UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ARIANNE MADUREIRA BARCELOS

SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE PESTICIDA DE ÁGUA

Rio de Janeiro
2016

UFRJ

Arianne Madureira Barcelos

SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE PESTICIDA DE ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Ana Maria Rocco, D.Sc.

Co-orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

B242s Barcelos, Arianne Madureira.
SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE PESTICIDA DE ÁGUA / Arianne Barcelos. – 2016.
100 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Ana Maria Rocco.
Co-orientação: Profa. Dra. Fabiana Valéria da Fonseca.

1. Nanopartículas. 2. Carvão ativado. 3. Pesticidas. 4. Óxido de Ferro. 5. Micropoluentes. I. Título.

CDD 660

UFRJ

Arianne Madureira Barcelos

SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DE PESTICIDA DE ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em, 22 de dezembro de 2016.

_____

Profª. Ana Maria Rocco, D.Sc., UFRJ

_____

Profª. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., UFRJ

_____

Profº. Claudio Jose de Araujo Mota, D.Sc., UFRJ

_____

Profª. Thais Delazare, D.Sc., IQ-UFRJ

_____

Profª. Luiza Cristina de Moura, D.Sc., IQ-UFRJ

Rio de Janeiro
2016

“Dedico esta dissertação aos meus pais Marcio Luiz e Sandra Helena, meus avós maternos Vovô Tião (em memória) e Vovó Tonha, avós paternos (em memória) Vovô Milton e Vovó Lili, a minha irmã Rafaela e meu noivo Luiz Paulo. ”

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus que me deu saúde, inteligência, força e perseverança para superar meus limites.

Aos meus pais Marcio Luiz e Sandra Helena, como primeiros educadores, que sempre me incentivaram, apoiaram e me deram todas as condições e suporte para que me desenvolvesse como pessoa e profissional.

Agradeço imensamente a minha orientadora D.Sc. Ana Maria Rocco, por ter acreditado em mim e no projeto, por toda sua dedicação, entusiasmo, zelo e interesse, sem os quais não seria possível a concretização desse trabalho.

Agradeço a minha co-orientadora D.Sc. Fabiana Valéria da Fonseca pela atenção, disponibilidade e paciência que sempre me atendeu.

Agradeço aos amigos e companheiros de jornada Karen e Alexandre do grupo de Materiais Condutores e Energia; aos colegas e colaboradores do LABTARE especialmente ao Hélio, Leandro, Larissa e o Kleby; ao Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio; agradeço à Rosana do Laboratório de Compósitos e Análises Térmicas – LABTER; agradeço à Beth do Laboratório de Processos de Separação com Membranas; à Leonice responsável pelo Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ e à professora Luiza Cristina pelo auxilio na obtenção da espectroscopia RAMAN. A todos os colegas e professores que participaram desta jornada.

Agradeço a minha irmã Rafaela por sempre me dar forças para persistir e ir em busca de meus sonhos e anseios.

Um agradecimento especial ao meu noivo Luiz Paulo pela amizade, pelo conforto nas horas mais difíceis, pelo seu amor, carinho, dedicação e cuidado para comigo, e também pela sua participação incansável ao meu lado nesses anos de projeto.

Enfim, sou grata a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização desta dissertação

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não
é senão uma gota de água no mar. Mas o mar
seria menor se lhe faltasse uma gota. ”

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

BARCELOS, Arianne Madureira. **Sistemas nanocompósitos carvão/óxido de ferro para remoção de pesticida de água**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Neste trabalho são reportadas as sínteses e caracterizações de sistemas nanocompósitos Carvão Ativado (CA): nanopartículas de óxido de ferro (FeOxn) e suas caracterizações por espectroscopias vibracionais FTIR e Raman, por termogravimetria, difração de raios X e redução a temperatura programada. Suas atividades em testes de remoção de micropoluentes utilizando-se como analito o pesticida 2,4 Diclorofenoxiacetico (2,4-D) em solução aquosa foram estudadas por testes de adsorção em solução e em coluna de pequena escala.

Optou-se por uniformizar a razão nominal de CA/FeOxn escolhendo-se as razões 5/1 e 1/1 (massa de carvão ativado : massa de óxido de ferro) no preparo dos sistemas por três diferentes metodologias. Foram empregados os métodos de co-precipitação e de impregnação do suporte de CA, este último seguido por tratamento térmico das amostras a alta temperatura e em atmosfera inerte para formação do óxido. As análises de FTIR mostraram a necessidade de tratamento térmico em atmosfera inerte, por haver presença de grupos como carbonila de cetonas e hidroxila de ácidos na superfície das amostras do CA puro e dos nanocompósitos. As amostras preparadas em atmosfera inerte foram ainda caracterizadas espectroscopicamente por Raman, difração de raios X e redução a temperatura programada, para determinação das fases de óxido presentes nas amostras e, termicamente, por análise termogravimétrica. Pelo DRX foram determinados tamanhos de cristalitos de 2 até 10,2 nm. O tamanho de cristalito aumentou com a concentração e com a temperatura de tratamento. Por análise termogravimétrica observou-se a estabilidade térmica do sistema nanocompósito e do CA, em ar e em atmosfera inerte, sendo nesta última, acima de 500 ºC.

As análises de espectroscopia Raman, de difração e de Redução a Temperatura Programada (TPR) indicaram a presença de misturas de fases goetita\maghemita para as amostras das séries CAFe1 e CAFe3, obtidas por método de impregnação e, magnetita\maghemita para a série de amostras CAFe2, obtidas por coprecipitação, indicando ser a fase obtida mais dependente do método de preparo, do que da concentração de reagentes. As diferentes análises corroboraram entre si.

Nos testes de adsorção, segundo a norma ASTM 3860-98, as amostras obtidas pelo método de impregnação apresentaram melhor desempenho, sendo que a amostra CAFe35 mostrou % de remoção do pesticida 42% maior do que o CA puro, nas mesmas condições de análise. Esta amostra empregada em teste de coluna de pequena escala apresentou saturação em 84 h, tempo praticamente igual ao observado na literatura para ensaio com o mesmo CA, entretanto, com massa de adsorvente 2,5 vezes menor do que a referência, indicando ser muito promissora na remoção de micropoluentes da água.

Palavras-chave: Nanopartículas. Carvão ativado. Pesticidas. Óxido de Ferro. Micropoluentes.

ABSTRACT

BARCELOS, Arianne Madureira. **Sistemas nanocompósitos carvão/óxido de ferro para remoção de pesticida de água**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

This work exposes syntheses and characterizations of activated carbon nanocomposites (CA): iron oxide nanoparticles (FeOxn). The obtained nanocomposites were characterized by FTIR and Raman vibration spectroscopies, by thermogravimetry, X-ray diffraction and programmed temperature reduction. Its ability to remove micropollutants using the 2,4-D dichlorophenoxyacetic (2,4-D) pesticide in aqueous solution was studied by Rapid Small-Scale Column Tests adsorption.

The currently research standardized the nominal ratio of coal: nanoparticles ratios 5: 1 and 1/1 (coal mass: iron oxide mass) and preparation of the systems by three different methodologies. Co-precipitation and impregnation methods were employed in the supported carbon followed by heat treatment of samples at high temperature and in atmosphere for oxide formation. At FTIR analyzes was employed heat treatment in inert atmosphere because the presence of groups such as carbonate of ketones, hydroxyl of acids on the surface of pure coal and nanocomposites samples in the methods in which the compounds were not reactive. Samples prepared in an inert atmosphere were further characterized by Raman spectroscopy, by X-ray diffraction and by programmed temperature reduction, for determination of oxide phases present in samples and thermally by thermogravimetric analysis. DRX analyzes, was used in the determination of characterization of crystalline materials and the size of particles of crystals in the form of powder with a maximum of 10 nm down to 2 nm. The crystal size had, as expected, increased with a concentration and a treatment temperature. Thermal stability of the nanocomposite system and coal was observed in air and inert atmosphere, with the latter being above 500 ºC.

Raman spectroscopy, diffraction and TPR analysis indicated presence of goethite / magnetite mixtures phases for the samples series CAFe1 and CAFe3, obtained by impregnation method followed by thermal treatment in inert atmosphere, magnetite / maguemite for samples series CAFe2, obtained by the co-precipitation method, which was the phase more dependent of the preparation method instead of the concentration of reagents. The different analyzes corroborated each other.

The adsorption tests, according to ASTM 3860-98, show that samples obtained by the impregnation method presented better performance, once CAFe35 sample showed % of pesticide removal 42% higher than pure coal under the same conditions of analysis. This sample was used in the test of the small scale column that got the saturation in 84 hours, it was practically the same result as the one observed in the literature for the same coal test, however, with a nanocomposite mass 2.5 times smaller than reference, showing to be very promising in the removal of micropollutants from the water.

Keywords: Nanoparticles. Activated charcoal. Pesticides. Iron oxide. Micropollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação das dimensões das nanopartículas com outros materiais de larga-escala (adaptado de AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014). ---------- 23

Figura 2. Modelo esquemático do Carvão Ativado adaptado de HENNING e SCHÄFER (1993) ---------- 28

Figura 3. Coluna de pequena escala para teste rápido. (Fonte: o autor**)** ---------- 29

Figura 4. Classificação das Isotermas de adsorção, segundo a IUPAC (SING, 1982). ------- 33

Figura 5. Estrutura cristalina da goetita (OLIVEIRA *et. al*, 2013). ---------- 36

Figura 6. Estrutura cristalina da magnetita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). ------ 37

Figura 7. Estrutura cristalina da maghemita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). ----- 38

Figura 8. Fluxograma da etapa de pré-tratamento do carvão ativado com HCl e NaOH formando a amostra CAP1, precursor de CAFe1. ---------- 48

Figura 9. Fluxograma da etapa de tratamento do CAP1 com $Fe(NO_3)_3$ para a formação de CAFe1 de acordo com a metodologia de CHEN (CHEN *et al.*, 2014). ---------- 49

Figura 10. Fluxograma para a preparação do nanocompósito carvão/óxido de ferro, CAFe2. (CASTRO *et al.*, 2009a) (CASTRO *et al.*, 2009b) (OLIVEIRA *et al.*, 2003) ---------- 50

Figura 11. Fluxograma da etapa de pré-tratamento do carvão com HNO_3, formando o CAP2. ---------- 51

Figura 12. Fluxograma da etapa de preparação do nanocompósito CAFe3. ---------- 52

Figura 13. Sistema montado para tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte de N_2. ---------- 53

Figura 14. Equipamento Shaker (430/RDBP) Nova Ética, usado na saturação das amostras em solução do pesticida. ---------- 56

Figura 15. Estrutura Química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (NIST. 2016) ---------- 56

Figura 16. 1. Reservatório com pesticida diluído em água; 2. Bomba dosadora; 3. Coluna rápida de pequena escala; 4. Amostrador automático; 5. Tubos tipo Falcon para coleta de amostras; 6. Reservatório para descarte; 7. Computador/Software para programação de coleta de amostras; 8. Saída para controle de pressão e eliminação de ar no sistema. (Instalações LABTARE.) ---------- 57

Figura 17. 1. Amostrador automático; 2. Tubos tipo Falcon para coleta de amostras; 3. Reservatório para Descarte; 4. Computador/Software para programação de coleta de amostras. (Instalações LABTARE.) ---------- 58

Figura 18. 1. Reservatório com pesticida diluído em água; 2. Bomba dosadora; 3. Coluna rápida de pequena escala; 4. Saída para controle de pressão e eliminação de ar no sistema. (Instalações LABTARE.) ---------- 58
Figura 19. Detalhes da coluna rápida de pequena escala (Instalações LABTARE.) ---------- 59
Figura 20. 1. Elemento filtrante 2. Elemento filtrado; 3. Conjunto Bomba de vácuo. -------- 59
Figura 21. Imagem representativa da amostra obtida do CAFe ---------- 60
Figura 22. Difratograma de raios X da amostra CAFe11, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 36,6; 39,9° atribuídos aos planos (110), (120), (130), (111), (121) da Goethita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 18,3 e 43,2° atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346). ---------- 61
Figura 23. Difratograma de raios X da amostra CAFe15, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 50,6; 68,5º atribuídos aos planos (110), (120), (130), (211) e (301), respectivamente da estrutura da Goetita (JCPDS 29-0713)). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 23,7; 33,8 e 43,2º atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346). ---------- 61
Figura 24. Difratograma de raios X da amostra CAFe21, mostrando os picos a 2θ = 30,4; 35,8; 43,5; 57,6; 63,3º atribuídos aos planos (220), (311), (400), (511) e (440), respectivamente da estrutura da magnetita. (JCPDS 75-0449). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 21,2; 26,3, 33,2, 59,1 e 68,5º atribuídos à goetita. ---------- 62
Figura 25. Difratograma de raios X da amostra CAFe25, mostrando os picos a 2θ =35,8; 43,5; 57,6; 63,3º atribuídos aos planos (311), (400), (511), (440), respectivamente da estrutura da magnetita. (*) picos de menor intensidade a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 59,1 e próximo a 68,5º atribuídos à goetita. (JCPDS 29-0713) ---------- 62
Figura 26. Difratograma de raios X da amostra CAFe31, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 36,2; 50,6; 59,1; 68,5º atribuídos aos planos (110), (120), (040), (211), (160) e (301), respectivamente da Goetita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 23,7; 33,8 e 43,2º atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346). ---------- 63
Figura 27. Difratograma de raios X da amostra CAFe35, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 36,2; 50,6; 59,1; 68,2º atribuídos aos planos (110), (120), (040), (211), (160), (301), respectivamente da Goetita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 14,9, 23,7 e 43,2º são atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346). ---------- 63
Figura 28. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe11. As linhas tracejadas auxiliam a identificar faixas de temperatura e etapas de reação, evidenciando a área sob a curva. ---------- 67

Figura 29. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe21. --- 67
Figura 30. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe35. --- 68
Figura 31. Curvas de TGA/DTA para as amostras da série CAFe de (a) até (f) em atmosfera de N_2 e para a amostra de carvão ativado sem tratamento (g), com taxa de aquecimento 10 ^{o}C/min. ---------- 70
Figura 32. Espectros vibracionais no infravermelho na região espectral de 500 a 4000 cm-1 das amostras da série CAFe tratadas termicamente ao ar. Amostras analisadas na forma de pó. ---------- 72
Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 500 a 4000 cm-1 das amostras da série CAFe tratadas termicamente em atmosfera de nitrogênio. Amostras analisadas na forma de pó.---------- 73
Figura 34. Espectros vibracionais no infravermelho na faixa espectral de 500 a 4000 cm-1 das amostras das amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35 tratadas termicamente em atmosfera de N_2. Espectros obtidos a partir de pastilhas de KBr.---------- 74
Figura 35. Espectros Raman entre 100 e 2000 cm-1 para as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35. ---------- 76
Figura 36. Espectro UV-vis para o pesticida 2,4-D.---------- 79
Figura 37. Curva de calibração para a determinação da concentração de soluções do pesticida 2,4-D**.**---------- 79
Figura 38. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do carvão ativado empregado. ---------- 80
Figura 39. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe11 empregado. ---------- 82
Figura 40. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe15 empregado. ---------- 83
Figura 41. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe21 empregado. ---------- 83
Figura 42. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe25 empregado. ---------- 84
Figura 43. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe31 empregado. ---------- 84
Figura 44. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe35 empregado. ---------- 85

Figura 45. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe15 e CAFe11. ---------- 85
Figura 46. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe25 e CAFe21. ---------- 86
Figura 47. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe35 e CAFe31. ---------- 86
Figura 48. Relação entre a capacidade adsortiva do nanocompósito CAFe35 para remoção do pesticida 2,4D e a concentração de equilíbrio após 2h de contato. ---------- 87
Figura 49. Isoterma de Langmuir linearizada do nanocompósito CAFe35 para remoção do pesticida 2,4D. ---------- 87
Figura 50. Curva de ruptura do carvão Carbomafra C119 para remoção do pesticida 2,4D. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de potenciais aplicações da nanotecnologia no tratamento de água e rejeito (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014). ---------- 24

Tabela 2. Exemplos de nanopartículas e nanomateriais usados na remediação ambiental (CLOETE *et al.*, 2010). ---------- 25

Tabela 3. Compostos contendo ferro: óxi-didroxi, hidróxidos e óxidos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). ---------- 34

Tabela 4. Método de obtenção de óxidos de ferro magnéticos usados como materiais para tratamento de efluentes. (MATEI; PREDESCU; VASILE, 2011). ---------- 43

Tabela 5. Parâmetros do sistema de teste de coluna rápida em pequena escala (RSSCT) ---- 59

Tabela 6. Dados JCPDS com ângulo 2θ planos correspondentes e atribuição da estrutura cristalina. ---------- 64

Tabela 7. Tamanhos aparentes de partículas obtidos a partir dos difratogramas. ---------- 66

Tabela 8. Atribuições de bandas Raman para as três fases de óxido de ferro encontradas neste trabalho, assim como para o carbono grafite e amorfo. ---------- 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACF	Fibra de Carvão Ativado
AM	Azul de metileno
ARB	Ácido vermelho B
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
CAP	Carvão ativado pré-tratado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EBCT	*Empty-Bed Contact Time*
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standard
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
POA	Processos Oxidativos Avançados
RSSCT	*Rapid Small Scale Test*
UV	Ultra Violeta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **17**
2. OBJETIVOS **20**
2.1. OBJETIVO GERAL **20**
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS: **20**
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **21**
3.1. A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA **21**
3.2. NANOTECNOLOGIA **22**
3.3. CARVÃO ATIVADO **26**
3.3.1. Propriedades do Carvão Ativado - Tamanho de Poro 27
3.4. ADSORÇÃO **28**
3.4.1. Adsorção em leito fixo 29
3.4.2. Teste rápido de coluna em pequena escala (RSSCT) 30
3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO **30**
3.5.1. Isoterma de Langmuir 31
3.5.2. Isoterma de Freundlich 32
3.6. ÓXIDO DE FERRO **34**
3.6.1. Goetita 35
3.6.2. Magnetita 36
3.6.3. Maghemita 37
3.7. ÓXIDOS DE FERRO NA REMEDIÇÃO AMBIENTAL **38**
3.8. ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES **39**
3.8.1. Processos oxidativos avançados 39
3.8.2. Tecnologia Fotocatalítica 40
3.9. SISTEMAS COMBINADOS (COMPÓSITOS/NANOCOMPÓSITOS COM CARBONO) **40**
3.10. ÓXIDOS DE FERRO COMO AGENTES REDUTORES **42**
3.11. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO **42**
3.12. SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO/ NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO. **44**
4. MATERIAIS E MÉTODOS **47**

4.1. PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS 47

4.2. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 1 47

4.3. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 2 49

4.4. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 3 50

4.5. MONTAGEM DE FORNO TUBULAR COM REATOR DE QUARTZO EM LINHA DE GÁS INERTE PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.52

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS 53

4.6.1. Difração de raios X 53

4.6.2. Espectroscopia vibracional no infravermelho 54

4.6.3. Redução a temperatura programada 54

4.6.4. Análise térmica, termogravimetria 55

4.7. TESTES DE ADSORÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS 55

4.7.1. Isotermas de adsorção 55

4.8. ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS SOLUÇÕES DO PESTICIDA ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACETICO APÓS OS TESTES DE ADSORÇÃO. ... 56

4.9. TESTE EM COLUNA RÁPIDA DE PEQUENA ESCALA 56

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 60

5.1. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 60

5.2. CARACTERIZAÇÃO POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA66

5.3. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA 69

5.4. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO 71

5.5. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN 76

5.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO 78

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA RÁPIDA DE PEQUENA ESCALA E ISOTERMA. 87

5.8. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO POR MEIO DA CURVA DE RUPTURA 88

6. CONCLUSÕES 90

7. PERSPECTIVAS FUTURAS 92

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 93

1. INTRODUÇÃO

A água é vital para a existência de todos os organismos vivos, mas este recurso valorizado está cada vez mais ameaçado à medida que aumenta a densidade demográfica no planeta e, consequentemente, aumenta a demanda por água potável, para fins domésticos e atividades econômicas. A captação de água para uso doméstico, a produção agrícola, a mineração, a produção industrial, a geração de energia e as práticas florestais podem levar à deterioração da qualidade e da quantidade de água que afeta não apenas o ecossistema aquático, mas também a disponibilidade de água potável para consumo humano (CARR; NEARY, 2008).

A ampliação das cidades e o desenvolvimento urbano nas últimas décadas têm intensificado intervenções antrópicas no planeta Terra, no qual é raro encontrar um ecossistema que não tenha sentido a interferência direta e/ou indireta do homem, como por exemplo, poluição de águas superficiais e contaminação de lençóis freáticos (GOULART; CALLISTO, 2003).

Milhões de pessoas estão expostas a perigosos níveis de contaminantes biológicos e poluentes químicos na água potável devido à gestão inadequada de águas residuais urbanas, industriais ou agrícolas. Água contaminada serve como um mecanismo para transmitir doenças, como diarreia, cólera, disenteria, febre tifoide entre outras. A Organização Mundial da Saúde estima que, em 2008, a doença diarréica matou 2,5 milhões de pessoas, e considerando apenas as crianças com menos de cinco anos, este número é maior do que a soma das mortes por AIDS e malária (WHO, 2013).

A qualidade da água não é nem uma condição estática de um sistema, nem pode ser definida pela medição de apenas um parâmetro. Em vez disso, é variável em tempo e espaço e requer monitoramento de rotina para detectar padrões espaciais e mudanças ao longo do tempo. Há uma gama de componentes químicos, físicos e biológicos que afetam a qualidade da água e centenas de variáveis podem ser examinadas e medidas. Algumas variáveis fornecem uma indicação geral da poluição da água, enquanto outras permitem o rastreamento direto das fontes de poluição (CARR; NEARY, 2008).

Pesquisas realizadas em diversas regiões do planeta apontam que a quantidade de produtos utilizados na agricultura a atingirem os ambientes aquáticos é baixa. Porém, pesticidas resistentes têm sido verificados em águas superficiais e subterrâneas, em concentrações frequentemente baixas por serem, em geral, de baixa solubilidade em água ou por estarem diluídos. Em regiões agrícolas, entretanto, com doses elevadas de pesticidas, pode ocorrer, após chuvas subsequentes, o aumento da sua concentração nas fontes de água. Esta

ainda pode aumentar em decorrência da ação de uma variedade de organismos aquáticos, que podem concentrar em até 1000 vezes o pesticida, não existindo um nível de segurança previsível quando ocorre está biomagnificação (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Especificamente, o herbicida 2,4-D, de acordo com as informações técnicas obtidas da Força-tarefa - Dow AgroSciences/Basf/Milenia (DOW AGROSCIENCES; BASF; MILENIA, 2016), apresenta-se em baixa concentração no solo. De acordo com os estudos de dissipação do ácido, sal e éster, a meia-vida média do 2,4-D no solo varia de 4 a 10 dias. Isso significa que, se aplicarmos 1 litro/ha de 2,4-D sobre uma determinada área, a cada 4-10 dias teremos a metade dessa quantidade, ou seja, 0,5 litro/ha. Passados mais 4-10 dias, teremos 0,25 litro/ha, e assim por diante até a completa degradação.

Por outro lado, a sua degradação em água pode variar de 1-28 dias, dependendo do nível de oxigênio presente. Quanto mais oxigênio houver, mais rapidamente o 2,4-D será degradado. A Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde preconiza que o limite máximo de 2,4-D em água potável seja de 30 μg/L, igual ao que recomenda a Organização Mundial da Saúde (DOW AGROSCIENCES; BASF; MILENIA, 2016).

Inúmeras técnicas têm sido adotadas para remover/tratar contaminantes tóxicos, metais pesados e substâncias orgânicas da água, tais como: processo de oxidação avançada, adsorção, tratamentos químicos, troca iônica, precipitação química, osmose inversa, evaporação e filtração por membranas. A maioria desses processos apresenta vantagens peculiares, mas também desvantagens como alto investimento e custo operacional ou o descarte dos resíduos gerados. Estudos têm mostrado o desenvolvimento de carvão ativado, CA, (KOBYA *et al.*, 2005) como uma alternativa de baixo custo para a remoção de poluentes persistentes presentes na água.

Geralmente materiais porosos, por serem considerados bons adsorventes, têm papel fundamental nos métodos de separação por adsorção e purificação (SWELAM *et al.*, 2015). A escolha de um ou mais processos a serem combinados para o tratamento da água dependem dos padrões de qualidade a serem encontrados e do tratamento mais efetivo associado a custo razoavelmente mais baixo. Portanto, os principais fatores que devem ser considerados nessa decisão das tecnologias de tratamento a serem aplicadas, segundo SWELAM *et al.*(2015) são:

a) A qualidade da água/efluente original;
b) Remoção de contaminantes precursores e persistentes;
c) Opções de tratamento convencionais;
d) Flexibilidade do tratamento;

e) A capacidade de fácil descontaminação;
f) Eficiência do sistema final de tratamento do efluente;
g) Estudos econômicos;
h) Avaliação do ciclo de vida para determinar a compatibilidade ambiental da tecnologia de tratamento de águas residuais;
i) Usos potenciais da água tratada.

Associado ao uso de carvão, na literatura, tem sido reportado o uso de compósitos de CA e óxidos de ferro (BHATNAGAR *et al.*, 2013). A nanotecnologia, tem se mostrado uma promessa para o século XXI em praticamente todos os setores industriais, na saúde e, em especial, no meio ambiente, sendo que quando empregada para este fim, é denominada "nanoambiente". Neste sentido, vários nanomateriais baseados em carbono, como nanotubos de carbono, grafeno, carvão ativado e nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) têm sido estudados, entretanto, nanomateriais com óxido de ferro precisam ainda ter sua atuação, em especial quando suportados em carbono, esclarecida (XU *et al.*, 2012). Nanopartículas de óxido de Fe podem ser usadas puras ou suportadas em estruturas de carbono.

Diversos são os métodos empregados na obtenção dos nanocompósitos (RIBEIRO *et al.*, 2016), os quais resultam em propriedades sinérgicas entre os componentes dos nanocompósitos híbridos. Dentre elas, um aumento da capacidade adsortiva do CA, de sua estabilidade estrutural, retenção do metal em função da estrutura do suporte de CA e aumento da capacidade de regeneração do CA depois de saturado com os poluentes.

Várias são as metodologias de preparo dos nanocompósitos, porém, é difícil estabelecer fatores de comparação entre os diferentes sistemas, pois além dos métodos serem diferentes, as razões CA/FeOxn (FeOxn designação para nanopartícula de óxido de ferro) também o são, resultando comumente em diferentes fases de óxido, em misturas dos mesmos e em misturas de diferentes concentrações. Portanto, a eficiência de remoção para os mesmos poluentes é difícil de comparar. Apesar de estruturas como nanotubos de carbono e grafeno serem empregadas em alguns estudos, estas têm ainda hoje um custo elevado e a produção em larga escala das estruturas puras ou dos sistemas nanocompósitos é ainda difícil. Vários métodos são também de custo elevado e de difícil escalonamento.

