich (Equação 9) é um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.



Isoterma de Freundlich:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 9}$$

A equação é convenientemente usada, em sua forma linear (Equação 10), pela aplicação de logaritmo nos dois termos da equação:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Equação 10}$$

em que:  $K_f$  ( $L g^{-1}$ ) e  $n$  são constantes de Freundlich, características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade, respectivamente (Oliveira et al, 2008).

Quando  $1/n < 1$ , a adsorção é favorável e, quando  $1/n > 1$ , a adsorção é desfavorável. Se  $n=1$ , a isoterma de Freundlich é similar à isoterma de Langmuir (Mckinley & Jenne, 1991).

Entretanto, a adsorção é classificada como um processo físico de tratamento de efluentes, não destrutivo, que apenas transfere os contaminantes de uma fase para outra. Frequentemente, o adsorvente usado tem que ser tratado como um resíduo, antes de ser descartado ou ser regenerado. Nos últimos anos, os pesquisadores têm dado maior atenção à utilização de processos de tratamento combinados, de tal forma que possam suprir as deficiências apresentadas pelos processos aplicados isoladamente. A combinação da adsorção com a destruição dos contaminantes por meio de processos químicos de tratamento é uma alternativa interessante e capaz de aumentar consideravelmente a eficiência do tratamento (Georgi et al., 2005).

### 2.5.2 Processos oxidativos avançados (POA)

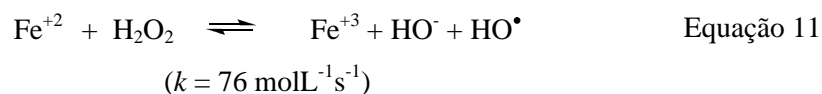
Os POA são processos químicos de tratamento de efluentes que se caracterizam como sendo capazes de destruir os contaminantes orgânicos presentes em solução. São aplicáveis a sistemas cuja concentração do poluente não é muito elevada (<5,0 g/L), aos quais outros processos de abatimento são inviáveis técnica ou economicamente. Os POA são definidos como processos que geram radicais  $\cdot\text{OH}$  a partir de agentes oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  e fontes de radiação ultravioleta, visível e ultrassom. O radical  $\cdot\text{OH}$  é uma espécie que possui elevado potencial de oxirredução (2,8V), capaz de reagir com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, seja por adição à dupla ligação, transferência de elétrons ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (Britto et al., 2008).

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados e, dentre os principais, estão a fotocatalise, a ozonólise e o processo Fenton, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (Britto et al., 2008).

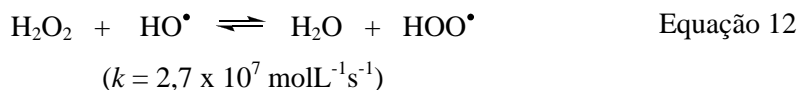
Os POA têm recebido grande interesse no tratamento de compostos não biodegradáveis de diversas classes de orgânicos (Benitez et al., 2005; Tiburtius et al., 2005; Benitez et al., 2006; Lin et al., 2008). O processo pode ser aplicado a efluentes aquosos e solos com redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade do sistema, assim como remoção de cor e de odor. Um dos POA mais promissores consiste na reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A reatividade deste sistema foi inicialmente observada, em 1894, pelo pesquisador Fenton e ficou conhecida como reação de Fenton. O sistema Fenton homogêneo clássico constitui-se de íons  $\text{Fe}^{+2}$  em solução aquosa contendo

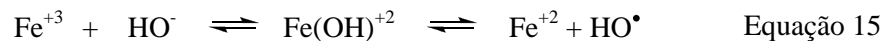
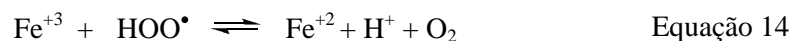
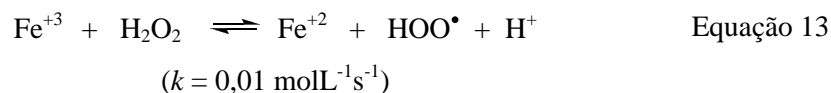
peróxido de hidrogênio, sendo um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água (Equação 11).



Os radicais  $\text{HO}^\bullet$  podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando o radical hidroperóxido ( $\text{HOO}^\bullet$ ), de acordo com a equação 12:



Os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formados na Equação 11 podem também reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e intermediários em reações conhecidas com “tipo Fenton” (Equações 13-15), regenerando os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e fechando, assim, o ciclo catalítico.



Porém, o sistema Fenton homogêneo apresenta algumas desvantagens, como: *(i)* a necessidade de etapas de acidificação (para  $\text{pH} \approx 3$ ) para a solubilização do ferro; *(ii)* posterior neutralização do efluente para  $\text{pH}$  entre 6,0 e 9,0 (Brasil, 2005) antes do descarte, gerando, assim, uma grande quantidade de lodo (resíduo sólido gerado pela precipitação do ferro) e *(iii)* necessidade de

remoção do ferro dissolvido após o tratamento, até o valor máximo determinado pelo CONAMA, de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  (Brasil, 2008).

Por isso, atualmente, os catalisadores homogêneos estão sendo substituídos por sistemas heterogêneos constituídos por óxidos metálicos. Esses sistemas baseiam-se em óxidos de ferro puros ou substituídos (Muthuvel et al., 2008; Huang et al., 2008; Costa et al., 2006) e compósitos de  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Moura et al., 2005; Costa et al., 2008) que são também bastante eficientes para a oxidação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou, mesmo,  $\text{O}_2$ . O possível ciclo catalítico envolvido em sistemas, utilizando-se óxidos de ferro suportados na oxidação de contaminantes orgânicos, utilizando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, está ilustrado na Figura 10.

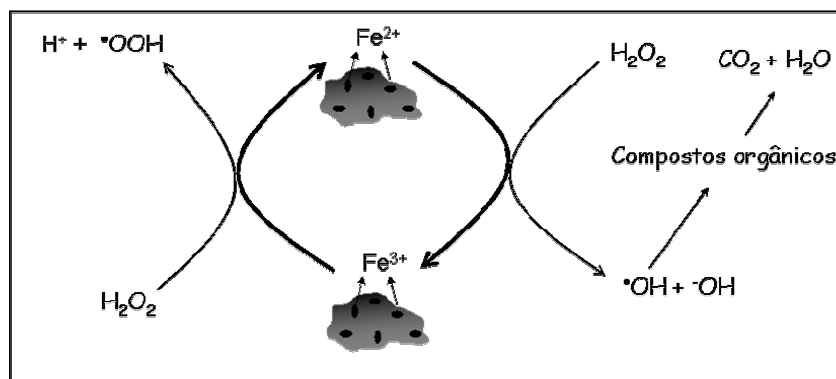


FIGURA 10 – Esquema representativo do sistema cíclico do tipo Fenton heterogêneo, utilizando óxido de ferro suportado e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante. (OBS: outra possível rota:  $\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ ).

O sistema Fenton heterogêneo possui diversas características favoráveis quando comparado com o sistema homogêneo: (i) opera em pH neutro, diminuindo o custo da acidificação/neutralização do efluente, além de não levar à formação de lodo; (ii) o catalisador sólido está presente em uma fase distinta

do contaminante orgânico, facilitando a sua separação após o tratamento do efluente e (iii) o sistema pode ser reciclado/regenerado e, em alguns casos, o catalisador pode ser reutilizado em vários ciclos catalíticos (Neyens & Baeyens, 2003).

## **2.6 Compósitos de carvão ativado e óxidos de ferro**

Os óxidos de ferro são compostos muito abundantes na crosta terrestre, de baixo custo, além de serem facilmente sintetizados em laboratório. Apresentam comportamento químico redox, o que viabiliza seu uso em diversas aplicações tecnológicas, sobretudo em catálise (Oliveira et al., 2004). Como exemplos têm-se a síntese de  $\text{NH}_3$  (Processo Haber), na reação de shift ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) para a produção de hidrogênio, a oxidação de álcool para aldeídos e cetonas e dessulfurização de gás natural (Cornell & Schwertmann, 2003). Dentre esses óxidos, aqueles que apresentam maior interesse por parte da indústria são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita (fórmula ideal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), os quais apresentam elevada atividade catalítica aliada à alta estabilidade termodinâmica. Esses óxidos de ferro podem ser interconvertidos em diferentes fases, dependendo das condições do meio em que se encontram. Alguns processos de interconversão entre os principais óxidos de ferro existentes são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 – Interconversões entre os principais óxidos de ferro.

<b>Precursor</b>	<b>Produto</b>	<b>Tipo de transformação</b>	<b>Meio</b>
Goethita	Hematita	Desidroxilação térmica ou mecânica.	Gás/vácuo
	Maghemita	Desidroxilação térmica	Ar + orgânico
Hematita	Maghemita	Redução	Gás redutor
Maghemita	Magnetita	Redução	Gás redutor
Maghemita	Hematita	Conversão térmica	Ar
Magnetita	Maghemita	Oxidação	Ar
	Hematita		

Fonte: Cornell & Schwertmann, (2003).

Em catálise heterogênea, a área superficial e a atividade catalítica estão intimamente relacionadas. Em geral, quanto maior a área superficial do catalisador, maior sua atividade catalítica. Dessa maneira, muitos catalisadores industriais consistem de metais ou óxidos metálicos suportados em um material apropriado que possui a função básica de manter a fase ativa em um estado altamente disperso. A vantagem de se espalhar a fase ativa em um suporte é dispersá-la por todo o sistema de poros, possibilitando a obtenção de uma superfície altamente ativa por unidade de massa utilizada. Um catalisador suportado facilita o fluxo dos reagentes através dos poros do suporte, aumentando a eficiência do processo catalítico, a dissipação do calor de reação e, conseqüentemente, o tempo de vida do catalisador (Rodríguez-Reinoso, 1998).

Catalisadores baseados em óxidos de ferro suportados em matriz de carvão ativado são materiais bastante promissores na oxidação de compostos orgânicos em efluentes contaminados (Quintanilla et al., 2008). Além de dispersar o óxido de ferro, produzindo um catalisador de elevada área superficial

específica, o carvão ativado tem a função de adsorver os contaminantes orgânicos do meio reacional, facilitando a oxidação dos mesmos pela proximidade dos sítios ativos distribuídos em sua superfície.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Obtenção da borra de café

As amostras de borra de café utilizadas como precursor carbonáceo para a produção dos carvões ativados foram obtidas da indústria de café solúvel Brasília S.A., Varginha, MG. Foram utilizadas amostras de borra de café com granulometria entre 12 e 40 Mesh, para a produção dos carvões ativados.

### 3.2 Preparação dos carvões ativados

Para o preparo dos carvões, foram aplicados dois tipos de ativações físicas, com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  e ativação química com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Além disso, foi utilizado um carvão comercial Merck (CAC), para fins de comparação.

#### 3.2.1 Carvão ativado com $\text{K}_2\text{CO}_3$

A borra de café foi impregnada com o agente ativante  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Para isso, o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8 g) foi dissolvido em 100 mL de água destilada e colocado em contato com a borra de café (8 g) em uma proporção de 1/1 (g de borra de café/g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). A mistura foi aquecida a  $80^\circ\text{C}$ , sob agitação, até a secagem do material e a consequente incorporação do ativante na matriz carbonácea. Esse material foi então colocado em estufa, a  $110^\circ\text{C}$ , por 24 horas e, posteriormente, ativado em forno tubular com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $800^\circ\text{C}$ , por 2 horas, em atmosfera de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Após a ativação, o material foi lavado com água destilada sob agitação, à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , por 1 hora, seguido da lavagem com água destilada à temperatura ambiente, até a neutralização do pH da água de lavagem. O material resultante foi, então, seco em estufa, a  $60^\circ\text{C}$ , por 24 horas (Hayashi et al., 2002).



### **3.2.2 Carvão ativados com vapor d'água (CA H<sub>2</sub>O) e CO<sub>2</sub> (CA CO<sub>2</sub>)**

Na produção do carvão ativado com vapor d'água, a borra de café foi previamente pirolisada em forno tubular com rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até 500°C, por 3 horas. Esse material foi, então, submetido ao processo de ativação à temperatura de 850°C (rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>), por 1 hora, utilizando-se vapor d'água para a produção do CA H<sub>2</sub>O. O vapor d'água foi produzido em um saturador a 100°C e arrastado por um fluxo de N<sub>2</sub> 200 mL min<sup>-1</sup>. Para a ativação com CO<sub>2</sub>, a borra de café foi pirolisada sob as mesmas condições descritas anteriormente para o CA H<sub>2</sub>O e ativada com CO<sub>2</sub> com fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> (Avelar, 2008).

## **3.3 Caracterização dos carvões ativados**

### **3.3.1 Análise elementar (CHN)**

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos carvões ativados e da borra de café foram analisados utilizando-se um aparelho Thermo, série 1.112 Flashea.

### **3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi utilizada para monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação. As análises foram realizadas sob fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético em um analisador termomecânico Shimadzu DTG - 60 AH. As amostras foram aquecidas de 40 a 900°C com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando-se tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio

coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050.

### **3.3.4 Área superficial BET ( $S_{BET}$ )**

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram realizadas, a 77K, em um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 250°C, sob fluxo de nitrogênio, por doze horas. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET na região de baixa pressão ( $p/p_0=0,200$ ). O volume total de poros ( $V_{total}$ ) foi obtido da isoterma de  $N_2$  a partir do volume de nitrogênio adsorvido na pressão relativa de 0,95 e o volume de microporos foi calculado utilizando-se a equação de Dubinin-Radushkevich. O volume de mesoporos foi obtido por diferença entre o volume total e o volume de microporos. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade de Alicante, Alicante-Espanha.

### **3.3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4.000 a 400  $cm^{-1}$ , resolução de 8  $cm^{-1}$  e 32 scans. As amostras foram diluídas em KBr (1% g/g), analisadas por reflectância difusa (DRIFTS).

### **3.3.6 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)**

A determinação do PCZ dos carvões foi realizada em um equipamento Brookhaven, utilizando-se como eletrólito NaCl ( $1 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ) e concentração de carvão de 0,25 mg  $mL^{-1}$ . O pH foi ajustado com HCl 1 mol  $L^{-1}$  e NaOH 1 mol  $L^{-1}$ . Foram realizadas dez medidas e extraída a média, supondo-

se, como tamanho de partícula, o valor de 900 nm. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UNESP, em Araraquara, SP.

### 3.4 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se, como adsorvatos, azul de metileno (AM) e fenol. Os experimentos foram feitos em batelada, colocando-se 10 mg dos materiais adsorventes em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações dos adsorvatos, variando de 25 a 1.000 mg L<sup>-1</sup> e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente (25±2°C). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV, nos comprimentos de onda de 665 e 270 nm, para AM e fenol, respectivamente.

Calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $q_{eq}$  (mg g<sup>-1</sup>), utilizando-se a Equação 16.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad \text{Equação 16}$$

em que  $C_o$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq}$  (mg L<sup>-1</sup>) representa as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente;  $V$  (L) o volume de adsorvato e  $m$  (g) a massa do material adsorvente.

Também foram acompanhadas as velocidades de adsorção de azul de metileno e fenol em temperatura ambiente. Amostras de 10 mg dos carvões ativados foram adicionadas a recipientes contendo 10 mL da solução dos adsorventes (500 mg L<sup>-1</sup> AM e fenol) e, em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do adsorvato determinada por espectrofotometria UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV.

### 3.5 Preparo dos compósitos de carvão ativado/óxido de ferro

Os compósitos de carvão ativado/óxido de ferro foram preparados pela impregnação de 5% de ferro (g de ferro/g carvão ativado) em uma matriz de carvão ativado. Para isso, foi utilizada uma solução aquosa de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  colocada em contato com o carvão ativado sob agitação, a  $80^\circ\text{C}$ , até a completa evaporação da água e incorporação do ferro na matriz carbonácea. Após a impregnação, esse material foi calcinado em ar em um forno tubular com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $300^\circ\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 3 horas (Figura 11). Como suportes, foram utilizados dois carvões ativados. O carvão ativado produzido a partir da borra de café, ativado com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (CAK), que apresentou maior área superficial e um carvão ativado comercial da marca Merck (CAC).

