

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DO
DESEMPOEIRAMENTO DO ALTO FORNO
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

2010

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DO
DESEMPOEIRAMENTO DO ALTO FORNO PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Camila Costa de Amorim

Camila Costa de Amorim

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DO
DESEMPOEIRAMENTO DO ALTO FORNO PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição Industrial.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Mônica Maria Diniz Leão

Co-orientador: Prof.^o Dr.^o Rochel Montero Lago

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

A524u Amorim, Camila Costa de
Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes
[manuscrito] / Camila Costa de Amorim . — 2010.
xvii, 170 f., enc.: il.

Orientadora: Mônica Maria Diniz Leão.

Co-orientador: Rochel Montero Lago.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografias.

1. Meio ambiente – Teses. 2. Controle de poluição – Indústria – Teses. 3. Resíduos industriais – Aspectos ambientais – Teses. I. Leão, Mônica Maria Diniz. II. Lago, Rochel Montero. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628.5 (043)

Ficha elaborada pelo Processamento Técnico da Biblioteca da EE/UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Utilização de Resíduo do Desempoeiramento do Alto Forno
para Tratamento de Efluentes e Redução de Cr(VI)

CAMILA COSTA DE AMORIM

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profª. MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Prof. ROCHEL MONTERO LAGO

Profª. LISÉTE CELINA LANGE

Prof. JOSÉ DOMINGOS ARDISSON

Profª. MÁRCIA WALQUÍRIA DE CARVALHO DEZOTTI

Profª REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Mauro da Cunha Naghettini
Coordenador

Versão Final aprovada por

Profª. Mônica Maria Diniz Leão
Orientadora

Belo Horizonte, 16 de abril de 2010.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha mãe, cujos ensinamentos despertaram o interesse na busca do conhecimento e no alcance dos meus objetivos.

À Professora e amiga Mônica Leão pela orientação, pelo apoio pessoal e profissional, e pela sua dedicação aos alunos.

Ao Professor Rochel, pela orientação, atenção e disponibilidade, e por me receber em seu laboratório e orientar essa “...engenheira metida a saber química!!!”

Ao meu eterno amigo e grande amor Brumado pelo companheirismo, cumplicidade, dedicação e atenção. Sem você tudo seria muito mais difícil.

À minha companheira e irmã Ivana pelo apoio durante todo o doutorado, restabelecendo a ordem da casa em muitos momentos em que estive ausente.

À minha irmã Rosana que sempre torceu por mim e sempre me apoiou, mesmo que à distância.

À Paulinha pela grande ajuda e dedicação, pelos momentos de descontração, pelas incontáveis horas no laboratório, e por suportar a tensão e apreensão durante os experimentos.

Aos recentes colegas do DQ – Laboratório de Tecnologias Ambientais pela ajuda na realização dos experimentos, em especial ao Fabiano, Lívia, Juan, Carla, Bruno, Thiago, Ivo, Leandro e Patrícia.

Ao Márcio e ao Luis Carlos do laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DQ, pelas várias análises de Mössbauer.

Aos funcionários do DESA- UFMG, em especial à Olívia, pelo apoio durante a realização dos experimentos e à Andréia do Laboratório DRX – Metalurgia pelo apoio pelas análises de DXR.

Às amigas Cláudia, Dani e Tati por me suportarem nessas horas de grande euforia e ansiedade, e pelos momentos em que estive ausente.

À GERDAU – Aço Minas por conceder o resíduo para o estudo.

A CAPES pelo apoio financeiro do PROCAD. Ao CNPQ e FAPEMIG pela concessão das bolsas de pesquisa.

A Deus e a todos que acreditaram que eu seria capaz, obrigada!

RESUMO

Neste trabalho, o pó do desempoeiramento do alto forno (PAF), um resíduo siderúrgico, foi utilizado diretamente ou modificado para diferentes aplicações ambientais, tais como adsorvente, no processo Fenton e na redução de Cr (VI). Os resultados da caracterização do PAF indicaram uma baixa área superficial ($3,3 \text{ m}^2/\text{g}$) com predominância de macroporos, apresentando feições morfológicas com agrupamentos formados com partículas de ferro esféricas e aglomerados de carbono. Os difratogramas de raios-X revelaram a presença de hematita e magnetita no PAF, confirmado pelos espectros de Mössbauer. Os ensaios de adsorção dos corantes RR 195 e RY145 pelo PAF indicaram uma baixa eficiência da adsorção, necessitando de altas dosagens do resíduo (120 g/L), e tempo de contato de 30 horas, em pH 3,0, para completa descoloração dos corantes e 100% de remoção de COT. O reuso e a regeneração do PAF na adsorção dos corantes mostraram elevadas eficiências de descoloração ($> 85\%$) e COT ($> 50\%$) por 3 ciclos de uso. A utilização do PAF como fonte de ferro, em pH ácido, no processo Fenton modificado, foi capaz de remover 100% da cor dos corantes testados e em torno de 40% do COT, apresentando ainda uma diminuição da aromaticidade. Com relação à modificação do PAF para aplicação no Fenton heterogêneo, as análises de RTP indicaram que os óxidos de ferro presentes no PAF encontram-se, de alguma forma, encapsulados pelo carbono presente na amostra. Os tratamentos térmicos do PAF, em N_2 , nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C, durante 1 hora, e a 800 °C durante 2 horas, não foram eficientes para modificação das fases de óxidos de ferro presentes, tampouco para o Fenton heterogêneo. A redução do PAF, em H_2 , nas temperaturas de 400, 600, e 800 °C, durante 2 horas, e até 700 °C, foi capaz de modificar as fases de óxidos de ferro presentes no PAF, levando a formação do ferro metálico em todos os materiais, possibilitando alguma atividade no Fenton heterogêneo e para a redução do Cr(VI). As análises de COT indicaram a degradação redutiva do corante na presença do PAF_800H. A incorporação do piche de alcatrão no PAF, tratado a 400, 600 e 800 °C, em N_2 , possibilitaram a redução dos óxidos de ferro presentes, obtendo um material ativo para a oxidação do RR195 e para redução do Cr(VI).

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo do Alto Forno, Adsorção, Fenton Modificado, Tratamento Térmico, Fenton Heterogêneo, Redução de Cr(VI).

ABSTRACT

The use of the blast furnace dust (BFD) for wastewater treatment by adsorption, Fenton-like and heterogeneous Fenton processes, besides the removal of Cr (VI), and the incorporation of tar was subjects of this work. The results of the BFD characterization indicated a low surface area ($3.3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) with predominance of macropores, and morphological features with groups formed with clusters formed with iron spherical particles and carbon. The X-ray diffraction revealed the presence of hematite and magnetite in the BFD, confirmed by Mössbauer spectra. Tests of adsorption of dyes RR 195 and RY145 in BDF showed a low efficiency of adsorption, requiring high doses of waste (120 g/L) and contact time of 30 hours at pH 3.0 for complete decolorization and TOC removal of 100%. The adsorption of both dyes in BDF followed the kinetic model pseudo second order, with isotherms of Langmuir (RY145) and BET (RR195). Reuse and regeneration of BDF in the adsorption of dyes were able to achieve high efficiencies of discoloration ($> 85\%$) and TOC ($> 70\%$) by 3 cycles of use. The use of PAF as a source of iron, acid pH, the modified Fenton process, was able to remove 100% of the color of the dyes tested and about 40% of TOC and also presented a decrease of aromaticity. With respect to the modification of the PAF for application in heterogeneous Fenton, the RTP analysis indicated that the iron oxides present in the PAF are somehow encapsulated by carbon in the sample. Heat treatment of PAF in N₂, at temperatures of 400, 600 and 800 °C for 1 hour and 800 °C for 2 hours, were not successful in changing the phases of iron oxide, or even the heterogeneous Fenton. The reduction of PAF in H₂, at temperatures of 400, 600, and 800 °C for 2 hours and up to 700 °C, was able to modify the phases of iron oxides present in the PAF, leading to formation of metallic iron in all materials, allowing some activity in the heterogeneous Fenton and the reduction of Cr (VI). The TOC analysis indicated the reductive degradation of the dye in the presence of PAF_800H. The incorporation of tar pitch in PAF treated at 400, 600 and 800 °C, N₂, allowed the reduction of iron oxide, obtaining an active material for the oxidation of RR195 and reduction of Cr (VI).

KEYWORDS: Residue of Blast Furnace, adsorption, Fenton Modified, Heat Treatment, Heterogeneous Fenton, Reduction of Cr (VI)..

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 PROCESSO SIDERÚRGICO	4
2.2 ÓXIDOS DE FERRO.....	6
2.2.1 Magnetita - Fe_3O_4	8
2.2.2 Maghemita - $\gamma-Fe_2O_3$	8
2.2.3 Hematita - $\alpha-Fe_2O_3$	9
2.2.4 Wüstita - $Fe_{1-x}O$	10
2.2.5 Estabilidade termodinâmica e transformações	10
2.2.6 Aplicabilidade.....	12
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	13
2.3.1 Reagente de Fenton	15
2.3.2 Fenton Modificado	18
2.3.3 Fenton Heterogêneo	18
2.4 FERRO ZERO	21
2.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.5.1 Espectroscopia Mössbauer.....	22
2.5.2 Difração de Raios-X (DRX).....	25
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)...	27
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
3 OBJETIVOS.....	35
3.1 OBJETIVO GERAL	35
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DO DESEMPOEIRAMENTO DA ALA DE CORRIDA DO ALTO FORNO (PAF)	36
4.1 INTRODUÇÃO	36
4.2 OBJETIVOS	40
4.3 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.3.1 Material.....	41
4.3.2 Métodos Analíticos	41
4.3.3 Ensaios Experimentais	43

4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	44
4.4.2	<i>Área superficial BET e diâmetro dos poros</i>	46
4.4.3	<i>Caracterização química</i>	47
4.4.4	<i>Difração de Raios-X</i>	48
4.4.5	<i>Mössbauer</i>	48
4.4.6	<i>Magnetização espontânea</i>	49
4.4.7	<i>Ensaio de lixiviação</i>	50
4.5	CONCLUSÕES	54
4.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
5	ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS NO PAF	56
5.1	INTRODUÇÃO	56
5.1.1	<i>Adsorção</i>	57
5.1.2	<i>Cinética de adsorção</i>	58
5.1.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	60
5.1.4	<i>Influência da adsorção na catálise</i>	64
5.1.5	<i>Adsorção de corantes reativos</i>	65
5.1.6	<i>Utilização de resíduo siderúrgico como adsorvente</i>	66
5.2	OBJETIVOS	68
5.3	MATERIAL E MÉTODOS	69
5.3.1	<i>Material</i>	69
5.3.2	<i>Métodos analíticos</i>	70
5.3.3	<i>Ensaio Experimental</i>	70
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.4.1	<i>Influência do pH e dosagem no adsorvente</i>	73
5.4.2	<i>Eficiência na remoção da cor</i>	75
5.4.3	<i>Cinética de adsorção</i>	76
5.4.4	<i>Isotermas de adsorção</i>	77
5.4.5	<i>Remoção da matéria orgânica</i>	79
5.5	REUSO E REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.....	80
5.6	CONCLUSÕES	83
5.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
6	UTILIZAÇÃO DO PAF NA REAÇÃO DE FENTON MODIFICADO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS: INVESTIGAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E AROMATICIDADE	87
6.1	INTRODUÇÃO	87
6.2	OBJETIVOS	89
6.3	MATERIAL E MÉTODOS	90

6.3.1	<i>Material</i>	90
6.3.2	<i>Métodos analíticos</i>	90
6.3.3	<i>Ensaio experimentais</i>	91
6.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
6.4.1	<i>Remoção de cor</i>	93
6.4.2	<i>Remoção da matéria orgânica</i>	93
6.4.3	<i>Remoção da aromaticidade</i>	97
6.5	CONCLUSÃO.....	99
6.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
7	MODIFICAÇÃO DO PAF PARA OBTENÇÃO DE SISTEMAS ATIVOS PARA O FENTON HETEROGÊNEO E REDUÇÃO DE Cr(VI)	102
7.1	INTRODUÇÃO.....	102
7.1.1	<i>Processos redutivos dos óxidos de ferro</i>	104
7.1.2	<i>Redução de Cr(VI)</i>	106
7.2	OBJETIVOS.....	108
7.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	109
7.3.1	<i>Material</i>	109
7.3.2	<i>Métodos Analíticos</i>	110
7.3.3	<i>Ensaio Experimentais</i>	113
7.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	116
7.4.1	<i>Redução a Temperatura Programada</i>	116
7.4.2	<i>Termogravimetria</i>	117
7.4.3	<i>Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio</i>	118
7.4.4	<i>Redução controlada com hidrogênio</i>	122
7.4.5	<i>Fenton Heterogêneo</i>	133
7.4.6	<i>Redução de Cr(VI)</i>	136
7.5	CONCLUSÃO.....	138
7.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
8	MODIFICAÇÃO DO PAF COM ALCATRÃO E TRATAMENTO TÉRMICO PARA A OBTENÇÃO DE FASES DE FERRO REDUZIDAS	142
8.1	INTRODUÇÃO.....	142
8.1.1	<i>Alcatrão da madeira</i>	143
8.2	OBJETIVOS.....	145
8.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	146
8.3.1	<i>Material</i>	146
8.3.2	<i>Métodos Analíticos</i>	146
8.3.3	<i>Ensaio Experimentais</i>	148
8.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	151

8.4.1	<i>Termogravimetria</i>	151
8.4.2	<i>Caracterização dos compósitos</i>	151
8.4.3	<i>Fenton heterogêneo</i>	163
8.4.4	<i>Redução de Cr(VI)</i>	164
8.5	CONCLUSÕES	166
8.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	168
9	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	169

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. – Fluxograma de um processo siderúrgico típico de usinas integradas. Fonte: Instituto Aço Brasil (2009).....	5
FIGURA 2.2 - Representação da estrutura cristalina da magnetita.....	8
FIGURA 2.3 - Representação da estrutura cristalina da hematita.....	9
FIGURA 2.4 - Representação da estrutura cristalina da wüstita.....	10
Figura 2.5 - Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila. Fonte: Adaptado de Dezotti, 2003.....	15
FIGURA 2.6 - Representação esquemática da emissão de radiação gama pelo decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe . Fonte: Fabris e Coey (2002).	22
FIGURA 2.7: Esquema de um arranjo experimental para espectroscopia Mössbauer em modo de transmissão, indicando o movimento da fonte. Fonte: Fabris e Coey (2002).	23
FIGURA 2.8 - Origem dos parâmetros hiperfinos e seus efeitos sobre os espectros. Fonte: Fabris e Coey (2002).	24
FIGURA 2.9 - Representação esquemática da difração de raios-X entre dois planos de átomos. Fonte: Adaptado de Bleicher & Sasaki (2002).	26
FIGURA 4.1 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV. O detalhe mostra a Indicação das regiões de aumento.....	44
FIGURA 4.2 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV.....	45
FIGURA 4.3 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV, e espectro da composição química obtido por EDS, para as regiões 1e 2 indicadas (eixo em keV).....	46
FIGURA 4.4 - Isoterma de adsorção e dessorção para o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno	47
FIGURA 4.5 - Diâmetro dos poros para o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno	47

FIGURA 4.6 - Análise de difração de raios-X (DRX) do resíduo da ala de corrida do alto forno.	48
FIGURA 4.7 - Resultado da análise de Mössbauer do PAF.	49
FIGURA 4.8 – Valores médios dos resultados das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para diferentes tempos de contato, utilizando-se 1 g/L do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno em meio aquoso ácido (pH=3,0).....	51
FIGURA 4.9 – Variação das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para o tempo de contato de 39 horas, para diferentes dosagens do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno. Detalhe para a variação do pH em relação à dosagem do resíduo.	53
FIGURA 5.1 – (a) Fórmula estrutural do corante vermelho reativo 195 (RR195). (b) Fórmula estrutural do corante amarelo reativo 145 (RY145).	69
FIGURA 5.2 – Influência do pH na remoção do corante RR195, para dosagens de 60 e 120g/L do pó do desempoeiramento da ala de corrida.....	73
FIGURA 5.3 – Influência do pH na remoção dos corantes RY145, para dosagens de 60 e 120g/L do pó do desempoeiramento da ala de corrida.....	73
FIGURA 5.4 – Detalhe da descoloração dos corantes RR195 e RY145 através da adsorção no PAF, para diferentes valores de pH e dosagem de adsorvente.....	74
FIGURA 5.5 – Remoção de cor através da adsorção no PAF dos corantes RR195 e RY145, para dosagens de 1 e 120g/L de PAF, em pH=3,0.	76
FIGURA 5.6 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudossegunda ordem para os corantes RR195 e RY145, utilizando 60 g/L e 120 g/L de PAF como adsorvente, em pH = 3,0 e tempo de contato de 30 horas.	77
FIGURA 5.7 - Isotermas de adsorção para os corantes RR195 no PAF. Condições experimentais: concentrações do corante variável; concentração do resíduo= 10g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0	78
FIGURA 5.8 - Isotermas de adsorção para os corantes RY145 no PAF. Condições experimentais: concentrações do corante variável; concentração do resíduo=	

10g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0	78
FIGURA 5.9 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RR195 e RY145, nas dosagens de 60 e 120 g/L em pH=3,0, para o tempo de contato de 30 horas.	80
FIGURA 5.10 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RR195, na dosagem de 120 g/L em pH=3,0, para ciclos de adsorção de 24 horas com regeneração do PAF.	81
FIGURA 5.11 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RY145, na dosagem de 120 g/L em pH=3,0, para ciclos de adsorção de 24 horas com regeneração do PAF.	81
FIGURA 6.1 – Descoloração das soluções corantes RR195 e RY 145 através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido. Condições experimentais: concentração da solução corante: 100mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentrações de peróxido de hidrogênio 100mg/L; tempo de adsorção: 30 horas; concentração de ferro total solúvel: 14mg/L; temperatura: 25 °C + 1; agitação: 120rpm; pH: 3,0.	93
FIGURA 6.2 - Efeito da concentração da enzima catalase na destruição de peróxido de hidrogênio residual.	94
FIGURA 6.3 - Remoção de DQO através da utilização da enzima catalase (concentração do padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP): 600 mg/L; concentração da catalase 18,4 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogênio: 1000 mg/L.	95
FIGURA 6.4 - Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO da solução do corante RR195, através da reação de Fenton. Condições experimentais: concentração da solução corante: 100mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: de 20 a 100mg/L; tempo de adsorção: 31 horas; concentração de ferro total solúvel: 14mg/L; temperatura: 25 °C + 1; agitação: 120rpm; pH: 3,0.	96

FIGURA 6.5 – Eficiências de remoção de cor e COT das soluções corantes RR195 e RY145, através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em pH = 3,0, após 120 minutos de reação.	97
FIGURA 6.6 – Espectros de absorção do corante RR195 submetido ao tratamento com Fenton heterogêneo utilizando o PAF como catalisador. Detalhe para a remoção da concentração do corante ao longo do tempo.	98
FIGURA 6.7 – Espectros de absorção do corante RY145 submetido ao tratamento com Fenton heterogêneo utilizando o PAF como catalisador. Detalhe para a remoção da concentração do corante ao longo do tempo.	98
FIGURA 7.1 - Representação esquemática da transferência de elétrons do Fe^0 para Fe^{3+} magnetita regenerando o Fe^{2+} superficial. Fonte: Costa et al. (2008).	104
FIGURA 7.2 – Curvas de RTP para duas amostras de hematita e magnetita sintetizadas e para o PAF, indicando o consumo de H_2 através da temperatura de redução.	116
FIGURA 7.3 – Análise termogravimétrica do PAF em atmosfera de nitrogênio e em ar.	117
FIGURA 7.4 – Espectros de Mössbauer para o PAF submetido aos tratamentos térmicos a 400 °C, 600 °C, e 800 °C, durante 1 hora, em atmosfera de nitrogênio.	119
FIGURA 7.5 – Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF antes e após a redução à diferentes temperaturas em atmosfera de nitrogênio.	121
FIGURA 7.6 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, através do Fenton heterogêneo, utilizando o PAF antes da redução, e os materiais obtidos pela redução do PAF nas diferentes temperaturas, em atmosfera de nitrogênio.	122
FIGURA 7.7 – Espectros de Mössbauer para o PAF antes e após a redução em H_2 nas temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C, durante 2 horas, e até 700 °C.	123
FIGURA 7.8 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos materiais obtidos pela redução do PAF, em atmosfera de H_2 , para diferentes temperaturas.	125
FIGURA 7.9 - Difratograma de raios-X para o PAF antes da redução e após a redução a diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio.	126

FIGURA 7.10 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF antes da redução. O detalhe indica a região de aumento.	127
FIGURA 7.11 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ a 400 °C durante duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento.	127
FIGURA 7.12 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ a 600 °C durante duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento. A letra A indicada na imagem representa a região de investigação da composição química por EDS.	128
FIGURA 7.13 – Espectro da composição química obtida por EDS para a região A destacada na FIG. 7.12 para a partícula esférica da amostra de PAF_600H.	128
FIGURA 7.14 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ até 700 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento.	129
FIGURA 7.15 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ a 800 °C, por duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento.	129
FIGURA 7.16 - Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ a 400 °C durante duas horas, e espectros de EDS. As regiões identificadas pelas letras A e B representam os locais de identificação da composição química por EDS.	131
FIGURA 7.17 - Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H ₂ a 600 °C durante 2 horas, obtidas por ETD e SSD.	132
FIGURA 7.18 – Resultados de magnetização espontânea para PAF antes e após a redução em H ₂ para diferentes temperaturas.	132
FIGURA 7.19 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, utilizando o PAF antes e depois da redução em atmosfera de H ₂ para diferentes temperaturas, na Fase 1 sem adição de H ₂ O ₂ , e na Fase 2 com adição de H ₂ O ₂	133
FIGURA 7.20 – Remoção de cor e COT na presença dos materiais tratados a 400, 600, 700 e 800°C com H ₂ , após 24 horas de reação. Quantidade de catalisador: 2 g/L; Dosagem de H ₂ O ₂ : 200 mg/L; concentração inicial da solução corante: 100 mg/L.	135

FIGURA 7.21 – Redução de Cr(VI) na presença dos materiais tratados a 400, 600, 700 e 800 °C com H ₂ . Quantidade de catalisador: 12 g/L; Concentração inicial de Cr(VI): 50 mg/L.	136
FIGURA 8.1 – Esquema representativo da metodologia de sintetização dos catalisadores a partir do PAF e piche de alcatrão. Fonte: Magalhães (2008).	142
FIGURA 8.2 – Análise termogravimétrica do piche de alcatrão, em atmosfera de nitrogênio.	151
FIGURA 8.3 – Espectros de Mössbauer para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 1:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600, e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N ₂	152
FIGURA 8.4 – Espectros de Mössbauer para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 2:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600, e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N ₂	154
FIGURA 8.5 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos compósitos obtidos, na proporção de 1:1, tratados em diferentes temperaturas.	156
FIGURA 8.6 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos compósitos obtidos, na proporção de 2:1, tratados em diferentes temperaturas.	156
FIGURA 8.7 - Difratoograma de raios-X para os materiais PALC na proporção de 1:1, obtido através do tratamento térmico a diferentes temperaturas, por duas horas, em atmosfera inerte.	157
FIGURA 8.8 –.Análise Térmica em ar do PAF e dos compósitos obtidos pelo tratamento térmico em ar, a partir da incorporação do piche de alcatrão no PAF, na proporção de 1:1, tratados em diferentes temperaturas.	158
FIGURA 8.9 – Análise Térmica em ar do PAF e dos compósitos obtidos pela redução em ar, a partir da incorporação do piche de alcatrão no PAF, na proporção de 2:1, tratados em diferentes temperaturas.	159

- FIGURA 8.10 – Micrografias obtidas por MEV para os compósitos PALC, nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 400 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento. 160
- FIGURA 8.11 – Micrografias obtidas por MEV para os compósitos obtidos pela impregnação de piche de alcatrão em PAF (PALC), nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 600 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento. 161
- FIGURA 8.12 – Micrografias obtidas por MEV para os compósitos obtidos pela impregnação de piche de alcatrão em PAF (PALC), nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 800 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento. 162
- FIGURA 8.13 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, através do Fenton heterogêneo, utilizando os PALC, nas proporções de 1:1 e 2:1, tratados a 400 , 600 e 800 °C, em atmosfera de N₂. Quantidade de catalisador: 2 g/L; Dosagem de H₂O₂: 200 mg/L; concentração inicial da solução corante: 100 mg/L 163
- FIGURA 8.14 – Redução de Cr(VI) na presença dos compósitos PALC, na proporção de 1:1, tratados a 400, 600 e 800 °C com N₂. Quantidade de catalisador: 12 g/L; Concentração inicial de Cr(VI): 50 mg/L..... 165

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro.....	7
TABELA 2.2 – Energias livre padrão, entalpias e entropias de formação para diferentes óxidos de ferro, 0,1MPa, 298 K.	11
TABELA 2.3 - Tipos de processos oxidativos avançados.	13
TABELA 4.1 – Análise química dos resíduos de desempoeiramento do Alto forno de duas usinas siderúrgicas na Índia	38
TABELA 4.2 - Resultados da caracterização do pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno	38
TABELA 4.3 – Resultados da composição química do principais componentes do resíduo do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno.	47
TABELA 4.4 - Parâmetros hiperfinos da amostra resíduo da ala de corrida	49
TABELA 4.5 – Resultados médios, desvios padrão, máximos e mínimos, das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para diferentes tempos de contato, utilizando-se 1 g/L do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno em meio aquoso ácido (pH=3,0).	50
TABELA 4.6 – Resultados das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, em 39 horas, com diferentes dosagens do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno, sem correção de pH.....	52
TABELA 5.1 – Isotermas de adsorção usualmente utilizadas	63
TABELA 5.2 – Caracterização do pó do desempoeiramento do alto forno.....	75
TABELA 5.3 – Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para os corantes RR195 e RY145. Condições experimentais: concentração dos corantes = 100 mg/L; concentrações dos adsorventes = 60 g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0	77
TABELA 5.4 - Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para adsorção dos corantes RR 195 e R Y 145, no PAF. Condições experimentais: concentração do corante variável; concentração do resíduo: 10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3.....	79

TABELA 5.5 – Resultados de COT para as amostras das soluções a 100 mg/L dos corantes RR195 e RY145, antes e após 30 horas de adsorção no PAF, em pH = 3,0, nas dosagens de 60 e 120 g/L do adsorvente.	80
TABELA 7.1 – Parâmetros hiperfinos do PAF antes da redução e após os tratamentos térmicos a 400 °C, 600° C, e 800°C,durante 1 hora, e a 800 °C, durante 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.	120
TABELA 7.2 – Parâmetros hiperfinos para o PAF antes da redução e para os materiais obtidos após a redução com H ₂ a 400, 600 e 800°C, durante 2 horas, e até 700 °C.	124
TABELA 8.1 – Principais produtos da destilação fracionada do alcatrão vegetal.....	144
TABELA 8.2 – Parâmetros hiperfinos para para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 1:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600 e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N ₂	153
TABELA 8.3 – Parâmetros hiperfinos para para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 2:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600 e 800°C,durante 2 horas, em atmosfera de N ₂	155

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

COT	CARBONO ORGÂNICO TOTAL
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
DTA	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL
EDS	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
PAF	PÓ DO DESEMPOEIRAMENTO DA ALA DE CORRIDA DO ALTO FORNO
PALC	PÓ DO DESEMPOEIRAMENTO DA ALA DE CORRIDA DO ALTO FORNO INCORPORADO AO PICHE DE ALCATRÃO VEGETAL
pH _{pcz}	PONTO DE CARGA ZERO
POA	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
RR195	REACTIVE RED 195
RY145	REACTIVE YELLOW 145
TG	TERMOGRAVIMETRIA
RTP	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA
UV	ULTRAVIOLETA

1 INTRODUÇÃO

As operações industriais produzem um grande e crescente número de substâncias denominadas refratárias, ou recalcitrantes. Estes compostos recebem esta denominação devido à sua baixa biodegradabilidade; sendo assim, tendem a deixar a etapa de tratamento biológico sem sofrer quaisquer alterações. Muitos dos compostos orgânicos possuem esta característica; dentre eles podemos citar os surfactantes, corantes, clorofenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

A presença de poluentes orgânicos biorefratários tem motivado pesquisas para identificação de métodos de tratamento químicos e físicos para sua degradação em águas residuárias e ambientes contaminados tais como solos, sedimentos e água subterrânea. Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido eficientemente aplicados na remoção de poluentes persistentes de efluentes de elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não apresentam a eficiência necessária. Os POAs se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e são definidos como tecnologias envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila (HO^\bullet) (TARR, 2003).

O reagente de Fenton tem sido aplicado na degradação de um amplo espectro de contaminantes. O termo “reagente de Fenton” se refere a misturas aquosas de Fe(II) e peróxido de hidrogênio. O reagente foi descrito pela primeira vez por Fenton, em 1876 (TARR, 2003). A geração catalítica dos radicais hidroxila utilizando Fe(II) é bem conhecida e esquematicamente reportada pelas Equações 1.1 e 1.2 a seguir.



A utilidade básica do reagente de Fenton na degradação de poluentes é a formação do radical hidroxila (HO^\bullet), um oxidante muito forte, não seletivo, e capaz de degradar uma grande variedade de poluentes.

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores sólidos, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico

sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio e este processo é também chamado Fenton heterogêneo. A eficácia desses catalisadores depende das características dos óxidos, tais como cristalinidade e área superficial (DANTAS *et al.*, 2006).

O Fenton heterogêneo mostra vantagens sobre os sistemas homogêneos, uma vez que esse processo não requer controle estrito de pH, e o catalisador insolúvel pode ser facilmente regenerado e reutilizado, não gerando lodo químico, característico do processo homogêneo.

Muitos estudos recentes têm investigado o uso de diferentes fases de ferro ou sólidos contendo ferro para a reação de Fenton, tais como γ -FeOOH (CHOU & HUANG, 1999; CHOU *et al.*, 1999; CHOU *et al.*, 2001), goetita (LIN & GUROL, 1998; ANDREOZZI *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2002; FENG *et al.*, 2003), zeólita (AL-HAYEK & DORE, 1990; CENTI *et al.*, 2000), magnetita (Fe₂O₃) (COSTA *et al.*, 2006), Fe₂O₃/carbono (DANTAS *et al.*, 2006), ferro/fibras de carbono (BOZZI *et al.*, 2003; YURANOVA *et al.*, 2004), resinas impregnadas com ferro (III) (LV *et al.*, 2005), ferro metálico (TANG & CHEN, 1996; LUCKING *et al.*, 1998; CAO *et al.*, 1999) e escória de aciaria (LI *et al.*, 1999).

Porém, nestes estudos não foi investigada a contribuição da reação homogênea com o ferro lixiviado dos sólidos para o sistema; desse modo, ainda há dúvidas sobre a existência de reações utilizando sólidos contendo ferro que sejam na sua totalidade heterogêneas. Nesse sentido, a obtenção de catalisadores sólidos à base de óxidos de ferro que sejam capazes de produzir sistemas heterogêneos mais estáveis e reativos são objeto de inúmeras pesquisas atuais.

Fases reduzidas de ferro com a magnetita e o ferro metálico também podem ser ativas para a redução de Cr (VI). O cromo é largamente utilizado em processos industriais tais como galvanização de metais, curtumes e na fabricação de produtos para proteção contra corrosão, constituindo uma fonte de contaminação de solos e águas subterrâneas. A redução do Cr (VI) a Cr (III) é empregada em diversos processos de remediação de águas subterrâneas, sendo bastante utilizada em barreiras permeáveis reativas para a remediação *in situ* de solos contaminados.

Resíduos sólidos ricos em ferro podem ser utilizados para tratamento de efluentes e remediação de ambientes contaminados, com aplicabilidade nos processos de oxidação avançada, como o Fenton heterogêneo. O pó do alto forno é uma mistura de óxidos, cujos principais elementos são os óxidos de ferro e finos de carvão ou coque. Ele também contém silício, cálcio, magnésio e outros óxidos em menor quantidade. A reutilização direta desse resíduo geralmente não é possível, uma vez que a presença de alguns elementos (zinco, chumbo e metais alcalinos) podem causar dificuldades operacionais no alto forno.

Nesta pesquisa um resíduo siderúrgico, o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), foi testado para a obtenção de sistemas ativos para diferentes aplicações ambientais, como na adsorção de corantes, nos processos Fenton modificado e heterogêneo e na redução de Cr(VI).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Processo Siderúrgico*

A partir da Revolução Industrial a invenção de fornos que permitiam não só remover as impurezas do ferro, como adicionar-lhes propriedades, principalmente no que diz respeito à resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão, o aço passou a representar cerca de 90% de todas as ligas metálicas consumidos pela civilização industrial (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).

O ferro é encontrado em toda crosta terrestre, fortemente associado ao oxigênio e à sílica, na forma de óxidos. O carbono é também relativamente abundante na natureza e pode ser encontrado sob diversas formas. Na siderurgia, usa-se carvão mineral, e carvão vegetal para a obtenção do ferro metálico.

O carvão exerce duplo papel na fabricação do ferro. Como combustível, permite alcançar altas temperaturas, cerca de 1.500 °C, necessárias à fusão do minério. Como redutor, associa-se ao oxigênio que se desprende do minério em altas temperaturas, formando o monóxido de carbono (CO), deixando livre o ferro. O processo de remoção do oxigênio do ferro, para ligar-se ao carbono, chama-se redução e ocorre dentro do alto forno.

Antes de serem levados ao alto forno, o minério e o carvão são previamente preparados para melhoria do rendimento e economia do processo. O minério é agregado em pelotas ou sinter, e o carvão mineral é destilado, para obtenção do coque. No processo de redução, o ferro liquefeito é chamado de ferro gusa ou ferro de primeira fusão. Nessa etapa é gerada ainda a escória que é constituída de impurezas como calcário, sílica e outras, além dos pós e lamas dos sistemas de desempoeiramento.

A etapa seguinte do processo é o refino. O ferro gusa é levado para a aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições. O refino do aço se faz em fornos a oxigênio ou elétricos.

A terceira fase do processo clássico de fabricação do aço é a laminação. O aço, em processo de solidificação, é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos

utilizados pela indústria de transformação, como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).

As usinas de aço são classificadas em integradas e semi-integradas de acordo com o seu processo produtivo, sendo que as integradas são aquelas que operam as três fases básicas de redução, refino e laminação; e as semi-integradas operam apenas as fases de refino e laminação. Estas usinas partem de ferro gusa, ferro esponja ou sucata metálica adquiridas de terceiros para transformá-los em aço em aciarias elétricas, com posterior laminação.

Existem ainda unidades produtoras chamadas de não integradas, que operam apenas uma fase do processo como os guseiros (redução) e os relaminadores (laminação). No mercado produtor operam ainda unidades de pequeno porte que se dedicam exclusivamente a produzir aço para fundições. A FIG. 2.1 ilustra um fluxograma do processo de produção de usinas integradas típicas.

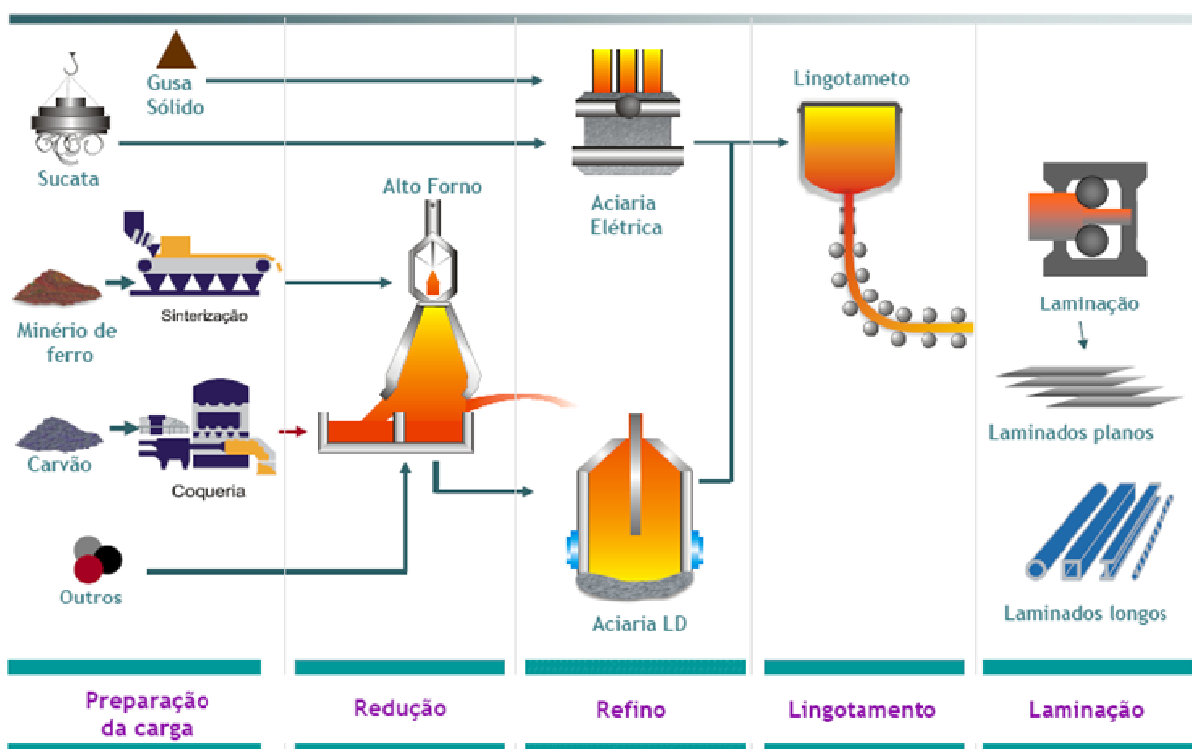


FIGURA 2.1. – Fluxograma de um processo siderúrgico típico de usinas integradas. Fonte: Instituto Aço Brasil (2009).

2.2 Óxidos de ferro

Óxidos de ferro estão presentes em quase todas as partes do sistema global (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera). Além de serem fonte para a produção do aço, através da transformação em ferro metálico, muitos óxidos possuem diversas aplicações tecnológicas como a produção de pigmentos naturais e sintéticos, sinterização de diferentes tipos de ferrita, assim como em diferentes aplicações catalíticas, como na síntese da amônia, na hidrogenação do monóxido carbono, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, na remoção de NOx e fuligem dos gases de emissão de motores a diesel e em processos de oxidação avançada para remediação de ambientes contaminados (JOZWIAK *et al.*, 2007).

Estes compostos são, de fato, óxidos ou hidróxidos e até mesmo óxido-hidróxidos de ferro, entretanto é comum referir-se a esses compostos apenas como óxidos de ferro. Constituem-se basicamente de Fe juntamente com O e/ou OH. Na maioria dos compostos o ferro está no estado trivalente (Fe^{3+}) (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996), uma vez que essa é a forma mais estável desse elemento oxidado, à temperatura ambiente. A forma bivalente (Fe^{2+}) é instável e encontrada na natureza seja como cátion presente em um sal ou associada a outro elemento trivalente (ARAUJO, 2005).

A TAB. 2.1 apresenta os diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro conhecidos.

TABELA 2.1 - Óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro

Hidróxidos e oxido-hidróxidos	Óxidos
Goetita (α -FeOOH)	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
Lepidrococita (γ -FeOOH)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Akaganeíta (β -FeOOH)	Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)
Schwertmanita (Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O)	β -Fe ₂ O ₃
Ferroxita (δ' -FeOOH)	ϵ -Fe ₂ O ₃
Alta pressão - FeOOH	Wüstita (FeO)
Ferridrita (Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O)	
Bernalita (Fe(OH) ₃)	
Hidróxido ferroso (Fe(OH) ₂)	

Fonte: Cornell & Schwertmann (1996).

Em geral todos os óxidos de ferro existem na forma cristalina. O grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito dependem das condições sob as quais o cristal foi formado. Esses compostos consistem do arranjo de ânions empacotados (O²⁻ ou OH⁻) em estruturas geralmente hexagonais ou cúbicas em que os sítios octaédricos e, em alguns casos, os tetraédricos são parcialmente preenchidos com o Fe³⁺ ou Fe²⁺. Eles diferem entre si principalmente devido à maneira em que as células unitárias estão dispostas. Certos óxidos/hidróxidos de ferro são isoestruturais (possuem a mesma estrutura) com outros óxidos metálicos, como é o caso da estrutura de espinélio invertido da magnetita (Fe₃O₄) que também é atribuída à magnesioferrita (MgFe₂O₄) (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Os espinélios são óxidos com uma fórmula genérica NM₂O₄, cristalizado em um sistema cúbico, onde as faces do cubo são ocupadas pelos átomos bivalentes, representado por (N), i.e. Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ ou Zn²⁺, e os topos pelos átomos trivalentes, representados por (M), i.e. Al³⁺, Fe³⁺ ou Cr³⁺. Como exemplos citam-se a cromita (Fe²⁺Cr₂O₄), o espinélio MgAl₂O₄, além da magnetita que é um tipo de espinélio ferrífero.

A forma hidratada de óxido de ferro mais conhecida é a goethita (α -FeOOH). Destaca-se ainda como óxido de ferro hidratado a lepidocrocita. Os dois minerais associados formam a bem conhecida limonita, de cor amarela, com variações segundo o grau de hidratação.

Dentre os diferentes tipos de óxidos e óxidos-hidróxido de ferro, apresenta-se a seguir os quatro tipos de maior interesse para essa pesquisa.

2.2.1 Magnetita - Fe₃O₄

A magnetita é o óxido de ferro magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Ela difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura o ferro bivalente e o trivalente (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

A magnetita apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (FIG. 2.2). Em sua célula unitária, a magnetita apresenta oito íons Fe³⁺ localizados no sítio tetraédrico (ou sítio A), e oito íons de cada uma das espécies Fe³⁺ e Fe²⁺ no sítio octaédrico (ou sítio B). Sua fórmula estequiométrica pode então ser escrita da seguinte maneira: [Fe³⁺₈]{Fe³⁺₈Fe²⁺₈}O₃₂, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico.

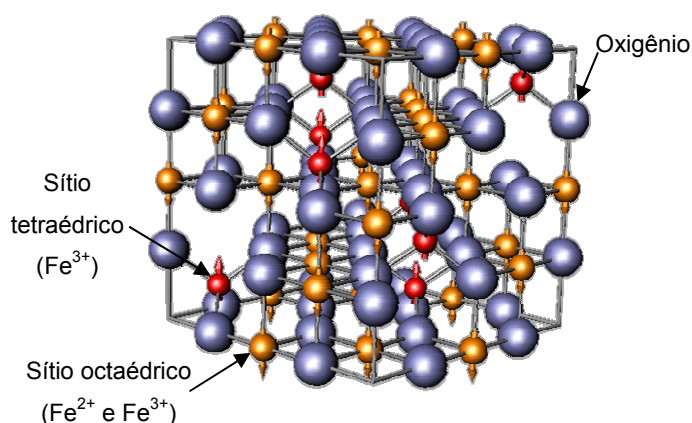


FIGURA 2.2 - Representação da estrutura cristalina da magnetita.

2.2.2 Maghemita - γ-Fe₂O₃

A maghemita é um mineral ferrimagnético à temperatura ambiente, de coloração marrom avermelhada. Sua estrutura é similar à da magnetita, ou seja, estrutura cúbica do tipo espinélio. A principal diferença é a presença de Fe³⁺ como o único cátion na maghemita. Essa estrutura possui vacâncias, definidas como espaços vazios na estrutura deixados pela saída de um elemento.

Cada célula unitária (cúbica) contém 32 íons O²⁻, 21 íons Fe³⁺ e 2 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos.

As propriedades magnéticas desse óxido dependem, principalmente, do tamanho das partículas, uma vez que partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto que partículas menores são superparamagnéticas (KARUNAKARAN & SENTHILVELAN, 2006).

2.2.3 Hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A hematita é conhecida como forma impura do oligisto, um mineral cinza metálico que apresenta-se sob a forma de plaquetas ou lâminas. Trata-se do mais conhecido óxido de ferro, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizado como pigmento (ARAUJO, 2005), e de grande emprego na indústria siderúrgica devido ao seu alto teor de Fe, cerca de 60%.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta-se como uma célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si (FIG. 2.3). Este óxido caracteriza-se pela sua alta estabilidade podendo ser, inclusive, o estágio final da transformação térmica de outros óxidos de ferro, como é o caso da transformação da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), através da mudança de sua estrutura cúbica para a hexagonal gerando a hematita (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita é um óxido fracamente ferromagnético à temperatura ambiente (KARUNAKARAN & SENTHILVELAN, 2006).

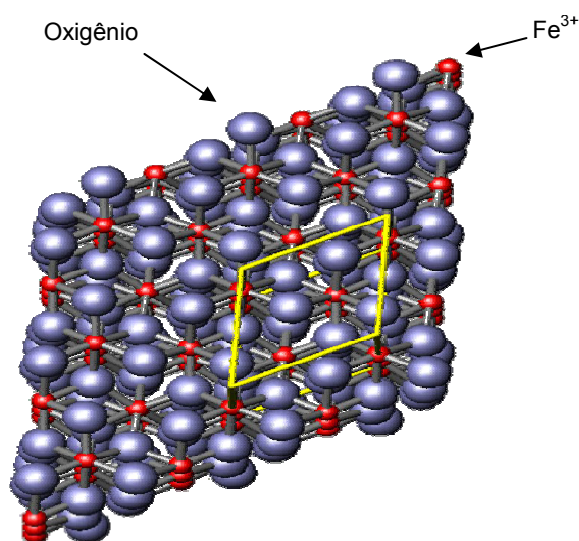


FIGURA 2.3 - Representação da estrutura cristalina da hematita.

2.2.4 Wüstita - Fe_{1-x}O

A wüstita é um óxido de ferro antiferromagnético negro que possui apenas Fe(II) em sua estrutura, mas geralmente ela não é estequiométrica, por isso é frequentemente representada como Fe_{1-x}O , embora sua fórmula seja representada como FeO. A ausência da estequiometria deve-se à oxidação de parte dos íons de ferro e da criação de vacâncias catiônicas (MAGALHÃES, 2008).

A wüstita é um importante intermediário no processo de redução dos minérios de ferro. Sua forma estável, deficiente em cátions, existe em pressões da ordem de 0,1 MPa e temperaturas superiores a 567 °C. Quando resfriada lentamente para temperaturas menores que 567 °C, esta fase decompõe-se em Fe^0 e Fe_3O_4 . No entanto, se Fe_{1-x}O for resfriado muito rapidamente, a forma não estequiométrica pode ser obtida como uma fase metaestável a temperatura ambiente (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Sua estrutura é baseada no empacotamento cúbico dos ânions, como representado na FIG. 2.4, onde os átomos estão em coordenação octaédrica.

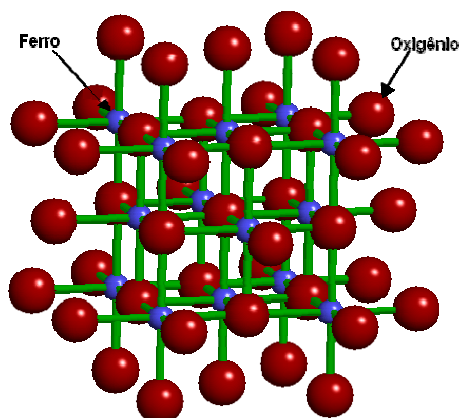


FIGURA 2.4 - Representação da estrutura cristalina da wüstita.

2.2.5 Estabilidade termodinâmica e transformações

Diante da variedade de óxidos de ferro existentes, muitas vezes é necessário prever qual composto será formado sob determinadas condições, e se uma mesma fase de ferro, ou uma mistura de fases, podem ser esperadas. Esta informação é importante para o planejamento de sínteses industriais e para o entendimento da formação dos óxidos de ferro na natureza. Uma forma de saber se a transformação/formação do óxido é termodinamicamente favorável sob

qualquer conjunto de condições é obtido a partir da mudança na energia livre de *Gibbs* (ΔG) da reação em questão, que representa a força motriz da reação e diminui até que o sistema esteja em equilíbrio ($\Delta G=0$). Sendo assim, apesar da estabilidade de um óxido depender também do tamanho das partículas, a energia livre padrão pode ser usada para indicar as estabilidades relativas dos diversos óxidos de ferro (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). A TAB. 2.2 mostra os dados termodinâmicos para alguns os óxidos de ferro.

TABELA 2.2 – Energias livre padrão, entalpias e entropias de formação para diferentes óxidos de ferro, 0,1MPa, 298 K.

Óxido	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S_f^0 (kJ/mol)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Goetita	-559,3	60,5	-488,6
Hematita	-824,6	87,4	-742,7
Magnetita	-1115,7	-146,1	-1012,6
Wüstita	-272	59,8	-711,14

Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (1996).

Transformações que são termodinamicamente favoráveis podem ser induzidas em condições de laboratório, condições estas muitas vezes não observadas na natureza, como é o caso da conversão da maghemita para a hematita. Uma característica do sistema de óxido de ferro é a variedade de interconversões possíveis entre as diferentes fases (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). A maioria dos pesquisadores interpretam essas interconversões como um fenômeno de equilíbrio redox (OTAKE *et al.*, 2007). Entretanto, as modificações nos óxidos de ferro ocorrem tanto em termos de suas características químicas, como a desidratação, desidroxilação e oxidação/redução, quanto de suas características estruturais, com rearranjos internos na estrutura cristalina.

Considerando os óxidos de ferro hematita, magnetita e wüstita, a hematita apresenta maior condição de estabilidade, o que se deve ao fato desse óxido de ferro conter apenas o Fe^{3+} , ao passo que a magnetita contém tanto Fe^{3+} como Fe^{2+} (OTAKE *et al.*, 2007).

Sob as condições adequadas, quase todos os óxidos de ferro podem ser convertidos em pelo menos duas fases diferentes da fase de origem. Em condições oxidantes, goetita e hematita são os compostos termodinamicamente mais estáveis (TAB. 2.2) neste sistema e são, portanto, os constituintes finais de muitas rotas de transformação. Já transformação da hematita para magnetita ou wüstita é possível sob condições redutoras (i.e. H_2).

2.2.6 Aplicabilidade

Características comuns dos óxidos de ferro incluem baixa solubilidade dos óxidos de FeIII, coloração brilhante, capacidade de troca catiônica através da substituição parcial do Fe na estrutura por outros cátions, em especial Al^{3+} , além da atividade catalítica (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Devido à alta energia de cristalização e estabilidade termodinâmica dos óxidos de ferro, estes podem ser facilmente produzidos tanto em ambientes naturais como industrialmente. As interconversões que ocorrem entre as diferentes fases são bastante difundidas e utilizadas em diversos setores como nos alto fornos siderúrgicos, na produção de pigmentos a partir de óxidos de ferro, assim como na sintetização de minerais em laboratório, sendo efetivamente utilizados como sorventes para uma ampla gama de íons, moléculas e gases dissolvidos, devido principalmente à área superficial elevada desses materiais.