Nesse contexto, dentre vários sistemas possíveis (abordados na revisão bibliográfica), buscando soluções eficazes e econômicas para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em meio aquoso, o presente trabalho visou realizar um estudo para a obtenção de óxidos de ferro suportados em carvão ativado. Objetivou-se empregar metodologias diferentes de baixo custo, tentando uniformizar parâmetros como as concentrações dos componentes do nanocompósito, para permitir comparação da capacidade adsortiva dos diferentes sistemas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar sistemas nanocompósitos formados por carvão ativado e óxido de ferro pelos métodos de co-precipitação e impregnação, testando-as para remoção do pesticida 2,4-Diclorofenolacético (2,4D) em solução aquosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

a) Obter nanocompósitos CA/FeOxn por métodos de co-precipitação e impregnação do suporte empregando-se razões nominais em massa nos diferentes sistemas, considerando-se CA/FeOxn 5/1 e 1/1, para tornar possível a comparação da atividade de remoção de poluente nos diferentes sistemas.

b) Usar diferentes razões CA/FeOxn para comparação do efeito da concentração dos reagentes nas fases de óxido de ferro obtidas, assim como no tamanho das nanopartículas.

c) Avaliar a capacidade adsortiva dos nanocompósitos formados por carvão ativado e óxido de ferro para remoção do pesticida 2,4 Diclorofenolacético em solução aquosa.

d) Comparar a eficiência de remoção do pesticida 2,4 Diclorofenolacético pelo processo de adsorção com o carvão ativado puro e com os nanocompósitos CA/FeOxn.

e) Caracterizar as amostras preparadas por Difração de raios X, Redução a Temperatura Programada, Termogravimetria, Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia RAMAN.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA

A qualidade e quantidade da oferta de água tornaram-se fatores limitantes para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola, sendo imprescindível o seu uso consciente. Mesmo regiões com abundância de recursos hídricos, experimentam conflitos de uso e restrições de consumo que comprometem o desenvolvimento econômico e a qualidade de vida. Nessas condições, o reuso e a conservação da água tornaram-se peças-chave em circunstâncias de baixa disponibilidade ou insuficiência de recursos hídricos. No Brasil, o uso de efluentes tratados da agricultura, das áreas urbanas, para fins não potáveis, no atendimento da demanda industrial e na recarga artificial de aquíferos, possui um potencial significativo de aplicação. Cabe, portanto, institucionalizar, regulamentar e promover o reuso de água, fazendo com que a prática se desenvolva de acordo com princípios técnicos adequados, seja economicamente viável, socialmente aceita, e segura (HESPANHOL, 2002).

O fornecimento de água segura às pessoas em todo o mundo e a promoção da utilização sustentável dos recursos hídricos são metas fundamentais dos Objetivos de Desenvolvimento do Milénio da Organização das Nações Unidas (ONU). Para isso, a capacidade de acompanhar adequadamente o progresso para minimizar os impactos nos ambientes naturais e melhorar o acesso dos seres humanos à água segura depende da disponibilidade de dados que documentam tendências no espaço e no tempo. Assim, o monitoramento contínuo da qualidade e da quantidade de água nos recursos hídricos superficiais e subterrâneos é uma atividade necessária em todos os níveis de governo: local, nacional e internacional (CARR; NEARY, 2008).

Quando utilizamos o termo "qualidade de água", é necessário compreender que esse termo não se refere, necessariamente, a um estado de pureza, mas simplesmente às características químicas, físicas e biológicas, e que, conforme essas características, são estipuladas diferentes finalidades para a água. Assim, a política normativa nacional de uso da água, como consta na resolução número 20 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), procurou estabelecer parâmetros que definem limites aceitáveis de elementos estranhos, considerando os diferentes usos (MERTEN; MINELLA, 2002). Considere-se por elementos estranhos, qualquer elemento que não seja esperado na água para determinado uso.

Deste modo, segunda a portaria número 020/CONAMA/86, os limites máximos de contaminantes em águas são estabelecidos dependendo de seu destino; sendo que, dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Resolução 36/GM de 19.01.90 do Ministério da Saúde (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao

Abastecimento de Populações Humanas) estabelece limites de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo: inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Os métodos de tratamento de água baseados em processos de coagulação, acompanhado de separação por flotação ou sedimentação, apresentam um alto grau de eficácia na remoção de material particulado. No entanto, na remoção de compostos orgânicos dissolvidos revelam-se insuficientes. As técnicas de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo, ainda não atingiram o estágio desejado (KUNZ *et al.*, 2002).

3.2. NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia é um termo derivado das palavras “nano” e “tecnologia”, onde nano é um prefixo definido como a bilionésima parte do metro.

Pode-se definir nanopartículas como partículas que possuem as suas três dimensões na escala entre 1 e 100 nm. Nessa dimensão, em função da razão número de átomos superficiais por número de átomos de *bulk* ser grande, a matéria apresenta uma grande área superficial associada às massas pequenas e as nanopartículas apresentam uma grande energia superficial. Esses dois fatores tornam as propriedades de materiais nessas dimensões diferenciadas, em comparação às partículas de mesma natureza e maiores dimensões. A nanotecnologia também estuda diferentes nanoestruturas, as quais devem possuir ao menos uma de suas dimensões e arranjos nanoestruturais entre 1 e 100 nm. Estas são classificadas quanto à sua dimensionalidade, com relação ao número de coordenadas que possuem, com dimensões dentro dessa faixa de 1 a 100 nm. Sendo assim, por exemplo, partículas de argila podem ser classificadas como nanoestruturas unidimensionais, já que apenas a espessura das suas lamelas é nanométrica. Seguindo-se a mesma lógica, nanotubos de carbono e nanofios são consideradas estruturas bidimensionais, pois possuem dimensões nanométricas no diâmetro (x, y) e no comprimento são micrométricos (z), já que normalmente são longos com mais que 100 nm. Esta classificação foi estabelecida pelo Comitê Técnico da ISO “ISO/TC 229 Nanotechnologies”.

Desta forma, os materiais nanoparticulados ou nanoestruturados têm suas propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes dos seus equivalentes de tamanhos na escala micrométrica. Materiais como metais, óxidos metálicos, polímeros e cerâmicos e derivados de

carbono (nanotubos de carbono, grafenos e fulerenos) têm uma maior área superficial na escala nanométrica em função do seu tamanho. Como já comentado, a área superficial aumenta com a diminuição deste. Sendo assim, as partículas em nanoescala apresentam diferentes propriedades óticas, elétricas e magnéticas das exibidas pelas partículas macroscópicas (KYZAS; MATIS, 2015).

Abaixo de 100 nanômetros as propriedades tais como resistência, elasticidade, condutividade e cor podem mudar e continuar mudando quanto menor a matéria se torna.

A título de ilustração, a Figura 1 traz uma comparação das dimensões das nanopartículas com outros materiais de larga-escala.

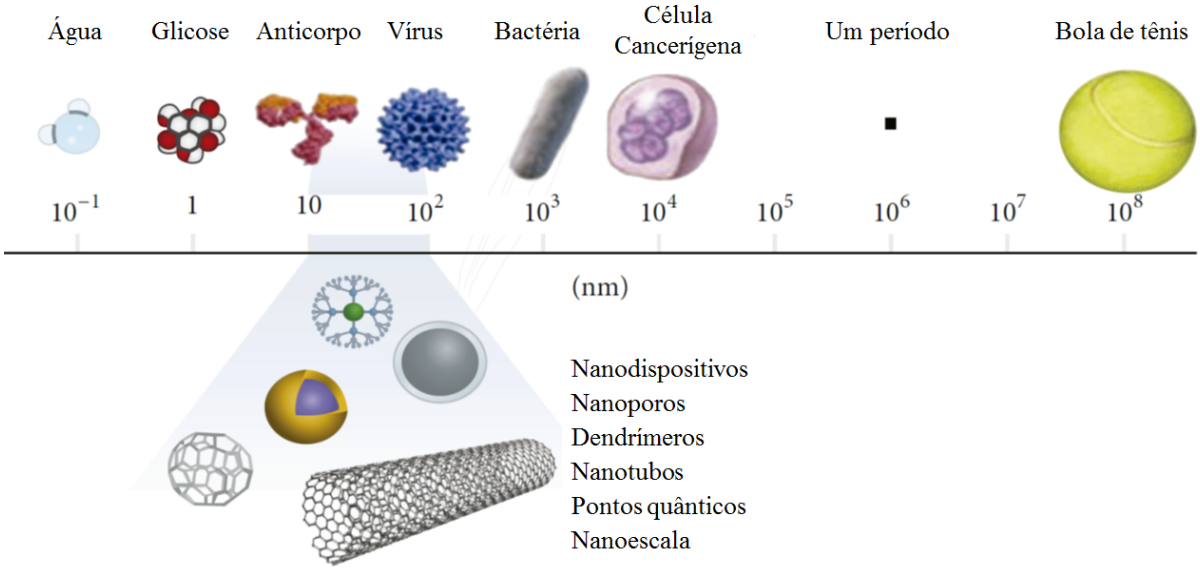

Figura 1. Comparação das dimensões das nanopartículas com outros materiais de larga-escala (adaptado de AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014).

Dentre os vários ramos da nanotecnologia, como nanomateriais, nanofotônica, nanoenergia, nanoeletrônica, nanobiologia, nanoalimentos, o enfoque de parte deste trabalho será na nanotecnologia ambiental, nanoambiente, a qual desempenha um papel fundamental na formação de engenharia ambiental atual. A nanoescala tem estimulado o desenvolvimento e utilização de tecnologias inovadoras e de baixo custo para a degradação catalítica, remoção por adsorção e detecção de contaminantes, bem como outras aplicações ambientais (ZHAO *et al.*, 2011). Exemplos dessas aplicações são mostrados nas Tabelas 1 e 2**.** Nestas últimas são mostrados exemplos de nanopartículas e nanomateriais usados na remediação ambiental.

Nanocompósitos são materiais sólidos multifásicos, em que ao menos uma das fases tem uma, duas ou três dimensões nanométricas (ao menos uma das dimensões entre 1 e 100

nm). Um exemplo pode incluir o caso de misturas de carvão ativado com nanopartículas de óxido de ferro.

Tabela 1. Exemplos de potenciais aplicações da nanotecnologia no tratamento de água e rejeito (AMIN; ALAZBA; MANZOOR, 2014).

Aplicações	Exemplos de Nanomateriais	Algumas propriedades
adsorção	Nanotubos de carbono (NTCs), óxidos em nanoescala e nanofibras	Alta área superficial específica e sítios de adsorção acessíveis, seletividade e número maior de sítios, difusão intrapartícula curta, alto reúso e outras.
desinfecção	Nano prata/dióxido de titânio (Ag/TiO_2) e NTCs.	Atividade antimicrobial forte, baixa toxicidade e custo, grande estabilidade química, facilidade de utilização.
fotocatálise	Nano-Ag/TiO_2 e derivados de fulerenos.	Atividade fotocatalítica no espectro solar, baixa toxicidade para os seres humanos, baixo custo.
membranas	Nano-Ag/TiO_2/zeólitas/magnetita e NTC.	Atividade antimicrobial, baixa hidrofilicidade e toxicidade, estabilidade mecânica e química alta, alta permeabilidade e seletividade, atividade fotocatalítica.

Tabela 2. Exemplos de nanopartículas e nanomateriais usados na remediação ambiental (CLOETE *et al.*, 2010).

Nanopartículas/material nanoestruturado	Poluentes Removidos	Referências (a pud CLOETE, 2010)
Zeólita nanocristalina	Tolueno, dióxido de nitrogênio	Song *et al.* (2004,2005b)
Nanomateriais carbonáceos		
Fibras de carvão ativado (ACFs)	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno.	Mangun *et al.* (2001)
CeO_2NTCs	Íons metálicos pesados	Peng *et al.* (2005), Di et al. (2006)
NTCs funcionalizados com polímeros	p-nitrofenol	Salipira *et al.* (2007)
NTC funcionalizado com Fe	Benzeno, tolueno, dimetilbenzeno	Jin *et al.* (2007)
NTC de parede simples	Íons de metais pesados	Lu e Chiu (2006)
NTC de paredes múltiplas	Íons metálicos pesados	Li *et al.* (2003, 2006b)
Monocamadas autoarranjadas ou suportes mesoporosos		
Anion-SAMMS	Íons Inorgânicos	Kelly *et al.* (2001)
Tiol-SAMMS	Íons de metais pesados	Mattigod (2006)
Biopolímeros	Íons de metais pesados	kostall *et al.* (2003)
Nanopartítucas-enzimas simples (SENs, do inglês, single-enzyme nanoparticles)	Não Testado	Kim and Grate (2003, 2005)
Nanopartículas com ferro zero valente (nZVI)	Bifenilas policlorinadas (PCBs)	He and Zao (2005)
Nanopartículas bimetálicas		
Nanopartículas Pd/Fe	Diclorofenol, triclorobenzeno	Zhang *et al.* (1998ª), Zhu *et al.* (2006)
Ni/Fe	Eteno clorado	Schrick *et al.* (2002)
TiO_2 fotocatalisadores		
TiO_2 nanocristalino	Íons metálicos	Pena *et al.* (2005)
TiO_2 dopado com Fe(III)	Fenóis	Nahar *et al.* (2006)

3.3. CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é o nome dado a um adsorvente de origem carbonácea que passou por um processo de ativação para que a porosidade interna seja aumentada, além de já possuir uma grande área de superfície original. Estes materiais podem adsorver uma grande variedade de substâncias, isto é, eles são capazes de atrair grande número de moléculas à sua superfície interna, ou seja, seus poros (HENNING; SCHÄFER, 1993).

O CA é obtido pela combustão, combustão parcial ou decomposição térmica de uma variedade de substâncias carbonadas, na forma granular ou em pó. Atualmente, eles também são preparados nas formas esféricas e fibrosas para algumas aplicações especiais.

A forma granulada tem uma grande área superficial interna e pequenos poros, e a forma em pó, finamente dividido, é associado com diâmetros de poros maiores e uma menor área de superfície interna.

Os carvões ativados fibrosos (ou fibras de carvão ativado) têm uma área superficial grande e contêm uma percentagem relativamente mais elevada de poros maiores. CA originado de carvão vegetal de madeira carbonizada tem sido usado por muitos séculos. Os egípcios já o utilizavam cerca de 1500 aC como um adsorvente para fins medicinais e também como um agente purificador. Os antigos hindus purificavam água potável por filtração através de carvão vegetal.

A primeira produção industrial de carvão ativado começou por volta de 1900 para uso em indústrias de refino de açúcar. Este CA foi preparado por carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal em presença de cloretos de metal ou por ativação do material carbonizado em presença CO_2 ou vapor. Foi durante a Primeira Guerra Mundial que se pôde notar a grande quantidade do gás adsorvido, quando foram usados em máscaras de gás para proteção contra gases e vapores perigosos. São adsorventes versáteis e usados para a remoção de mau cheiro, cor, sabor, impurezas orgânicas e inorgânicas de águas residuais domésticas e industriais, recuperação de solventes, purificação do ar, no controle da poluição do ar, de exaustão industrial e de automóveis; e em uma variedade de aplicações em fase gasosa (BANDOZ, 2006).

O carbono é o principal constituinte de carbonos ativados e está presente num teor entre 85 a 95%. Os carvões ativados contêm também em sua superfície hidrogênio, nitrogênio, enxofre, e oxigênio que compõe os grupos funcionais responsáveis pela captura de poluentes, tornando-os materiais muito versáteis para muitas aplicações, especialmente a ambiental. A composição elementar de um carvão ativado típico é 88% de C, 0,5% de H, 0,5% de N, 1% de S, e 6-7% de O. Os carvões ativados são quase exclusivamente preparados

pela pirólise de material carbonáceo e durante a sua carbonização a maioria dos elementos não carbonáceos tais como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são eliminados como voláteis. O carvão ativado em pó ou granular, para tratamento de água, possui uma estrutura de poros bastante heterogênea (BANSAL; GOYAL, 2005).

Embora os CA tenham eficácia para atuar como adsorventes em uma ampla gama de contaminantes, muitas pesquisas têm surgido tratando da sua modificação para propiciar afinidade com certos contaminantes e atender a sua remoção dos diferentes tipos de águas residuais das indústrias. De um modo geral, a capacidade de adsorção aumenta com a área superficial específica, devido à disponibilidade de sítios de adsorção, do tamanho de poro, e da distribuição de microporos. Estes parâmetros estão intimamente relacionados com a composição do CA, com o tipo de matéria-prima utilizada e com o grau de ativação durante a fase de produção (YIN; AROUA; DAUD, 2007).

A modificação da superfície do carbono pode ocorrer devido a formações de diferentes grupos superficiais. Estes grupos incluem C-O formado pela oxidação da superfície do carbono; C-H pelo tratamento com gás hidrogênio a elevadas temperaturas; C-N pelo tratamento com amônia; C-S pelo tratamento com enxofre elementar, CS_2, H_2S, SO_2 e halogenados de carbono, além das modificações também ocorrerem por desgaseificação e pela impregnação da superfície com metais (BANSAL; GOYAL, 2005).

3.3.1. Propriedades do Carvão Ativado - Tamanho de Poro

A forma das isotermas de sorção de fluidos puros em superfícies planas e em materiais porosos depende da força de interação entre a parede e o fluido e a interação fluido-fluido, bem como os efeitos do espaço poroso confinado e a estabilidade termodinâmica de fluidos confinados nos poros estreitos. A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, propôs classificar os poros por meio de sua largura interna. A largura de poro é definida como diâmetro, no caso de um poro cilíndrico, e é definida como a distância entre as paredes opostas em caso de uma fenda de poro. De acordo como LOWELL *et al.* (2004), as dimensões dessas estruturas porosas são:

a) Microporo: poro de largura interna inferior a 2 nm;
b) Mesoporo: poro de largura interna entre 2 e 50 nm;
c) Macroporos: poro de largura interna maior do que 50 nm.

Um modelo esquemático dessa estrutura foi reportado por HENNING e SCHÄFER (1993) e uma adaptação desse modelo é mostrada na Figura 2.

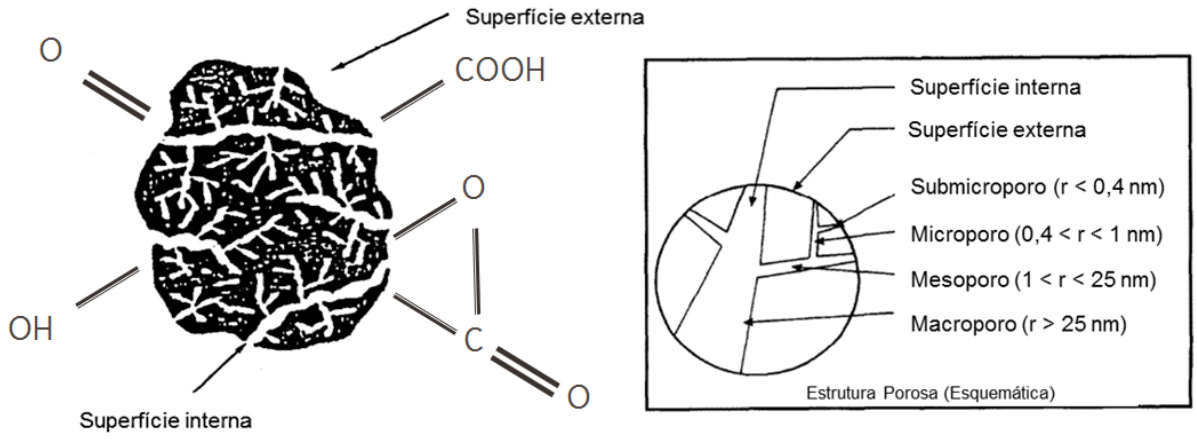

Figura 2. Modelo esquemático do Carvão Ativado adaptado de HENNING e SCHÄFER (1993)

3.4. ADSORÇÃO

Adsorção é a capacidade das substâncias sólidas atraírem para sua superfície moléculas de gases ou soluções com as quais estão em contato. Os sólidos que são usados para adsorver gases ou substâncias dissolvidas são chamados adsorventes. As moléculas adsorvidas são geralmente referidas coletivamente como o adsorvato.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, há dois tipos de adsorção: (i) adsorção física (fisissorção) e (ii) química (quimissorção) (BRITANNICA, 2016). No caso da adsorção física, o adsorvato é ligada à superfície do sólido por forças relativamente fracas de Van Der Walls, que são similares as forças moleculares de coesão e estão envolvidas na condensação de vapores em líquidos. A quimissorção, por outro lado, envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente resultando em uma reação química. A ligação formada entre o adsorvato e o adsorvente é essencialmente uma ligação química e é, portanto, muito mais forte do que na fisissorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

Qualquer gás tende a ser adsorvido em qualquer sólido se a temperatura é suficientemente baixa ou a pressão do gás suficientemente alta. A adsorção química ocorre normalmente à temperaturas mais elevadas do que aquelas em que a adsorção física ocorre. Além disso, a adsorção química é normalmente um processo mais lento do que a adsorção física e, como a maioria das reações químicas, frequentemente envolve uma energia de ativação (BRITANNICA, 2016). Em estações de tratamento de água e efluentes, o CA pode

ser utilizado em tanques de mistura, associado ou não com agentes de coagulação, ou em colunas de leite fixo.

3.4.1. Adsorção em leito fixo

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada, como pode ser visto na Figura 3. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Em tal sistema, a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo que entram na coluna. A concentração da solução efluente na coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala à do afluente a coluna (VIDAL *et al.*, 2014).

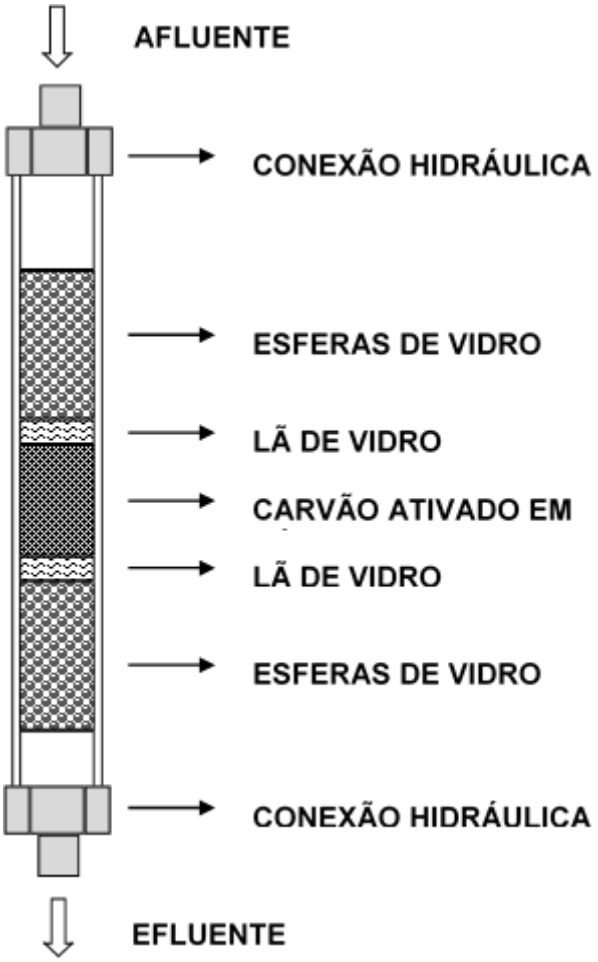

Figura 3. Coluna de pequena escala para teste rápido. (Fonte: o autor**)**

3.4.2. Teste rápido de coluna em pequena escala (RSSCT)

O teste rápido em coluna de pequena escala (Rapid Small Scale Column Test, RSSCT) é um método rápido para projetar uma coluna adsorvente de grande escala a partir de estudos em colunas de pequena escala. O RSSCT pode ser usado para replicar com êxito um estudo de coluna de teste em escala piloto para tempo de contato com leito vazio (EBCT-Bed Contact Time). No trabalho de PODDAR, NAIR e MAHINDRAKAR (2013), foi estabelecida uma relação de escala entre cargas hidráulicas e EBCTs da coluna de teste em escala piloto e RSSCT para vários tamanhos de partículas adsorventes.

Este método é baseado na teoria de adsorção para desenvolver relações que permitam a correlação de resultados de colunas de escala de laboratório operadas a taxas de fluxo aceleradas com o desempenho de coluna de grande escala. Existem três fatores principais que afetam o desempenho de um adsorvente: seletividade, capacidade de adsorção e cinética de adsorção. O conceito de RSSCT é baseado em uma análise teórica dos processos de adsorção que governam o desempenho, incluindo o transporte de massa na superfície e a cinética de adsorção. Modelos de transferência de massa têm sido usados para determinar parâmetros adimensionais que estabelecem semelhança entre as colunas de pequena e grande escala. Para colunas de carvão ativado granular, o procedimento RSSCT pode reduzir o tempo necessário para o teste de adsorção por fatores que variam de 1/4 a 1/10 da duração do experimento realizado em uma coluna de larga escala que são processos onerosos e demorados. (THOMSON, 2005).

3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade dos carvões ativados de adsorver uma molécula particular. A forma da isoterma é a primeira ferramenta experimental para diagnosticar a natureza de um fenômeno de adsorção específico, e é conveniente classificar fenomenologicamente os tipos mais comuns (MORENO-CASTILLA, 2004).

O processo de adsorção é geralmente estudado através de gráficos conhecidos como isotermas de adsorção. Diferentes isotermas formam a teoria de Freundlich, Langmuir e BET entre outros.

Quando uma determinada quantidade de um sólido adsorvente entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus

concentração de soluto na fase líquida (Ce) podem ser obtidos a partir de dados experimentais, de acordo com a Equação 1 (VIDAL *et al.*, 2014):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$ **Equação 1**

Onde,

q: capacidade de adsorção;

C_o: concentração inicial do adsorvato;

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: volume da solução;

m: massa do adsorvente.

3.5.1. Isoterma de Langmuir

Usando uma abordagem cinética, Langmuir conseguiu descrever a isoterma Tipo I com a suposição de que a adsorção era limitada a uma monocamada (LOWELL *et al.*, 2004).

A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 2 a seguir:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$ **Equação 2**

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente ($L.mg^{-1}$);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$)

Linearizando:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$$ **Equação 3**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$$ **Equação 4**

3.5.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica comumente usada para descrever as características de adsorção de superfícies heterogêneas (DADA *et al.*, 2012).

A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 5 a seguir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$ **Equação 5**

A Equação 5 pode ser expressa na forma linearizada:

$$log q_e = log K_F + \frac{1}{n} log C_e$$ **Equação 6**

Em que:

q_e = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (g adsorvato/g adsorvente);

K_F = Fator de capacidade de Freundlich – constante empírica;

1/n = parâmetro de intensidade de Freundlich – constante empírica;

C_e=concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L).

A classificação das isotermas de adsorção é ilustrada na Figura 4:

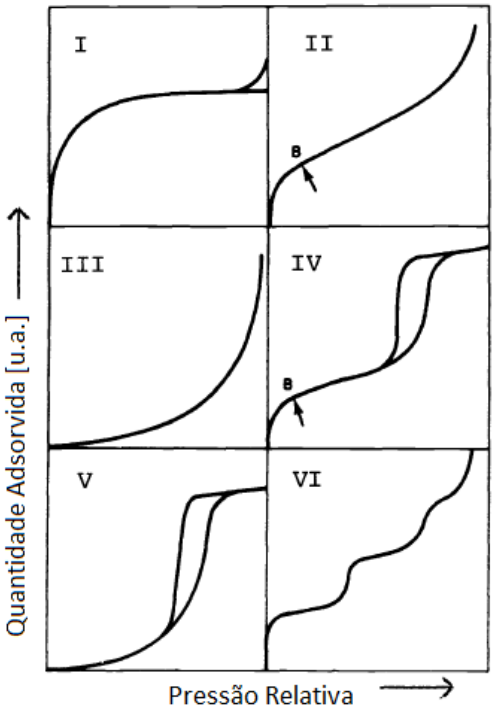

Figura 4. Classificação das Isotermas de adsorção, segundo a IUPAC (SING, 1982).

Onde:

a) Isoterma do tipo I – esta abordagem é encontrada na quimissorção e está relacionada a adsorção em microporos;
b) Isotermas do tipo II – são tipicamente obtidas em caso de adsorvente não poroso ou macroporoso;
c) Isoterma tipo III – são interações fracas entre adsorvente e adsorvato e pouco comuns de se encontrarem;
d) Isoterma tipo IV – são isotermas típicas de materiais mesoporosos. Tem como característica a histerese associada à condensação capilar em mesoporos;
e) Isoterma tipo V – as isotermas do tipo V mostram condensação de poros e histerese. Contudo, em contraste com o tipo IV, a parte inicial desta isoterma de sorção está relacionada com isotermas de adsorção do tipo III. Indicando uma interação relativamente fraco entre o adsorvente e o adsorvato (LOWELL *et al.*, 2004);
f) Isoterma tipo VI – representa as isotermas de adsorção em multi-camadas em superfícies não porosas.

