

REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR AÇÃO COMBINADA DE ADSORÇÃO/OXIDAÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÓXIDO DE FERRO

Removal of textile dye for combined action of adsorption/oxidation using activated carbon impregnated with iron oxide

Gilberto da Cunha Gonçalves^{1*}; Marciéli Betim Do Nascimento¹; Maria Eduarda Bragião¹; Márcia Teresinha Veit²; Soraya Moreno Palácio²

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Laboratório de Processos Químicos, Toledo/PR

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Toledo/PR

*Autor para correspondência: cunha@utfpr.edu.br

Recebido em: 12/06/2019, Aceito em: 16/07/2019, Publicado em: 23/07/2019.

DOI:<http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.68-81>

RESUMO

Neste estudo, carvões ativados impregnados com diferentes teores de óxido de ferro (0, 2, e 5%) foram usados na remoção de um corante têxtil. A cinética de descoloração foi avaliada na presença e ausência de H₂O₂, em pH 3 e 30 °C. Nos experimentos sem H₂O₂, a remoção do corante ocorreu pelo processo de adsorção. Na presença de H₂O₂, o aumento na remoção do corante indicou a ação combinada dos processos de adsorção e oxidação, demonstrando que esses compósitos apresentam potencial para serem utilizados no tratamento dos efluentes das indústrias têxteis.

Palavras-chave: compósitos, corante reativo, carvões ativados, descoloração.

ABSTRACT

The objective of this study was to use activated carbons impregnated with different contents of iron oxide (0, 2 and 5%) on the removal of the textile dye. The discoloration kinetics were carried out with and without H₂O₂, at pH 3 and 30 °C. The dye removal occurred by the adsorption process in the experiments without H₂O₂. In the presence of H₂O₂, the improvement on the dye removal happened through the combined action of the adsorption and oxidation processes, indicating that these composites have potential to be used in the treatment of effluents from the textile industries.

Keywords: composites, reactive dye, activated carbons, decolorization.

INTRODUÇÃO

As indústrias têxtil e de confecções apresentam grande importância para o setor econômico no Brasil uma vez que se trata do segundo maior empregador da indústria de transformação e absorve expressiva quantidade de mão de obra. A cadeia produtiva têxtil e de confecções inicia-se na agropecuária a partir das fibras naturais, ou na indústria, que utiliza fibras manufaturadas, passando pelo fio, tecidos, beneficiamento, confecção e termina no consumidor final. Os processos são extremamente heterogêneos no que diz respeito às matérias-primas utilizadas, tipo de produção existente, padrões de concorrências e estratégias empresariais (PIZATO, 2013).

A demanda do consumidor por outros tipos de tecidos e cores e as diferentes técnicas utilizadas nos processos resultam em um baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), fazendo com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e de forte coloração (SOUZA & PERALTA, 2005).

Um dos maiores problemas enfrentados pelo setor têxtil é a remoção da cor dos efluentes, pois a elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias (DALLAGO *et al.*, 2005).

Os processos de adsorção, que envolvem transferência de massa de uma espécie presente numa fase fluida para a superfície de um sólido, podem ser aplicados com grande eficiência e economia na remoção de corantes (SOARES, 1998). O adsorvente mais comumente empregado é o carvão ativado (CA).

Os processos oxidativos avançados (POA) são indicados para o tratamento de resíduos contendo compostos de difícil degradação, pois podem formar produtos com massas moleculares maiores, menores ou mesmo mineralizar a substância, formando CO_2 e H_2O . Dentre os diversos processos de oxidação existente, destaca-se o processo Fenton, o qual utiliza ferro (catalisador) e H_2O_2 formando o par doador-receptor de elétrons para a formação do radical oxidante $\bullet\text{OH}$.

Pesquisas têm sido realizadas para avaliar os processos tipo Fenton em que o catalisador se encontra na forma sólida, utilizando óxidos de ferro puros ou suportados em uma matriz sólida (OLIVEIRA *et al.*, 2004; MOURA *et al.*, 2005; CASTRO *et al.*, 2009 a, b). Esses óxidos de ferro são compostos de baixo custo e abundantes na crosta terrestre, sendo muito utilizados em aplicações tecnológicas industriais devido ao seu comportamento químico redox e sua baixa toxicidade (OLIVEIRA *et al.*, 2004). A vantagem da utilização do catalisador na forma sólida, processo conhecido como Fenton heterogêneo, é a fácil remoção do material após o tratamento do efluente, além da possibilidade de regeneração do Fe^{2+} , formando o chamado ciclo catalítico.