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo. Sua produção em 2008 foi de 370 milhões de toneladas, o que equivale a 17% do total da produção mundial (cerca de 2,2 bilhões de toneladas). A China é o maior produtor, com 770 milhões de toneladas em 2008. As reservas medidas e indicadas de minério de ferro no Brasil alcançam 33 bilhões de toneladas, situando o país em quinto lugar em relação às reservas mundiais de 370 bilhões de toneladas. Entretanto, considerando-se as reservas em termos de ferro contido no minério, o Brasil assume lugar de destaque no cenário internacional, devido ao alto teor encontrado nos minérios de ferro do País, em especial a hematita e magnetita, podendo chegar a 60% (IBRAM, 2009).

A aplicabilidade desses minerais como catalisadores é diversamente difundida através da redução ou oxidação das diferentes fases de ferro. Óxidos como a goetita, lepidocrocita e a magnetita, têm sido utilizados como fontes de ferro e como catalisadores sólidos, em processos específicos de oxidação avançada para degradação de diferentes compostos orgânicos de relevante interesse ambiental (LIN & GUROL, 1998; CHOU & HUANG, 1999; CHOU *et al.*, 1999; CHOU *et al.*, 2001; ANDREOZZI *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2002; FENG *et al.*, 2003). No capítulo 7 é apresentada uma revisão detalhada sobre a utilização dos óxidos de ferro como catalisador para remediação ambiental.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) são utilizados como uma alternativa aos processos biológicos, especialmente no tratamento de efluentes contendo compostos biologicamente recalcitrantes. São tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações (DEZOTTI, 2003).

Os POA são baseados na geração de radicais fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que destrói inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. A versatilidade dos POA está no fato dos radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos, utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio e ou a radiação UV, ou suas combinações, tais como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, além da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton (AZBAR *et al.*, 2004).

De uma maneira geral os POA podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de catalisadores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos. A TAB. 2.3 exemplifica alguns processos oxidativos avançados com ou sem radiação UV.

TABELA 2.3 - Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/UV	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	catalisador sólido/UV	catalisador sólido/ H_2O_2
	catalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

Fonte: Adaptado de Teixeira & Jardim (2004).

Devido ao elevado poder oxidante dos radicais hidroxila, inferior apenas ao flúor, os POA têm sido utilizados com um interesse crescente. Para a reação do radical hidroxila com espécies orgânicas, existem três caminhos comuns: (i) adição do radical hidroxila a sistemas insaturados (por exemplo, ligações duplas), (ii) abstração do hidrogênio (normalmente a partir

de alquil ou grupos hidroxila), e (iii) transferência direta de elétrons (TANG, 2004). O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico pelo radical hidroxila pode ser representado pelas Equações 2.1 a 2.4.



A reação do radical hidroxila com compostos insaturados resulta frequentemente na adição do radical à dupla ligação para produzir um álcool insaturado. Esta reação é muito comum em sistemas aromáticos, levando à vários produtos, incluindo espécies hidroxiladas, dímeros e produtos polioxigenados (álcoois, aldeídos, oxiácidos, cetonas, etc). Além disso, a formação de produtos com anel aberto é típica nesse processo. Em muitos casos, a completa mineralização leva à produção de dióxido de carbono como produto final (TARR, 2003).

As altas velocidades das reações proporcionadas pelos POA se devem à baixa energia de ativação da reação radicalar, o que impede a ocorrência das reações com os oxidantes comuns (TANG, 2004).

A versatilidade dos POA está no fato dos radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos. A FIG. 2.5 mostra os meios atualmente conhecidos para obtenção dos radicais hidroxila.

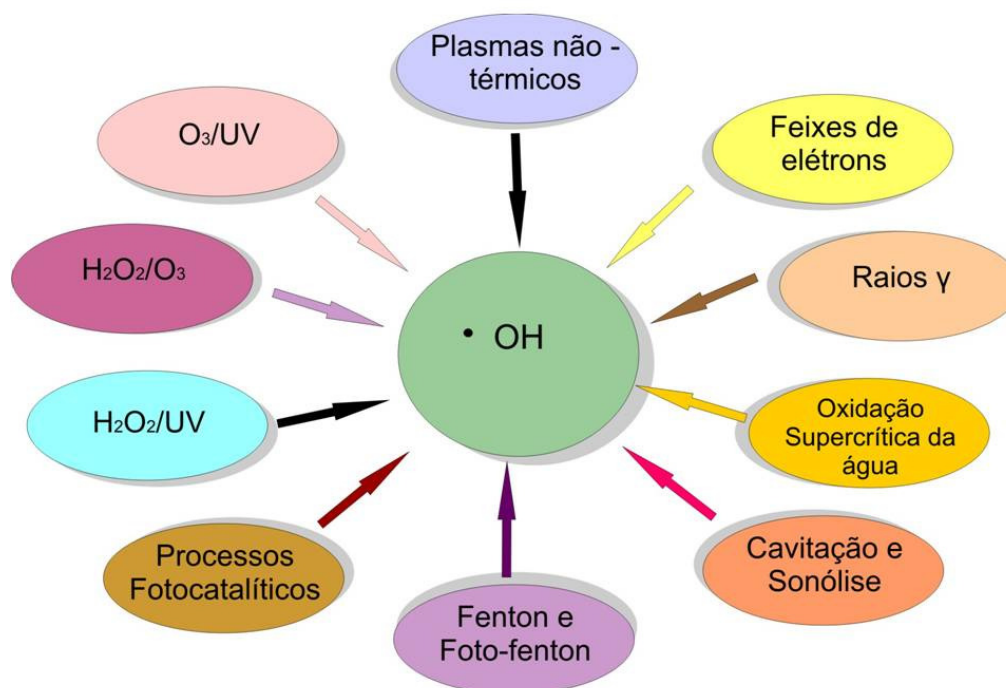


Figura 2.5 - Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila. Fonte: Adaptado de Dezotti, 2003.

A alta reatividade do radical hidroxila é a principal vantagem atribuída à sua utilização, uma vez que ele é prontamente consumido através da degradação de em um amplo espectro de poluentes. Entretanto, essa vantagem é também um inconveniente importante, pois como os radicais hidroxila são não-seletivos, eles também reagem com espécies não poluentes. Dessa forma, uma vez formados, esses radicais podem ser perdidos através da reação com espécies matriciais. Matrizes comuns incluem ácidos húmicos e fúlvicos presentes em águas naturais, assim como espécies inorgânicas presentes nos efluentes. Devido às concentrações relativamente altas dessas espécies, a reação com os poluentes requer, geralmente, a formação de uma grande quantidade de radicais. Este fato é a maior limitação da degradação dos poluentes pelo POA, principalmente pelo Fenton, aumentando a demanda por peróxido de hidrogênio e resultando no aumento dos custos (LINDSEY *et al.*, 2003).

2.3.1 Reagente de Fenton

O Reagente de Fenton foi descoberto há aproximadamente 100 anos, mas sua aplicação como um processo oxidante para destruir compostos orgânicos tóxicos é mais recente, iniciada em meados de 1960 (NEYENS & BAEYENS, 2003).

O termo “reagente de Fenton” se refere a misturas aquosas de Fe(II) e peróxido de hidrogênio (TARR, 2003). Embora Fenton não tenha elucidado o mecanismo da reação, pesquisas posteriores mostraram que o processo global pode ser representado pela Equação 2.5:



onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente. A reação 2.5 é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram nos sistemas Fenton. A utilidade básica do reagente de Fenton na degradação de poluentes é a formação do radical hidroxila. Vários estudos têm relatado a aplicabilidade do reagente de Fenton na degradação de poluentes e remediação de ambientes contaminados.

Embora a formação do radical hidroxila seja a etapa chave na reação de Fenton, várias outras reações importantes também ocorrem. Na realidade, o processo global é fortemente afetado pelas condições sob as quais a reação se desenvolve. Reações que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso incluem as Equações 2.6 a 2.10, além da reação apresentada pela Equação 2.5:



As reações (2.6) e (2.8) indicam processos que regeneram Fe^{2+} no ciclo catalítico. Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. Ao final da reação, quando a quantidade de substrato for suficientemente baixa, o radical hidroxila pode reagir com o Fe^{2+} de acordo com a Equação 2.10.

A concentração de Fe^{2+} é resultante de todos os processos envolvendo ferro (reações (2.5) a (2.10)), assim como de outras reações que podem controlar a concentração dos radicais livres no sistema. A presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos no meio em que ocorre a reação pode afetar enormemente o seu desenvolvimento, interferindo não somente na velocidade da reação (2.5), mas também no tempo de vida dos radicais livres, resultando em alterações na concentração de Fe^{2+} , e novamente na velocidade de formação do radical hidroxila. Espécies adicionais podem também afetar a eficiência de formação do radical hidroxila por competição pelo peróxido de hidrogênio. Um exemplo é o manganês, que reage com o peróxido de hidrogênio para formar produtos que não incluem o radical hidroxila.

O processo Fenton homogêneo requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e H_2O_2 , e grandes quantidades de ácido, usualmente H_2SO_4 , para produzir o pH ótimo (em torno de 3). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Na neutralização é formada quantidade significativa de lodo, o que é uma importante limitação do processo. A coagulação química pode ocorrer associada ao reagente de Fenton, e é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que, ao reagirem com íons hidróxido, dão origem a complexos hidroxio-férricos, ocasionando a ação dupla de oxidação e coagulação do Reagente de Fenton em processos de tratamento, uma vez que tanto o íon férrico quanto o íon ferroso são agentes coagulantes (LIN & LO, 1997; NEYENS & BAEYENS, 2003; NEYENS *et al.*, 2004).

A presença de espécies consumidoras de radicais hidroxila, os denominados sequestrantes, também é importante nas reações envolvendo o peróxido de hidrogênio. Consumidores de radical hidroxila minimizam a ocorrência das reações (2.5), (2.6) e (2.10); entre eles citam-se os íons cloreto e fosfato e o metanol, prejudiciais para as reações de Fenton (LINDSEY *et al.*, 2003).

O ciclo catalítico na reação de Fenton é influenciado por diversos fatores, entre eles o pH, a especiação do ferro, a solubilidade do ferro e a ciclagem do ferro entre os estados de oxidação +2 e +3. Os produtos finais da oxidação Fenton são dependentes de vários fatores. A quantidade de radicais hidroxila é claramente importante. Além disso, a quantidade de compostos consumidores de radicais hidroxila (*scavengers*) e a quantidade de poluentes presentes afetará a gama de produtos finais. As concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , bem como a de outros metais (Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} e Co^{4+}), e a presença de outros radicais, incluindo os que são

produzidos a partir do ciclo Fenton (por exemplo, HO₂[•]), podem fornecer rotas alternativas de reação e, conseqüentemente, afetar a distribuição dos produtos (TARR, 2003).

2.3.2 Fenton Modificado

A formação do radical hidroxila devido à misturas de Fe³⁺ e peróxido de hidrogênio é denominado de Fenton modificado (*Fenton-like*). Haber e Weiss originalmente propuseram o mecanismo de formação do radical livre através do Fe³⁺ catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio (TARR, 2003). Embora o tratamento de poluentes com misturas de Fe³⁺/H₂O₂ tenha sido referenciado como o mecanismo de *Haber-Weiss*, está claro que os mesmos passos das reações estão envolvidos em ambos os processos de *Haber-Weiss* e Fenton. As reações incluem as Equações 2.6 a 2.10:



O resultado geral dessas reações, na ausência de espécies consumidoras de radicais livres, é a decomposição catalítica de 2 moles de peróxido de hidrogênio em 2 moles de água e 1 mol de oxigênio diatômico, através do Fe³⁺. O radical hidroperoxil (HO₂[•]) formado nas reações (2.6) e (2.7) é um bom agente redutor e pode reduzir espécies poluentes sob condições específicas.

2.3.3 Fenton Heterogêneo

Sistemas homogêneos geralmente proporcionam uma remoção efetiva de altas concentrações de contaminantes. Entretanto, o catalisador metálico adicionado como um sal solúvel dissolve-se na massa líquida, necessitando de um estágio posterior de precipitação para sua remoção. Catalisadores heterogêneos oferecem vantagens significativas no que se refere à separação, pois neste caso, o catalisador pode ser facilmente recuperado por sedimentação ou filtração (MECOZZI *et al.*, 2006).

A utilização de óxidos de ferro ou sólidos que contenham ferro como catalisadores no processo denominado Fenton Heterogêneo é crescente, e diversas pesquisas têm sido relatadas nessa área para remoção de corantes e diversos outros compostos orgânicos (CENTI *et al.*, 2000; CHOU *et al.*, 2001; ANDREOZZI *et al.*, 2002; DANTAS *et al.*, 2006).

A formação dos radicais a partir do peróxido de hidrogênio e óxidos de ferro tem sido relatada na literatura (KWAN & VOELKER, 2002, 2003; DANTAS *et al.*, 2006). Entretanto, o mecanismo de geração do radical ainda não está claro. Costa e colaboradores (2006) sugerem que a etapa de iniciação se dá através da reação do H₂O₂ com espécies superficiais parcialmente reduzidas, por exemplo, o Fe²⁺, de acordo com o mecanismo de *Haber-Weiss*, Equação 2.11.



A formação do O₂ em uma reação radicalar pode ser bastante complexa, entretanto um caminho simples pode ser proposto através do radical hidroperoxil (Equações 2.8 e 2.12).



Nessas reações um radical hidroperoxil intermediário é gerado, o qual pode então reagir com as espécies superficiais para produzir O₂ e H⁺. O H⁺ é então neutralizado pelo OH⁻ gerado na Equação (2.11).

Já a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos óxidos de metais de transição, tem sido proposta na literatura através de um segundo caminho de reação, via mecanismo de vacância superficial do oxigênio (V_{sup}), além das reações com o radical. Nesse mecanismo, as vacâncias do oxigênio na superfície do óxido participam da reação através da ativação das moléculas de H₂O₂ para produzir O₂, como apresentado simplificadaamente nas Equações 2.13 e 2.14.



Goetita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), hematita (Fe_3O_4) e magnetita (Fe_2O_3) têm sido efetivamente utilizados como catalisadores heterogêneos. Entretanto, a atividade catalítica devida à utilização desses materiais pode estar relacionada aos íons de ferro lixiviados a partir do material sólido, atuando dessa forma como catalisadores homogêneos, ocasionando a perda da atividade dos catalisadores sólidos. Uma vantagem desse sistema, em comparação com a catálise homogênea, é a lenta liberação dos íons metálicos. Nesse caso, acredita-se que também ocorra a catálise heterogênea direta, através da etapa de iniciação do H_2O_2 adsorvido na superfície do óxido de ferro (MECOZZI *et al.*, 2006).

Chou e colaboradores (1999, 2001) investigaram as proporções entre a catálise homogênea e heterogênea na oxidação de ácido benzóico em um reator de leito fluidizado utilizando γ -FeOOH como catalisador no processo Fenton e concluíram que, embora a catálise heterogênea contribua para a oxidação do ácido benzóico em pH 4,4-7,0, a catálise homogênea é de importância crescente em pH abaixo de 4,4, devido à dissolução redutora do catalisador (γ -FeOOH). Centi e colaboradores (2000) compararam a oxidação de ácidos orgânicos entre um processo homogêneo e heterogêneo, através da utilização de Fe^{3+} suportado em zeólita como catalisador, e observaram que no sistema heterogêneo maiores velocidades de conversão foram atingidas, e que a velocidade é dependente do pH.

O desenvolvimento de catalisadores estáveis para aplicação no Fenton heterogêneo inspira interesse, uma vez que oferece vantagens como a operação em pH mais próximo da neutralidade, a não formação de lodo e a reutilização do catalisador. Diversas pesquisas têm sido realizadas para obtenção de catalisadores sólidos a base de óxidos de ferro, mais estáveis e reativos (COSTA *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2008; HANNA *et al.*, 2008).

As principais vantagens da utilização de óxidos de ferro é que são economicamente viáveis e fáceis de ativar como catalisadores heterogêneos, através da redução das fases de ferro presentes; além disso, alguns são materiais magnéticos, podendo ser facilmente separados das águas residuais tratadas e possibilitando o reuso do catalisador. Outro fator que desperta o interesse para essa pesquisa diz respeito ao desenvolvimento de materiais ativos, altamente estáveis, que sejam eficazes em uma larga faixa de pH, inclusive em pH próximo da neutralidade, sendo esse o grande desafio da atualidade na oxidação de compostos orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio.

2.4 Ferro Zero

Ao longo dos últimos anos o ferro zero (Fe^0) tem sido utilizado para degradação de diferentes compostos orgânicos em ambientes contaminados. Diversos autores relatam a utilização desse metal para redução de nitrato (CHENG *et al.*, 1997; LIAO *et al.*, 2003), compostos alifáticos aromáticos (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994), cloro em solventes clorados (ORTH & GILLHAM, 1996; CHENG & WU, 2000), e na redução de corantes, principalmente os do tipo azo, onde as moléculas ($\text{N} = \text{N}$), presentes no cromóforo desses corantes, mostram-se sensíveis à redução pelo Fe^0 (WEBER & ADAMS, 1995; CAO *et al.*, 1999; NAM & TRATNYEK, 2000; MIELCZARSKI *et al.*, 2005; HOU *et al.*, 2007).

A reação redutora ocorre pela oxidação do Fe^0 como pode ser visto na Equação (2.15). Como Fe^0 é oxidado em íon ferroso, dois elétrons são liberados, ficando livres para serem capturados por outras espécies oxidantes.



A reação descrita na Equação 2.15, sugere que a redução de moléculas orgânicas ocorre durante o contato direto com o ferro. Entretanto não leva em consideração a corrosão do ferro promovida pelo contato com a água, com a formação de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície do ferro metálico, tanto em soluções alcalinas, como em soluções ácidas. Diversos estudos na literatura indicam que os produtos da corrosão do ferro desempenham um importante papel no processo global de decomposição dos poluentes orgânicos, sendo inclusive alvo de recentes pesquisas do papel da camada superficial de ferro nos mecanismos de degradação de poluentes em água (KLAUSEN *et al.*, 1995; BONIN *et al.*, 1998; JOHNSON *et al.*, 1998; ODZIEMKOWSKI *et al.*, 1998; BONIN *et al.*, 2000; MIELCZARSKI *et al.*, 2005).

Processos de oxidação avançada combinando radiação UV, H_2O_2 e ferro metálico, também são amplamente estudados para tratamento de águas residuais (TANG & CHEN, 1996; FENG *et al.*, 2000). Tang e Chen (1996), através do estudo dos mecanismos e da cinética de descoloração de corantes azo e antraquinona, pelo sistema UV/ H_2O_2 /ferro pulverizado, atribuíram a descoloração dos corantes à adsorção pelo ferro pulverizado e pelo processo de foto-Fenton, devido à dissolução do Fe^{2+} no sistema pela oxidação do ferro pulverizado. Complexos de óxido/hidróxidos de ferro, $\text{Fe}(\text{III})\text{-OH}$, formados na oxidação do Fe^0 em meio

alcalino, também foram capazes de oxidar as moléculas dos corantes, através da produção de radicais hidroxila pela fotoativação (NANSHENG *et al.*, 1996). Esses estudos concluem que as soluções corantes podem ser primeiramente reduzidas pelo Fe^0 e descoloridas, e então irradiada com luz UV, levando á foto-oxidação a partir dos complexos Fe (III)-OH, ou oxidadas pela reação de Fenton, na presença de H_2O_2 .

2.5 Técnicas para Caracterização de Materiais: Fundamentos Teóricos

2.5.1 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que fornece informações sobre transições nucleares. Ela está baseada na absorção da radiação γ , emitida por uma fonte radioativa que contém um isótopo excitado do mesmo metal a ser analisado. Embora não possa ser aplicada a qualquer elemento químico, esta técnica é de grande importância, sendo utilizada principalmente nos casos do ferro e estanho (FABRIS & COEY, 2002; FABRIS, 2007)

Um dos elementos químicos mais estudados por espectroscopia Mössbauer é o ferro. A radiação γ utilizada para o seu estudo é proveniente do decaimento radioativo da fonte de ^{57}Co para o ^{57}Fe (FIG. 2.6). Uma das etapas do decaimento radioativo do ^{57}Fe , a qual possui $I = 3/2$, $t_{1/2} \approx 99,3$ ns e energia de 14,41 keV torna o elemento adequado para a aplicação em espectroscopia Mössbauer.

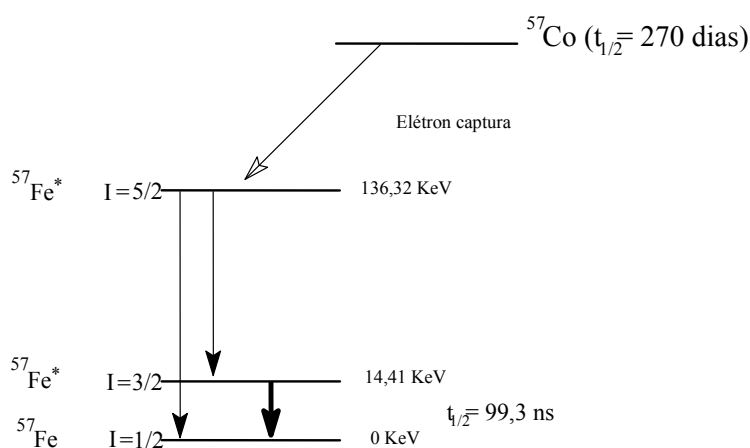


FIGURA 2.6 - Representação esquemática da emissão de radiação gama pelo decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe . Fonte: Fabris e Coey (2002).

De forma simples, a espectroscopia Mössbauer fornece informações sobre a energia necessária para que ocorram transições entre spins nucleares de um dado elemento químico. Por isso, é uma técnica que reflete os efeitos exercidos diretamente sobre o núcleo atômico.

A radiação gama emitida pode ser absorvida por núcleos de ^{57}Fe presentes na amostra. A intensidade da absorção observada depende da porcentagem e da abundância isotópica do núcleo absorvedor, bem como da fração destes núcleos que realizam absorção ressonante sem sofrer recuo (FABRIS & COEY, 2002; FABRIS, 2007).

Interações entre os núcleos absorvedores com outros núcleos, com elétrons e com campos eletromagnéticos externos podem provocar o deslocamento e/ou o desdobramento de seus níveis de energia, de forma que a energia emitida pela fonte possa não mais ser absorvida. Para contornar este problema, a fonte de radiação é mantida em movimento oscilatório (Figura 2.7), de forma que o efeito Doppler causado por este movimento varie constantemente a energia emitida, possibilitando fazer uma varredura da absorção dentro de uma faixa de energia. É por este motivo que os espectros Mössbauer são geralmente mostrados em relação à velocidade da fonte (em mm s^{-1}).

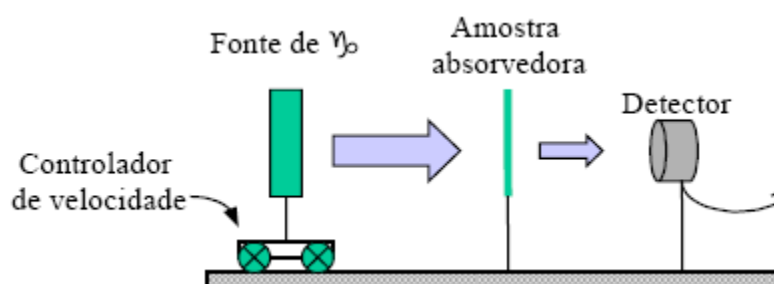


FIGURA 2.7: Esquema de um arranjo experimental para espectroscopia Mössbauer em modo de transmissão, indicando o movimento da fonte. Fonte: Fabris e Coey (2002).

Essas interações do núcleo absorvedor são chamadas de interações Mössbauer ou, mais comumente, interações hiperfinas, dando origem aos denominados parâmetros hiperfinos. Basicamente, existem três tipos de interações, monopolar elétrica, quadrupolar elétrica, dipolar magnética, e seus efeitos sobre o espectro Mössbauer permitem inferir diversas características de uma amostra qualquer (FIG. 2.8).

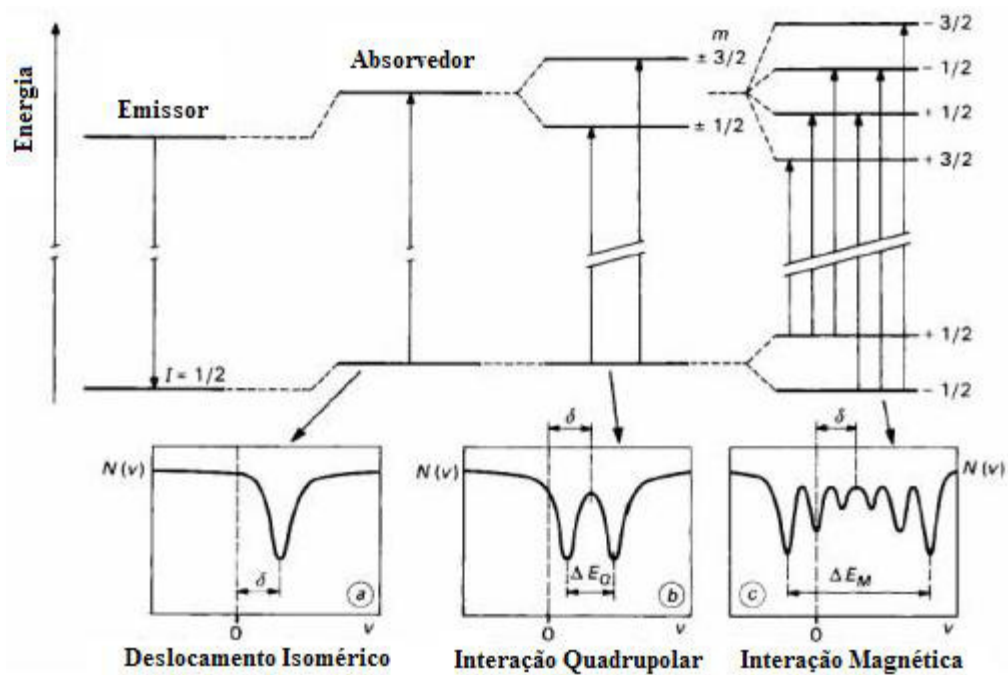


FIGURA 2.8 - Origem dos parâmetros hiperfinos e seus efeitos sobre os espectros. Fonte: Fabris e Coey (2002).

A interação monopolar elétrica ocorre entre os núcleos absorvedores e os elétrons que os cercam. Esta interação está associada a densidade eletrônica ao redor do núcleo absorvedor. Na espectroscopia Mössbauer, esta interação é representada pelo parâmetro hiperfino denominado deslocamento isomérico (δ), que é a medida do deslocamento do centro do espectro em relação ao valor zero da escala de velocidade da fonte. O valor de δ está associado ao estado de oxidação, estado de spin e propriedades de ligação (grau de covalência, eletronegatividade, etc.) do núcleo absorvedor (FABRIS, 2007).

A interação quadrupolar elétrica está relacionada com o acoplamento entre o momento quadrupolar nuclear e um gradiente de campo elétrico ao redor do núcleo. Esta interação leva a um desdobramento parcial dos níveis de energia degenerados do absorvedor (no caso de ausência de campo magnético), ou de um deslocamento dos níveis desdobrados (em presença de campo magnético externo). No caso do ferro, o desdobramento aparece na forma de um duplete centrado em δ , e a distância entre eles é denominada desdobramento quadrupolar (Δ), enquanto no caso do deslocamento quadrupolar (ϵ) é determinado pela média entre as distâncias entre as linhas de ressonância 1-2 e 5-6 do sexteto. O valor de Δ e ϵ está associado à simetria, estado de spin e propriedades de ligação ao redor do núcleo absorvedor.

A interação dipolar magnética representa o acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo absorvedor com um campo magnético. Este campo magnético pode ser originário de outros núcleos presentes na própria amostra ou aplicado externamente (por um ímã, por exemplo). Esta interação provoca o desdobramento completo dos níveis degenerados do núcleo absorvedor, levando, no caso do ferro, a um espectro na forma de um sexteto. O parâmetro hiperfino associado a esta interação é denominado de Campo Hiperfino (B_{hf}), e seu valor está associado às propriedades magnéticas da amostra (ferromagnetismo, antiferrimagnetismo, etc.). O valor de B_{hf} é dado pela distância entre as linhas de ressonância 1 e 6 de um espectro (no caso do ferro).

É importante notar que a interação magnética entre os próprios átomos de uma amostra depende de seu momento dipolar magnético e da velocidade com a qual este momento muda de direção. Assim, é comum a uma fase de determinada amostra não apresentar interação magnética a temperaturas mais elevadas (quando a energia cinética dos átomos reorienta os momentos dipolares mais rapidamente, dificultando a interação), mas apresentem tal interação a temperaturas baixas. Nestes casos, tais fases são denominadas superparamagnéticas.

Com base nestas informações observa-se claramente que a espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente sensível a mudanças na camada de valência, e uma das informações básicas que a técnica fornece é o estado de oxidação do átomo de ferro.

2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo).

Na difração de raios-X a radiação proveniente da fonte selecionada, geralmente Cu, é colidida com o material a ser analisado, e a intensidade do feixe difratado é detectada em função do ângulo de incidência (2θ) (FIG. 2.9) (BLEICHER & SASAKI, 2000).

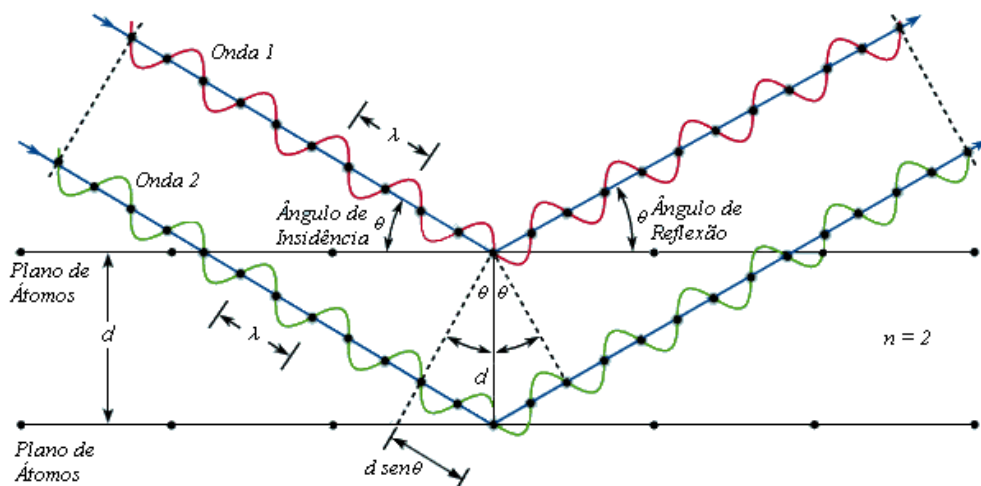


FIGURA 2.9 - Representação esquemática da difração de raios-X entre dois planos de átomos. Fonte: Adaptado de Bleicher & Sasaki (2002).

A intensidade da radiação difratada será máxima quando obedecer à Lei de Bragg definida pela Equação 2.16.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.16)$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância entre os planos cristalinos da amostra;

θ = ângulo de incidência ou reflexão.

Quando a Lei de Bragg é cumprida, há interferência construtiva entre os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos, enquanto para outros ângulos ocorre interferência destrutiva. A partir da Equação de Bragg é possível determinar a distância entre os planos de átomos de uma rede cristalina, necessitando apenas conhecer o comprimento de onda da radiação incidente (devido à fonte de produção de raios-X, tipicamente o cobre) e o ângulo de incidência (obtida através de uma varredura dentro de uma faixa de valores de 2θ).

Para um cristal perfeito e infinito, um difratograma de raios-X apresentaria um conjunto de linhas discretas em ângulos iguais a $n\lambda$. Entretanto, diversos fatores modificam a largura destas linhas (tamanho do cristal, imperfeições da rede cristalina, etc.), formando bandas. A largura de um pico está diretamente ligada à perfeição da rede cristalina. Para materiais cristalinos observam-se tipicamente bandas estreitas, enquanto para materiais totalmente

amorfos observa-se uma única banda larga e pouco intensa. Uma das possíveis formas de se calcular o tamanho médio dos cristalitos (l) é a partir da largura obtida na metade da altura do pico de maior intensidade presente (B). Este cálculo pode ser feito utilizando-se a equação de Scherrer, descrita na Equação 2.17:

$$l = \frac{0,94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.17)$$

Onde:

λ = comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente;

B = é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2θ);

θ = é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda (em radianos).

2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Durante a fase de produção ou análise de materiais sólidos, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Uma das técnicas mais utilizadas para a análise microestrutural é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que se apresenta como a técnica mais adequada para analisar materiais em escala micrométrica e submicrométrica, pois permite alcançar aumentos da ordem de 900.000 vezes, dependendo do material, entretanto, normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação (MALISKA, 2009).

A versatilidade da Microscopia Eletrônica de Varredura se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. A formação de uma imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons primários varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto. De maneira geral, as variações de contraste ponto a ponto ocorrem devido a variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector. Desse modo, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons *Auger*, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações

características sobre a amostra, como topografia da superfície, composição, cristalografia, etc (MALISKA, 2009).

Na Microscopia Eletrônica de Varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície.

Elétrons secundários são por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV. Portanto, os elétrons secundários são definidos somente com base na sua energia cinética. Dentro desta faixa de energia é claro que sempre existirão alguns elétrons retroespalhados que perderam quase toda a sua energia, mas como a sua contribuição é muito pequena eles podem ser efetivamente ignorados. De todos os sinais que podem ser usados para análise de amostras no MEV o sinal de elétrons secundários é o mais usado. Eles fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução.

Já o sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma seqüência de colisões na qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Esses elétrons produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV, uma vez que o contraste resultante deste mecanismo permite que se distinga numa imagem regiões com diferente composição, fornecendo uma imagem característica de variação de composição. O sinal de elétrons retroespalhados também contém informações sobre a topografia da amostra, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados depende do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e até mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente

devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) (MALISKA, 2009).

O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e quando processadas identificam a energia dos raios-X e conseqüentemente seus elementos.

Através dessa técnica é possível se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia eletrônica com informações microcomposicional detalhada. Na microanálise química por energia dispersiva (EDS) o espectro resultante consiste em diversos picos característicos que fornecem os elementos presentes na amostra, através da comparação entre a energia dos diversos picos com as energias dos elementos da tabela. Normalmente os programas de computador já fornecem os possíveis elementos para determinado pico desconhecido. O analista deve decidir qual elemento se encaixa melhor para aquela raia observando se as demais raias para aquele elemento também estão presentes.

2.6 Referências Bibliográficas

AL-HAYEK, N. and DORE, M. (1990). "Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine: en Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron." Water Research **24**(8): 973-982.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A. and MAROTTA, R. (2002). "Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide." Water Research **36**(19): 4691-4698.

ARAUJO, L. A. D. (2005). Manual de Siderurgia. São Paulo, Editora Arte & Ciência.

AZBAR, N.; YONAR, T. and KESTIOGLU, K. (2004). "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent." Chemosphere **55**(1): 35-43.

BLEICHER, L. and SASAKI, J. M. (2000). Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. . Fortaleza, Universidade Federal do Ceará. **Apostila: 20.**

BONIN, P. M. L.; JEDRAL, W.; ODZIEMKOWSKI, M. S. and GILLHAM, R. W. (2000). "Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behaviour of iron in borate buffer and in simulated groundwater." Corrosion Science **42**(11): 1921-1939.

BONIN, P. M. L.; ODZIEMKOWSKI, M. S. and GILLHAM, R. W. (1998). "Influence of chlorinated solvents on polarization and corrosion behaviour of iron in borate buffer." Corrosion Science **40**(8): 1391-1409.

BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; BUFFAT, P. A.; LAIS, P. and KIWI, J. (2003). "Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions." Applied Catalysis B: Environmental **42**(3): 289-303.

CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L. and HAN, S. (1999). "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution." Chemosphere **38**(3): 565-571.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; TORRE, T. and VERDUNA, M. G. (2000). "Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts." Catalysis Today **55**(1-2): 61-69.

CHENG, I. F.; MUFTIKIAN, R.; FERNANDO, Q. and KORTE, N. (1997). "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron." Chemosphere **35**(11): 2689-2695.

CHENG, S.-F. and WU, S.-C. (2000). "The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals." Chemosphere **41**(8): 1263-1270.

CHOU, S. and HUANG, C. (1999). "Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide." Chemosphere **38**(12): 2719-2731.

CHOU, S. S.; HUANG, C. P. and HUANG, Y. H. (2001). "Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported gamma-FeOOH in a fluidized bed reactor: Kinetic approach." Environmental Science & Technology **35**(6): 1247-1251.

CHOU, S. S.; HUANG, Y. H.; LEE, S. N.; HUANG, G. H. and HUANG, C. P. (1999). "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method." Water Research **33**(3): 751-759.

CHOU, S.; HUANG, C. and HUANG, Y.-H. (2001). "Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Oxidation by Supported γ -FeOOH in a Fluidized-Bed Reactor: Kinetic Approach." Environ. Sci. Technol. **35**(6): 1247-1251.

CORNELL, R. M. and SCHWERTMANN, U. (1996). The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim; New York; Basell; Cambridge; Tokyo, VCH.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N. and LAGO, R. M. (2006). "Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xMxO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions." Journal of Hazardous Materials **129**(1-3): 171-178.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D. and LAGO, R. M. (2008). "Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides." Applied Catalysis B: Environmental **83**(1-2): 131-139.

DANTAS, T. L. P.; MENDONCA, V. P.; JOSE, H. J.; RODRIGUES, A. E. and MOREIRA, R. F. P. M. (2006). "Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon." Chemical Engineering Journal **118**(1-2): 77-82.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R. and MISRA, V. N. (2007). "An overview of utilization of slag and sludge from steel industries." Resources, Conservation and Recycling **50**(1): 40-57.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

FABRIS, J. D. (2007). "Espectroscopia MÖSSBAUER - Técnica espectroscópica nuclear, Internet Electron." J. Nanocs. Moletron. **5**(2): 1047-1072.

FABRIS, J. D. and COEY, J. M. D. (2002). Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. **Apostila**. Departamento de Química-ICEX. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y. and LU, G. Q. (2003). "Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction." Water Research **37**(15): 3776-3784.

FENG, W.; NANSHENG, D. and HELIN, H. (2000). "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions." Chemosphere **41**(8): 1233-1238.

GILLHAM, R. W. and O'HANNESIN, S. F. (1994). "Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron." Ground Water **32**(6): 958-967.

HANNA, K.; KONE, T. and MEDJAHDI, G. (2008). "Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation." Catalysis Communications **9**(5): 955-959.

HOU, M.; LI, F.; LIU, X.; WANG, X. and WAN, H. (2007). "The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron." Journal of Hazardous Materials **145**(1-2): 305-314.

IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (2009). Informações e Análise da Economia Mineral Brasileira 4^o Edição. Disponível em : <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000273.pdf>>. Acessado em 04 de janeiro de 2010.

INSTITUTO AÇO BRASIL. (2009). Disponível em < <http://www.ibs.org.br>>. Acessado em 05/06, 2009.

JOHNSON, T. L.; FISH, W.; GORBY, Y. A. and TRATNYEK, P. G. (1998). "Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface." Journal of Contaminant Hydrology **29**(4): 379-398.

JOZWIAK, W. K.; KACZMAREK, E.; MANIECKI, T. P.; IGNACZAK, W. and MANIUKIEWICZ, W. (2007). "Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres." Applied Catalysis A: General **326**(1): 17-27.

KARUNAKARAN, C. and SENTHILVELAN, S. (2006). "Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline." Electrochemistry Communications **8**(1): 95-101.

KLAUSEN, J.; TROBER, S. P.; HADERLEIN, S. B. and SCHWARZENBACH, R. P. (1995). "Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions." Environmental Science and Technology **29**(9): 2396-2396.

KWAN, W. P. and VOELKER, B. M. (2002). "Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite." Environmental Science and Technology **36**(7): 1467-1476.

KWAN, W. P. and VOELKER, B. M. (2003). "Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems." Environmental Science and Technology **37**(6): 1150-1158.

LI, Y. S.; LIU, C. C. and FANG, Y. Y. (1999). "Decolorization of dye wastewater by hydrogen peroxide in the presence of basic oxygen furnace slag." Journal of Environmental

Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **34**(5): 1205-1221.

LIAO, C.-H.; KANG, S.-F. and HSU, Y.-W. (2003). "Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide." Water Research **37**(17): 4109-4118.

LIN, S. H. and LO, C. C. (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater." Water Research **31**(8): 2050-2056.

LIN, S.-S. and GUROL, M. D. (1998). "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications." Environmental Science & Technology **32**: 1417-1423.

LINDSEY, M. E.; XU, G.; LU, J. and TARR, M. A. (2003). "Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins." The Science of The Total Environment **307**(1-3): 215-229.

LU, M.-C.; CHEN, J.-N. and HUANG, H.-H. (2002). "Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide." Chemosphere **46**(1): 131-136.

LUCKING, F.; KOSER, H.; JANK, M. and RITTER, A. (1998). "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution." Water Research **32**(9): 2607-2614.

LV, X.; XU, Y.; LV, K. and ZHANG, G. (2005). "Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **173**(2): 121-127.

MAGALHÃES, F. (2008). Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Departamento de Química. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. **Tese de Doutorado**: 190.

MALISKA, A. M. (2009). Microscopia Eletrônica de Varredura. Departamento de Engenharia Mecânica - EMC. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens - LCMAI. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. **Apostila** 97.

MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D. and CERBONI, L. (2006). "Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 886-892.

MIELCZARSKI, J. A.; ATENAS, G. M. and MIELCZARSKI, E. (2005). "Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions." Applied Catalysis B: Environmental **56**(4): 289-303.

NAM, S. and TRATNYEK, P. G. (2000). "Reduction of azo dyes with zero-valent iron." Water Research **34**(6): 1837-1845.

NANSHENG, D.; TAO, F. and SHIZHONG, T. (1996). "Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe(II)-hydroxy complex I. Photodegradation kinetics." Chemosphere **33**(3): 547-557.

NEYENS, E. and BAEYENS, J. (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." Journal of Hazardous Materials **98**(1-3): 33-50.

NEYENS, E.; BAEYENS, J.; DEWIL, R. and DE HEYDER, B. (2004). "Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering." Journal of Hazardous Materials **106**(2-3): 83-92.

ODZIEMKOWSKI, M. S.; SCHUHMACHER, T. T.; GILLHAM, R. W. and REARDON, E. J. (1998). "Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies." Corrosion Science **40**(2-3): 371-389.

ORTH, W. S. and GILLHAM, R. W. (1996). "Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰." Environmental Science and Technology **30**(1): 66-66.

OTAKE, T.; WESOLOWSKI, D. J.; ANOVITZ, L. M.; ALLARD, L. F. and OHMOTO, H. (2007). "Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions." Earth and Planetary Science Letters **257**(1-2): 60-70.

TANG, W. Z. (2004). Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press.

TANG, W. Z. and CHEN, R. Z. (1996). "Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system." Chemosphere **32**(5): 947-958.

TARR, M. A. (2003). Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications. New York, Marcel Dekker, Inc.

TEIXEIRA, C. P. A. B. and JARDIM, W. F. (2004). Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno Temático**. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. **3**: 83.

WEBER, E. J. and ADAMS, R. L. (1995). "Chemical- and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79." Environmental Science and Technology **29**(5): 1163-1163.

YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P. and KIWI, J. (2004). "Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric." Applied Catalysis B: Environmental **49**(1): 39-50.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral dessa pesquisa é a utilização de um resíduo siderúrgico, o pó do desempoeiramento do alto forno (PAF), para o tratamento de efluentes, através dos processos de adsorção, Fenton modificado e Fenton heterogêneo e redução do Cr(VI).

3.2 *Objetivos específicos*

Como objetivos específicos dessa pesquisa, destacam-se:

- caracterizar físico, químico e morfológicamente o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF);
- investigar a capacidade de adsorção dos corantes vermelho reativo 195 e amarelo reativo 145 no PAF, com a identificação das isotermas, cinética de reação e capacidade de regeneração do adsorvente;
- estudar a remoção da cor, da matéria orgânica e da aromaticidade das soluções dos corantes vermelho reativo 195 e amarelo reativo 145 tratadas através do Fenton modificado, utilizando o PAF como catalisador em pH = 3,0;
- investigar o tratamento térmico do PAF, em atmosfera de N₂ e H₂, para obtenção fases de ferro ativas para o processo de Fenton heterogêneo e redução de Cr(VI);
- investigar a incorporação do piche de alcatrão no PAF a fim de possibilitar a modificação das fases de ferro, através do tratamento térmico em atmosfera inerte, para obtenção de compósitos ativos no processo de Fenton heterogêneo e na redução de Cr(VI);

4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DO DESEMPOEIRAMENTO DA ALA DE CORRIDA DO ALTO FORNO (PAF)

4.1 Introdução

Durante a etapa de redução do processo siderúrgico no alto forno há geração de resíduos como a escória e as lamas e pós dos sistemas de desempoeiramento primário e secundário. Os pós são captados no sistema primário de tratamento dos gases do topo do alto forno, composto na maioria das vezes por um coletor gravitacional do tipo ciclone, e nos exaustores do sistema secundário de desempoeiramento, durante a etapa de vazamento do gusa (corrida), sendo posteriormente dispostos em locais apropriados, ou encaminhados para sinterização. As lamas são geradas no tratamento primário dos gases do alto forno, através de um lavador de gases.

Dados do Instituto Aço Brasil, antigo Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS), indicam que, em 2008, a geração de resíduos e coprodutos aumentaram 9% em relação a 2007, totalizando 23 milhões de toneladas. A geração específica de resíduos no setor também cresceu nos últimos anos. Em 2008, cada tonelada de aço bruto produzida resultou em 681 quilos de resíduos e coprodutos, contra 627 kg gerados em 2007 (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009). As escórias de alto forno e de aciaria representam 80% desse total. O restante é formado por pós dos sistemas de desempoeiramento (11%) e lamas coletadas nas estações de tratamento de efluentes (9%) (METALURGIA & MATERIAIS, 2004).

No alto forno, os pós coletados são uma mistura de óxidos, dos quais os maiores componentes são os óxidos de ferro e os finos de coque ou carvão. Eles também podem conter sílica, cálcio, magnésio e outros óxidos elementares em menor quantidade (DAS *et al.*, 2007). A área onde está localizado o canal que conduz o ferro-gusa a altas temperaturas até o lugar de resfriamento é denominada ala de corrida. Durante essa etapa, há intensa formação de material particulado, proveniente do vazamento do gusa fundido. Esse material, geralmente, é coletado por sistemas exaustores, aglomerando, dessa forma, o resíduo, que recebe a denominação de pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno.

A composição desses materiais depende da fonte de geração. Usualmente, os pós e lamas dos processos siderúrgicos podem conter metais pesados, álcalis e compostos petroquímicos, o que prejudica o reuso direto, uma vez que esses elementos podem causar dificuldades

operacionais no processo primário do alto forno, especialmente o zinco, que possui efeito danoso tanto na operação quanto na qualidade do produto. Além disso, o reuso desses resíduos é dificultado devido à grande proporção de partículas muito finas, gerando uma maior quantidade de pó a ser coletado pelos sistemas de desempoeiramento (DAS *et al.*, 2007).

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para alcançar uma melhor utilização dos finos de ferro presentes nos resíduos das operações primárias da siderurgia, as quais, geralmente, envolvem processos térmicos, hidrometalúrgicos e métodos físico-químicos de beneficiamento. Muitos dos pós e lamas gerados nas indústrias siderúrgicas são reciclados em plantas de sinterização, entretanto a reciclagem desses resíduos pode surtir efeito na qualidade e dureza do sinter e na produtividade do gusa (DAS *et al.*, 2007).

Nos últimos tempos, novos processos têm sido desenvolvidos para tratar os pós e lamas originados dos altos fornos, objetivando o seu reuso no processo siderúrgico, todavia muitos desses processos não alcançaram a escala de testes-piloto. Por outro lado, alguns métodos são inclusive comercializados, porém, devido a questões econômicas, são abandonados, pois ainda é mais viável a extração dos metais das minas do que dos pós dos resíduos (MAKKONEN *et al.*, 2002).

A potencialidade de redução desses resíduos ao ferro elementar é bastante elevada. Pesquisas do Instituto de Tecnologia do Gás (*Institute of Gas Technology*) dos Estados Unidos comprovaram que mais de 95% dos óxidos de ferro contidos no fluxo de resíduos dos sistemas de desempoeiramento do alto forno podem ser reduzidos a ferro elementar. Essa redução depende da quantidade de óxido de ferro presente nos pós coletados, que geralmente varia de 20 a 30 %.

Apesar dos expressivos números do reaproveitamento dos resíduos siderúrgicos no Brasil, a quantidade encaminhada para a disposição final ainda é considerável, tendo alcançado 1.561.836 toneladas no ano de 2008 (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).

A reciclagem e o reuso desses materiais dependem da análise dos compostos presentes e, por isso, a caracterização dos mesmos é uma etapa-chave na escolha das condições experimentais para aplicação dos tratamentos a que serão submetidos.

Das e colaboradores (2007), estudaram a composição química de amostras dos sistemas de desempoeiramento de dois alto fornos na Índia encontrando altas concentrações de carbono e óxido de ferro (hematita), além de álcalis. A TAB. 4.1 apresenta os resultados dessa análise química.

TABELA 4.1 – Análise química dos resíduos de desempoeiramento do Alto forno de duas usinas siderúrgicas na Índia

Constituintes	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)
Fe ₂ O ₃	51,10	49,50
Carbono	29,90	33,62
SiO ₂	6,31	8,30
Al ₂ O ₃	5,12	2,54
CaO	4,90	1,96
MgO	0,88	1,33
Pb	0,024	0,019
Zn	0,042	0,028
MnO	0,58	0,02
K ₂ O	1,22	0,154
Na ₂ O	0,47	0,07

Fonte: Das et al. (2007)

Nesta pesquisa, utilizou-se o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) de uma usina siderúrgica integrada a coque, cordialmente cedido pela Gerdau Aço Minas – Unidade Ouro Branco. As análises de caracterização são apresentadas na TAB. 4.2.