3.6. ÓXIDO DE FERRO

O ferro é um dos metais mais abundante da litosfera e apresenta-se em maior quantidade na forma de óxido. Os óxidos e hidróxidos de ferros consistem em um arranjo de íons ferro, O^{2-} e OH^{-} formando um empacotamento fechado com os íons ferro e O^{2-} preenchendo os interstícios. Como os ânions são maiores que os cátions, o arranjo dos ânions determina a estrutura cristalina a ser formada.

O ferro é um elemento muito versátil e pode formar várias fases com diferentes estados de oxidação e estruturas, tais como Fe^{o}, FeO (wüstite), Fe_3O_4 (magnetita), γ-Fe_2O_3 (maghemita), α-Fe_2O_3 (hematita) e FeOOH (oxihidroxi) (LIU; CHEN; FROST, 2014). Essas fases dos óxidos têm propriedades que podem ser usadas para uma vasta gama de aplicações tecnológicas e ambientais (TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Os óxidos de ferro são compostos comuns na natureza e são facilmente sintetizados em laboratório. Existem 16 tipos de espécies de ferro dentre óxidos, hidróxido ou oxi-hidróxido. Na maioria dos compostos, o ferro apresenta-se na forma trivalente. Três compostos contém Fe(II): FeO, $Fe(OH)_2$ e Fe_3O_4. Os oxi-hidróxidos podem ser desidroxilados aos seus homólogos. Outra característica dos óxidos de ferro inclui sua baixa solubilidade (ou seja, boa estabilidade), em especial de Fe (III), atividade catalítica e alta energia de cristalização (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Na Tabela 3 são mostradas algumas espécies de compostos contendo ferro.

Tabela 3. Compostos contendo ferro: óxi-didroxi, hidróxidos e óxidos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Oxi-hidroxi e hidróxidos	Óxidos
Goetita α-FeOOH	Hematita α-Fe_2O_3
lepidocrocita γ- FeOOH	Magnetita Fe_3O_4 ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$)
β-FeOOH	Maghemita γ-Fe_2O_3
$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z.n\ H_2O$	β-Fe_2O_3
δ-FeOOH	ε -Fe_2O_3
δ'-FeOOH	***wüstite*** FeO
$Fe_5HO_8.\ 4\ H_2O$	
Bernalite $Fe(OH)_3$	
$Fe(OH)_2$	

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo, de acordo com o U.S. Geological Survey e a UNCTAD (Conferência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento). De acordo com essas fontes, em 2011 os três maiores produtores foram a China com 1,33 bilhão de toneladas, a Austrália com 480 milhões de toneladas e o Brasil com 390 milhões de toneladas. As maiores empresas produtoras no Brasil são: Vale do rio Doce com 84,52%, Companhia Siderúrgica Nacional com 5,45%, Samarco com 6,29%, MMX Mineração e Metálicos com 2,03% e Usiminas com 1,71%.

Os principais estados produtores no Brasil são: Minas Gerais (67%), Pará (29,3%) e outros (3,7%). Considerando-se as reservas em termos de ferro contido no minério, o Brasil assume lugar de destaque no cenário internacional. Esse fato ocorre devido ao alto teor de ferro encontrado nos minérios hematita (60% de Ferro), predominante no Pará, e Itabirito (50% de Ferro), predominante em Minas Gerais (IBRAM, 2012).

Como espécies de óxido de ferro empregadas em sistemas adsorventes isoladamente ou em compósitos podem ser citadas a goetita (α-FeOOH) e a magnetita (Fe_3O_4), duas ocorrências comuns em solos intemperizados das regiões tropicais e subtropicais e, geralmente, ocorrem associadas. Elas desempenham um papel importante em muitos dos processos químicos tais como catálise e adsorção ambiental, bem como em aplicações industriais (COLOMBO *et al.*, 2012) (CAMARGO *et al.*, 2008).

3.6.1. Goetita

A goetita (α-FeOOH) é do grupo dos oxi-hidroxi e é um dos minerais mais abundantes e um dos principais componentes de muitos minérios, sedimentos e solos. É um dos óxidos de ferro termodinamicamente mais estáveis. Possui estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hcp). Ela possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH^-, formando octaedros, como mostrado na Figura 5 (LIU, CHEN e FROST, 2014).

Quando aquecida a temperaturas superiores a 200 ^oC sofre desidroxilação formando hematita (α- Fe_2O_3) (MAGALHÃES, 2008).

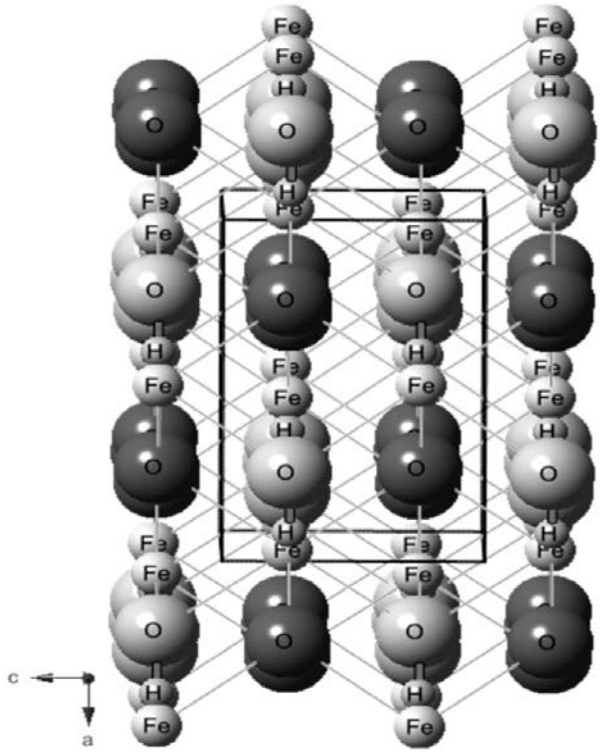

Figura 5. Estrutura cristalina da goetita (OLIVEIRA *et. al*, 2013).

3.6.2. Magnetita

A magnetita (α-Fe_3O_4) é um mineral muito comum que ocorre em rochas ígneas de todos os tipos. É um dos principais minerais do ferro, de coloração preta. Fortemente magnético, possui estrutura cúbica, geralmente em octaedros de clivagem maciça ou granular. (BRANCO, 1982). É um óxido da família dos espinélios, correspondendo à fórmula geral $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4^{2-}$. Difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro bivalente e trivalente. Os íons Fe^{2+} (ferrosos) e os íons Fe^{3+} (férricos) ocupam sítios bem determinados entre os 23 íons O^{2-} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Na Figura 6 é mostrada a estrutura cristalina da magnetita.

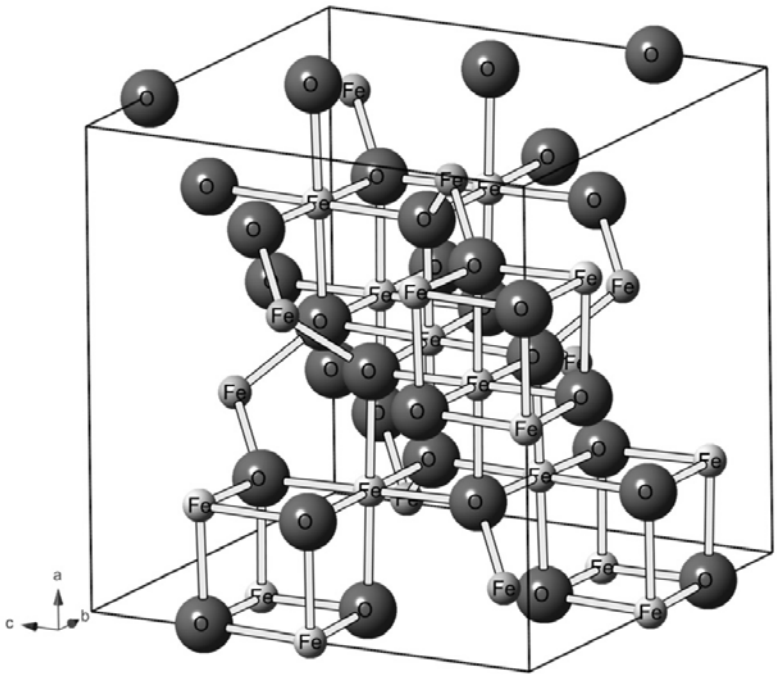

Figura 6. Estrutura cristalina da magnetita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

3.6.3. Maghemita

A estrutura da maghemita é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica espinélio), porém, a principal diferença é a presença de íons Fe^{3+} como o único cátion na γ- Fe_2O_3. Cada célula unitária (cúbica) contém em média 32 íons O^{2-}, 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores podem ser superparamagnéticas (MAGALHÃES, 2008). Na Figura 7 é mostrada a estrutura cristalina da maghemita.

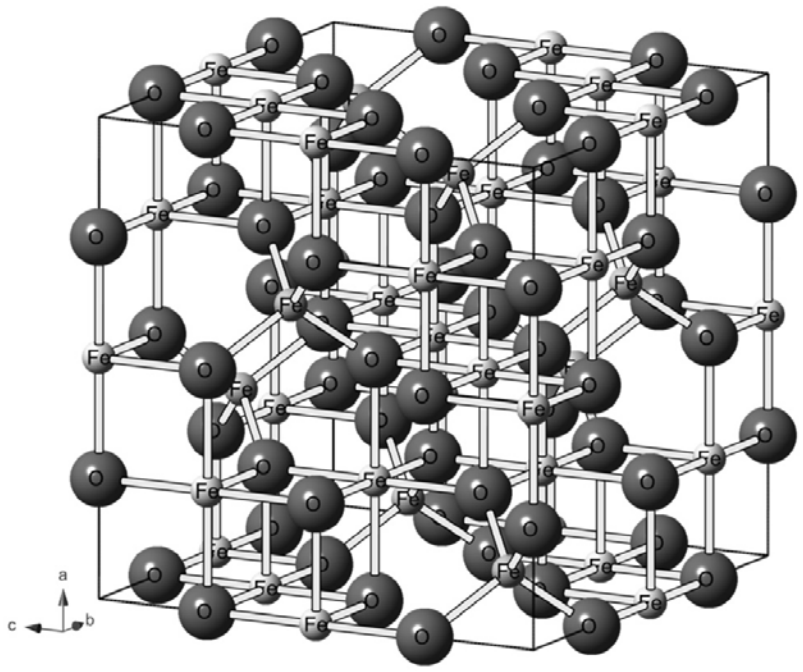

Figura 7. Estrutura cristalina da maghemita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

3.7. ÓXIDOS DE FERRO NA REMEDIÇÃO AMBIENTAL

O uso de óxido de ferro para tratamento de rejeitos tem se tornado uma técnica de remediação em ascensão com uma variedade de estudos propostos (XU *et al.*, 2012). Suas aplicações recentes vão desde adsorção ou imobilização de poluentes, até a atuação como fotocatalisador nas reações de degradação de poluentes orgânicos e redutores para converter contaminantes em compostos menos tóxicos (CUNDY; HOPKINSON; WHITBY, 2008). Acrescente-se a atuação dessas partículas na regeneração de carvão saturado após processos de remediação.

Independentemente do mecanismo de atuação no sistema, a aplicação de fases magnéticas do óxido é considerada uma vantagem, já que podem ser usadas para adsorver contaminantes de efluentes líquidos e gasosos, e depois da adsorção podem ser separadas por um simples processo magnético (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura empregando-se formas magnéticas ou não de óxido de ferro como nanopartículas de íons ferro. As nanopartículas são comumente exploradas para adsorção de contaminantes orgânicos, particularmente, para o tratamento eficiente de um grande volume de amostras de água. Adicionalmente, se tiverem propriedades magnéticas, facilita-se a remoção fácil das mesmas da água, como comentado anteriormente, via aplicação de campo magnético externo, evitando um problema recorrente

de contaminação indesejada da água por nanopartículas empregadas em tratamentos de purificação.

3.8. ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES

3.8.1. Processos oxidativos avançados

Em décadas recentes, um crescimento necessário de tecnologias verdes tem facilitado o desenvolvimento de tecnologias alternativas, que evitam o consumo de substâncias químicas em excesso e minimizam a geração de lodo tóxico após o tratamento (ALROBAYI *et al.*, 2016).

O reagente Fenton (uma mistura de Fe^{2+} e H_2O_2) é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de orgânicos em água. Essa reatividade é devido à geração *in situ* de espécies altamente reativas, isto é, radicais hidroxila, de acordo com a Equação 7 (COSTA *et al.*, 2003):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH + {}^{*}OH \qquad \textbf{Equação 7}$$

A geração de radicais *OH é comumente acelerada pela combinação de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de titânio (TiO_2), outros fotocatalisadores heterogêneos, radiação UV, ultrassom e/ou irradiação por feixe de elétrons de alta intensidade. Destes, O_3–H_2O_2, O_3–UV, H_2O_2–UV, e processos fotocatalíticos heterogêneos são as maiores promessas para purificação da água e efluentes (ZHOU; SMITH, 2001).

Os métodos referidos como Processos Oxidativos Avançados (POA) compreendem os sistemas:

a) Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2),
b) Foto-Fenton ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$),
c) Fotólise (H_2O_2/UV),
d) Ozonólise (O_3/UV, H_2O_2/UV/O_3),
e) Fotocatálise (TiO_2/O_2/UV).

Um exemplo dessa aplicação pode ser encontrado no trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2007), onde foi estudado o efeito catalítico da goetita, α-FeOOH nesses processos. Esta possui uma estrutura menos compacta que os outros tipos de óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita, que são óxidos comumente empregados nessas reações. Isso faz com que a substituição isomórfica na estrutura da goetita seja mais eficiente, o que contribui para

um considerável aumento na atividade catalítica em sistemas Fenton heterogêneos. Além disso, as goetitas são mais facilmente sintetizadas, com diferentes rotas de obtenção. No trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2007), a goetita foi dopada com nióbio e testada na oxidação do corante azul de metileno (AM), usado como modelo de contaminantes orgânicos. Os resultados obtidos sugerem que a oxidação do corante ocorre via sítios vacantes na goetita e não pelo mecanismo radicalar, como em processos do tipo Fenton. Segundo reportado na publicação, a caracterização dos materiais mostrou que ocorre a formação apenas da fase goetita, com a substituição isomórfica de parte dos íons Ferro por Nióbio.

3.8.2. Tecnologia Fotocatalítica

A fotocatálise empregando materiais semicondutores é um dos processos físico-químicos mais avançados aplicáveis à fotodegradação de poluentes orgânicos ambientais e outros resíduos tóxicos (AKHAVAN; AZIMIRAD, 2009).

Dentre os materiais semicondutores, as nanopartículas de TiO_2 são umas das mais empregadas em fotocatálise. Entretanto, absorvem somente luz UV com comprimentos de onda < 380 nm (cobrindo somente 5% do espectro solar) devido ao seu largo *band-gap* de 3,2 eV. Portanto, é de muito interesse o desenvolvimento de fotocatalisadores para luz visível com absorção estendida a uma região maior do espectro visível, de modo a ampliar o espectro de luz absorvida com o consequente aumento de eficiência fotocatalítica.

Nanopartículas de óxido de ferro, Fe_2O_3, materiais semicondutores do tipo n, podem ser bons sistemas fotocatalisadores absorvedores de luz visível. Comparando-as às nanopartículas de TiO_2, as nanopartículas de Fe_2O_3 com *band-gap* de 2,2 eV são um tipo interessante de material semicondutor do *tipo-n* e candidatas apropriadas para serem empregadas como fotocatalisadores para luz visível. Um bom exemplo pode ser encontrado no trabalho de Akhavan (AKHAVAN e AZIMIRAD 2009), no qual são estudadas as alterações fotocatalíticas sofridas por nanograos de α-Fe_2O_3 recobertos com uma monocamada de TiO_2. Esse sistema mostrou fotoatividade para a inativação da bactéria Escherichia coli em solução com ou sem H_2O_2.

3.9. SISTEMAS COMBINADOS (COMPÓSITOS/NANOCOMPÓSITOS COM CARBONO)

A adsorção é um dos métodos mais eficientes e populares para remediação de poluição por metais pesados, devido ao fato de oferecerem flexibilidade em design e operação, e o

efluente tratado ser comumente reutilizável. Adicionalmente, a geração de adsorvente com operação econômica deve ser possível porque a adsorção é via de regra reversível (PANG *et al.*, 2011).

Nesse sentido, encontram-se vários trabalhos na literatura, onde ocorre a combinação de diferentes fases de óxido de ferro com carvão ativado, nos quais se somam as propriedades de adsorção do pó de CA com as propriedades catalíticas das nanopartículas dos óxidos de ferro (FeOxn).

Estes sistemas oferecem uma opção atraente e barata para a remoção de diferentes contaminantes da água, tais como pesticidas, fenóis e clorofenóis através da superfície do carvão ativado e a presença do óxido de ferro é agente facilitador da regeneração do carvão após saturação, por exemplo reação de Fenton (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Um desses trabalhos estudou sistemas nanocompósitos CA/Fe_3O_4, os quais combinam as propriedades de adsorção do pó de CA com as propriedades magnéticas e as excelentes propriedades catalíticas das nanopartículas de Fe_3O_4. No trabalho de DO *et al.* (2011), esses nanocompósitos foram obtidos por um método de impregnação usando HNO_3 como o agente de modificação do carbono. Nesse trabalho, após saturação, o CA precisou ser separado do sistema aquoso e regenerado, o que foi realizado com sucesso atribuído, em especial, à presença das nanopartículas de óxido de ferro.

No trabalho de CASTRO *et al.* (2009b), utilizou-se óxido de ferro suportado em CA para remoção de antrazina da água. Os autores relataram que a eficiência do processo de oxidação deste herbicida deve-se muito mais ao teor de ferro catalítico depositado nos poros do CA, do que à concentração de contaminantes adsorvidos na superfície do carvão. Nesse sistema, os sítios ativos da goetita promoveram a decomposição do H_2O_2 e a oxidação da antrazina.

CASTRO *et al.* (2009c) testaram a eficiência de remoção do corante azul de metileno a partir de soluções aquosas utilizando óxido de ferro disperso em CA, combinando assim as propriedades oxidativas das partículas de óxido de ferro e a capacidade de adsorção do CA.

Na pesquisa desenvolvida por KODURU *et al.* (2015) foi empregado o método de impregnação para a produção de um compósito de óxido de ferro (goetita) e CA a ser utilizado na remoção do analito Bisfenol A, o qual é um difenol utilizado entre outras aplicações, na produção de plásticos e resinas. Este entra em contato com o ambiente aquático por meio de descarte de resíduos. Os resultados mostraram a boa eficiência do sistema na remoção desse analito.

3.10. ÓXIDOS DE FERRO COMO AGENTES REDUTORES

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura indica que nanopartículas de ferro de valência zero, NFe^o, pode remover bom número de contaminantes ambientais tais como solventes clorados, organoclorados, pesticidas bifenílicos policlorinados, corantes orgânicos e poluentes inorgânicos (WANG *et al.*, 2014).

O NFe^o tem mostrado ser um forte agente redutor capaz de reduzir muitos derivados de metanos halogenados, etanos e etenos e outros compostos halogenados à temperatura ambiente (CUNDY, HOPKINSON e WHITBY, 2008).

Na última década, um grande número de pesquisas tem se focado na remoção de contaminantes NFe^o, porque este não é tóxico, é abundante, barato, fácil de produzir (com algumas ressalvas, já que é facilmente oxidado) e seu processo de redução requer cuidados. O Fe^o é reconhecidamente um metal reativo com potencial de redução padrão $E^o = -0.440V$ (FU, DIONYSIOU e LIU, 2014). Este valor mostra que o Fe^o é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos, oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos) (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Nesse sentido, o trabalho de SHIMIZU *et al.* (2012) sugere a degradação do fenol por meio do Fe^o, onde este desempenha um papel importante como fonte de íons Fe^{2+} no processo de Fenton. Alguns estudos sugerem a geração de H_2O_2 pela oxidação de Fe^o em soluções aquosas ácidas e com oxigênio dissolvido após a formação do Fe^{2+}. A primeira etapa envolve a formação do Fe^o pelo oxigênio e como resultado Fe^{2+} e H_2O_2 são formados.

3.11. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

Segundo MATEI, PREDESCU e VASILE (2011), existem três principais métodos de obtenção de sistemas à base de óxidos de ferro:

a) Reação em estado sólido pela decomposição térmica de sais de ferro ou ainda oxi-hidróxidos. Esse método pode promover a formação de hematita, goetita ou magnetita;
b) Processos de redução na presença de compostos orgânicos, o que levaria à formação de fases reduzidas como magnetita ou, mesmo, mistura de magnetita com maghemita;
c) Co-Precipitação de sais de Fe^{2+} seguida de oxidação ou, mesmo, a precipitação de íons Fe^{3+} diretamente por hidróxidos de sódio ou potássio.

Na Tabela 4 são mostrados os três principais métodos de obtenção de óxido de ferro para emprego no tratamento de efluentes, reagentes empregados e as características principais do método de síntese e do material obtido:

Tabela 4. Método de obtenção de óxidos de ferro magnéticos usados como materiais para tratamento de efluentes. (MATEI; PREDESCU; VASILE, 2011).

Método de Síntese	Reagentes	Características da Síntese	Referências
Co-precipitação	$FeCl_2$, $FeCl_3$, NaOH ou NH_4OH	método rápido; sem camada de proteção é possível aglomeração das partículas; baixo custo.	Massart (1981) Qu *et al* (1999)
Métodos hidrotérmicos/ solvotérmicos	Sais de ferro; surfactantes	Distribuição estreita de tamanho de partículas e bom controle de forma; longo tempo de reação.	Wang *et al.* (2006) Liang *et al.* (2009)
Microemulsão	Óleo/água/surfactante	Controle de tamanho de partícula; é necessário um grande volume de solvente	Hayashi *et al.* (2002)

Quando não houver o uso direto de nanopartículas de óxido de ferro, mas sim o do compósito com carvão ativado (CA/FeOxn), os métodos mais empregados são: (i) o de reação em estado sólido e (ii) co-precipitação de sais de ferro na presença do CA. A reação em estado sólido ocorre ao aquecimento em altas temperaturas e atmosfera inerte, precedido de uma etapa de impregnação dos sais de ferro sobre o CA.

Exemplificando diferentes reações químicas na obtenção de sistemas nanocompósitos CA/FeOxn, foram selecionados três métodos, que resultaram em remoção eficiente dos poluentes, entretanto, primeiramente serão definidos alguns termos usados em nanotecnologia.

3.12. SISTEMAS NANOCOMPÓSITOS DE CARVÃO ATIVADO/ NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO.

Dentre os exemplos encontrados na literatura, alguns já citados anteriormente, de obtenção de nanocompósitos CA/FeOxn, três deles serviram de base para as reações empregadas no presente trabalho a título de comparação dos sistemas obtidos na remoção do pesticida 2,4 Diclorofenolacético. Desta forma, serão reportados em maiores detalhes.

No trabalho de LAN *et al.* (2015) foi obtido óxido de ferro suportado em carvão ativado (CA/Fe_2O_3) para remoção do corante vermelho ácido B (*Acid Red B*, ARB). O trabalho utilizou reação foto-Fenton com irradiação luminosa para regeneração do Fe^{2+} que promove a geração de radicais *OH**,** que degradarão o poluente orgânico ocasionando sua decomposição em componentes menos tóxicos.

A técnica de preparação do compósito foi a reação de estado sólido. Inicialmente houve impregnação do carvão com $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ com diferentes concentrações nominais de sais de ferro (0,6% m/m, 1,2% m/m e 2% m/m e 5% m/m). Após a impregnação a amostra foi preparada para calcinação em forno a 500 °C, em atmosfera inerte, por duas horas, obtendo-se os sistemas de diferentes composições CA/Fe_2O_3.

Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV acoplado a EDS, e análise de área superficial, BET. Na caracterização por DRX foi indicada a presença de hematita para o compósito CA/Fe_2O_3 (5% m/m) com picos de difração de baixa intensidade localizados em 2θ = 24,1 e 35,6. No compósito CA/Fe_2O_3 (1,2% m/m) observou-se um pico de difração atribuído ao óxido, de intensidade bem baixa, o qual foi associado à menor concentração nominal de ferro no suporte e a um menor tamanho de partícula associado a uma alta dispersão das mesmas no CA. Este resultado corroborou, segundo os autores, com a análise por MEV e com a identificação das fases presentes obtidas por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

Os autores observaram que a reação Foto-Fenton de uma suspensão aquosa ácida de ácido vermelho B (ARB), a descoloração deste aumentava com a composição de ferro nos compósitos CA/Fe_2O_3. O trabalho mostrou que o sistema apresentou excelente atividade catalítica para a reação de degradação do Ácido Vermelho B pelo mecanismo Fenton e foto-Fenton. A eficiência de remediação da reação de Foto-Fenton sobre a reação de Fenton foi atribuída à regeneração dos íons Fe^{2+} pela irradiação de luz. Para confirmar essa hipótese os autores avaliaram a decomposição do H_2O_2 com formação de $OH^{\cdot}$ para as duas reações.

A quantidade de hidroxila formada foi muito maior para reação de Foto-Fenton gerando um ambiente altamente oxidativo e favorecendo a degradação do ácido vermelho B.

Com isso, pequenas partículas de óxido de ferro altamente dispersas em carvão ativado, mostraram excelente eficiência para a reação Foto-Fenton de degradação de ARB. Os resultados mostraram que o ARB foi totalmente removido.

No artigo de CHEN *et al.* (2014), foi realizado o tratamento avançado por ozonização de um efluente de refino de óleo pesado (HORW) por óxido de ferro suportado em carvão ativado.

O CA foi impregnado sequencialmente com solução de hidróxido de sódio e de solução de ácido clorídrico em uma etapa de pré-tratamento. Após essa etapa, o material foi seco e as amostras CAFe foram preparadas pelo método de impregnação. Esta foi realizada com solução de nitrato férrico para obter diferentes razões em massa de íons ferro: carvão e em seguida submetidas à calcinação a 500 ^{o} C por 3 h. Foram empregadas as razões de 5, 20 e 35 % (m/m), denominando as amostras com essas razões mássicas de CAFe-1, CAFe-2 e CAFe-3, respectivamente. Todas as amostras foram caracterizadas por DRX, isotermas de adsorção-desorção, BET, e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

As análises de DRX indicaram que não houve diferença significativa entre os difratogramas do CA e CAFe, indicando a ausência de cristalinidade das espécies de ferro e, adicionalmente, que estas foram altamente dispersas na matriz de carvão, mesmo para as maiores concentrações de ferro no compósito. Os tamanhos médios de partículas obtidos por MET foram menores que 3 nm. A intensidade dos picos de difração do CA em $2\theta = 24°$, 35° e 42° diminuíram com o aumento da concentração de ferro.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou claramente a morfologia da superfície do carvão e do compósito. Com a introdução do óxido de ferro, a superfície do carvão foi tornando-se rugosa e passou a mostrar a presença das partículas de óxidos de ferro na sua superfície.

A análise da composição do poluente orgânico HORW (poluente orgânico com tratamento catalítico por ozonização de efluentes de refino de óleo pesado) por FT-ICR MS descobriu a quebra da cadeia dos poluentes orgânicos e processos de oxidação durante o tratamento. Foi também observada uma significativa melhora da biodegradabilidade para o HORW tratado, CHEN *et al.* (2014).

Por último, no trabalho de CASTRO *et al.* (2009c) estudou-se a remoção do corante azul de metileno em águas empregando CA impregnado com óxido de ferro, combinando-se as propriedades de adsorção do carvão e as propriedades catalíticas do óxido de ferro na presença de H_2O_2.