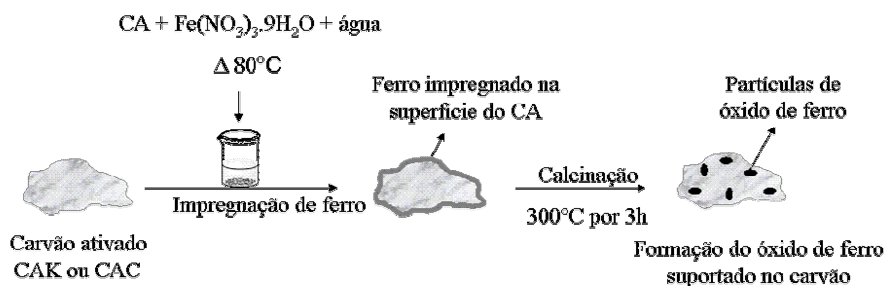


FIGURA 11 – Esquema da seqüência de produção dos compósitos de CA/Fe.

Parte dos compósitos preparados foi tratada com hidrogênio, com o objetivo de reduzir parcialmente os óxidos de ferro formados, dando origem aos materiais CAC/Fe reduzido e CAK/Fe reduzido. Os materiais, CAC/Fe e CAK/Fe, foram colocados em um tubo de vidro dentro de um forno tubular pré-aquecido a  $400^\circ\text{C}$ , sob fluxo de hidrogênio de  $200 \text{ mL min}^{-1}$ , permanecendo por 1 hora. Para efeitos de comparação, os carvões ativados puros, CAC e CAK, foram também submetidos ao mesmo tratamento com hidrogênio, dando origem

aos materiais CAC reduzido e CAK reduzido. O esquema de tratamento com hidrogênio utilizado é apresentado na Figura 12.

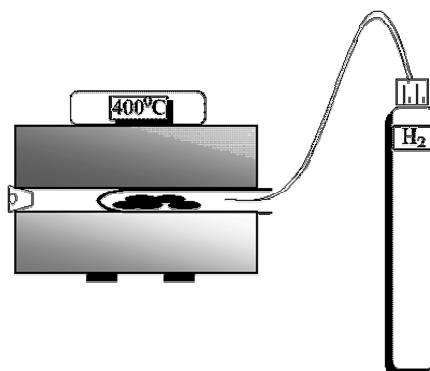


FIGURA 12 – Esquema do tratamento térmico de redução dos materiais.

### **3.6 Caracterização dos compósitos**

#### **3.6.1 Área superficial BET**

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  foram obtidas nas mesmas condições anteriormente descritas para os carvões ativados no item 3.3.4.

#### **3.6.2 Propriedades magnéticas**

Com o objetivo de estudar as fases de ferro formadas nos compósitos após o tratamento térmico de redução com  $H_2$ , esses materiais foram avaliados quanto às suas propriedades magnéticas, utilizando-se atração por um magneto permanente de 0,3 T.

#### **3.6.3 Análises de ferro total**

A análise do teor de ferro presente nos compósitos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (AA). Para isso, 100 mg das amostras em triplicata foram digeridas em 40 mL de HCl, a quente, por 3 horas. Após a

digestão, a solução foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 250 mL. O teor de ferro presente foi analisado por AA, em um equipamento SpectrAA 110 Varian.

#### **3.6.4 Difratometria de raios X (XRD)**

Os difratogramas de raios x foram obtidos em um difratômetro de raios x Rigaku Geigerflex. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação Ka do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), corrente de 30mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$ , utilizando-se a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se variação angular de  $20^\circ$  e  $80^\circ$ .

#### **3.6.5 Espectroscopia Mössbauer**

Os compósitos preparados foram submetidos à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$ . As amostras foram preparadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), com velocidade de  $10,356 \text{ mm s}^{-1}$ . As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico (a- Fe).

#### **3.6.6 Espectroscopia de fóton-elétrons de raios x (XPS)**

As análises foram realizadas com o objetivo de se estudar as espécies de ferro presentes nos materiais antes e após o tratamento térmico de redução com hidrogênio, utilizando-se um aparelho Kratos Analytical XSAM 800 cpi equipado com anodo de Mg (radiação Mg  $K_\alpha = 1256,6 \text{ eV}$ ) e analisador esférico a 15KV e 15mA.

### **3.6.7 Redução à temperatura programada (TPR)**

Também foi realizada a análise de redução à temperatura programada (RTP), utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) sob fluxo de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de uma mistura de 5% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ , detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 16.

## **3.7 Testes catalíticos**

### **3.7.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio**

O potencial catalítico dos materiais foi avaliado por meio da decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi acompanhada indiretamente pela formação de  $\text{O}_2$  gasoso, utilizando-se um sistema de tubo de vidro graduado com equalizador de pressão. Foram utilizados 2 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%, 5 mL de água destilada e 30 mg dos materiais, sob agitação constante e temperatura mantida a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Para verificar a natureza radicalar da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a reação foi realizada também na presença de diferentes compostos orgânicos. Nesses experimentos, a água foi substituída por uma solução de concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de compostos com afinidade por radicais  $\cdot\text{OH}$ , como azul de metileno, fenol e ácido ascórbico.

### **3.7.2 Oxidação de azul de metileno (AM)**

Os testes de oxidação do corante azul de metileno foram realizados utilizando-se soluções aquosas de AM  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Os catalisadores avaliados foram previamente saturados com AM por adsorção, para que a remoção do corante observada no acompanhamento da oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  fosse somente devido ao processo oxidativo do corante e não à sua adsorção na superfície dos catalisadores. Para tanto, pesaram-se 10 mg dos catalisadores, que foram deixados em contato com 9,9 mL da solução de AM  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , sob agitação,

por 24 horas. Após esse intervalo de tempo, a concentração de AM foi determinada por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu UV 1601 PC) em 665 nm, considerada como a concentração inicial de AM utilizada na cinética de oxidação. Em seguida, foi adicionado 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% v/v) e, em intervalos pré-determinados, alíquotas de 0,1 mL foram retiradas e analisadas por espectrofotometria UV-vis.

Com o objetivo de identificar os produtos de oxidação de AM formados na presença dos catalisadores preparados, foram realizados estudos por espectrometria de massas (ESI/MS/MS - Agilent MS-Trap). Os testes de oxidação de AM foram realizados conforme descrito para o acompanhamento da oxidação monitorada por UV-vis, retirando-se alíquotas, nos tempos de 5 e 24 horas de reação, para serem analisadas por espectrometria de massas.

As amostras foram inseridas no ESI (eletrospray) por infusão a um fluxo de 15 µL min<sup>-1</sup>, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30.000 e analisadas em modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N<sub>2</sub>) foi de 325°C e fluxo de 6L min<sup>-1</sup>, com potencial de extração de íons de -3500 V, pressão no nebulizador de 15 psi, estabilidade do composto de 50% e massa alvo de 300 Da.

### **3.8 Testes de lixiviação**

Os testes de lixiviação foram realizados segundo metodologia proposta por Sheldon et al. (1998). Os experimentos foram realizados colocando-se 30 mg de compósito em contato com 30 mL de água, por 24 horas, sob agitação. Após esse intervalo, os materiais foram filtrados e centrifugados. O sobrenadante da centrifugação foi utilizado para preparar 9,9 mL de solução de azul de metileno 500 mg L<sup>-1</sup> sendo, em seguida, adicionado 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (v/v). Após 24 horas de reação, uma alíquota foi retirada e a concentração



do azul de metileno determinada por espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu-UV-1601 PC), em 665 nm.

Na Figura 13 está ilustrada, esquematicamente, a sequência do trabalho.

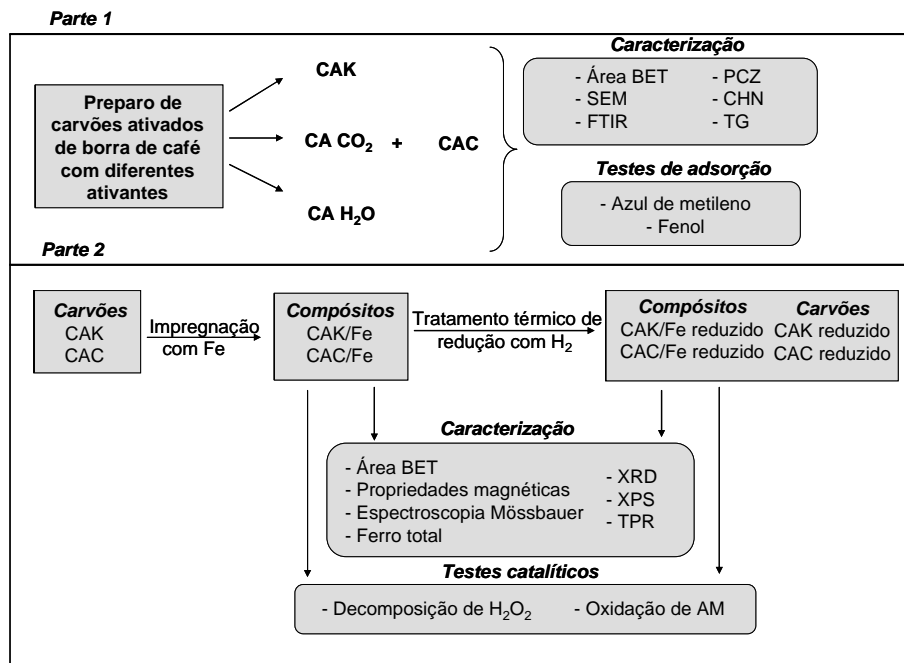


FIGURA 13 – Esquema geral da sequência de realização do trabalho (CAK = carvão preparado a partir da borra de café ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; CA CO<sub>2</sub> = carvão preparado a partir da borra de café ativado com CO<sub>2</sub>; CA H<sub>2</sub>O = carvão ativado preparado a partir da borra de café ativado com vapor d'água; CAC = carvão ativado comercial da marca Merck; CAK/Fe = CAK impregnado com 5% de ferro; CAC/Fe = CAC impregnado com 5% de ferro; CAK/Fe reduzido = CAK/Fe após tratamento térmico de redução com H<sub>2</sub> e CAC/Fe reduzido = CAC/Fe após tratamento térmico de redução com H<sub>2</sub>).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise elementar (CHNO) da borra de café e dos carvões ativados.

A análise elementar fornece informações importantes sobre o grau de pirólise dos materiais. A composição dos carvões é mostrada na Tabela 2.

TABELA 2 – Análise elementar da borra de café e dos carvões ativados.

<b>Materiais</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O* (%)</b>
<b>Borra de café</b>	53	1,6	7,3	38,1
<b>CAK</b>	81	1,2	5,2	12,6
<b>CA H<sub>2</sub>O</b>	59	0,8	0,8	39,4
<b>CA CO<sub>2</sub></b>	71	1,6	1,6	25,8
<b>CAC</b>	90	1,2	0,2	8,6

\* Obtido por diferença

Para carvões ativados em geral, o aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio e hidrogênio após o processo de pirólise e ativação ocorrem devido à liberação de compostos voláteis. O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de pirólise e ativação dos materiais. Em todos os carvões ativados preparados observa-se um aumento no teor de C, quando relacionados à borra de café. Dentre eles, o CAK foi o que apresentou maior teor de C (81%), apenas ligeiramente menor que o do carvão ativado comercial (CAC), que apresenta 90% de C. Os teores de oxigênio nos carvões preparados a partir da borra de café foram maiores que o valor observado para o CAC, indicando maior funcionalidade desses materiais. Verifica-se também que o teor de nitrogênio é

elevado no material de partida, mas reduz drasticamente após o processo de pirólise e ativação, exceto para o CAK.

#### 4.2 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica, bem como o teor de cinza dos carvões ativados, foi avaliada por análise térmica (Figura 14).

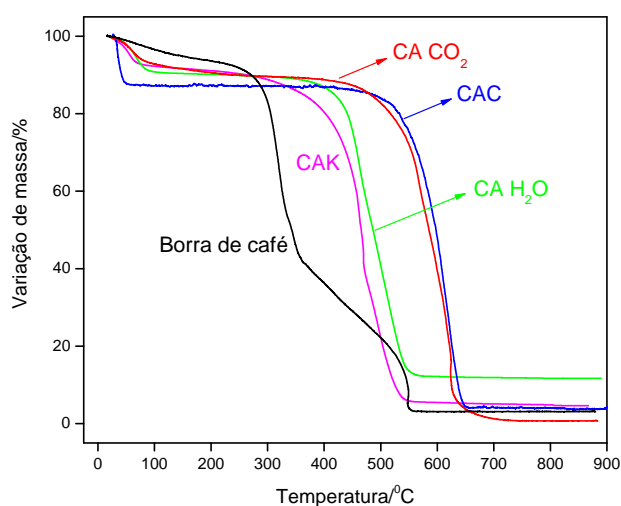


FIGURA 14 – Análise termogravimétrica em ar da borra de café e dos carvões ativados.

A borra de café apresentou um perfil de variação de massa típico de material contendo compostos instáveis na sua composição, com perda de massa acentuada após 300°C. Após a pirólise para a obtenção dos carvões, essa perda brusca ocorre somente após 550°C, para CAK e CA H<sub>2</sub>O e 650°C, para CA CO<sub>2</sub> e CAC, em que se observa a combustão dos carvões.

Pode-se observar, ainda pelas análises térmicas dos carvões ativados, uma pequena quantidade de resíduos após 650°C. Os resíduos sugerem a

presença de óxidos ou impurezas inorgânicas (cinzas) formadas após o aquecimento em ar. Os teores de cinzas encontrados para os carvões ativados foram: CAC 4,4%, CAK 5,5%, CA CO<sub>2</sub> 0,8%, CA H<sub>2</sub>O 11,7%. Sabe-se que a presença de cinzas pode afetar as características químicas e o comportamento adsorptivo de carvões ativados (Bandosz, 2006). Dessa forma, o baixo teor de cinzas encontrado nos carvões estudados, à exceção do CA H<sub>2</sub>O, é uma característica bastante desejável. Deve ser destacado também o baixo teor de cinzas encontrado para a borra de café, 3,2%. Essa é uma propriedade importante na escolha de um bom precursor para a produção de carvões ativados.

#### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de SEM é bastante útil para estudos de morfologia de carvões ativados. Nas Figuras 15 a 19 são mostradas as micrografias do material precursor (borra de café), dos carvões ativados produzidos, CAK, CA H<sub>2</sub>O e do carvão ativado comercial (CAC). Uma das vantagens da técnica de SEM é que ela permite a observação de canais que, apesar de não contribuírem para o processo de adsorção, estão relacionados ao transporte dos reagentes até a superfície dos microporos (Bandosz, 2006).

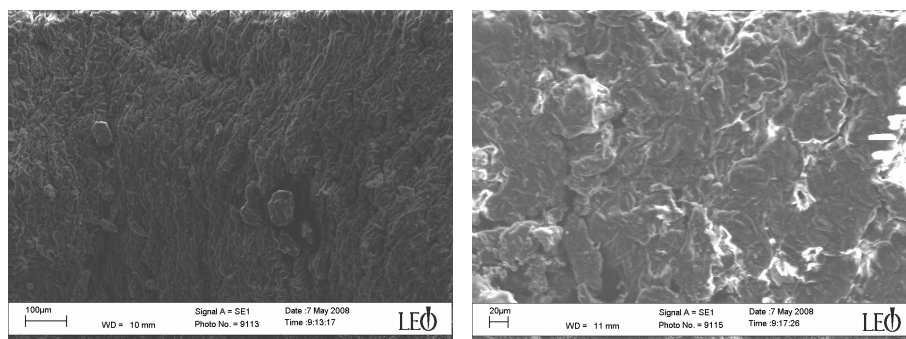


FIGURA 15 – Micrografias da borra de café.

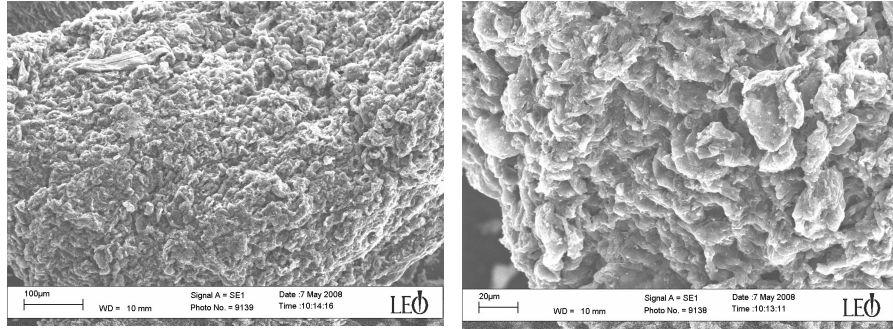


FIGURA 16 – Micrografias do CA H<sub>2</sub>O.