TABELA 4.2 - Resultados da caracterização do pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno

Parâmetros	Valores
Área BET (m ² .g ⁻¹)	3,4
Volume total do poro (cm ³ .g ⁻¹)	1,11x10 ⁻³
Diâmetro do poro (nm)	13,2
Tamanho das partículas	99,6% < 75µm
pH _{pcz}	10,0
	Elementos maiores:
	Fe, O
Fluorescência de raios-X	Elementos menores:
	Si, Al, S, P, Mg
	Elementos traços:
	Mn, Cr, Ti, V, Ca, K, Cl, Na

Fonte: Amorim, 2007.

De acordo com TAB. 4.2 é possível notar que o resíduo utilizado possui uma área superficial relativamente pequena. Trata-se de um pó bastante fino e que possui um ponto de carga zero

(pcz) elevado. Além disso, nota-se a abundância, mesmo que qualitativamente, de óxidos de ferro, identificados pela fluorescência de raios-X.

A presença dos óxidos de ferro no resíduo PAF despertou o interesse deste trabalho, uma vez que a utilização do PAF foi comprovadamente eficiente para descolorir corantes têxteis através do processo Fenton modificado (AMORIM, 2007). A caracterização das propriedades físico-químicas, morfológicas, cristalinas e magnéticas do PAF é objeto desse capítulo com intuito de se conhecer os compostos presentes e, principalmente, as fases de ferro, como base fundamental para delimitação dos experimentos e definição da aplicabilidade da utilização do PAF como catalisador nos processos Fenton e outras aplicações ambientais (i.e. adsorção, redução).

4.2 Objetivos

O objetivo geral do presente capítulo é caracterizar através das propriedades morfológicas, químicas e físicas, o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF). Como objetivos específicos destacam-se:

- investigar as características de área superficial, volume e diâmetro dos poros do PAF, apresentando as isotermas de adsorção e dessorção;
- caracterizar a morfologia da superfície do PAF, através de análises por MEV;
- caracterizar a composição química das partículas do PAF observadas por análises EDS;
- determinar os principais constituintes químicos do PAF;
- identificar as fases de óxidos de ferro presentes no PAF, através das análises de difração de raios X e quantificar as proporções de cada fase através dos espectros de Mössbauer;
- determinar a magnetização espontânea do PAF objetivando a separação magnética;
- investigar quali e quantitativamente a lixiviação de metais do PAF em meio ácido e alcalino.

4.3 Material e métodos

4.3.1 Material

4.3.1.1 Resíduo

Nesta pesquisa, utilizou-se o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) de uma usina siderúrgica integrada a coque. Todas as análises de caracterização foram feitas na forma *in natura* do resíduo.

4.3.1.2 Reagentes

O pH das soluções foi ajustado com NaOH e H₂SO₄ 1N. Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica.

4.3.2 Métodos Analíticos

4.3.2.1 Área BET

Os valores de área superficial foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb 1, no laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química– UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio (gasoso) com ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (c.a. 300 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 150 °C durante 17 h antes da análise.

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para identificação da morfologia do resíduo testado, assim como as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para caracterização dos elementos presentes no PAF, foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento FEI - QUANTA 200F, canhão FEG, com as amostras fixadas em fita de carbono.

4.3.2.3 Composição química

As análises da composição química do resíduo foram realizadas no Laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG repassadas pela Gerdau Aço Minas.

4.3.2.4 Difração de raios-X

A identificação das fases cristalinas do PAF foram obtidas por difração de raios-X realizadas em um equipamento Rigaku Geiger-Flex 2037, no Laboratório de Difração de Raios-X - Departamento de Química da UFMG, utilizando radiação de $\text{CuK } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ e cristal monocromador de grafita entre o intervalo (2θ): $5 - 90^\circ$ com velocidade de varredura 4° min^{-1} .

O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

4.3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

As fases de ferro foram identificadas e quantificadas através dos espectros Mössbauer. As análises foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha\text{-Fe}$ como padrão). Neste trabalho, os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão, onde são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor.

4.3.2.6 Magnetização espontânea

A magnetização do PAF foi medida com o objetivo de verificar a possibilidade de separação magnética do PAF nas diferentes aplicações práticas, para tratamento de efluentes líquidos, permitindo também desse modo uma fácil recuperação e reutilização do material.

As medidas de magnetização foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, constituído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. A magnetização é medida por interação digital do sinal de voltagem quando a amostra passa livremente por duas bobinas coletoras do sinal, localizadas na região central do cilindro.

4.3.3 Ensaios Experimentais

4.3.3.1 Testes de lixiviação de metais

Uma vez que é sabido que os resíduos siderúrgicos possuem metais pesados em sua composição, ensaios de lixiviação utilizando o PAF foram conduzidos em meio ácido e meio alcalino. O objetivo destes testes foi de investigar qualitativamente e quantitativamente os metais que poderiam se dissolver na massa líquida, em meio ácido e básico, para averiguar a viabilidade da aplicação prática do PAF no tratamento de efluentes, especialmente no que diz respeito ao lançamento desses efluentes tratados.

Dessa forma, os ensaios de lixiviação de metais foram conduzidos em triplicada, através da adição de 1 g/L do PAF *in natura* em água deionizada, em erlenmeyers de 250 mL, agitados em *shaker* por 48 e 72 horas, mantendo-se o pH = 3,0. Os ensaios em meio alcalino foram realizados da mesma forma, mas com o pH natural da mistura de resíduo e água (variando de 8,0 a 10,0), e diferentes dosagens de resíduo (1, 5, 10, 50 e 100 g/L).

As determinações dos teores de metais foram realizadas no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia – UFMG, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, Modelo 3300 Modo Chama, nas amostras filtradas em membranas de nitrocelulose de 0,45 µm – Sartorius.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A morfologia do pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) foi analisada por MEV, e sua composição caracterizada por EDS. As imagens obtidas por MEV com diferentes regiões de aumento são mostradas na FIG. 4.1 e na FIG. 4.2.

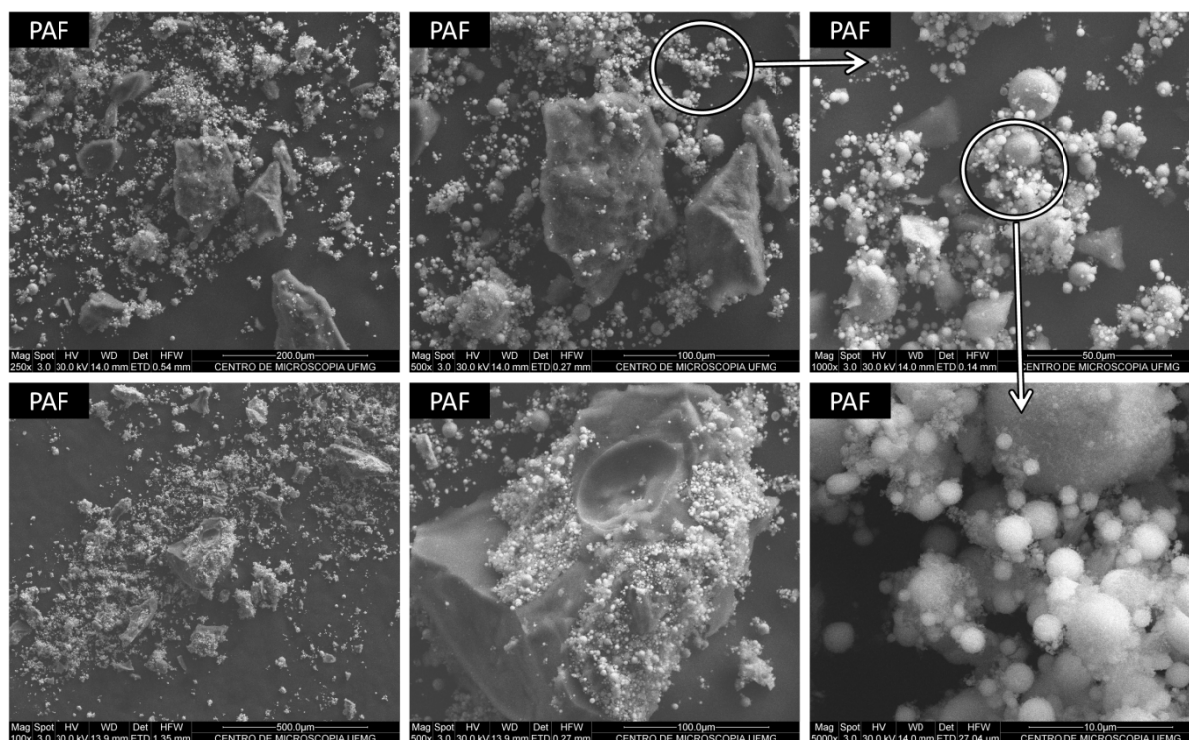


FIGURA 4.1 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV. O detalhe mostra a indicação das regiões de aumento. Magnitude de aumento de 250x, 500x e 1000x (superior) e 100x, 500x e 5000x (inferior).

As micrografias (FIG. 4.1) mostram a presença de grande número de partículas bem delimitadas de formato esférico, variando entre 1 a 15 μm , e de partículas com arestas irregulares, com dimensões variadas da ordem de 50 a 100 μm . Essa distribuição de partículas (esféricas e irregulares) mostra-se uniforme para toda a amostra analisada.

Na FIG. 4.2 o aumento das regiões com predominância das partículas esféricas permite visualizar a aglomeração de esferas ainda menores, com diâmetro menor que 1 μm .

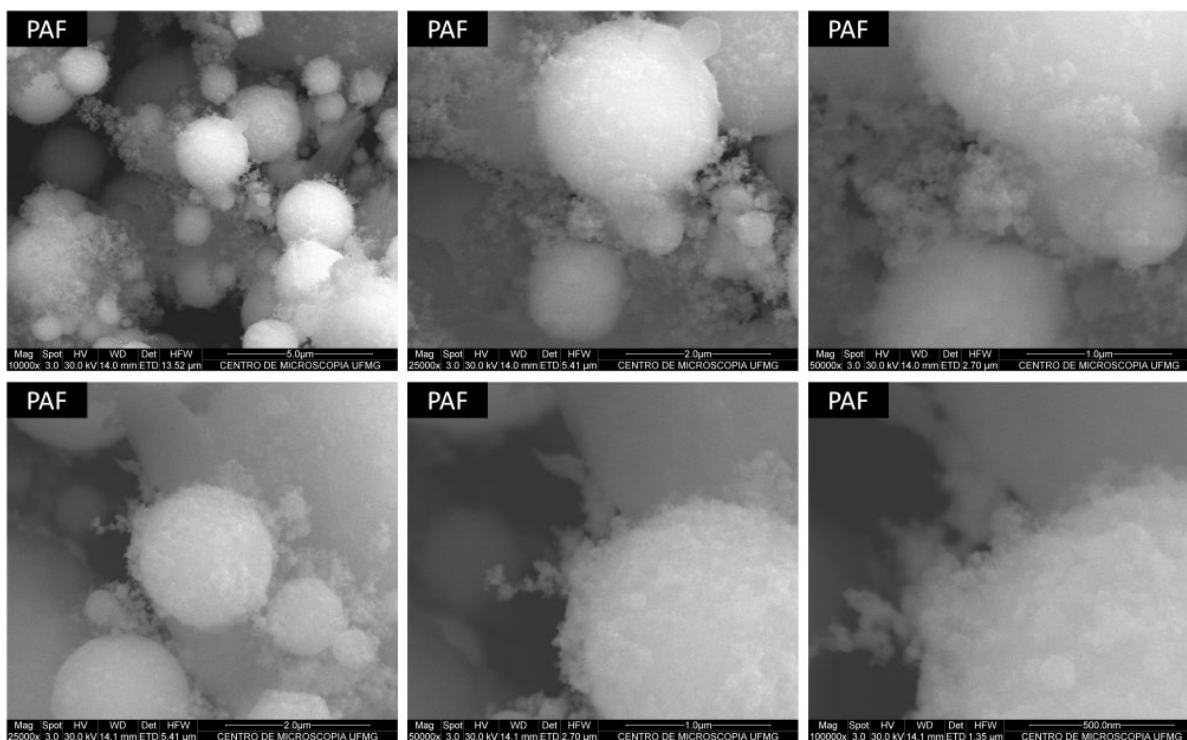


FIGURA 4.2 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV.

A FIG. 4.3 mostra as micrografias das mesmas áreas obtidas pela técnica de elétron secundário (A) e por elétron retroespalhado (B), juntamente com os espectros obtidos por EDS para as regiões 1 e 2 indicadas.

As áreas mais claras observadas nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados (B) sugere a presença de materiais com maiores densidades, tais como metais. Na FIG. 4.3 nota-se a existência de partículas esféricas dentro e sobre a partícula de formato irregular. De acordo com os espectros de EDS, a região (1) contém basicamente carbono em sua composição, devido, provavelmente à presença dos finos de coque no PAF, com traços de Ca, Si, Al, Fe e O. A região (2), por sua vez, apresenta predominância de Fe e O em sua composição, além de Si, Al, e C (provavelmente devido ao material de fixação das amostras). Esses resultados estão de acordo com os resultados das análises de composição química aproximada do PAF, relatados no item 4.4.3.

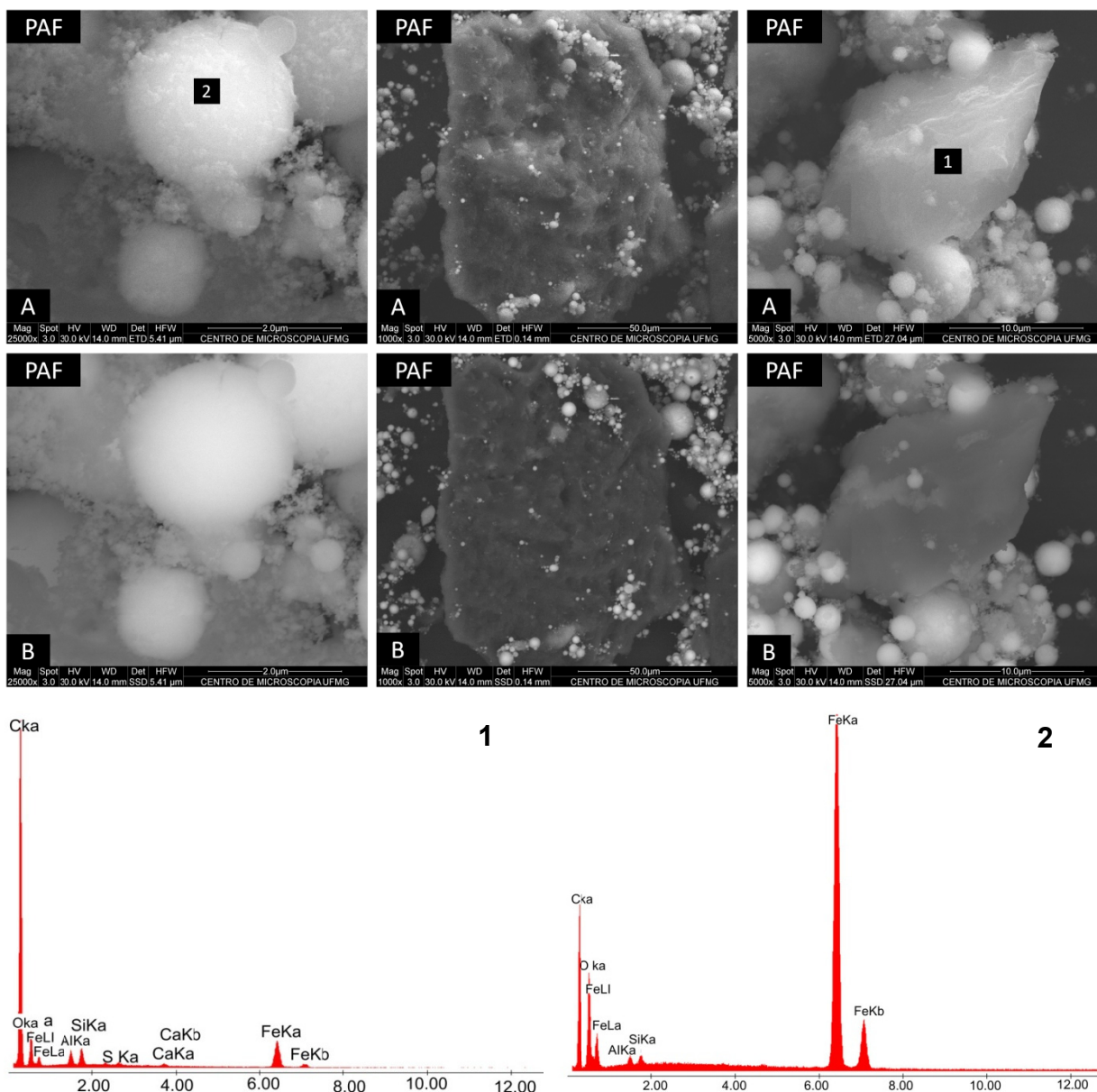


FIGURA 4.3 - Morfologia da superfície do PAF, através da análise de MEV, e espectro da composição química obtido por EDS, para as regiões 1e 2 indicadas (eixo em keV).

4.4.2 Área superficial BET e diâmetro dos poros

O pó do desempoeiramento da ala de corrida foi também analisado por adsorção de nitrogênio (BET) para a determinação da área superficial e a presença de poros (FIG. 4.4 e 4.5). A análise da isoterma de adsorção por BET (FIGURA 4.4) mostrou uma área superficial de 3,3 m²/g.

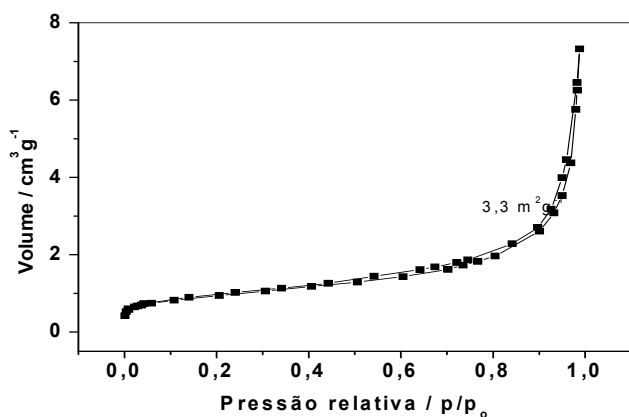


FIGURA 4.4 - Isotherma de adsorção e dessorção para o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno

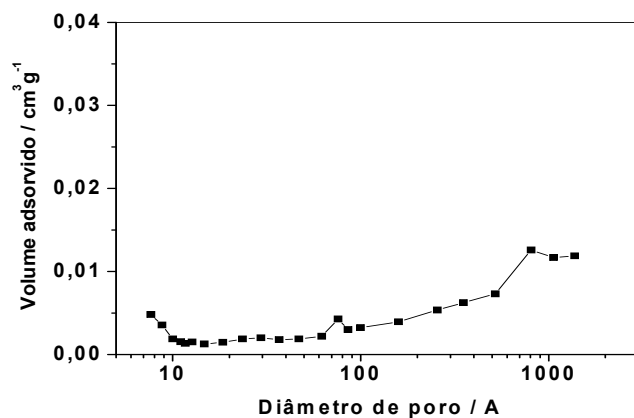


FIGURA 4.5 - Diâmetro dos poros para o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno

Com relação ao diâmetro dos poros (FIGURA 4.5) é possível observar uma predominância de macroporos, maior que 500 Å (50 nm), e a presença de pequena mesoporosidade, entre 20 a 500 Å (2 a 50 nm).

4.4.3 Caracterização química

Os resultados da composição química dos principais componentes do resíduo do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno são apresentados na TAB. 4.3.

TABELA 4.3 – Resultados da composição química do principais componentes do resíduo do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno.

Constituintes Principais	Composição (%)
FeT	54,2
C	13,9
SiO ₂	4,2
CaO	2,3
Al ₂ O ₃	1,2
MnO	0,6
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,5
MgO	0,3
S	0,3
P	0,1
ZnO	0,1
Ni	0,1

Fonte: Gerdau Aço Minas (2006).

De acordo com esses resultados é possível verificar que o PAF possui uma grande quantidade de ferro e carbono. Há também metais alcalinos e alcalinos terrosos (Ca, Na e K), sílica e compostos derivados de materiais refratários (óxidos de magnésio, manganês e a alumina), utilizados como revestimento do alto forno e no fechamento do furo de corrida. Esses materiais podem ser também de origem do próprio minério de ferro, que podem possuir em sua constituintes não ferríferos como quartzo (SiO_2), fosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$), carbonatos como calcita (CaCO_3) e dolomita, $(\text{CaCO}_3)(\text{MgCO}_3)$, e aluminatos ou silico-aluminatos, componentes das argilas (ARAUJO, 2005). Em menor quantidade, também compõem o material o zinco e o níquel.

4.4.4 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X mostrados na FIG. 4.6 confirmam a elevada presença de óxidos de ferro no PAF.

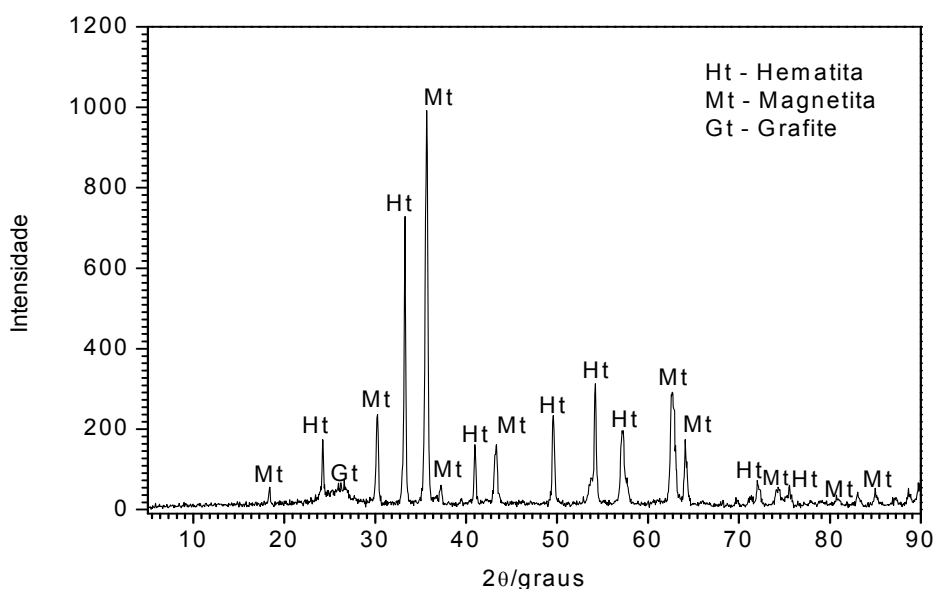


FIGURA 4.6 - Análise de difração de raios-X (DRX) do resíduo da ala de corrida do alto forno.

Nota-se a presença de hematita e magnetita além da presença de grafite.

4.4.5 Mössbauer

Os óxidos de ferro presentes no PAF foram analisados por espectroscopia Mössbauer de transmissão a temperatura ambiente (FIG. 4.7). Os parâmetros hiperfinos obtidos para estes materiais são apresentados na TAB. 4.6.

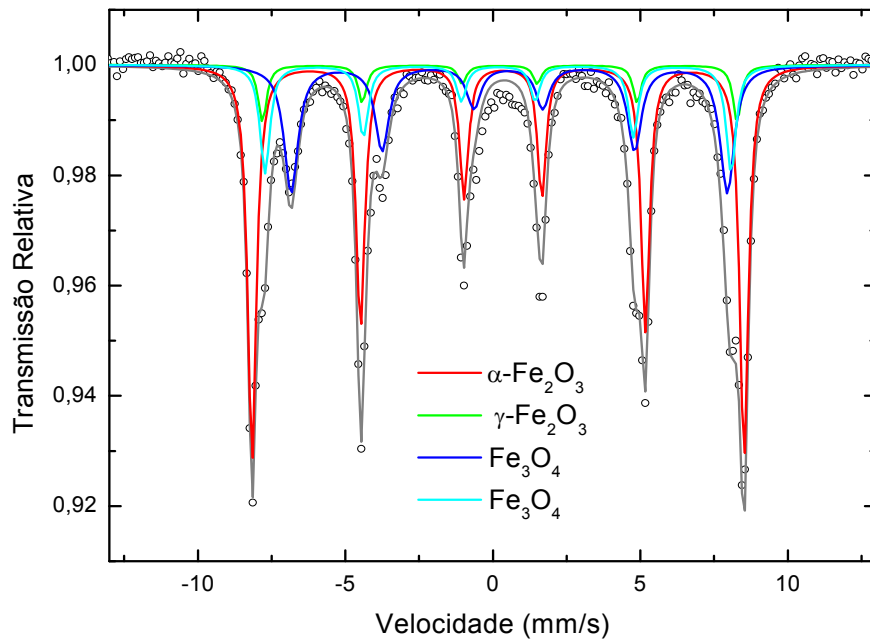


FIGURA 4.7 - Resultado da análise de Mössbauer do PAF.

TABELA 4.4 - Parâmetros hiperfinos da amostra resíduo da ala de corrida

Fase	$\delta \pm 0.05$ (mm/s)	$\epsilon \pm 0.05$ (mm/s)	$B_{HF} \pm 0.7$ (T)	Área ± 1 (%)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,16	51,7	51
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,33	-0,01	49,8	7
$(\text{Fe}_3\text{O}_4)^*$	0,27	-0,04	48,9	15
$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}^{**}$	0,63	-0,03	45,8	27

* (Fe_3O_4) = sítio tetraédrico ou "A" da magnetita

** $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$ = sítio octaédrico ou "B" da magnetita

Os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos (FIG. 4.8 e TAB. 4.4) obtidos para a amostra do resíduo da ala de corrida confirmam a presença das fases óxidos de ferro, apresentado quatro sextetos referentes às fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 51\%$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 7\%$) e magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = 42\%$ sítios tetraédricos e octaédricos).

4.4.6 Magnetização espontânea

O pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno foi caracterizado por medidas de magnetização espontânea realizadas a temperatura ambiente, a fim de verificar a possibilidade de separação magnética das soluções aquosas. O valor obtido foi de $37 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Os valores teóricos de magnetização espontânea para magnetita e maghemita, segundo Karunakaran &

Senthilvelan (2006), são de 100 e 60 J T⁻¹kg⁻¹. O valor encontrado para o PAF é relativamente menor devido, principalmente, à menor cristalinidade dos materiais, justificada pela presença de hematita, e à presença de impurezas, como quartzo, finos de coque e materiais amorfos. Entretanto, apesar do valor encontrado de magnetização espontânea do PAF ser inferior aos valores teóricos, ensaios preliminares mostraram que grande parte do material em questão (PAF) pode ser removido de soluções aquosas utilizando um imã, restando uma fração de pó mais fino e em suspensão.

4.4.7 Ensaios de lixiviação

4.4.7.1 Lixiviação de metais em meio ácido

O estudo da lixiviação de metais foi realizado expondo-se o PAF (1 g/L) em diferentes tempos de contato em água com pH em torno de 3,0 do início ao fim do experimento. A TAB. 4.5 apresenta os resultados das análises de metais realizadas após 48 e 72 horas de contato. Os ensaios foram realizados de maneira semelhante durante pelo menos 3 vezes, em dias diferentes, desse modo, a média dos resultados refere-se à diferentes amostras.

TABELA 4.5 – Resultados médios, desvios padrão, máximos e mínimos, das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para diferentes tempos de contato, utilizando-se 1 g/L do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno em meio aquoso ácido (pH=3,0).

Tempo (horas)	Metais (mg/L)												
	Cr _T	Al _T	Pb _T	Cd _T	K _T	Ca _T	Mg _T	Mn _T	Fe _T	Ni _T	Zn _T	Cu _T	
48	Méd.	<0,05	<1,0	<0,2	<0,02	1,79	2,34	0,33	0,64	9,56	0,13	0,13	<0,05
	D.P.	-	-	-	-	0,79	0,73	0,06	0,12	2,92	0,04	0,02	-
	Máx.	-	-	-	-	3,30	3,68	0,43	0,81	13,30	0,18	0,17	-
	Mín.	-	-	-	-	1,15	1,76	0,26	0,52	6,45	0,09	0,10	-
72	Méd.	<0,05	1,13	<0,2	<0,02	2,45	2,11	0,45	0,72	8,96	0,12	0,17	<0,05
	D.P.	-	0,12	-	-	0,97	1,85	0,19	0,02	3,23	0,01	0,05	-
	Máx.	-	1,2	-	-	3,45	4,24	0,67	0,73	11,12	0,12	0,21	-
	Mín.	-	1,0	-	-	1,51	0,86	0,33	0,70	5,25	0,11	0,12	-

De acordo com os resultados reportados na TAB. 4.5 não houve lixiviação de cromo, chumbo e cobre em concentrações superiores ao limite de detecção analítico. Para o cádmio apenas seis amostras das quinze analisadas apresentaram resultados acima do limite de detecção, entretanto com valores bastante próximos ao limite. O alumínio apresentou concentrações acima de 1,0 mg/L (limite de detecção) para tempo de contato superior a 72 horas.

O potássio e cálcio apresentaram valores entre 1,15 a 3,10 mg/L e 0,35 a 4,24 respectivamente, sendo que as concentrações de cálcio lixiviadas diminuíram com o tempo. Para o magnésio e manganês as concentrações encontradas no lixiviado foram relativamente baixas (0,26 a 0,67 mg/L e 0,52 a 1,33 mg/L, respectivamente); o mesmo foi verificado para o zinco e níquel.

O ferro apresentou os maiores resultados de lixiviação, alcançando o valor de 13,30 mg/L em 48 horas de tempo de contato.

A FIG. 4.8 apresenta as médias dos resultados dos ensaios de lixiviação, para os metais, em diferentes tempos de contato, utilizando-se 1 g/L do resíduo e pH= 3,0 do início ao fim dos experimentos. De acordo com essa figura é possível perceber que os resultados de 72 horas de lixiviação estão próximos dos resultados de 48 horas de lixiviação, indicando que o sistema atinge o equilíbrio com 48 horas de lixiviação.

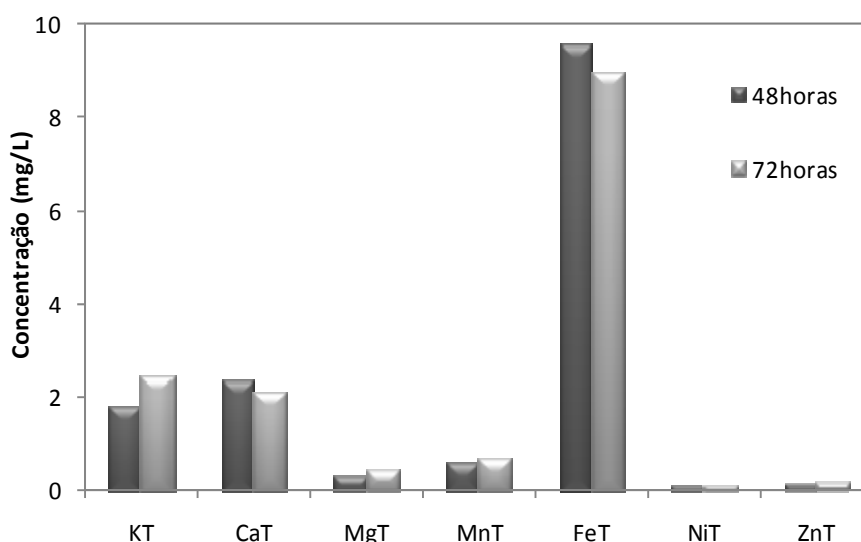


FIGURA 4.8 – Valores médios dos resultados das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para diferentes tempos de contato, utilizando-se 1 g/L do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno em meio aquoso ácido (pH=3,0).

4.4.7.2 Lixiviação de metais sem correção de pH

Paralelamente aos ensaios de lixiviação ácida foram realizados ensaios com diferentes dosagens do PAF. O pH inicial desses ensaios variou de acordo com a dosagem de PAF utilizada, e os valores são apresentados na TAB. 4.6, que apresenta os resultados das análises

de metais realizadas nos ensaios de lixiviação com tempo de contato de 39 horas e diferentes dosagens do resíduo, em contato com água, sem ajuste de pH.

TABELA 4.6 – Resultados das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, em 39 horas, com diferentes dosagens do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno, sem correção de pH

Dosagem	pH	Metais (mg/L)											
		Cr _T	Al _T	Pb _T	Cd _T	K _T	Ca _T	Mg _T	Mn _T	Fe _T	Ni _T	Zn _T	Cu _T
1g/L	7,61	<0,05	<1,0	<0,2	0,02	7,15	7,80	0,18	<0,02	0,58	<0,05	0,10	<0,05
5g/L	8,21	<0,05	<1,0	<0,2	0,02	15,1	10,70	0,12	<0,02	0,56	<0,05	0,10	<0,05
10g/L	8,87	<0,05	<1,0	<0,2	0,02	41	11,90	0,09	<0,02	1,00	<0,05	0,08	<0,05
50g/L	10,02	<0,05	1,1	<0,2	0,02	134	6,10	0,20	<0,02	3,52	0,11	0,25	<0,05
100g/L	10,25	0,05	1,5	<0,2	0,03	221	5,10	0,36	0,08	6,50	<0,05	0,43	0,05

De acordo com os resultados da TAB. 4.6 as concentrações lixiviadas de chumbo estiveram abaixo do limite de detecção analítico para todas as dosagens do resíduo testadas. Para o cromo, manganês e níquel, os resultados também estiveram, em grande parte, abaixo do limite de detecção, com exceção das dosagem de 50 g/L e 100 g/L, onde foram encontradas concentrações ligeiramente acima limite do analítico desses metais (0,05, 0,08 e 0,11, respectivamente). O alumínio foi detectado apenas nas dosagens de 50 e 100 g/L de resíduo, sendo o máximo valor de 1,5 mg/L. O cádmio apresentou concentrações bastante próximas do limite de detecção analítico, que era de 0,02 mg/L. O potássio e o cálcio apresentaram os maiores resultados, como pode ser observado na FIG. 4.9. O magnésio e o zinco apresentaram valores relativamente baixos (0,09 a 0,36 mg/L e 0,08 a 0,43 mg/L, respectivamente). O ferro apresentou uma lixiviação crescente com relação à dosagem do resíduo, entretanto valores significantes só foram alcançados para grandes dosagens do resíduo (6,50 mg/L de Fe para 100 g/L de resíduo).

A FIG. 4.9 ilustra a variação da concentração de metais lixiviados em relação à dosagem do resíduo, após 39 horas, em pH básico, com detalhe para a variação do pH com a dosagem do resíduo. Cabe ressaltar o aumento do pH com o aumento da dosagem do resíduo, indicando a hidrólise alcalina dos constituintes inorgânicos, devido principalmente aos teores de álcalis (Ca, K, Mg) do material.

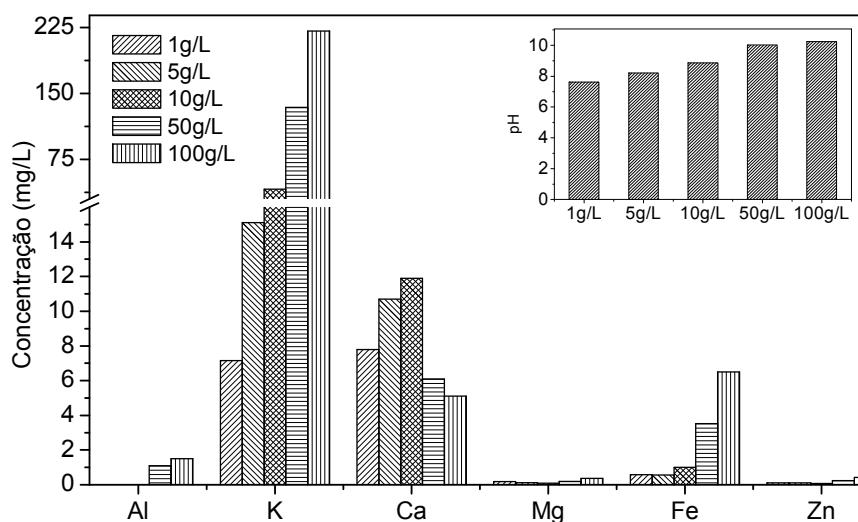


FIGURA 4.9 – Variação das concentrações de metais obtidas nos ensaios de lixiviação, para o tempo de contato de 39 horas, para diferentes dosagens do pó de desempoeiramento da ala de corrida do alto forno. Detalhe para a variação do pH em relação à dosagem do resíduo.

A análise dos resultados de lixiviação de metais pelo PAF indicou que a aplicação prática desses resíduos não representa limitações para o tratamento de efluentes líquidos, em meio ácido e alcalino, no que diz respeito à dissolução de metais pesados, uma vez que as concentrações de todos os metais analisados, na fração líquida, mostraram-se inferiores aos limites preconizados pela legislação ambiental vigente no país e no estado de Minas Gerais, Resolução CONAMA 357/05 e Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG 01/08, para lançamento de efluentes.

A presença de metais alcalinos na composição do PAF levou ao aumento do pH com o aumento da dosagem do resíduo. Essa característica pode representar uma vantagem quando da utilização desse resíduo no tratamento de efluentes ácidos.

4.5 Conclusões

De acordo com a caracterização do resíduo siderúrgico, o pó do desempoeiramento do alto forno, pode-se concluir que:

- as análises de BET e diâmetro dos poros confirmaram a baixa área superficial do PAF (3,3 m²/g) e a predominância de macroporos;
- as análises de MEV identificaram as feições morfológicas do PAF caracterizadas por agrupamentos formados com partículas irregulares e esféricas;
- os espectros de EDS identificaram a composição das partículas esféricas com predominância de Fe e O, além de Si, Al . Para as partículas irregulares o EDS identificou a predominância de carbono com traços de Ca, Si, Al, Fe e O;
- a análise da composição química confirmou a presença de grandes quantidades de ferro e carbono e também a presença de metais alcalinos e compostos derivados de materiais refratários;
- os difratogramas de raios-X revelaram a presença dos óxidos de ferro de magnetita e hematita, além de grafite;
- os espectros de Mössbauer confirmaram a presença da hematita e magnetita, encontrando 51% de hematita e 42 % de magnetita com sítios octaédricos e tetraédricos, além de 7% de maghemita;
- o valor encontrado para a magnetização espontânea foi de 37,33 J T⁻¹ kg⁻¹, possibilitando a separação magnética de grande parte do PAF de soluções aquosas;
- os ensaios de lixiviação de metais em pH ácido indicaram a presença de quantidades consideráveis de ferro, além de quantidades moderadas de potássio e cálcio, e menores quantidades de manganês, magnésio, níquel e zinco;
- os ensaios de lixiviação de metais em pH básico indicaram a presença de quantidades consideráveis de potássio e cálcio;
- todos os metais quantificados, dissolvidos em meio ácido e alcalino, apresentaram-se abaixo do limite exigido para lançamento de efluentes, de acordo com a legislação vigente.

4.6 Referências Bibliográficas

AMORIM, C. C. D. (2007). Avaliação do Uso de Resíduo Siderúrgico na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. **Dissertação de Mestrado**: 96.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R. and MISRA, V. N. (2007). "An overview of utilization of slag and sludge from steel industries." Resources, Conservation and Recycling **50**(1): 40-57.

MAKKONEN, H. T.; HEINO, J.; LAITILA, L.; HILTUNEN, A.; PÖYLIÖ, E. and HÄRKKI, J. (2002). "Optimisation of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge." Resources, Conservation and Recycling **35**(1-2): 77-84.

METALURGIA & MATERIAIS (2004). Lixo não, subproduto: Siderúrgicas elevam índices de reutilização e de comercialização de resíduos industriais. Revista Metalurgia & Materiais.

INSTITUTO AÇO BRASIL. (2009). Disponível em <<http://www.ibs.org.br>>, acessado em 05 junho de 2009.

5 ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS NO PAF

5.1 Introdução

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seus processos. Os reagentes químicos utilizados são de composição bastante diversificada, variando de compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos. A presença de baixíssimas concentrações de corantes (menores que 1 mg.L^{-1}) no efluente é visível e considerada indesejável (ROBINSON *et al.*, 2001). O lançamento desses efluentes em ambientes naturais é problemático tanto para a vida aquática quanto para os humanos, devido aos seus efeitos mutagênicos (LUCAS & PERES, 2006). A remoção da cor dos efluentes líquidos da etapa de tingimento é um dos muitos problemas das indústrias têxteis; devido à utilização de grandes quantidades de água, torna-se desejável a reutilização total ou parcial dos efluentes após o tratamento adequado.

Mais de 90% dos 4000 corantes testados pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry* (ETAD) apresentaram toxicidade com as maiores taxas encontradas entre corantes básicos e diretos diazo (ROBINSON *et al.*, 2001). Além disso, o extenso uso de corantes azo tem mostrado que alguns deles formam subprodutos carcinogênicos, como as aminas aromáticas (CICEK *et al.*, 2007).

Técnicas de remoção de corantes incluem a coagulação/floculação (PAPIC *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2006), a ultrafiltração (ZAGHBANI *et al.*, 2007), a osmose inversa (SOSTAR-TURK *et al.*, 2005), e a adsorção (ORFAO *et al.*, 2006; CICEK *et al.*, 2007).

Dentre as várias tecnologias de tratamento, a adsorção em carvão ativado tem sido considerada uma das mais efetivas e viáveis metodologias de tratamento físico-químico. Entretanto, o carvão ativado é avaliado comercialmente como de alto custo. Sendo assim, há a necessidade de se pesquisar novos materiais adsorventes efetivos e de baixo custo, que possam ser aplicados no controle da poluição dos ambientes aquáticos.

Na catálise heterogênea, o fenômeno de adsorção tem extrema importância, pois pelo menos um dos reagentes deve estar aderido, de alguma maneira, à superfície do catalisador, por um período significativo. Como esse processo de adesão à superfície é importante para a catálise, é necessário primeiro conhecer os detalhes da sua natureza. Além do mais, são poucas as

expectativas de entendimento do mecanismo e da cinética da catálise heterogênea, a não ser que primeiro compreendam-se as características do processo de adsorção (CIOLA, 1981).

A utilização de resíduos sólidos como matéria prima tornou-se uma das grandes metas de projetos de pesquisas industriais, institutos de pesquisas e universidades que desenvolvem atividades em engenharia. Esse conceito de aproveitamento e reutilização de resíduos também foi utilizado neste trabalho, o qual buscou empregar um resíduo abundante e de baixo custo no tratamento de efluentes líquidos.

5.1.1 Adsorção

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na fronteira entre duas fases, enquanto outros são iniciados na interface. A mudança da concentração de uma determinada substância na interface, em comparação com as fases vizinhas, é chamada de adsorção. Dependendo do tipo das fases que estão em contato, podemos considerar esse processo nos seguintes sistemas: líquido-gasoso, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gasoso (DABROWSKI, 2001).

Em um sistema sólido-líquido de adsorção, o material sólido é considerado adsorvente, e é nele em que as partículas serão aderidas. Em um sistema de adsorção, há um equilíbrio entre o adsorvente e toda a massa da fase em questão (sólida, líquida ou gasosa), estabelecido pela camada interfacial, que consiste em duas regiões, a região do campo de força da superfície do sólido e a da camada superficial do sólido.

Dessa forma, a adsorção é definida como o processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial, enquanto dessorção indica o processo inverso. O material no estado adsorvido é definido como adsorvato. A penetração pelas moléculas de adsorção para a massa da fase de sólidos é denominada absorção.

O equilíbrio entre a massa da fase principal e a camada superficial do sólido pode ser estabelecido pela existência de partículas neutras ou iônicas. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado pela dessorção simultânea de uma quantidade equivalente dessas espécies, esse processo é considerado uma troca iônica. A adsorção pode resultar de interações de Van der Waals; nesse caso, a atração entre a superfície do sólido e as moléculas adsorvidas é de natureza física, o que denominamos adsorção física ou fisissorção.

A natureza fraca dessas ligações resulta na reversibilidade desse tipo de adsorção. Por outro lado, se as forças de atração se devem à ligação química, o processo de adsorção é chamado de quimissorção. A remoção de espécies adsorvidas quimicamente na superfície sólida é mais difícil, devido à maior força da ligação (GUPTA & SUHAS, 2009).

Em condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição na energia livre e pelo aumento da entropia do sistema de adsorção sendo, portanto, um processo exotérmico (DABROWSKI, 2001).

Quando as partículas de um adsorvente são colocadas em uma solução contendo solutos orgânicos e a mistura é agitada para alcançar o contato adequado, ocorre a adsorção do soluto. A concentração deste irá decrescer de uma concentração inicial C_0 , até um valor de equilíbrio C_e , se o tempo de contato for suficientemente longo. À temperatura constante, o balanço de massa no sistema (equação 5.1) permite calcular a concentração do soluto na fase sólida (x/m) em equilíbrio com a concentração na fase fluida (C_e) (REYNOLDS & RICHARDS, 1996).

$$\frac{x}{m} = q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad (5.1)$$

Onde:

x = massa de soluto adsorvido (mg);

m = massa de adsorvente utilizada (g);

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

C_0 = concentração inicial do soluto (mg/L);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (resíduo) (g).

5.1.2 Cinética de adsorção

Os dados da cinética de adsorção são geralmente obtidos para entendimento da dinâmica do processo de adsorção de acordo com a ordem da reação. Em geral, utilizam-se para tratamento

dos dados as equações cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens. De acordo com o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 5.2 (MALIK, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5.2)$$

Onde q_e e q_t referem-se a quantidade de corante adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k_1 é a constante de equilíbrio (min^{-1}) para a sorção de pseudoprimeira ordem. Integrando a Equação 5.2 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 5.3:

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1}{2,303} t \quad (5.3)$$

Dessa forma os valores da constante de equilíbrio, k_1 , da capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , e do coeficiente de correlação, r^2 , são calculados através do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

Para o modelo de pseudossegunda ordem, a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 5.4 (MALIK, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.4)$$

onde k_2 é a taxa de equilíbrio de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando a Equação 5.4 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 5.5:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.5)$$

Rearranjando a Equação 5.5 para obtermos uma forma linear temos a Equação 5.6:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.6)$$

Se a cinética de pseudossegunda ordem for adequada, o gráfico t/q_t versus t mostrará uma relação linear.

5.1.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a principal fonte de informações sobre o processo de adsorção. Trata-se da relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a pressão ou concentração na fase em questão (sólido, líquido ou gasoso), a uma temperatura constante.

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular, normalmente calculada a partir das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração da solução de equilíbrio (C_e), a uma temperatura constante (GUPTA & SUHAS, 2009).

Existe uma série de equações que há muito tempo vêm sendo empregadas no estudo da adsorção. Apresenta-se neste trabalho uma revisão de três isotermas utilizadas para ajuste dos dados experimentais: isoterma de Freundlich, isoterma de Langmuir e isoterma de BET.

5.1.3.1 Isoterma de Freundlich

Esta isoterma empírica, razoavelmente satisfatória, pode ser usada para a sorção não ideal que envolve sistemas heterogêneos de energia superficial (MALIK, 2004).

A isoterma freqüentemente irá representar o equilíbrio de adsorção sobre uma escala limitada em concentração do soluto (REYNOLDS & RICHARDS, 1996). A Equação 5.7 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (5.7)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção ;

$1/n$ = constante experimental que representa a intensidade de adsorção.

Em geral, o valor de K aumenta quando a capacidade de adsorção dos adsorventes para um dado adsorvato aumenta. A magnitude do expoente $1/n$ representa uma indicação da favorabilidade da adsorção. Valores de $n > 1$ indicam a condição de adsorção favorável (MALIK, 2004).

5.1.3.2 Isoterma de Langmuir

Esta isoterma tem sido extensamente aplicada para descrever os dados experimentais de adsorção baseados na suposição que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente com uma energia constante e não há transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente (MALIK, 2004).

Dessa forma, a isoterma de Langmuir considera que (REYNOLDS & RICHARDS, 1996):

1. há uma área limitada disponível para adsorção;
2. o material soluto é adsorvido na superfície somente na forma de monocamada; e
3. a adsorção é reversível e a condição de equilíbrio é alcançada.

A Equação 5.8 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (5.8)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente – determinado experimentalmente (mg/g) ;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K = constante experimental relacionada à energia de adsorção (1/mg).

As constantes K e q_m podem ser determinadas através linearização da equação (5.8), onde plotando-se $1/q_e$ versus $1/C_e$ tem-se um gráfico linear onde a inclinação é igual ao valor de $(K q_m)^{-1}$ e o intercepto é o valor de q_m^{-1} .

5.1.3.3 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A equação de Brunauer, Emmett e Teller permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física, e é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores. Foi proposta em 1938 e marcou o ponto chave da história da catálise, pois forneceu um meio, de alta precisão e exatidão, para a medida da área da superfície de catalisadores e sólidos porosos. Além disso, seu estudo na teoria da adsorção química é tão importante quanto a equação de Van der Waals na teoria dos líquidos (CIOLA, 1981).

A teoria BET, como é designada, leva a uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas.

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante.

A Equação 5.9 é denominada BET :

$$\frac{C_e / C_{sat}}{q_e(1 - C_e / C_{sat})} = \frac{1}{\Phi q_m} + \frac{(\Phi - 1)}{\Phi q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{sat}} \quad (5.9)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

Φ = termo relacionado à diferença entre a entalpia de adsorção e ao calor de precipitação;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

C_{sat} = concentração de saturação do soluto na fase líquida (mg/L);

q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g).

A interseção do gráfico de $C_e/q_e(C_{sat} - C_e)$ versus (C_e/C_{sat}) corresponde ao recíproco de q_m , isto é, da massa de soluto necessária para cobrir uma monocamada. Este é, possivelmente, o

mais simples método para se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial de um adsorvente.

Para corantes solúveis em água pode-se afirmar que o termo (Φ) é um número muito grande, tendendo ao infinito, pois o calor de adsorção é em geral muito maior do que o de precipitação (MALIK *et al.*, 2007).

A TAB. 5.1 apresenta um resumos sobre as informações das três isotermas usualmente utilizadas para ajuste de dados experimentais.

TABELA 5.1 – Isotermas de adsorção usualmente utilizadas

Isoterma	Equação	Variáveis
Freundlich	$q_e = KC_e^{1/n}$	q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g); C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L); K = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção; $1/n$ = constante experimental que representa a intensidade de adsorção.
Langmuir	$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e}$	q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g); q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g); C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L); K = constante experimental relacionada à energia de adsorção (l/mg).
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	$\frac{C_e / C_{sat}}{q_e (1 - C_e / C_{sat})} = \frac{1}{\phi q_m} + \frac{(\phi - 1)}{\phi q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{sat}}$	q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g); ϕ = termo relacionado à diferença entre a entalpia de adsorção e ao calor de precipitação; C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L); C_{sat} = concentração de saturação do soluto na fase líquida (mg/L); q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g);

Fonte: Malik (2004).