Os compósitos foram preparados pelo método da co-precipitação. O carvão ativado foi imerso numa suspensão aquosa contendo quantidades estequiométricas de $FeCl_3$ e $FeSO_4$ aquecida a uma temperatura de 70°C. Foi gotejada nesta suspensão solução de NaOH. Os materiais foram preparados numa proporção de 1/1 e 5/1 de carvão ativado/óxido de ferro (m/m). Após a formação dos óxidos, o compósito foi filtrado e lavado com água destilada até um valor de pH neutro. Os compósitos foram secos em estufa a 60°C por 24h.

A amostra foi caracterizada por difração de raios X, isotermas de adsorção-dessorção N_2, Redução a Temperatura Programada (TPR) e Microscopia Eletrônica de Varredura. Na análise de DRX foi identificada a fase goetita caracterizada pelos picos de difração em 2θ = 24,5; 38,5; 42,7 e 62,7º. A partir dos picos do difratograma também foram calculados tamanhos médios de partículas, as quais variaram de 25 a 47 nm para CA/Fe 5/1 e 1/1, respectivamente. A área superficial e a distribuição de poros dos materiais formam determinadas através da adsorção/dessorção de N_2 e mostraram a diminuição da área superficial com o depósito de óxido de ferro.

Análises por DRX e TPR mostraram a presença de goetita como fase de ferro formada. Pela análise de TPR pode ser observada a reatividade do óxido frente à reação com H_2. O perfil de redução observado apresentou três picos de redução de óxidos de ferro: o primeiro pico centrado em 543 ºC foi relatado na literatura como a redução parcial de óxidos de ferro (III). O segundo pico correspondeu provavelmente à formação de FeO pela redução da magnetita (Fe_3O_4) formada anteriormente. Finalmente, o pico próximo a 900 ºC foi atribuído pelos autores do trabalho à redução total do óxido disperso na superfície do carvão com formação de ferro metálico.

A deposição do óxido na superfície do carvão ativado, apesar de ter causado uma redução na área superficial específica dos compósitos, mostrou-se imprescindível para a oxidação do AM, maximizando a remoção do corante em solução pela ação combinada dos processos de adsorção e oxidação. O compósito CA/Fe com razões mássicas 5/1 mostrou elevada capacidade de remoção de azul de metileno, entretanto, o compósito com maior teor de ferro, CA/Fe 1/1, apresentou maior capacidade de oxidação de azul de metileno, levando à formação de grande número de intermediários.

Observou-se a alteração da morfologia dos materiais, após o preparo dos compósitos com diferentes proporções de óxido de ferro. As micrografias indicaram que a deposição dos óxidos de ferro recobriu parcialmente a superfície do carvão ativado, sendo esse efeito mais pronunciado no compósito com relação 1/1 devido ao maior teor de óxido de ferro.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foram empregadas amostras de carvão ativado em pó comercial C119 (CARBOMAFRA).

Foram utilizados os reagentes cloreto de ferro, sulfato ferroso, ácido clorídrico e ácido nítrico, todos da Sigma-Aldrich.

As amostras foram preparadas por três diferentes metodologias mantendo-se as razões nominais (m/m) de carvão/óxido de ferro de 1/1 e 5/1. As amostras foram denominadas CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35, onde a primeira numeração refere-se à metodologia de preparo empregada e a segunda refere-se à razão nominal de carbono\óxido de ferro empregada na reação.

4.2. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 1.

O carvão ativado foi suspenso em água, submetido a tratamento em ultrassom e posteriormente impregnado em balão de fundo redondo, sequencialmente, sob agitação, com solução aquosa NaOH 10% (m/m) por 24h e HCl com concentração 1/1 (v/v) por 24h. O produto resultante foi filtrado e lavado com água deionizada, seco a 120 ºC em estufa por duas horas e calcinado na mufla a 260 ºC por 4 h formando o produto denominado carvão ativado pré-tratado (CAP).

Ao final desta etapa, para a formação do compósito com óxido de ferro (CAFe), o CAP foi impregnado com uma solução aquosa de $Fe(NO_3)_3$ por 2h, sob agitação a $T_{ambiente}$. Após esse tempo, as amostras CAFe foram secas em estufa por 6 h a 80 ºC e calcinadas em mufla a 600 ºC, por 3 h.

Nas Figuras 8 e 9 apresentam-se os fluxogramas para a impregnação do carvão ativado pré-tratado e posterior formação de óxido de ferro (CAFe1), respectivamente.

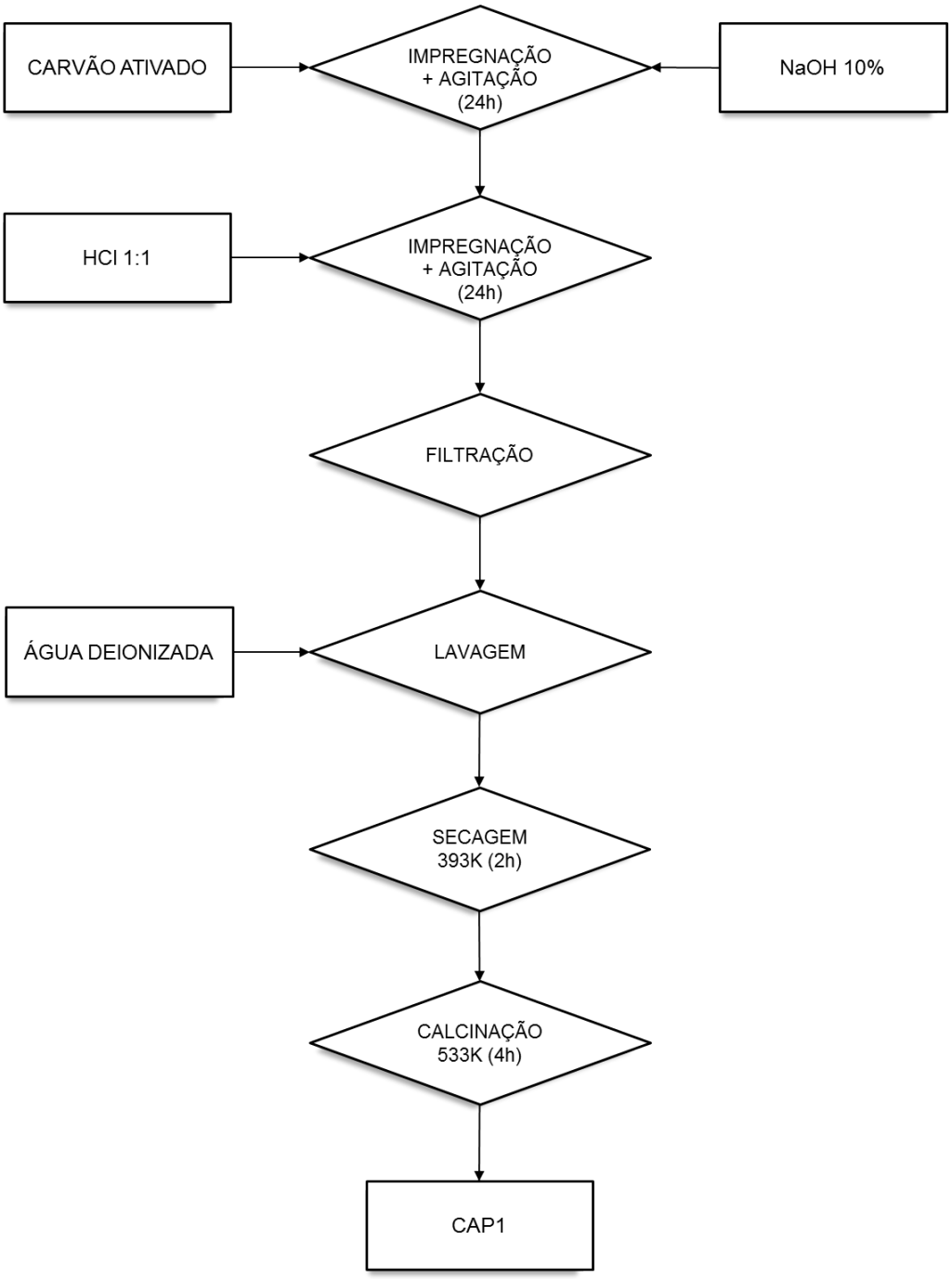

Figura 8. Fluxograma da etapa de pré-tratamento do carvão ativado com HCl e NaOH formando a amostra CAP1, precursor de CAFe1.

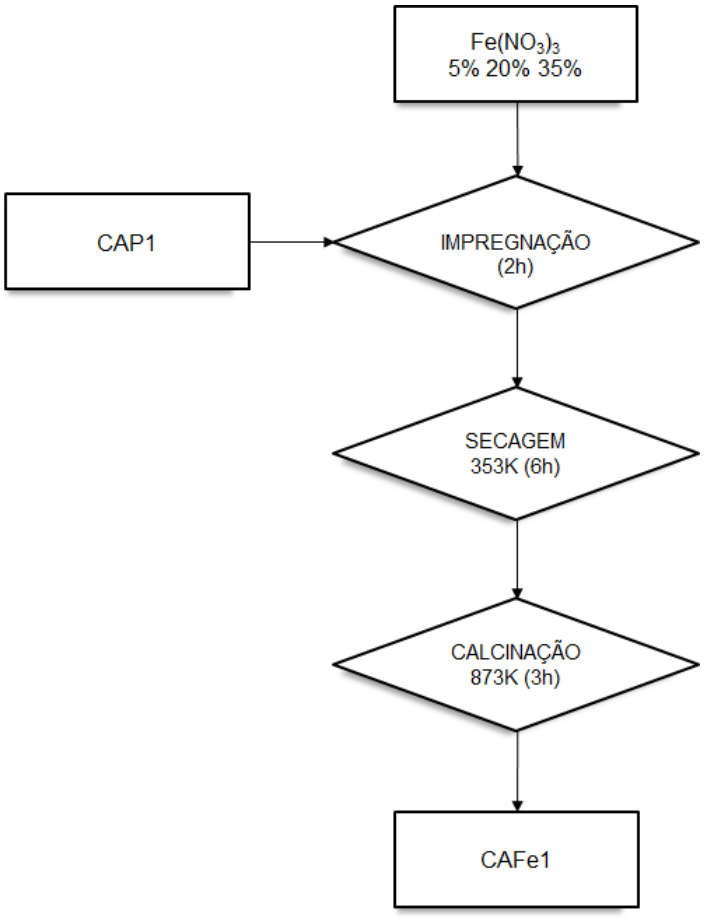

Figura 9. Fluxograma da etapa de tratamento do CAP1 com $Fe(NO_3)_3$ para a formação de CAFe1 de acordo com a metodologia de CHEN (CHEN *et al.*, 2014).

4.3. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 2

O CA foi impregnado, sob agitação, por 2h a 70 ºC, com uma solução aquosa de 400 mL de $FeCl_3$ (7,8 g, 28 mmol) e $FeSO_4$ (3,9 g, 14 mmol) (OLIVEIRA *et al.*, 2003). Após a impregnação foi gotejado NaOH 5 M sob agitação.

Após a precipitação dos óxidos formados, o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. Os compósitos foram secos em estufa a 60 °C por 24 h.

Na Figura 10 é mostrado o fluxograma para a preparação do nanocompósito.

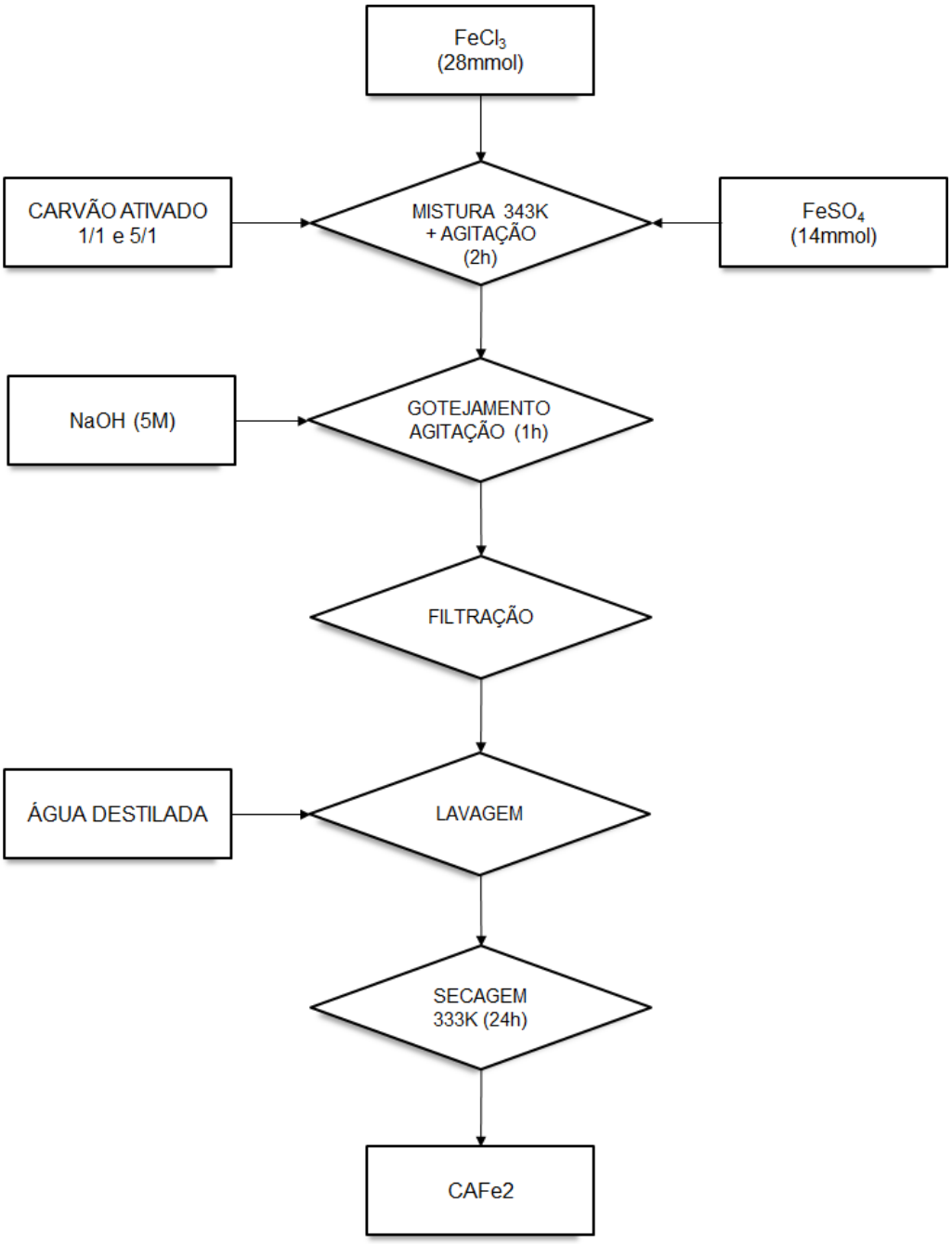

Figura 10. Fluxograma para a preparação do nanocompósito carvão/óxido de ferro, CAFe2. (CASTRO *et al.*, 2009a) (CASTRO *et al.*, 2009b) (OLIVEIRA *et al.*, 2003)

4.4. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO - METODOLOGIA 3.

O CA foi pré-tratado com HNO_3 1M. A suspensão aquosa foi mantida por 2h sob agitação a aproximadamente 80ºC, filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro. O carvão pré-tratado foi misturado, sob agitação por 24h, com 20 mL de solução aquosa $Fe(NO_3)_3$ (GUPTA et al, 2011) de diferentes concentrações, visando à obtenção das amostras

com razões nominais carvão/óxido 5/1 e 1/1. Após esse tempo foi lavado com água deionizada até pH neutro e seco ao ar por 3h. Sequencialmente o compósito foi termicamente tratado a 500°C, em atmosfera de N_2 por 2h, obtendo-se a amostra CAFe3.

As Figuras 11 e 12 mostram os fluxogramas do pré-tratamento do carvão com ácido e a preparação do nanocompósito, respectivamente.

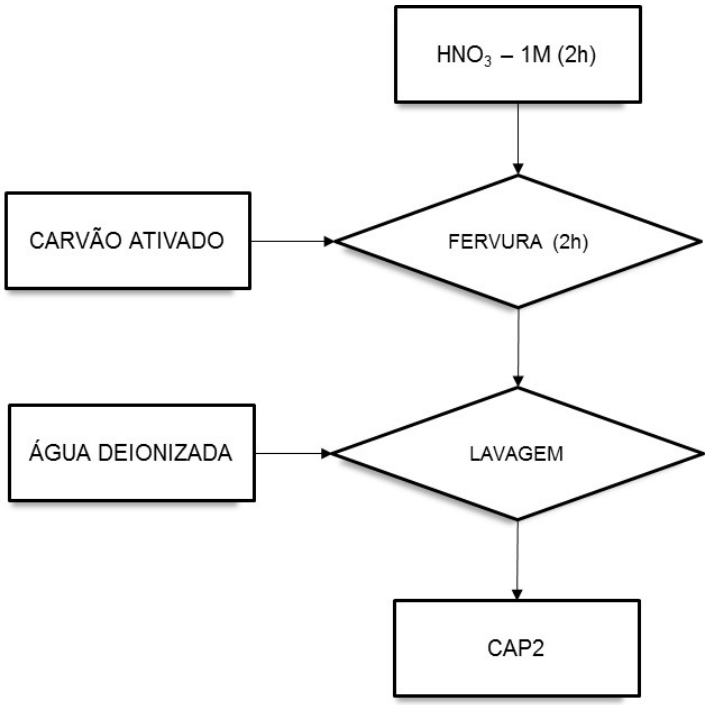

Figura 11. Fluxograma da etapa de pré-tratamento do carvão com HNO_3, formando o CAP2.

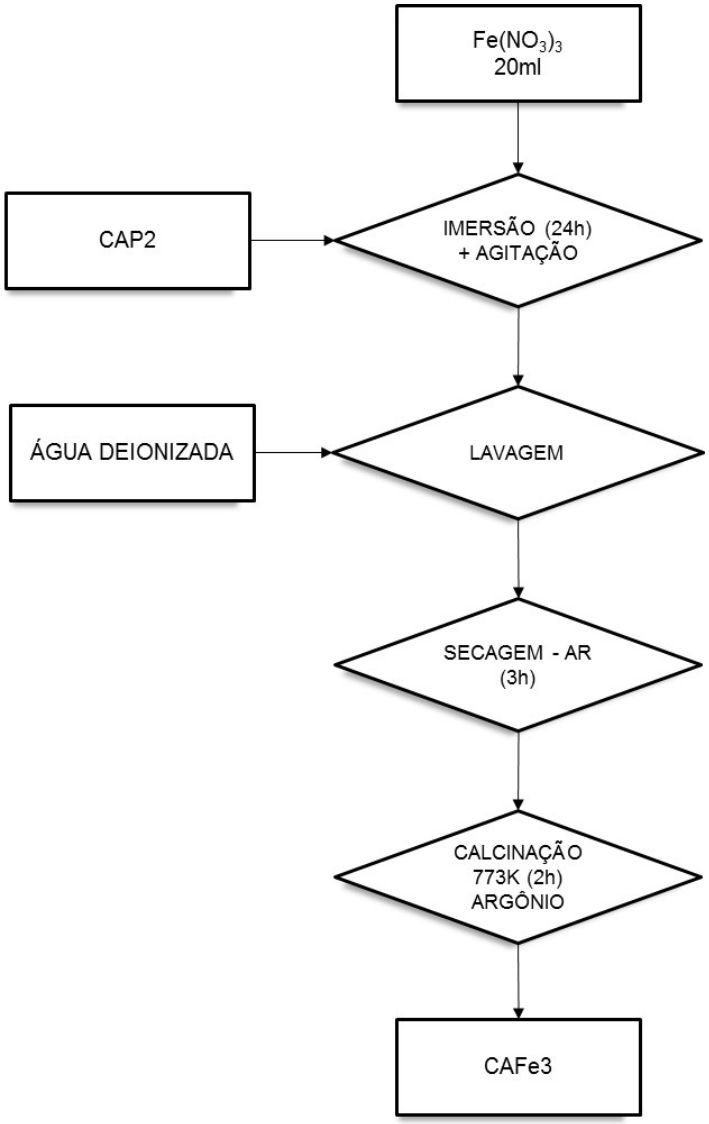

Figura 12. Fluxograma da etapa de preparação do nanocompósito CAFe3.

4.5. MONTAGEM DE FORNO TUBULAR COM REATOR DE QUARTZO EM LINHA DE GÁS INERTE PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.

Foi montado um reator de tubo de quartzo a ser empregado no tratamento térmico das amostras no forno tubular com rampa de aquecimento, marca EDG. Foram construídas conexões terminais (juntas metálicas tipo macho-fêmea) de aço, para serem fixadas no reator tubular de quartzo. Foram utilizados o-rings para promover o contato com o quartzo e evitar fuga de gás. Conectou-se à linha um sistema controlador de fluxo de gás na entrada, para regular o fluxo de nitrogênio durante o aquecimento, e um sistema de exaustão para o gás eliminado.

A Figura 13 mostra imagem da linha de gases e forno tubular com reator, montadas para o tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte. O sistema montado permitirá

redução de espécies de ferro em atmosfera de mistura de gases Ar/H_2 a serem empregados em projetos futuros. A vazão do gás foi ajustada em 100 mL/min com rampa de aquecimento de 10°/min.

Figura 13. Sistema montado para tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte de N_2.

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS

4.6.1. Difração de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X para a determinação da fase de óxido presente e determinação do tamanho médio aparente de partículas de óxido. O equipamento empregado foi o Rigaku Miniflex II com radiação Cu Kα.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffration Standards, Swarthmore, USA). As fases presentes nas amostras foram identificadas apenas com base nos difratogramas, sem tratamento para quantificação. Para o cálculo do diâmetro médio dos cristais de óxidos presentes foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 8) sendo a largura do pico a meia altura, assim como os tamanhos de cristalitos calculados através do *software* do equipamento que considera os picos mais intensos atribuídos à estrutura cristalina.

Para o cálculo do parâmetro - tamanho aparente - foi empregada a Equação 8, conhecida como equação de Scherrer (1918). Ela relaciona o tamanho aparente do cristalito *L* com a largura integral do pico β_{tc} na escala 2θ (rad).

$$L = \lambda / (\beta_{tc}\cos\theta) \qquad \textbf{Equação 8}$$

Onde:

L = tamanho médio do cristalito.

λ = comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Kα, λ=0,15 nm)

β = largura do pico a meia altura, em radianos.

Θ = o ângulo formado entre o feixe de raios X e a normal ao plano de reflexão (θ = 0°).

4.6.2. Espectroscopia vibracional no infravermelho

Para a caracterização por espectroscopia vibracional no infravermelho foi empregado um espectrômetro Spectra e um (FTIR, Nicolet-760). Varreu-se a região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 128 varreduras, de modo a acumular o sinal. As amostras foram analisadas nessas condições na forma de pó e preparadas em pastilhas de KBr, respectivamente, nos equipamentos empregados.

4.6.3. Redução a temperatura programada

As amostras de óxido foram analisadas por Redução a Temperatura Programada (TPR) utilizando-se um equipamento *homemade* do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio, EQ, UFRJ.

Os experimentos de TPR foram realizados com aproximadamente 30 mg de amostra, acondicionada em um reator de quartzo. O sólido foi submetido a uma etapa de secagem, na qual foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min^{-1}, sob fluxo de argônio na vazão de 50 mL.min^{-1} a uma temperatura de 150ºC durante 30 minutos, para que fosse eliminada a umidade. O material foi resfriado até a temperatura ambiente. As amostras foram então submetidas ao fluxo da mistura redutora 1,5 2% H_2/Ar (v/v) com uma vazão de 30 mL.min^{-1} e taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, até a temperatura final de 1000ºC, monitorando-se a quantidade de hidrogênio consumido por detector de condutividade térmica.

4.6.4. Análise térmica, termogravimetria

Todas as amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica, TGA, em um equipamento PerkinElmer 7. A amostra de carvão ativado padrão e as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31, CAFe35 foram caracterizadas quanto a perda de massa em atmosfera de N_2 entre 20 e 800 ºC com taxa de aquecimento padrão de 10 ºC/min.

4.7. TESTES DE ADSORÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.7.1. Isotermas de adsorção

As capacidades de adsorção do carvão ativado bruto impregnado com óxido de ferro foram avaliadas utilizando a metodologia para elaboração de isotermas de adsorção segundo a norma ASTM 3860-98 (2003) (Determination of *Adsorptive Capacityof Activated Carbonby Aqueous Phase Isotherm Technique).* O pesticida ácido 2,4 Diclorofenoxiacético foi utilizado como poluente e preparado em solução em meio aquoso com água ultrapura (Milli-Q), na concentração de 20 mg/L, concentração dentro da faixa recomendada pela norma técnica empregada e comumente encontrada em mananciais contaminados com pesticidas. Foi realizado um teste com 50 mg/L do pesticida para construção da isoterma com a amostra CAFe35.

Para determinação das isotermas, o carvão de cada ensaio foi previamente seco em estufa durante 12 horas. Foram avaliadas diferentes massas de carvão (0,01; 0,02; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0 gramas) para a realização dos ensaios de adsorção. Foi realizado ensaio de adsorção com o carvão puro, para proceder às devidas comparações na atividade de remoção do pesticida.

Foram pesados 20 mg de 2,4-D, e solubilizados em água deionizada com o auxílio de ultrassom. A solução foi colocada em um balão de 1000 mL. Avolumou-se com água deionizada. Adicionaram-se 100 mL da solução preparada em 8 erlenmeyers de 250 mL contendo as massas de carvão ativado (ou nanocompósito) estabelecidas pela norma. Os erlenmeyers foram colocados no Shaker (430/RDBP) Nova Ética (Figura 14) a 25ºC e agitação de 200 rpm durante 2 horas para atingir o equilíbrio entre as fases. Após este período, os erlenmeyers foram mantidos em repouso para propiciar a sedimentação do carvão. O sobrenadante dos erlenmeyers foi coletado, filtrado em membrana de celulose com porosidade de 0,47µm de diâmetro e procedida a leitura da absorvância em 283 nm (comprimento de onda de máxima adsorção no espectro UV-vis do pesticida), utilizando espectrofotômetro (UV mini-1240), Shimadzu. A água deionizada foi utilizada como branco.

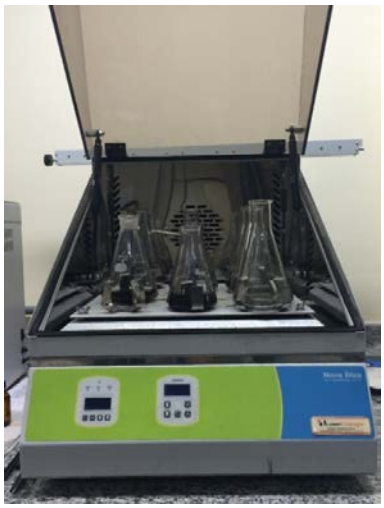

Figura 14. Equipamento Shaker (430/RDBP) Nova Ética, usado na saturação das amostras em solução do pesticida.

4.8. ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA DAS SOLUÇÕES DO PESTICIDA ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACETICO APÓS OS TESTES DE ADSORÇÃO.

Curva de Calibração do Pesticida e medidas das amostras

As curvas de calibração do pesticida 2,4-D com ajuste e coeficiente de determinação R2 foram empregadas para determinar as concentrações das amostras em teste.

As curvas de calibração reportam os valores de absorvância de soluções do pesticida (Figura 15) de concentrações conhecidas lidas no comprimento de onda 283 nm. Este foi selecionado a partir do espectro UV-vis da solução do pesticida e é o comprimento de onda de adsorção máxima.