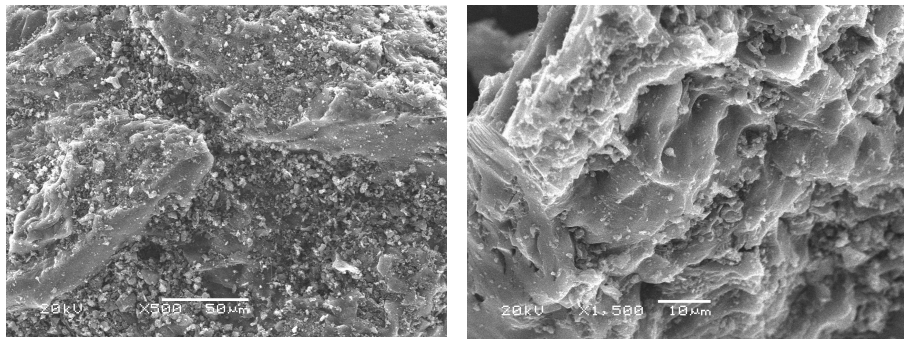


FIGURA 17 – Micrografias do CA CO<sub>2</sub>.

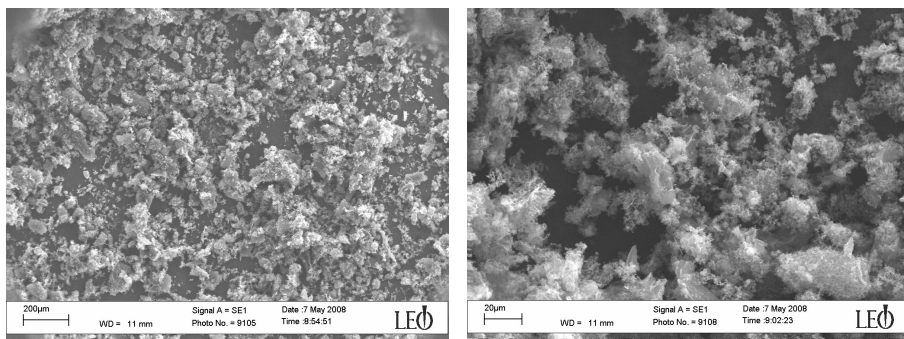


FIGURA 18 – Micrografias do CAK.

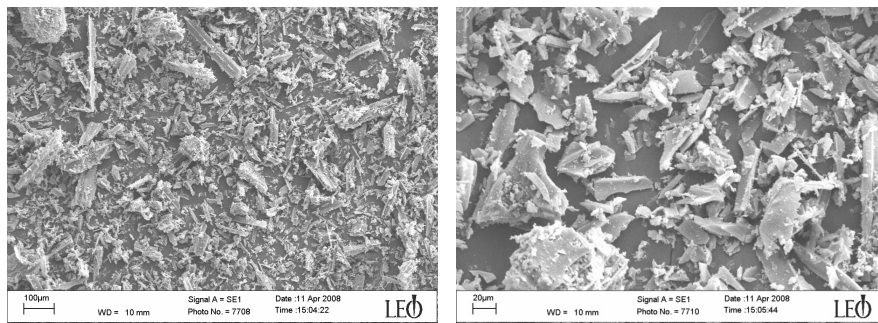


FIGURA 19 – Micrografias do CAC.

A análise das micrografias mostra uma modificação drástica na estrutura morfológica dos CA após o processo de pirólise e ativação, quando comparados com o precursor. Observa-se a formação de cavidades relativamente regulares no CA H<sub>2</sub>O e CA CO<sub>2</sub>. Já o CAK apresenta uma morfologia bastante distinta dos outros CAs, com a formação de um material semelhante a uma “esponja”. O carvão ativado comercial, CAC, apresenta estrutura morfológica completamente diferente dos CA produzidos da borra de café, muito provavelmente devido à diferença de precursores utilizados.

#### 4.5 Área BET

A estrutura de poros de carvão ativado é, normalmente, caracterizada utilizando-se adsorção física de N<sub>2</sub>. As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, a 77K, dos materiais estudados, são apresentadas na Figura 20.

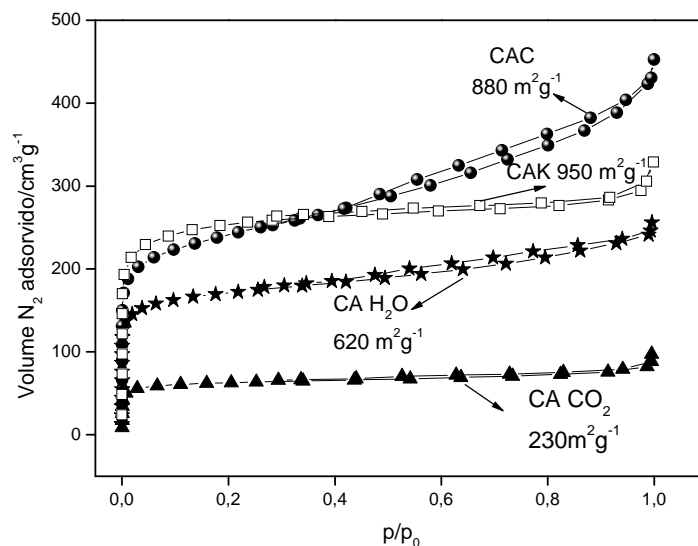


FIGURA 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77K, para os carvões: CAC, CAK, CA CO<sub>2</sub> e CA H<sub>2</sub>O.

Dentre os materiais estudados, o CAK mostrou maior volume de N<sub>2</sub> adsorvido, seguido do CAC, CA H<sub>2</sub>O e CA CO<sub>2</sub>. As isotermas apresentam elevada adsorção de N<sub>2</sub> em baixas pressões, indicando a natureza predominantemente microporosa dos carvões. Além disso, pode-se observar, para os carvões da borra de café (CAK, CA H<sub>2</sub>O e CA CO<sub>2</sub>), uma variação muito pequena na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido com o aumento da pressão relativa ( $p/p_0$ ), comportamento típico de materiais microporosos. Entretanto, para o CAC, o aumento da pressão relativa ( $p/p_0$ ) é acompanhado por um aumento gradual na quantidade adsorvida, indicando que esse material apresenta maior quantidade de mesoporos (Sudaryanto et al., 2006).

Os parâmetros da caracterização textural dos carvões são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – Parâmetros de caracterização textural.

<b>Carvões ativados</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(V<sub>micro</sub>/V<sub>total</sub>)x 100(%)</b>	<b>(V<sub>meso</sub>/V<sub>total</sub>)x 100 (%)</b>
<b>CAK</b>	950	0,45	0,38	84	16
<b>CA H<sub>2</sub>O</b>	620	0,36	0,26	72	28
<b>CA CO<sub>2</sub></b>	230	0,12	0,09	75	25
<b>CAC</b>	880	0,60	0,40	66	34

O cálculo do volume de poros dos carvões mostrou a predominância de microporos em todos os materiais, com a maior quantidade de microporos observada para o CAK, justificando a elevada área superficial encontrada para esse material (950 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Maior contribuição de mesoporos foi verificada para o carvão ativado comercial (CAC), conforme observado também para as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>.

#### 4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 21 são mostrados os espectros FTIR da borra de café e dos carvões ativados produzidos a partir desse precursor. O espectro FTIR da borra de café (Figura 21-a) apresenta bandas situadas na região de 2.918 e 2.858 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub>. A diminuição dessas bandas nos espectros dos carvões ativados (Figura 21-b) sugere a completa carbonização do material (Bouchelta et al., 2008). A banda relativamente intensa em 1.737 é característica do estiramento C=O de cetonas, aldeídos e grupos carboxílicos (El-Hendawy et al., 2008).



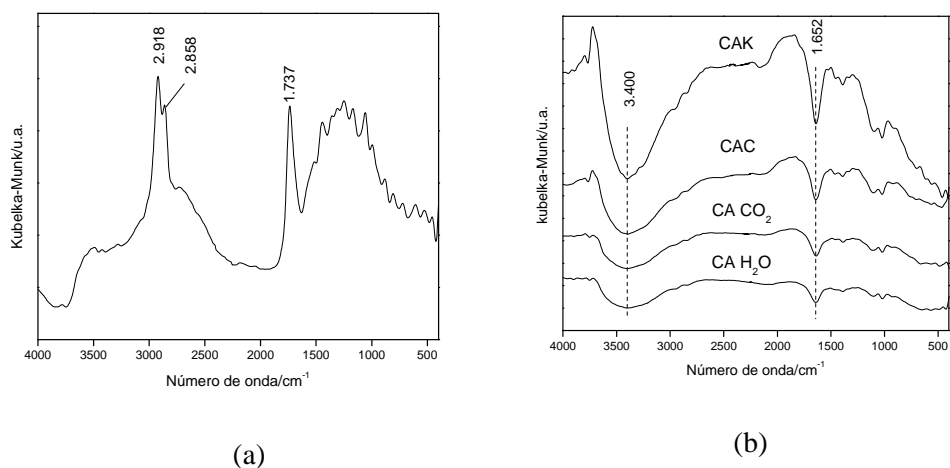


FIGURA 21 – Espectros FTIR da borra de café (a) e dos diferentes carvões ativados (b).

Nos espectros dos carvões ativados (Figura 21-b), a banda observada em  $3.400\text{ cm}^{-1}$  refere-se às vibrações de estiramento O–H, devido à presença de água adsorvida. A presença de água adsorvida foi observada também por TG, com perda de massa antes de  $100^{\circ}\text{C}$ . A presença da banda em, aproximadamente,  $1.652\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos (Pereira et al., 2008), que podem estar sobrepostas às deformações angulares de O–H referentes às moléculas de água adsorvidas. As bandas na região de  $1.200\text{-}1.000\text{ cm}^{-1}$  dificilmente podem ser atribuídas a um determinado grupo funcional, devido à existência de um grande número de bandas que aparecem sobrepostas nessa faixa do espectro. Bandas abaixo de  $950\text{ cm}^{-1}$  são características de vibrações de deformação fora do plano de grupos C–H em estruturas aromáticas (Moreno-Castilla et al., 2000).

#### 4.5 Testes de adsorção

Os diferentes carvões ativados preparados a partir da borra de café, bem como o carvão ativado comercial, foram avaliados quanto à capacidade de

adsorção de azul de metileno e fenol, com o objetivo de investigar o potencial desses materiais para o tratamento de água. Foram escolhidos adsorvatos de tamanhos moleculares distintos, o que os torna útil para a investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões. Os resultados estão apresentados a seguir.

#### 4.5.1 Adsorção de azul de metileno (AM)

A cinética de adsorção do corante AM ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) para os carvões ativados é mostrada na Figura 22.

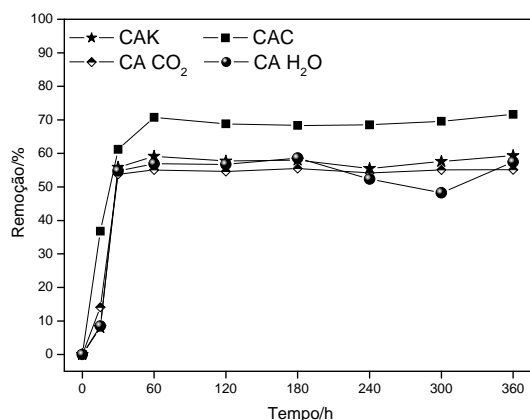
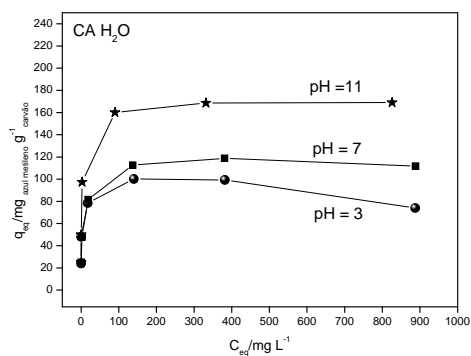


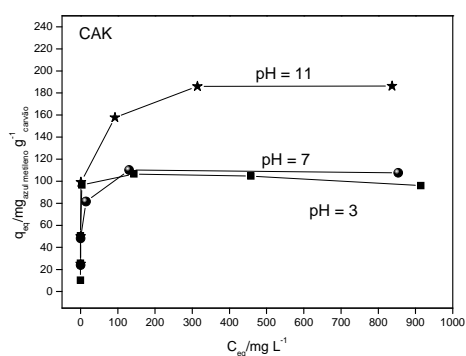
FIGURA 22 – Cinética de adsorção de AM pelos carvões ativados ( $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de carvão = 10 mg e volume de solução = 10 mL).

Pode-se observar rápida adsorção do corante, para todos os carvões estudados, atingindo o equilíbrio após 60 min de adsorção. Senthilkumaar et al. (2005) estudaram a adsorção de AM em carvão de fibra de juta e mostraram que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 250 minutos. Ainda, Karagöz et al. (2008) constataram que o equilíbrio da adsorção de AM em carvões preparados a partir de torta de óleo de girassol foi atingido somente após 900 minutos.

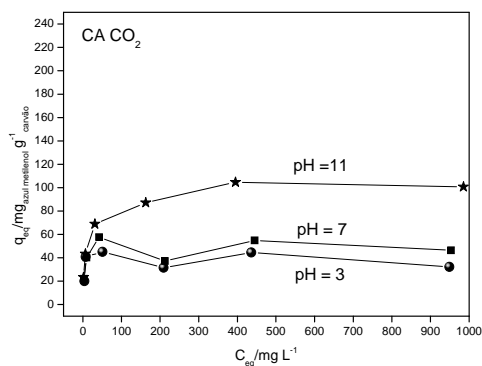
As isotermas de adsorção de AM pelos carvões ativados em diferentes valores de pH iniciais das soluções estão apresentadas na Figura 23. Elas correlacionam a quantidade de AM adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $q_{eq}$ ) com a concentração de AM remanescente no equilíbrio da adsorção ( $C_{eq}$ ).



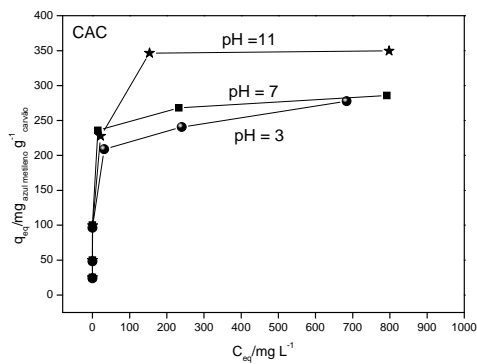
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 23 – Isotermas de adsorção do AM para os carvões em diferentes valores de pH (a) CA H<sub>2</sub>O, (b) CAK, (c) CA CO<sub>2</sub>, (d) CAC.

Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo de Langmuir e de Freundlich, tendo o melhor ajuste sido observado para o modelo de Langmuir. Os resultados da adsorção em pH natural (pH = 7) estão resumidos na Tabela 4.

TABELA 4 – Parâmetros de Langmuir para adsorção de AM nos CA em pH = 7.

Materiais	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
CAK	97	0,20	0,99
CA H <sub>2</sub> O	112	3,56	0,99
CA CO <sub>2</sub>	47	0,39	0,98
CAC	294	0,03	0,95

$q_m$  = quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  = constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $R^2$  = coeficiente de correlação.

Dentre os carvões ativados produzidos a partir da borra de café, o CA H<sub>2</sub>O (112 mg g<sup>-1</sup>) mostrou-se relativamente mais eficiente na adsorção de AM, quando comparado ao CAK (97 mg g<sup>-1</sup>) e ao CA CO<sub>2</sub> (47 mg g<sup>-1</sup>). Quando comparados ao CAC, os carvões ativados mostraram eficiência bastante reduzida, e o carvão que apresentou maior adsorção, CA H<sub>2</sub>O, remove aproximadamente 40% da capacidade de remoção do CAC. Essa elevada adsorção de AM pelo CAC está, provavelmente, relacionada à maior quantidade de mesoporos presentes nesse material, visto que a presença de mesoporos tem sido relatada como fator determinante da adsorção de moléculas grandes, como o AM (Bestani et al., 2008; Xun et al., 2007).