5.1.4 Influência da adsorção na catálise

A catálise desempenha um papel relevante na indústria moderna, nas tecnologias de proteção ambiental e na nossa vida cotidiana, respondendo por aproximadamente mais de 90% dos produtos químicos e materiais fabricados em todo o mundo. A relação entre a catálise e a adsorção deve ser considerada como o mais importante domínio da ciência de superfície (DABROWSKI, 2001).

O catalisador é um corpo ou material que acelera uma reação química, entretanto não é consumido. Ele aumenta a velocidade da reação e, muitas vezes, pode ser regenerado no final. Geralmente, os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos ocorrem na mesma fase que os reagentes e os heterogêneos, em fases diferentes. Estes normalmente são sólidos.

O pré-requisito para a ocorrência da catálise heterogênea é a adsorção das moléculas na superfície interna ou externa do adsorvente ou do catalisador, ocorrendo a dissociação molecular de pelo menos um ou dois componentes da reação, geralmente precedido por difusão superficial. O próximo passo é uma reação superficial, que é muitas vezes determinante da velocidade da reação de um catalisador. O produto final entra na massa da fase sólida, difundindo-se através dos poros do catalisador.

Além disso, existe uma grande variedade de adsorventes que, dependendo da estrutura química das suas superfícies interiores ou exteriores, agem como catalisadores sólidos ou como suportes de catalisadores. A função básica de um suporte de catalisador é manter cataliticamente a fase ativa em um estado muito disperso. Por essa razão, os suportes de catalisadores são adsorventes porosos normalmente caracterizados por uma área superficial específica bem desenvolvida e uma grande estrutura interna.

Os métodos de preparação e caracterização de adsorventes e catalisadores são muito semelhantes ou idênticos. A estrutura física dos catalisadores é investigada por meio da adsorção e técnicas instrumentais que estimam sua porosidade e área superficial. A característica fundamental de qualquer catalisador industrial é a sua composição química. Outros fatores, como a área de superfície, a distribuição de volumes de poros, o tamanho dos poros, a estabilidade e as propriedades mecânicas, também são muito importantes.

Sendo assim, estudos teóricos sobre adsorção, concepção e fabricação de novos adsorventes afetam o desenvolvimento da catálise heterogênea.

5.1.5 Adsorção de corantes reativos

Existem cerca de 10.000 diferentes corantes e pigmentos comerciais, sendo que mais de 700.000 toneladas são produzidas anualmente em todo o mundo. Os corantes reativos representam, atualmente, cerca de 20 a 30% do total de corantes produzidos no mercado, uma vez que são usados no tingimento das fibras de algodão, que constitui cerca de metade das fibras consumidas no mundo (PAPIC *et al.*, 2004).

A água é utilizada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido. A geração de efluentes líquidos é o principal problema ambiental da atividade de acabamento primário e secundário de produtos têxteis. Estima-se que cerca de 10-15% dos corantes têxteis utilizados sejam liberados nos efluentes durante a etapa de tingimento. Esses efluentes caracterizam-se pela elevada carga orgânica, com parcela significativa resistente ao tratamento biológico e concentrações residuais de corantes muitas vezes elevadas, especialmente no caso de corantes reativos, cuja fixação ao tecido é da ordem de 70% do total aplicado nas fibras.

A descoloração de corantes é dificultada pela complexidade de sua estrutura molecular e, também, por sua origem sintética. Corantes azóicos compreendem uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos, que se caracterizam pela presença de uma ou mais ligações azo (-N = N-). Eles representam cerca de 50% da produção mundial de corantes e são amplamente utilizados em uma série de indústrias, tais como têxteis, alimentícias, curtumes, de cosméticos e de papel de impressão, sendo a indústria têxtil o maior consumidor (SLEIMAN *et al.*, 2007).

A adsorção é uma das tecnologias de tratamento físico-químico mais utilizadas para remoção de corantes dos diversos tipos de efluentes (GUPTA & SUHAS, 2009). Alguns dos adsorventes geralmente usados para o tratamento desses efluentes são a alumina (ADAK *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2007), sílica gel (PARIDA & MISHRA, 1996) e zeólitas, (OZDEMIR *et al.*, 2004; WANG & ARIYANTO, 2007; YUAN *et al.*, 2007). Resinas de

troca iônica também têm sido eficientemente utilizadas para a remoção de corantes (FAN *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2006).

O carvão ativado é o adsorvente mais antigo de que se tem conhecimento e é geralmente preparado a partir de uma mistura de carvão, cascas de coco, madeira etc., utilizando-se métodos de ativação físico e químico (GUPTA & SUHAS, 2009). Sabe-se que a adsorção por carvão ativado é um método eficaz e comercialmente aplicável para a remoção de poluentes, corantes e outros resíduos da indústria têxtil. Diferentes trabalhos reportados na literatura utilizaram o carvão ativado como adsorvente de diferentes tipos de corantes (WALKER & WEATHERLEY, 1998; CHERN & WU, 2001; AL-DEGS *et al.*, 2008; EL QADA *et al.*, 2008).

Apesar dos diversos estudos que demonstram a eficiência do carvão ativado para a remoção de diferentes tipos de corantes, a utilização desses compostos, muitas vezes, é restrita devido ao seu elevado custo. Além disso, o carvão ativado depois de utilizado torna-se exaurido, e não mais capaz de adsorver as moléculas dos corantes, necessitando-se da aplicação de técnicas de regeneração que envolvem métodos térmicos, químicos e de oxidação. Isso resultou em tentativas de vários pesquisadores para o desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo, tais como serragem (MALIK, 2004), caroços de ameixa (JUANG *et al.*, 2000), carvão (MITTAL & VENKOBACHAR, 1993), miolo de coco (NAMASIVAYAM *et al.*, 2001), fibras de quitosana (YOSHIDA *et al.*, 1993) e resíduos industriais (JAIN *et al.*, 2003; BHATNAGAR & JAIN, 2005).

5.1.6 Utilização de resíduo siderúrgico como adsorvente

Diante das recentes pesquisas sobre novos materiais adsorventes efetivos e de baixo custo, a utilização de resíduos industriais para este fim vem crescendo nos últimos tempos, aliando o tratamento de efluentes ao reuso de resíduos. Dessa forma, materiais com baixa taxa de reciclagem/reuso, ou sem destinação definida, passam a apresentar usos mais nobres. A utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes e catalisadores é incipiente e tem apresentado resultados promissores. Esses resíduos caracterizam-se por elevados teores de ferro e carbono.

Jain e colaboradores (2003) estudaram a aplicabilidade de resíduos siderúrgicos (o pó, a lama e a escória de alto forno) como adsorventes para a remoção das soluções aquosas dos corantes

aniônicos: alaranjado de etila, amarelo metanil e azul ácido 113. O pó e a lama de alto forno foram submetidos ao tratamento com temperatura de 400 °C. Os resultados indicam que, comparados com um tipo de adsorvente à base de carbono, os resíduos siderúrgicos não são adequados para a remoção de compostos orgânicos.

Gupta e colaboradores (2006) investigaram os mesmos resíduos siderúrgicos para a remoção dos pesticidas 2,4-D e carbofurano, em um estudo continuado para a remoção de substâncias tóxicas. Os autores encontraram uma baixa capacidade adsorptiva dos resíduos siderúrgicos quando comparados com um carvão ativado padrão e um adsorvente carbonáceo. A quantidade de pesticidas adsorvidos por grama de adsorvente esteve entre 13 a 30 mg/g, utilizando-se o pó de balão e a lama de alto forno, em contraste com 266 e 303,3 mg/g para o carvão ativado e 208,3 e 212,1 mg/g para o adsorvente carbonáceo. A adsorção na escória de alto forno foi considerada desprezível.

Na pesquisa realizada por Bhatnagar e Jain (2005), quatro adsorventes foram preparados utilizando-se resíduos industriais obtidos de indústrias siderúrgicas e fertilizantes, para investigar sua aplicabilidade na remoção de corantes catiônicos. O estudo demonstrou que os adsorventes preparados a partir das lamas e pós do alto forno apresentaram pouca porosidade e área superficial pequena, resultando em uma baixa eficiência para a adsorção de corantes.

Uma vez que os fenômenos de adsorção e catálise podem competir para descoloração de soluções aquosas em determinadas condições, e tendo em vista que a adsorção desempenha um papel importante para a catálise, nesse capítulo estudou-se a capacidade de adsorção do PAF para dois corantes reativos, da classe azo, comumente utilizados na indústria têxtil, com intuito de investigar se o resíduo em questão (PAF) é capaz de adsorver quantidades significativas dos corantes, e quais os parâmetros operacionais que permitem essa descoloração, uma vez que são informações importantes no que diz respeito à aplicação do PAF nos diferentes processos de tratamento de efluentes testados nessa pesquisa. A investigação da remoção da matéria orgânica e a regeneração e reutilização do adsorvente também foram objetos desse capítulo.

5.2 Objetivos

O objetivo geral do presente capítulo é avaliar a capacidade adsortiva do resíduo siderúrgico – o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) – para a remoção de dois corantes reativos, o Vermelho Reativo 195 (*Reactive Red* 195 – RR195) e o Amarelo Reativo 145 (*Reactive Yellow* 145– RY145), bastante utilizados na indústria têxtil. Os objetivos específicos são:

- investigar a influência do pH e da dosagem do PAF na capacidade de adsorção, dos corantes no PAF, e sua relação com as análises de caracterização do PAF;
- investigar as isotermas e a cinética de adsorção dos corantes RR195 e RY145 utilizando o PAF como adsorvente;
- investigar a capacidade de exaustão do PAF como adsorvente dos corantes RR195 e RY145;
- investigar a capacidade de regeneração do PAF com vistas à sua reutilização como adsorvente dos corantes RR195 e RY145.

5.3 Material e métodos

5.3.1 Material

5.3.1.1 Solução aquosa dos corantes

Nesse trabalho foram utilizados os corantes vermelho reativo 195 (Reactive Red 195 – RR195) e amarelo reativo 145 (Reactive Yellow – RY145), corantes azo da classe reativa, cujas estruturas complexas (FIG. 5.1) e origem sintética dificultam a sua descolorização nos sistemas de tratamento convencionais. Os corantes foram obtidos junto a uma indústria têxtil e utilizados sem nenhum tipo de tratamento prévio.

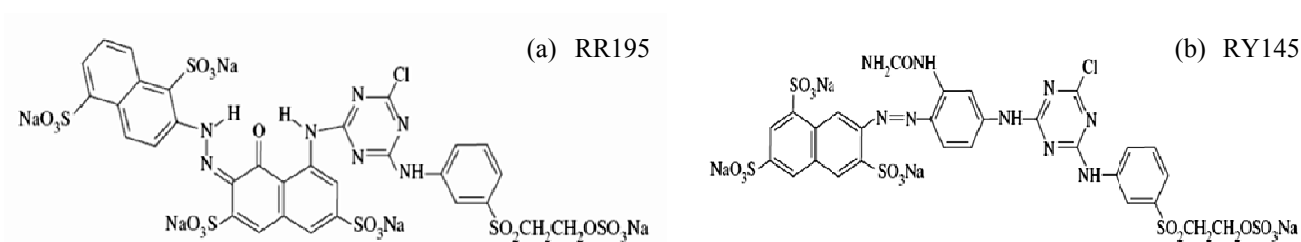


FIGURA 5.1 – (a) Fórmula estrutural do corante vermelho reativo 195 (RR195). (b) Fórmula estrutural do corante amarelo reativo 145 (RY145).

A solução aquosa de corante foi preparada através da dissolução dos corantes, nas concentrações desejadas (20 a 100 mg/L), em água destilada.

5.3.1.2 Reagentes

Os valores do pH da solução corante foram controlados e ajustados com hidróxido de sódio, e ácido sulfúrico, ambos 1N. Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica.

5.3.1.3 Adsorvente

O adsorvente utilizado foi o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), sem qualquer tipo de tratamento prévio, cordialmente cedido pela Gerdau Açominas – Unidade Ouro Branco. Pesquisas preliminares indicaram altos teores de ferro e carbono no PAF (item 4).

5.3.2 Métodos analíticos

5.3.2.1 Análise de cor

As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria, em espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu), relacionando-se a concentração do corante em questão à absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, para concentrações de até 100mg/L de solução. Para o corante RR195, o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ foi de 517nm e, para o RY145, de 420 nm. Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF, com diâmetro do poro de 0,22 μm , da marca Milipore (GVWP01300).

5.3.2.2 Análise de COT

As concentrações de carbono orgânico total foram medidas nas amostras filtradas em membranas de nitrocelulose 0,45 μm (Sartorius) em equipamento TOC-V CPN, Shimadzu.

5.3.3 Ensaios Experimentais

5.3.3.1 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em triplicata, em frascos fechados colocados sob agitação em um shaker, ao abrigo da luz, com controle de temperatura a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ e a 200 ± 2 rpm. Brancos com água destilada e resíduo também foram dispostos nas mesmas condições, a fim de eliminar possíveis interferências. Foram testadas duas dosagens do resíduo (60g/L e 120 g/L), uma vez que testes iniciais indicaram pequena adsorção para dosagens menores que 50g/L.

Influência do pH

Com o intuito de avaliar a influência do pH na adsorção, realizaram-se três experimentos com diferentes valores de pH, para cada uma das dosagens de resíduo. Desse modo, Os ensaios foram conduzidos através da mistura das soluções corantes, na concentração de 100mg/L cada, mais o PAF, nas duas dosagens selecionadas (60 e 120 g/L). O primeiro teste, denominado pH bruto, a adsorção foi conduzida no pH sem correção da mistura PAF e cada uma das soluções corantes testadas, esses valores variavam de 9,0 a 9,5. Para o segundo teste,

o pH da mistura foi ajustado para 5,0. Por fim, no terceiro teste, o pH da mistura foi mantido em 3 durante todo o teste de adsorção.

Eficiência de remoção de cor

A eficiência de remoção de cor através da adsorção dos corantes RR195 e RY145 foi analisada utilizando 1g/L e 120 g/L do PAF, em pH = 3,0, com as soluções corantes na concentração de 100 mg/L.

Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado através do acompanhamento da concentração do corante ao longo do tempo. Dessa forma, a solução corante na concentração de 100mg/L foi colocada em contato com as duas dosagens do resíduo (60g/L e 120g/L), nas mesmas condições descritas anteriormente, com pH= 3 durante o período de 40 horas.

Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas, diferentes concentrações da solução corante (20 - 100 mg/L) foram colocadas em contato com uma massa constante (10g/L) de resíduo, até atingir o tempo de equilíbrio (30 horas); o pH foi mantido em 3,0 durante a condução dos experimentos. A concentração do corante foi determinada através de espectrofotometria e a quantidade de corante adsorvido no resíduo, q_e (mg/g), de acordo com a equação 5.1.

5.3.3.2 Capacidade de reutilização e reuso

Com intuito de investigar o esgotamento da capacidade de adsorção do PAF, e se, depois de cessado essa capacidade, uma regeneração através do tratamento térmico em atmosfera inerte possibilitaria a reutilização do adsorvente, foram conduzidos experimentos com dois ciclos consecutivos de adsorção para uma mesma amostra de PAF, com a troca das soluções corantes de 24 em 24 horas, após o término de cada ciclo. No final do segundo ciclo testou-se a regeneração do PAF, seguida pela sua reutilização.

Sendo assim, em uma amostra de adsorvente (PAF) na dosagem de 120 g/L, adicionou-se as soluções dos corantes RR195 e RY145, de concentração de 100 mg/L cada solução, em frascos diferentes, fechados e colocados sob agitação em um *shaker*, ao abrigo da luz, com

controle de temperatura a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ e a 200 ± 2 rpm, em $\text{pH} = 3,0$ (H_2SO_4 , 1N). Após 24 horas as soluções corantes eram separadas do adsorvente, por filtração a vácuo em membranas de nitrocelulose de $0,45\text{ }\mu\text{m}$, e o sólido (PAF) era novamente colocado para adsorção, nas mesmas condições descritas anteriormente. Esses ensaios foram realizados durante três vezes consecutivas, onde cada ciclo representava a adsorção de 24 horas das soluções corantes no PAF. No final de cada ciclo nas amostras filtradas eram medidas a cor e o COT.

Cessado os dois ciclos consecutivos de adsorção o PAF era seco em uma estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, e regenerado, através do aquecimento a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), em um tubo de quartzo, sob fluxo de N_2 na vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$, durante 1 hora, em forno tubular horizontal. O PAF foi então resfriado, sob fluxo de N_2 , até a temperatura ambiente, e reutilizado para adsorção dos corantes, nas mesmas condições descritas anteriormente. As etapas de regeneração e reutilização do PAF foi realizada por 2 vezes consecutivas.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Influência do pH e dosagem no adsorvente

As FIG. 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam a variação da concentração dos corantes vermelho reativo 195 (RR195) e amarelo reativo 145 (RY145), através da adsorção no pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), para diferentes valores de pH, nas dosagens de 60 e 120 g/L do adsorvente.

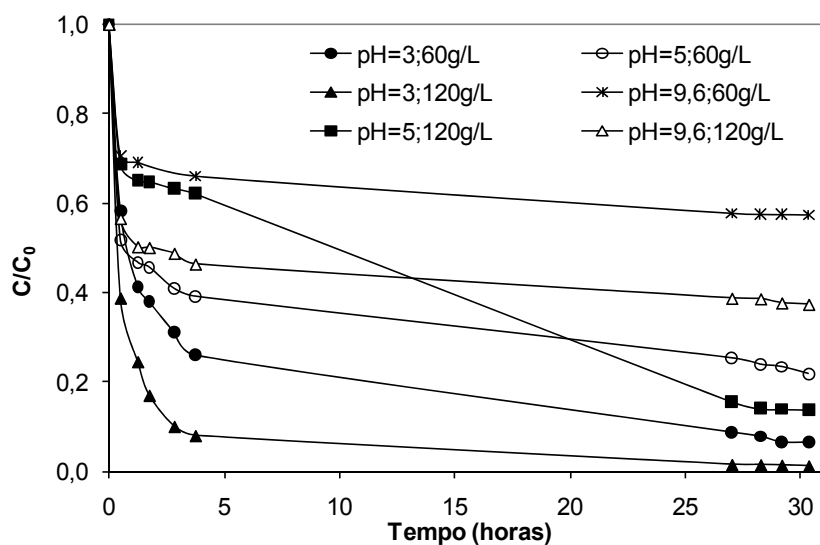


FIGURA 5.2 – Influência do pH na remoção do corante RR195, para dosagens de 60 e 120g/L do pó do desempoeiramento da ala de corrida.

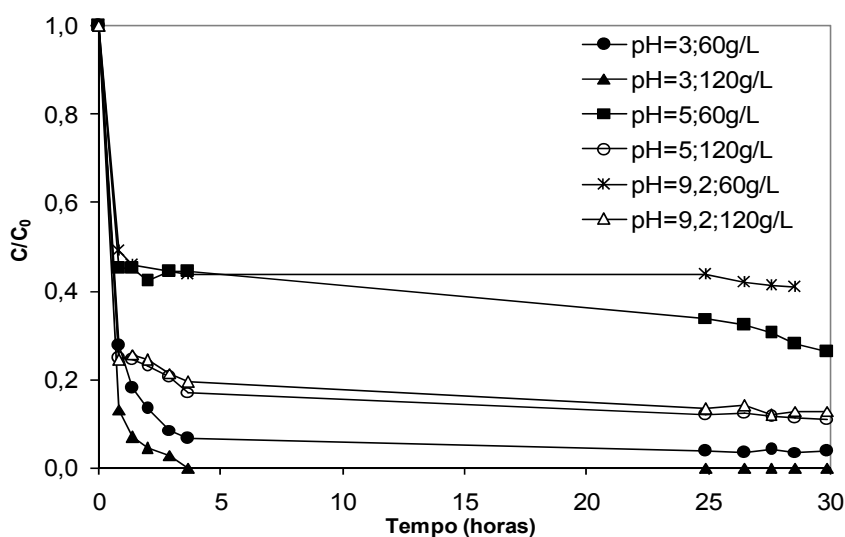


FIGURA 5.3 – Influência do pH na remoção dos corantes RY145, para dosagens de 60 e 120g/L do pó do desempoeiramento da ala de corrida.

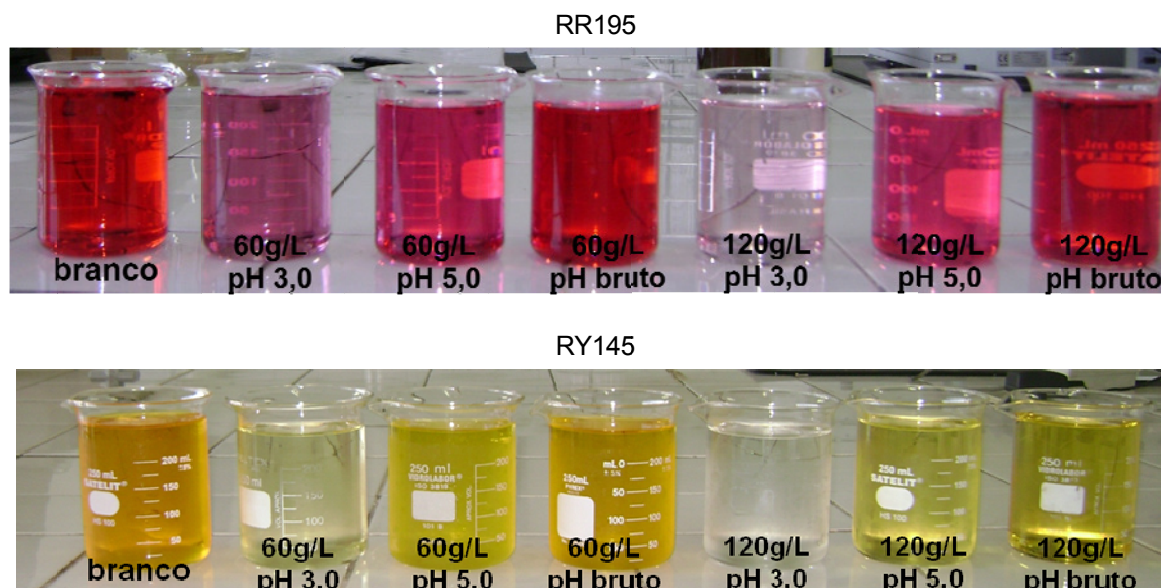


FIGURA 5.4 – Detalhe da descoloração dos corantes RR195 e RY145 através da adsorção no PAF, para diferentes valores de pH e dosagem de adsorvente.

De acordo com os resultados apresentados nas FIG. 5.2, 5.3 e 5.4, é possível visualizar que a maior remoção da cor foi para a dosagem de 120 g/L do adsorvente, com o pH = 3,0, para ambos os corantes estudados. De uma maneira geral, a adsorção dos corantes aniônicos diminuiu com a diminuição do pH. Este fato também foi observado por Al-Degs e colaboradores (2008) que estudaram a adsorção de corantes reativos em carvão ativado.

Com relação à dosagem do PAF, percebe-se que o aumento da dosagem provoca um aumento na remoção da cor, para os dois corantes em estudo. No pH de 9,6 para RR195 e 9,2 para RY145, o aumento da dosagem de PAF de 60 g/L para 120 g/L provocou um aumento de 20% na remoção do corante RR195 e de 27% do RR145. No pH de 5,0 o aumento da dosagem do PAF resultou em um aumento de remoção de cor de 10 e 15% para os corantes RR195 e RY145, respectivamente. Para o pH = 3,0 o aumento da dosagem do PAF levou à um aumento na remoção dos corantes não tão significativo, comparado com os outros testes, para os dois corantes em estudo.

Apesar do fenômeno da adsorção sofrer influência direta com o substrato utilizado, estes resultados são úteis para a aplicação do PAF como adsorvente ou como catalisador em efluentes com diferentes valores de pH, uma vez que fornecem uma indicativa sobre a relação entre a dosagem e o pH do meio.

5.4.2 Eficiência na remoção da cor

Estudos preliminares mostraram que o PAF em dosagens de 50 g/L é ineficiente para a remoção dos corantes amarelo reativo 145 e vermelho reativo 195 em pH de 3,0.

A área superficial e a porosidade de um adsorvente são características fundamentais para o fenômeno de adsorção. A TAB 5.2 apresenta as principais características do PAF, obtidas por Amorim (2007). A caracterização detalhada do PAF foi apresentada no item 4 dessa pesquisa.

TABELA 5.2 – Caracterização do pó do desempoeiramento do alto forno

Parâmetros	Valores
Área BET (m ² /g)	3,4
Volume total do poro (cm ³ /g)	1,11x10 ⁻³
Diâmetro do poro (nm)	13,2
Tamanho das partículas (µm)	< 75
pH _{pzc}	10,0

Fonte: Amorim (2007).

Os resultados da TAB. 5.2 explicam a baixa eficiência na adsorção dos corantes obtidos para o resíduo em estudo, caracterizado principalmente pela baixa área superficial e pela porosidade. A natureza porosa de um adsorvente reflete em uma maior área superficial, a área superficial de amostras típicas de carvão ativado é da ordem de 1.100 m²/g a 710 m²/g (JAIN *et al.*, 2003). A maioria dos adsorventes sólidos de grandes aplicações industriais possuem uma complexa estrutura porosa, que consiste em poros de diferentes tamanhos e formas (DABROWSKI, 2001). A FIG. 4.4, do capítulo 4 ilustra a distribuição do tamanho dos poros, indicando a predominância de macro e mesoporos no PAF, o que explica a baixa área superficial específica, e é por isso que a adsorção sobre esta superfície é geralmente negligenciada.

A FIG. 5.5 mostra os resultados da descoloração dos corantes RR195 e RY145 utilizando o PAF como adsorvente, nas dosagens de 1g/L e 120 g/L.

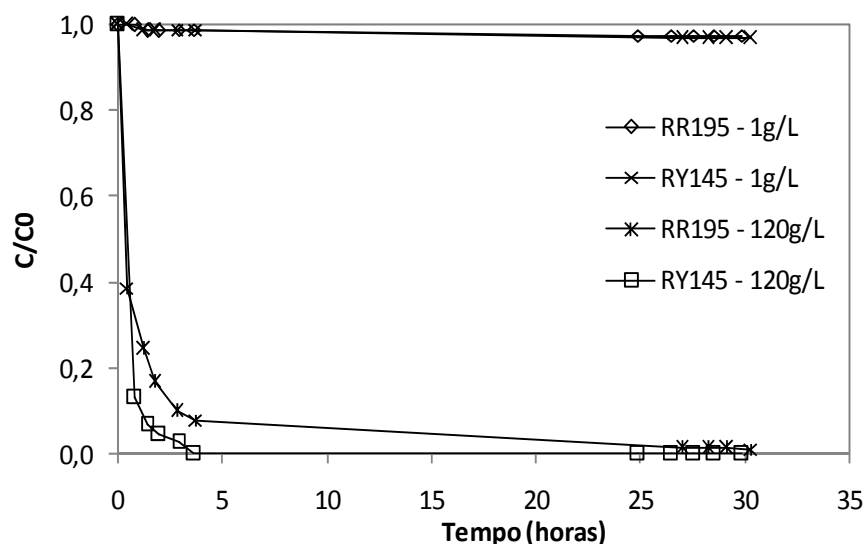


FIGURA 5.5 – Remoção de cor através da adsorção no PAF dos corantes RR195 e RY145, para dosagens de 1 e 120g/L de PAF, em pH=3,0.

De acordo com esses resultados é possível verificar que a maior parcela de remoção da cor foi obtida em 5 horas de reação para a dosagem de 120 g/L do PAF. A adsorção dos corantes RR195 e RY145, utilizando 1 g/L de PAF, foi praticamente insignificante, mesmo ao final de 30 horas. O adsorvente em questão mostrou baixa atividade uma vez que a adsorção só foi possível com uma dosagem relativamente alta e em meio ácido (pH = 3,0).

5.4.3 Cinética de adsorção

A TAB. 5.3 e a FIG. 5.6 apresentam as variáveis das cinéticas de adsorção para os corantes RR195 e RY145, tendo sido utilizados, respectivamente, 60 e 120 g/L do pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) como adsorvente, em pH= 3,0 para tempo de contato de 30 horas. De acordo com esses resultados, a adsorção para ambos os corantes seguiu o modelo cinético de pseudossegunda ordem, apresentando valores de capacidade de adsorção calculados (quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente – $q_{e\text{ calc}}$) bastante próximos aos valores experimentais ($q_{e\text{ exp}}$), e também os melhores coeficientes de correlação.

TABELA 5.3 – Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para os corantes RR195 e RY145. Condições experimentais: concentração dos corantes = 100 mg/L; concentrações dos adsorventes = 60 g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0

Corante	Dosagem do adsorvente (g/L)	q _e (exp) (mg/g)	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
			q _e (calc) (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	r ²	q _e (calc) (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	r ²
RR195	60	1,509	0,782	-0,153	0,8237	1,529	0,921	0,9994
	120	0,795	0,232	-0,173	0,9350	0,801	4,523	0,9999
RY145	60	1,681	0,316	-0,173	0,6950	1,687	3,301	1,0000
	120	0,855	0,062	-0,159	0,7460	0,856	21,250	1,0000

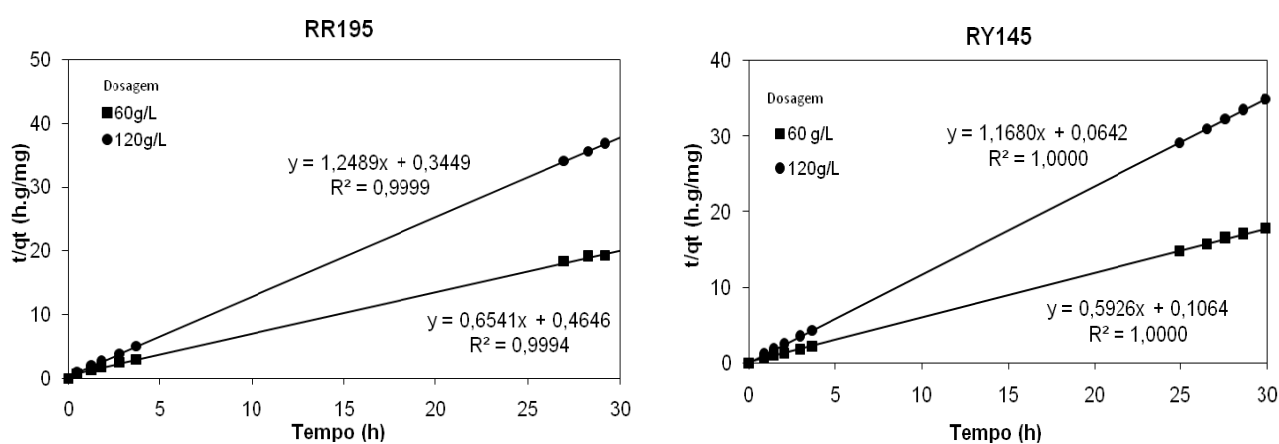


FIGURA 5.6 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudossegunda ordem para os corantes RR195 e RY145, utilizando 60 g/L e 120 g/L de PAF como adsorvente, em pH = 3,0 e tempo de contato de 30 horas.

Como pode ser visualizado na TAB. 5.3, a capacidade de adsorção do PAF (quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente) foi de 1,51 mg/g para o RR195 e de 1,68 mg/g para o RY 145. Os resultados encontrados para a dosagem de 120 g/L de PAF foram de 0,79 mg/g e 0,85 mg/g. Esses valores são considerados baixos, comparados com os reportados por Gupta e Suhas (2008), para corantes reativos, utilizando diferentes adsorventes, encontrando, por exemplo, 163 mg/g para carvão ativado comercial, e 60,5 mg/g para zeólita modificada.

5.4.4 Isotermas de adsorção

As FIG. 5.7 e 5.8 mostram as isotermas de adsorção para os corantes RR195 e RY145, respectivamente, obtidas de acordo com os dados experimentais, utilizando-se o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) como adsorvente.

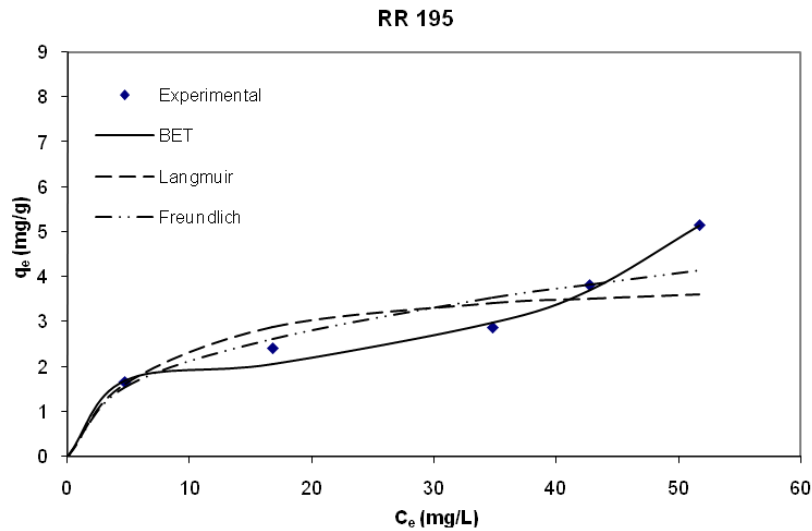


FIGURA 5.7 - Isothermas de adsorção para os corantes RR195 no PAF. Condições experimentais: concentrações do corante variável; concentração do resíduo= 10g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0

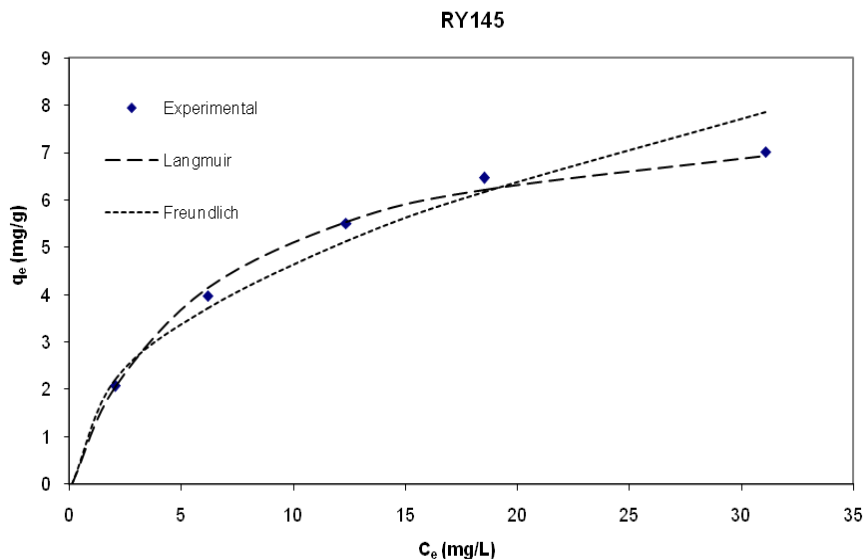


FIGURA 5.8 - Isothermas de adsorção para os corantes RY145 no PAF. Condições experimentais: concentrações do corante variável; concentração do resíduo= 10g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25 °C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3,0

O corante RY145 apresentou uma isoterma de adsorção do tipo Langmuir (FIG. 5.8). Essa isoterma têm sido muito aplicada para descrever os dados experimentais de adsorção, com base na suposição de que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato (corante) na superfície do adsorvente, com uma energia constante e sem transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente.

A isoterma de BET, encontrada para o corante RR195, emprega as mesmas considerações iniciais feitas para a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas. Desse modo, cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante (MALIK, 2004). A curva encontrada para a isoterma BET representa uma isoterma do tipo II, que é encontrada quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou poros de grande diâmetro (CIOLA, 1981), como é o caso do adsorvente em questão.

A TAB. 5.4 apresenta os valores das constantes experimentais obtidas para os diferentes modelos de isotermas de equilíbrio testadas para adsorção dos corantes RR195 e RY145 no PAF.

TABELA 5.4 - Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para adsorção dos corantes RR 195 e R Y 145, no PAF. Condições experimentais: concentração do corante variável; concentração do resíduo: 10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 200 rpm; pH = 3

Modelo	Equações	Reactive Red 195	Reactive Yellow 145
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}$	K = 0,14 L/mg q _m = 4,12 mg/g r ² = 0,8488	K = 0,18 L/mg q _m = 7,54 mg/g r ² = 0,9957
Freundlich	$q_e = K C_e^{1/n}$	K = 0,82 n = 2,43 r ² = 0,8657	K = 1,59 n = 2,27 r ² = 0,9952
BET	$\frac{C_e / C_{sat}}{q_e(1 - C_e / C_{sat})} = \frac{1}{\phi q_m} + \frac{(\phi - 1)}{\phi q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{sat}}$	q _m = 1,61mg/g ϕ = > 10 ⁴ C _{sat} = 74,75 mg/L r ² = 0,9939	-

5.4.5 Remoção da matéria orgânica

A TAB. 5.5 mostra os resultados das análises de COT das amostras dos dois corantes (RR195 e RY145), antes da adsorção e após 30 horas de adsorção no pó do desempoeiramento do alto forno (PAF), utilizando-se 60 e 120 g/L do adsorvente em 30 horas de tempo de contato, com pH = 3,0.

TABELA 5.5 – Resultados de COT para as amostras das soluções a 100 mg/L dos corantes RR195 e RY145, antes e após 30 horas de adsorção no PAF, em pH = 3,0, nas dosagens de 60 e 120 g/L do adsorvente.

Amostras	COT (mg/L)
RR195 - início	22,48
RY145 - início	19,80
RR195_60g/L - após adsorção	5,95
RR195_120g/L - após adsorção	0,00
RY145_60g/L - após adsorção	2,58
RY145_120g/L - após adsorção	0,00

A FIG. 5.9 apresenta os resultados da eficiência de remoção de cor e COT pela adsorção dos corantes RR195 e RY145 no PAF, utilizando-se 60 e 120 g/L do adsorvente, com tempo de contato de 30 horas, em pH = 3,0.

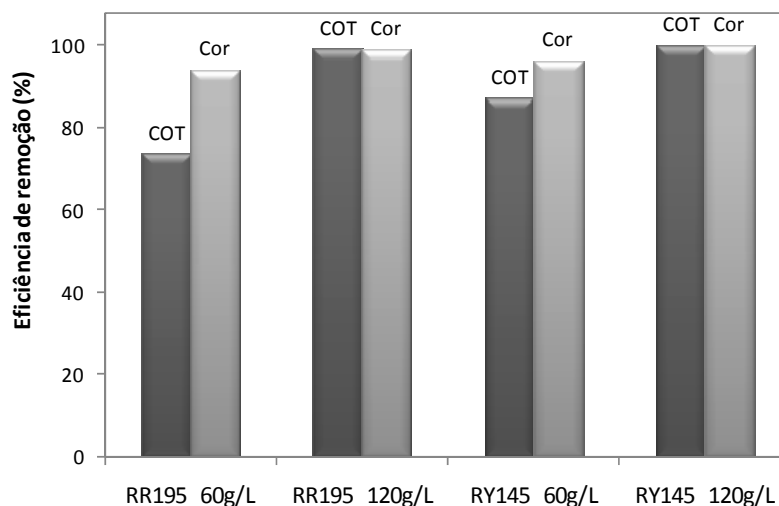


FIGURA 5.9 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RR195 e RY145, nas dosagens de 60 e 120 g/L em pH=3,0, para o tempo de contato de 30 horas.

De acordo com os resultados apresentados na TAB. 5.5 e na FIG. 5.9, a remoção de cor das soluções corantes associada à remoção do carbono orgânico total, confirmam a ocorrência da adsorção pelo PAF, sendo que os melhores resultados foram obtidos para 120 g/L do PAF, para os dois corantes em estudo.

5.5 Reuso e Regeneração do Adsorvente

As FIG. 5.10 e 5.11 apresentam os resultados de reutilização e regeneração do PAF como adsorvente para os corantes RR195 e RY145, respectivamente. Nestes ensaios três etapas de

dois ciclos consecutivos de adsorção foram realizadas, com a regeneração do adsorvente após o segundo ciclo de adsorção. Em cada ciclo de 24 horas as soluções corantes eram trocadas e a cor e o COT eram medidos.

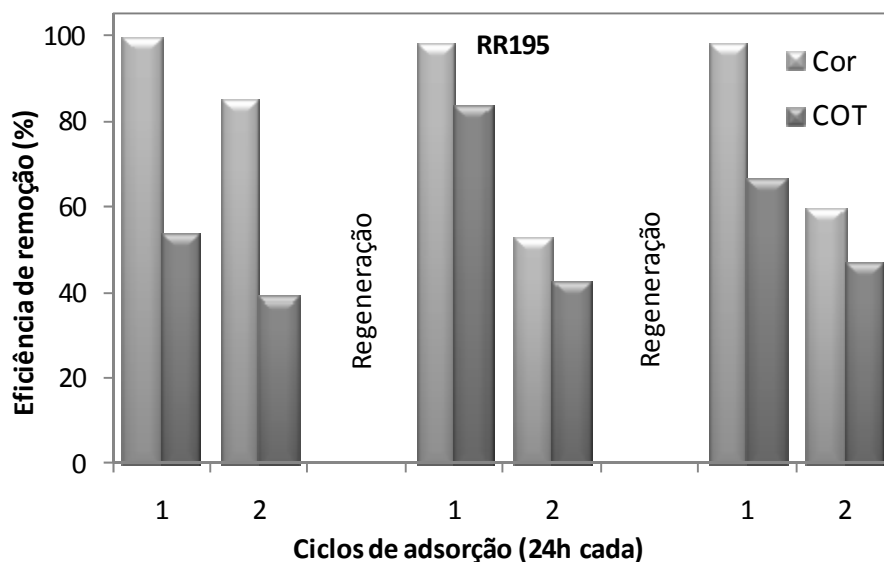


FIGURA 5.10 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RR195, na dosagem de 120 g/L em pH=3,0, para ciclos de adsorção de 24 horas com regeneração do PAF.

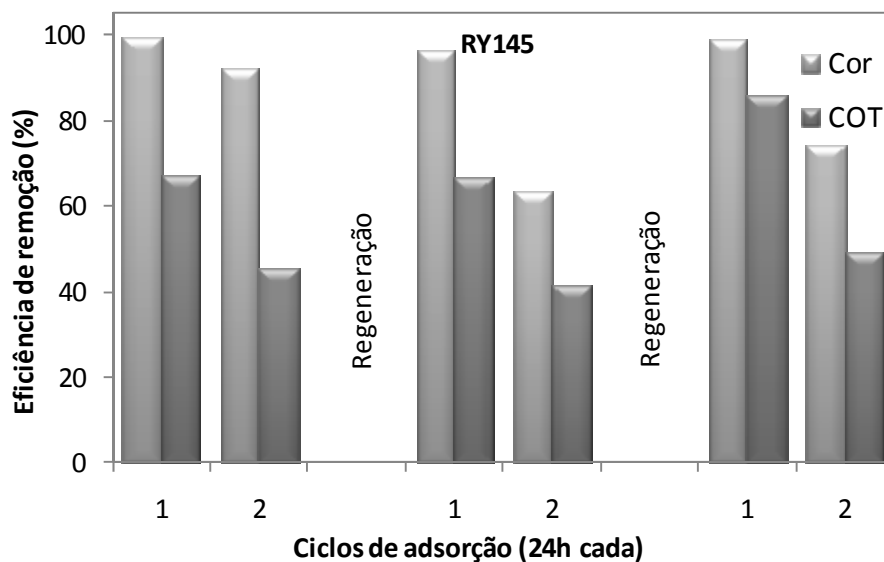


FIGURA 5.11 – Eficiência de remoção de cor e COT através da adsorção em PAF dos corantes RY145, na dosagem de 120 g/L em pH=3,0, para ciclos de adsorção de 24 horas com regeneração do PAF.

De acordo com os resultados das FIG. 5.10 e 5.11 é possível perceber que o adsorvente em questão (PAF) possui capacidade para ser reutilizado mais de uma vez, sem qualquer

tratamento. Na adsorção dos corantes testados, foi alcançado até 90 % de remoção de cor e em torno de 40 % de remoção de COT, para o segundo ciclo de adsorção, sem regeneração do PAF. Com relação à capacidade de regeneração, o tratamento térmico a 550 °C em atmosfera inerte, durante 1 hora, foi capaz de remover os corantes adsorvidos, promovendo o aumento nas taxas de remoção de cor e COT, com a utilização do PAF regenerado na remoção dos dois corantes em estudo (ciclo 1, após 1ª e 2ª regeneração).

5.6 Conclusões

Os ensaios de adsorção dos corantes reativos vermelho 195 (RR195) e amarelo 145 (RY145), no pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), levaram às seguintes conclusões:

- a baixa capacidade de adsorção dos corantes em estudo no PAF pode ser explicada principalmente pela baixa área superficial e pela porosidade do adsorvente;
- a diminuição nos valores de pH levaram ao aumento da eficiência na adsorção dos corantes reativos amarelo 145 e vermelho 195, apresentando completa descoloração para pH igual a 3,0 e altas dosagens do PAF (120 g/L), em 30 horas de tempo de contato;
- a adsorção de ambos corantes no PAF seguiu o modelo cinético de pseudossegunda ordem, apresentando baixos valores de capacidade de adsorção;
- as isotermas de adsorção encontradas foram do tipo Langmuir para o corante RY145 e do tipo BET para o RR195, as quais consideram que a adsorção ocorre em monocamadas e em multicamadas, respectivamente;
- além da descoloração dos corantes (RR195 e RY145) pelo PAF, houve também remoção do COT das soluções, alcançando 100 % de eficiência para ambos os corantes, utilizando-se 120 g/L do resíduo, em pH = 3,0, para 30 horas de adsorção;
- o PAF mostrou-se capaz de remover cerca de 90% da cor e 40% do COT das soluções corantes RR195 e RY145, através da reutilização, em um segundo ciclo de adsorção, sem qualquer tipo de tratamento do adsorvente;
- a regeneração do PAF através do tratamento térmico a 550 °C em atmosfera de N₂ durante uma hora, foi considerada eficiente, conferindo novamente ao PAF altas taxas de remoção de cor (mais de 90%) e COT (40%) através da adsorção dos corantes RR195 e RY145.

5.7 Referências Bibliográficas

ADAK, A.; BANDYOPADHYAY, M. and PAL, A. (2006). "Fixed bed column study for the removal of crystal violet (C. I. Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactant-modified alumina." Dyes and Pigments **69**(3): 245-251.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H. and WALKER, G. M. (2008). "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon." Dyes and Pigments **77**(1): 16-23.

BHATNAGAR, A. and JAIN, A. K. (2005). "A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water." Journal of Colloid and Interface Science **281**(1): 49-55.

CHERN, J. M. and WU, C. Y. (2001). "Desorption of dye from activated carbon beds: Effects of temperature, pH, and alcohol." Water Research **35**(17): 4159-4165.

CICEK, F.; OZER, D.; OZER, A. and OZER, A. (2007). "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran." Journal of Hazardous Materials **146**(1-2): 408-416.

CIOLA, R. (1981). Fundamentos da Catálise. São Paulo, Edusp.

DABROWSKI, A. (2001). "Adsorption -- from theory to practice." Advances in Colloid and Interface Science **93**(1-3): 135-224.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J. and WALKER, G. M. (2008). "Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons." Chemical Engineering Journal **135**(3): 174-184.

FAN, J.; LI, A.; YANG, W.; YANG, L. and ZHANG, Q. (2006). "Adsorption of water-soluble dye X-BR onto styrene and acrylic ester resins." Separation and Purification Technology **51**(3): 338-344.

GUPTA, V. K. and SUHAS (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review." Journal of Environmental Management **90**(8): 2313-2342.

HUANG, Y.-H.; HSUEH, C.-L.; HUANG, C.-P.; SU, L.-C. and CHEN, C.-Y. (2007). "Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide." Separation and Purification Technology **55**(1): 23-29.

JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; BHATNAGAR, A. and SUHAS (2003). "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes." Journal of Hazardous Materials **101**(1): 31-42.

JUANG, R.-S.; WU, F.-C. and TSENG, R.-L. (2000). "Mechanism of Adsorption of Dyes and Phenols from Water Using Activated Carbons Prepared from Plum Kernels." Journal of Colloid and Interface Science **227**(2): 437-444.

- LEE, J.-W.; CHOI, S.-P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W.-G. and MOON, H. (2006). "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes." Dyes and Pigments **69**(3): 196-203.
- LUCAS, M. S. and PERES, J. A. (2006). "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation." Dyes and Pigments **71**(3): 236-244.
- MALIK, P. K. (2004). "Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics." Journal of Hazardous Materials **113**(1-3): 81-88.
- MALIK, R.; RAMTEKE, D. S. and WATE, S. R. (2007). "Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon." Waste Management **27**(9): 1129-1138.
- MITTAL, A. K. and VENKOBACHAR, C. (1993). "Sorption and Desorption of Dyes by Sulfonated Coal." Journal of Environmental Engineering **119**(2): 366-368.
- NAMASIVAYAM, C.; RADHIKA, R. and SUBA, S. (2001). "Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: Coir pith." Waste Management **21**(4): 381-387.
- ORFAO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C. and PEREIRA, M. F. R. (2006). "Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons--Influence of pH." Journal of Colloid and Interface Science **296**(2): 480-489.
- OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M. and ÇELİK, M. S. (2004). "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals." Dyes and Pigments **62**(1): 49-60.
- PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; LONCARIC BOZIC, A. and METES, A. (2004). "Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process." Dyes and Pigments **62**(3): 291-298.
- PARIDA, S. K. and MISHRA, B. K. (1996). "Adsorption of Styryl Pyridinium Dyes on Silica Gel." Journal of Colloid and Interface Science **182**(2): 473-477.
- REYNOLDS, T. D. and RICHARDS, P. A. (1996). Unit Operations and Process in Environmental Engineering. Boston, PWS Publishing.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. and NIGAM, P. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." Bioresource Technology **77**(3): 247-255.
- SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C. and CHOVELON, J.-M. (2007). "Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach." Applied Catalysis B: Environmental **77**(1-2): 1-11.

SOSTAR-TURK, S.; SIMONIC, M. and PETRINIC, I. (2005). "Wastewater treatment after reactive printing." Dyes and Pigments **64**(2): 147-152.

WALKER, G. M. and WEATHERLEY, L. R. (1998). "Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon." Environmental Pollution **99**(1): 133-136.

WANG, S. and ARIYANTO, E. (2007). "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite." Journal of Colloid and Interface Science **314**(1): 25-31.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A. and KATAOKA, T. (1993). "Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria." Chemical Engineering Science **48**(12): 2267-2272.