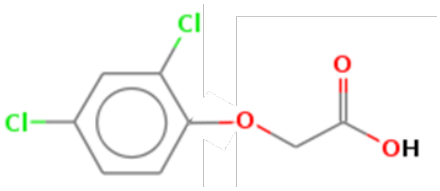

Figura 15. Estrutura Química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (NIST. 2016)

4.9. TESTE EM COLUNA RÁPIDA DE PEQUENA ESCALA

Foram preparados 10 L de solução na concentração de 2,4-D a 10 mg/L para o teste em coluna rápida de pequena escala. A instalação, mostrada nas Figuras de 16 a 20, foi composta de:

1) Reservatório com pesticida diluído em água;
2) Bomba dosadora;

3) Coluna rápida de pequena escala;
4) Amostrador automático;
5) Tubos tipo Falcon para coleta de amostras;
6) Reservatório para Descarte;
7) Computador/Software para programação de coleta de amostras;
8) Saída para controle de pressão e eliminação de ar no sistema.

A bomba dosadora foi responsável para a retirada da solução do reservatório e alimentação do sistema, passando pela coluna contendo esferas de vidro, lã de vidro e carvão tratado, com uma vazão variando de 1,0 mL/min a 1,5 mL/min (em função da perda de carga pela compactação do carvão), até o amostrador automático. Este foi responsável por executar coleta de amostras em volumes e intervalos de tempo programados em software A2C2, ambos desenvolvidos pela CENPES – PETROBRAS. Instalações montadas no LABTARE.

As amostras coletadas em tubos tipo Falcon foram levadas para análise no espectrofotômetro UV-Vis Mini 1240, Shimadzu.

As condições de operação da coluna estão apresentadas na Tabela 5.

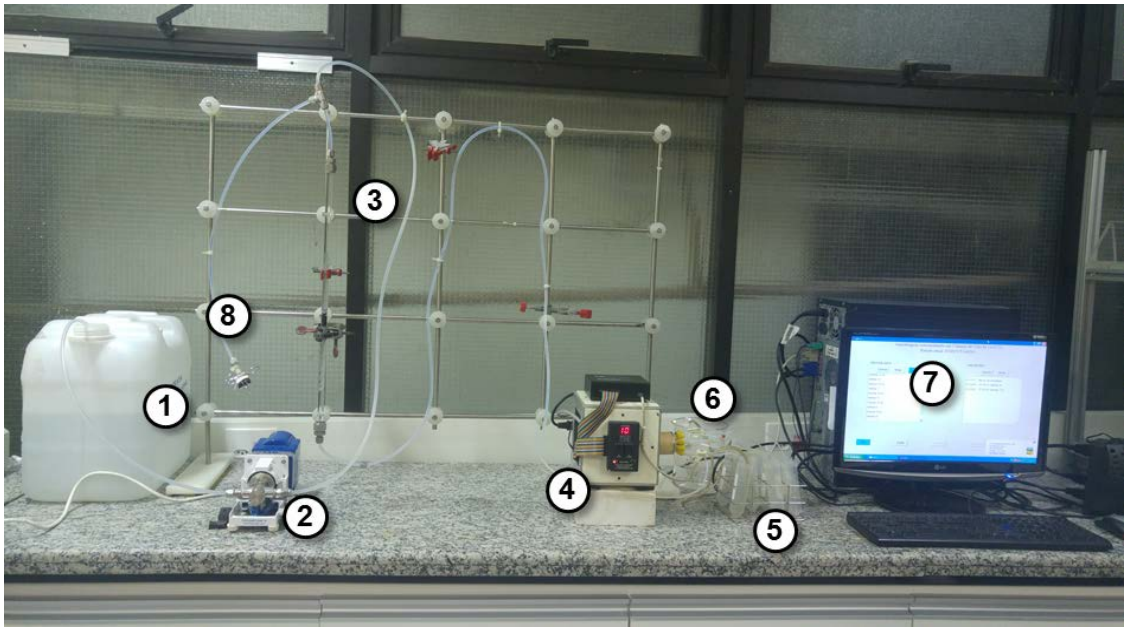

Figura 16. 1. Reservatório com pesticida diluído em água; 2. Bomba dosadora; 3. Coluna rápida de pequena escala; 4. Amostrador automático; 5. Tubos tipo Falcon para coleta de amostras; 6. Reservatório para descarte; 7. Computador/Software para programação de coleta de amostras; 8. Saída para controle de pressão e eliminação de ar no sistema. (Instalações LABTARE.)

As Figuras de 17 a 20 mostram detalhes do sistema representado na Figura 16.

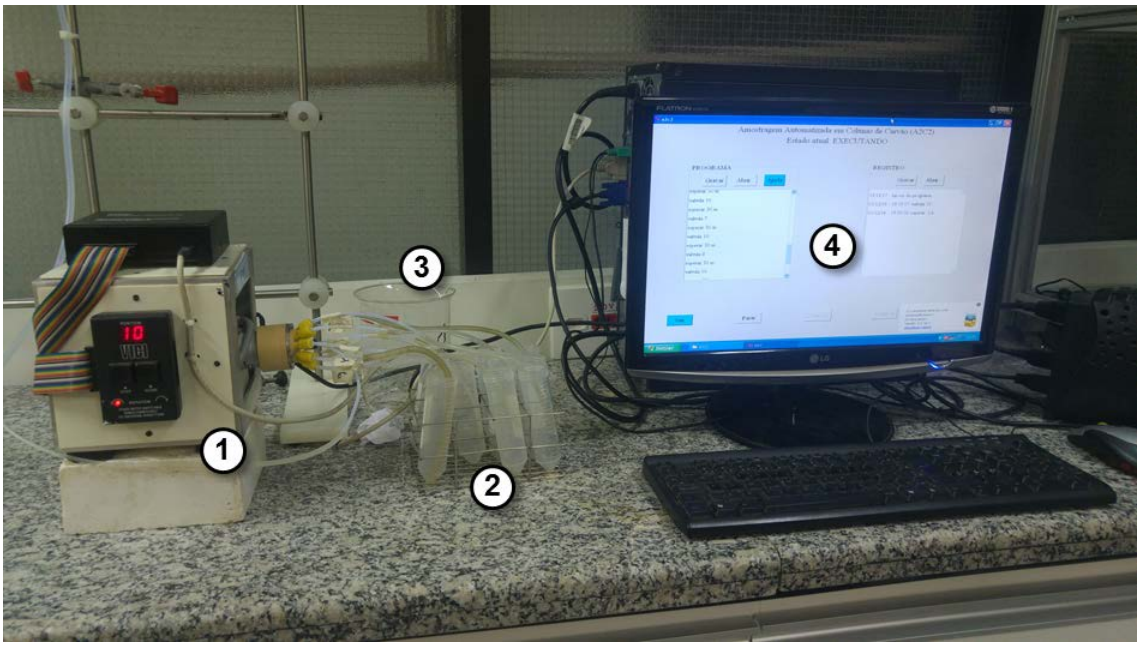

Figura 17. 1. Amostrador automático; 2. Tubos tipo Falcon para coleta de amostras; 3. Reservatório para Descarte; 4. Computador/Software para programação de coleta de amostras. (Instalações LABTARE.)

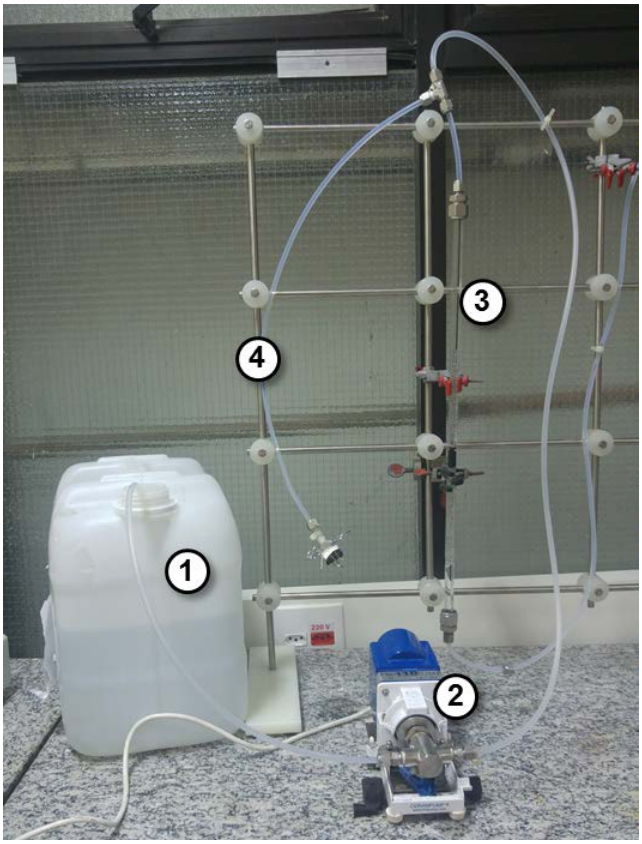

Figura 18. 1. Reservatório com pesticida diluído em água; 2. Bomba dosadora; 3. Coluna rápida de pequena escala; 4. Saída para controle de pressão e eliminação de ar no sistema. (Instalações LABTARE.)

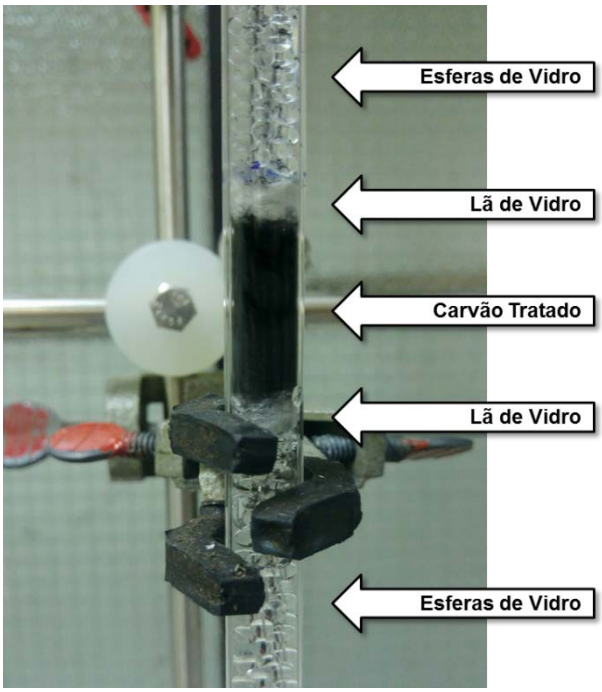

Figura 19. Detalhes da coluna rápida de pequena escala (Instalações LABTARE.)

Figura 20. 1. Elemento filtrante 2. Elemento filtrado; 3. Conjunto Bomba de vácuo.

Tabela 5. Parâmetros do sistema de teste de coluna rápida em pequena escala (RSSCT)

Parâmetros	
Diâmetro da coluna (cm)	0,8
Comprimento do leito (cm)	2
Comprimento da coluna (cm)	71
Área da seção transversal (cm²)	0,50
Área total da coluna (cm²)	178,35
Volume da coluna vazia (cm^3)	35
Velocidade de fluxo linear (ml/min)	1,5

Os resultados destas análises permitem estabelecer a curva de ruptura também conhecida como “breakthrough” do carvão. Os testes acelerados em colunas de pequena escala (RSSCT) foram encerrados quando se atingiu aproximadamente 70% do valor médio inicial de concentração do pesticida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como resultado da síntese foram obtidas as amostras de carvão ativado/óxido de ferro, com aparência de pó finamente dividido, CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31, CAFe35. Uma foto representativa das amostras obtidas é mostrada na Figura 21. Apesar das diferenças de estrutura cristalina entre as amostras, todas foram preparadas a partir de carvão com a mesma granulometria e as partículas têm tamanho nanométrico, além de razões carvão ativado/óxido de ferro (m/m) iguais, 1/1 e 5/1, portanto, o método de preparo não influenciou nas características morfológicas observadas macroscopicamente.

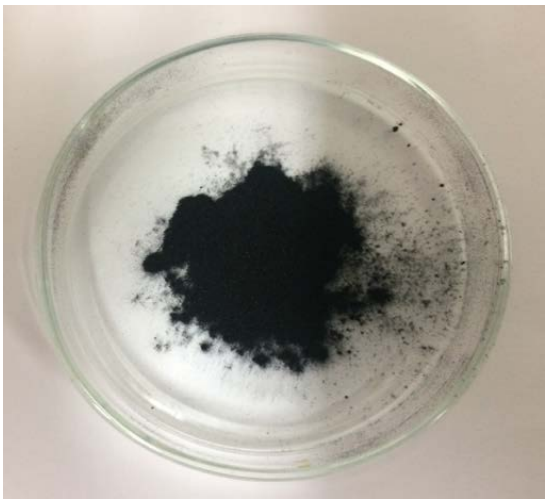

Figura 21. Imagem representativa da amostra obtida do CAFe

5.1. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nas Figuras 22 a 27 são mostrados os difratograma de raios X (DRX) obtidos para as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31, CAFe35.

Na Tabela 6 são mostradas as atribuições dos picos das diferentes estruturas cristalinas do óxido de ferro, segundo o JCPDS.

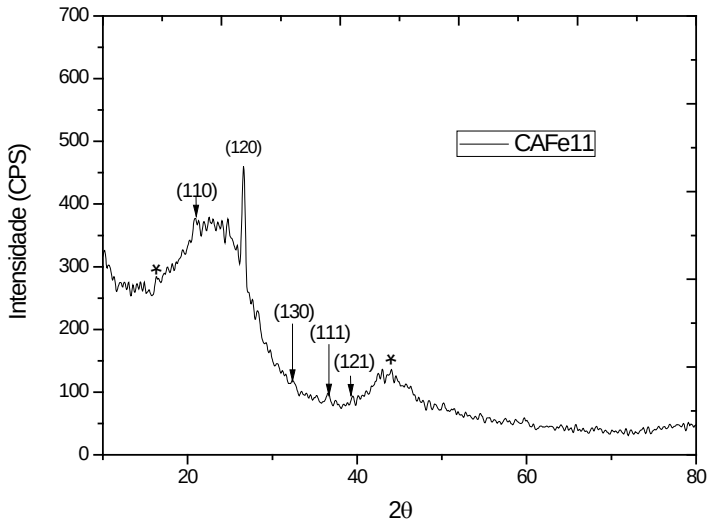

Figura 22. Difratograma de raios X da amostra CAFe11, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 36,6; 39,9° atribuídos aos planos (110), (120), (130), (111), (121) da Goethita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 18,3 e 43,2° atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346).

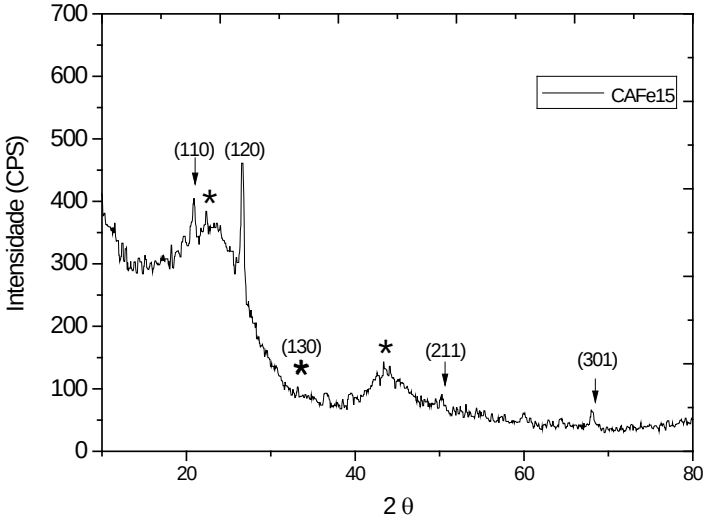

Figura 23. Difratograma de raios X da amostra CAFe15, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 50,6; 68,5º atribuídos aos planos (110), (120), (130), (211) e (301), respectivamente da estrutura da Goetita (JCPDS 29-0713)). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 23,7; 33,8 e 43,2º atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346).

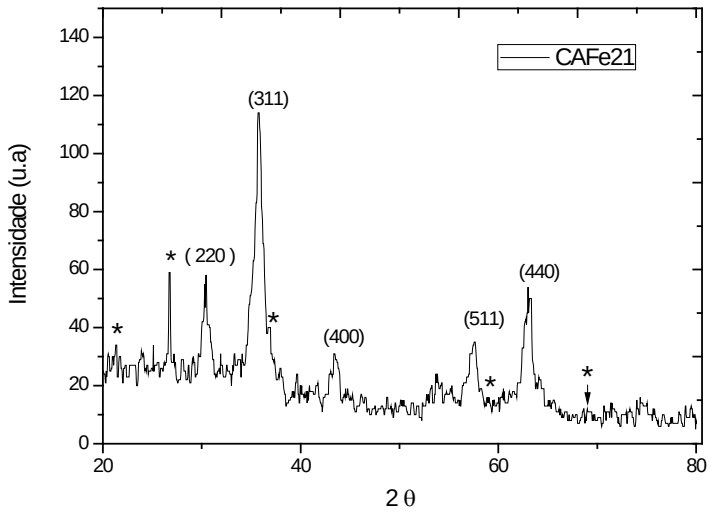

Figura 24. Difratograma de raios X da amostra CAFe21, mostrando os picos a 2θ = 30,4; 35,8; 43,5; 57,6; 63,3º atribuídos aos planos (220), (311), (400), (511) e (440), respectivamente da estrutura da magnetita. (JCPDS 75-0449). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 21,2; 26,3, 33,2, 59,1 e 68,5º atribuídos à goetita.

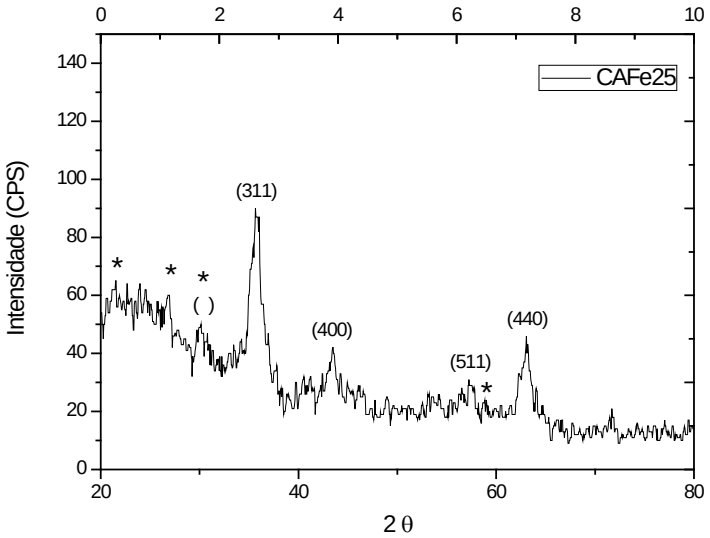

Figura 25. Difratograma de raios X da amostra CAFe25, mostrando os picos a 2θ =35,8; 43,5; 57,6; 63,3º atribuídos aos planos (311), (400), (511), (440), respectivamente da estrutura da magnetita. (*) picos de menor intensidade a 2θ = 21,2; 26,3; 33,2; 59,1 e próximo a 68,5º atribuídos à goetita. (JCPDS 29-0713)

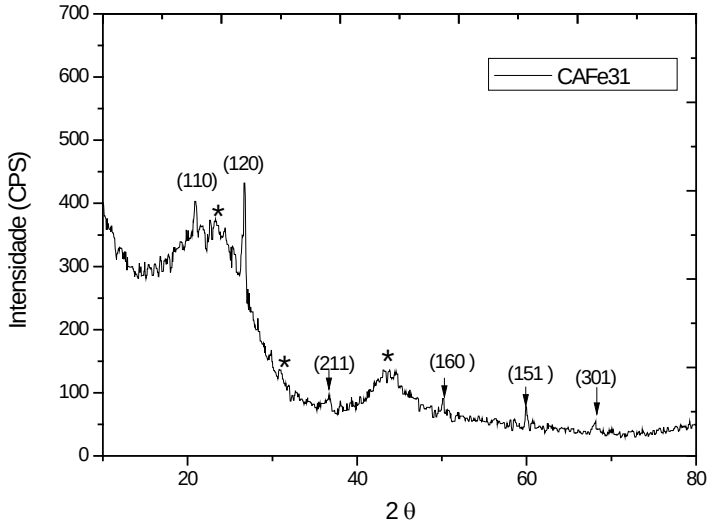

Figura 26. Difratograma de raios X da amostra CAFe31, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 36,2; 50,6; 59,1; 68,5º atribuídos aos planos (110), (120), (040), (211), (160) e (301), respectivamente da Goetita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 23,7; 33,8 e 43,2º atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346).

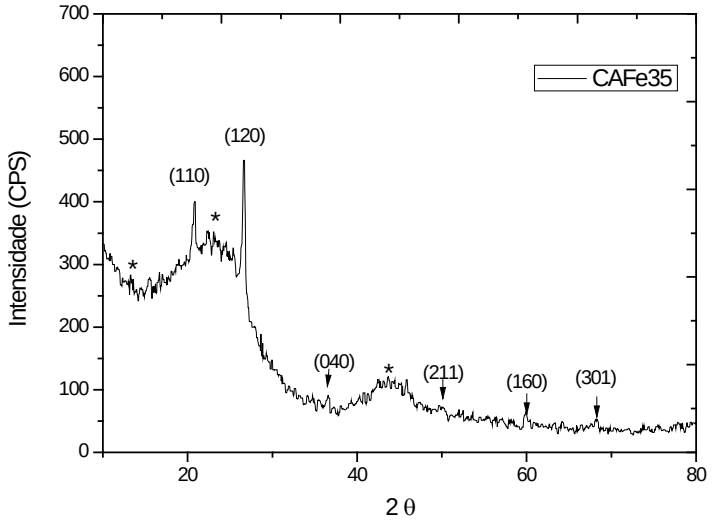

Figura 27. Difratograma de raios X da amostra CAFe35, mostrando os picos a 2θ = 21,2; 26,3; 36,2; 50,6; 59,1; 68,2º atribuídos aos planos (110), (120), (040), (211), (160), (301), respectivamente da Goetita (JCPDS 29-0713). (*) picos de menor intensidade a 2θ = 14,9, 23,7 e 43,2º são atribuídos à maghemita (JCPDS 39-1346).

Tabela 6. Dados JCPDS com ângulo 2θ planos correspondentes e atribuição da estrutura cristalina.

Método	JCPDS	2θ (°)	Plano	Atribuição
Impregnação	29-0713 CAFe11	21,2; 26,3; 33,2 ; 36,6; 39,9	(110), (120), (130), (111), (121)	Goetita α-FeOOH
Impregnação	29-0713 CAFe15	21,2; 26,3; 33,2; 50,6; 68,4	(110), (120), (130), (211), (301)	Goetita α-FeOOH
Co-preciptação	75-0449 CAFe21	30,3; 35,8; 43,5; 57,5; 63,2	(220),(311), (400), (511), (440)	Magnetita Fe_3O_4
Co-preciptação	75-1609 CAFe25	35,8; 43,5; 57,5; 63,2	(311), (400), (511), (440)	Magnetita Fe_3O_4
Impregnação	29-0713 CAFe31	21,2; 26,3; 50,6; 59,1; 68,4	(110), (120), (211), (160), (301)	Goetita α-FeOOH
Impregnação	29-0713 CAFe35	21,2;26,3; 33,2; 59,1	(110), (120), (130), (160)	Goetita α-FeOOH

Do estudo de difração de raios X observou-se que os dois métodos 1 e 3, que envolvem uma etapa inicial de impregnação e posterior tratamento térmico a temperaturas maiores que 500 ºC, resultaram em estruturas atribuídas à goetita (α-FeOOH) e maghemita (γ-Fe_2O_3). Já o método de co-precipitação, metodologia 2, foi o único que resultou na estrutura da magnetita (α-Fe_3O_4), predominantemente. Com menor intensidade são observados picos atribuídos à Goetita nas amostras CAFe2. No trabalho de CASTRO *et al.* (2009a), referência da metodologia de preparo destas, a fase de óxido de ferro predominante é a goetita, um dos minerais mais abundantes e um dos principais componentes de muitos minérios, sedimentos e solos. É um dos óxidos de ferro termodinamicamente mais estáveis. Possui estrutura cristalina do tipo (hcp). Embora se saiba que em temperaturas mais altas sofra desidroxilação formando hematita (α-Fe_2O_3) (MAGALHÃES, 2008), neste trabalho, nos métodos que envolvem impregnação do carvão e tratamento térmico a temperaturas mais altas (métodos 1 e 3), ela foi

a forma predominante de óxido, podendo ser identificados também picos de menor intensidade atribuídos a planos presentes na maghemita.

De forma geral, verificaram-se nos difratogramas picos de difração de alta intensidade que foram atribuídos às fases predominantes, e outros de menor intensidade, atribuídos a outras espécies, indicando haver uma mistura de espécies presentes em decorrência do tratamento térmico.

Pela metodologia 2, de co-precipitação, era esperado que nas amostras CAFe2 o DRX mostrasse a predominância de goetita e não magnetita, em comparação aos resultados obtidos no trabalho de CASTRO *et al.* (2009a). As duas fases foram observadas nessas amostras, que foram posteriormente avaliadas por Redução a Temperatura Programada, TPR, técnica que analisa a reatividade da amostra à reação com o H_2 e que pode apresentar evidências das fases de ferro presentes para comprovar as estruturas observadas por DRX.

Existem na literatura trabalhos aplicando diferentes fases do óxido de ferro ao tratamento de efluentes, no caso específico da goetita, quando aplicada ao tratamento de efluentes em sistemas Fenton, mostra efeito catalítico. Ela possui uma estrutura menos compacta que os outros tipos de óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita, que são óxidos comumente empregados nessas reações. Isso faz com que a substituição isomórfica na estrutura da goetita seja mais eficiente, o que contribui para um considerável aumento na atividade nesses sistemas (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Pela metodologia 2 a magnetita, a qual tem aplicações interessantes, foi a forma predominante. Em princípio, trabalhar com sistemas puros de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro apresenta a vantagem destas serem removidas facilmente do meio após saturação, pelo uso de um imã. Entretanto, é preciso ainda testar o efeito de remoção magnética em sistemas nanocompósitos onde essas partículas estão presentes de forma dispersa e diluída sobre as matrizes de carvão.

A análise por DRX, portanto, indicou que das três metodologias empregadas, duas resultaram predominantemente em goetita e apenas uma em magnetita.

Na Tabela 7 são mostrados os tamanhos médios aparentes de cristalitos obtidos a partir da análise dos picos de maior intensidade dos difratogramas. Os valores tabelados são uma média dos valores calculados com o *software* do equipamento.

Tabela 7. Tamanhos aparentes de partículas obtidos a partir dos difratogramas.

Amostra	L (nm)
CAFe11	10,2
CAFe15	6,3
CAFe21	4,3
CAFe25	2,1
CAFe31	9,5
CAFe35	6,3

Esses tamanhos de partículas foram menores que os obtidos no sistema de CASTRO *et al.* (2009a), que estiveram entre 25 e 47 nm para as mesmas razões de reagentes empregadas. Independentemente do efeito final que essas partículas tenham durante o tratamento dos efluentes, a menor dimensão resultará em uma maior área superficial de nanopartículas. O efeito na porosidade do carvão, depende do tamanho das partículas e dos poros. Em trabalhos futuros, após a determinação do mecanismo de atuação do óxido nos processos de tratamento da água, um estudo por BET e morfológico por MEV dos sistemas antes e após o tratamento poderá elucidar os fatores determinantes para a eficiência dos processos.

Observa-se que o tamanho médio aparente das partículas permanece em valores menores que 10,2 nm em todas as amostras exceto para a amostra CAFe11. Também foi possível observar que com o aumento da concentração de ferro nas amostras, o tamanho da partícula aumenta, fato já esperado, uma vez que as razões carvão/óxido variam de 1/1 e 5/1 (m/m). Maior o número de átomos presentes, maior é a tendência para o aumento de tamanho da partícula. Independentemente da metodologia de obtenção do óxido, quanto maior a massa de sal de ferro inicial, maior o tamanho de partícula de óxido obtida.