É importante mencionar, entretanto, que os carvões ativados preparados a partir da borra de café utilizam como precursor um rejeito da agroindústria, dando um destino nobre para esse material, além de possibilitar a produção de carvões ativados de custo relativamente mais baixo, quando comparados aos

carvões ativados comerciais. Além disso, a capacidade de adsorção de AM observada para os carvões da borra de café mostrou-se semelhante à da maioria dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais. Önal (2006) encontrou adsorção máxima de  $90 \text{ mg g}^{-1}$  em carvão ativado produzido de resíduos de damasco, enquanto Pereira et al. (2008) encontraram máxima adsorção de  $71 \text{ mg g}^{-1}$ , utilizando carvão ativado de casca de café. Já Tan et al. (2007), estudando a adsorção de AM em carvão ativado preparado a partir de fibras de palmeira, encontraram valor de  $277 \text{ mg g}^{-1}$ .

É bastante conhecido que o grau de adsorção de AM em carvões ativados é fortemente influenciado pelas cargas presentes na sua superfície. CAs são conhecidos materiais anfóteros, isto é, sua superfície pode desenvolver cargas positivas ou negativas, dependendo do pH da solução. A capacidade de adsorção de AM pelos diferentes carvões estudados em função do pH inicial da solução e da área superficial dos carvões está apresentada na Figura 24.

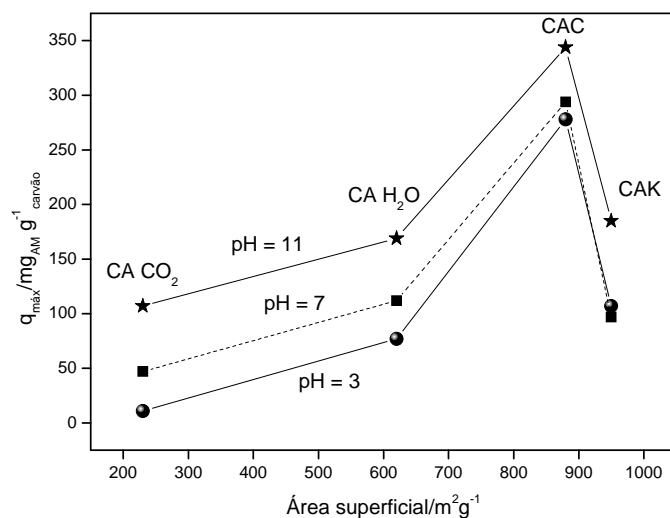


FIGURA 24 – Correlação entre a quantidade de azul de metileno adsorvido, pH inicial da solução e área superficial dos carvões ativados ( $q_{\text{máx}}$  obtido da linearização das isotermas de adsorção de AM, segundo modelo de Langmuir, apresentada na Figura 23).

Os resultados da Figura 24 mostram duas interessantes tendências, no que se refere à remoção do corante do meio aquoso. Na primeira delas, pode-se observar a dependência da adsorção com a estrutura porosa dos carvões, visto que ocorre maior remoção com aumento da área superficial. A exceção foi o carvão CAK, que apresentou a maior área superficial dentre os carvões estudados. Essa aparente discrepância pode ser explicada, pois esse material apresentou a menor quantidade de mesoporos (16%), que são importantes na adsorção de AM. A segunda tendência observada nos resultados mostrados na Figura 24 é a dependência da adsorção com o pH da solução contendo o adsorvato. Considerando que a molécula de AM é um cátion, a variação do pH da solução permite o estudo da influência das propriedades de superfície dos carvões ativados na adsorção. Observa-se, para todos os carvões, um aumento na capacidade de remoção com o aumento do pH da solução (pH = 11). Esse resultado sugere que grupos superficiais gerados durante os diferentes processos de ativação são desprotonados, gerando sítios negativos que favorecem a adsorção de AM. A menor adsorção resultante da diminuição do pH para 7 e 3 é, provavelmente, devido à repulsão eletrostática dos grupos superficiais dos carvões, com predominância de cargas positivas, e o corante catiônico. Além disso, o excesso de íons  $H^+$  na solução pode estar competindo com o corante pelos sítios de adsorção (Senthilkumaar et al., 2005).

A variação de carga superficial mostrada pelo estudo do ponto de carga zero (PCZ) dos carvões (Figura 25) ajuda a explicar as diferenças encontradas para as adsorções em diferentes pH iniciais das soluções. Valores positivos nessas isotermas indicam a retenção de prótons, enquanto valores negativos indicam a liberação de prótons ou a ligação de íons hidroxila.

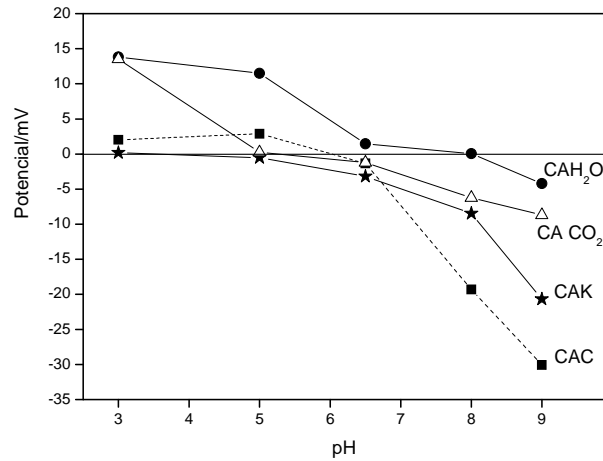


FIGURA 25 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos diferentes carvões ativados.

Pode-se confirmar que, em pH = 11, a superfície dos carvões apresenta-se, predominantemente, carregada negativamente, justificando a maior capacidade de adsorção de AM com a elevação do pH da solução. Interessante mencionar também que a curva obtida para o carvão CAK indica que essa amostra possui uma superfície com total contribuição de grupos básicos na faixa de pH estudada, justificando a pequena inibição da adsorção de AM em pH ácido (pH = 3), mostrada na Figura 24. Comportamento semelhante é verificado para o CAC que, em pH = 3, apresenta superfície fracamente carregada, resultando em uma pequena inibição na adsorção de AM. Todos os demais carvões apresentam comportamento anfótero, com a contribuição tanto de grupos ácidos como básicos na superfície (Bueno & Carvalho, 2007).

#### 4.5.2 Adsorção de fenol

A cinética de adsorção de fenol ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelos os adsorventes é apresentada na Figura 26.

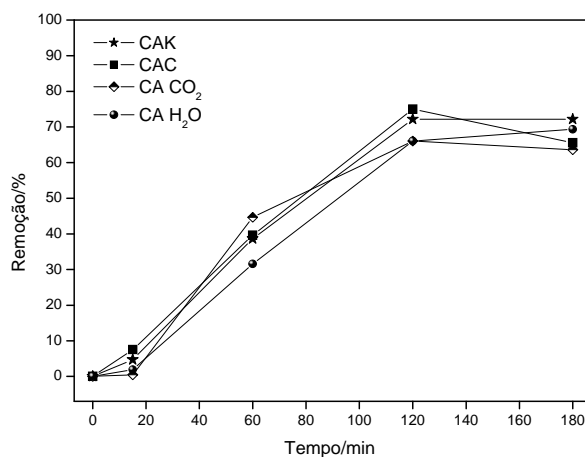


FIGURA 26 – Cinética de adsorção de fenol pelos diferentes carvões ( $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de carvão = 10 mg e volume de solução = 10 mL).

Pode-se observar que a adsorção de fenol nos carvões atingiu o equilíbrio após 120 minutos de adsorção. Fierro et al. (2008) encontraram resultados semelhantes para a adsorção de fenol em carvão ativado de lignina. Schneider (2008), entretanto, estudando a adsorção de fenol em carvão ativado de endocarpo de coco, verificou que o equilíbrio foi atingido somente após 750 minutos

A adsorção de fenol em carvão ativado é um estudo indicativo da aplicabilidade do carvão para o tratamento de água (Bandosz, 2006). As isotermas de adsorção de fenol para os carvões em diferentes valores de pH iniciais da solução são mostradas na Figura 27.



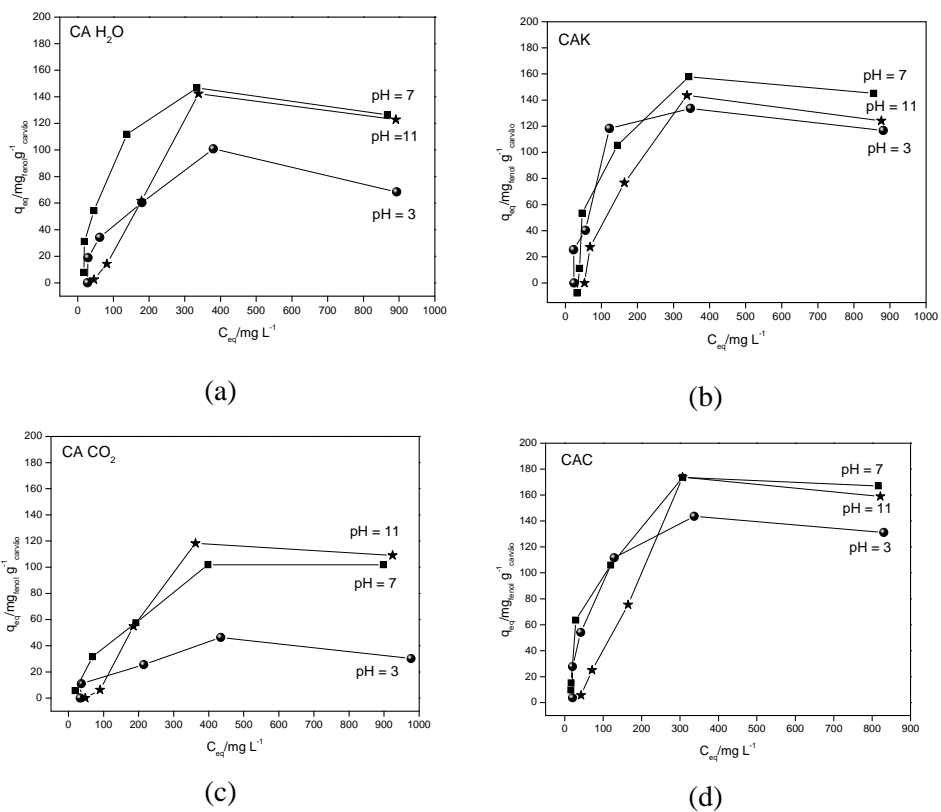


FIGURA 27 – Isotermas de adsorção de fenol para os carvões ativados em diferentes valores de pH (a) CA H<sub>2</sub>O, (b) CAK, (c) CA CO<sub>2</sub>, (d) CAC.

Os dados de adsorção de fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, tendo os melhores ajustes encontrados sido observados para o modelo de Langmuir. Os resultados da adsorção de fenol em pH natural (pH = 7) estão resumidos na Tabela 5.

TABELA 5 – Parâmetros de Langmuir para adsorção de fenol nos CA em pH = 7.

Materiais	$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
CAK	159	0,016	0,98
CA H <sub>2</sub> O	149	0,013	0,99
CA CO <sub>2</sub>	119	0,008	0,97
CAC	181	0,008	0,92

$q_m$  = quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  = constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $R^2$  = coeficiente de correlação.

Observa-se uma elevada capacidade de adsorção de fenol, com máximo de 159 mg g<sup>-1</sup>, para o CAK, seguido do CA H<sub>2</sub>O (149 mg g<sup>-1</sup>) e do CA CO<sub>2</sub> (119 mg g<sup>-1</sup>). Apesar de apresentarem menor capacidade de adsorção que o carvão ativado comercial (181 mg g<sup>-1</sup>), resultados para adsorção de fenol em carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais indicam que esses materiais mostraram eficiência bastante satisfatória. Timur et al. (2006) estudaram a adsorção de fenol em carvão ativado produzido a partir de caule de orégano e encontraram máxima adsorção em torno de 94 mg g<sup>-1</sup>. Kalderis et al. (2008) produziram carvão ativado a partir de casca de arroz, com adsorção de 27 mg g<sup>-1</sup>, enquanto Alhamed (2008) encontrou aproximadamente 75 mg g<sup>-1</sup>, para adsorção em carvão de caroço de tâmara.

Conforme mencionado para a adsorção de AM, a adsorção de fenol em carvões ativados é, também, fortemente influenciada pelo pH inicial da solução. Entretanto, no caso do fenol, a variação do pH da solução, além de alterar a carga predominante na superfície do carvão, afeta também o grau de ionização do soluto. Um esquema simplificado da ionização do fenol em função do pH da solução é mostrado na Figura 28.

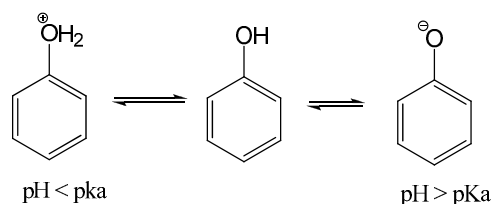


FIGURA 28 – Esquema simplificado da ionização do fenol em função do pH de adsorção ( $pK_a$  fenol = 9,89) (Dabrowski et al., 2005).

O gráfico da Figura 29 correlaciona as capacidades máximas de adsorção de fenol nos diferentes carvões ativados em função do pH inicial da solução e da área superficial dos carvões.

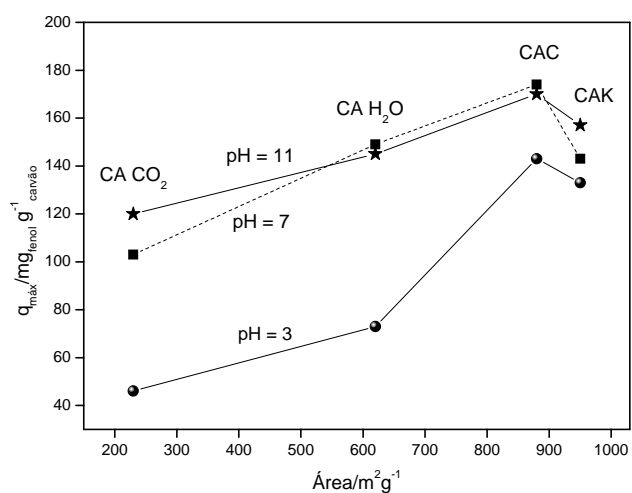


FIGURA 29 – Correlação entre a quantidade de fenol adsorvida, pH inicial da solução e área superficial dos carvões ativados ( $q_{\text{máx}}$  obtido da linearização das isotermas de adsorção de fenol, segundo modelo de Langmuir, apresentadas na Figura 27).

Como observado para a adsorção de AM, a adsorção de fenol também aumentou com a elevação da área superficial dos carvões, com exceção do CAK. Além disso, percebeu-se redução na capacidade de adsorção de fenol em  $\text{pH} = 3$ .

Nesse caso, o abaixamento do pH da solução para  $\text{pH} < \text{PCZ}$  dos carvões causa um enfraquecimento da interação dos grupos superficiais dos carvões carregados positivamente com o fenol que também se encontra protonado. Ademais, o caráter hidrofílico da superfície dos poros cresce com a presença de grupos ácidos superficiais, o que favoreceria a formação de “clusters” com a água, impedindo a difusão do fenol para dentro dos microporos (Guilarduci et al., 2006). No entanto, verifica-se que à medida que o pH inicial da solução aumenta há um incremento correspondente na adsorção de fenol.

#### **4.6 Conclusões parciais: preparo e caracterização de carvões ativados a partir de borra de café**

Esta parte do trabalho ressaltou o uso de diferentes agentes ativantes comumente empregados para a produção de carvão ativado, utilizando-se como precursor a borra de café, que é um rejeito abundante da indústria alimentícia. Os principais resultados mostraram a viabilidade de se obter materiais porosos com elevada área superficial específica, como no caso do material obtido após ativação com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (CAK -  $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Os diferentes carvões ativados produzidos foram testados na adsorção de moléculas modelo de contaminantes, tais como o fenol e o corante azul de metileno. Verificou-se elevada capacidade de remoção, principalmente quando comparados com os carvões ativados obtidos também a partir de rejeitos agroindustriais.

A sequência do presente trabalho trata do uso do carvão obtido com maior área superficial específica (CAK) como suporte para a impregnação de fases reativas de óxidos de ferro para serem empregados como catalisadores na oxidação do composto modelo AM em meio aquoso. Além disso, foram também preparados catalisadores, para fins de comparação, utilizando-se o carvão comercial. Os materiais tiveram sua atividade catalítica testada em duas

diferentes reações: (i) decomposição de  $H_2O_2$  e (ii) oxidação do corante azul de metileno em presença de  $H_2O_2$ . Os resultados estão descritos a seguir.

## 4.7 Caracterização dos compósitos de carvão ativado/óxido de ferro

### 4.7.1 Área superficial BET

Os carvões após impregnação com óxido de ferro foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ . Na Figura 30 estão apresentadas as isotermas para o carvão comercial (CAC) e CAC, após impregnação com ferro (CAC/Fe).