YUAN, X.; ZHUO, S.-P.; XING, W.; CUI, H.-Y.; DAI, X.-D.; LIU, X.-M. and YAN, Z.-F. (2007). "Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons." Journal of Colloid and Interface Science **310**(1): 83-89.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A. and DHAHBI, M. (2007). "Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration." Separation and Purification Technology **55**(1): 117-124.

ZHANG, X.; LI, A.; JIANG, Z. and ZHANG, Q. (2006). "Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 1115-1122.

6 UTILIZAÇÃO DO PAF NA REAÇÃO DE FENTON MODIFICADO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS: INVESTIGAÇÃO DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E AROMATICIDADE

6.1 Introdução

A descoloração e mineralização de corantes é objeto de inúmeros estudos, com intensa utilização do reagente de Fenton, em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação de luz ultravioleta (GARCIA-MONTANO *et al.*; LEDAKOWICZ *et al.*, 2000; SEVIMLL & KINACI, 2002; BALI *et al.*, 2004; ASHRAF *et al.*, 2006; LUCAS & PERES, 2006). Óxidos de ferro como a goetita, hematita e magnetita tem sido bastante aplicados na degradação de diferentes compostos, inclusive corantes, servindo como fonte de ferro nos processos denominados Fenton modificado. Nesse tipo de reação Fenton para a maioria das pesquisas, o catalisador é lixiviado dos sólidos para as reações em meio ácido diminuindo o consumo de sais de ferro, além da possibilidade de seu reuso.

A reação de oxidação de corantes azo pode levar à formação de compostos intermediários, como as aminas aromáticas, que são altamente cancerígenas (CICEK *et al.*, 2007). Sendo assim, as pesquisas relacionadas à descoloração de corantes deve, simultaneamente, investigar também a mineralização desses compostos, uma vez que muitos dos subprodutos da degradação dos corantes apresentam-se mais tóxicos que o material de origem (HSUEH *et al.*, 2005).

Tang (2004) menciona que a descoloração de corantes é resultante de ambos os processo de oxidação e coagulação que ocorrem na reação de Fenton. Durante o processo de oxidação, o radical hidroxila pode atacar os substratos orgânicos, como por exemplo moléculas insaturadas de corante, destruindo o grupo cromóforo da molécula, efetivando a descoloração. Na descoloração dos corantes azo, ocorre o ataque dessas moléculas insaturadas dos corantes e a ligação azo (N=N) presente no cromóforo, através dos radicais hidroxila gerados através da reação de Fenton (HSUEH *et al.*, 2005).

Hsueh *et al.* (2005) e Kusic *et al.* (2007) estudaram a formação de compostos aromáticos intermediários, a partir da clivagem das ligações azo de diversos corantes e observaram que,

geralmente, a triazina (um tipo de amina) apresenta maior estabilidade ao ataque do radical hidroxila, quando comparada com os compostos mono e di-benzo e naftóis formados.

Aminas aromáticas são geralmente identificadas como compostos químicos que possuem em sua estrutura molecular um ou mais anéis aromáticos, com uma ou mais aminas substituintes. Variam desde a simples anilina para moléculas altamente complexas conjugadas com estruturas aromáticas ou heterocíclicas. As principais fontes de aminas no meio ambiente incluem produtos químicos de diversos setores da indústria, como refino de petróleo, polímeros sintéticos, tintas, corantes, adesivos e borrachas, produtos farmacêuticos, pesticidas e explosivos (PINHEIRO *et al.*, 2004).

A aplicação do PAF como fonte de ferro no processo Fenton modificado para a descoloração do corante Reactive Red 195 foi estudada anteriormente apresentando 100% de eficiência em pH ácido (AMORIM, 2007). Os resultados indicaram que essa alta eficiência se deve à lixiviação do ferro do resíduo siderúrgico para a solução, que ocorreu de forma crescente e contínua, o que pode ser considerado uma vantagem para o sistema Fenton, além do fato de que, nesse caso, acredita-se na ocorrência conjunta da catálise heterogênea, como relatado por alguns autores (ANDREOZZI *et al.*, 2002; MECOZZI *et al.*, 2006). Entretanto, neste estudo a formação e a remoção dos subprodutos da degradação do corante reativo azo estudado não foram investigadas. Nesse sentido, o presente capítulo aborda a investigação da mineralização dos corantes RR195 e RY145, degradados pela reação de Fenton modificado, utilizando o PAF como catalisador, em meio ácido.

6.2 **Objetivos**

O objetivo deste capítulo é investigar a mineralização dos corantes Reactive Red 195 e Reactive Yellow 145. Como objetivos específicos destacam-se:

- investigar a validação do método de destruição do peróxido de hidrogênio das reações de Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido, através da utilização da enzima catalase com intuito de cessar a reação para a análise da remoção da matéria orgânica no tempo requerido;
- investigar a remoção da matéria orgânica das soluções dos corantes RR195 e RY145, pelo Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido, através das análises de DQO e COT;
- investigar a remoção de aromaticidade pela decomposição dos corantes RR195 e RY145, através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido, através dos espectros absorção, nas regiões UV e UV-vis.

6.3 Material e métodos

6.3.1 Material

6.3.1.1 Soluções aquosas de corantes

As soluções aquosas dos corantes RR195 e RY145 foram preparadas através da dissolução dos corantes, na concentração de 100 mg/L, em água destilada.

6.3.1.2 Reagentes

Os valores do pH das soluções corantes foram controlados e ajustados com NaOH, e H₂SO₄, ambos 1N.

Foi utilizado peróxido de hidrogênio P.A. 30 % (m/v), marca Merck. Todos os demais reagentes utilizados eram de pureza analítica.

6.3.1.3 Catalisador

O catalisador sólido utilizado nas reações heterogêneas foi o mesmo caracterizado no item 4, o pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), utilizado sem qualquer tipo de tratamento prévio.

6.3.2 Métodos analíticos

6.3.2.1 Análise de cor

As análises de cor foram determinadas em espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu), nos comprimento de onda de maior absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$), sendo encontrado o valor de $\lambda_{\text{máx}} = 517\text{nm}$ para o corante RR195, e para o corante RY145, $\lambda_{\text{máx}} = 420\text{ nm}$.

Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF com diâmetro do poro de 0,22 μm da marca Milipore (GVWP01300).

6.3.2.2 Peróxido de hidrogênio residual

As análises de H₂O₂ residual foram realizadas através do método iodométrico, que é menos susceptível à interferência de compostos orgânicos. Nesse método a determinação do teor de peróxido de hidrogênio é possível pela reação de oxidação do iodeto a iodo, em meio ácido,

na presença de íons molibdato como catalisador. O iodo formado é titulado com solução de tiosulfato, na presença de amido como indicador (KOLTHOFF, 1920).

6.3.2.3 Remoção da matéria orgânica

A remoção da matéria orgânica das soluções corantes foi avaliada pela variação da DQO ao longo do tempo, segundo APHA (2005), e da variação do COT no início e fim dos experimentos, em equipamento TOC-V CPN, Shimadzu. As amostras analisadas por estes dois métodos foram previamente filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF com diâmetro do poro de 0,22 µm da marca Milipore (GVWP01300).

Às amostras de DQO (2,4 mL) foram adicionados 0,1 mL de uma solução da enzima catalase (460 mg/L, em tampão fosfato - 0.04M, pH 7; Sigma cat. N° C9322) de acordo com o método citado por Poole (2004), para eliminação da interferência do peróxido de hidrogênio residual nessa análise e para cessar a reação de Fenton no tempo de coleta da amostra. Da mesma forma, nas amostras de COT (24 mL) adicionou-se 1 mL da solução de enzima catalase descrita acima, o que corresponde, em ambos os casos, a 18,4 mg/L de catalase em cada amostra analisada.

Para as análises de DQO e COT, foram realizados brancos com água destilada e com a solução enzimática (catalase) na mesma dosagem utilizada no teste (18,4 mg/L) determinando-se a DQO e o COT juntamente com as amostras. Os resultados de DQO e COT dos brancos de água destilada e catalase foram deduzidos dos resultados de DQO e COT das amostras.

6.3.3 **Ensaio experimental**

6.3.3.1 Reação de Fenton modificado

A reação de Fenton heterogêneo foi conduzida colocando-se 1g/L do resíduo em contato com cada uma das soluções corantes em béqueres de 1 litro, protegidos da luz, no equipamento de Jar-Test, com pH=3, velocidade de agitação igual a 120 rpm, em temperatura ambiente, durante período superior a 30 horas. Após este tempo, a concentração inicial de corante era medida e iniciava-se o Fenton através da adição de peróxido de hidrogênio, nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L, em cada uma das soluções de corante.

6.3.3.2 Destruição do peróxido de hidrogênio

Com intuito de validar o método de inativação de peróxido de hidrogênio citado por Poole (2004), foram conduzidos ensaios com diferentes concentrações da enzima catalase, referente à metade da concentração utilizada (9,2 mg/L, 3,68 mg/L, 1,84 mg/L), adicionadas em uma solução com 450 mg/L de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio residual era medido no início e ao longo do tempo.

Paralelamente foi conduzido outro experimento com intuito de investigar a eliminação da interferência do peróxido de hidrogênio na análise de DQO. Sendo assim, em uma amostra do padrão utilizado para DQO, o hidrogenoftalato de potássio (KHP), na concentração de 600 mgO₂/L, foram adicionados 1.000 mg/L de peróxido de hidrogênio. A reação foi acompanhada ao longo do tempo (máx – 30 min), onde de tempos em tempos eram retiradas alíquotas de 2,4 mL e adicionados 0,1 mL da solução de catalase a 460 mg/L (o que corresponde a 18,4 mg/L de catalase), e medidas as concentrações de DQO. A DQO da solução de KHP a 600 mgO₂/L e da solução de KHP a 600 mgO₂/L mais 1.000 mg/L de H₂O₂ também foram medidas.

6.3.3.3 Remoção de aromaticidade

A grande maioria dos compostos aromáticos apresenta um pico de absorção de radiação UV no comprimento de onda de 254 nm. Entretanto, o peróxido de hidrogênio também absorve nesse comprimento de onda. Por esta razão, foi selecionado o comprimento de 280 nm como medida de aromaticidade (UV280) das soluções corantes; situação em que é minimizada uma possível interferência de peróxido de hidrogênio residual (MACHADO, 2007). O espectrofotômetro UV – Visível (UV – 1650 PC, Shimadzu) foi utilizado nesta análise.

6.4 Resultados e Discussão

6.4.1 Remoção de cor

A FIG. 6.1 mostra os resultados da remoção de cor para o tratamento com Fenton utilizando o PAF (1 g/L) em pH = 3,0, após 30 horas de adsorção e concentração de H₂O₂ de 100 mg/L e soluções corante RR195 e RY145 na concentração de 100 mg/L cada.

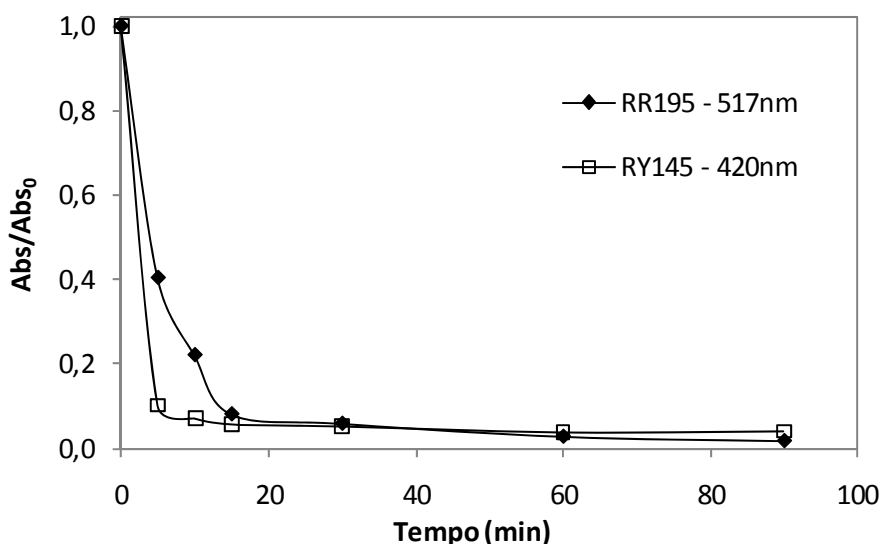


FIGURA 6.1 – Descoloração das soluções corantes RR195 e RY 145 através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido. Condições experimentais: concentração da solução corante: 100mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentrações de peróxido de hidrogênio 100mg/L; tempo de adsorção: 30 horas; concentração de ferro total solúvel: 14mg/L; temperatura: 25 °C ± 1; agitação: 120rpm; pH: 3,0.

De acordo com essa figura o tratamento com Fenton utilizando o PAF em meio ácido foi capaz de remover praticamente 100% da cor das duas soluções corantes testadas, confirmando os resultados anteriores.

6.4.2 Remoção da matéria orgânica

6.4.2.1 Destruição do peróxido de hidrogênio residual

O peróxido de hidrogênio, por ser um agente oxidante mais fraco que o cromo hexavalente, atua como redutor na reação de oxiredução do cromo (VI) para cromo (III), provocando uma interferência positiva na determinação da DQO. Dessa forma, a inibição ou inativação deste reagente é fundamental quando a redução da carga poluidora em efluentes industriais é avaliada pela análise de DQO.

Além disso, a inativação do peróxido de hidrogênio torna-se necessária para cessar a reação de Fenton, uma vez que, enquanto houver ferro e H_2O_2 no sistema, a produção de radical hidroxila tende a continuar, o que pode invalidar resultados de estudos cinéticos, e de remoção de cor e matéria orgânica.

A FIG. 6.2 mostra as concentrações de peróxido residual ao longo do tempo para o tratamento com diferentes dosagens da enzima catalase (9,2 mg/L, 3,68 mg/L e 1,84 mg/L), para uma concentração inicial de H_2O_2 de 450 mg/L.

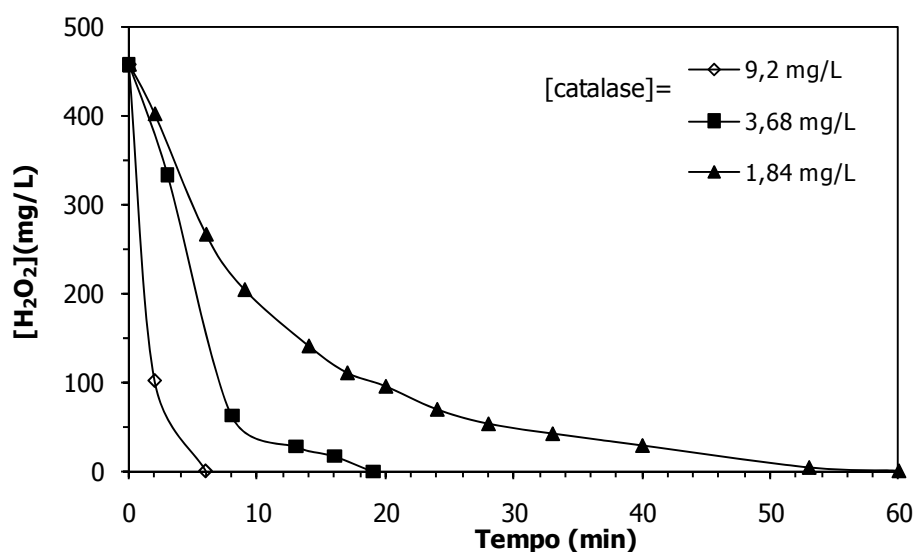


FIGURA 6.2 - Efeito da concentração da enzima catalase na destruição de peróxido de hidrogênio residual.

Na FIG. 6.2 foi constatado que mesmo utilizando-se a metade da concentração proposta por (POOLE, 2004) (9,2 mg/L), o tratamento com a enzima catalase mostrou-se eficiente com apenas 7 minutos de reação, removendo todo o peróxido de hidrogênio presente na solução. Isso nos leva a concluir que a dosagem de 18,4 mg/L utilizada para inativar o H_2O_2 é mais que suficiente, mesmo em se tratando de concentrações da ordem de 450 mg/L, possibilitando a remoção do H_2O_2 em poucos minutos. A FIG. 6.2 mostra ainda que menores concentrações da enzima catalase podem ser ministradas quando menores concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio forem utilizadas. É importante ressaltar que o excesso de enzima catalase garante a inativação quase que imediata (aproximadamente 1 minuto) do peróxido de hidrogênio, o que é de grande importância nos estudos cinéticos das reações de Fenton.

A FIG. 6.3 ilustra os valores de DQO das amostras de uma solução de hidrogenofalato de potássio (KHP, DQO de 600 mgO₂/L), uma solução de KHP 600 mgO₂/L em presença de 1.000 mg/L e da amostra de uma solução de KHP 600 mgO₂/L em presença de 1.000mg/L de peróxido de hidrogênio e 18,4 mg/L de catalase.

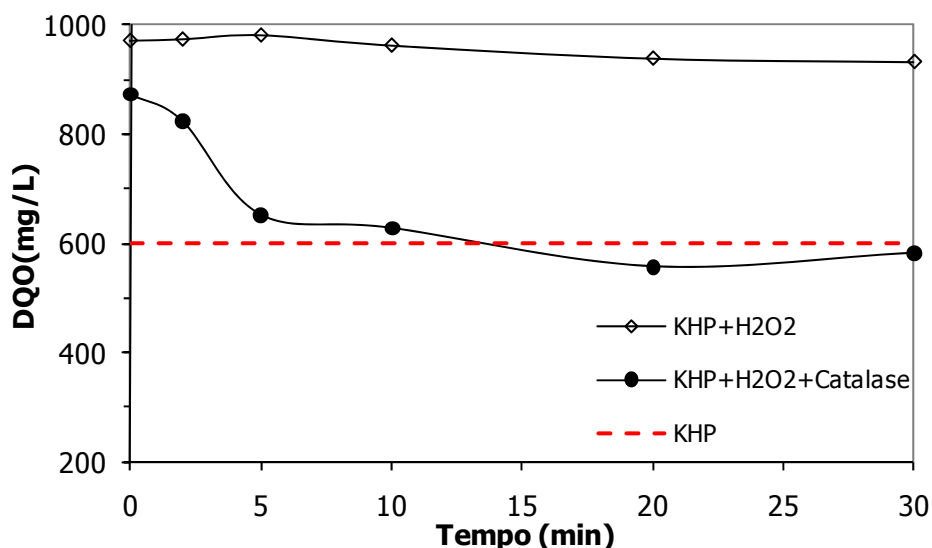


FIGURA 6.3 - Remoção de DQO através da utilização da enzima catalase (concentração do padrão de hidrogenofalato de potássio (KHP): 600 mg/L; concentração da catalase 18,4 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogênio: 1000 mg/L.

A FIG. 6.3 mostra que em aproximadamente 10 minutos praticamente todo o peróxido de hidrogênio é degradado pela catalase, levando a uma DQO bem próxima ao valor teórico de 600 mgO₂/L do KHP. Ainda de acordo com esses resultados, é possível visualizar que para as amostras não tratadas com catalase (KHP + H₂O₂) a DQO dessa solução apresentou-se bastante superior ao valor teórico do KHP (600 mgO₂/L), alcançando quase 1.000 mg/L, evidenciando a interferência das altas concentrações de peróxido de hidrogênio na análise de DQO.

6.4.2.2 Remoção de DQO

A remoção da matéria orgânica pode ser observada através da variação da DQO ao longo da reação de Fenton, utilizando o PAF em meio ácido, para a descoloração da solução corante RR195 (FIG. 6.4).

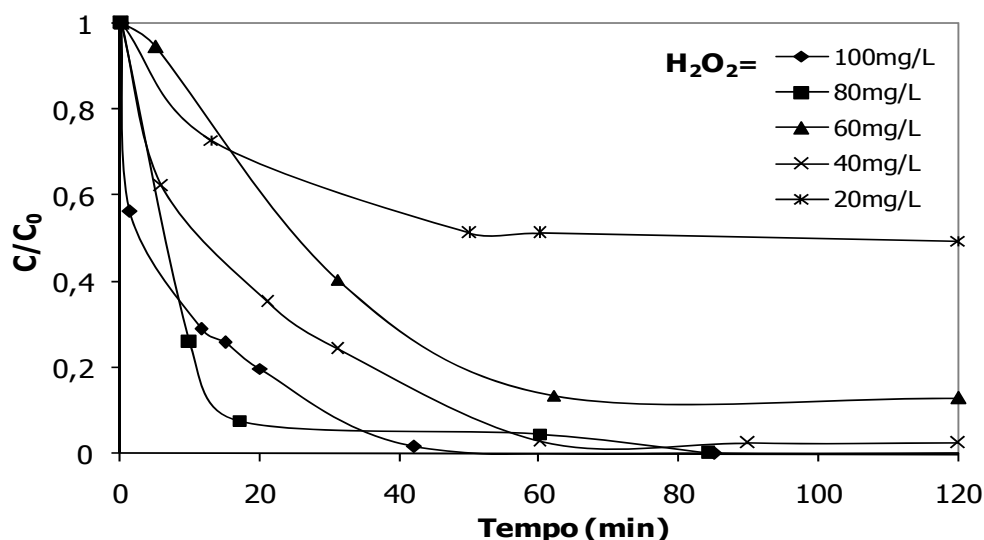


FIGURA 6.4 - Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO da solução do corante RR195, através da reação de Fenton. Condições experimentais: concentração da solução corante: 100mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: de 20 a 100mg/L; tempo de adsorção: 31 horas; concentração de ferro total solúvel: 14mg/L; temperatura: 25 °C + 1; agitação: 120rpm; pH: 3,0.

Na FIG. 6.4, observa-se que houve degradação da matéria orgânica durante a reação de Fenton com PAF como catalisador em pH ácido. Nas concentrações acima de 60mg/L de peróxido de hidrogênio, conseguiu-se mais que 70% de remoção de DQO, em apenas 40 minutos de reação, sendo que, para a concentração de 100 mg/L de H₂O₂, após 40 minutos de reação, observou-se a completa remoção da DQO, o que pode indicar a mineralização do corante RR195.

6.4.2.3 Remoção de COT e cor

A FIG. 6.5 mostra as eficiências de remoção de cor e COT das soluções dos corantes RR195 e RY145, através do tratamento com Fenton utilizando o PAF como fonte de ferro, em pH = 3,0, durante 120 minutos de reação.

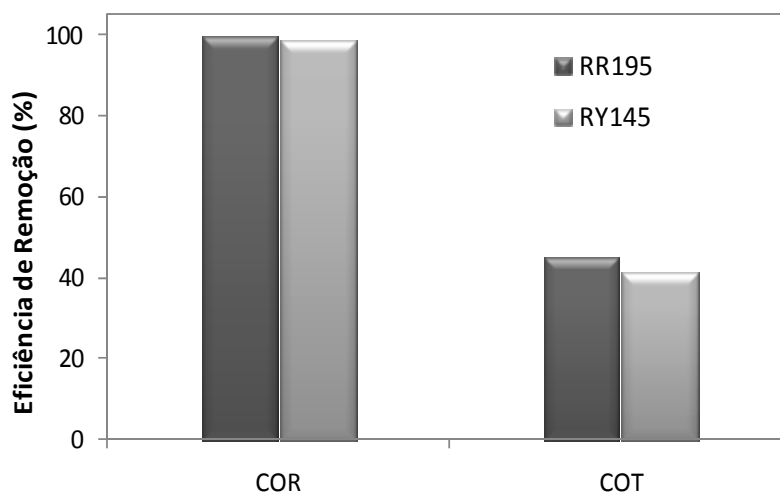


FIGURA 6.5 – Eficiências de remoção de cor e COT das soluções corantes RR195 e RY145, através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em pH = 3,0, após 120 minutos de reação.

Nessa figura é possível visualizar a remoção de praticamente 100 % da cor para os dois corantes em estudo e de cerca de 40 % de remoção de COT.

6.4.3 Remoção da aromaticidade

A FIG. 6.6 e FIG 6.7 apresentam os espectros de absorção, nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm, dos corantes RR195 e RY 145, respectivamente, submetidos ao tratamento com Fenton utilizando o PAF como catalisador, em meio ácido. As figuras apresentam ainda em detalhe a variação da concentração dos corantes ao longo do tempo medidos no comprimento de onda 517nm e 420nm, respectivamente.

Através dos resultados apresentados (FIG. 6.6 e 6.7) é possível constatar que, durante a reação de descoloração pelo Fenton utilizando o PAF em meio ácido, as absorções nos comprimentos de onda de 254 e 280 nm desaparecem gradativamente, sugerindo uma possível degradação dos anéis aromáticos presentes no corante.

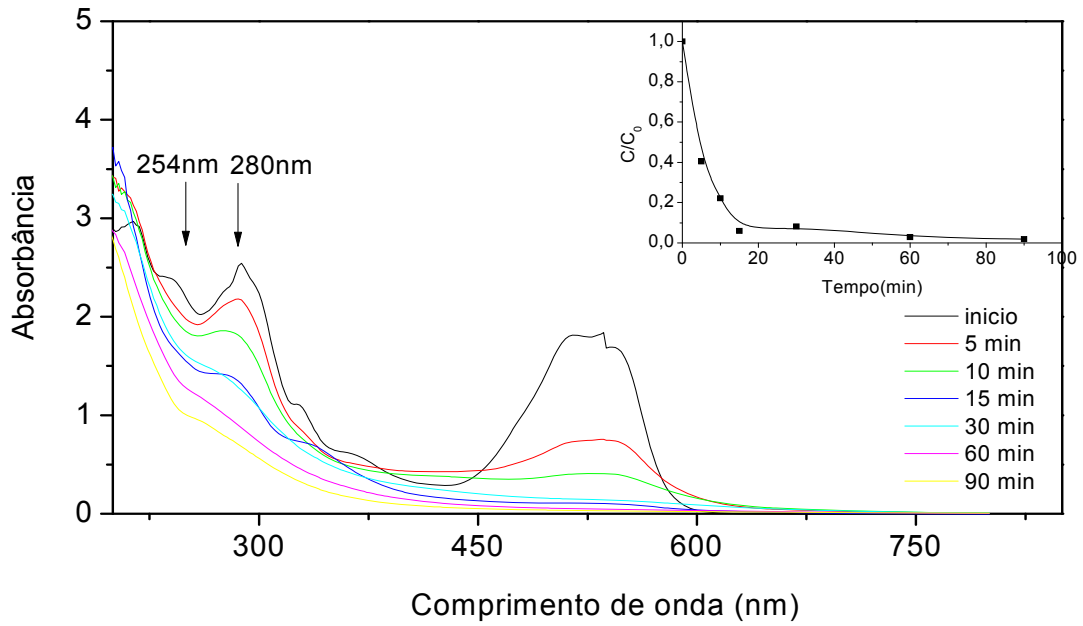


FIGURA 6.6 – Espectros de absorção do corante RR195 submetido ao tratamento com Fenton heterogêneo utilizando o PAF como catalisador. Detalhe para a remoção da concentração do corante ao longo do tempo.

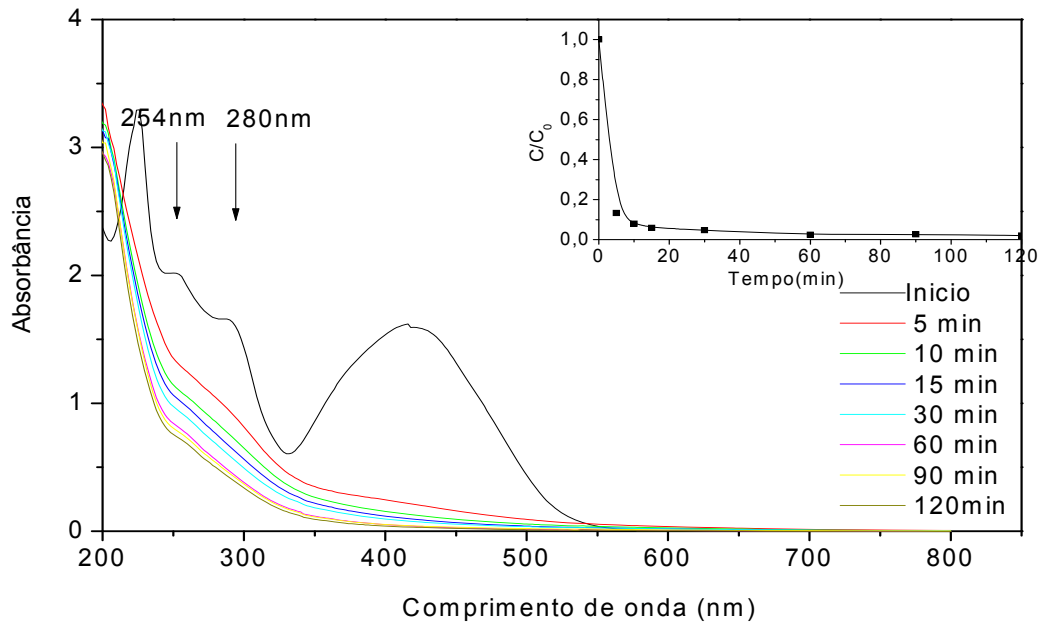


FIGURA 6.7 – Espectros de absorção do corante RY145 submetido ao tratamento com Fenton heterogêneo utilizando o PAF como catalisador. Detalhe para a remoção da concentração do corante ao longo do tempo.

6.5 Conclusão

Com relação à investigação da mineralização dos corantes azo, RR195 e RY145, através do Fenton utilizando o PAF como catalisador em meio ácido pode concluir que:

- a descoloração dos corantes RR195 e RY145 através da reação de Fenton utilizando o PAF em meio ácido alcançou 100 % de eficiência em 90 minutos de reação;
- a efetividade da enzima catalase para eliminação da interferência do H_2O_2 nas análises de DQO foi comprovada mostrando que uma solução de 18,4 mg/L de catalase foi capaz de eliminar a interferência de 1.000 mg/L de H_2O_2 , com 10 minutos de reação, para a análise da DQO de uma solução de KHP;
- a utilização da enzima catalase ocasionou na inatividade do H_2O_2 em poucos minutos de reação. O H_2O_2 , na concentração de 450 mg/L, foi completamente consumido pela adição de 9,2 mg/L da enzima em apenas 7 minutos de reação, sendo que para valores de 18,4 mg/L de catalase a inativação foi efetiva no primeiro minuto da reação, repercutindo em um potencial de utilização dessa solução enzimática para cessar as reações Fenton em cada amostra coletada;
- a remoção da matéria orgânica da solução corante RR195, obtida pela utilização do PAF como catalisador na reação de Fenton, em $pH = 3,0$, investigada através da variação da DQO, apresentou resultados bastante eficientes com relação à concentração de peróxido de hidrogênio, alcançando 100% de remoção para a concentração de 100 mg/L de H_2O_2 com 40 minutos de reação;
- a remoção da matéria orgânica das soluções corantes RR195 e RY145, obtida pela utilização do PAF como catalisador na reação de Fenton, em $pH = 3,0$, investigada através do COT, apresentou cerca de 40 % de eficiência de remoção para a concentração de 100 mg/L de H_2O_2 com 120 minutos de reação;
- os espectros de absorção dos corantes RR195 e RY145 mostraram a redução dos compostos aromáticos, medidos em 254 nm e 280 nm.

6.6 Referências Bibliográficas

AMORIM, C. C. D. (2007). Avaliação do Uso de Resíduo Siderúrgico na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. **Dissertação de Mestrado**: 96.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A. and MAROTTA, R. (2002). "Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide." Water Research **36**(19): 4691-4698.

APHA (2005). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. Washington, DC.

ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A. and ALHADRAMI, S. (2006). "Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts." Dyes and Pigments **69**(1-2): 74-78.

BALI, U.; CATALKAYA, E. and SENGUL, F. (2004). "Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study." Journal of Hazardous Materials **114**(1-3): 159-166.

CICEK, F.; OZER, D.; OZER, A. and OZER, A. (2007). "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran." Journal of Hazardous Materials **146**(1-2): 408-416.

GARCIA-MONTANO, J.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMENECH, X. and PERAL, J. "Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor." Journal of Hazardous Materials **In Press, Corrected Proof**.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C. and CHEN, C. Y. (2005). "Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system." Chemosphere **58**(10): 1409-1414.

KOLTHOFF, I. M. Chem. Weekblad, 17:197, 1920.

KUSIC, H.; LONCARIC BOZIC, A. and KOPRIVANAC, N. (2007). "Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization." Dyes and Pigments **74**(2): 380-387.

LEDAKOWICZ, S.; MACIEJEWSKA, R.; GEBICKA, L. and PERKOWSKI, J. (2000). "Kinetics of the decolorization by Fenton's reagent." Ozone-Science & Engineering **22**(2): 195-205.

LUCAS, M. S. and PERES, J. A. (2006). "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation." Dyes and Pigments **71**(3): 236-244.

MACHADO, L. L. (2007). Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisador da Peroxidação de Efluentes Têxteis. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Florianópolis - SC, Universidade Federal de Santa Catarina. **Dissertação de Mestrado**: 148.

MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D. and CERBONI, L. (2006). "Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 886-892.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E. and THOMAS, O. (2004). "Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters." Dyes and Pigments **61**(2): 121-139.

POOLE, A. J. (2004). "Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation." Water Research **38**(14-15): 3458-3464.

SEVIMLL, M. F. and KINACI, C. (2002). "Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process." Water Science and Technology **45**(12): 279-286.

TANG, W. Z. (2004). Physicochemical treatment of hazardous wastes. CRC Press.

7 MODIFICAÇÃO DO PAF PARA OBTENÇÃO DE SISTEMAS ATIVOS PARA O FENTON HETEROGÊNEO E REDUÇÃO DE Cr(VI)

7.1 Introdução

A reação de Fenton homogênea é considerada efetiva na degradação de um amplo espectro de contaminantes. No entanto, este sistema homogêneo apresenta desvantagens operacionais, relacionadas principalmente à formação de lodo, ao maior consumo de reagentes (i.e. ácidos e bases) para controle do pH da reação, e ao consumo de sais de ferro. A utilização de óxidos de ferro como catalisadores na reação Fenton surgiu no intuito de diminuir os inconvenientes da reação homogênea. Entretanto, a maioria desses processos apresenta perda de estabilidade do catalisador devido, principalmente, à lixiviação do ferro para o meio reacional.

Muitos compostos de óxidos, óxido-hidróxidos e hidróxidos de ferro não só desempenham um papel importante em uma variedade de áreas como também servem como um modelo de sistema de redução e de reações catalíticas. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o mais termodinamicamente estável entre os óxidos de ferro identificados, sendo comumente usada como adsorvente, e como componente ativo de materiais catalíticos. O processo de redução da hematita pelo monóxido de carbono no alto forno siderúrgico produz ferro metálico através de uma série de óxidos intermediários como magnetita e wüstita. A redução de óxidos de ferro suportados ou de catalisadores de ferro promovida em atmosfera de hidrogênio e/ou monóxido de carbono tem sido estudada, e desempenha um papel importante em muitas reações catalíticas como na síntese da amônia, na hidrogenação do monóxido de carbono, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno e na remoção de NO_x e fuligem dos gases de emissão de motores a diesel (JOZWIAK *et al.*, 2007).

A obtenção de catalisadores sólidos à base de óxidos de ferro, mais estáveis e reativos, é objeto de inúmeras pesquisas na atualidade. Uma vez que o Fe(II) é mais eficiente do que o Fe(III) para a produção dos radicais hidroxila (HANNA *et al.*, 2008; MATTA *et al.*, 2008), minerais contendo Fe(II) como a magnetita, pirita e fougierita, tendem a ser mais eficientes como promotores da oxidação no processo Fenton (KONE *et al.*, 2009).

Em especial, a magnetita tem sido investigada para aplicação em sistemas Fenton heterogêneos (OLIVEIRA *et al.*, 2004; MOURA *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006; MAGALHÃES, 2008). Este óxido possui várias características capazes de permitir importantes reações Fenton, como: (i) contém Fe^{2+} o qual desempenha um importante papel para a iniciação da reação Fenton, de acordo com o mecanismo clássico de *Haber-Weiss*, (ii) o sítio octaédrico na estrutura da magnetita pode facilmente acomodar tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} , permitindo a reversibilidade entre as espécies de ferro oxidadas e reduzidas mantendo a mesma estrutura, e, (iii) os íons Fe na estrutura da magnetita podem ser substituídos por vários metais de transição com várias propriedades redox que podem ser utilizadas para regular as propriedades catalíticas desses materiais. Além disso, as magnetitas são materiais magnéticos que podem ser facilmente removidos/recuperados por meio de simples separação magnética (COSTA *et al.*, 2008).

A combinação de Fe^0 e Fe_3O_4 é estudada por alguns pesquisadores. O ferro zero valente (Fe^0), ou ferro metálico, apresenta-se como um potencial doador de elétrons, sendo aplicado para degradação redutiva de diferentes compostos orgânicos em ambientes contaminados, inclusive corantes azo (CAO *et al.*, 1999; FENG *et al.*, 2000; NAM & TRATNYEK, 2000; MIELCZARSKI *et al.*, 2005). Esse metal também tem sido estudado como um precursor de Fe^{2+} em reações de Fenton (TANG & CHEN, 1996; ARIENZO *et al.*, 2001; ROY *et al.*, 2003). No entanto, a transferência direta de elétrons do Fe^0 para o H_2O_2 , em um mecanismo como o de *Haber-Weiss* durante a reação de Fenton, é um processo muito lento em pH próximo do neutro.

Moura e colaboradores (2005) mostraram que a simples mistura do metal Fe^0 e Fe_3O_4 produziu um aumento significativo na atividade da reação de Fenton. A redução de óxidos de ferro em atmosfera de hidrogênio pode levar à formação da combinação de Fe^0 e Fe_3O_4 . O mecanismo de reação nessa mistura é discutido em termos de uma transferência de elétrons, termodinamicamente favorável, do Fe^0 para as espécies Fe^{3+} da magnetita, regenerando o Fe^{2+} , que é a espécie ativa para a reação de Fenton (COSTA *et al.*, 2008). Esta transferência de elétrons de Fe^0 para reduzir espécies de Fe^{3+} na fase da Fe_3O_4 é representada esquematicamente na FIG. 7.1.

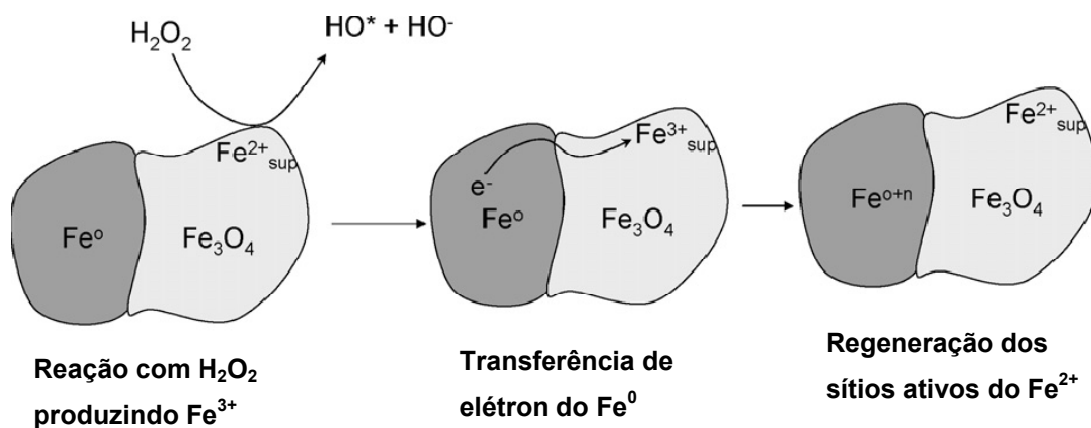


FIGURA 7.1 - Representação esquemática da transferência de elétrons do Fe⁰ para Fe³⁺_{magnetita} regenerando o Fe²⁺_{superficial}. Fonte: Costa et al. (2008).

Resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos. Os resíduos siderúrgicos advindos do processo de redução do minério de ferro são caracterizados pela presença de diversas fases de óxidos de ferro, além de carbono em sua composição. A caracterização do pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF), apresentada no item 4, revelou que esse material é composto pelas fases de hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃), apresentando potencialidade para utilização na catálise heterogênea.

Em um estudo recente, foi observado que a utilização do PAF como catalisador sólido na reação de Fenton modificado apresentou maior degradação advinda da reação homogênea, ou seja, do ferro lixiviado do PAF para o meio líquido, em condições ácidas. Entretanto, quando comparado com um sistema Fenton clássico, nas mesmas condições, observou-se um aumento considerável na velocidade da reação, o que pode estar associado a uma contribuição das reações heterogêneas ocorridas na superfície dos óxidos estudados (AMORIM, 2007). Esses resultados despertaram o interesse pela busca de métodos que permitissem aumentar a estabilidade dos óxidos de ferro presentes no PAF, com possibilidade de operação em pH neutro, o que ainda é um desafio na aplicação de óxidos de ferro no Fenton heterogêneo.

7.1.1 Processos redutivos dos óxidos de ferro

A natureza do processo de transformação da hematita para magnetita é extremamente complexa e pode variar de acordo com as características físico-químicas do óxido de ferro ou com as condições de sua redução, como por exemplo, temperatura, tamanho da partícula e

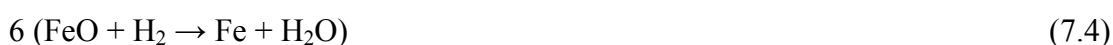
presença de aditivos ou impurezas. Os óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) não só diferem em seu estado de oxidação fundamental, mas também são considerados como compostos não-estequiométricos, refletindo a tendência natural para oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . O mecanismo freqüentemente adotado para a redução da hematita compreende três passos: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$, sendo que a fase metaestável, wüstita (FeO), é considerada para uma gama de produtos finais formados a partir da redução de Fe_2O_3 em atmosfera de hidrogênio a uma temperatura de 300 a 400 °C (JOZWIAK *et al.*, 2007).

O mecanismo de redução é dependente da temperatura, e comum para todos os óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) ou oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH , $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a partir de uma baixa temperatura de desidratação (<300 °C). A temperatura de 570 °C é considerada como fator chave para a redução, uma vez que é o limite inferior da estabilidade termodinâmica do FeO .

A redução da hematita pode ser representada, simplificadamente, através de duas etapas, de acordo com as Equações 7.1 e 7.2.



Formalmente, o último processo de redução da magnetita para ferro metálico (Equação 7.2) pode ser descrito pela soma das etapas subseqüentes, representadas pelas Equações 7.3 e 7.4:



Desse modo, a seqüência das Equações (7.1) e (7.2) é responsável pelas duas etapas de redução da hematita ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$), enquanto que uma seqüência das Equações (7.1), (7.3) e (7.4) representa os três passos de redução da hematita ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$) (JOZWIAK *et al.*, 2007).

A redução do Fe_2O_3 com H_2 em temperaturas na faixa de 300-400°C forma a magnetita, e em temperaturas acima de 400 °C a magnetita é reduzida levando à formação de FeO (Equação (7.3) que, por sua vez, é completamente reduzida a ferro metálico até 800°C. A etapa que

controla a velocidade do processo é a redução da magnetita, o que torna possível a redução seletiva da hematita para magnetita sem que haja formação de FeO (MOURA *et al.*, 2005).

Adicionalmente, a magnetita na presença de oxigênio pode ser oxidada rapidamente à maghemita em temperaturas entre 150-200 °C, ou lentamente, mesmo à temperatura ambiente, levando a uma oxidação da superfície da magnetita, através da Equação 7.5:



Neste processo, os íons Fe^{2+} são oxidados e ocorre a criação de vacâncias catiônicas. Para isso, ocorre uma migração de Fe^{3+} para Fe^{2+} do interior para a superfície do material. A maghemita pode ser convertida para hematita, através do aquecimento em temperaturas entre 350 e 550°C. Este processo é exotérmico e envolve uma mudança na estrutura de cúbica para hexagonal (Equação 7.6).



7.1.2 Redução de Cr(VI)

O cromo é largamente utilizado em processos industriais tais como na galvanização de metais, nos curtumes e na fabricação de produtos para proteção contra corrosão, constituindo uma fonte de contaminação de solos e águas subterrâneas. A redução do Cr (VI) a Cr (III) é empregada em diversos processos de remediação de águas subterrâneas, uma vez que o estado reduzido do cromo forma precipitados insolúveis em condições ligeiramente ácidas e neutras. Desse modo a redução do Cr (VI) para Cr (III) limita a concentração e a mobilidade do cromo dissolvido (BLOWES, 2002).

Em ambientes naturais os minerais presentes no solo podem conter formas reduzidas de ferro e enxofre, os quais reduzem o cromo hexavalente para cromo trivalente, promovendo a precipitação de sólidos insolúveis, tais como hidróxido de cromo.

A combinação de fases de ferro reduzido, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$, também pode ser ativa para a redução de Cr (VI), podendo ser aplicada em barreiras reativas permeáveis como uma alternativa para remediação *in situ* de solos contaminados, através da injeção de soluções contendo redutores (COSTA *et al.*; MOURA *et al.*, 2006; DOS SANTOS COELHO *et al.*, 2008).

Nesse capítulo a modificação do PAF através do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio e nitrogênio foi investigada na obtenção de fases de ferro ativas para duas aplicações ambientais: o processo de Fenton heterogêneo para degradação de corante azo e a redução de Cr(VI).

7.2 *Objetivos*

O objetivo geral do presente capítulo é a modificação PAF para a produção de sistemas ativos para duas aplicações ambientais, a oxidação do corante vermelho reativo 195 (RR195) através do Fenton heterogêneo, e a redução do Cr(VI). Como objetivos específicos destacam-se:

- investigar o tratamento térmico do PAF, de acordo com a temperatura, e tempo de reação, em atmosfera nitrogênio;
- investigar o processo de redução controlada do PAF, de acordo com a temperatura, em atmosfera hidrogênio;
- caracterizar as fases de ferro presentes nos materiais obtidos pelo tratamento térmico do PAF em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio, a diferentes temperaturas, através das análises de Mössbauer e DRX;
- caracterizar a morfologia dos materiais obtidos pela tratamento térmico do PAF em atmosfera de hidrogênio, a diferentes temperaturas, através das análises de MEV;
- investigar aplicabilidade dos materiais obtidos pelo tratamento térmico do PAF, em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio, a diferentes temperaturas, na degradação do corante RR195 através do Fenton heterogêneo, em pH neutro;
- investigar aplicabilidade dos materiais obtidos pela redução do PAF, em atmosfera de hidrogênio, a diferentes temperaturas, na redução do Cr(VI).

7.3 Material e métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química– UFMG.

7.3.1 Material

7.3.1.1 Reagentes

Foi utilizado peróxido de hidrogênio P.A. 30 % (m/v), marca Merck. Todos os demais reagentes utilizados eram de pureza analítica.

7.3.1.2 Resíduo siderúrgico

O pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) de uma usina siderúrgica integrada a coque, foi utilizado para redução das fases de ferro presentes para obtenção de catalisadores para aplicação no Fenton heterogêneo e na redução do Cr(VI). Todos os testes de redução foram feitos sem qualquer tipo de tratamento prévio do resíduo.

7.3.1.3 Solução aquosa de corante

A solução aquosa dos corantes RR195 foi preparada através da dissolução do corante, na concentração de 100 mg/L, em água destilada.

7.3.1.4 Solução de Cr(VI)

Os testes de redução do Cr(VI) em solução aquosa foram realizados utilizando-se uma solução de ($K_2Cr_2O_7$) com uma concentração de Cr(VI) igual a 50 mg/L.

7.3.1.5 Solução de 1,5-difenilcarbazida

Para a reação de complexação do Cr(VI) utilizou-se como complexante uma solução de 1,5-difenilcarbazida na concentração de 5g/L, preparada em acetona. Esta solução era rotineiramente preparada, armazenada em frasco de vidro do tipo âmbar e descartada ao sinal de qualquer mudança na coloração.

7.3.2 Métodos Analíticos

7.3.2.1 Caracterização dos catalisadores

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Análise de Redução a Temperatura Programada (RTP)

Com intuito de verificar as condições de temperatura e tempo de redução do PAF, a análise de Redução a Temperatura Programada foi realizada no resíduo, sem qualquer tipo de tratamento térmico. Nesse tipo de análise, o material é submetido ao aquecimento lento e contínuo sob um fluxo de 5% de H₂ em N₂. Nesse caso, à medida que a amostra é reduzida, há o consumo de H₂ o qual é medido por um detector de condutividade térmica. Os dados gráficos de RTP informam, geralmente, o consumo de H₂, em relação à temperatura de aquecimento. As condições de análise como taxa de aquecimento e fluxo de gás mostram uma relação direta com os resultados de RTP (JOZWIAK *et al.*, 2007).

Para a amostra de PAF, as curvas de RTP foram obtidas utilizando-se o equipamento Shimadzu, com as seguintes condições: massa da amostra entre 2 a 4 mg, fluxo de hidrogênio (5%) em nitrogênio de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e variação de temperatura de 25 a 800 °C.

Análise de Termogravimetria (TG)

Dentro da Análise Térmica a Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura, sob programação controlada, devido à sua interação com a atmosfera presente, levando à vaporização e/ou alteração da composição (WENDHAUSEN *et al.*, 2002).

Desse modo, a análise de TG foi realizada na amostra de PAF a fim de investigar a ocorrência de oxidação da amostra, em atmosfera de ar, e a redução pelo carbono presente, em atmosfera inerte (N₂). As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se uma termobalança Shimadzu, com as seguintes condições: massa da amostra entre 2 a 4 mg, fluxo de gás (ar ou

nitrogênio) de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e variação de temperatura de 25 a 800 °C.

Difração de raios – X

A análise de Difração de raios-X foi realizada para identificação das fases cristalinas de ferro formadas diante da redução do PAF. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um Difratorômetro Philips, modelo PW1710 (Laboratório de Difração de Raios-X - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.), utilizando radiação de $\text{CuK } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura de $0,06^\circ 2\theta /s$, tempo de contagem 1s, e intervalo de varredura de 4° até $90^\circ (2\theta)$.

O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

Mössbauer

Para identificar e quantificar composição das fases de ferro presentes nos materiais reduzidos à diferentes temperaturas e atmosferas, utilizou-se a técnica de espectroscopia Mössbauer, realizada no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando α -Fe como padrão). Neste trabalho, os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão, onde são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para identificação da morfologia dos materiais obtidos pela redução do PAF, a diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio, assim como as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para caracterização dos elementos presentes, foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG

em um equipamento FEI - QUANTA 200F, canhão FEG, com as amostras fixadas em fita de carbono.

Magnetização espontânea

Para investigar o aumento da capacidade de magnetização espontânea dos diferentes materiais obtidos pela redução do PAF, objetivando a separação magnética desses materiais, foram realizadas as medidas de magnetização espontânea no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG.