5.2. CARACTERIZAÇÃO POR REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

As amostras contendo maior teor de ferro disperso, CAFe11; CAFe21 e uma das amostras contendo menor teor de ferro disperso, CAFe35, que apresentou na análise por DRX a presença das mesmas fases de óxido que a amostra CAFe11, foram caracterizadas por redução à temperatura programada (TPR), observando-se a reatividade do óxido frente à

reação com H_2. O perfil TPR pode apresentar evidências das fases de ferro presentes, e esse foi o objetivo dessa análise.

Nas Figuras de 28 a 30 encontram-se as curvas da análise do TPR para as amostras CAFe11, CAFe21 e CAFe35.

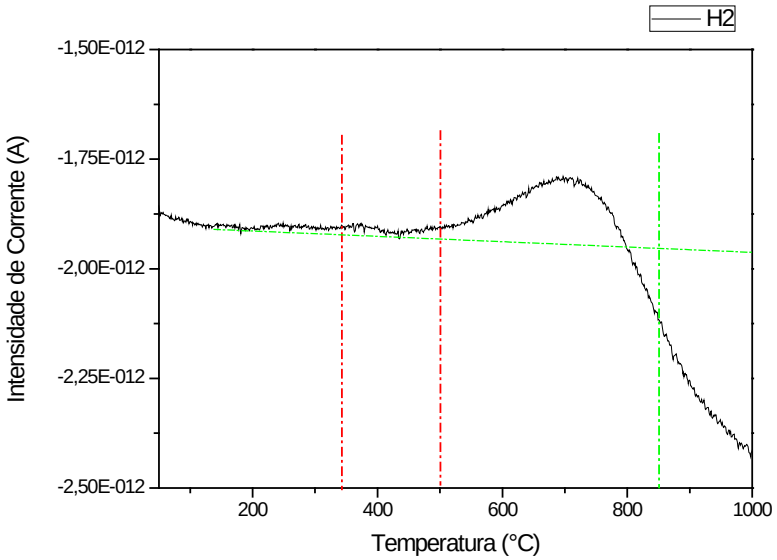

Figura 28. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe11. As linhas tracejadas auxiliam a identificar faixas de temperatura e etapas de reação, evidenciando a área sob a curva.

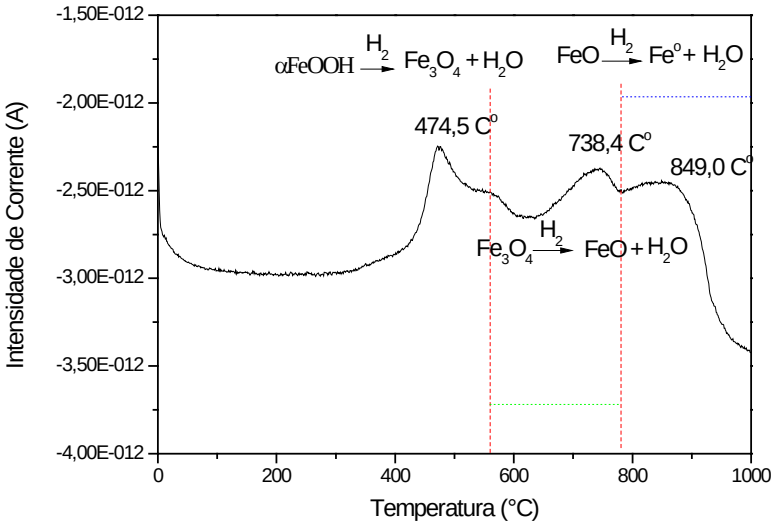

Figura 29. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe21.

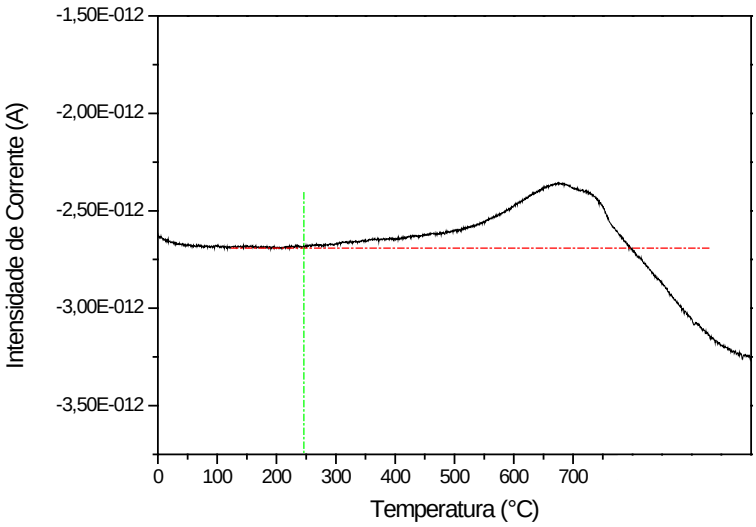

Figura 30. Perfil de Redução à Temperatura Programada (TPR) do compósito CAFe35.

O perfil de redução apresentado na Figura 29 (CAFe21) apresenta três picos de redução de óxidos de ferro: o primeiro pico centrado em 564 ºC é relatado na literatura como a redução parcial de óxidos de ferro (III). O segundo pico em 738,4 corresponde provavelmente à formação de FeO pela redução da magnetita (Fe_3O_4) formada anteriormente. Finalmente, o pico próximo a 850 ºC seria devido à redução total do óxido disperso na superfície do carvão com formação de ferro metálico (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Em trabalhos na literatura em que o mesmo procedimento de síntese foi empregado para a obtenção do óxido de ferro puro, ou seja, sem a presença do carvão ativado, os picos de redução foram obtidos em temperaturas ligeiramente menores (JUNG *et al.*, 2001). Esse fato evidencia um fenômeno atualmente bem conhecido, da interação do óxido com o suporte, que quanto mais forte, mais desloca a temperatura da redução do metal a maiores valores, comportamento típico de formação de materiais compósitos, proposta deste trabalho. O carvão não apresentou perfil de redução perceptível. A análise do TPR, dessa amostra, corrobora com a análise por DRX, onde os picos de difração sugerem a presença de duas fases diferentes de óxido de ferro, a magnetita, com picos de difração mais intensos e a goetita, com picos de menor intensidade. A fase goetita é confirmada pela análise de TPR (Figura 29).

Nas Figuras 28 e 30, encontram-se os perfis TPR para as amostras CAFe11 e CaFe35, para as quais o DRX indicou como fase preferencial a goetita. Analisando os perfis de TPR destas duas figuras, entretanto, observa-se que estes são diferentes do perfil da Figura 29. Na amostra CAFe11 (Figura 28) pode-se observar uma etapa de redução pouco intensa entre 400

e 500 º C, seguida de uma etapa mais intensa após 500 ºC com máximo em 700 ºC. Na CaFe35 (Figura 30), a primeira etapa é ainda mais tênue, já que o teor de ferro na amostra é menor. Provavelmente, em decorrência da baixa concentração de óxido de ferro (CA/óxido de ferro, 5/1) , o fenômeno de redução também é coibido, resultando na curva observada.

Admite-se que a redução do óxido de ferro possa obedecer ao esquema a seguir: $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Observa-se que a redução de Fe_3O_4 para Fe metálico por H_2 pode ser realizado em uma única etapa, e um pico largo tem sido observado entre 377 e 750 °C para catalisadores precipitados de ferro (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008). O perfil obtido para os catalisadores CAFe11 e CaFe35 pode ser interpretado dessa forma. A curva da amostra CAFe11 apresentou dois picos de redução, um encontra-se entre 300 e 400 °C, representando a etapa $\alpha FeOOH \rightarrow Fe_3O_4$, e outro acima de 500 ºC centralizado em 700 °C, caracterizando uma etapa única de redução do $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$.

5.3. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA

Na Figura 31 são mostradas as curvas da análise termogravimétrica para as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe31 e CAFe35, obtidas pelo método de impregnação seguido de reação no estado sólido, e CAFe21 e CAFe25, obtidas pelo método de co-precipitação.

Observa-se para todas as amostras uma perda de massa em temperaturas inferiores a 100 ºC, atribuída à água adsorvida durante o armazenamento da amostra para a medida, já que as amostras foram secas previamente.

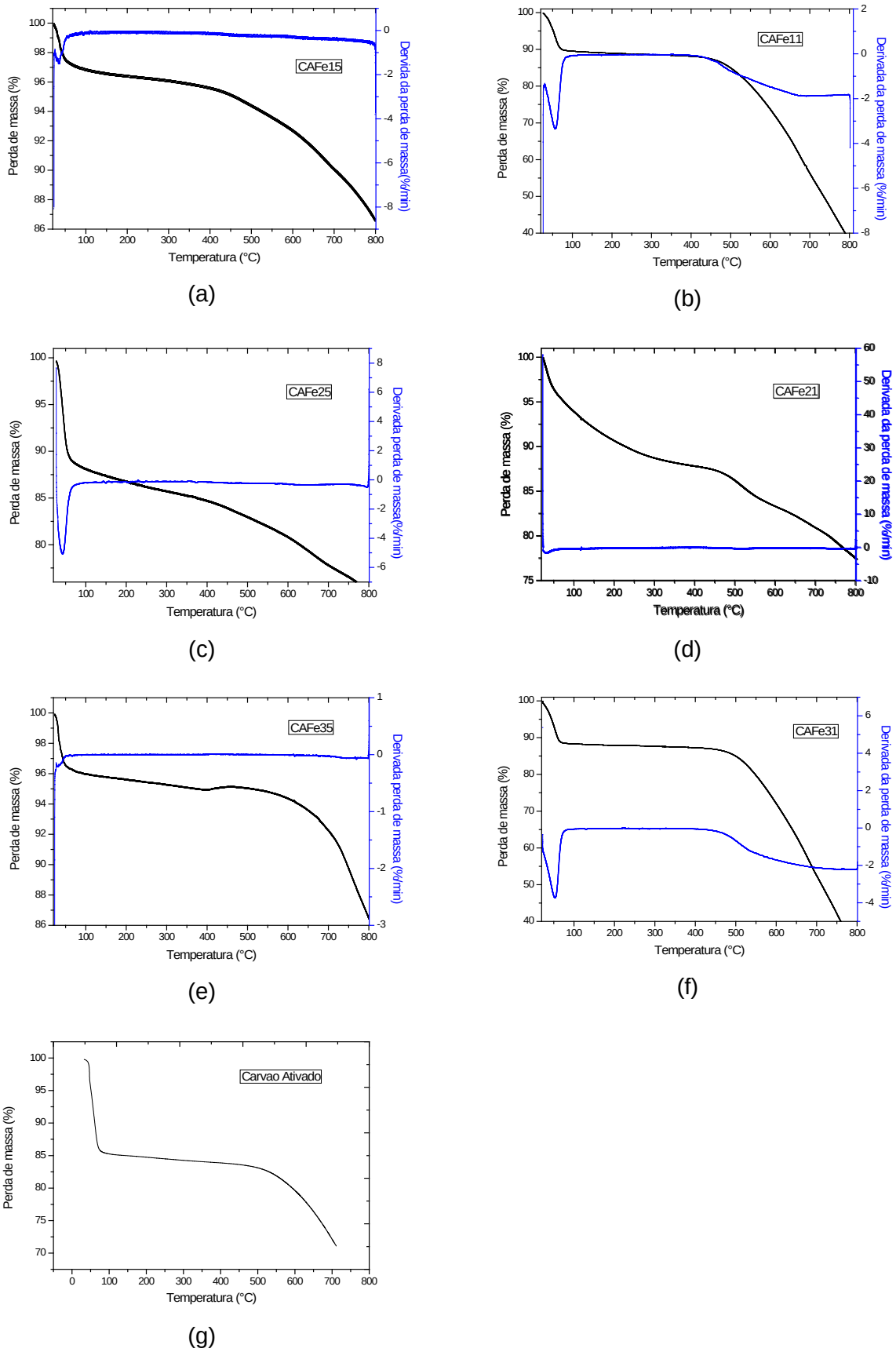

Figura 31. Curvas de TGA/DTA para as amostras da série CAFe de (a) até (f) em atmosfera de N_2 e para a amostra de carvão ativado sem tratamento (g), com taxa de aquecimento 10 ºC/min.

Após a perda inicial da água, observou-se para as primeiras quatro amostras um comportamento similar, com pouca perda de massa até 400 º ou 500 ºC, temperatura na qual uma perda significativa começa a ocorrer, mesmo em atmosfera de nitrogênio. Perda de massa mais intensa começa a ocorrer após essa etapa.

Um pequeno ganho de massa ocorre para a amostra CAFe35, acima de 400 ºC, a qual não era esperada em atmosfera de nitrogênio. Ela pode ser devida à formação não usual de algum produto da oxidação do carvão, que tenha eventualmente ocorrido em função de característica peculiar da amostra ou erro de medida, já que se utilizou atmosfera inerte.

É importante notar que o comportamento das amostras CAFe3 e CAFe1 obtidas por impregnação deveriam ser similares, porém, as amostras CAFe3 mostram maior estabilidade térmica, o que era esperado para ambas em atmosfera inerte nessa faixa de temperatura. Sendo as condições de medidas iguais, é provável que a maior estabilidade do compósito CAFe3 deva-se a uma interação mais forte entre carvão e as nanopartículas de óxido de ferro. Esta interação atuaria retardando o início da decomposição, uma vez que as etapas de impregnação são diferentes e, principalmente, devido à ausência de reagentes residuais após a etapa de lavagem.

Para o método da co-precipitação, CAFe2, as perdas a menores temperaturas sugerem que a interação entre os dois componentes do nanocompósito é mais fraca e que o tipo de reação possa resultar em reagentes residuais não removidos pela etapa de lavagem, que eventualmente possam ser eliminados a menores temperaturas. As amostras de carvão puro apresentam perdas de massa apenas acima de 500 ºC em atmosfera de nitrogênio.

5.4. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional no infravermelho, em princípio, é mais indicada para a análise de compostos orgânicos, embora, abaixo de 700 nm possam ser observadas bandas devido à presença de compostos inorgânicos.

Nos compósitos estudados é de interesse observar, além da presença de bandas relacionadas às fases óxido de ferro, a presença de grupos orgânicos provenientes da etapa de ativação do carvão, degradação do carvão tratado termicamente, em atmosfera inerte e ao ar, de modo a perceber alterações em função de reações na superfície do adsorvente.

Na Figura 32 são mostrados os espectros vibracionais no infravermelho na região espectral de 500 a 4000 cm^{-1} para amostras tratadas termicamente ao ar.

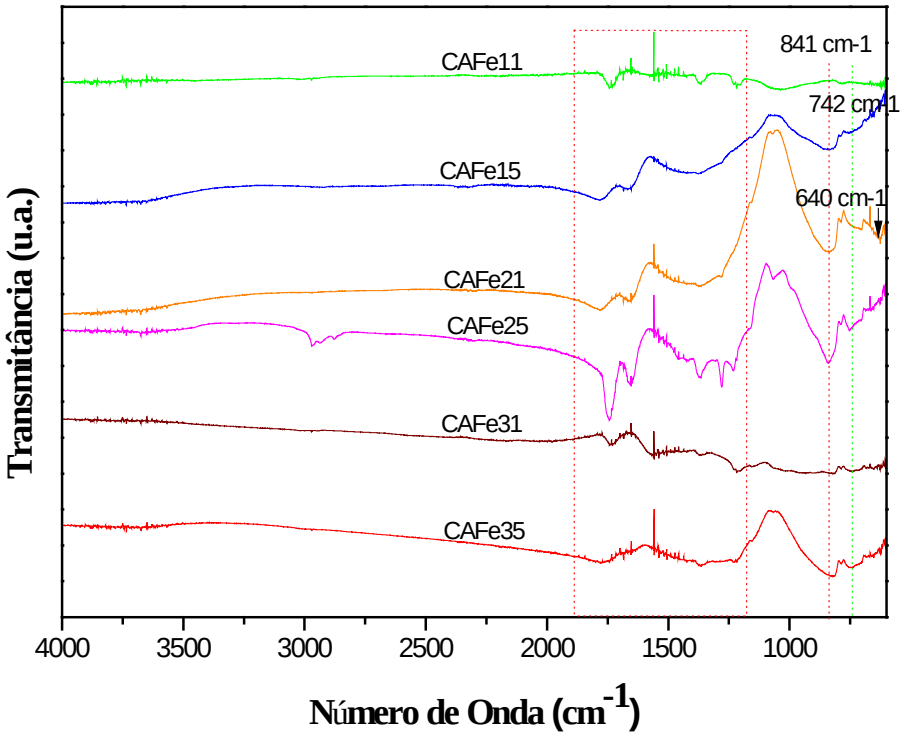

Figura 32. Espectros vibracionais no infravermelho na região espectral de 500 a 4000 cm-1 das amostras da série CAFe tratadas termicamente ao ar. Amostras analisadas na forma de pó.

Observam-se bandas de 1000 a 2000 cm^{-1}, provavelmente em decorrência das reações de ativação do carvão que originam esses grupos na superfície. Essas análises são necessárias para monitorar a qualidade das amostras e eventuais falhas no tratamento térmico. Abaixo de 1000 cm^{-1}, observam-se bandas atribuídas às fases de óxido presentes nas amostras e identificadas por DRX.

Foram observadas nas diferentes amostras, bandas entre 1740 e 1749 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=O (de ácidos), 1647 a 1662 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C=C, 1372 cm^{-1} atribuídas à deformação angular CH_3, 1325 cm^{-1} atribuída à deformação axial C-O, 1212 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O de éteres. Devido aos tratamentos de impregnação, usando ácidos e bases, esses grupos podem ser formados, independentemente da temperatura de tratamento e da atmosfera durante a síntese dos óxidos.

Uma amostra de cada metodologia, na razão CA/FeOxn 1/1 tratada termicamente, em atmosfera inerte de N_2 foi analisada por FTIR. Seus espectros são mostrados na Figura 33. Nestes espectros estão ausentes as bandas de grupos ligados na superfície do carbono. Não foi possível detectar a presença das fases de óxido nestes espectros, porém, estas foram

identificadas nas análises por DRX e TPR. Essas análises foram realizadas com a amostra na forma de pó. Em função das amostras serem de coloração preta e o modo de análise transmitância é possível que a ausência de bandas seja em função da ausência de transmitância, sendo assim, as análises nas amostras foram repetidas empregando-se pastilhas de KBr, com 1 % de amostra. É importante ressaltar que os resultados da técnica de caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho dependem da concentração da amostra e neste caso, foi analisada apenas 1 mg das mesmas. Os resultados dessas análises são mostrados na Figura 34.

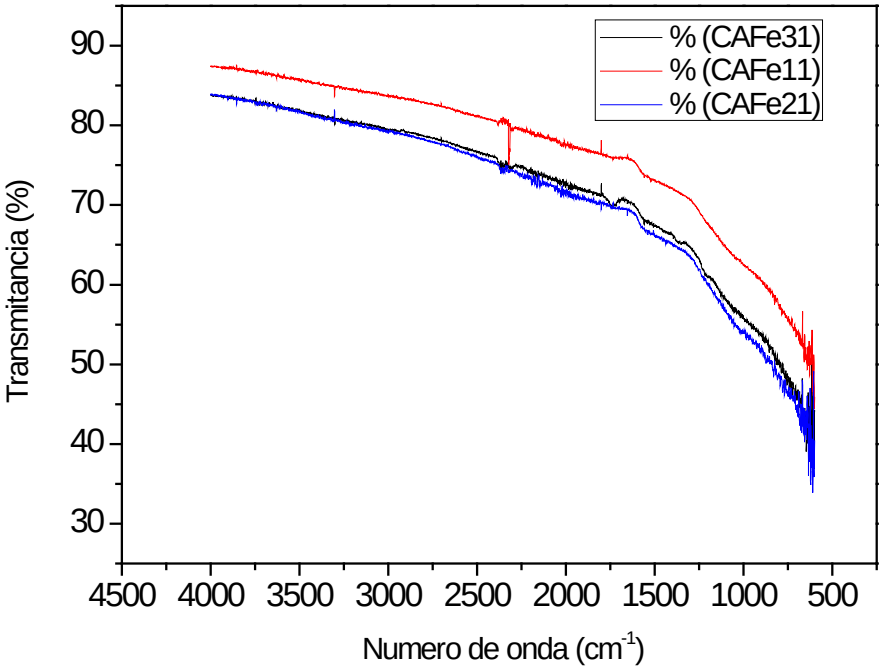

Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 500 a 4000 cm-1 das amostras da série CAFe tratadas termicamente em atmosfera de nitrogênio. Amostras analisadas na forma de pó.

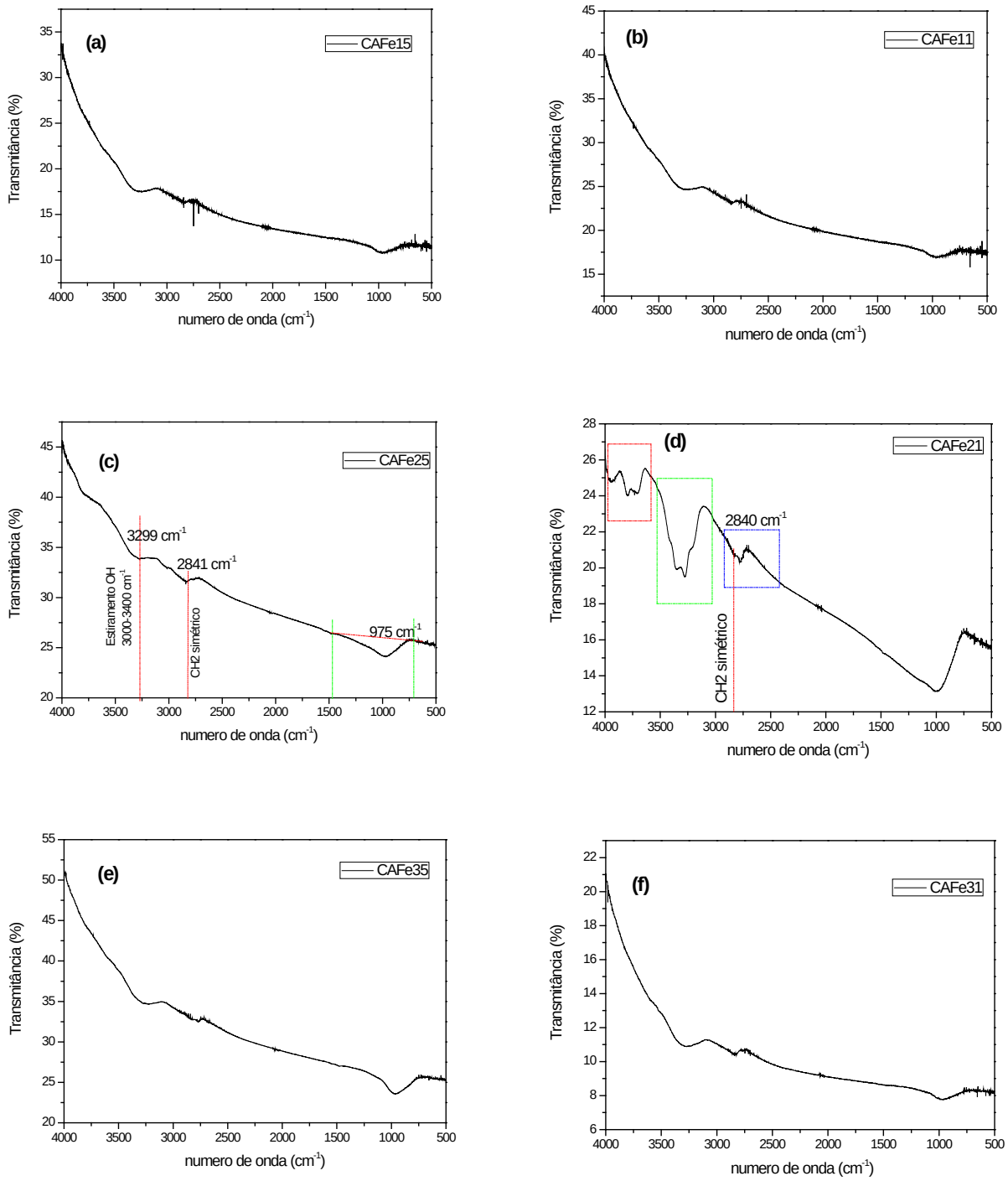

Figura 34. Espectros vibracionais no infravermelho na faixa espectral de 500 a 4000 cm-1 das amostras das amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35 tratadas termicamente em atmosfera de N_2. Espectros obtidos a partir de pastilhas de KBr.

Observa-se na Figura 34 que a análise em KBr permite detectar em todos os espectros uma banda acima de 3000 cm^{-1} atribuída ao estiramento OH. Essa região é de difícil análise, pois a banda pode ser originada da adsorção de água, de grupos presentes nos óxidos e em resíduos de reagente utilizado.

Próximo a 1000 cm^{-1}, a banda é atribuída às fases de ferro presentes. A resolução da banda não é boa, o que se deve, provavelmente, à baixa concentração de óxido presente nas amostras e ao modo de análise de transmitância.

Um espectro FTIR de transmissão típico da goetita (pura) mostra bandas características de adsorção ao redor de 3155, 893, 796 e 640 cm^{-1} (LUENGO *et al.*, 2006). Essas bandas foram observadas nos espectros das amostras da Figura 32 tratadas termicamente ao ar. No espectro da amostra CAFe25 (Figura 34 c) observa-se a existência de uma banda larga entre 650 e 1450 cm^{-1}, provavelmente, decorrente da sobreposição dos sinais dessas bandas a números de onda menores que 1000 cm^{-1}.

Essa sobreposição é decorrente do modo de transmitância empregado e do uso de pastilhas e não do pó puro do óxido, já que a análise é feita no sistema nanocompósito. Essa banda pode ser observada em todas as amostras. Comparação da intensidade da mesma entre diferentes amostras não é possível, uma vez que os espectros não foram normalizados. As fases presentes são a magnetita e maghemita, sendo que esta possui modos de bandas ativas a 630, 590, 570 e 450 cm^{-1} (SOARES *et al.*, 2016). Portanto, em uma faixa espectral não alcançada pelo equipamento utilizado nestas análises.

No espectro da amostra CAFe21 (Figura 34 d), são vistas bandas definidas na região acima de 2500 cm^{-1}, provavelmente provenientes de resíduos de reagentes da reação de formação de óxidos. A 2841 cm^{-1} há uma banda atribuída ao estiramento CH_2 simétrico e a 3283 e 3348 cm^{-1} bandas resultantes de associação de grupos OH. A metodologia de preparo desta amostra envolve reação com NaOH. A banda, muito provavelmente, é decorrente da presença de resíduos do reagente, sendo a intensidade da mesma dependente da concentração do resíduo. Esse resultado é compatível com as análises de TGA, onde as amostras dessa série apresentaram perda de massa a baixas temperaturas, em atmosfera inerte, na qual o carvão tem boa estabilidade térmica. Esse método de preparação de óxidos por co-precipitação, por usar baixas temperaturas, origina resíduos nas amostras mesmo após a etapa de lavagem e secagem, como constatado por trabalhos de outros autores anteriormente reportados na literatura CASTRO *et al.* (2009a). A existência de resíduos de reação difíceis de remover pode alterar a atividade adsortiva do carvão.

5.5. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 35 são mostrados os espectros Raman das amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35 e na Tabela 8, encontram-se as atribuições de bandas Raman para as três fases de óxido de ferro encontradas neste trabalho, assim como para o carbono grafite e amorfo.