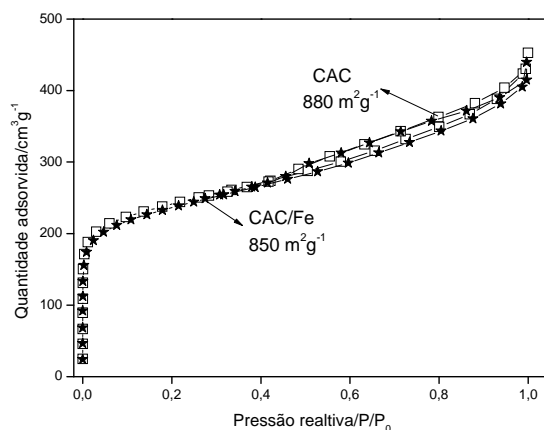


FIGURA 30 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77K, para o CAC e CAC/Fe.

Observa-se que a impregnação de ferro no carvão comercial CAC resultou em uma ligeira redução da área superficial, provavelmente devido ao bloqueio de poros de pequeno diâmetro, causada pela deposição de ferro (Rey et al., 2009). Como esse efeito foi de pequena relevância, o compósito preparado apresentou propriedades texturais bastante semelhantes ao carvão ativado utilizado como suporte.

#### 4.7.2 Ferro total

Foram realizadas análises do teor de ferro total presente nos carvões após a impregnação com ferro. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 e mostram que os teores de ferro encontrados são próximos da quantidade utilizada para impregnação (5%), sendo ligeiramente superior nos materiais preparados com o CAK.

TABELA 6 – Análise de ferro total presente nos compósitos.

<b>Materiais*</b>	<b>Ferro total (%)</b>
CAC/Fe	4,8
CAC/Fe reduzido	4,7
CAK/Fe	6,3
CAK/Fe reduzido	6,4

\*CAC/Fe = carvão ativado comercial impregnado com ferro; CAC/Fe reduzido = CAC impregnado com ferro e submetido ao tratamento térmico de redução com hidrogênio; CAK/Fe = carvão ativado com  $K_2CO_3$  impregnado com ferro; CAK/Fe reduzido= CAK impregnado com ferro e submetido ao tratamento de redução com  $H_2$ .

#### 4.7.3 Propriedades magnéticas

Na Figura 31 observam-se fotos dos compósitos preparados na presença de um magneto permanente de 0,3 T. O teste de atração por magneto é uma caracterização simples, porém, fornece informações rápidas sobre a formação das fases magnéticas de ferro após o processo de redução com  $H_2$ .

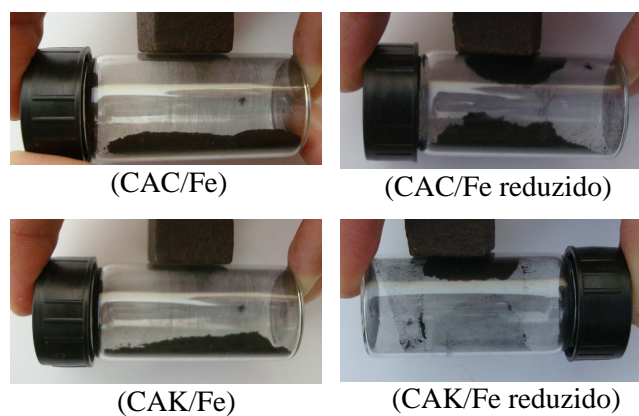


FIGURA 31 – Efeito das linhas de campo de um magneto permanente (0,3 T) sobre os catalisadores.

Pode-se observar que o tratamento com hidrogênio de ambos os compósitos, CAK/Fe e CAC/Fe, levou à formação de fases de ferro com propriedades magnéticas, possivelmente devido à presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou ferro metálico.

#### 4.7.4 Difratometria de raios x (XRD)

A investigação das fases de ferro formadas na superfície dos carvões foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios x dos materiais são mostrados na Figura 32.

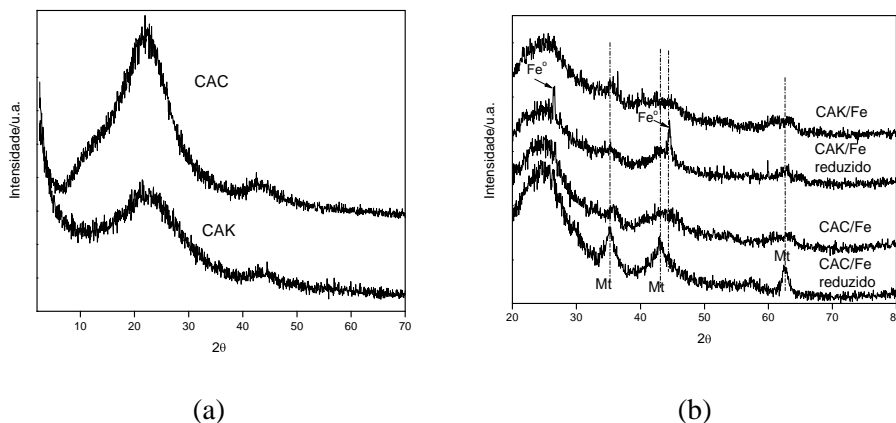


FIGURA 32 – Difratoograma de raios X para os carvões ativados (a) e compósitos de carvões ativados/óxidos de ferro (b) ( $\text{Fe}^0$ =ferro metálico, Mt=magnetita).

Para os carvões ativados (Figura 32-a), observam-se difratogramas típicos de materiais amorfos, exibindo bandas largas em torno de  $2\theta = 22,5$  e  $2\theta = 44$ , correspondente às reflexões da estrutura micrografítica desordenada característica dos carvões ativados (Schettino et al., 2007). Os difratogramas dos compósitos (Figura 32-b) também mostraram a formação de materiais bastante amorfos, com bandas largas indicando a formação de óxidos de ferro de pequeno tamanho de partícula, dispersos na superfície dos carvões. Por outro lado, os materiais, após tratamento térmico sob atmosfera de  $\text{H}_2$ , mostram reflexões mais pronunciadas, devido à formação de fases de ferro mais cristalinas. O CAC/Fe reduzido exibe difrações em  $2\theta=35,2$ ,  $43,1$  e  $62,6$ , que são características das fases cúbicas de óxidos de ferro relativos à maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Entretanto, o cálculo do parâmetro de rede ( $a_0$ ) para esse material por meio da aplicação da Equação 17 mostrou que se trata, predominantemente, da fase magnetita ( $a = 0,839$ ) (Cornell & Schuwertmann, 2003).



$$a^2 = d^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$

Equação 17

em que:

a = parâmetro de rede;

d = distância interplanar para um cristal cúbico;

h, k e l = são os índices dos planos cristalinos.

O difratograma do CAK/Fe reduzido exhibe sinais incipientes referentes às fases discutidas anteriormente. No entanto, detectaram-se novas reflexões em  $2\theta=26,5$  e  $44,6$ , referentes à presença de ferro metálico. Essa inesperada fase de ferro mostra que o tratamento com  $H_2$  levou a uma redução mais pronunciada nessa amostra.

#### **4.7.5 Espectroscopia Mössbauer**

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito adequada na identificação de fases de ferro, fornecendo informações sobre a valência e tipo de coordenação do ferro, além da cristalinidade e da dispersão do material (Schwertmann & Cornell, 2000). Os espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, dos compósitos são mostrados na Figura 33.

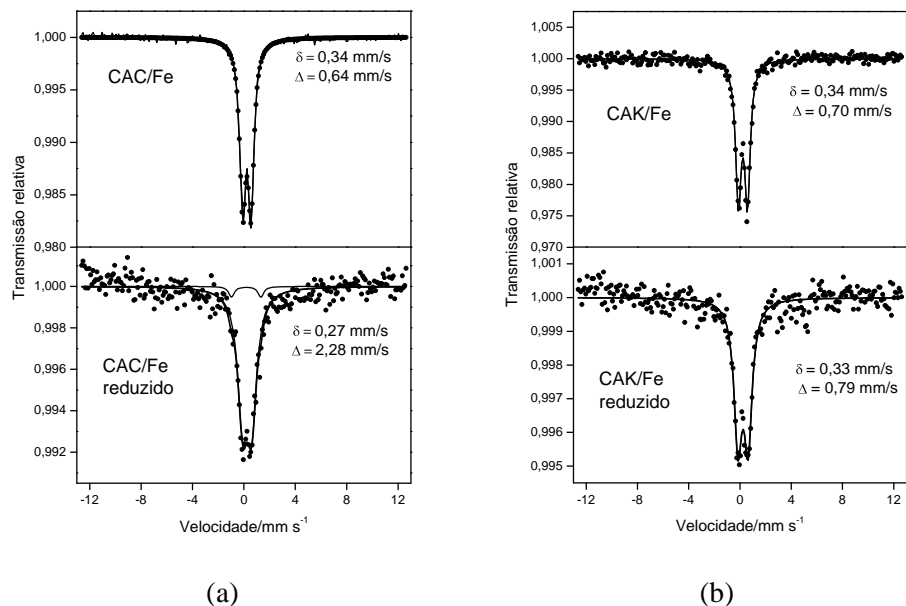


FIGURA 33 – Espectros Mössbauer à temperatura ambiente dos materiais antes e após o tratamento com H<sub>2</sub> (CAK/Fe e CAK/Fe reduzido (a) e CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (b)).

Os espectros Mössbauer mostraram, para todos os materiais, a formação de dupletos, indicando alta dispersão dos óxidos de ferro impregnados nos carvões, o que está em conformidade com os resultados de DRX apresentados anteriormente. Os parâmetros Mössbauer apresentam valores típicos para Fe<sup>3+</sup>. Embora os parâmetros Mössbauer sejam muito semelhantes antes e depois do tratamento com hidrogênio, a atração por campo magnético indicou que houve formação de espécies magnéticas após o tratamento. Isso indica que há a formação de espécies com comportamento superparamagnético das partículas após o tratamento com H<sub>2</sub>, não observado no espectro devido à baixa concentração de óxido e/ou dispersão no material. Estudos a baixas temperaturas poderão identificar melhor as fases de ferro.

#### 4.7.6 Espectroscopia de fóton-elétron de raios x (XPS)

As espécies de ferro superficiais presentes nos materiais foram caracterizadas por meio de análises de XPS. Os espectros de XPS para o CAC/Fe e CAC/Fe reduzido são apresentados na Figura 34.

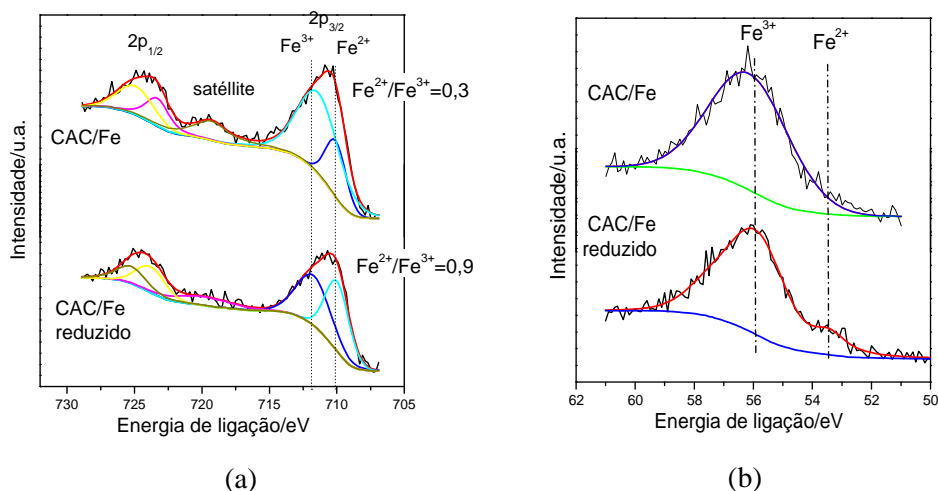


FIGURA 34 – XPS do CAC/Fe e CAC/Fe reduzido na região espectral do Fe 2p (a) e Fe 3p (b).

Para o CAC/Fe (Figura 34-a), observa-se a presença de uma banda principal centrada em 710,6 eV, acompanhada por uma secundária centrada em 724 eV, separadas entre si por 13,4 eV, que correspondem a valores característicos de Fe<sup>3+</sup>. Ademais, o pico satélite em, aproximadamente, 719,4 eV confirma a presença de espécies de Fe<sup>3+</sup> no material (Rey et al., 2009). Entretanto, após o tratamento de redução com H<sub>2</sub>, observa-se ligeiro deslocamento para valores menores de energia na banda principal (710,4 eV) que pode ser devido à transformação de parte do Fe<sup>3+</sup> em Fe<sup>2+</sup>, conforme mostrado pelo aumento da razão Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> de 0,3 para 0,9 (Vijayaraj & Gopinath,

2006). A presença de  $\text{Fe}^{2+}$  após o tratamento com  $\text{H}_2$  pode ser também visualizada na região espectral do  $\text{Fe } 3p_{3/2}$  (Figura 34-b) pela presença de um sinal incipiente centrado em 53,5 eV. Esses resultados estão de acordo com os resultados de atração por campo magnético e difratometria de raios x, que sugerem a presença de magnetita formada após o tratamento com  $\text{H}_2$ .

Na Figura 35 estão apresentados os espectros de XPS para o CAK/Fe e CAK/Fe reduzido.

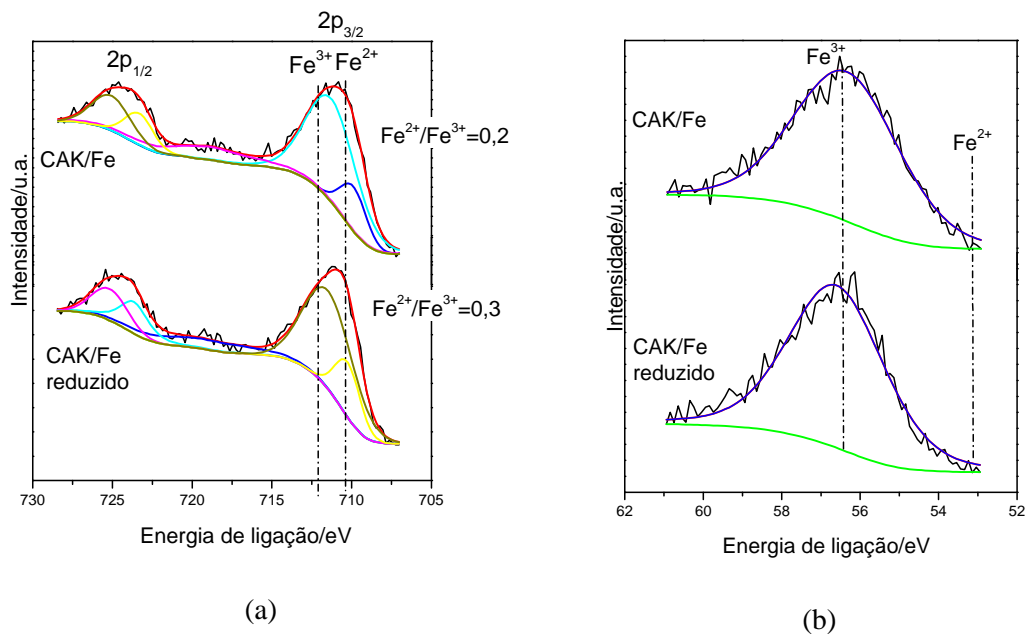


FIGURA 35 – XPS do CAK/Fe e CAK/Fe reduzido na região espectral do Fe 2p (a) e Fe 3p (b).

Os espectros na região espectral do Fe 2p (Figura 35-a) mostram, para ambos os materiais, a presença de sinais de  $\text{Fe}^{3+}$  (Rey et al., 2009). Destaca-se entretanto, que, no compósito CAK/Fe reduzido, não se observa sinal referente ao  $\text{Fe}^{2+}$  (Figuras 35-a e 35-b). Esse resultado sugere que esse material sofreu

maior grau de redução com transformação da fase parcialmente reduzida (magnetita) para ferro metálico, conforme verificado também por difratometria de raios x.

#### 4.7.7 Redução à temperatura programada (TPR)

Com o objetivo de estudar a extensão da redução dos materiais após o tratamento com H<sub>2</sub>, foram realizadas análises de redução à temperatura programada. Os perfis de TPR são apresentados na Figura 36.