Para essa análise utilizou-se um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, constituído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. A magnetização é medida por interação digital do sinal de voltagem quando a amostra cai livremente e passa por duas bobinas coletoras do sinal, localizadas na região central do cilindro.

7.3.2.2 Análise de cor

As análises de cor foram determinadas em espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu), nos comprimento de onda de maior absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$), sendo encontrado o valor de $\lambda_{\text{máx}} = 517\text{nm}$ para o corante RR195.

Todas as amostras analisadas foram previamente separadas magneticamente dos materiais obtidos, utilizando-se um ímã, e filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF com diâmetro do poro de 0,22 μm da marca Milipore (GVWP01300).

7.3.2.3 Análise de Carbono Orgânico Total

As análises de COT foram realizadas no início e fim das reações de Fenton heterogêneo, utilizando os diferentes materiais obtidos. As dosagens foram realizadas em equipamento TOC-V CPN, Shimadzu, com as amostras separadas magneticamente dos materiais e filtradas em membranas de PVDF com diâmetro do poro de 0,22 μm .

7.3.2.4 Análise de Cr(VI)

A cinética das reações de redução do Cr(VI) foi acompanhada pela descoloração da solução complexada pelo reagente 1,5-difenilcarbazida, medida por espectroscopia UV-visível, no comprimento de onda de 540 nm, utilizando UV- 1650 PC, Shimadzu. Neste método, alíquotas de 0,1 mL da solução de Cr (VI) em diferentes tempos de reação foram coletadas e transferidas para um balão volumétrico de 50,00 mL e adicionados 0,5 mL do reagente 1,5-difenilcarbazida (5 g/L em acetona), completando posteriormente o volume do balão com uma solução ácida (pH \approx 1) de H₂SO₄; nesta solução complexada, mediu-se a absorbância a 540 nm.

7.3.2.5 Concentração de ferro total solúvel

As medidas dos teores de ferro total foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi, modelo Z820, acoplado a um forno de grafite Hitachi, nas amostras separadas magneticamente e filtradas em membranas de PVDF 0,22 μ m, após as reações de Fenton.

7.3.3 **Ensaio Experimentais**

7.3.3.1 Tratamentos térmicos

Os materiais foram preparados através do tratamento térmico, em um forno tubular (BLUE M. Lindberg) contendo 1 g de amostra no interior de um tubo de quartzo, aquecido às temperaturas selecionadas, de acordo com os resultados do RTP, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Sendo assim, para o tratamento térmico sob atmosfera inerte (N₂), o PAF foi submetido às temperaturas de 400 e 600 °C durante 1 hora e a temperatura de 800 °C durante 1 hora e 2 horas, sob fluxo de 40mL/min de nitrogênio (99,999%), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esses materiais obtidos foram denominados PAF_400, PAF_600, PAF_800 e PAF_800-2h, respectivamente.

Para a redução controlada em atmosfera redutora (H₂), o PAF foi submetido às temperaturas de 400, 600 e 800 °C, durante duas horas, e até 700 °C; após o alcance dessa temperatura, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, o forno era desligado. O fluxo de hidrogênio

(99,99%) utilizado foi de 40 mL/min. Para essa etapa de redução controlada os materiais foram denominados PAF_400H, PAF_600H, PAF_700H e PAF_800H.

Após os diferentes tratamentos, os materiais obtidos eram resfriados sob fluxo de gás utilizado para redução (N_2 ou H_2) até a temperatura ambiente, sendo posteriormente transferidos para frascos de vidro, fechados com *head space* preenchido com nitrogênio gasoso, e armazenados dentro de um dessecador, para evitar a oxidação pelo ar.

7.3.3.2 Reações de Fenton heterogêneo

As reações de Fenton heterogêneas, para testar a aplicabilidade dos materiais reduzidos como catalisadores no processo Fenton, foram realizadas para a descoloração da solução corante RR195, na concentração de 100 mg/L.

Os materiais obtidos pela redução controlada do PAF foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento prévio, uma vez que ensaios preliminares indicaram não haver mudanças significativas na descoloração do corante através do Fenton heterogêneo, utilizando os materiais lavados em solução ácida e sem lavagem ácida.

A dosagem dos materiais utilizada foi de 2 g/L, e a concentração de peróxido de hidrogênio de 200 mg/L. As reações ocorreram sem correção de pH, ou seja no pH da solução corante mais o catalisador, que variava entre 6,5 a 6,8 no início da reação.

Os experimentos foram realizados colocando-se os materiais em contato com a solução corante durante um período de 120 minutos, para avaliar a interferência da adsorção, com o acompanhamento da cor ao longo do tempo (FASE1). Após esse período o peróxido de hidrogênio era adicionado e a descoloração acompanhada até 24 horas de reação (FASE 2). No início da FASE 1 e no final da FASE 2 o COT foi medido para cada um dos ensaios.

7.3.3.3 Redução de Cr(VI)

A atividade dos materiais também foi testada para reduzir Cr(VI) para Cr(III) em solução aquosa.

Os testes de redução do Cr (VI) em solução aquosa foram realizados utilizando-se 5,00 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$, com uma concentração de Cr (VI) igual a 50 mg/L, e 60 mg de cada um

dos materiais obtidos. Os materiais foram previamente lavados através da adição de 10 mL de uma solução de HCl a 6,0 mol/L, e rapidamente removida, seguida pela adição, por três vezes consecutivas, de 20 mL de água destilada, sendo que em cada etapa de lavagem o líquido era descartado por separação magnética dos materiais, pela atração de um ímã no fundo dos frascos de vidro utilizados.

A redução do Cr(VI) foi acompanhada através da descoloração da solução complexada através do tempo. Durante os experimentos foram coletadas alíquotas de 0,1 mL da solução de Cr (VI) em diferentes tempos de reação (0, 10, 20, 30, 60, 120 e 180 min). Durante a coleta, os materiais magnéticos foram separados da solução utilizando-se um ímã. Posteriormente a análise de Cr(VI) foi realizada conforme descrito no item 7.3.2.4.

7.4 Resultados e Discussão

7.4.1 Redução a Temperatura Programada

Nos experimentos de redução a temperatura programada (RTP) a amostra de PAF é aquecida lentamente em fluxo de H_2 . Na medida em que PAF é reduzido, H_2 é consumido e medido por um detector de condutividade térmica. A análise RTP neste trabalho é de grande importância, pois indica as temperaturas que os óxidos presente na amostra devem ser reduzidos para produzir fases ativas de ferro. A FIG. 7.2 apresenta os resultados da análise de RTP para as amostras de hematita, magnetita e para o PAF. De acordo com Jozwiak e colaboradores (2007), o perfil típico de uma análise de RTP, demonstrando a redução dos óxidos de ferro em H_2 , consiste em dois picos razoavelmente bem separados. O menor pico, a baixa temperatura (300 a 400 °C), reflete a primeira fase de redução da hematita para magnetita ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$), e o segundo, caracterizado por um largo e intenso pico a alta temperatura (570 a 700 °C), representa a redução de magnetita a ferro metálico ($Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe$).

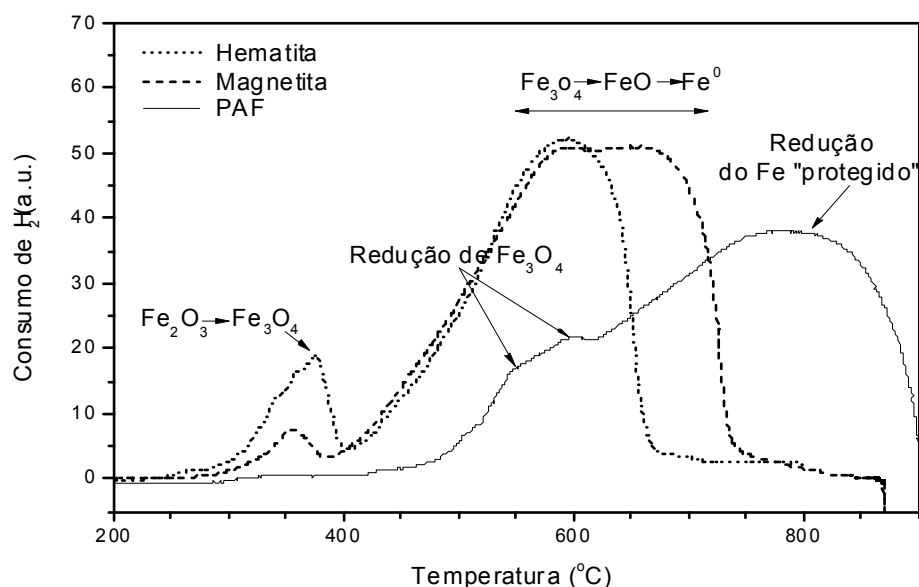


FIGURA 7.2 – Curvas de RTP para duas amostras de hematita e magnetita sintetizadas e para o PAF, indicando o consumo de H_2 através da temperatura de redução.

De acordo com os resultados apresentados na FIG. 7.2, o pico de redução da hematita para magnetita, à 375 °C, pode ser visualizado para a amostra de hematita sintetizada. Nessa região, a magnetita sintetizada mostra uma fração oxidada, e apresenta um pico centrado em 350 °C relatado à redução dessa fração. Na região acima de 570 °C pode-se observar dois picos sobrepostos, para a magnetita sintetizada, atribuídos à seqüência de duas etapas de

redução da magnetita, $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}^0$, caracterizando a existência da fase wüstita como um intermediário da redução da magnetita.

Para o PAF, a análise de RTP indicou que a etapa de redução da magnetita ocorre entre as temperaturas de 530 °C a 600 °C. A redução completa ao ferro metálico é observada apenas para altas temperaturas, acima de 775 °C. Além disso, o fato da amostra de PAF conter hematita, identificada preliminarmente pelas análises de DRX e Mössbauer (item 4), era de se esperar a ocorrência de um pico largo e de baixa intensidade entre 300 a 400 °C. Esses resultados sugerem que parte dos óxidos de ferro presentes na amostra, por exemplo hematita, podem estar encapsulados (“protegidos”). Esta camada protetora pode estar relacionada ao carbono proveniente dos finos de coque, devido às reações de redução ocorridas no alto forno. Isso explicaria a ausência do pico de redução da hematita e o deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas.

7.4.2 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas para o PAF, em atmosfera oxidante (ar) e em atmosfera inerte (N_2), são apresentadas na FIG. 7.3.

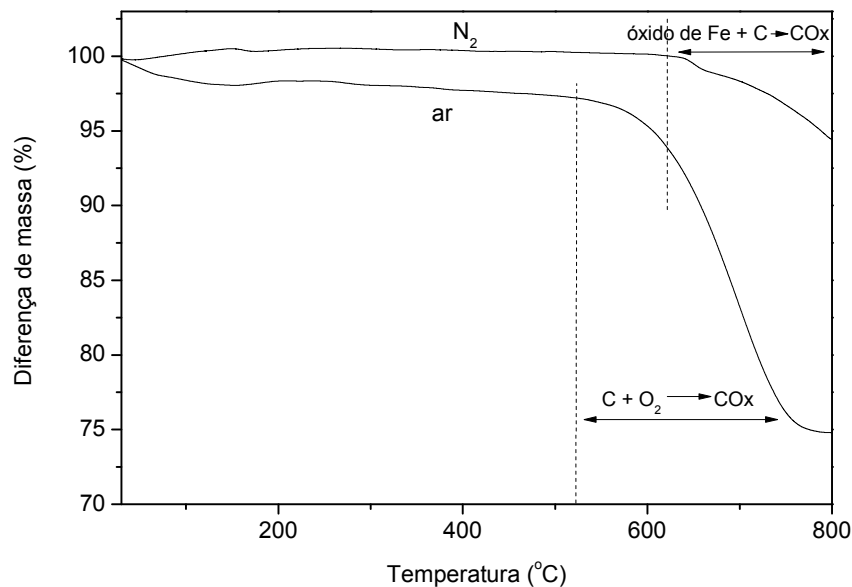
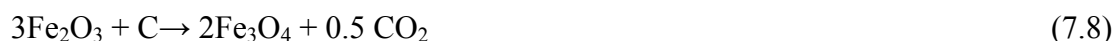


FIGURA 7.3 – Análise termogravimétrica do PAF em atmosfera de nitrogênio e em ar.

De acordo com a FIG. 7.3, a análise TG em atmosfera oxidante mostra uma perda de inicial de 6% relacionado provavelmente à presença de umidade e 21% a partir de 600 °C que provavelmente está relacionada à oxidação do carbono presente no PAF (Equação 7.7).



Na curva TG em atmosfera de nitrogênio (FIG. 7.3) há uma pequena e gradual perda de massa a partir de 600 °C que chega até 5%. Esta perda de massa pode estar relacionada a diferentes processos, tais como desidroxilações de óxidos de ferro hidratados ou mesmo à reação do carvão presente na amostra com os óxidos de ferro. A Equação 7.8 apresenta uma possível reação de redução de hematita por carvão:



7.4.3 Tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio

Diante dos resultados de RTP e TG, o PAF foi submetido ao tratamento térmico nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C, durante 1 hora, e a 800 °C, durante duas horas, em atmosfera inerte, com nitrogênio. Estes tratamentos devem produzir fases reduzidas de ferro devido à reação do carvão com os óxidos de ferro presentes. As análises de caracterização dos materiais obtidos pela redução do PAF em nitrogênio são apresentadas a seguir.

7.4.3.1 Mössbauer

Os resultados das análises de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos, dos materiais obtidos pelo tratamento térmico a 400 (PAF_400°C), 600 (PAF_600°C) e 800°C (PAF_800°C), durante 1 hora, e 800°C (PAF_800°C-2h) durante 2 horas, em atmosfera de nitrogênio, e do PAF sem tratamento térmico, são apresentados na FIG. 7.4 e TAB. 7.1.

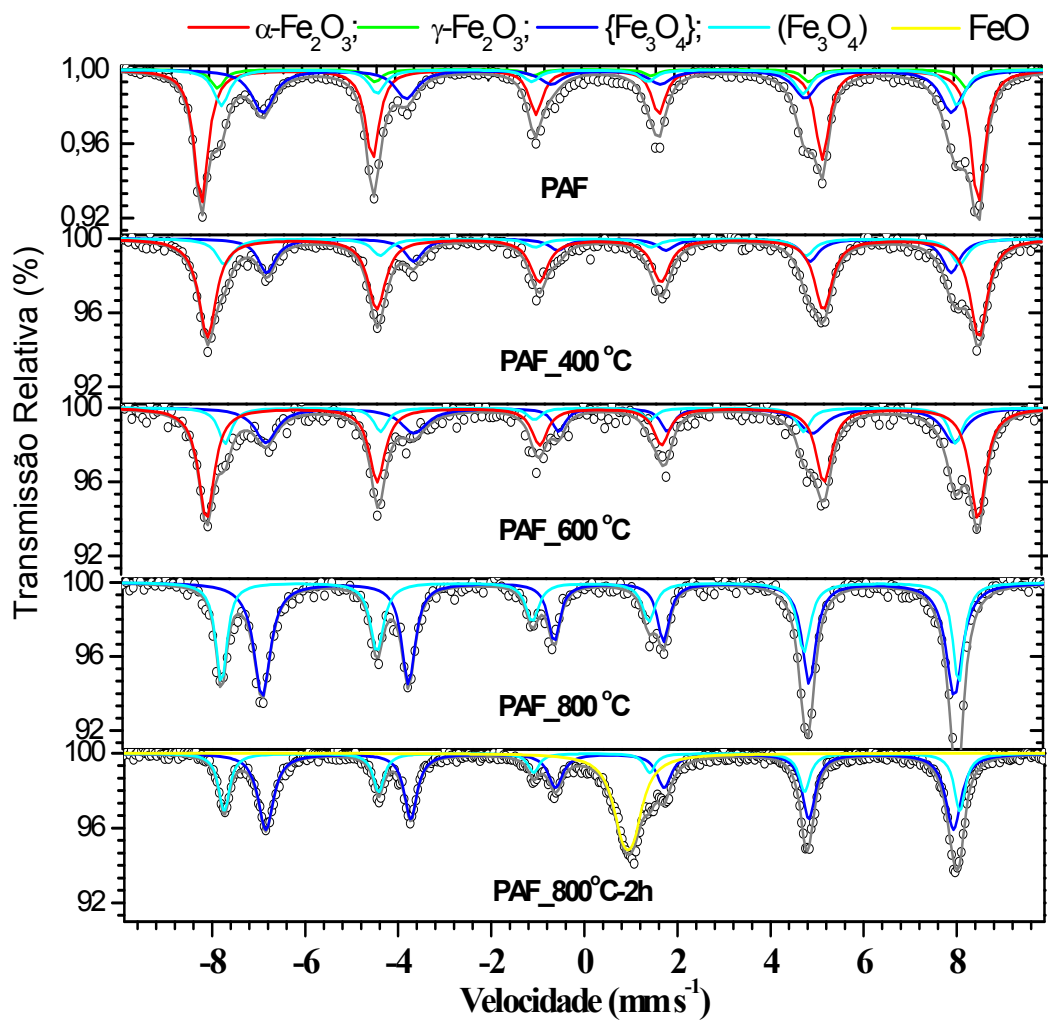


FIGURA 7.4 – Espectros de Mössbauer para o PAF submetido aos tratamentos térmicos a 400 °C, 600° C, e 800°C, durante 1 hora, em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 7.1 – Parâmetros hiperfinos do PAF antes da redução e após os tratamentos térmicos a 400 °C, 600° C, e 800°C, durante 1 hora, e a 800 °C, durante 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

Amostra	Atribuição	δ (mm s ⁻¹)	Δ, ε (mm s ⁻¹)	B_{hf} (T)	AR (%)
PAF	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,16	51,7	51
	γ -Fe ₂ O ₃	0,33	-0,01	49,8	7
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	-0,04	48,9	15
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,63	-0,03	45,8	27
PAF 400 e 600 °C	α -Fe ₂ O ₃	0,39	-0,18	51,4	56
	(Fe ₃ O ₄)*	0,28	-0,04	48,6	16
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,69	-0,07	45,8	28
PAF 800 °C	{Fe ₃ O ₄ }**	0,67	-0,01	46,1	61
	(Fe ₃ O ₄)*	0,28	-0,01	49,1	39
PAF 800°C-2h	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	0,00	45,8	51
	(Fe ₃ O ₄)*	0,28	0,01	49,0	26
	FeO	1,05	0,23		23

*(Fe₃O₄) = sítio tetraédrico ou "A" da magnetita

**{Fe₃O₄} = sítio octaédrico ou "B" da magnetita

Os resultados das análises de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos (FIG. 7.4 e TAB. 7.1) indicaram que as amostras de PAF submetidas aos tratamentos térmicos a 400 e 600 °C não mostraram alterações das fases de ferro significativas. A quantidade de hematita presente nessas amostras (PAF_400 e PAF_600) indica que provavelmente a maghemita, presente no PAF antes da redução, foi reduzida à hematita. Por outro lado, no PAF tratado a 800°C (PAF_800) durante 1 hora, a hematita foi completamente reduzida para a fase de magnetita com 61% de sítios octaédricos (A) e 39% de sítios tetraédricos (B) de magnetita. Para o PAF_800-2h, além da magnetita, houve também a ocorrência de 23% de wüstita, devido à reação de redução da magnetita, uma vez que essa amostra permaneceu mais tempo a 800 °C. Estas reduções ocorridas em atmosfera inerte devem-se provavelmente à reação do carbono com a hematita e magnetita presentes no PAF.

A FIG. 7.5 ilustra as áreas relativas aos óxidos de ferro presentes nos materiais obtidos por redução do PAF a 400, 600 e 800 °C durante 1 hora e a 800 °C durante duas horas, assim como do PAF antes da redução, encontradas por espectroscopia de Mössbauer.

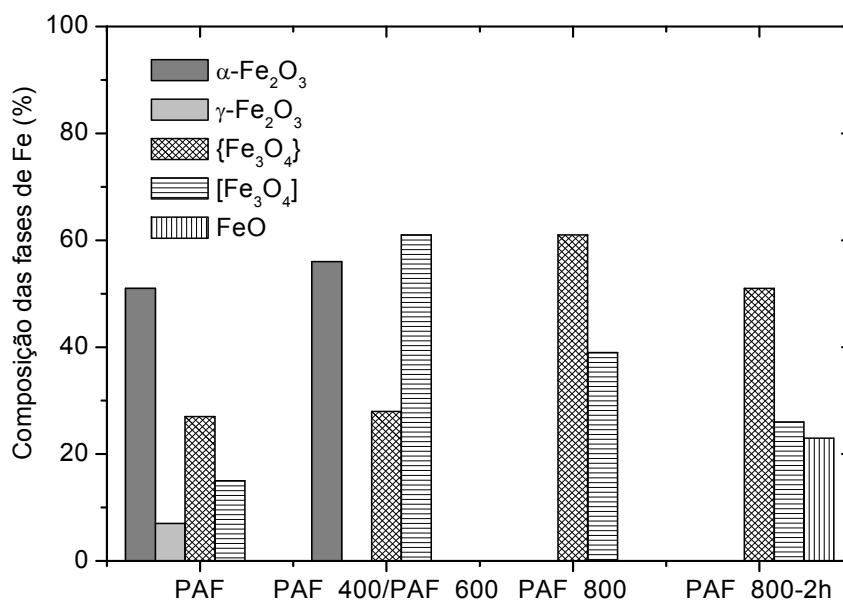


FIGURA 7.5 – Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF antes e após a redução à diferentes temperaturas em atmosfera de nitrogênio.

7.4.3.2 Ensaio de Fenton heterogêneo

Após a preparação e a caracterização dos materiais obtidos através da reação do PAF em N_2 , a diferentes temperaturas partiu-se para os testes catalíticos através do Fenton heterogêneo, para descoloração da solução do corante RR195. Desse modo 2g/L de cada um dos materiais (PAF_400°C, PAF_600°C, PAF_800°C e PAF_800°C-2h) foram colocados em contato com a solução do corante RR195, na concentração de 100 mg/L, em pH $6,8 \pm 0,2$ durante 60 minutos (FASE 1) para se estudar processos de adsorção, após esse período foi adicionado H_2O_2 na concentração de 200 mg/L (FASE 2), com a remoção de cor acompanhada durante 120 minutos.

A FIG. 7.6 mostra a descoloração do corante RR195 na presença de PAF antes e depois dos tratamentos com N_2 a 400 °C (PAF_400°C), 600 °C (PAF_600°C), 800 °C (PAF_800°C), durante 1 hora e a 800 °C (PAF_800°C -2h), além da descoloração apenas na presença do H_2O_2 na concentração utilizada (200 mg/L).

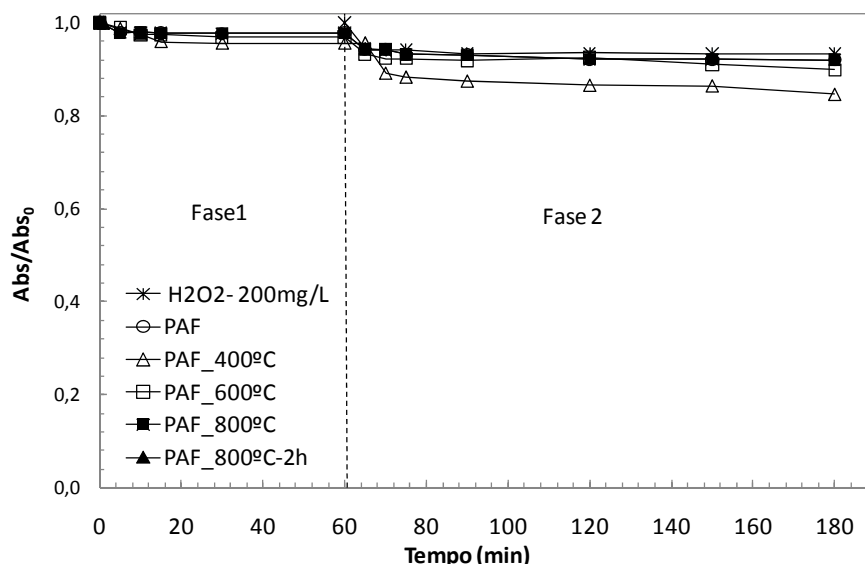


FIGURA 7.6 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, através do Fenton heterogêneo, utilizando o PAF antes da redução, e os materiais obtidos pela redução do PAF nas diferentes temperaturas, em atmosfera de nitrogênio.

De acordo com os resultados apresentados na FIG. 7.6, é possível perceber que os materiais obtidos pela redução do PAF em atmosfera de nitrogênio a diferentes temperaturas não apresentaram atividade para descoloração do corante RR195, através do processo Fenton heterogêneo. Nota-se que a quantidade de cor removida pela utilização dos materiais reduzidos no Fenton, foi praticamente igual à descoloração devido à utilização PAF sem redução e do H₂O₂ a 200 mg/L.

Uma vez que a magnetita tem demonstrado alguma eficiência para aplicação no Fenton heterogêneo, em pH neutro, estes resultados sugerem que a ausência da atividade pode estar relacionada ao fato da magnetita também estar encapsulada ou protegida pelo carbono presente na amostra.

7.4.4 Redução controlada com hidrogênio

Os experimentos de redução em atmosfera de H₂ foram conduzidos com aquecimento a 10°C/min a 400, 600 e 800 °C durante 2 horas, e até o alcance da temperatura de 700 °C, desligando o forno posteriormente. Os resultados das análises de caracterização dos materiais obtidos pela redução do PAF com hidrogênio a diferentes temperaturas são apresentados a seguir.

7.4.4.1 Mössbauer

A FIG.7.7 e TAB. 7.2, apresentam os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos, obtidos para o PAF antes da redução com H₂, e tratado a 400 °C (PAF_400H), 600 °C (PAF_600H) e 800 °C (PAF_800H), durante 2 horas, e até o alcance de 700 °C (PAF_700H), todos em atmosfera de hidrogênio.

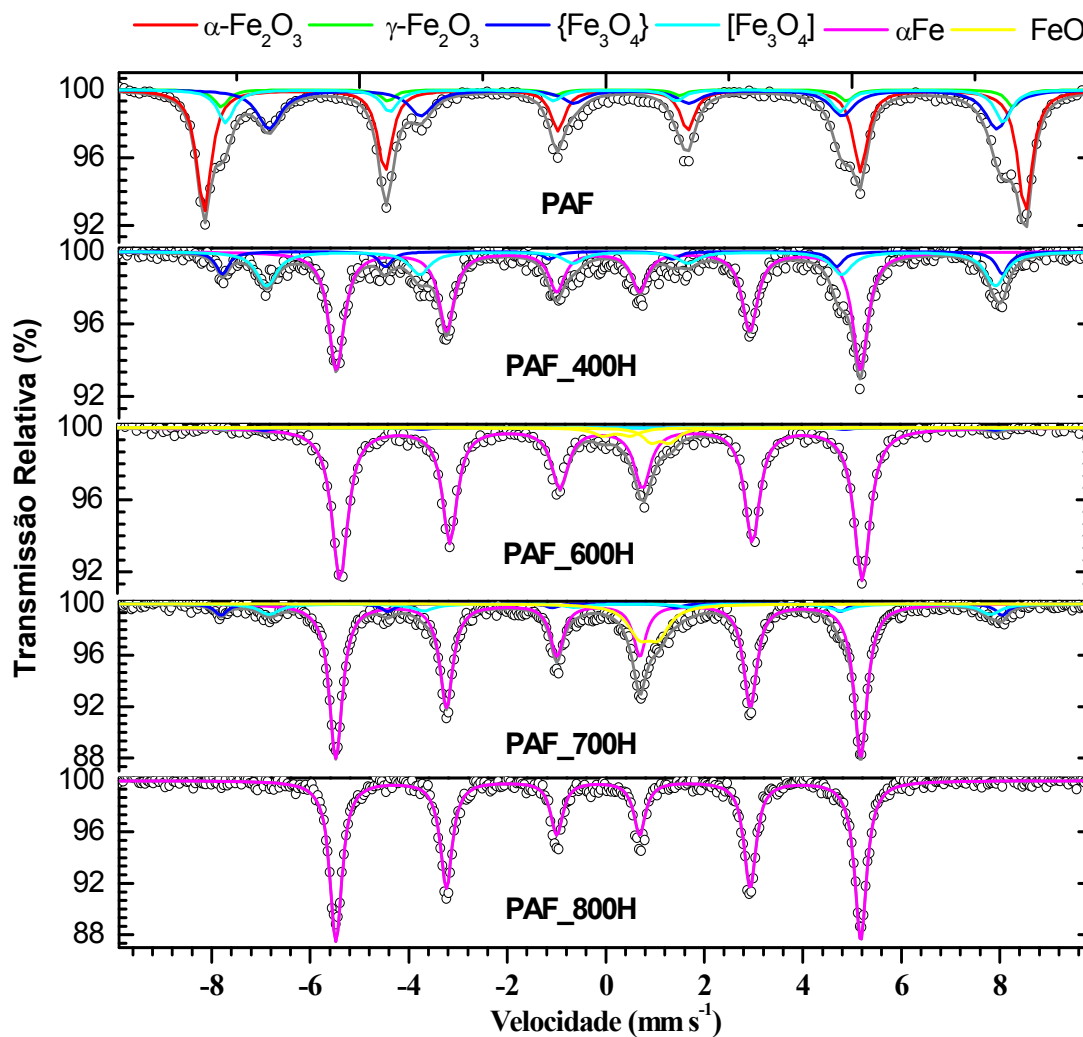


FIGURA 7.7 – Espectros de Mössbauer para o PAF antes e após a redução em H₂ nas temperaturas de 400 °C, 600°C e 800°C, durante 2 horas, e até 700 °C.

TABELA 7.2 – Parâmetros hiperfinos para o PAF antes da redução e para os materiais obtidos após a redução com H₂ a 400, 600 e 800°C, durante 2 horas, e até 700 °C.

Amostra	Atribuição	δ (mm s ⁻¹)	Δ, ε (mm s ⁻¹)	B_{hf} (T)	AR (%)
PAF	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,16	51,7	51
	γ -Fe ₂ O ₃	0,33	-0,01	49,8	7
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	-0,04	48,9	15
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,63	-0,03	45,8	27
PAF_400H	α Fe	0,00	0,00	33,0	64
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	0,03	49,1	11
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	0,01	45,9	25
PAF_600H	α Fe	0,00	0,00	32,9	92
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,65	-0,05	46,0	1,0
	(Fe ₃ O ₄)*	0,25	0,05	49,0	0,5
	FeO	1,21	0,38	-	6,5
PAF_700H	α Fe	0,00	0,00	33,0	75
	(Fe ₃ O ₄)*	0,29	-0,05	49,2	5
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	-0,05	45,4	8
	FeO	1,02	0,39	-	12
PAF_800H	α Fe	0,00	0,00	32,9	100

*(Fe₃O₄) = sítio tetraédrico ou "A" da magnetita

**{Fe₃O₄} = sítio octaédrico ou "B" da magnetita

De acordo com os espectros de Mössbauer apresentados na FIG. 7.7, e seus respectivos parâmetros hiperfinos (TAB. 7.2), é possível notar as diferentes fases formadas a partir da redução do PAF em hidrogênio. O PAF sem tratamento mostra a presença de hematita 51%, maghemita 7% e magnetita 42%.

Após tratamento a 400 °C_H₂ observa-se a completa redução da fase hematita e parte da magnetita com formação do ferro metálico (α -Fe = 64%) e modificação da ocorrência da fase magnetita para 36% (11% sítio A e 25% sítio B). Para a amostra PAF_600H, praticamente toda a hematita e magnetita foram reduzidas formando uma considerável quantidade de ferro metálico de 92%, caracterizado pela presença de apenas um sexteto bem delimitado, com o aparecimento de 6,5% da fase wüstita FeO, restando apenas 1,5% de magnetita. Para a amostra tratada a 800 °C é possível notar novamente a presença de um sexteto bem delimitado devido ao ferro metálico presente na totalidade da amostra.

Já no espectro Mössbauer do catalisador PAF_700H, tratado até 700 °C, é possível notar a formação de diferentes fases. Nessa amostra foram formados 75% de ferro metálico, 12% de wüstita, e 13% de magnetita (sítios A e B), o que está claramente relacionado à diferente condição de redução.

A FIG. 7.8 ilustra as áreas relativas aos óxidos de ferro presentes no PAF antes da redução e nos diferentes materiais obtidos após redução do PAF em H₂ em diferentes temperaturas, encontradas por meio da espectroscopia de Mössbauer.

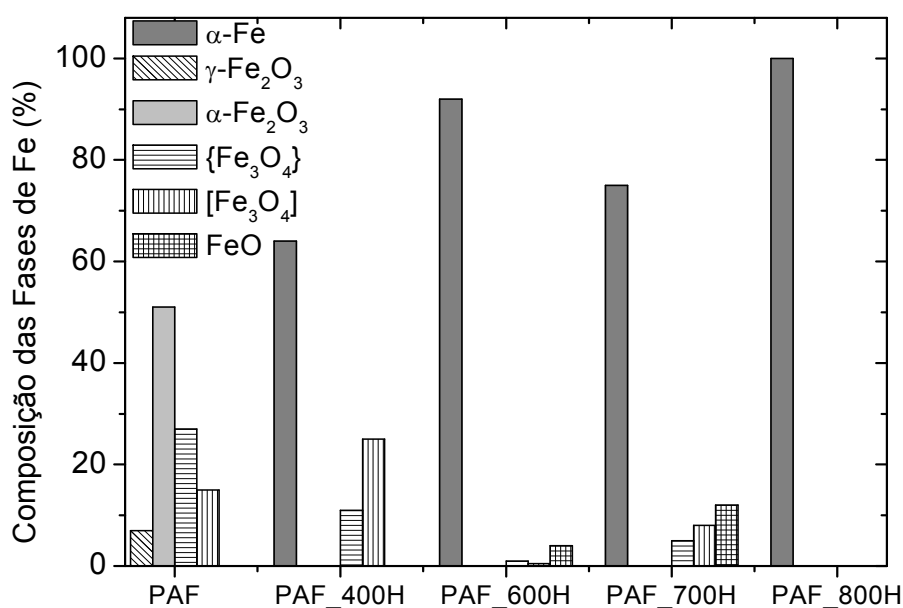


FIGURA 7.8 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos materiais obtidos pela redução do PAF, em atmosfera de H₂, para diferentes temperaturas.

7.4.4.2 Difração de raios-X

As amostras obtidas a partir do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio foram caracterizadas também por difração de raios-X. A FIG. 7.9 apresenta os difratogramas obtidos utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (Fichas n.º 89-0599; 89-0691; 46-1312; 06-0696; 41-1487; 25-0284; 25-1402; 39-1346), para o PAF antes da redução e para os materiais PAF_400H, PAF_600H, PAF_700H e PAF_800H.

De acordo com essa figura é possível comprovar a presença das diferentes fases de ferro obtidas para os materiais reduzidos, conforme apresentado pelos resultados de Mössbauer.

Nos difratogramas há ainda um pico em aproximadamente 27° associado a presença de grafite.

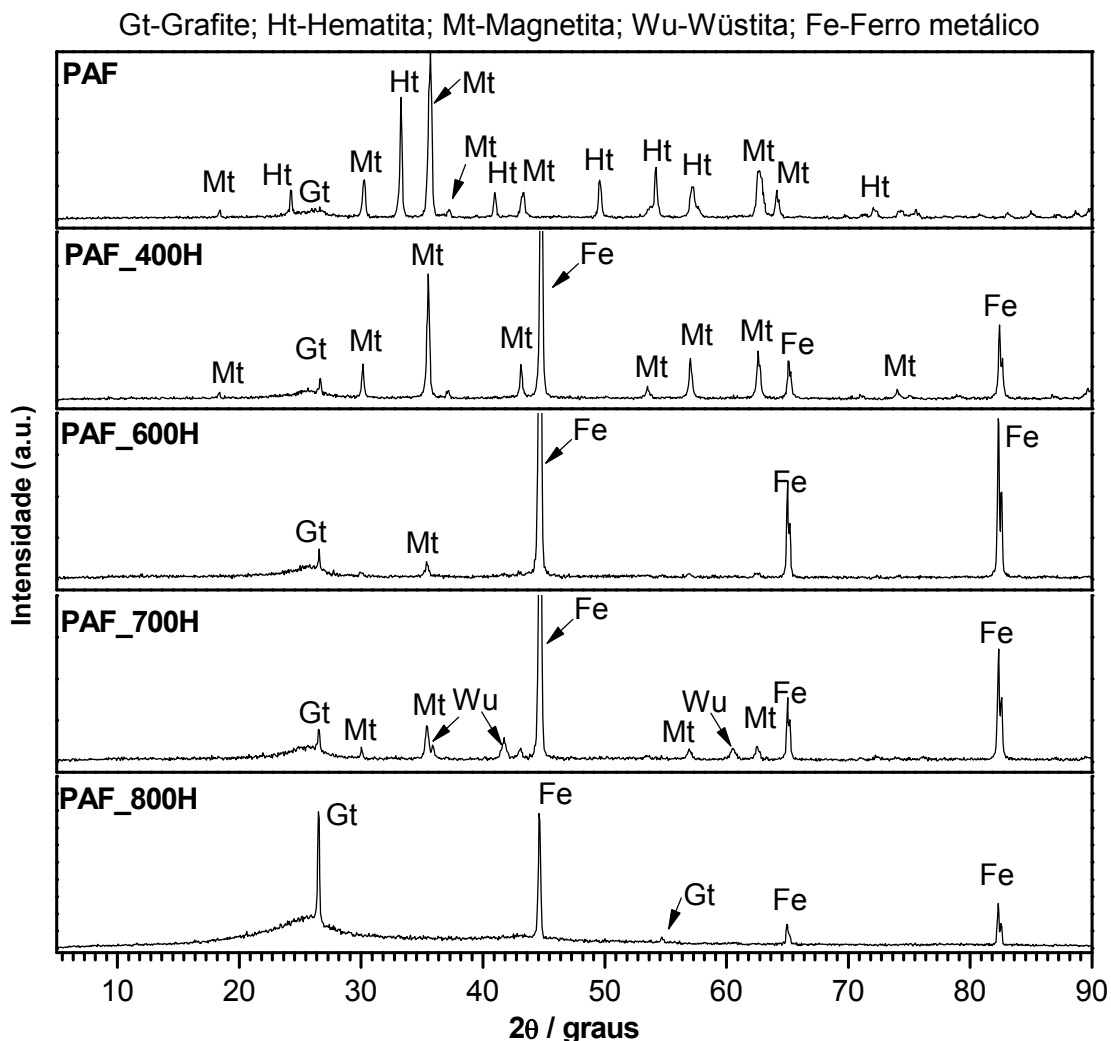


FIGURA 7.9 - Difratograma de raios-X para o PAF antes da redução e após a redução a diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio.

7.4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A morfologia PAF antes e após a redução em atmosfera de H₂ a diferentes temperaturas foi analisada por MEV, e sua composição caracterizada por EDS. As imagens obtidas do PAF antes da redução em H₂, e após a redução a diferentes temperaturas são mostradas nas FIG. 7.10 a 7.15, sendo que na FIG. 7.13, é apresentado o espectro obtido por EDS para a região A indicada na FIG. 7.12.

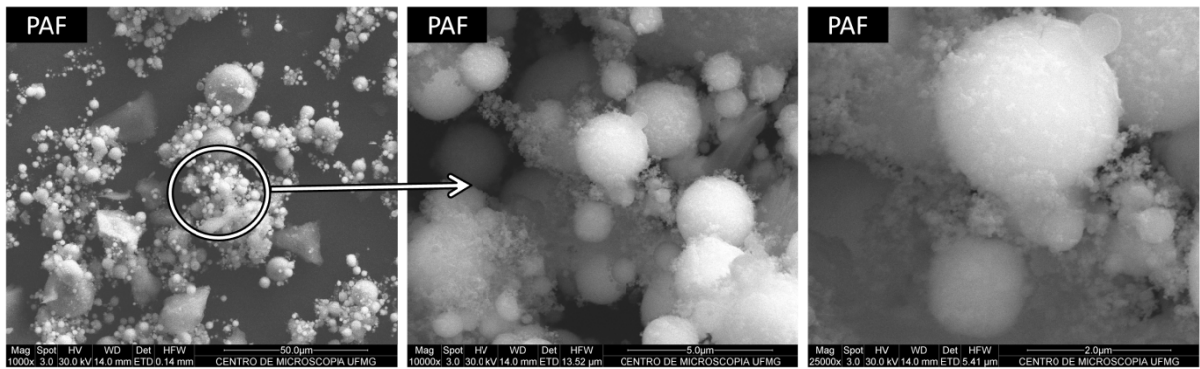


FIGURA 7.10 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF antes da redução. O detalhe indica a região de aumento. Magnitude de aumento de 1.000x, 10.000x; 25.000x.

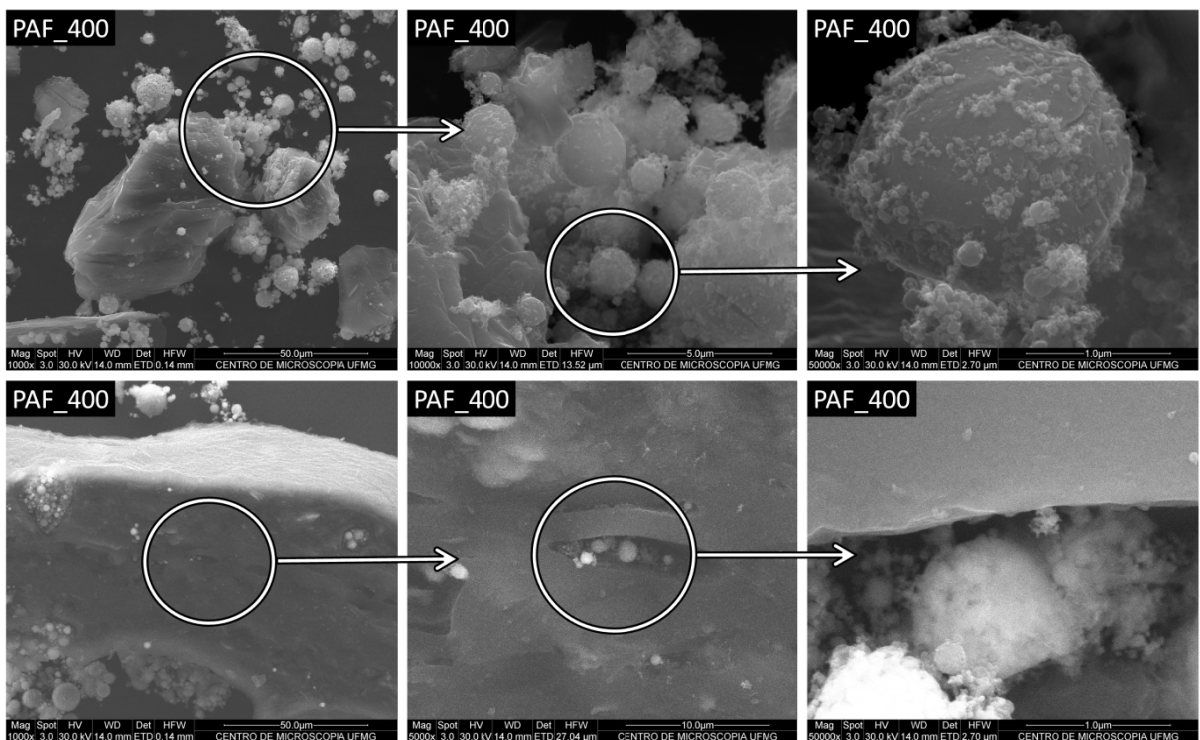


FIGURA 7.11 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H₂ a 400 °C durante duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento. Magnitude de aumento de 1.000x, 10.000x; 50.000x (superior) e 1.000x, 5.000x e 10.000x (inferior).

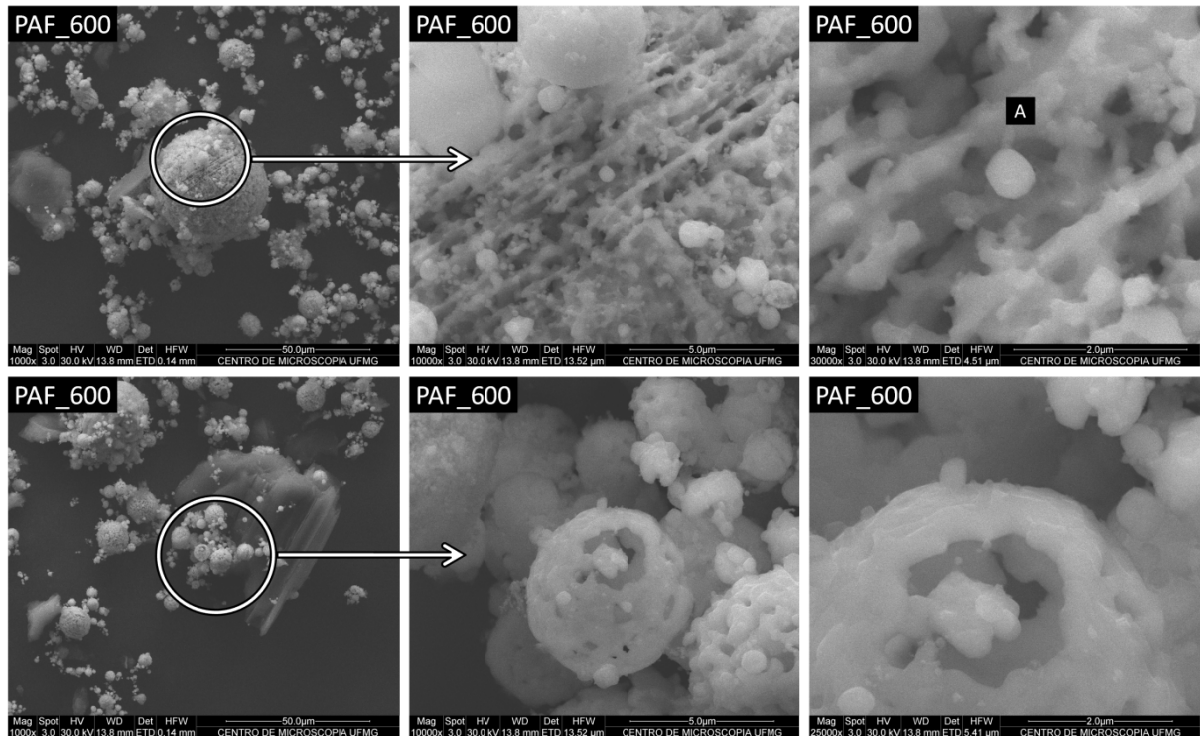


FIGURA 7.12 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento. A letra A indicada na imagem representa a região de investigação da composição química por EDS. Magnitude de aumento de 1.000x, 10.000x; 30.000x (superior) e 1.000x, 10.000x e 25.000x (inferior).

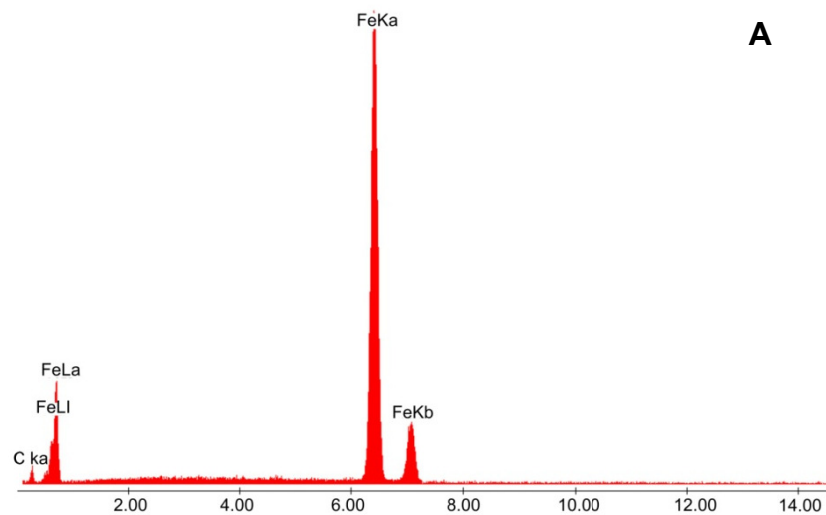


FIGURA 7.13 – Espectro da composição química obtida por EDS para a região A destacada na FIG. 7.12 para a partícula esférica da amostra de PAF_600H, eixo em keV.

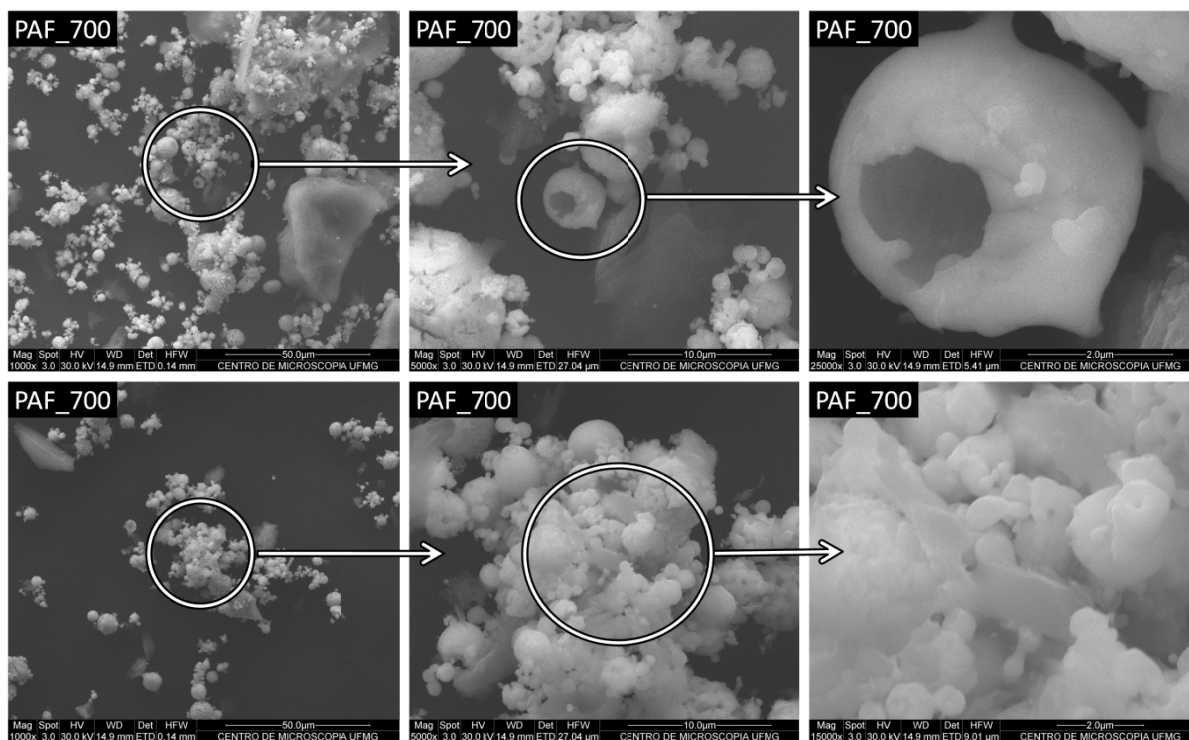


FIGURA 7.14 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H_2 até 700 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento. Magnitude de aumento de 1.000x, 5.000x, 25.000x (superior) e 1.000x, 5.000x e 15.000x (inferior).