Um grande avanço tecnológico surge ao utilizar materiais compósitos baseados em carvão ativado/óxido de ferro, pois, tais materiais podem combinar as propriedades de adsorção dos carvões ativados com a capacidade oxidativa dos óxidos dispersos em sua superfície. CASTRO *et al.* (2009a) em estudos da remoção do azul de metileno em água empregando CA impregnado com óxido de ferro demonstraram que o processo de remoção ocorre através da ação combinada dos processos de adsorção e oxidação em um sistema heterogêneo.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de corante têxtil por ação combinada de adsorção e oxidação usando CA impregnado com ferro na presença de H_2O_2 .

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Os CA empregados neste trabalho foram provenientes de filtros domésticos de purificação de água que foram descartados, fornecidos por uma empresa revendedora dos filtros da região de Toledo-PR. Os CA foram removidos dos filtros, secos em estufa a 105 °C por 3 horas e peneirados para obter uma granulometria entre 0,60-1,18 mm (maior fração obtida na classificação granulométrica). Esta amostra foi denominada de CA/Fe-0%. Os reagentes utilizados na impregnação dos carvões e nos ensaios experimentais de adsorção/oxidação foram todos de grau analítico. O corante utilizado nos testes de adsorção e oxidação foi gentilmente fornecido por uma empresa de tingimento da região Oeste do Paraná. As características do corante são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do corante têxtil utilizado nos experimentos de adsorção/oxidação.

Nome comercial	Azul Marinho Biomax BL111%
Caracterização química	Corante Reativo azo
Componente principal	Black reactive 5
Número CAS	12225-25-1
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Solubilidade em água	>120 g/L (50 °C)
pH	4 (20 °C, 10 g/L)

Fonte: Adaptado de XIS-ENE (2015).

Preparo dos compostos CA/Fe

Os compósitos CA/Fe foram preparados com base nos estudos realizados por BALACHANDRAN (2004), com modificações, em que o óxido de ferro é formado na superfície do CA a partir da precipitação de uma solução de Ferro (Solução A) pela adição de uma solução alcalina (Solução B). Na Tabela 2 são apresentadas a composição das soluções A e B utilizadas na preparação dos compósitos CA/Fe-2% e CA/Fe-5%.

Tabela 2. Composição das soluções de ferro (solução A) e alcalina (solução B) utilizadas no preparo dos compósitos CA/Fe

Amostra	Solução A	Solução B
CA/Fe-2%	54 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 540 mL de água destilada	14 g de KOH e 2,1 g de KNO_3 em 260 mL de água destilada
CA/Fe-5%	72 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 540 mL de água destilada	40 g de KOH e 6 g de KNO_3 em 260 mL de água destilada

Primeiramente, 100 g de CA/Fe-0% foram adicionados à solução A e ficaram em suspensão, sob agitação mecânica, por 2 horas. Após esse tempo, a suspensão foi aquecida em chapa de aquecimento até aproximadamente 80 °C sendo, então, adicionada lentamente e sob agitação constante a solução B. A suspensão de CA e óxido de ferro formado foi mantido em agitação por 1 hora a 80 °C e, posteriormente, em repouso por aproximadamente 12 horas. Os CA/Fe foram separados da solução e lavados com água destilada. Para remover o excesso de alcalinidade, os CA/Fe foram colocados em água destilada na qual foi borbulhado CO₂ por 1 minuto. A água destilada foi trocada e o procedimento foi repetido várias vezes até que a água atingisse pH neutro. Os compósitos CA/Fe foram transferidos para uma peneira de 0,60 mm e lavados com água destilada para remover as pequenas partículas de óxidos de ferro e, em seguida, as amostras foram secas em estufa à 105 °C por 24 horas.

Para auxiliar na identificação dos óxidos produzidos na superfície dos carvões, goethita e magnetita foram sintetizadas utilizando os procedimentos descritos por SCHWERTMANN & CORNELL (2003).