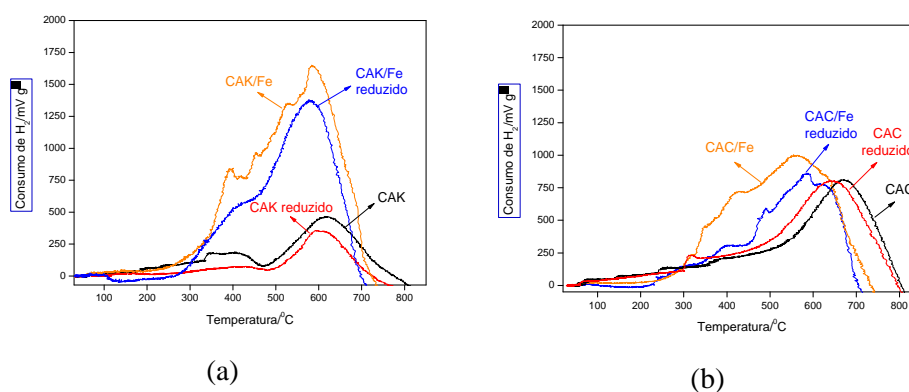
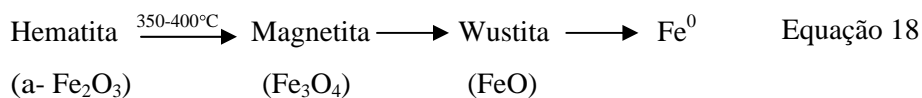


FIGURA 36 – Redução à temperatura programada dos materiais: (a) CAK, CAK reduzido, CAK/Fe e CAK/Fe reduzido e (b) CAC, CAC reduzido, CAC/Fe e CAC/Fe reduzido. \*Consumo de H<sub>2</sub> por grama de material.

O perfil característico de consumo de H<sub>2</sub> de óxidos de ferro puros apresenta picos de redução relativos às seguintes transformações (Equação 18):



Geralmente, as transformações de magnetita em wustita e wustita em ferro metálico aparecem como uma banda larga e assimétrica em uma faixa de temperatura de 400 até 660°C (Cornell & Schuwertmann, 2003).

Esses picos de redução de ferro não aparecem bem definidos, no perfil observado para o compósito CAK/Fe (Figura 36-a). Essa é uma característica típica de óxidos de ferro dispersos sobre matrizes de elevada área superficial (Oliveira et al., 2002). O início da redução do CAK/Fe ocorre em, aproximadamente, 300°C, sugerindo a presença de fases oxidadas de ferro, conforme mostrado também por XPS e espectroscopia Mössbauer. Esse material, após tratamento com H<sub>2</sub> (CAK/Fe reduzido), apresentou menor consumo de H<sub>2</sub>, indicando que o tratamento causou redução de parte dos óxidos de ferro dispersos, corroborando os resultados de DRX que mostraram a formação de ferro metálico. Observa-se também que apenas o carvão ativado (CAK) apresenta sinal de consumo de H<sub>2</sub>, mostrando a presença de sítios oxidados na superfície do carvão puro. O tratamento térmico com H<sub>2</sub> desse carvão diminui ligeiramente o consumo de H<sub>2</sub>, sugerindo a formação de grupos superficiais reduzidos (Oliveira et al., 2004).

Nesta parte da discussão, cabe ressaltar a escolha da temperatura de tratamento de redução com H<sub>2</sub>, 400°C. Nessa temperatura, os óxidos de ferro formados nos compósitos seriam parcialmente reduzidos, formando fases mais ativas no processo Fenton.

Os estudos TPR para o carvão comercial e os seus compósitos são mostrados na Figura 36-b. O perfil de redução para o compósito CAC/Fe, assim como o CAK/Fe, apresenta sinais sobrepostos de redução dos óxidos de ferro. Após o tratamento com H<sub>2</sub> (CAC/Fe reduzido), um menor consumo de H<sub>2</sub> pode ser observado, sugerindo a redução de parte dos óxidos de ferro impregnados. Possivelmente, a fase formada com a redução deve ser a magnetita, como mostraram os dados de DRX, XPS e a atração por campo magnético. Ressalta-

se, ainda, que o carvão puro (CAC) também reage com H<sub>2</sub>. No entanto, esse material, após ser tratado com H<sub>2</sub> (CAC reduzido), apresenta um perfil muito semelhante ao carvão ativado comercial (CAC), indicando que não ocorreu a formação de sítios reduzidos com o tratamento.

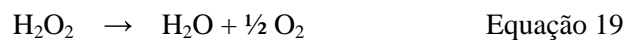
#### **4.8 Propriedades catalíticas dos materiais**

A atividade catalítica dos materiais preparados foi avaliada por meio de testes de decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e, também, pela capacidade de oxidação de azul de metileno (AM) usado como molécula modelo.

##### **4.8.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio**

O uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em aplicações ambientais começou na década de 1970, nas estações de tratamento de esgoto. A partir dos anos 1980, a utilização para o tratamento de efluentes industriais começou a ter importância e, mais recentemente na década de 1990, no tratamento de correntes gasosas contaminadas (Machado, 2007).

O peróxido de hidrogênio é considerado um reagente pertencente à “química verde”, já que a sua decomposição leva à formação de produtos inócuos para o ambiente como H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> (Equação 19).



O volume de O<sub>2</sub> formado pela sua decomposição permite avaliar, de forma indireta, a capacidade de um determinado catalisador na geração de radicais intermediários <sup>•</sup>OH e, conseqüentemente, sua capacidade de oxidação de compostos orgânicos. A decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença dos materiais preparados é mostrada na Figura 37.

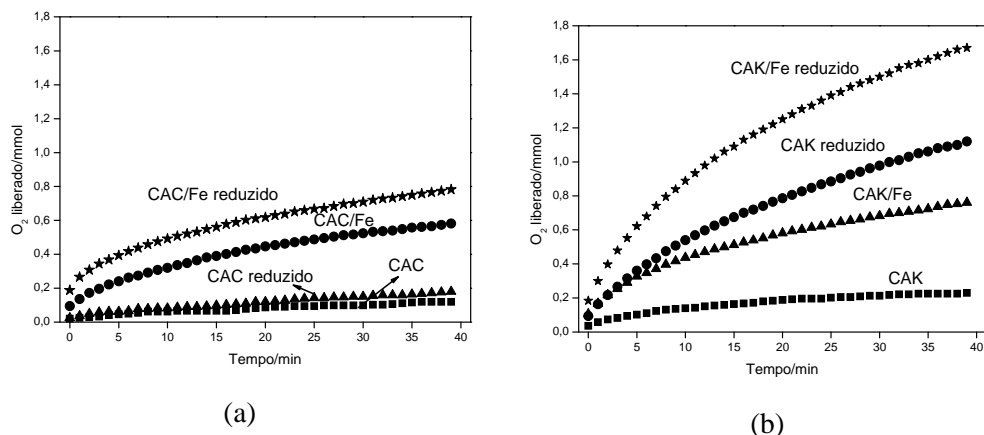


FIGURA 37 – Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores (a) CAC, CAC reduzido, CAC/Fe, CAC/Fe reduzido e (b) CAK, CAK reduzido, CAK/Fe, CAK/Fe reduzido.

Pode-se observar, pelo gráfico da Figura 37-a, baixa capacidade de decomposição de  $H_2O_2$  pelo CAC e CAC reduzido. Entretanto, a impregnação de ferro no carvão comercial formando o CAC/Fe levou a um aumento na capacidade de decomposição de  $H_2O_2$  e o tratamento de redução desse compósito, formando o CAC/Fe reduzido, aumentou ainda mais a sua atividade catalítica. Provavelmente, a maior capacidade de decomposição de  $H_2O_2$  observada para o CAC/Fe reduzido está relacionada à presença de  $Fe^{2+}$ , conforme mostrado nas análises de XPS e DRX, espécies consideravelmente mais ativas que o  $Fe^{3+}$  (Britto et al., 2008).

Nos testes de decomposição de  $H_2O_2$  utilizando os materiais preparados com carvão ativado com  $K_2CO_3$  (Figura 37-b), observa-se melhor atividade de todos os materiais, quando comparados com os respectivos materiais preparados com o carvão ativado comercial. A presença de óxido de ferro nos compósitos, assim como nos compósitos preparados com CAC, favorece fortemente a



capacidade de decomposição de  $H_2O_2$ . Além disso, nota-se que o tratamento com  $H_2$ , tanto do carvão ativado puro (CAK) como do compósito CAK/Fe, resultou em um aumento da atividade catalítica. Interessante destacar que o carvão ativado tratado com  $H_2$  (CAK reduzido) mostrou-se bastante eficiente na decomposição de  $H_2O_2$ , melhor mesmo quando comparado com o carvão ativado impregnado com ferro (CAK/Fe).

Esses resultados estão de acordo com os dados de TPR, que mostraram a redução no consumo de  $H_2$  após o tratamento térmico do carvão com  $H_2$ , indicando a formação de grupos reduzidos. De fato, há relatos, na literatura (Oliveira et al., 2004), de que o tratamento de carvões ativados com  $H_2$  é capaz de modificar as propriedades redox desses materiais, formando sítios redutores na superfície. Esses sítios redutores são produzidos principalmente a partir dos grupos oxigenados de superfície que constituem os mais importantes grupos superficiais de carvões ativados. Esses resultados corroboram os dados de análise elementar para os carvões que mostram que o CAK possui 12,6% de O e 5,2% de N, enquanto o CAC possui 8,6% de O e 0,2% de N. O maior teor de oxigênio e nitrogênio na estrutura do CAK conduz a um aumento do efeito observado com a redução por  $H_2$ . A presença desses sítios reduzidos na superfície do carvão altera consideravelmente as propriedades catalíticas desses materiais observadas por meio da decomposição de  $H_2O_2$  ou da oxidação de compostos orgânicos em água.

#### **4.8.2 Decomposição de $H_2O_2$ na presença de compostos orgânicos**

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi também realizada na presença de diferentes compostos orgânicos, como azul de metileno, fenol e ácido ascórbico. Esses compostos apresentam alta afinidade por radicais  $\bullet OH$  e foram utilizados com o objetivo de investigar o mecanismo da reação de decomposição.

As reações de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos estão apresentadas na Figura 38.

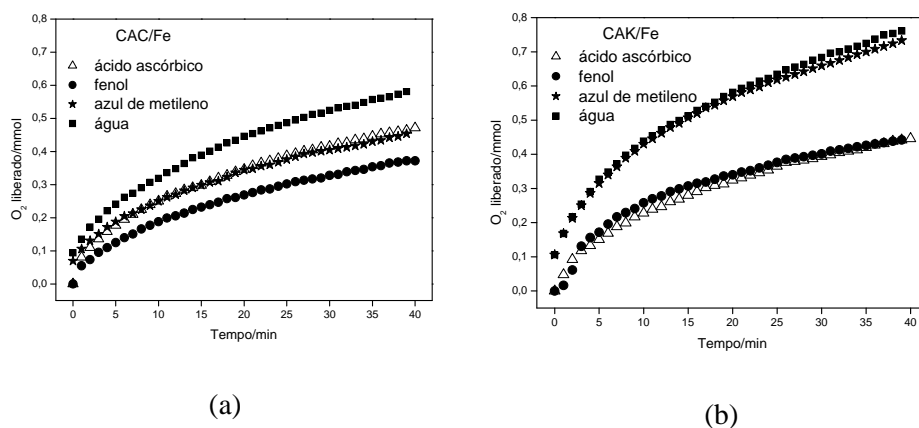


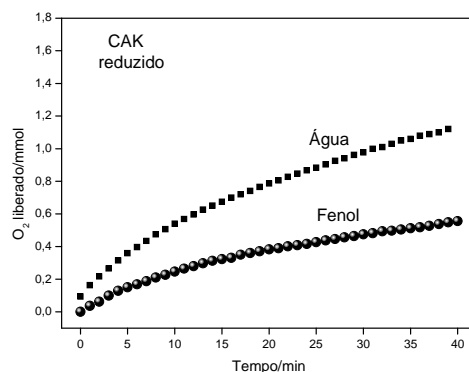
FIGURA 38 – Decomposição do peróxido de hidrogênio em água e na presença de azul de metileno, fenol ou ácido ascórbico, pelos catalisadores CAC/Fe (a) e CAK/Fe (b).

Pode-se observar que a evolução de O<sub>2</sub> é inibida pela presença de fenol, seguido do azul de metileno e ácido ascórbico, no caso do CAC/Fe (Figura 38-a). Para o CAK/Fe (Figura 38-b), verifica-se inibição semelhante na presença de ácido ascórbico e fenol, não tendo o AM não apresentou efeito inibitório.

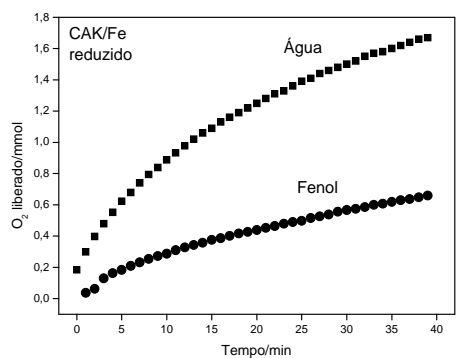
A inibição da liberação de O<sub>2</sub> na reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de compostos orgânicos pode ocorrer devido à reação do orgânico com espécies intermediárias da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HO• ou HOO•) que levariam à formação de O<sub>2</sub>. Dessa forma, a inibição da formação de O<sub>2</sub> pela decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de orgânico é um indicativo de que a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença desses catalisadores ocorre por um processo radicalar (Oliveira et al., 2007).

O mesmo procedimento foi realizado para os demais catalisadores (CAC/Fe reduzido, CAK/Fe reduzido e CAK reduzido). Os testes foram feitos

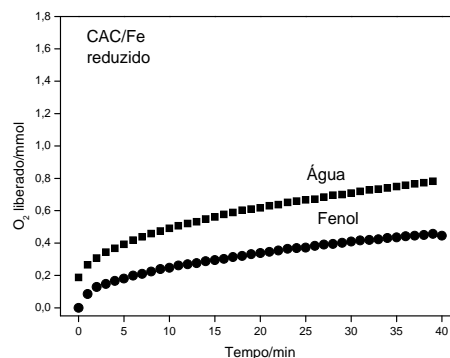
empregando-se apenas o fenol, visto que esse composto causou forte inibição na formação de  $O_2$  para o CAC/Fe e CAK/Fe. Os resultados estão apresentados na Figura 39.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 39 – Decomposição do peróxido de hidrogênio em água e na presença de fenol, para os catalisadores CAK reduzido (a), CAK/Fe reduzido (b) e CAC/Fe reduzido (c).

A evolução de  $O_2$  é também inibida pela presença de fenol para os catalisadores CAK reduzido (Figura 39-a), CAK/Fe reduzido (Figura 39-b) e CAC/Fe reduzido (Figura 39-c), sugerindo a ocorrência do mecanismo radicalar

de decomposição de  $H_2O_2$ , conforme observado para CAC/Fe e CAK/Fe, apresentado anteriormente. CAC, CAC reduzido e CAK não foram estudados, pois apresentaram baixa atividade na decomposição de  $H_2O_2$  em água.

#### 4.8.3 Testes de oxidação do corante azul de metileno

A atividade catalítica dos materiais foi também avaliada por meio de reações de oxidação do composto modelo azul de metileno (AM). Esse composto foi escolhido por ser facilmente monitorado por técnicas simples, como a espectroscopia UV-visível e passível de identificação em análises por ESI-MS.

Isotermas de adsorção empregando-se os materiais mostram elevada capacidade de remoção do corante por adsorção. Isso ocorre devido à elevada área superficial dos carvões ativados utilizados como suporte. Na Figura 40 são apresentadas isotermas de adsorção do corante na presença dos materiais.

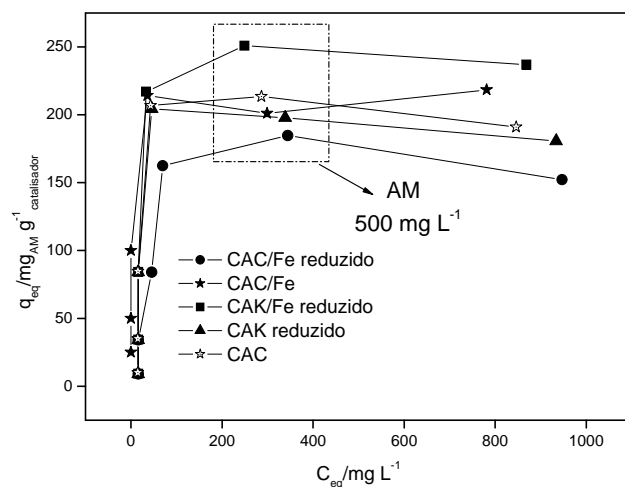


FIGURA 40 – Isotermas de adsorção de azul de metileno pelo CAC/Fe, CAC/Fe reduzido, CAK/Fe, CAK/Fe reduzido e CAK reduzido.