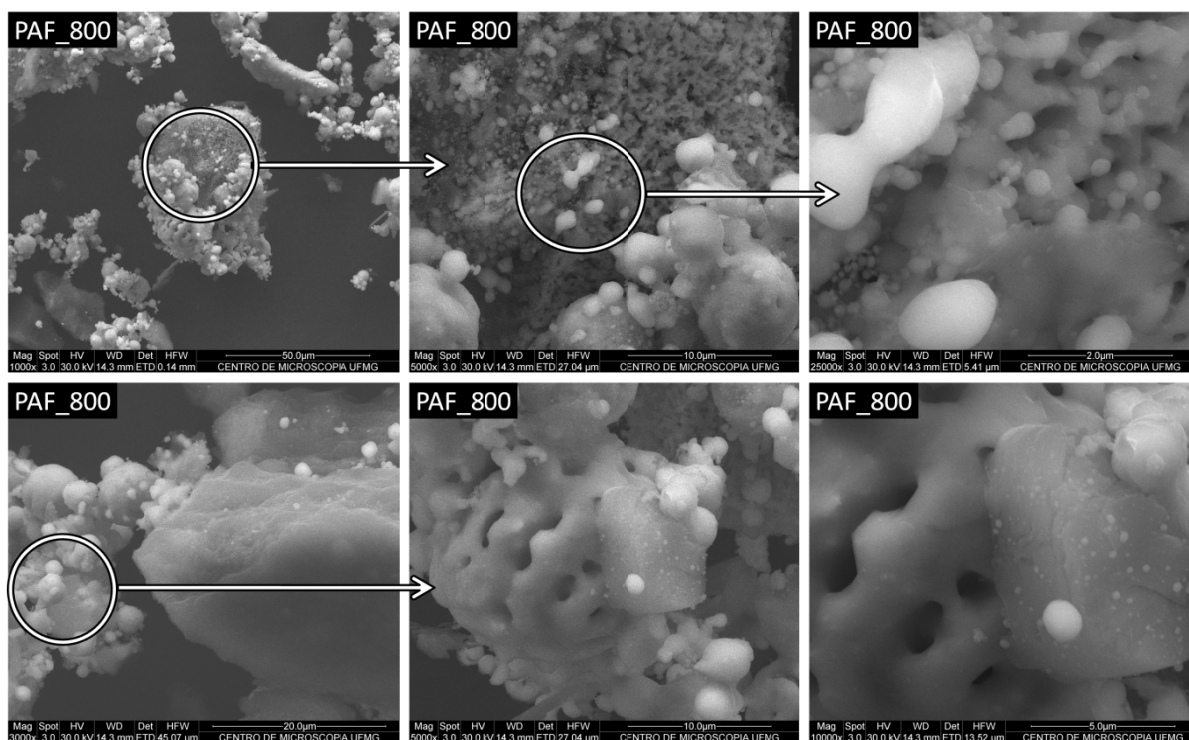


FIGURA 7.15 – Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H_2 a 800 °C, por duas horas. Os detalhes indicam as regiões de aumento. Magnitude de aumento de 1.000x, 5.000x; 25.000x (superior) e 3.000x, 5.000x e 10.000x (inferior).

Através da análise das micrografias obtidas por MEV para o PAF antes e após a redução em H₂ a diferentes temperaturas (FIG. 7.10 a 7.12 e 7.14 a 7.15), é possível identificar partículas irregulares de maiores dimensões (da ordem de 50 a 100 µm), e partículas esféricas com diâmetro variando entre 1 a 15 µm. À medida que a temperatura de redução, aplicada ao PAF, aumenta, as amostras aparentam uma pequena sinterização.

Na FIG. 7.12 para a amostra de PAF_600, a partícula esférica com superfície porosa foi caracterizada pela composição química, na região indicada pela letra (A), através do EDS (FIG. 7.13), onde foi identificada a presença predominante de Fe, não sendo encontrado o elemento oxigênio, sugerindo a presença de ferro metálico na partícula.

As FIG. 7.16 e 7.17 mostram as micrografias, para a amostra de PAF_400 e PAF_600, respectivamente, obtidas por MEV através da técnica de elétron secundário (A) em contraste com as obtidas por elétron retroespalhado (B). Na FIG. 7.16, é apresentado ainda os espectros obtidos por EDS para as regiões 1 e 2 indicadas.

Na FIG. 7.16 pela imagem (B) é possível perceber que a composição química das partículas esféricas e irregulares é diferente, o que foi comprovado pelas análises de EDS. De acordo com os espectros de EDS a região (1) contém basicamente carbono em sua composição, com traços de Si, Fe e O. A região (2), por sua vez, apresenta predominância de Fe e O em sua composição, além de um pequeno sinal de C devido, provavelmente, ao material de fixação das amostras.

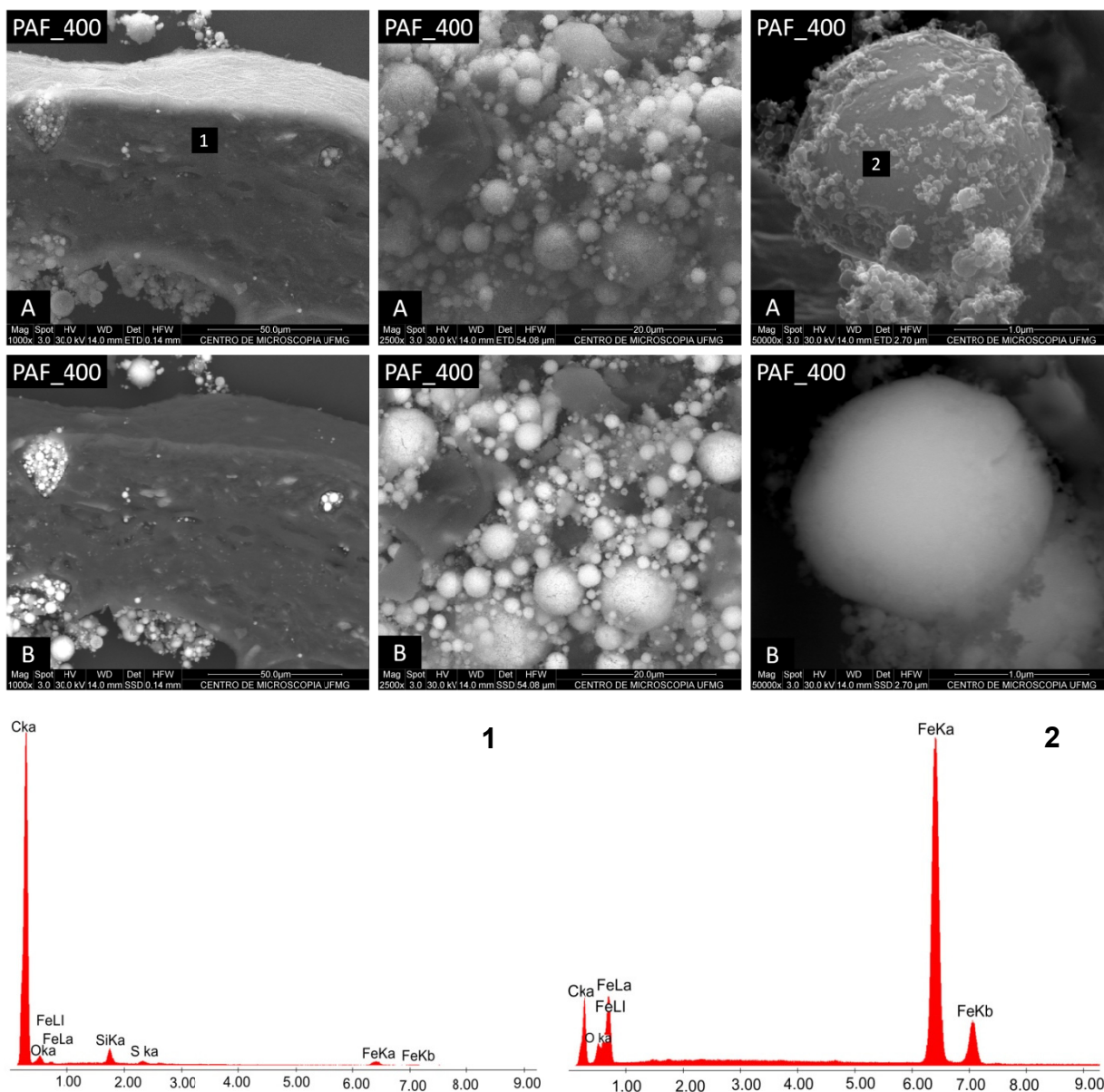


FIGURA 7.16 - Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas, obtidas por elétron secundário (A) E elétron retroespalhado (B); e espectros de EDS. As regiões identificadas pelas 1 e 2 representam os locais de identificação da composição química por EDS.

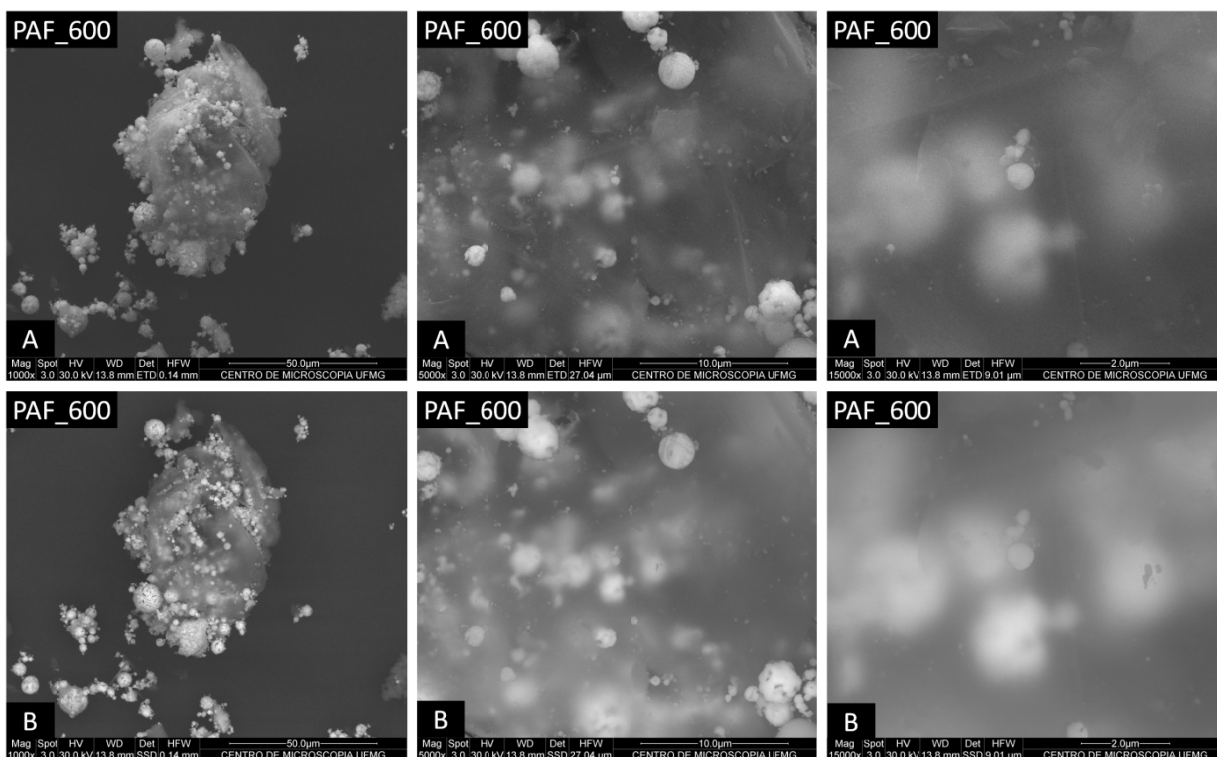


FIGURA 7.17 - Micrografias obtidas por MEV para o PAF reduzido em atmosfera de H₂ a 600 °C durante 2 horas, obtidas por elétron secundário (A) E elétron retroespalhado (B).

7.4.4.4 Magnetização espontânea

Com intuito de avaliar a possibilidade de separação magnética dos materiais reduzidos em H₂ para as diferentes aplicações práticas, os materiais obtidos foram caracterizados por medidas de magnetização espontânea realizadas à temperatura ambiente. Os valores encontrados são apresentados na FIG. 7.18.

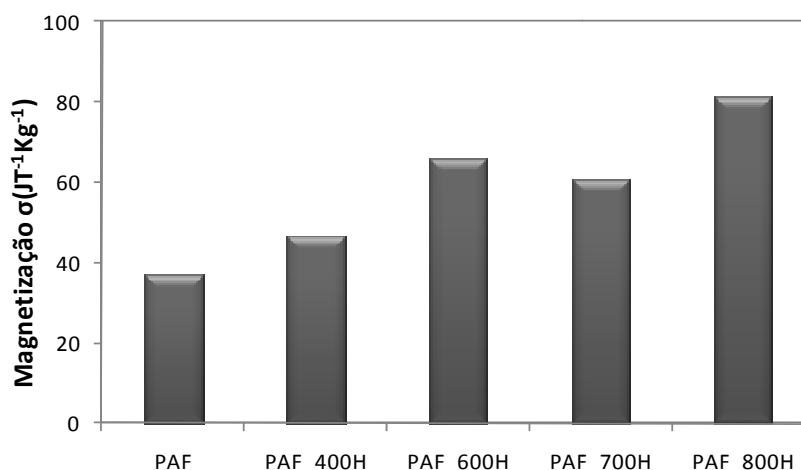


FIGURA 7.18 – Resultados de magnetização espontânea para PAF antes e após a redução em H₂ para diferentes temperaturas.

De acordo com os resultados da FIG. 7.18 percebe-se um aumento nas medidas de magnetização dos diferentes materiais. Esse aumento possui uma relação crescente com a temperatura, e com as fases de óxidos de ferro formadas, identificadas pelas análises de Mössbauer e DRX.

7.4.5 Fenton Heterogêneo

7.4.5.1 Descoloração do corante RR195

Após a preparação e a caracterização dos materiais reduzidos partiu-se para os testes catalíticos através do reagente de Fenton. Desse modo 2 g/L dos diferentes materiais reduzidos sob atmosfera de H_2 foram colocados em contato com a solução corante por 120 minutos (FASE 1), adicionando-se posteriormente 200 mg/L de H_2O_2 (FASE 2), no pH da solução corante ($pH = 6,8 \pm 0,2$). Além disso também foram testados o PAF sem tratamento, nas mesmas condições descritas anteriormente, e somente o H_2O_2 na concentração de 200 mg/L.

A FIG. 7.19 mostra a descoloração do corante RR195 na presença de PAF antes e depois dos tratamentos com H_2 a 400 °C (PAF_400H), 600 °C (PAF_600H), 700 °C (PAF_700H), e 800 °C (PAF_800H), com adição de peróxido de hidrogênio após 120 minutos, além da descoloração apenas na presença do H_2O_2 .

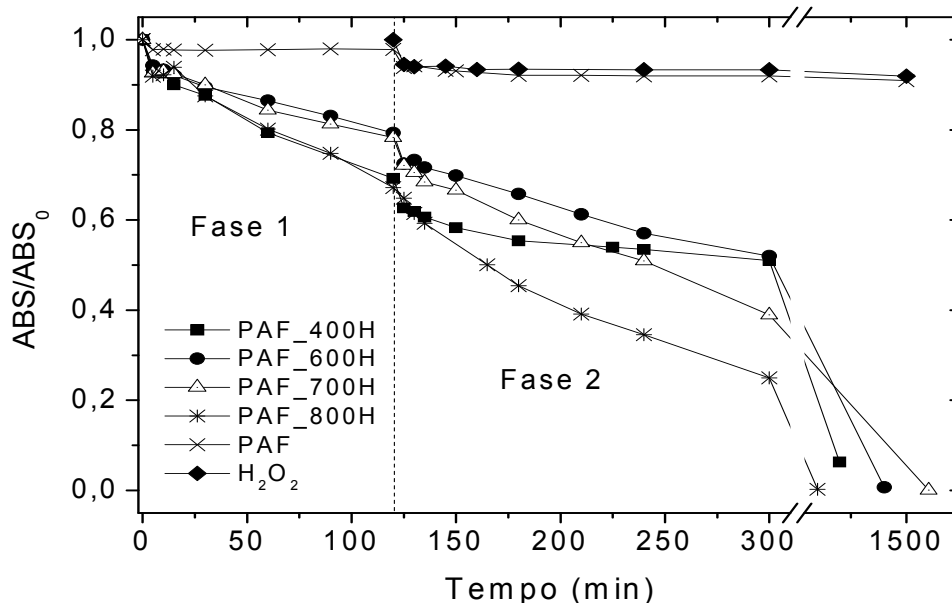


FIGURA 7.19 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, utilizando o PAF antes e depois da redução em atmosfera de H_2 para diferentes temperaturas, na Fase 1 sem adição de H_2O_2 , e na Fase 2 com adição de H_2O_2 .

Observa-se em uma primeira fase até 120 min de reação (Fase 1-sem a adição de H_2O_2) uma significativa descoloração, especialmente o PAF reduzido a 800 °C. Análises COT mostraram quase nenhuma remoção de matéria orgânica (FIG.7.20) sugerindo que a descoloração não está relacionada a processos de adsorção e sim à descoloração reductiva do corante pelo ferro metálico presente nos compósitos.

Na Fase 2, logo após a adição H_2O_2 , é possível observar uma contribuição das reações Fenton heterogêneo, principalmente para os materiais PAF_400 e PAF_600 e PAF_700.

Na FIG. 7.19 a utilização do PAF sem tratamento, assim como o peróxido de hidrogênio, não apresentam atividade significativa para a descoloração do corante RR195. Por outro lado, os materiais obtidos pela redução controlada com H_2 nas diferentes temperaturas, foram capazes de produzir sistemas com significativa atividade. A redução com H_2 a 400 e 600 °C produz sistemas com remoção de cor de aproximadamente 40% após 300 min. Já a redução até 700 °C produziu um sistema com uma melhor atividade resultando na remoção de cerca de 60% para o mesmo tempo de reação de (300 min.). O PAF_800H foi o que apresentou o melhor resultado, alcançando 75% de descoloração, em 300 minutos de reação, entretanto essa descoloração pode estar associada à uma degradação reductiva e não ao Fenton heterogêneo, devido à composição desse material (100% Fe^0).

7.4.5.2 Remoção de COT e cor

A FIG. 7.20 mostra as eficiências de remoção de cor e de COT após 24 h de reação (Fase 1 e Fase 2), na presença dos materiais obtidos pela redução do PAF em H_2 a 400 °C, 600 °C, e 800 °C, por 2 h, e até 700 °C.

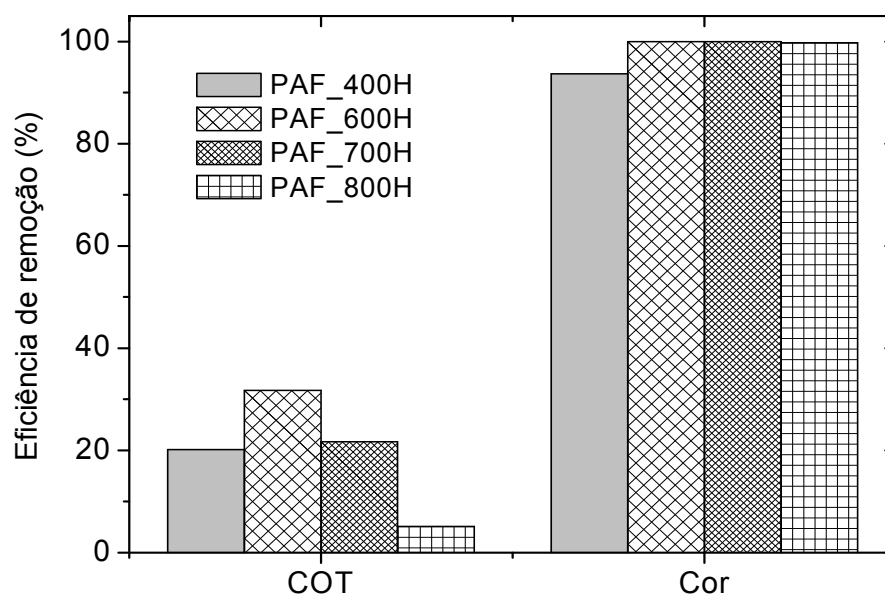


FIGURA 7.20 – Remoção de cor e COT na presença dos materiais tratados a 400, 600, 700 e 800°C com H₂, após 24 horas de reação. Quantidade de catalisador: 2 g/L; Dosagem de H₂O₂: 200 mg/L; concentração inicial da solução corante: 100 mg/L.

Em geral, todos os materiais obtidos por redução do PAF alcançaram remoção de cor de praticamente 100 % após 24 horas de reação (FIG. 7.20). A análise dos resultados indica ainda que, apesar de remover 100 % da cor ao final de 24 horas, a reação com PAF_800H não foi capaz de remover suficientemente o COT da solução corante, alcançando apenas 5 % de remoção, o que indica uma degradação redutiva do corante pelo Fe⁰. O sistema mais eficiente para remoção de COT foi o PAF_600H, alcançando 32 %. Já o PAF_400H e PAF_700H, mostraram-se capazes de reduzir o COT em 21 % e 25 %, respectivamente, ao final de 24 h. Esses resultados sugerem que a descoloração obtida utilizando-se o PAF_400H, PAF_600H e PAF_700H está associada a uma pequena contribuição da adsorção e à reação de Fenton heterogênea.

A atividade dos compósitos obtidos pode estar relacionada à presença de fases reduzidas de ferro Fe²⁺ e Fe⁰. A presença do Fe⁰ e Fe₃O₄ tem um forte efeito sobre a reatividade para decomposição do H₂O₂. Costa e colaboradores (2008) testaram um catalisador composto basicamente de Fe⁰/Fe₃O₄ na oxidação do azul de metileno e na degradação do H₂O₂, e concluíram que a velocidade das reações foi favorecida pelas concentrações de Fe⁰ presentes no catalisador. Outro fato a ser considerado é a presença da wüstita nos materiais PAF_600H e PAF_700H. Dependendo das condições de sua formação e decomposição, a wüstita pode produzir nanopartículas dispersas de Fe⁰ e Fe₃O₄, capazes de aumentar a reatividade das reações de transferência de elétrons.

Entretanto a atividade do catalisador PAF_600H desperta interesse uma vez que estes possuem 92% de ferro metálico em sua composição, o que pode indicar a formação de uma óxidos/hidróxidos de ferro durante o contato com a água, levando à reação de Fenton quando da adição do H_2O_2 , como relatado por alguns autores.

7.4.5.3 Lixiviação de ferro

Para todos os ensaios, com os diferentes materiais obtidos, as amostras ao final da reação foram analisadas para identificação do ferro total solúvel, com intuito de investigar a lixiviação do ferro para o meio líquido. Os resultados apresentaram teores abaixo do limite de detecção desse elemento ($< 0,08 \text{ mg/L}$) para todos os materiais testados, sugerindo a ocorrência de um processo essencialmente heterogêneo.

7.4.6 **Redução de Cr(VI)**

Os materiais submetidos à redução controlada com H_2 também foram investigados para a redução de Cr (VI) a Cr(III), em meio aquoso. Os resultados obtidos são mostrados na FIG. 7.21.

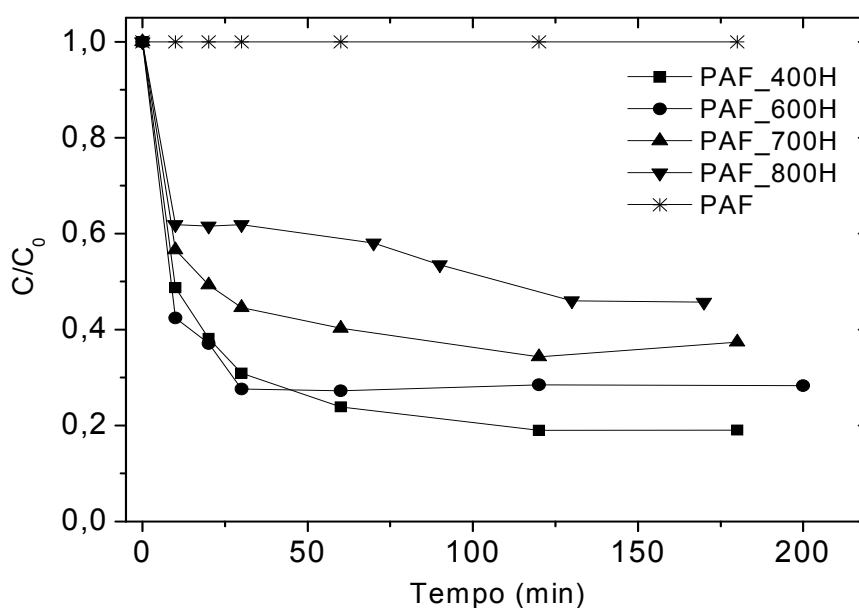


FIGURA 7.21 – Redução de Cr(VI) na presença dos materiais tratados a 400, 600, 700 e 800 °C com H_2 . Quantidade de catalisador: 12 g/L; Concentração inicial de Cr(VI): 50 mg/L.

De acordo com esses resultados, o PAF antes da redução com H_2 não mostrou nenhuma atividade para a redução do Cr (VI). Após a redução do PAF os materiais obtidos mostraram atividades bastante elevadas para todas as temperaturas testadas, apresentando redução de 50

a 80 % da concentração inicial de Cr (VI) após 180 minutos de reação. O material que apresentou a melhor atividade para redução do Cr (VI) foi o PAF_400H, seguido pelo PAF_600H, os quais formaram as fases de Fe^0 , Fe_3O_4 e FeO durante a redução, alcançando uma remoção maior de Cr(VI) do que o PAF_800H, formado por Fe^0 na sua totalidade. Esses resultados sugerem que a magnetita, associada ao Fe^0 , tem um papel importante na atividade dos materiais para as reações estudadas uma vez que possui um sítio octaédrico que pode facilmente acomodar tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} , permitindo a reversibilidade entre as espécies de ferro oxidadas e reduzidas.

7.5 Conclusão

Com relação à redução controlada do PAF para aplicação no Fenton heterogêneo e na redução de Cr(VI) pode-se concluir que:

- as análises de RTP indicaram que os óxidos de ferro presentes no PAF encontram-se, de alguma forma, encapsulados (“protegidos”) pelo carbono presente na amostra;
- as temperaturas de redução escolhidas, de acordo com o RTP do PAF, foram 400, 600 e 800 °C em atmosfera de nitrogênio, e 400, 600, 700 e 800 °C em atmosfera de hidrogênio;
- a redução do PAF, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C, durante 1 hora, e na temperatura de 800 °C durante 2 horas, não foi eficiente para modificação das fases de óxidos de ferro presentes para a formação do ferro metálico, mantendo a inatividade desses materiais no Fenton heterogêneo, para degradação do corante RR195;
- a redução do PAF, em atmosfera de hidrogênio, nas temperaturas de 400, 600 °C e 800 °C, durante 2 horas, e até 700 °C, foi capaz de modificar as fases de óxidos de ferro presente no PAF, levando a formação do ferro metálico em todos os materiais, em diferentes porcentagens, caracterizados pelas análises de Mössbauer e DRX, dependendo das condições de temperatura e tempo de redução;
- todos os materiais obtidos pela redução controlada em atmosfera de hidrogênio foram ativos para a descoloração do corante RR195, na presença de peróxido de hidrogênio, sendo capazes de remover praticamente 100 % da cor em 24 horas de reação;
- as análises de remoção de COT indicaram que a atividade do catalisador tratado a 800 °C (PAF_800H), constituído de Fe^0 , deve-se à redução do corante, enquanto que a atividade dos outros materiais está associada à uma pequena parcela da adsorção seguida pela reação de Fenton heterogêneo, alcançando cerca de 40% de remoção de COT para o catalisador tratado a 600 °C (PAF_600H);
- as concentrações de ferro total solúvel foram insignificantes para todos os materiais testados, evidenciando o caráter heterogêneo das reações.

- em geral todos os materiais reduzidos em H₂ mostraram atividades elevadas para a redução de Cr (VI). O material PAF_400H apresentou a melhor atividade para redução do Cr (VI), alcançando 80% de eficiência em 60 minutos de reação.

7.6 Referências Bibliográficas

AMORIM, C. C. D. (2007). Avaliação do Uso de Resíduo Siderúrgico na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado: 96.

ARIENZO, M.; CHIARENZELLI, J.; SCRUDATO, R.; PAGANO, J.; FALANGA, L. and CONNOR, B. (2001). "Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP)." *Chemosphere* 44(6): 1339-1346.

BLOWES, D. (2002). "ENVIRONMENTAL CHEMISTRY: Tracking Hexavalent Cr in Groundwater." *Science* 295(5562): 2024-2025.

CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L. and HAN, S. (1999). "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution." *Chemosphere* 38(3): 565-571.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N. and LAGO, R. M. (2006). "Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions." *Journal of Hazardous Materials* 129(1-3): 171-178.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D. and LAGO, R. M. (2008). "Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides." *Applied Catalysis B: Environmental* 83(1-2): 131-139.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; OLIVEIRA, P. E. F.; MAGALHÃES, F.; ARDISSON, J. D. and LAGO, R. M. "Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI)." *Chemosphere* 78(9): 1116-1120.

DOS SANTOS COELHO, F.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; MURAD, E. and FABRIS, J. D. (2008). "Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants." *Chemosphere* 71(1): 90-96.

FENG, W.; NANSHENG, D. and HELIN, H. (2000). "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions." *Chemosphere* 41(8): 1233-1238.

HANNA, K.; KONE, T. and MEDJAHDI, G. (2008). "Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation." *Catalysis Communications* 9(5): 955-959.

JOZWIAK, W. K.; KACZMAREK, E.; MANIECKI, T. P.; IGNACZAK, W. and MANIUKIEWICZ, W. (2007). "Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres." *Applied Catalysis A: General* 326(1): 17-27.

KONE, T.; HANNA, K.; ABDELMOULA, M.; RUBY, C. and CARTERET, C. (2009). "Reductive transformation and mineralization of an azo dye by hydroxysulphate green rust preceding oxidation using H₂O₂ at neutral pH." *Chemosphere* 75(2): 212-219.

MAGALHÃES, F. (2008). Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Departamento de Química. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado: 190.

MATTA, R.; HANNA, K. and CHIRON, S. (2008). "Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH." *Separation and Purification Technology* 61(3): 442-446.

MIELCZARSKI, J. A.; ATENAS, G. M. and MIELCZARSKI, E. (2005). "Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions." *Applied Catalysis B: Environmental* 56(4): 289-303.

MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. and LAGO, R. M. (2005). "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites." *Chemosphere* 60(8): 1118-1123.

MOURA, F. C. C.; OLIVEIRA, G. C.; ARAUJO, M. H.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. and LAGO, R. M. (2006). "Highly reactive species formed by interface reaction between Fe⁰-iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications." *Applied Catalysis A: General* 307(2): 195-204.

NAM, S. and TRATNYEK, P. G. (2000). "Reduction of azo dyes with zero-valent iron." *Water Research* 34(6): 1837-1845.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; MUSSEL, W. N. and LAGO, R. M. (2004). "Fe₃-xMnxO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation." *Applied Catalysis A: General* 259(2): 253-259.

ROY, G.; DE DONATO, P.; GÄRNER, T. and BARRES, O. (2003). "Study of tropaeolin degradation by iron - Proposition of a reaction mechanism." *Water Research* 37(20): 4954-4964.

TANG, W. Z. and CHEN, R. Z. (1996). "Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system." *Chemosphere* 32(5): 947-958.

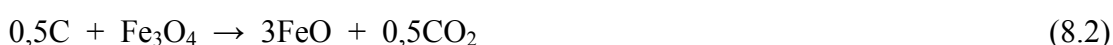
WENDHAUSEN, P. A. P. C.; RODRIGUES, G. V. and MARCHETTO, O. (2002). Análises Térmicas - Apostila de Caracterização de Materiais III. Departamento de Engenharia Mecânica. Florianópolis - SC., Universidade Federal de Santa Catarina. Apostila do curso de Graduação em Engenharia de Materiais: 47.

8 MODIFICAÇÃO DO PAF COM ALCATRÃO E TRATAMENTO TÉRMICO PARA A OBTENÇÃO DE FASES DE FERRO REDUZIDAS

8.1 Introdução

De forma semelhante à etapa de redução no alto forno siderúrgico, o carvão pode atuar como redutor dos óxidos de ferro, ligando-se ao oxigênio e produzindo as fases reduzidas destes óxidos, além de ferro metálico.

Magalhães e colaboradores (2009) estudaram a utilização da hematita e do piche de alcatrão como fonte de carvão, para sintetização de um catalisador a base de Fe^0/Fe_3O_4 , através do tratamento térmico em atmosfera inerte, utilizado como redutor do cromo. Neste tratamento, as espécies de Fe^{3+} reagem com o carbono para produzir, inicialmente, a mistura ativa de Fe^0 e Fe_3O_4 de acordo com as Equações 8.1 e 8.2:



A FIG. 8.1 ilustra a metodologia utilizada por Magalhães (2008) para sintetização de compostos a partir da hematita e do piche de alcatrão.

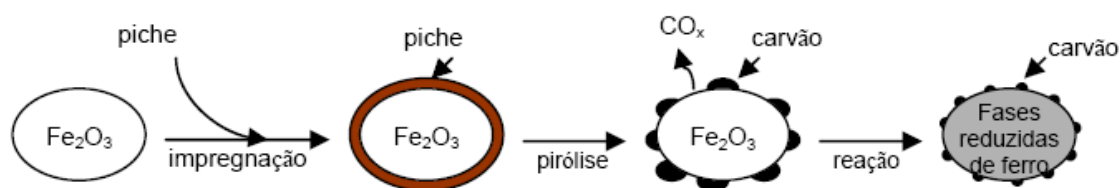


FIGURA 8.1 – Esquema representativo da metodologia de sintetização dos catalisadores a partir do PAF e piche de alcatrão. Fonte: Magalhães (2008).

Estes compostos apresentaram alguns aspectos inovadores no que diz respeito às ações de remediação ambiental, tais como: (i) preparação simples, (ii) maior atividade em relação ao Fe^0 comercial, (iii) possibilidade de ser regenerado por diversas vezes através de tratamento

térmico simples, (iv) podem ser produzidos a partir de qualquer óxido de ferro, seja de origem sintética, natural ou até mesmo de resíduos, (v) diferentes compostos orgânicos podem ser usados como fontes de carbono, especialmente os resíduos orgânicos como o piche de alcatrão.

Além disso, pesquisas recentes têm mostrado a potencialidade desses compostos para reduzir muitos outros contaminantes ambientais, como o organocloro, além de também demonstrar aplicação na oxidação através da reação do Fenton (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Neste capítulo o PAF foi incorporado ao piche de alcatrão de forma similar à metodologia descrita na FIG. 8.1, tratado termicamente a diferentes temperaturas em atmosfera inerte, objetivando a redução das fases de ferro presentes pela reação com o carbono incorporado do piche de alcatrão. A atividade dos materiais obtidos pelo tratamento térmico foi testada para a reação de Fenton heterogênea e a redução de Cr(VI).

8.1.1 Alcatrão da madeira

Quase todo o carvão vegetal produzido no Brasil destina-se ao consumo interno, estimulado pelas siderúrgicas, que, nos últimos 20 anos, têm consumido mais de 84% da produção nacional (DUBOC *et al.*, 2008).

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo mais de dois terços dessa produção destinados às indústrias siderúrgica e metalúrgica, principalmente em Minas Gerais, que consumiu em 2008 cerca de 64% da produção nacional (AMS, 2008). A maior parte do consumo é devido ao setor de produtores independentes de ferro gusa. Na siderurgia o carvão é utilizado não só como fonte energética, mas também como termo-redutor na produção de aço, ferro gusa e ligas de ferro.

A carbonização vegetal é definida como o processo cujo objetivo é aumentar o teor de carbono na madeira por meio de tratamento térmico. Nesse caso, observa-se uma perda seletiva de hidrogênio e oxigênio, com o consequente aumento da concentração relativa de carbono. Durante o processo de carbonização da madeira, o carvão é apenas uma fração dos produtos que podem ser obtidos, podendo chegar a 40% de rendimento em um processo bem conduzido. O restante é formado por gases condensáveis e não condensáveis (CH_4 , CO_2 , CO e H_2) (BENITES *et al.*, 2003).

A implantação de fornos especiais com recuperadores de fumaça possibilita a coleta e envio dos gases para etapas de destilação, onde os condensados pirolenhosos (alcatrão vegetal) e os gases não condensáveis da madeira são aproveitados. O alcatrão vegetal é um produto obtido a partir dessa etapa de condensação dos gases. A recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão vegetal tem, como etapa inicial, a destilação fracionada. Normalmente, são separadas quatro frações e um resíduo designado como piche vegetal. A TAB. 8.1 apresenta as principais substâncias obtidas a partir da condensação do alcatrão vegetal e seus respectivos valores de rendimento.

TABELA 8.1 – Principais produtos da destilação fracionada do alcatrão vegetal

Composto	Rendimento (%)
Ácido pirolenhoso	10,4
Óleo leve	10,6
Óleo médio	20,9
Óleo pesado	4,6
Resíduo (piche)	44,0
Perdas (calculadas por diferença)	9,5

Fonte: Benites *et al.* (2003).

8.2 *Objetivos*

O objetivo geral do presente capítulo é a incorporação do piche de alcatrão ao PAF para obtenção de fases de ferro reduzidas, através do tratamento térmico em atmosfera de N_2 . Os compósitos obtidos, denominados PALC, foram estudados para duas aplicações ambientais, i.e. a oxidação do corante vermelho reativo 195 (RR195) através de um sistema tipo Fenton heterogêneo e a redução do Cr(VI). Como objetivos específicos destacam-se:

- investigar o tratamento térmico do piche de alcatrão incorporado ao PAF (PALC) em atmosfera nitrogênio, de acordo com a temperatura, e tempo de reação, e fração de piche de alcatrão e de PAF aplicadas;
- caracterizar as fases de ferro presentes nos diferentes compósitos obtidos (PALC) antes e após os tratamentos térmicos aplicados, através das análises de Mössbauer e DRX;
- caracterizar a morfologia dos PALC através das análises de MEV
- investigar a aplicabilidade dos PALC para a degradação do corante RR195 através do Fenton heterogêneo em pH neutro;
- investigar aplicabilidade dos PALC na redução do Cr(VI).

8.3 Material e métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química– UFMG.

8.3.1 Material

8.3.1.1 Reagentes

Foi utilizado peróxido de hidrogênio p.a. 30 % (m/v), marca Merck. Todos os demais reagentes utilizados eram de pureza analítica.

8.3.1.2 Resíduo siderúrgico

O pó do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) de uma usina siderúrgica integrada a coque foi utilizado para modificação das fases de ferro presentes em atmosfera de nitrogênio, através da incorporação em piche de alcatrão. Os testes de redução foram feitos sem qualquer tipo de tratamento prévio do resíduo. O material resultante dessa incorporação seguido pelo tratamento térmico é denominado PALC.

8.3.1.3 Piche de alcatrão

O alcatrão utilizado como fonte de carbono foi obtido a partir da pirólise de madeira de pino, e cordialmente cedido pelo Instituto Veterinário Uruguayo Sociedade Anônima (IVUSA). Antes da impregnação, o alcatrão foi tratado termicamente a 100 °C e 200 °C, por 1 e 24 horas respectivamente, para eliminação das frações voláteis e obtenção da fração piche.

8.3.1.4 Solução aquosa de corante e solução de Cr(VI)

A solução aquosa do corante RR195, assim como a solução de Cr (VI) foi preparada conforme apresentado no capítulo 7, item 7.3.1.

8.3.2 Métodos Analíticos

8.3.2.1 Caracterização dos compósitos

Análise de Redução a Temperatura Programada (RTP)

Com intuito de verificar as condições de temperatura e tempo de redução do piche de alcatrão incorporado ao PAF, a análise de Redução a Temperatura Programada, foi realizada na fração

do piche e nos compósitos de piche de alcatrão incorporado ao PAF nas proporções de 1:1 (PALC_1:1) e 2:1 (PALC_2:1).

As curvas de RTP foram obtidas utilizando-se o equipamento Shimadzu, com as seguintes condições: massa da amostra entre 2 a 4 mg, fluxo de hidrogênio (5%) em nitrogênio de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e variação de temperatura de 25 a 800 °C.

Análise Térmica

A análise de termogravimetria (TG) foi realizada para o PAF e para os compósitos PALC, em atmosfera de ar, obtidos após redução em atmosfera de N₂ a diferentes temperaturas, a fim de investigar a ocorrência de oxidação da amostra.

Além da TG, foram obtidas as curvas de análise térmica diferencial (DTA), com intuito de identificar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, diante da atmosfera utilizada. Nessa técnica a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base (WENDHAUSEN *et al.*, 2002).

Sendo assim as curvas de análise térmica foram obtidas, utilizando-se uma termobalança Shimadzu, com as seguintes condições: massa da amostra entre 2 a 4 mg, fluxo de gás (ar) de 100 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, e variação de temperatura de 25 a 800 °C.

Difração de raios – X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um Difratômetro Philips, modelo PW1710 (Laboratório de Difração de Raios-X - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de

Materiais da UFMG.), utilizando radiação de $\text{CuK } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura de $0,06^\circ 2\theta /s$, tempo de contagem 1s, e intervalo de varredura de 4° até $90^\circ (2\theta)$.

O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando α -Fe como padrão). Neste trabalho, os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão, onde são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para identificação da morfologia dos materiais obtidos pela redução do PAF, a diferentes temperaturas em atmosfera de hidrogênio, foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento FEI - QUANTA 200F, canhão FEG, com as amostras fixadas em fita de carbono.

8.3.2.2 Análise de cor, COT e redução do Cr (VI)

As análises de cor, COT e redução de Cr (VI), assim como as concentrações de ferro total solúvel, foram determinadas conforme apresentado no capítulo 7, no item 7.3.2.

8.3.3 Ensaios Experimentais

8.3.3.1 Síntese dos compósitos

A obtenção dos compósitos de carvão suportados em óxidos de ferro foi realizada a partir do PAF e do piche de alcatrão. Os compósitos PALC foram obtidos com diferentes teores de carvão. A impregnação da fração piche no PAF foi realizada com proporções de massa/massa (piche:PAF) de 1:1 (PALC_1:1) e 2:1 (PALC_2:1), utilizando acetona como solvente. Após evaporação do solvente a 60°C , o material obtido foi pirolisado em atmosfera de nitrogênio

(99,999%), com fluxo de 40 mL/min, em forno tubular, com tubo de quartzo contendo barcas de porcelana, nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C por 2 horas, sendo obtidos os compósitos PALC_400-1:1; PALC_600-1:1; PALC_800-1:1 e PALC_400-2:1; PALC_600-2:1; PALC_800-2:1, de acordo com a temperatura de tratamento e a relação piche de alcatrão/PAF utilizada.

Após a redução, os materiais obtidos eram resfriados sob fluxo de N₂ até a temperatura ambiente, sendo posteriormente transferidos para frascos de vidro, fechados com *head space* preenchido com nitrogênio gasoso, e armazenados dentro de um dessecador, para evitar a oxidação pelo ar.

8.3.3.2 Reações de Fenton heterogêneo

As reações de Fenton heterogêneo, para testar a aplicabilidade dos PALC como catalisadores no processo Fenton, foram realizadas para a descoloração da solução corante RR195, na concentração de 100 mg/L.

A dosagem dos compósitos utilizada foi de 2 g/L, e a concentração de peróxido de hidrogênio de 200 mg/L. As reações ocorreram sem correção de pH, ou seja no pH da solução corante mais o catalisador, que variava entre 6,5 a 6,8 no início da reação.

Os experimentos foram realizados colocando-se os compósitos em contato com a solução corante durante um período de 60 minutos, denominado de FASE1, com o acompanhamento da cor ao longo do tempo. Após esse período o peróxido de hidrogênio era adicionado e a descoloração acompanhada até 24 horas de reação (FASE 2). No início da FASE 1 e no final da FASE 2 o COT foi medido para cada um dos ensaios.

8.3.3.3 Redução de Cr(VI)

A atividade dos compósitos também foi testada para reduzir Cr(VI) para Cr(III) em solução aquosa. Os compósitos PALC foram previamente lavados através da adição de 10 mL de uma solução de HCl a 6,0 mol/L, seguida pela adição, por três vezes consecutivas, de 20 mL de água destilada, sendo que em cada etapa de lavagem o líquido era descartado por separação magnética dos compósitos, pela atração de um ímã no fundo dos frascos de vidro. Os testes de redução do Cr (VI) em solução aquosa foram realizados utilizando-se 5,00 mL da solução de

$K_2Cr_2O_7$, com uma concentração de Cr (VI) igual a 50 mg/L, e 60 mg de cada um dos compósitos obtidos, conforme descrito no capítulo 7, item 7.3.3.

8.4 Resultados e discussão

8.4.1 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas em atmosfera de N₂, obtidas para o PAF, o piche de alcatrão, a mistura piche/PAF na proporção de 1:1 em peso (PALC_1:1) e a mistura piche/PAF na proporção de 2:1 em peso (PALC_2:1), são apresentadas na FIGURA 8.2.

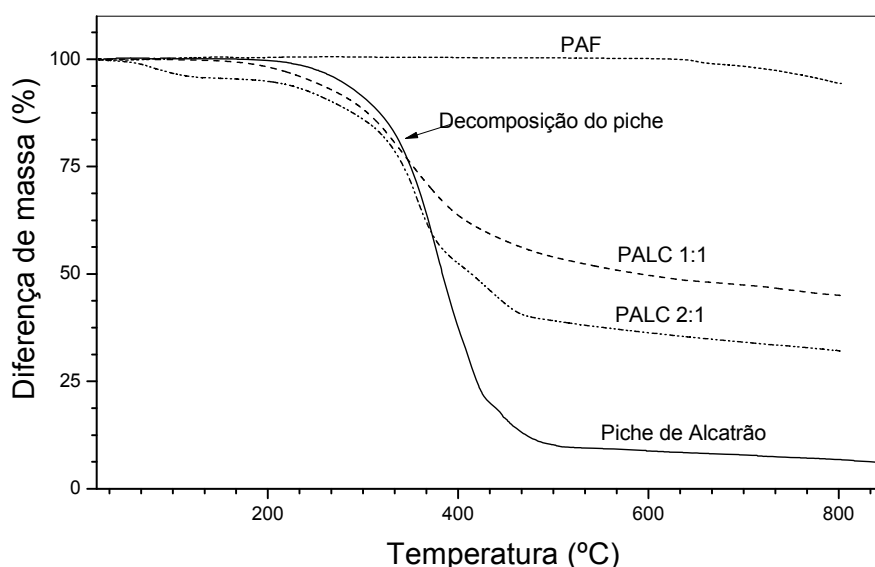


FIGURA 8.2 – Análise termogravimétrica do piche de alcatrão, em atmosfera de nitrogênio.

Observando a curva TG para o piche puro, pode-se notar a decomposição térmica com perda de massa de aproximadamente 94%. Nesta decomposição o piche forma moléculas voláteis tais como CO_x, H₂O e moléculas orgânicas menores restando basicamente carbono. Na curva TG da mistura PALC 1:1 e PALC 2:1 observa-se uma perda de massa em temperaturas similares ao piche de alcatrão puro. Esta perda de massa se deve à decomposição do piche na superfície do PAF. Com base nesses resultados foram selecionadas as temperaturas de 400 e 600 °C onde o piche termina sua decomposição e 800 °C onde o carbono formado a partir do piche de alcatrão pode reagir com os óxidos de ferro presentes no PAF.

8.4.2 Caracterização dos compósitos

8.4.2.1 Mössbauer

A FIG. 8.3 e a TAB. 8.2, apresentam os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos, obtidos para compósitos de piche de alcatrão incorporado ao PAF, na proporção de 1:1 em

massa, tratados a 400 °C (PALC_400 1:1), 600 °C (PALC_600 1:1), 800° C (PALC_800 1:1), durante 2 horas em atmosfera de N₂.