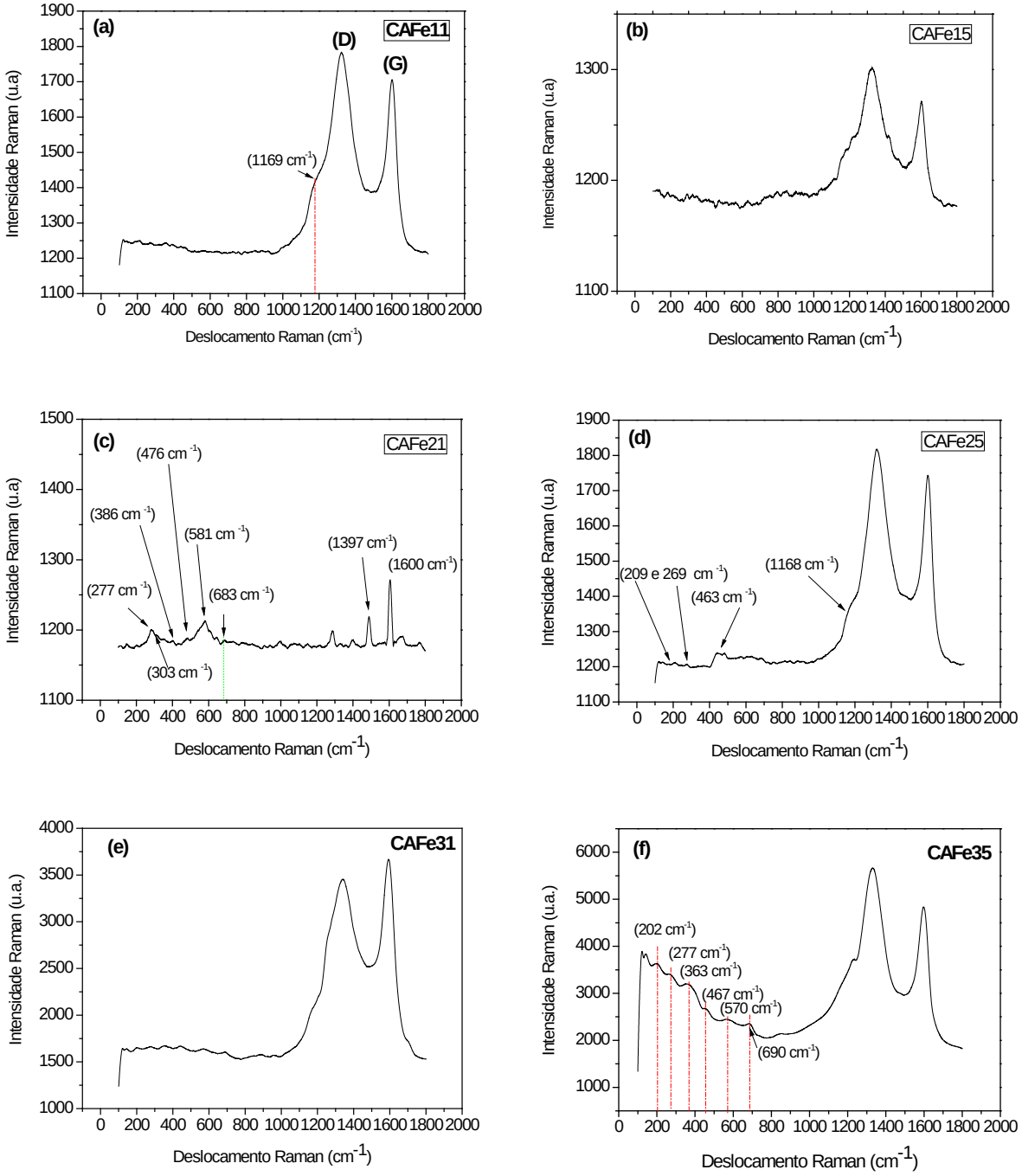

Figura 35. Espectros Raman entre 100 e 2000 cm-1 para as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35.

Tabela 8. Atribuições de bandas Raman para as três fases de óxido de ferro encontradas neste trabalho, assim como para o carbono grafite e amorfo.

Substâncias identificadas	Posição /cm^{-1}	Composição
Carbono (MAGALHÃES, 2008)	1600, 1364	Carbono grafite e carbono amorfo
Goetita (DE FARIA, LOPES, *et al.*, 2011)	245, 298, 383, 477, 549.	Goetita, oxi-hidróxido de ferro, α-FeOOH
Magnetita (LETTI, 2013)	224 (sólido puro), 303, 527, 685	Magnetita, Fe_3O_4
Maghemita (LETTI, 2013)	330, 502 e 680-720	Maghemita, γ-Fe_2O_3

Em todas as amostras da Figura 35 podem ser vistos os espectros Raman dos compósitos carvão/óxidos de ferro, os quais apresentam fonos em aproximadamente 1600 (banda G) e 1364 cm^{-1} (banda D). A presença da banda G sugere a formação de um carbono mais organizado, como o grafite e, a banda D sugere a presença de carbono amorfo (MAGALHÃES, 2008). Da razão da intensidade dos dois picos é possível inferir a proporção entre as duas formas de carbono, grafite e amorfo, I_G/I_D. Da comparação das intensidades desses picos, nota-se que apenas para as amostras CAFe21 e CAFe31 a proporção de carbono grafite (1600 cm^{-1}) é maior do que a do carbono amorfo (1364 cm^{-1}). Esse é um dos fatores que pode determinar as diferenças de desempenho das amostras, sendo o carvão responsável pela adsorção.

As amostras apresentam nanopartículas de maghemita, goetita, magnetita. Segundo LETTI (2013), os espectros Raman podem variar de acordo com o estado físico e a pureza da amostra. Exemplificando, para espectros obtidos de nanopartículas (estado sólido), esperam-se bandas Raman a 330, 502 e 680-720 cm^{-1} para a magnetita, na faixa das encontradas neste trabalho (CAFe1). Entretanto, outros autores encontraram até cinco bandas nas regiões descritas para amostras com partículas de maiores diâmetros.

Na Tabela 8 encontram-se as referências que reportam bandas observadas nos espectros deste trabalho. Ressalta-se que as bandas foram observadas de amostras de nanopartículas puras apenas por LETTI, 2013. A análise de materiais compósitos pode apresentar diferenças substanciais, em função das interações das nanopartículas com o suporte, as quais alteram as frequências de vibrações no sistema. Amostras analisadas em

sólidos de maior granulometria ou em dispersões também podem apresentar espectros com diferenças.

Todas as amostras analisadas apresentaram picos no DRX e reduções no estudo por TPR, entretanto, alguns picos para as amostras (a), (b) e (e) no espectro Raman são de baixa intensidade. Foram marcados nos espectros os picos mais visíveis na ampliação utilizada na Figura 35.

Para as amostras CAFe1 e CAFe3, foram determinadas por DRX a Goetita e a Maghemita. Da análise da Tabela 6 e da Figura 35 (f), observa-se que as duas estruturas podem ser atribuídas, considerando-se pequenos deslocamentos dos picos em função da interação das mesmas com o suporte.

Da análise do espectro da amostra CAFe21 (Figura 35 c) é possível atribuir bandas decorrentes da presença de magnetita e goetita. Embora a análise de Espectroscopia Raman não tenha em termos das fases de óxido, apresentado informações diversas a respeito das fases presentes, foi possível inferir a razão de carbono grafite e amorfo, após a preparação dos nanocompósitos e ciclos de tratamento térmico.

5.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

As capacidades de adsorção do carvão ativado bruto impregnado com óxido de ferro foram avaliadas utilizando a metodologia para elaboração de isotermas de adsorção segundo a norma ASTN 3860-98 (2003) (Determination of *Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique)*.

Na Figura 36 encontra-se o espectro UV-vis do pesticida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D), de onde foi escolhido o comprimento de onda de 283 nm para leitura das concentrações nos testes, por ser o ponto de máxima adsorção da curva.

Na Figura 37 encontra-se a curva de calibração obtida da leitura das concentrações conhecidas de soluções aquosas do pesticida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D), no comprimento de onda λ= 283 nm, determinado anteriormente.

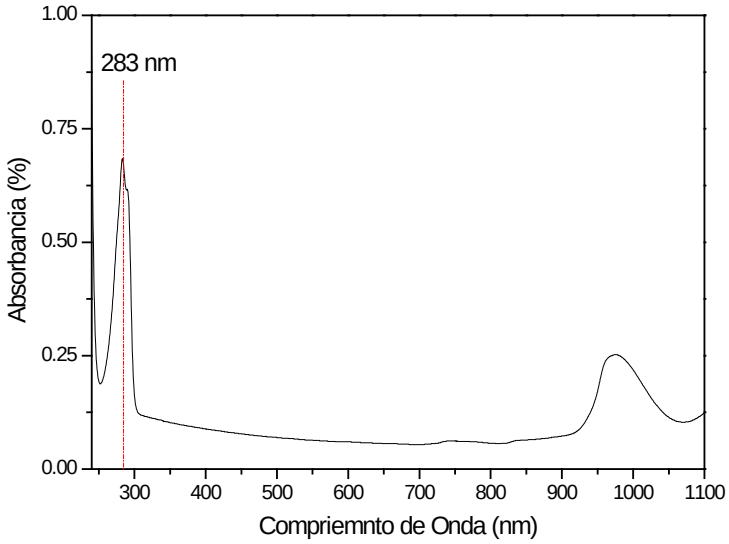

Figura 36. Espectro UV-vis para o pesticida 2,4-D.

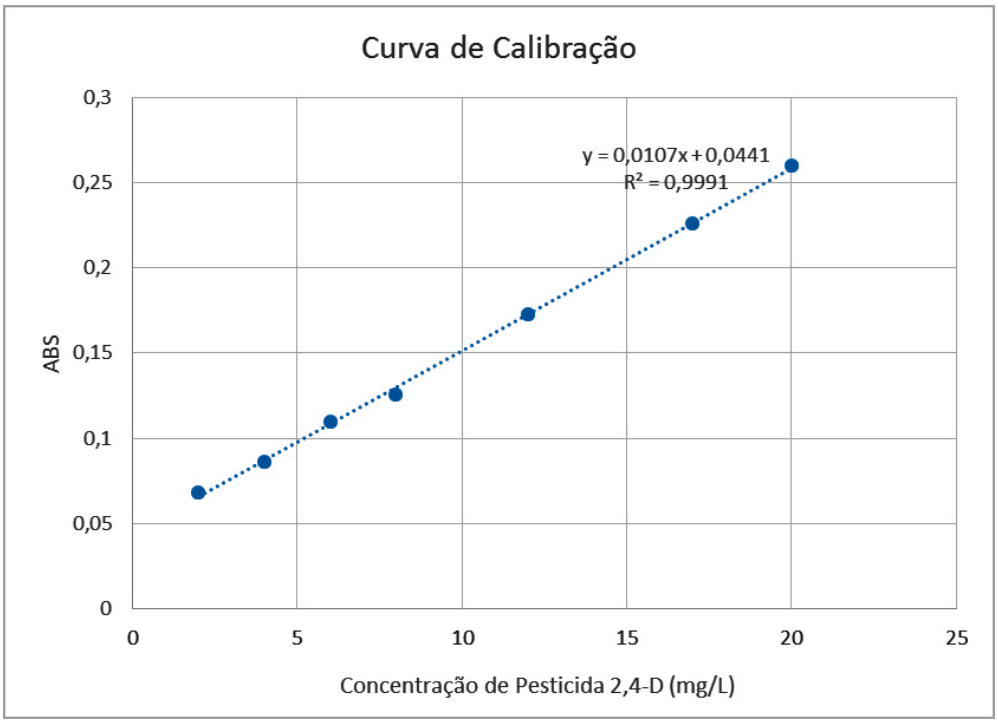

Figura 37. Curva de calibração para a determinação da concentração de soluções do pesticida 2,4-D**.**

Da Figura 37 observa-se um comportamento linear da Abs em função da concentração do analito 2,4-D. O valor do coeficiente de correlação foi de 0,9991, mostrando que a curva é adequada para a leitura das soluções do analito submetidas ao tratamento de adsorção.

Neste experimento, como descrito anteriormente, empregaram-se massas de carvão de 0,01; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4 e 1,0 gramas. Inicialmente pretendia-se construir isotermas de adsorção com os resultados, entretanto, com a concentração de pesticida empregada no teste, a adsorção foi de 100 % acima de 100 mg/L de nanocompósito, para a maioria das amostras preparadas neste trabalho. Dessa forma, optou-se por reportar os dados empregando-se gráficos de barra com limite de concentração máxima de carvão de 200 mg/L. Esses gráficos encontram-se nas Figuras de 38 à 44, para o carvão ativado (controle), CAFe11, CAFe15, CAFe21, CAFe25, CAFe31 e CAFe35, respectivamente.

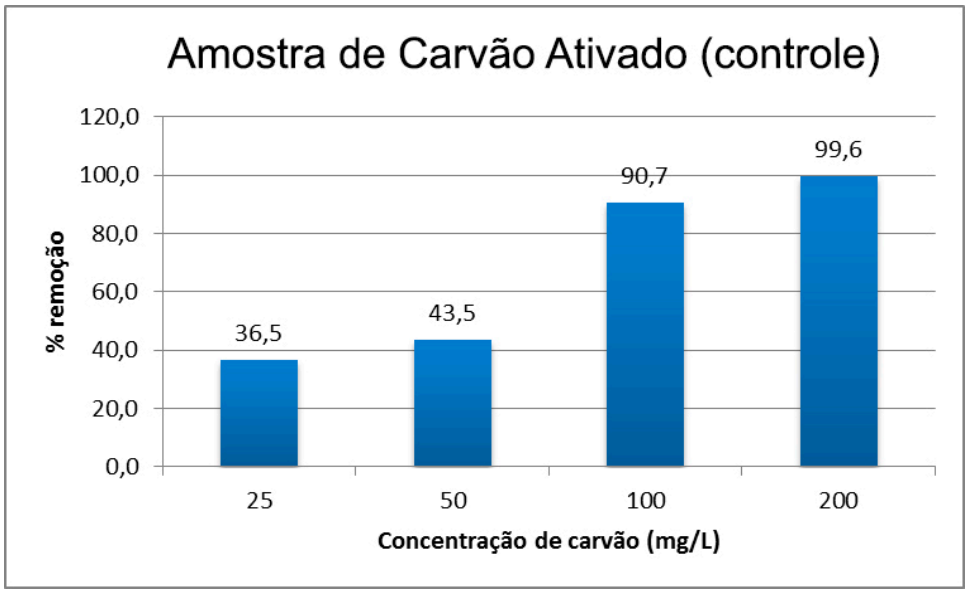

Figura 38. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do carvão ativado empregado.

Observou-se que empregando o carvão puro (controle) de mesma granulometria do carvão empregado na formação dos nanocompósitos, a porcentagem de remoção para o pesticida 2,4-D foi de 36,5; 43,5; 90,7 e 99,6 %, de 25 a 200 mg/L de carvão, respectivamente.

Na concentração de 25 mg/L de nanocompósito, para todas as amostras analisadas a remoção foi pelo menos 9 % (CAFe15) maior que o carvão puro, chegando à um máximo de 28,5 % para a amostra CAFe35.

Para 50 mg/L de nanocompósito, para todas as amostras analisadas a remoção foi pelo menos 7,5 % maior que o carvão puro (CAFe21), chegando a um máximo de 42,1 % para a amostra CAFe35, melhor resultado obtido dentre todas as amostras.

Para 100 mg/L o carvão puro mostrou uma eficiência de remoção de 90,7 %, as amostras CAFe11, CAFe15, CAFe35, 100 % e a amostra CAFe31 97, 2 %. As amostras CAFe21 e CAFe25, obtidas pelo processo de co-precipitação mostraram o menor desempenho de remoção. Esse resultado seria compatível com as análises térmicas que indicaram perda de massa em temperaturas baixas, provavelmente, em decorrência de resíduos de reagentes na superfície das amostras. Os espectros de FTIR, também indicaram a presença dos mesmos. Esses depósitos poderiam ter atuado comprometendo a superfície do carvão, os sítios de adsorção, com efeitos mais sensíveis nessa concentração de carvão. Não foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura ou análise por BET para se comprovar alterações morfológicas ou comprometimento de área de poros do carvão nessas amostras de nanocompósito. Em especial, porque esse comportamento não esperado de menor % de remoção que o carvão ativado, só ocorreu nessa composição de amostra para as duas diferentes razões carvão ativado/óxido de ferro do mesmo método, o que pode ser atribuído a erro repetido de cálculo de massa do nanocompósito para essa concentração a ser empregada no teste, já que se observou remoção de aproximadamente 73 % em dois experimentos diferentes.

Para 200 mg/L, o carvão ativado apresentou remoção de 99,6 % (Figura 38) e todas as demais amostras de nanocompósito (Figura 39 a 44) apresentaram remoção de 100 %, para a mesma concentração.

A amostra CAFe35 mostrou o melhor desempenho de remoção para a concentração de pesticida empregada, em todas as faixas de concentração de nanocompósito usadas, tendo sido a escolhida para o teste de caracterização dos processos de adsorção por coluna.

Com esses resultados foi possível inferir que além de efeitos catalíticos em reações de redução da matéria orgânica, comprovadas de trabalhos reportados na literatura, assim como de efeito catalítico na regeneração do carvão, após saturação do mesmo, as amostras de nanocompósitos aumentaram a eficiência de remoção de pesticida nos ensaios de adsorção.

Exceto para a amostra CAFe15, as amostras com as razões carvão/óxido 5/1 (CAFe25 e CAFe35) mostraram melhor desempenho, provavelmente, em função do menor tamanho de partícula observado em menores concentrações nominais de ferro (aproximadamente 30 % menores). A menor concentração de sais de ferro empregadas nas amostras 5/1 resultam em menores partículas (cálculo pelo DRX) e, provavelmente, em melhor dispersão das mesmas no suporte, o que em trabalhos futuros poderá ser verificado por MEV. As amostras CAFe2 apresentaram tamanhos de partícula muito pequenos o que pode comprometer a área

superficial do carvão, diminuindo a capacidade adsortiva do carvão e mascarando o efeito da maior área superficial. Isso será estudado por BET em trabalhos futuros.

Em função do discutido anteriormente é possível que o fator predominante na determinação da atividade de remoção no sistema não seja o tamanho de partículas do óxido apenas, já que outros efeitos, tais como alterações na porosidade do CA nos nanocompósitos ou ainda a presença de co-produtos no meio para algumas amostras, poderiam também influenciar significativamente na eficiência de remoção.

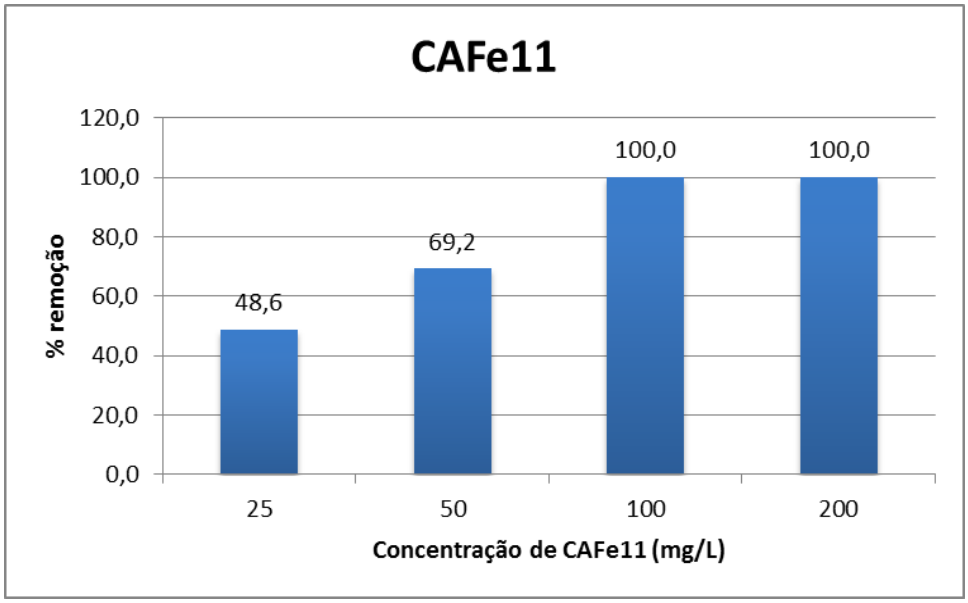

Figura 39. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe11 empregado.

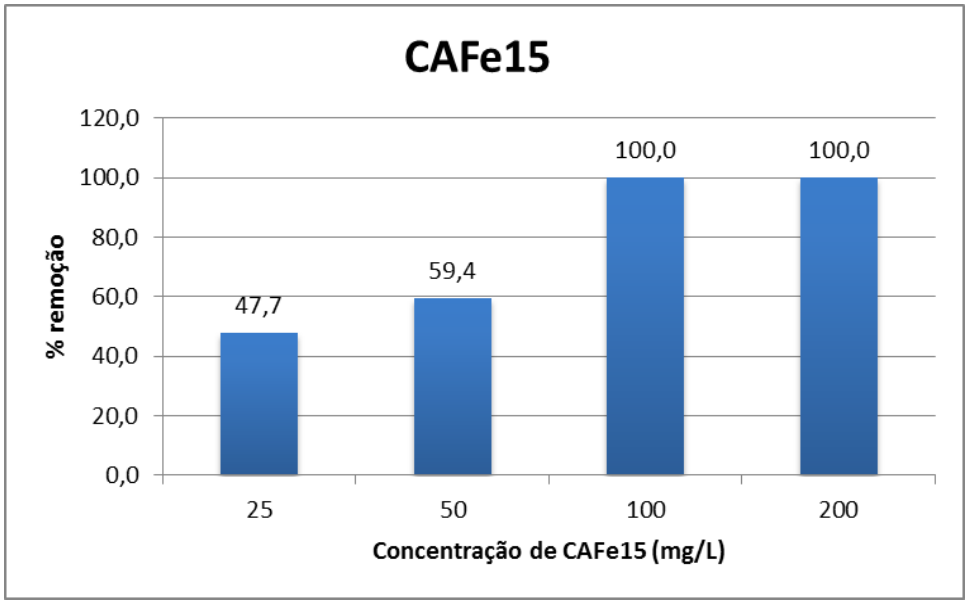

Figura 40. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe15 empregado.

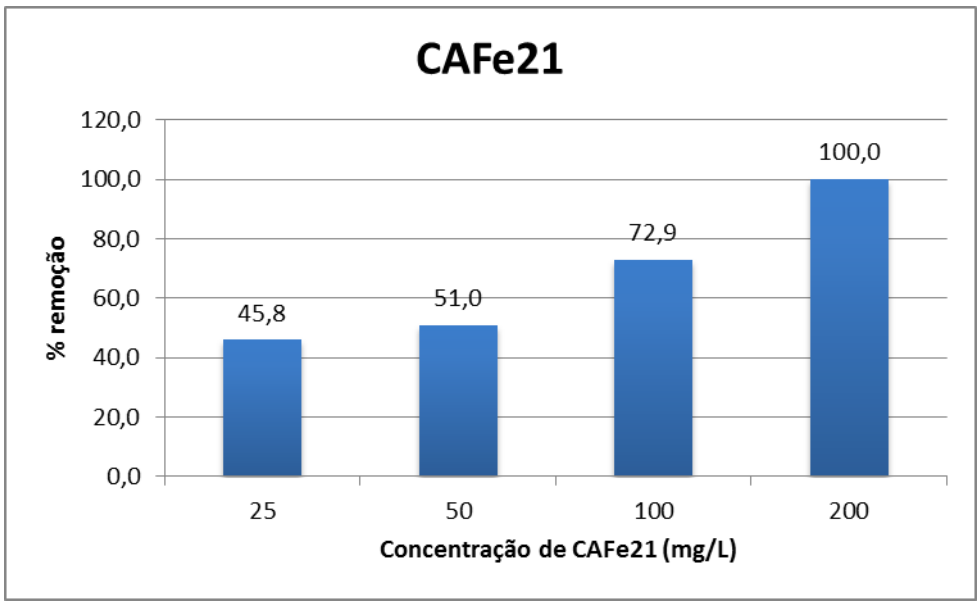

Figura 41. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe21 empregado.

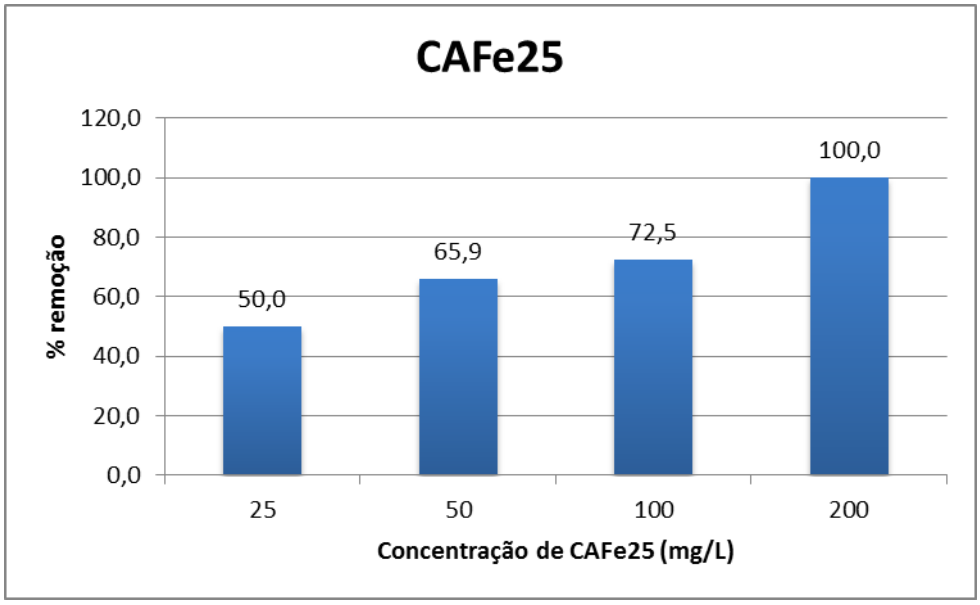

Figura 42. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe25 empregado.

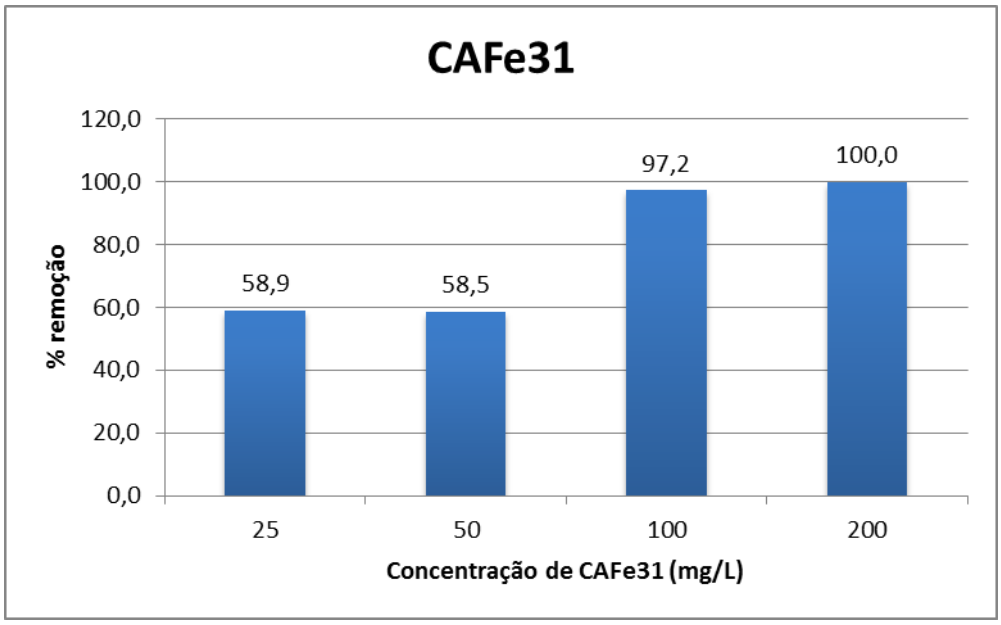

Figura 43. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe31 empregado.