Pode-se observar que os materiais possuem elevada capacidade de adsorção de AM, variando entre 180-250  $\text{mg}_{\text{AM}}\text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$  e a saturação dos sítios de adsorção ocorre a partir da concentração de 500  $\text{mg L}^{-1}$  de AM. Com o objetivo de estudar a oxidação do corante, desconsiderando-se a remoção por meio do processo de adsorção, os testes de oxidação foram realizados saturando-se previamente a superfície dos catalisadores com AM. Para isso, os materiais foram deixados em contato com uma solução de AM 500  $\text{mg L}^{-1}$ , por 24 horas. Após esse período, a concentração de AM foi determinada por UV-vis e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi, então, adicionado à solução para os estudos de oxidação. Dessa forma, a remoção observada após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deverá ocorrer apenas pela oxidação do corante, tanto na superfície do catalisador como em solução. Um esquema simplificado do processo de adsorção de AM nos catalisadores seguido da oxidação é mostrado na Figura 41.

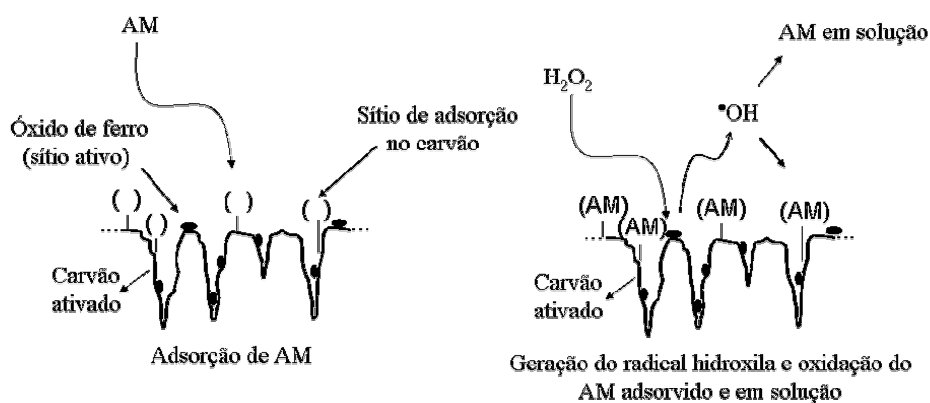


FIGURA 41 – Esquema simplificado da remoção de AM, ilustrando a adsorção de AM nos compósitos, seguida da oxidação do corante adsorvido e em solução.

Os estudos de oxidação de AM utilizando-se os catalisadores preparados estão apresentados na Figura 42.

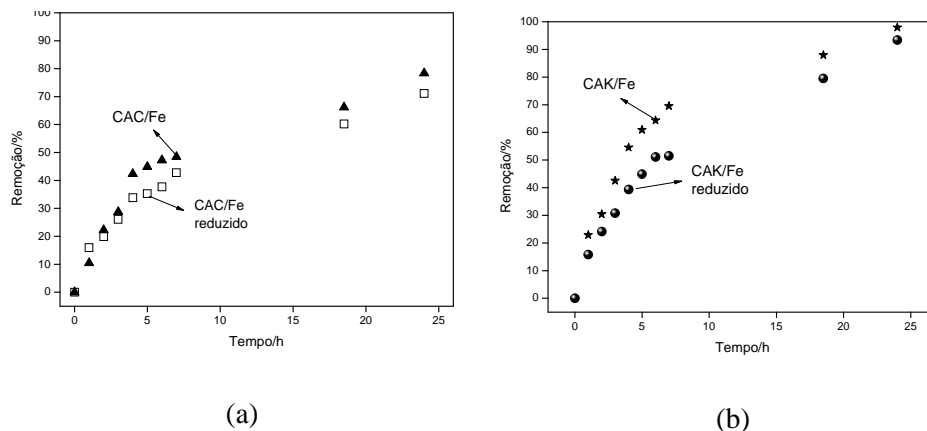


FIGURA 42 – Oxidação do composto AM na presença dos materiais CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (a), CAK/Fe e CAK/Fe reduzido (b).

Elevada capacidade de remoção de AM pode ser observada na presença de todos os materiais preparados após 24 horas de reação. Entretanto, maior remoção (próxima de 100%) é verificada para os catalisadores baseados no CAK (Figura 42-b). Importante destacar também que o tratamento de redução de ambos os materiais CAK/Fe e CAC/Fe levou a uma leve diminuição na capacidade de oxidação. Esse resultado deve estar relacionado com as espécies reduzidas de ferro formadas com o tratamento térmico de redução com  $H_2$ . Espécies de ferro reduzidas são consideravelmente mais ativas na decomposição de  $H_2O_2$ , conforme visto anteriormente.

Essa elevada capacidade de decomposição de  $H_2O_2$  e, conseqüentemente, de produção de radicais oxidantes ( $\bullet OH$  e  $\bullet OOH$ ) deve ter favorecido a recombinação dos radicais oxidantes, antes do ataque da molécula de AM. Dessa forma, os resultados sugerem que os materiais sem tratamento térmico de redução com  $H_2$ , apesar de consideravelmente menos ativos na decomposição de  $H_2O_2$ , formam intermediários radicalares em uma velocidade que favorece a oxidação do AM de maneira mais eficiente que os materiais reduzidos.

Destaca-se também que o CAC reduzido, embora bastante ativo na decomposição de  $H_2O_2$ , não mostrou atividade na oxidação de AM.

O ajuste dos dados da reação de oxidação de AM mostraram alta correlação ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem ( $R^2 > 0,96$ ) para  $\ln [AM]/[AM]_0$  versus tempo, durante 5 horas de reação. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de descoloração da solução segue uma dependência de pseudoprimeira ordem, com relação à concentração do corante (Figura 43).

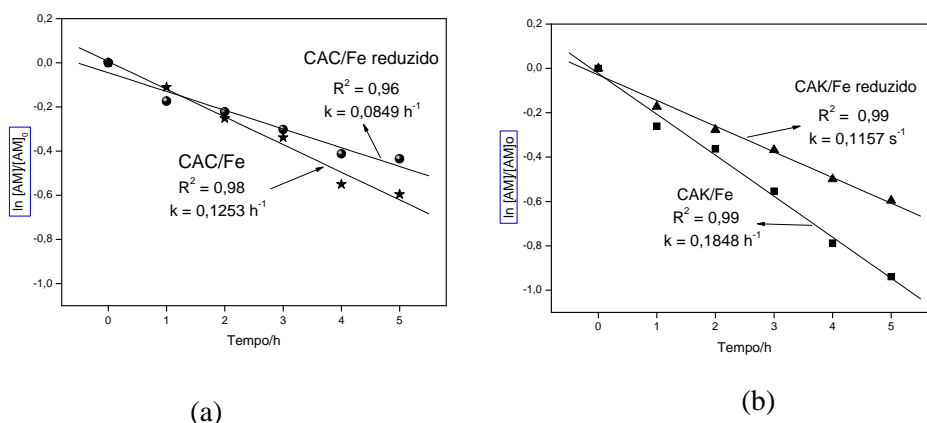


FIGURA 43 – Cinéticas de pseudoprimeira ordem para a oxidação do composto AM na presença dos catalisadores CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (a), CAK/Fe e CAK/Fe reduzido (b).

#### 4.8.4 Avaliação da oxidação do azul de metileno por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A confirmação do mecanismo radicalar de oxidação do AM, bem como a tentativa de identificação dos intermediários da oxidação, foi realizada por meio de estudos por ESI-MS na presença dos catalisadores CAC/Fe e CAC/Fe reduzido. Os espectros de massas são apresentados na Figura 44.

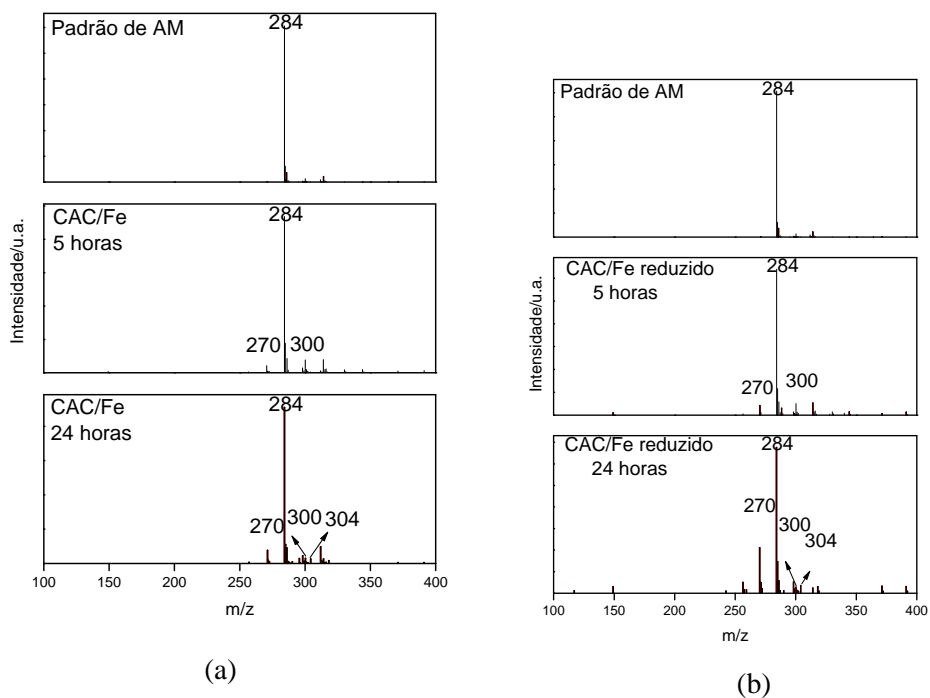


FIGURA 44 – Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM na presença dos catalisadores CAC/Fe (a) e CAC/Fe reduzido (b), após 5 e 24 horas de reação.

Pela análise da solução padrão de AM, verifica-se apenas um único e intenso sinal  $m/z=284$ , referente à molécula do corante catiônico AM (Figuras 44-a e 44-b). Entretanto, após 5 horas de reação, novos sinais  $m/z=270$  e  $300$  podem ser observados para os catalisadores CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (Figuras 44-a e 44-b, respectivamente). Após 24 horas de reação, há um aumento da quantidade de intermediários de reação com relação ao azul de metileno, para ambos os catalisadores, e aparecimento de um novo produto de sinal  $m/z=304$ .



Baseado nesses novos sinais  $m/z$  detectados, um esquema simples de reação com intermediários pode ser proposto para oxidação de AM pelos catalisadores CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (Figura 45).

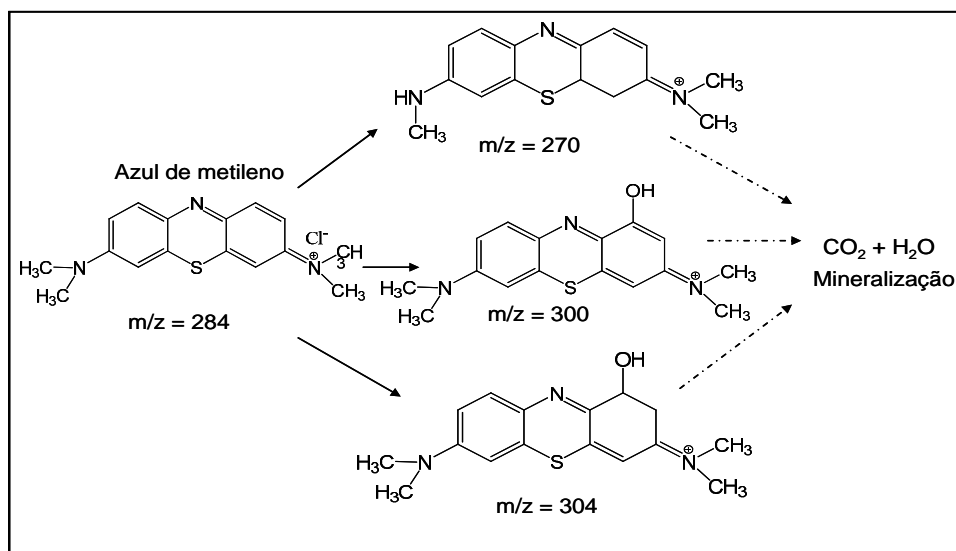


FIGURA 45 – Esquema proposto para oxidação de azul de metileno na presença dos compósitos CAC/Fe e CAC/Fe reduzido.

De acordo com estudos teóricos realizados para a proposição de compostos intermediários da oxidação de azul de metileno (Oliveira et al., 2007; Oliveira et al., 2008), o sinal  $m/z=270$  pode ser atribuído à demetilação da molécula de AM. O sinal  $m/z= 300$  refere-se a uma hidroxilação e o composto com sinal  $m/z=304$  é relatado como referente a uma hidroxilação do anel, seguida da transferência de H para a dupla ligação. Esses intermediários de reação seriam posteriormente oxidados até a completa mineralização em  $CO_2$  e  $H_2O$ . Interessante comentar que a presença de intermediários hidroxilados do composto AM, como, por exemplo, o sinal  $m/z=300$ , confirma a ocorrência de do ataque do radical  $\cdot OH$  ao anel aromático do composto, indicando o mecanismo radicalar para a reação.

Na Figura 46 são apresentados os espectros ESI-MS para identificação dos intermediários de reação da oxidação de AM pelos catalisadores CAK/Fe e CAK/Fe reduzido.

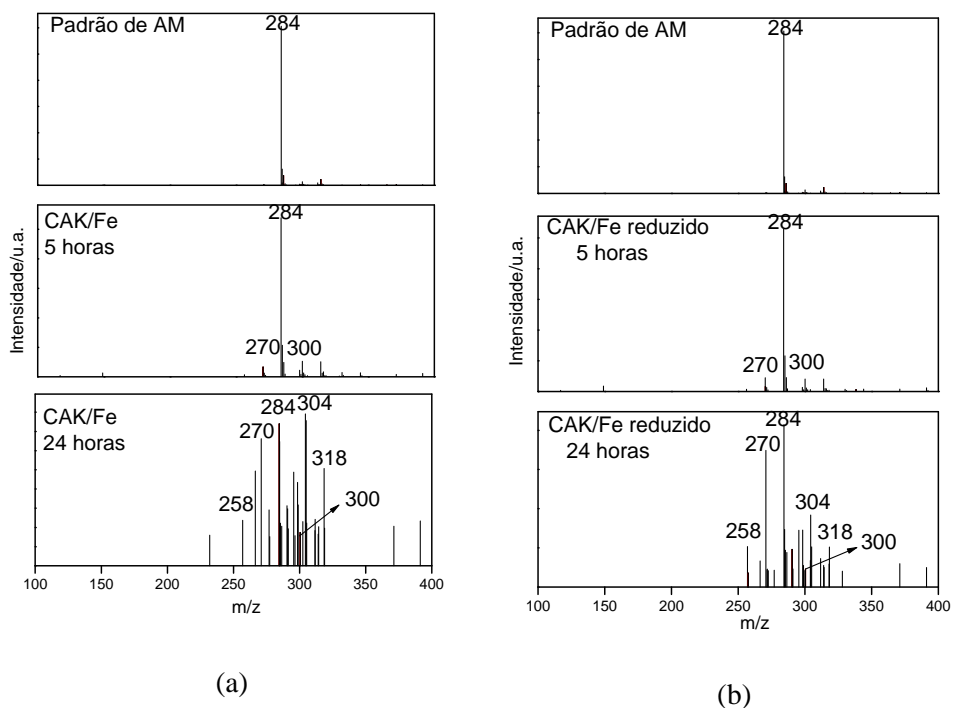


FIGURA 46 – Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM na presença dos catalisadores CAK/Fe (a) e CAK/Fe reduzido (b) após 5 e 24 horas de reação.

Observa-se, como no caso anterior, para a solução padrão de AM, apenas um sinal  $m/z=284$  referente ao corante catiônico (Figuras 46-a e 46-b). Após 5 horas de reação, ocorre o aparecimento de dois novos sinais  $m/z=270$  e  $300$  para ambos os catalisadores (Figuras 46-a e 46-b). Após 24 horas de reação, verifica-se um aumento muito grande da quantidade de intermediários com o aparecimento de novos sinais  $m/z=304$ ,  $318$  e  $258$ , para ambos os catalisadores

(Figuras 46-a e 46- b). Esses resultados mostram que tanto o CAK/Fe quanto o CAK/Fe reduzido mostraram-se altamente eficientes na oxidação do composto modelo AM.