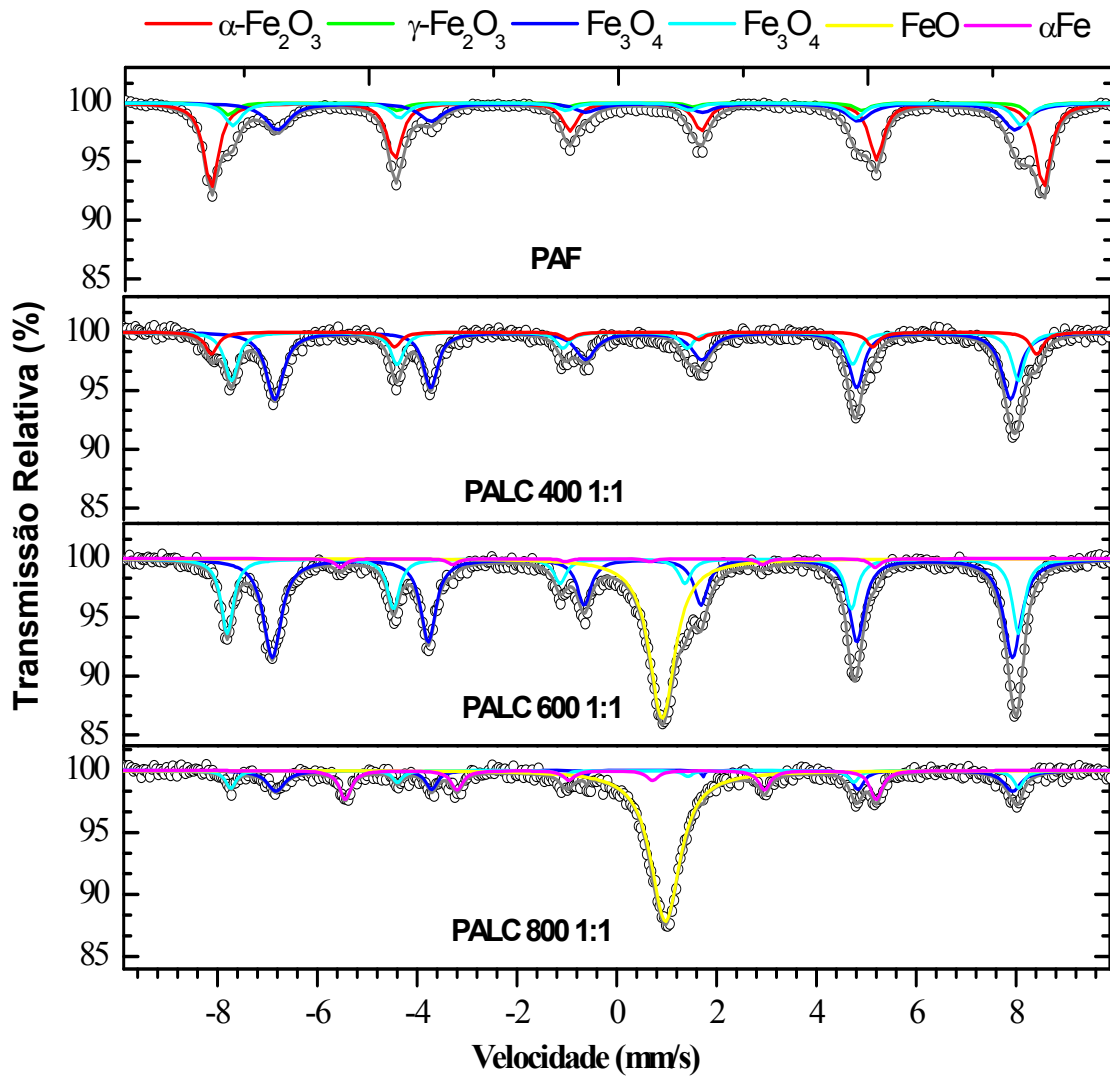


FIGURA 8.3 – Espectros de Mössbauer para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 1:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600, e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N₂

TABELA 8.2 – Parâmetros hiperfinos para para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 1:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600 e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N₂.

Amostra	Atribuição	δ (mm s ⁻¹)	Δ, ϵ (mm s ⁻¹)	B_{hf} (T)	AR (%)
PAF	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,16	51,7	51
	γ -Fe ₂ O ₃	0,33	-0,01	49,8	7
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	-0,04	48,9	15
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,63	-0,03	45,8	27
PALC_400 1:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,36	-0,20	51,3	57
	(Fe ₃ O ₄)*	0,64	-0,02	45,7	30
	α -Fe ₂ O ₃	0,28	0,00	48,9	13
PALC_600 1:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	0,00	46,0	47
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	0,01	49,2	24
	FeO	1,06	0,10		26
	α -Fe	0,00	0,00	33,2	2
PALC_800 1:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,67	-0,01	45,8	16
	(Fe ₃ O ₄)*	0,28	-0,02	49,0	9
	FeO	1,09	0,10		57
	α -Fe	0,00	0,00	33,0	18

*(Fe₃O₄) = sítio tetraédrico ou "A" da magnetita

**{Fe₃O₄} = sítio octaédrico ou "B" da magnetita

De acordo com os espectros de Mössbauer apresentados na FIG. 8.3, e seus respectivos parâmetros hiperfinos (TAB. 8.2), é possível notar as diferentes fases formadas a partir do tratamento térmico em N₂ do PAF incorporado ao piche de alcatrão, na proporção de 1:1. O PAF sem tratamento mostra a presença 51% de hematita, 7% maghemita e 42% magnetita. O tratamento a 400 °C por duas horas foi capaz de reduzir parte da hematita presente no PAF formando magnetita, com predominância dos sítios octaétricos (57%). Para a redução a 600 °C por duas horas do compósito observa-se a completa redução da fase hematita com formação de wüstita (26 %), ferro metálico (α -Fe = 2%) e 71% de magnetita. Já a redução à temperatura de 800 °C por duas horas provocou a redução, formando 57% de wüstita e 18% de Fe⁰, restando 25 % de magnetita.

A FIG. 8.4 e a TAB. 8.3, apresentam os espectros de Mössbauer e os parâmetros hiperfinos, obtidos para compósitos de piche de alcatrão incorporado ao PAF, na proporção de 2:1 em

massa, tratados a 400 °C (PALC_400 2:1), 600 °C (PALC_600 2:1), 800° C (PALC_800 2:1), durante 2 horas em atmosfera de N₂.

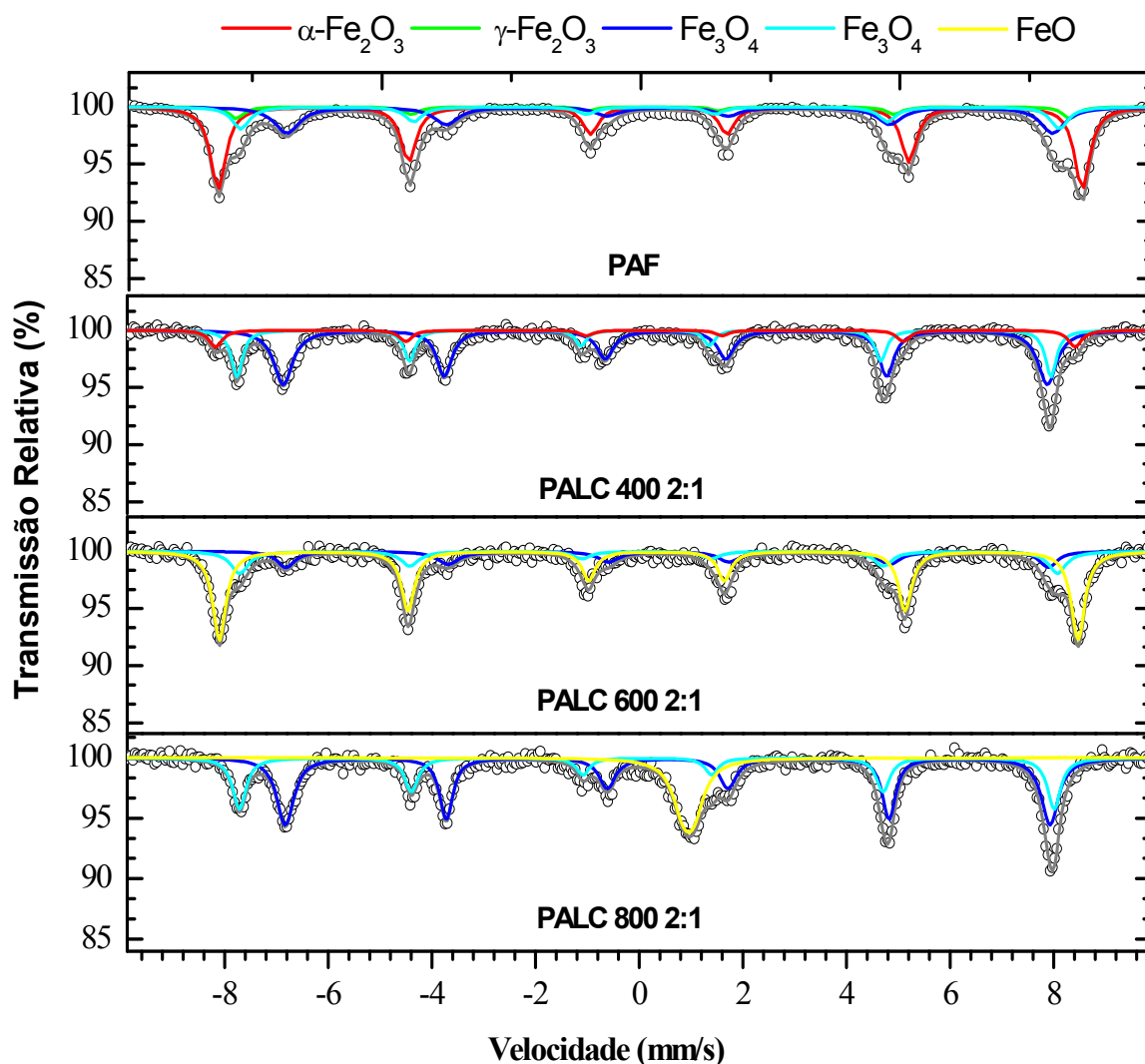


FIGURA 8.4 – Espectros de Mössbauer para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 2:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600, e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N₂.

TABELA 8.3 – Parâmetros hiperfinos para para o PAF e para os compósitos de piche de alcatrão incorporados ao PAF, na proporção de 2:1 em massa, submetidos aos tratamentos térmicos a 400, 600 e 800°C, durante 2 horas, em atmosfera de N₂.

Amostra	Atribuição	δ (mm s ⁻¹)	Δ, ϵ (mm s ⁻¹)	B_{hf} (T)	AR (%)
PAF	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,16	51,7	51
	γ -Fe ₂ O ₃	0,33	-0,01	49,8	7
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	-0,04	48,9	15
	{Fe ₃ O ₄ }**	0,63	-0,03	45,8	27
PALC_400 2:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	0,00	45,7	60
	(Fe ₃ O ₄)*	0,26	0,00	48,7	28
	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,17	51,4	12
PALC_600 2:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,67	-0,03	45,6	20
	(Fe ₃ O ₄)*	0,28	0,03	48,9	20
	α -Fe ₂ O ₃	0,38	-0,15	51,4	60
PALC_800 2:1	{Fe ₃ O ₄ }**	0,66	0,00	45,8	52
	(Fe ₃ O ₄)*	0,27	0,00	48,7	29
	FeO	1,07	0,21		19

*(Fe₃O₄) = sítio tetraédrico ou "A" da magnetita

**{Fe₃O₄} = sítio octaédrico ou "B" da magnetita

Os resultados Mössbauer (FIG. 8.4 e TAB. 8.3) indicaram que em geral a incorporação de uma maior quantidade de piche de alcatrão no PAF (PALC 2:1), resultou em menores eficiências de redução dos óxidos de ferro presentes no PAF.

Os tratamentos a 400, 600 e 800 °C por duas horas não foram efetivos para a redução dos óxidos de ferro ao ferro metálico. Para o tratamento a 400 °C observa-se uma redução parcial da hematita formando a magnetita. Entretanto, o mesmo não foi observado para o tratamento a 600 °C, ocasionando apenas uma redistribuição entre as composições das fases de ferro presentes, devido, provavelmente, à redução da maghemita presente no PAF. Para o tratamento a 800 °C observa-se a formação de 10% de wüstita, com redução da hematita presente no PAF.

A FIG. 8.5 ilustra as áreas relativas aos óxidos de ferro, encontradas por espectroscopia de Mössbauer, presentes no PAF antes da redução e nos compósitos PALC obtidos pela redução em N₂ do piche de alcatrão incorporado ao PAF, nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa.

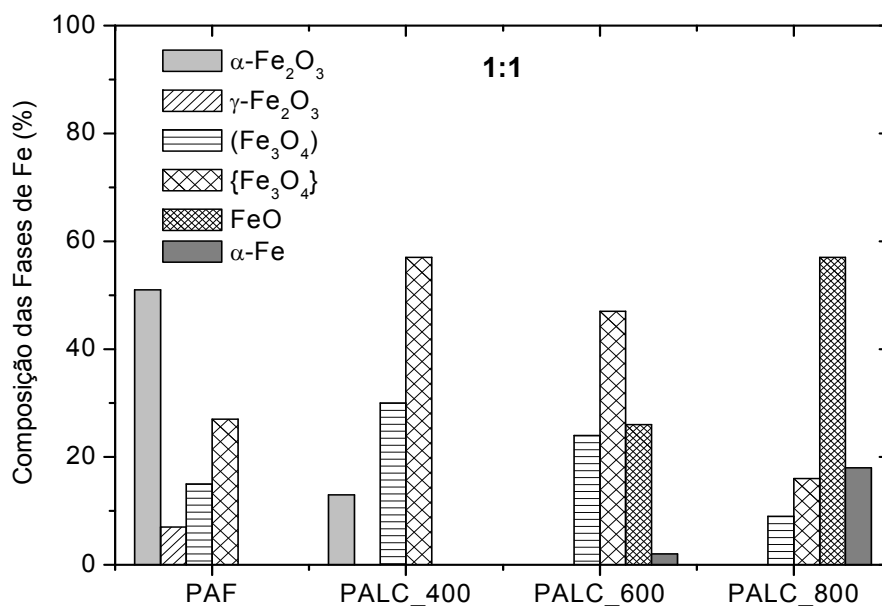


FIGURA 8.5 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos compósitos obtidos, na proporção de 1:1, tratados em diferentes temperaturas.

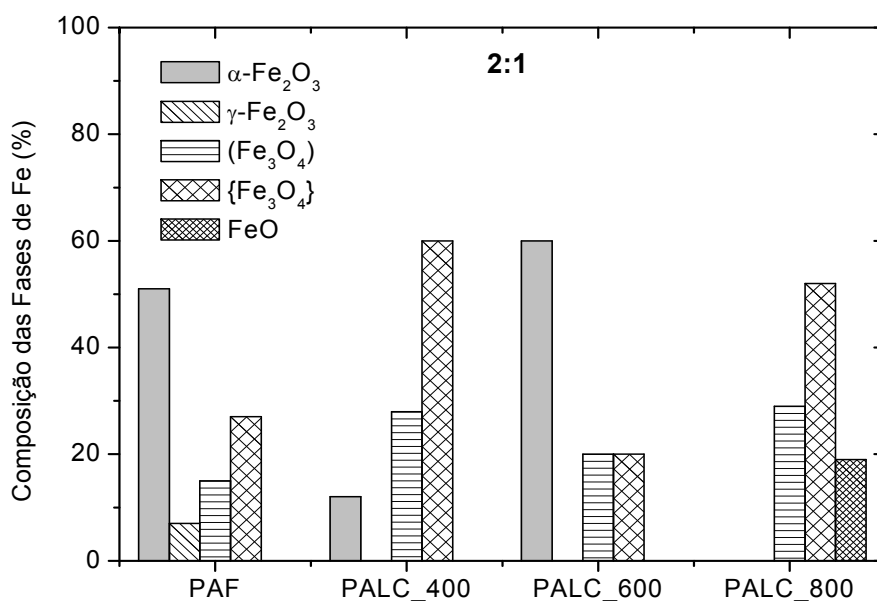


FIGURA 8.6 - Distribuição das áreas relativas às fases de óxidos de ferro presentes no PAF e nos compósitos obtidos, na proporção de 2:1, tratados em diferentes temperaturas.

8.4.2.2 Difração de raios-X

Os compósitos PALC 1:1 também foram analisados por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*, para o PAF antes da redução e para os materiais PALC_400, PALC_600 e PALC_800, na proporção de 1:1 são apresentados na FIG. 8.7. Esses resultados confirmam

as fases de óxidos de ferro e de ferro metálico identificadas nos espectros Mössbauer. Nos difratogramas há ainda um pico em aproximadamente 27° associado a presença de grafite.

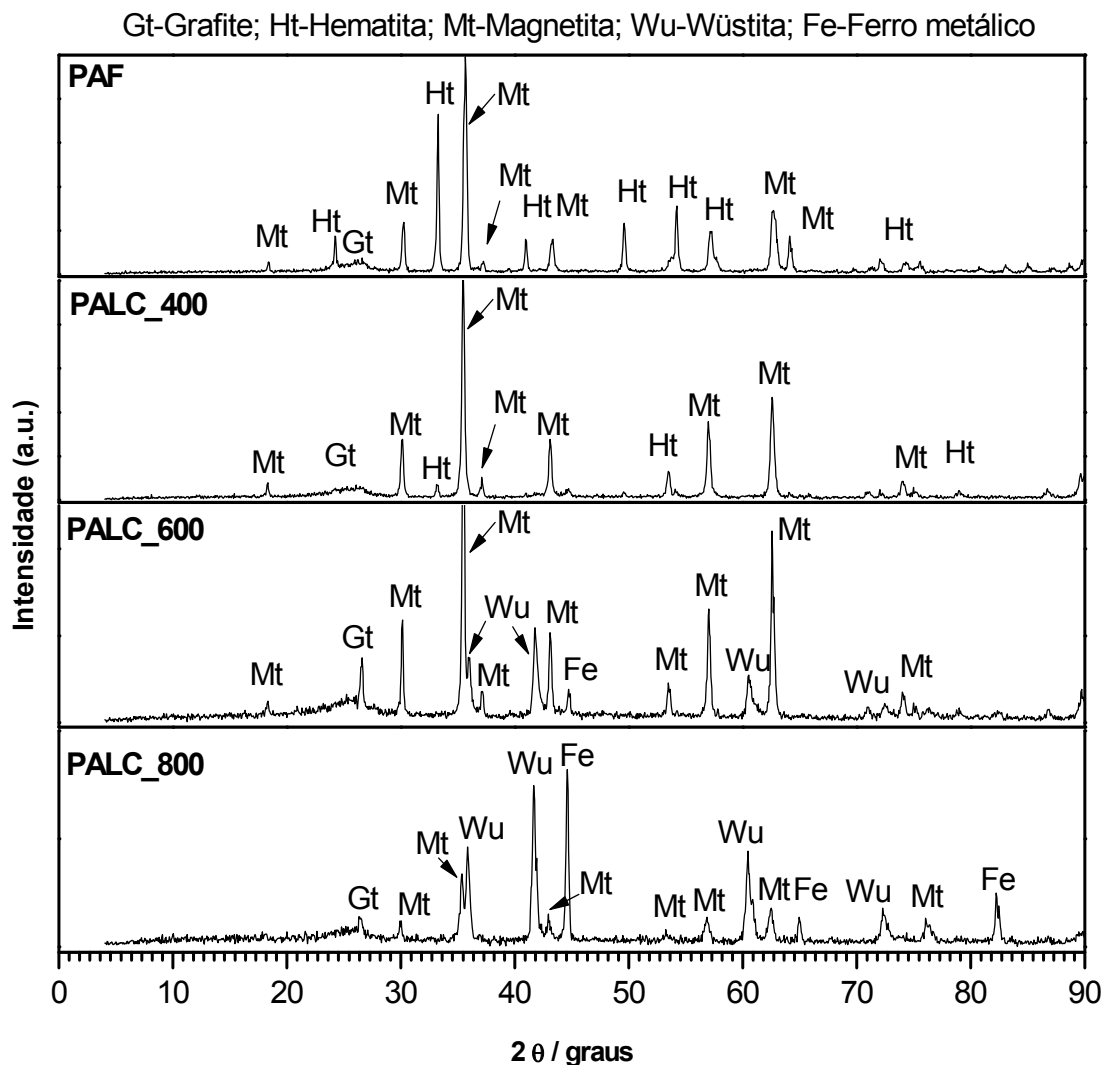


FIGURA 8.7 - Difratograma de raios-X para os materiais PALC na proporção de 1:1, obtido através do tratamento térmico a diferentes temperaturas, por duas horas, em atmosfera inerte.

8.4.2.3 Análise Térmica

As FIG. 8.8 e 8.9 mostram os resultados das análises TG para os compósitos obtidos na proporção de 1:1 e 2:1, respectivamente. No detalhe dessas figuras são mostradas as curvas de análise térmica diferencial (DTA).

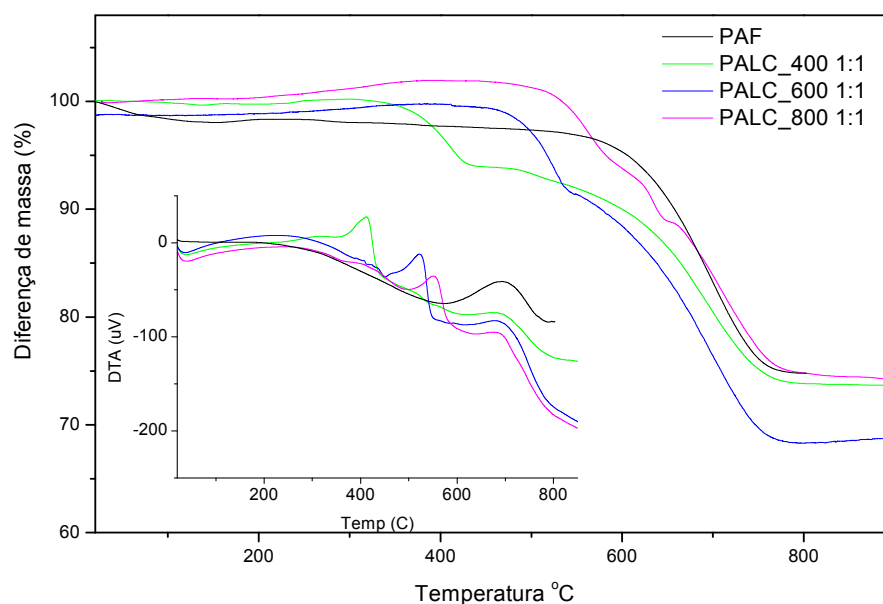


FIGURA 8.8 –.Análise Térmica em ar do PAF e dos compósitos obtidos pelo tratamento térmico em ar, a partir da incorporação do piche de alcatrão no PAF, na proporção de 1:1, tratados em diferentes temperaturas.

De acordo com os resultados apresentados nas FIG. 8.8 é possível perceber a amostra PALC_400 1:1 mostra uma perda de massa exotérmica entre 300-400°C. Esta perda está provavelmente relacionada à oxidação de um material carbonáceo mais amorfo formado a partir da decomposição térmica do piche a 400°C. É interessante notar que o aumento na temperatura de tratamento do compósito para 600 e 800°C leva claramente a um aumento na temperatura das perdas de massa exotérmicas, i.e. 480-550 e 520-600°C Este resultado sugere que a decomposição do piche a 400°C forma um tipo de carbono mais reativo que se oxida a temperaturas menores. Por outro lado, o piche tratado a 800°C provavelmente produz um carvão mais organizado, e.g. grafite, que se oxida apenas em temperaturas maiores.

Através das perdas totais de massa foi possível estimar teores de carbono entre 24 e 32 %.

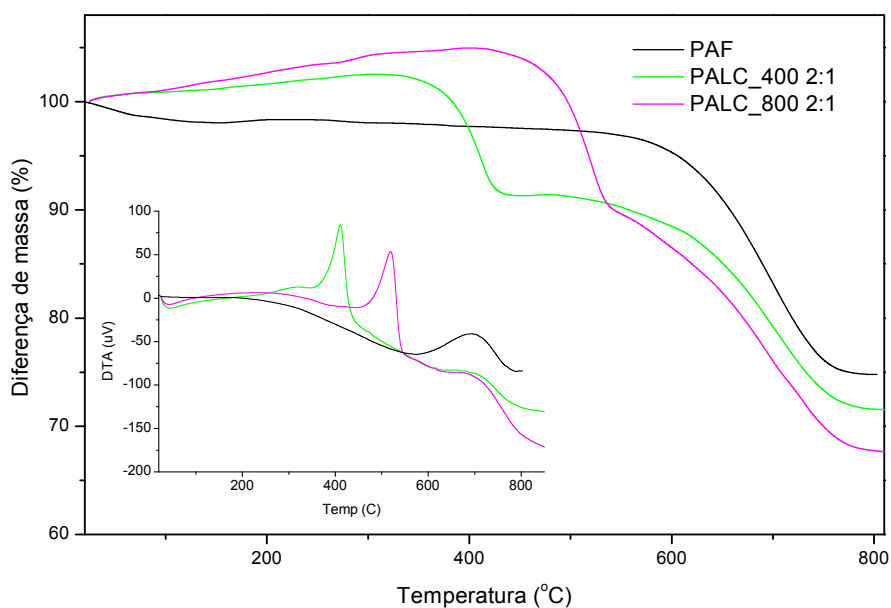


FIGURA 8.9 – Análise Térmica em ar do PAF e dos compósitos obtidos pela redução em ar, a partir da incorporação do piche de alcatrão no PAF, na proporção de 2:1, tratados em diferentes temperaturas.

Resultados semelhantes foram observados para os compósitos PALC 2:1 (Figura 8.9).^o. Estes teores maiores de carbono estão relacionados às maiores quantidades de piche utilizadas nos compósitos.

8.4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos compósitos PALC após tratamento térmico em atmosfera de N₂ a diferentes temperaturas foi analisada por MEV. As imagens obtidas por MEV com diferentes regiões de aumento são mostradas na FIG. 8.10 a 8.12.

Observa-se o recobrimento das partículas esféricas de ferro por uma camada, provavelmente um tipo de carbono polimerizado, originado na impregnação com o piche de alcatrão. Nos compósitos onde utilizou-se a proporção de 1:1 há uma maior quantidade de partículas de ferro esféricas sobrepostas em partículas irregulares de carbono com dimensões maiores. Para os compósitos PALC 2:1, a camada de recobrimento, provavelmente o carvão, mostra-se mais presente por toda a região de análise.

Através das imagens obtidas pela técnica de elétron secundário(A) em contraste com as obtidas por elétron retroespalhado (B), identificadas no canto inferior esquerdo das imagens, fica claramente visualizado a presença da camada de carbono recobrindo as partículas esféricas de ferro de tonalidade mais clara.

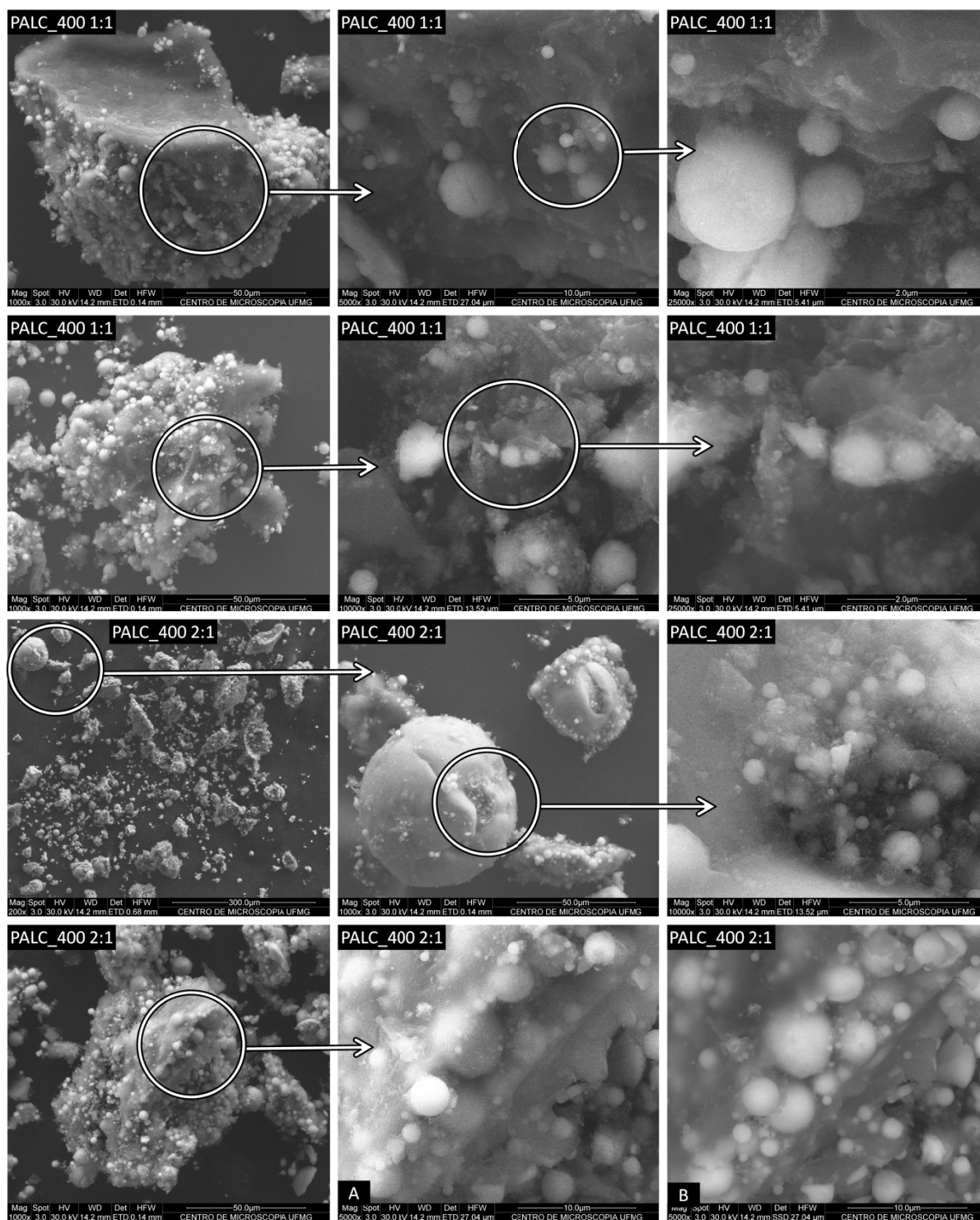


FIGURA 8.10 – Micrografias obtidas por MEV para os compostos PALC, nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 400 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento.

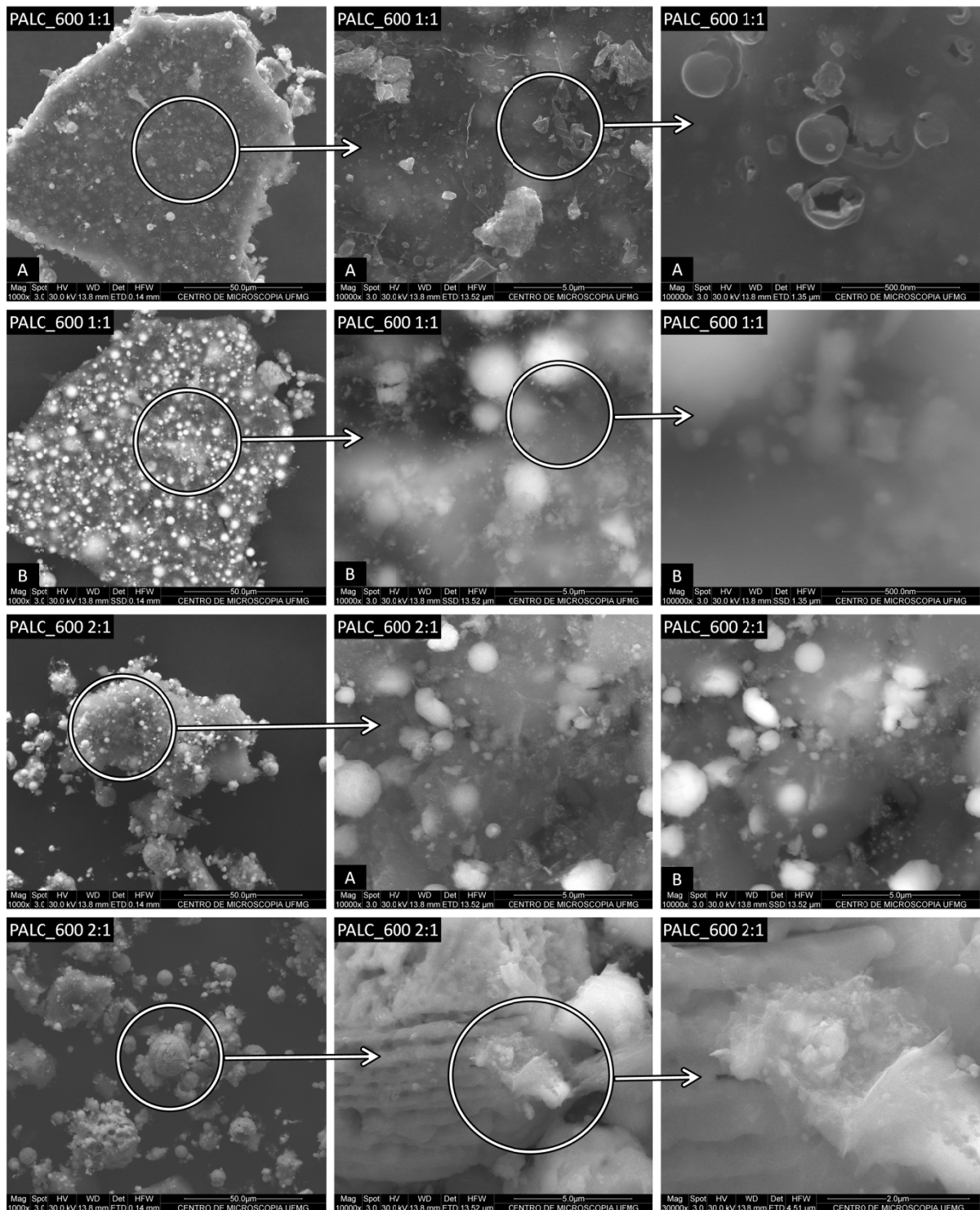


FIGURA 8.11 – Micrografias obtidas por MEV para os compósitos obtidos pela impregnação de pichão em PAF (PALC), nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 600 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento.

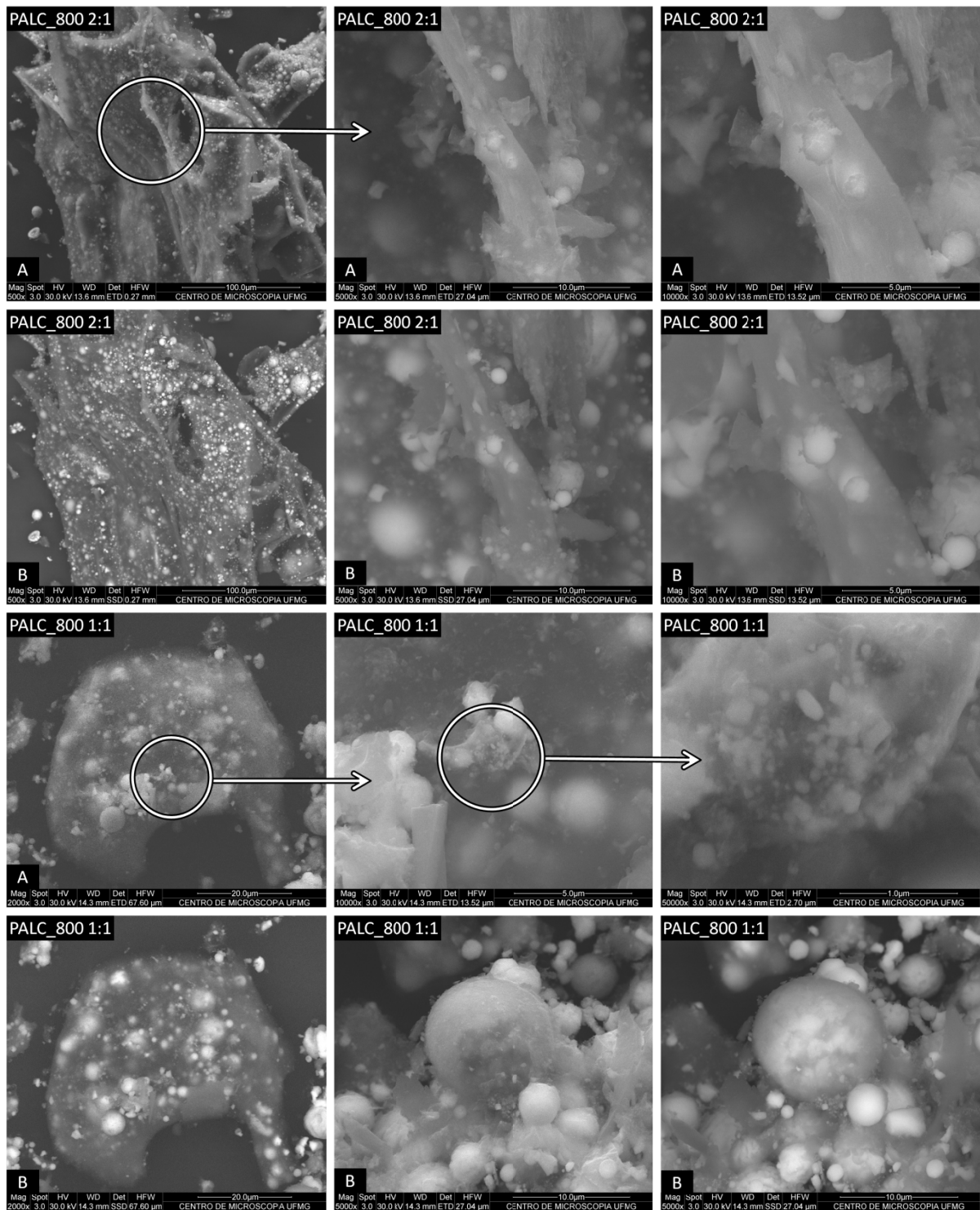


FIGURA 8.12 – Micrografias obtidas por MEV para os compósitos obtidos pela impregnação de piche em PAF (PALC), nas proporções de 1:1 e 2:1 em massa, reduzidos em N₂ a 800 °C. Os detalhes indicam as regiões de aumento.

8.4.3 Fenton heterogêneo

A FIG. 8.13 apresenta a reação do corante RR195 utilizando os compósitos PALC 1:1 e PALC 2:1, tratados a 400, 600 e 800 °C através do Fenton heterogêneo. Na Fase 1 foi realizada a reação apenas do corante em presença do compósitos (sem peróxido), enquanto na Fase 2 (a partir de 120 min) foi adicionado peróxido.

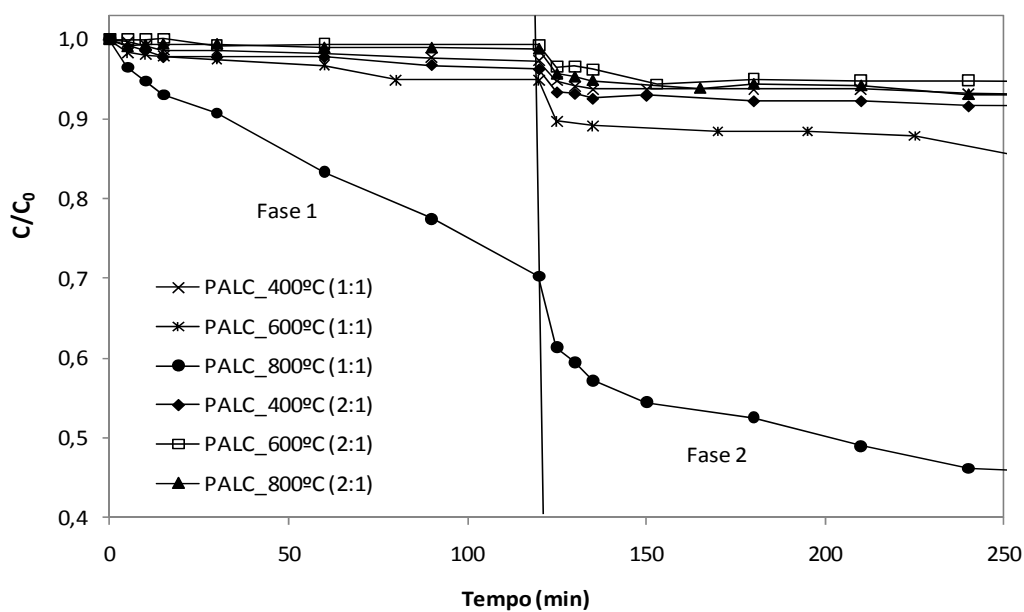


FIGURA 8.13 – Remoção do corante RR195 ao longo do tempo, através do Fenton heterogêneo, utilizando os PALC, nas proporções de 1:1 e 2:1, tratados a 400, 600 e 800 °C, em atmosfera de N₂. Quantidade de catalisador: 2 g/L; Dosagem de H₂O₂: 200 mg/L; concentração inicial da solução corante: 100 mg/L

Os resultados obtidos indicam que os compósitos preparados na proporção de 2:1 de piche de alcatrão e PAF, não apresentaram atividades significativas para a descoloração do corante RR195, na ausência de H₂O₂ (FASE 1) e na presença de H₂O₂ (FASE 2). Isso se deve provavelmente às fases de óxidos de ferro formadas i.e. hematita, magnetita e wüstita, não havendo formação de ferro metálico.

Dentre os compósitos preparados na proporção de 1:1 (piche de alcatrão/PAF), o tratamento a 400 °C (PALC_400 1:1) não se mostrou ativo para a descoloração do corante RR195. O tratamento a 600 °C (PALC_600 1:1) foi capaz de remover apenas 16% da cor ao final de 24 horas de reação. Já o compósito tratado a 800 °C (PALC_800 1:1) apresentou 54 % de remoção de cor em 240 minutos de reação (Fase 1 e 2), alcançando 83 % ao final de 24 horas de reação. Esses resultados provavelmente se devem às fases de ferro formadas pela redução

dos compósitos em diferentes temperaturas, uma vez que o PALC_400 1:1 contém 87 % de magnetita e 13 % de hematita, o PALC_600 1:1 contém 71% de magnetita, 26 % de wüstita e apenas 2% de ferro metálico, já o PALC_800 1:1 contém 16% de ferro metálico, 57% de wüstita e 25 % de magnetita.

8.4.3.1 Medidas de COT

As análises de COT para a solução do corante RR195, tratada pelo Fenton heterogêneo utilizando o PALC_800 1:1 apresentou remoção de 80% da matéria orgânica, após 24 horas de reação. Os outros compósitos testados não apresentaram remoção significativa da matéria orgânica diante dos tratamentos nas Fases 1 e 2, aplicados.

Esses resultados sugerem fonte promissora para aplicação desse compósito uma vez que a incorporação do piche de alcatrão possibilitou a redução das fases de óxidos de ferro presentes no PAF, em atmosfera inerte, resultando na obtenção de um catalisador ativo para degradação de corante através do Fenton heterogêneo em pH neutro.

8.4.3.2 Lixiviação de ferro

Para todos os ensaios, com os diferentes materiais obtidos, as amostras ao final da reação foram analisadas para identificação do ferro total solúvel, com intuito de investigar a lixiviação do ferro para o meio líquido. Os resultados apresentaram teores abaixo do limite de detecção desse elemento ($< 0,08$ mg/L) para todos os materiais testados.

8.4.4 Redução de Cr(VI)

Os compósitos PALC 1:1 tratados termicamente também foram investigados para a redução de Cr (VI) a Cr(III), em meio aquoso. Os resultados obtidos são mostrados na FIG. 8.14.

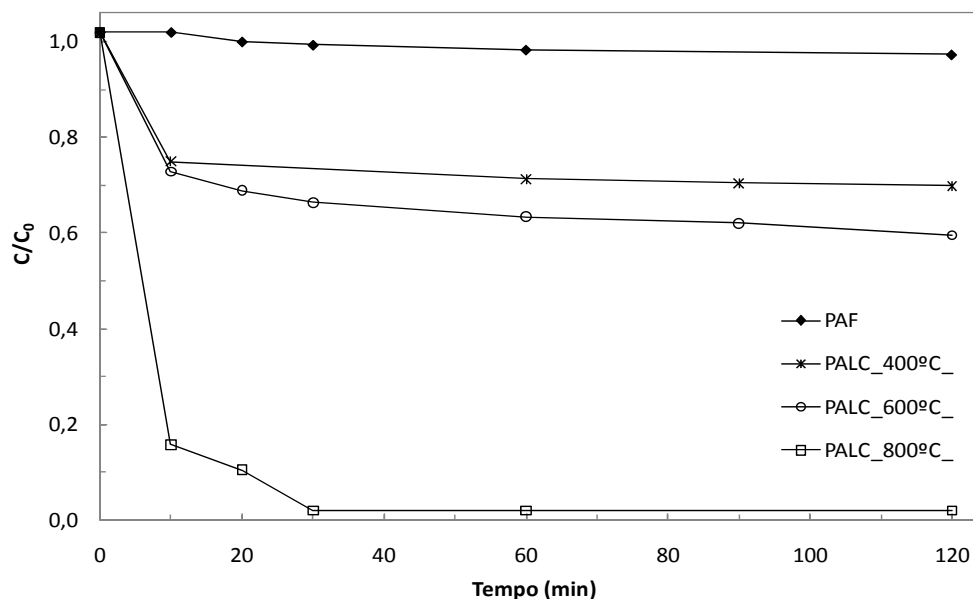


FIGURA 8.14 – Redução de Cr(VI) na presença dos compósitos PALC, na proporção de 1:1, tratados a 400, 600 e 800 °C com N₂. Quantidade de catalisador: 12 g/L; Concentração inicial de Cr(VI): 50 mg/L.

De acordo com esses resultados, o PAF puro sem a adição de piche não mostrou nenhuma atividade para a redução do Cr (VI). Após o tratamento térmico dos compósitos PALC 1:1 a 400 e 600 °C mostraram 25 e 34 % de eficiência na redução de Cr(VI) após 120 minutos de reação. O material que apresentou a melhor atividade para redução do Cr (VI) foi o PALC_800 1:1, alcançando 100 % de remoção em 30 minutos de reação. Esse compósito contém as fases de Fe⁰, Fe₃O₄ e FeO, o que mais uma vez sugere que a magnetita, associada ao Fe⁰, tem um papel importante na atividade dos materiais para as reações estudadas, permitindo a reversibilidade entre as espécies de ferro oxidadas e reduzidas.

8.5 Conclusões

Com relação ao tratamento térmico da incorporação do piche de alcatrão no PAF para obtenção das fases de óxidos de ferro pode-se concluir que:

- de acordo com os resultados do RTP, as temperaturas de tratamento escolhidas foram 400, 600 e 800 °C, por duas horas, em atmosfera de N₂;
- as análises de Mössbauer indicaram que os tratamentos térmicos dos compósitos PALC, na proporção de 1:1, em 400, 600 e 800 °C, possibilitaram a redução da hematita formando as fases de magnetita (sítios A e B), wüstita e ferro metálico, confirmado pelas análises de DXR;
- as análises de Mössbauer indicaram que os tratamentos térmicos dos compósitos PALC, na proporção de 2:1, em 400, 600 e 800 °C, levaram à uma menor redução dos óxidos de ferro presentes, formando as fases de hematita, magnetita (sítios A e B) e wüstita;
- as curvas de análise térmica (TG e DTA) sugerem que houve formação de um material carbonáceo, pela incorporação do piche de alcatrão no PAF, que queima a temperaturas menores que o carbono presente no PAF. As curvas de TG mostraram ainda que a quantidade de carbono na amostra aumentou após a incorporação do alcatrão.
- os ensaios de Fenton heterogêneo com os compósitos PALC 2:1, precedidos por uma primeira fase de adsorção, não apresentaram atividade para descoloração do corante RR195, em pH neutro, tampouco para remoção de COT dessas amostras, o que pode ser explicado pela formação apenas das fases de hematita e magnetita nessas amostras;
- os ensaios de Fenton heterogêneo com os compósitos PALC 1:1, precedidos por uma primeira fase, apresentou uma boa atividade apenas para o PALC_800 1:1 (tratado a 800 °C), uma vez que este material apresentou as fases de Fe₃O₄/FeO/Fe⁰, alcançando 87% de remoção de cor e 80% de remoção de COT, ao final de 24 horas de reação;

- o compósito PALC_800_1:1 também mostrou-se capaz de reduzir 100% do Cr(VI) em solução em apenas 30 minutos de reação, comprovando a sua aplicabilidade para sistemas de remediação ambiental.

8.6 Referências Bibliográficas

AMS - Associação Mineira de Silvicultura. (2008). "Anuário Estatístico 2008." Disponível em :<http://www.silvimiras.com.br/NumerosSetor/Arquivos/numerosetor_200.pdf>. Acessado em 04 de janeiro de 2010.

BENITES, V. M.; TEIXEIRA, W. G. T.; REZENDE, M. E. and PIMENTA, A. S. (2003). "Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índios." Emprapa Solos.

DUBOC, E.; COSTA, C. J.; VELOSO, R. F.; OLIVEIRA, L. D. S. and PALUDO, A. (2008). "Panorama Atual da Produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Cerrado." II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais, ParlaMundi, Brasília, DF.

MAGALHÃES, F. (2008). Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. Departamento de Química. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. **Tese de Doutorado**: 190.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; BOTTREL, S. E. C.; SANSIVIERO, M. T. C.; AMAYA, A.; TANCREDI, N. and LAGO, R. M. (2009). "Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant." Journal of Hazardous Materials **165**(1-3): 1016-1022.

9 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A utilização do PAF para as diferentes aplicações ambientais propostas mostrou-se bastante atrativa, uma vez que o resíduo apresentou aplicabilidade para o tratamento de efluentes e para a redução de Cr(VI), além de permitir fácil separação sólido-líquido seja pela sua densidade ou pelas suas propriedades magnéticas.

O PAF é composto basicamente por hematita e magnetita, com feições morfológicas de partículas de ferro esféricas e de carbono em sua composição. Sem qualquer tipo de tratamento o PAF pode ser aplicado para a adsorção de corantes têxteis, podendo ser reutilizado por pelo menos três vezes após regeneração. Entretanto as condições de uso exigem quantidades relativamente grandes de adsorvente e um pH ácido.

Para a aplicação como fonte de ferro no processo Fenton modificado, em pH ácido, o PAF mostra-se promissor, sendo capaz de remover também uma fração do COT e toda a cor das soluções corantes testadas, apresentando também uma redução da aromaticidade dessas soluções.

A obtenção de fases de ferro ativas para o Fenton heterogêneo (em pH neutro), e para a redução de Cr(VI) foi possível através do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio, apresentando eficiências satisfatórias de remoção de cor e Cr(VI) nos dois sistemas estudados. A incorporação do piche de alcatrão ao PAF, seguido pelo tratamento térmico em atmosfera inerte, possibilitaram a obtenção de fases de ferro reduzidas, ativas para o Fenton heterogêneo e para a redução de Cr(VI). Esses resultados despertam interesse uma vez que permitiu a redução em atmosfera de N₂, além de proporcionar a reutilização de dois resíduos.

Como recomendações sugere-se a investigação da influência da concentração de peróxido de hidrogênio e da dosagem de catalisador, objetivando avaliar a concentração limitante, de peróxido de hidrogênio, para a ocorrência das reações de Fenton heterogêneo. Além disso, recomenda-se também a investigação da capacidade de reutilização e da regeneração do compósito ativo obtido através do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio, assim como do compósito PALC, obtido através do tratamento térmico em nitrogênio do piche de alcatrão incorporado ao PAF.

Adicionalmente, a utilização do piche de alcatrão de origem carboquímica desperta bastante interesse, podendo ser fonte de estudos subseqüentes, uma vez que alia o reaproveitamento de dois resíduos siderúrgicos, além da vantagem da utilização do nitrogênio para o tratamento térmico ao invés do hidrogênio, devido aos riscos relacionados à utilização e armazenamento deste gás. Vale ressaltar que a utilização prática dos compósitos incorporados com piche de alcatrão, tratados termicamente em nitrogênio, também representa vantagens no que diz respeito à estocagem e à oxidação do material pelo ar, quando comparados com os materiais reduzidos em atmosfera de hidrogênio.