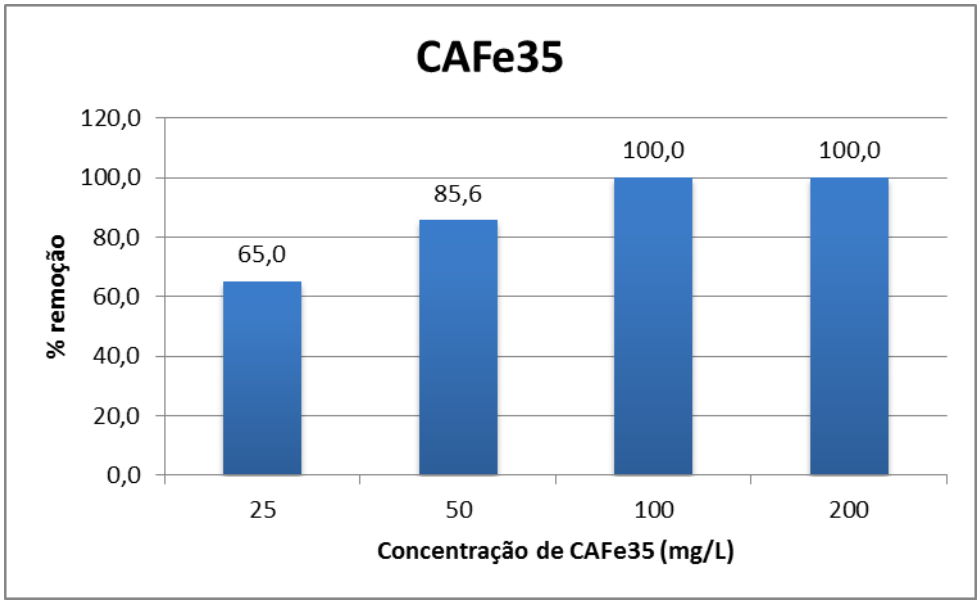

Figura 44. Gráfico de barra da % Remoção do pesticida 2,4-D em função da concentração do nanocompósito CAFe35 empregado.

As Figuras 45, 46 e 47 mostram uma comparação entre os carvões obtidos neste trabalho e o carvão bruto Carbomafra C119, na mesma granulometria afim de padronização. Pode-se observar, como discutido anteriormente, uma significativa vantagem dos carvões contendo nanopartículas de ferro.

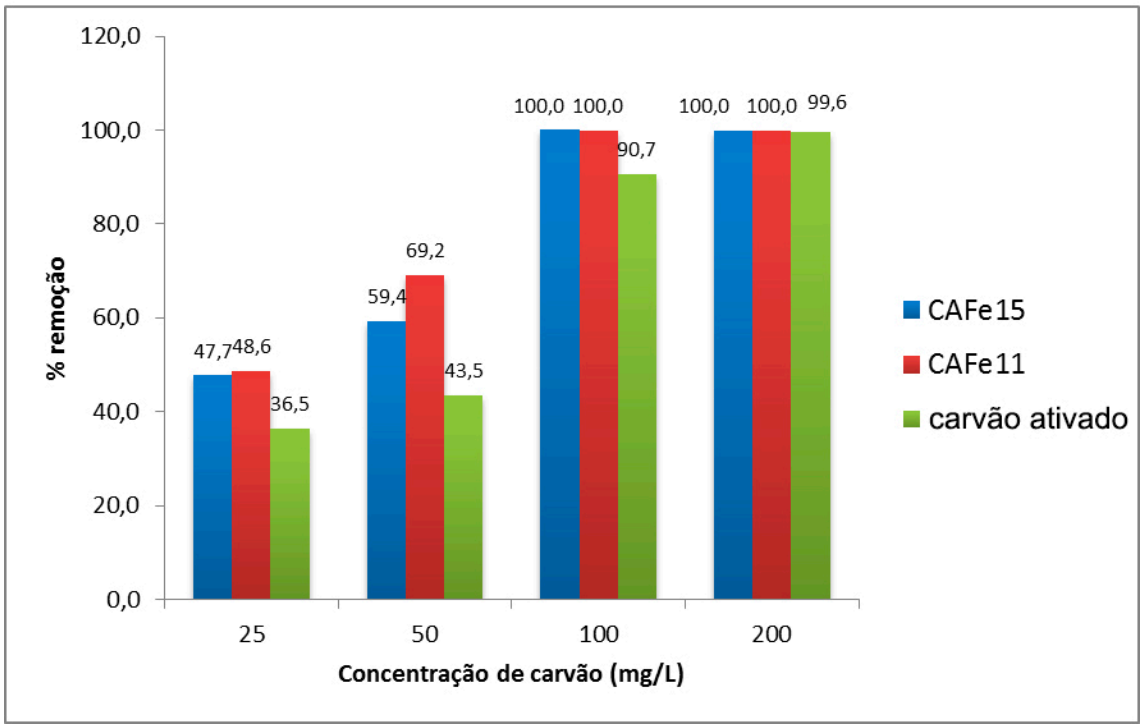

Figura 45. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe15 e CAFe11.

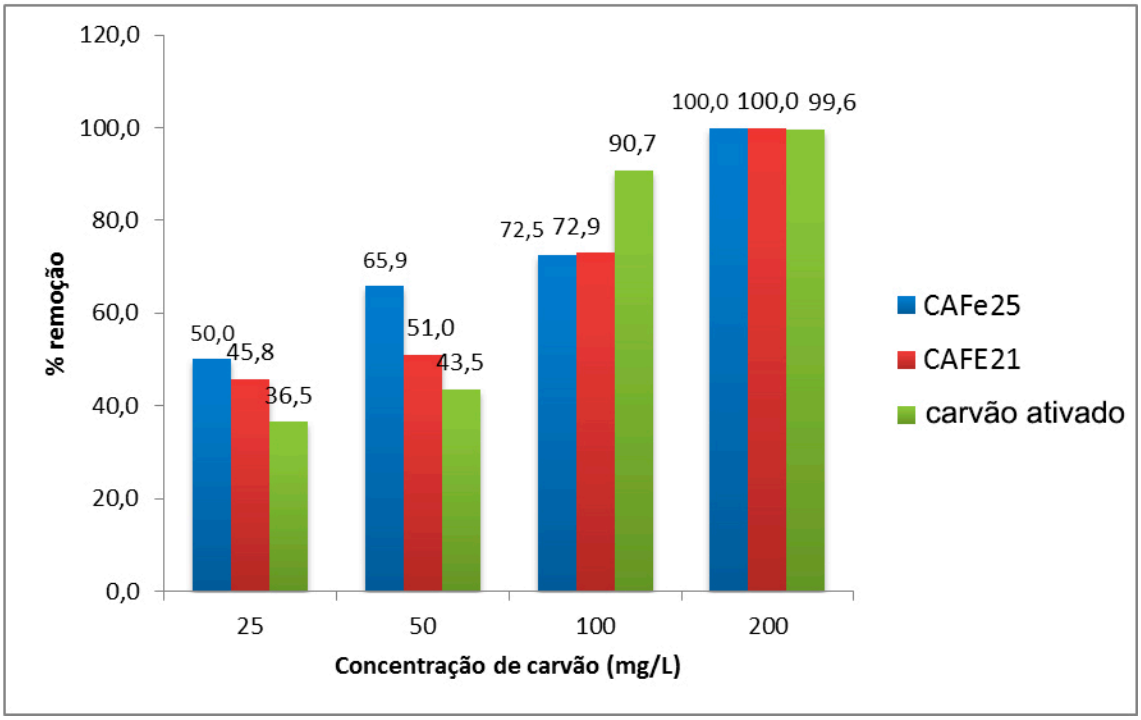

Figura 46. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe25 e CAFe21.

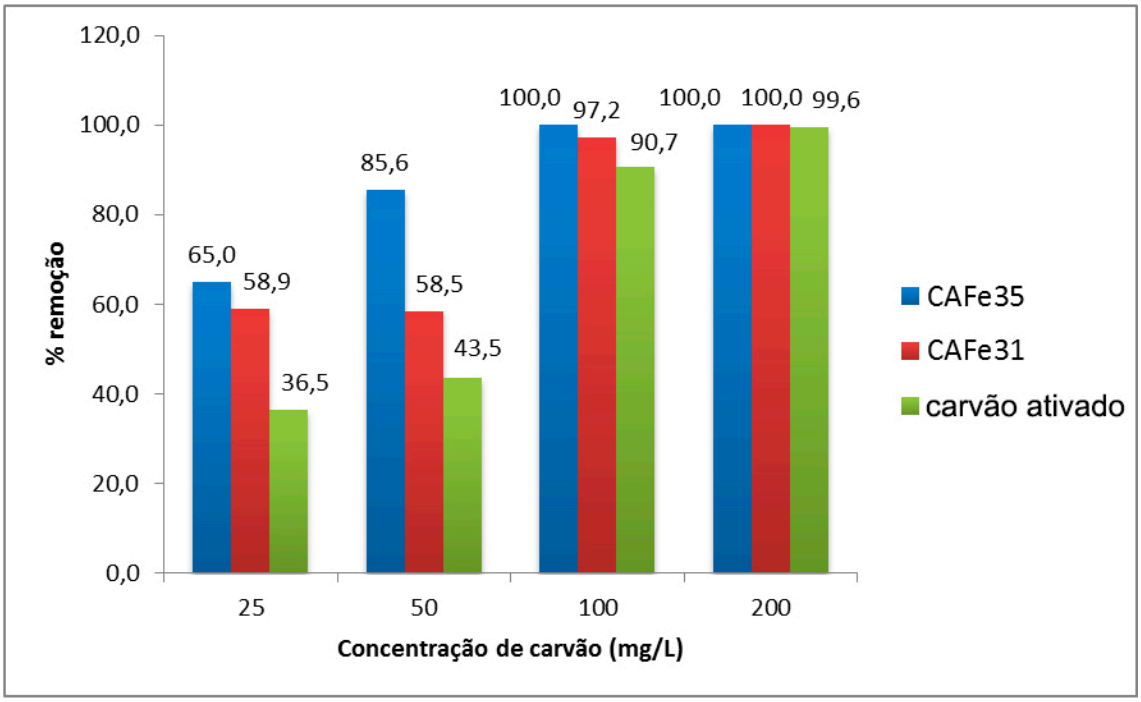

Figura 47. Gráficos de barra da eficiência de remoção de pesticida 2,4-D comparando o desempenho das amostras CAFe35 e CAFe31.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA RÁPIDA DE PEQUENA ESCALA E ISOTERMA.

As Figuras 48 e 49 mostram os resultados dos testes para determinação das isotermas de adsorção e isoterma de Langmuir linearizada, respectivamente, para o nanocompósito CAFe35 empregando-se 50 mg/L.

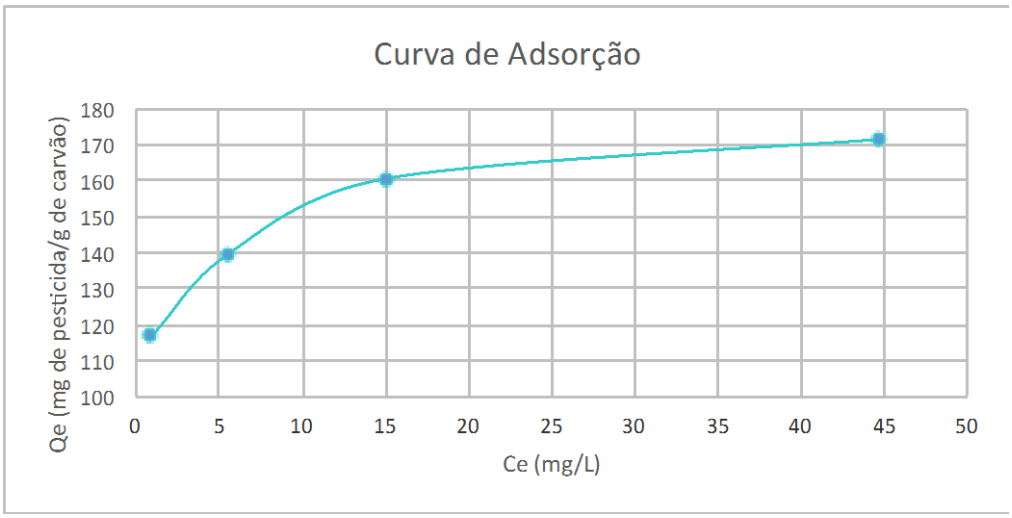

Figura 48. Relação entre a capacidade adsortiva do nanocompósito CAFe35 para remoção do pesticida 2,4D e a concentração de equilíbrio após 2h de contato.

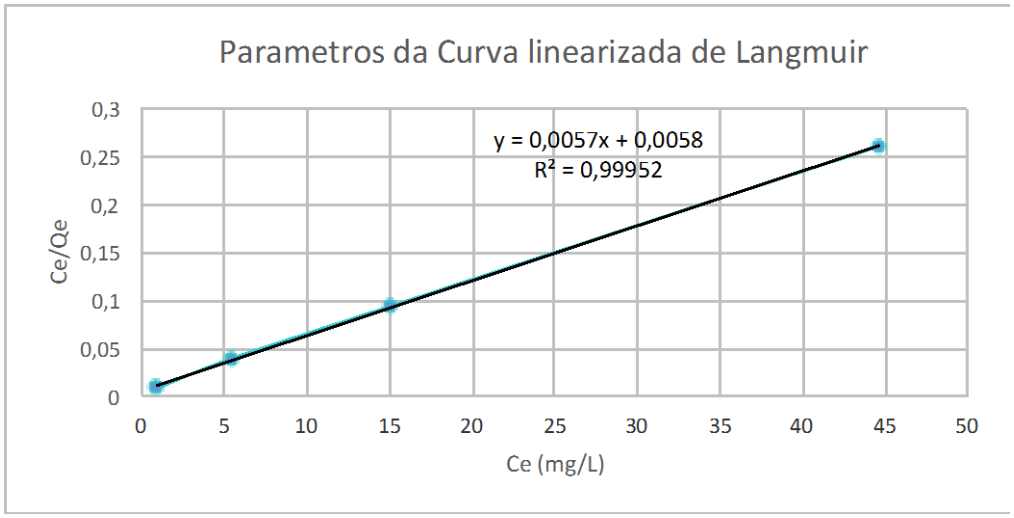

Figura 49. Isoterma de Langmuir linearizada do nanocompósito CAFe35 para remoção do pesticida 2,4D.

Pode-se observar que o modelo de Langmuir ajustou-se muito bem aos resultados experimentais obtidos, sendo possível obter um R^2 de 0,999, indicando que o nanocompósito produzido apresenta uma boa capacidade adsortiva (aproximadamente 175 mg de pesticida por grama de carvão) e segue a teoria de adsorção em monocamadas, como admitido no modelo. PAGLIARI (2016) estudou a remoção do pesticida 2,4D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119 (mesmo deste estudo, porém sem formação de nanocompósitos de ferro) e obteve uma capacidade adsortiva de 86, 74 mg de pesticida por grama de carvão.

5.8. CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO POR MEIO DA CURVA DE RUPTURA

Durante os ensaios em coluna de adsorção, as amostras foram coletadas em tubos tipo Falcon e levadas para análise no espectrofotômetro. A coleta ocorreu em intervalos de tempo de 30 minutos nas primeiras 6 h de experimento, nas 6 h seguintes foram coletadas em intervalos de 1h. Nas 12 h posteriores foram coletadas em intervalos de 2 h e no resto do tempo em intervalos de 3 h. Após 78 h de testes, o desempenho do sistema se mostrou muito promissor, apresentando 0 % de pesticida na água tratada, ou seja, após 78 horas de teste houve retenção de 100 % de pesticida nas condições experimentais empregadas. A Figura 50 apresenta a curva de ruptura obtida para o carvão Carbomafra C119.

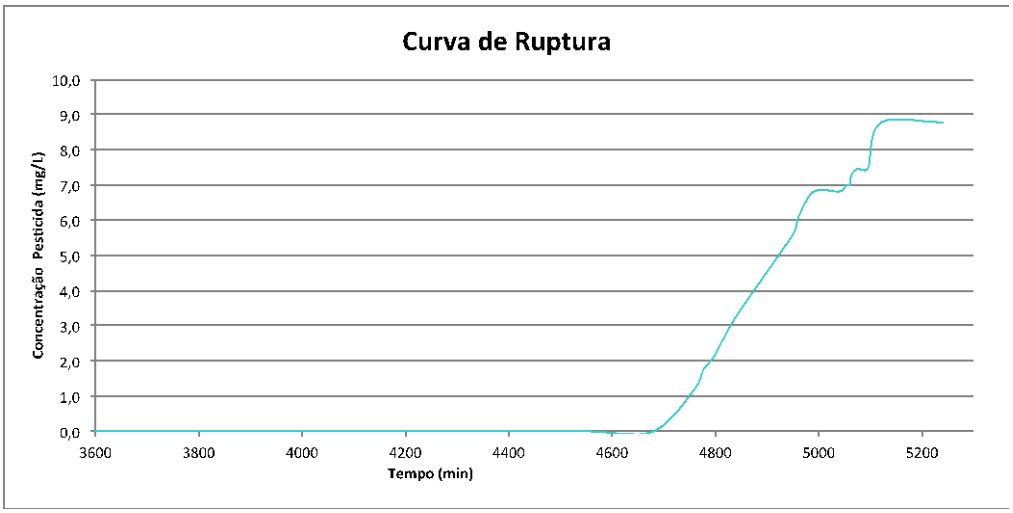

Figura 50. Curva de ruptura do carvão Carbomafra C119 para remoção do pesticida 2,4D.

Os dados apresentados na curva de ruptura confirmam a grande capacidade adsortiva do nanocompósito carvão/óxido de ferro produzido neste trabalho. Verifica-se que somente após 84 h de ensaio foi atingido o “breakthrough” do carvão indicando a saturação do mesmo.

No trabalho de PAGLIARI (2016), que avaliou o mesmo carvão do presente estudo, porém sem a impregnação de ferro, a saturação foi atingida com 90 h de experimento. Vale destacar que nesse trabalho a altura de leito de carvão foi 2,5 vezes superior ao do presente estudo, indicando maior massa de carvão saturada durante, praticamente, o mesmo tempo de ensaio.

Embora o mecanismo de atuação do óxido de ferro no sistema adsortivo analisado não tenha sido avaliado no presente trabalho, será necessário em trabalhos futuros, elucidar esse mecanismo, assim como o efeito do tamanho de partículas na quantidade de massa de adsorvente a ser empregado na coluna.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos foi possível inferir que além de efeitos catalíticos em reações do tipo Fenton e na regeneração do carvão após saturação do mesmo, comprovadas de trabalhos reportados na literatura, as amostras de nanocompósitos com óxido de ferro sintetizadas neste trabalho, dependendo do método de obtenção e das condições experimentais empregadas, aumentaram em até 42 % (CAFe35) a remoção de pesticida comparado com amostras de carvão puro, mesmo em ensaios de adsorção. Não foi possível estudar nos ensaios realizados no presente trabalho, o mecanismo de atuação do óxido de ferro.

As análises realizadas permitiram selecionar o melhor método para preparação de amostras do nanocompósito, dentre os propostos na literatura, uma vez que se normalizou as razões CA/FeOxn para comparação dos três métodos de preparação do nanocompósito para a análise do mesmo pesticida.

Em relação aos testes rápidos em coluna de pequena escala (RSSCT) confirmou-se a elevada capacidade de adsorção do pesticida 2,4-D no nanocompósito CAFe35, com uma remoção de 100% do pesticida 2,4-D durante 78 horas de operação. Após este período, o nanocompósito começa a saturar, sendo alcançada a ruptura em, aproximadamente, 84 horas e 14 minutos de operação da coluna. Este tempo de saturação em testes em bancada, nas condições estudadas, é considerado satisfatório, possibilitando longos tempos de operação com o CAFe35 em escala industrial.

Os modelos de isotermas aplicados neste trabalho mostraram um melhor ajuste para o modelo de Langmuir indicando uma boa capacidade de adsorção do carvão, cerca de 175 mg 2,4D/g de carvão.

O tempo de saturação foi praticamente igual ao trabalho de PAGLIARI (2016), que utilizou o carvão CARBOMAFRA, porém, na forma granular. O sistema estudado por PAGLIARI (2016) apresentou 95% de remoção do pesticida em 64 h empregando altura de leito de 5,1 cm e ajuste da curva de adsorção pela isoterma de Freundlich. No presente trabalho foi empregado carvão ativado em pó, com altura de leito de 2,0 cm e o ajuste da curva foi realizado pela isoterma de Langmuir. Em decorrência das diferentes condições empregadas nos dois trabalhos é difícil uma análise equiparativa, restando apenas os resultados como elemento de analogia.

Considera-se que o objetivo de selecionar o melhor e mais apropriado material para remoção do pesticida foi alcançado. Essa etapa é essencial para o sucesso do processo de tratamento da água e envolve a preparação de um nanocompósito a partir de reagentes baratos. O custo do tratamento a alta temperatura em atmosfera inerte pode onerar a

preparação do material. Porém, o aumento da porcentagem de remoção em 40 %, a diminuição de massa de carvão empregada na coluna, assim como a diminuição do custo de regeneração do carvão, pode tornar o processo viável.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Após seleção da melhor metodologia para a preparação do nanocompósito empregando-se carvão ativado em pó, propõem-se como etapas futuras para continuar este trabalho:

- A caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura e BET, de modo a verificar o efeito da dispersão das nanopartículas na porosidade do carvão;
- Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão das melhores amostras para comprovação do tamanho de partículas;
- Testes de reação de Fenton;
- Testes de regeneração do nanocompósito após de adsorção e/ou degradação do pesticida.
- Formar nanocompósitos utilizando carvão ativado granular, para comparar as propriedades adsortivas do carvão ativado em pó e granular, uma vez que em colunas são usados carvão granular para evitar colmatação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHAVAN, O.; AZIMIRAD, R. Photocatalytic property of Fe2O3 nanograin chains coated by TiO2 nanolayer in visible light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 369, n. 1, p. 77-82, 2009.

ALROBAYI, E. M. et al. Investigation of photocatalytic removal and photonic efficiency of maxilon blue dye GRL in the presence of TiO2 nanoparticles. **Particulate Science and Technology**, p. 1-7, 2016.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; MANZOOR, U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 24 f, 2014.

BANDOZ, T. J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. New York, USA: Academic Press, v. 7, 2006.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Florida, USA: CRC Press, 2005.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BRANCO, P. M. **Dicionário de Mineralogia**. 2. ed. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal de Rio Grande do Sul-UFRS, 1982. 264 p.

BRITANNICA, A. S. V. **Adsorption**. Britannica Academic. [S.l.], p. disponível em: http://academic-eb-britannica.ez29.capes.proxy.ufrj.br/levels/collegiate/article/3800#.2016. Acesso em: 18 Jul. 2016. 2016.

CAMARGO, L. A. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um latossolo sob diferentes formas do relevo. I-Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2269-2277, 2008.

CARR, G. M.; NEARY, J. P. **Water quality for ecosystem and human health.** [S.l.]: UNEP/Earthprint, 2008.

CASTRO, C. S. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H2O2. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009a.

CASTRO, C. S. et al. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 609-614, 2009b.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1, p. 53-58, 2009c.

CHEN, C. et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2782-2791, 2014.

CLOETE, T. et al. **Nanotechnology in water treatment applications**. Norfolk, UK: Caister Academic Press, 2010. 196 p.

COLOMBO, C. et al. Characterization of synthetic hematite (α-Fe2O3) nanoparticles using a multi-technique approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 374, n. 1, p. 118-126, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides:** structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

COSTA, R. C. C. et al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe3− xMxO4 promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H 2 O 2. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525-529, 2003.

CUNDY, A. B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. **Science of The Total Environment**, v. 400, n. 1, p. 42-51, 2008.

DADA, O. A. et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DE FARIA, D. L. A. et al. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1358-1364, 2011.

DO, M. H. et al. Activated carbon/Fe3O4 nanoparticle composite: fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 85, n. 8, p. 1269-1276, 2011.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso–análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DOW AGROSCIENCES; BASF; MILENIA. **Perguntas e respostas sobre 2,4-d**. Disponível em: http://www.agrolink.com.br/downloads/2,4-d.pdf: Agrolink, 2016.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194-205, 2014.

GOULART , M. D. C.; CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, v. 2, n. 1, p. 156-164, 2003.

GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; SALEH, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. **Water Research**, v. 45, n. 6, p. 2207-2212, 2011.

HENNING, K. D.; SCHÄFER, S. Impregnated activated carbon for environmental protection. **Gas Separation & Purification**, v. 7, n. 4, p. 235-240, 1993.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aqüíferos. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 7, n. 4, p. 75-95, 2002.

IBRAM. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. 7. ed. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração. 2012. disponível em: http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf. Acesso em: 20 mai. 2016.

JUNG, M.-W. et al. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal**, v. 70, n. 2, p. 123-131, 2001.

KOBYA, M. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1518-1521, 2005.

KODURU, J. et al. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 315-324, 2015.

KRIEGER, R. I. **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. 3. ed. USA: Academic Press, v. 1, 2010.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nanoadsorbents for pollutants removal: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 203, p. 159-168, 2015.

LAN, H. et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe2O3 supported on activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 167-172, 2015.

LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 16, p. 2073-2094, 2006.

LETTI, C. J. **Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman**. 111 f, Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília. Brasília. 2013.

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R. L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1-11, 2014.

LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders:** Surface Area, Pore Size and Density. 4. ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer Science & Business Media, v. 16, 2004.

LUENGO, C. et al. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p. 511-518, 2006.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 190 f, Dissertação (Doutorado em Ciências-Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2008.

MATEI, E.; PREDESCU, A.; VASILE, E. Properties of magnetic iron oxides used as materials for wastewater treatment. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 304, n. 1, 2011.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

NIST. **2,4-D. Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook**. National Institute of Standards and Technology, USA. disponível em: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C94757&Mask=400. Acesso em: 20 mai. 2016.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 4, p. 169-177, 2003.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PAGLIARI, B. G. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização.** 122 f, Dissertação (Mestrado) – Universidade

Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.

PANG, Y. et al. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. **Desalination**, v. 281, p. 278-284, 2011.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PODDAR, M.; NAIR, A. N. ; MAHINDRAKAR, A. B. A review on the use of rapid small scale column test (RSSCT) on predicting adsorption of various contaminants. **IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology**, v. 3, n. 1, p. 77-85, 2013.

RIBEIRO, R. S. et al. Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 428-460, 2016.

SHIMIZU, A. et al. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201-202, p. 60-67, 2012.

SILVA, J. ; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. D. C. D. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 71 f, Qualificação de Doutorado - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). São José dos Campos. 2008.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, Grã-Bretanha, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SOARES, P. P. et al. Iron oxide nanoparticles modified with oleic acid: Vibrational and phase determination. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 99, p. 111-118, 2016.

SWELAM, A. A. et al. Removal of Toxic Heavy Metals from Synthetic Wastewater Organic Solvent Systems using a Dowex Marathon C Resin. **Middle East Journal of Applied Sciences**, v. 05, n. 1, p. 196-208, 2015.

TEIXEIRA, A. P. C. et al. Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1579-1593, 2012.

TEIXEIRA, M. C.; DUQUE, P.; SÁ-CORREIA, I. Environmental genomics: mechanistic insights into toxicity of and resistance to the herbicide 2, 4-D. **Trends in biotechnology**, v. 25, n. 8, p. 363-370, 2007.

THOMSON, B. M. Rapid small scale column testing for evaluating arsenic adsorbents. **Awwa Research Foundation**, Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 2005.

VIDAL, C. B. et al. **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. disponível em: http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267. Acesso em: 15 Jul. 2016: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

WANG, C. et al. Removal of As (III) and As (V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 124-131, 2014.

WHO. **Water Quality and Health Strategy 2013-2020**. Geneva, Switzerland: World Health Organization. 2013. disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/water_quality_strategy.pdf?ua=1. Acesso em: 13 abr. 2016.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403-415, 2007.

ZHAO, X. et al. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2, p. 381-394, 2011.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 28, n. 1, p. 49-66, 2001.