Na Figura 47 é mostrada uma possível rota oxidativa do AM na presença dos catalisadores CAK/Fe e CAK/Fe reduzido.

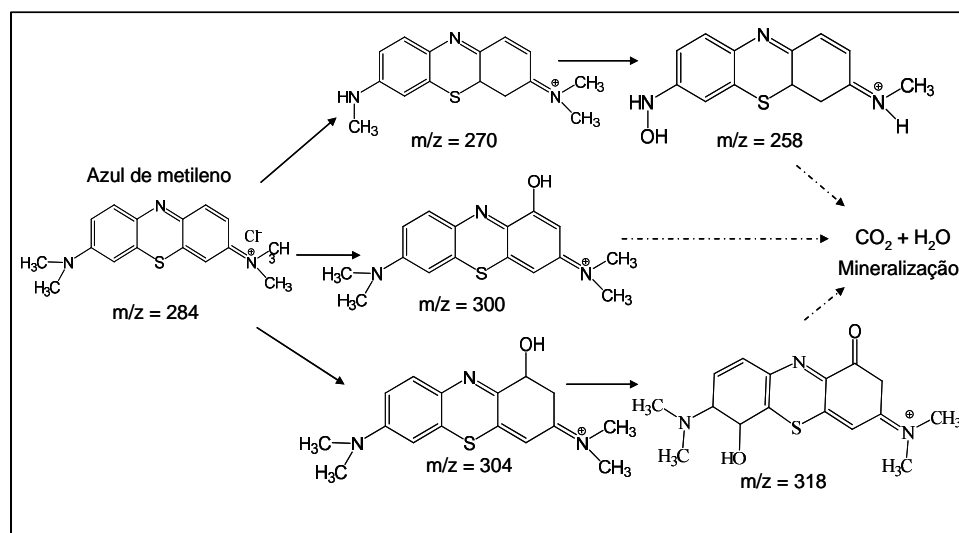


FIGURA 47 – Esquema ilustrativo sobre a formação de possíveis estruturas intermediárias da oxidação do AM, na presença dos compósitos CAK/Fe e CAK/Fe reduzido.

Conforme proposto para os intermediários de oxidação de AM pelos catalisadores CAC/Fe e CAC/Fe reduzido (Figura 45), a demetilação da molécula de AM levaria à formação do produto de sinal  $m/z=270$ , enquanto a hidroxilação do corante e a hidroxilação seguida da seguida de uma transferência de H para a dupla ligação formariam os compostos de sinal  $m/z=300$  e  $304$ , respectivamente. Posteriores oxidações dos intermediários de  $m/z=270$  e  $304$  levariam à formação dos produtos de  $m/z=258$  e  $318$ . Esses

compostos sofreriam novas oxidações até a sua completa mineralização em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.8.5 Análises de remoção de carbono orgânico total (TOC)

A avaliação da taxa de mineralização de um composto orgânico é normalmente realizada por meio de medidas de carbono orgânico total (TOC). Os dados apresentados para a remoção de AM monitorada por UV-vis mostram apenas a descoloração da solução sem evidências da ocorrência da mineralização do composto em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Portanto, as reações de oxidação de AM foram também monitoradas por TOC e os resultados estão apresentados a seguir.

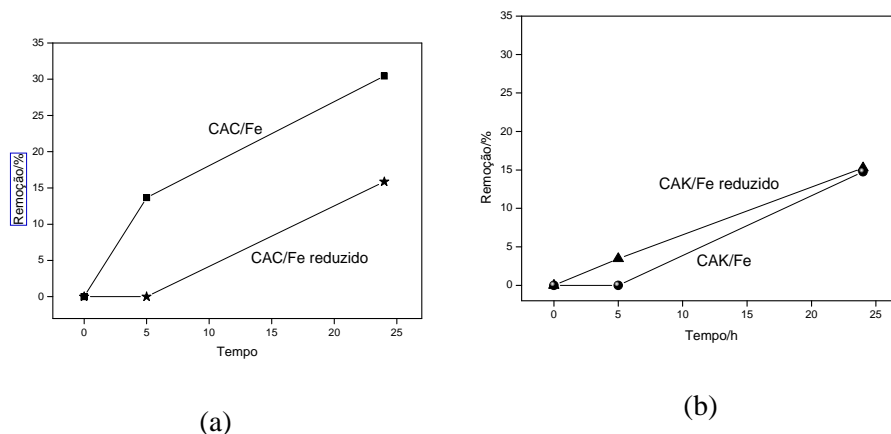


FIGURA 48 – Análise de remoção de AM monitorada por carbono orgânico total (TOC).

As análises de TOC mostram a remoção de, aproximadamente, 16% e 30%, após 24 horas de reação, para os catalisadores CAC/Fe reduzido e CAC/Fe, respectivamente. Os catalisadores CAK/Fe e CAK/Fe reduzido mostraram uma remoção de, aproximadamente, 15%. Importante ressaltar que a remoção da carga orgânica da solução monitorada por TOC pode ocorrer tanto pela mineralização como também pela adsorção do composto AM. Em todos os ensaios de oxidação de AM, a superfície dos catalisadores foi previamente

saturada com o corante por adsorção. Entretanto, a oxidação do AM leva à formação de produtos de oxidação que podem, ainda, ser removidos da solução por adsorção. As moléculas de AM previamente adsorvidas podem também sofrer ataque dos radicais oxidantes e liberar os sítios de adsorção, aumentando a carga orgânica da solução. Além disso, a oxidação do AM, tanto adsorvido quanto em solução, pode levar à formação de produtos de oxidação de menor massa molecular, que teriam acesso aos poros de menor diâmetro não acessíveis ao composto não oxidado. Dessa forma, não se pode afirmar que os resultados observados nas análises de TOC se referem somente à mineralização do AM.

#### 4.9 Testes de lixiviação

Em todos os testes de oxidação realizados, o estudo da estabilidade dos catalisadores no meio reacional é de suma importância, quando se trata de catálise heterogênea. A avaliação da possível lixiviação das fases ativas (óxidos de ferro) da superfície dos carvões e oxidação de AM em meio homogêneo é de grande relevância, visto que a atividade catalítica do ferro em meio homogêneo no processo Fenton é substancialmente maior que em meio heterogêneo (Britto et al., 2008). Para confirmar a natureza heterogênea dos catalisadores preparados, foram realizados testes de lixiviação e os resultados estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – Atividade do ferro lixiviado na oxidação de azul de metileno.

<b>Materiais</b>	<b>Remoção em meio homogêneo/%</b>
<b>CAC/Fe</b>	3,8
<b>CAC/Fe reduzido</b>	2,4
<b>CAK/Fe</b>	2,8
<b>CAK/Fe reduzido</b>	2,4

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram uma capacidade de remoção de AM quase desprezível em sistema homogêneo. Esse resultado indica que os catalisadores preparados possuem alta estabilidade no meio reacional e que os estudos de oxidação de AM apresentados anteriormente ocorrem, basicamente, por meio de um processo heterogêneo, no qual os óxidos de ferro estão depositados na superfície dos carvões ativados.

## 5 CONCLUSÕES

A utilização do resíduo agroindustrial borra de café como precursor para a produção de carvões ativados mostrou-se bastante satisfatória, levando à produção de carvões ativados de textura predominantemente microporosa e com elevada área superficial, à exceção do CA CO<sub>2</sub>. As condições de ativação com CO<sub>2</sub> precisam ser otimizadas, de forma a produzir carvões com área superficial mais elevada.

Os carvões preparados mostraram elevada capacidade de adsorção de fenol e menor eficiência na adsorção de AM. Os diferentes agentes ativantes utilizados (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e vapor d'água) levaram à formação de carvões com propriedades superficiais bastante distintas, que influenciaram fortemente no comportamento adsorptivo dos contaminantes modelo. Além disso, as adsorções de AM e fenol em diferentes pH iniciais da solução mostraram que a adsorção é controlada tanto pela porosidade dos carvões quanto pelos grupos superficiais presentes.

A impregnação de ferro nos carvões CAC e CAK produziu materiais com alta dispersão e alta estabilidade. O tratamento térmico de redução com hidrogênio levou à formação de fases de ferro reduzidas e com propriedades magnéticas.

Nos testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os materiais preparados a partir do carvão da borra de café mostraram maior eficiência quando comparados com os materiais preparados com o carvão comercial, tendo o tratamento térmico de redução com H<sub>2</sub> levado a um aumento considerável na capacidade de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os compósitos preparados mostraram-se também altamente eficientes na remoção de AM por meio dos processos de adsorção e oxidação. Elevada taxa de oxidação de AM foi observada para todos os materiais, sendo ligeiramente

maior na presença dos catalisadores preparados com o carvão da borra. Além disso, esses materiais mostraram a formação de maior quantidade de intermediários da oxidação, conforme visto pelos estudos por ESI-MS. As análises de decomposição de  $H_2O_2$  na presença de orgânico, bem como os resultados da oxidação de AM monitorada por ESI-MS, sugerem que o mecanismo da oxidação do corante AM ocorre por meio de radicais oxidantes.

Importante ressaltar também que os materiais, após o tratamento térmico de redução com  $H_2$ , apesar de terem mostrado um aumento considerável na capacidade de decomposição de  $H_2O_2$ , exibiram capacidade de oxidação de AM ligeiramente menor.

Dessa maneira, o presente trabalho mostrou duas alternativas de uso bastante promissoras para o resíduo agroindustrial borra de café em processos de descontaminação ambiental: (i) a produção de carvão ativado obtendo materiais com elevada capacidade de adsorção e (ii) a produção de compósitos de carvão ativado/óxido de ferro com elevada capacidade de remoção de contaminantes orgânicos por meio de adsorção e oxidação.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHAMED, Y. A. Phenol removal using granular activated carbon from dates stones by  $H_3PO_4$  activation. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, Sofia, v. 9, n. 2, p. 417-430, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Estatísticas da produção agrícola**: safra 2007/2008. Disponível em: <[http://www.abic.com.br/estat\\_pagricola.html#cafe\\_bene0708](http://www.abic.com.br/estat_pagricola.html#cafe_bene0708)>. Acesso em: 06 nov. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 1987.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, C. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 2, p. 278–287, Nov. 2006.

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I.; GARCIA, C. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/ $H_2O_2$  treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 126, n. 1-3, p. 31–39, Nov. 2005.

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 17, p. 8441–8444, Nov. 2008.

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

BRASIL. Ministério do Meio ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 357, 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 29 out. 2008.

BRASIL. Ministério do Meio ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 397, 3 de abril de 2008.** Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que 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. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 29 out. 2008.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. do. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, jan./fev. 2008.

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

CENTRO DE PESQUISAS EM ENERGIA ELÉTRICA. **Relatório técnico 789/00.** Disponível em: <<http://www.cepel.br/~per/download/rer/rt-789-00.pdf>>. Acesso em: 6 nov. 2008.

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

CORNEL, 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 Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 83, n. 1-2, p. 131-139, Feb. 2008.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1-3, p. 171–178, Feb. 2006.

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

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2-3, p. 220–229, Sept. 2008.

DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; THWAITES, M. Activated carbons: production and application. In: PATRIC, J.W. (Ed.). **Porosity in Carbons: characterization and applications**. London: Edward Arnold, 1995. Chap. 9, p. 227-252.

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

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 111, n. 1-3, p. 276–284, Apr. 2008.

GEORGI, A.; KOPINKE, F. 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. 1-3, p. 9-18, Apr. 2005.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, Oxford, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, Oct. 2008.

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

HAYASHI, J.; UCHIBAYASHI, M.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V. G. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 15, p. 2747–2752, 2002.

HUANG, C. P.; HUANG, Y. H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 346, n. 1-2, p. 140–148, Aug. 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCUOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

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

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALLE, J. O. del; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 144, n. 1, p. 42–50, Oct. 2008.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 14, p. 6214–6222, Sept. 2008.

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

LIN, J.; ZHAO, X.; LIU, D.; YU, Z.; ZHANG, Y.; XU H. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2-3, p. 541–546, Sept. 2008.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/ $Fe_2O_3$  e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO. **Porosity in Carbons: modeling in activated carbon.** New York: Elsevier, 2006.

MCKINLEY, J. P.; JENNE, EVERETT A. Experimental investigation and review of the “solids concentration” Effect in adsorption studies. **Environmental Science Technology, Washington**, v. 25, n. 12, p. 2082-2087, Dec. 1991.

MDIC-Alice web. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 17 dez. 2008.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon, Oxford**, v. 38, n. 14, p. 1995–2001, 2000.

MORENO-PIRAJÁN, J. C. **Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones.** Bogotá: Universidad de los Andes/Ediciones Uniandes, 2007. 420 p.

MOURA, F.C.C.; ARAUJO, M.H.; COSTA, R.C.C.; FABRIS, J.D.; RDISSON, 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<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. **Chemosphere, Oxford**, v. 60, n. 8, p. 1118–1123, Aug. 2005.

MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Amsterdam, v. 92, n. 8, p. 857–863, Aug. 2008.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1-3, p. 189–194, Mar. 2005.

NEVSKAIA, D.M.; CASTILLEJOS-LOPEZ, E.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Treated Carbon Materials. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 38, n. 21, p. 5786-5796, Nov. 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1-3, p. 33–50, Mar. 2003.

NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 9, p. 1327–1336, 2001.

OLIVARES-MARIN, M.; FERNANDEZ-GONZALEZ, C.; MACIAS-GARCIA, A. Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones. **Adsorption, Dordrecht**, v. 14, n. 4-5, p. 601–610, Oct. 2008.

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.

OLIVEIRA, D. Q. L.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUILHERME, L. R. G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 1, p. 280–284, Feb. 2008a.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 2177–2183, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. **Carbon**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 2279-2284, 2004.

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 the presence of Nb on oxidation reactions in water: computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 3-4, p. 169–176, Sept. 2008b.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 1719–1728, Oct. 2006.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, Nov./dez. 2008.

QUINTANILLA, A.; MENÉNDEZ, N.; TORNERO, J.; CASAS, J. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 1-2, p. 105-114, May 2008.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRÍGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 86, n. 1-2, p. 69-77, Feb. 2009.

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

SANTAMARINA, J. C.; KLEIN, K. A.; WANG, Y. H.; PRENCKE, E. Specific surface: determination and relevance. **Canadian Geotechnical Journal**, Ottawa, v. 39, n. 1, p. 233-241, Feb. 2002.

SCHETTINO, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

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

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, W. R. M. **Iron oxides in the laboratory**. 2. ed. New York: J. Wiley-VCH, 2000.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 284, n. 1, p. 78-82, Apr. 2005.

SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W. C. E.; SCHUCHARDT, U. Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses? **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 31, n. 8, p. 485-493, Aug. 1998.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active Carbon**: manufacture, proprieties and applications. Amsterdam: Elsevier, 1970.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 13, p. 5374–5383, Sept. 2008.

SOUZA, W. F.; GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GUARIEIRO, A. L. N.; CARVALHO, K. T. G. Natural and H<sub>2</sub>-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 278, n. 1-2, p. 145–151, Dec. 2007.

SPAHIS, N.; ADDOUN, A.; MAHMOUDI, H.; GHAF FOUR, N. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. **Desalination**, v. 222, n. 1-3, p. 519–527, 2008.

SU, F.; LV, L.; HUI, T. M.; ZHAO, X. S. Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. **Carbon**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 1156–1164, May 2005.

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 5, p. 734–739, Mar. 2006.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 127, n. 1-3, p. 111–119, Mar. 2007.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 126, n. 1-3, p. 86–90, Nov. 2005.

TIMUR, S.; IKIZOGLU, E.; YANIK, J. Preparation of Activated Carbons from *Oreganum* Stalks by Chemical Activation. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 6, p. 2636-2641, Nov. 2006.

VIJAYARAJ, M.; GOPINATH, C. S. On the “Active spacer and stabilizer” role of Zn in Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the selective mono-N-methylation of aniline: XPS and catalysis study. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 241, n. 2, p. 83–95, Oct. 2006.



XUN, Y.; SHU-PING, Z.; WEI, X.; HONG-YOU, C.; XIAO-DONG, D.;  
XIN-MEI, L.; ZI-FENG, Y. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous  
carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 310, n. 1, p.  
83–89, June 2007.