Caracterização do carvão ativado e compósitos CA/Fe

As amostras de CA (CA/Fe-0%) e os compósitos CA/Fe foram submetidas à caracterização físico-química. A caracterização da porosidade foi realizada por meio das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K usando um adsortômetro marca Quantachrome. As áreas superficiais específicas e a distribuição de volume de poros foram determinadas pelo método BET (BRUNAUER *et al.* 1938) e BJH (BARRET *et al.* 1951), respectivamente. Para determinar o teor de ferro, aproximadamente 1 g de amostra foi adicionada a 50 mL de HCl 1:1 e deixada em agitação por 3 horas para a extração do ferro. Após a filtração, a quantidade de ferro extraída foi quantificada pelo método espectrofotométrico usando o-fenantrolina (SKOOG *et al.* 2002). O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), pH em que a superfície do carvão possui carga neutra, foi determinado usando a metodologia descrita por REGALBUTO & ROBLES (2004), com modificações. O procedimento consistiu em colocar 0,4 g das amostras de carvão em frascos Erlenmeyer e adicionar 50 mL de solução aquosa de HCl ou NaOH sob 10 diferentes condições de pH inicial (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Os frascos ficaram sob agitação de 150 rpm e 30 °C em um *shaker* de bancada (Modelo Maqib-Shaker MARQLABOR). Após 24 horas de contato mediu-se o pH de equilíbrio. O pH_{PCZ} corresponde ao valor no qual o ΔpH (pH_{final} - pH_{inicial}) é igual a zero.

Estudo da adsorção/oxidação do corante têxtil

Os estudos de adsorção/oxidação do corante foram realizados em batelada, utilizando frascos erlenmeyer onde foram colocados 0,4 g (base seca) dos compósitos e 50 mL de solução de corante (100 mg L⁻¹) com pH ajustado para 3,0. Os testes foram realizados sem a presença de H₂O₂ (adsorção) e com a presença de H₂O₂ (adições de 2 mL de H₂O₂ 30%). Os frascos ficaram sob agitação de 150 rpm e 30 °C em um *shaker* de bancada (Modelo Maqib-Shaker MARQLABOR). Em intervalos de tempos determinados (2, 5, 8, 12, 18 e 24 horas) foi retirado um erlenmeyer e, após a separação do compósito, foram obtidos os espectros de absorção molecular da solução remanescente usando um espectrofotômetro com varredura (PG INSTRUMENTS, modelo T80+). A concentração do corante foi determinada a partir da curva analítica obtida para o comprimento de onda de maior absorbância. Os experimentos foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do carvão ativado e compósitos CA/Fe

Os aspectos visuais do carvão ativado e dos compósitos CA/Fe são apresentados na Figura 1. Pode-se observar na Figura 1(a) que a amostra CA/Fe-0% (CA sem impregnação com óxido de ferro) apresenta superfícies irregulares de coloração preta, típicas dos carvões ativados. Nas Figuras 1(b) e 1(c) verifica-se aspectos visuais da goethita (coloração amarelo acastanhado/avermelhado) e da magnetita (coloração escura), respectivamente.

Nas Figuras 1(d) e 1(e) as amostras impregnadas CA/Fe-2% e CA/Fe-5% apresentam coloração alaranjada e marrom escuro, respectivamente, devido ao depósito de óxido de ferro que cobriram toda a superfície externa dos carvões ativados. De acordo com SCHWERTMANN & CORNELL (2003), a cor é um indicador confiável na identificação dos óxidos de ferro e, desta forma, a coloração apresentada na amostra CA/Fe-2% sugere a existência de goethita, enquanto a coloração da amostra CA/Fe-5% sugere a presença de magnetita.

As propriedades físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 3. Na amostra CA/Fe-0%, o teor de ferro presente foi próximo de zero, enquanto nos compósitos sintetizados CA/Fe-2% e CA/Fe-5% foi de aproximadamente 2,3% e 5,1% de ferro total, respectivamente.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do CA inicial e do compósito Fe/CA

Propriedade	CA/Fe-0%	CA/Fe-2%	CA/Fe-5%	
Teor de Ferro (%)	0,005	2,267	5,111	
Área superficial específica (m ² /g)	666,0	612,7	558,8	
Distribuição do volume de poros (cm ³ /g)	Microporos	0,046 (39,2%)	0,033 (27,5%)	0,044 (30,8%)
	Mesoporos	0,068 (58,1%)	0,072 (59,8%)	0,080 (55,7%)
	Macroporos	0,003 (2,6%)	0,015 (12,7%)	0,019 (13,0%)
	Total	0,117 (100%)	0,121 (100%)	0,144 (100%)
Diâmetro médio de poro (Å)	14,8	15,7	14,7	
Diâmetro de partícula (mm)	0,60 - 1,18	0,60 - 1,18	0,60 - 1,18	

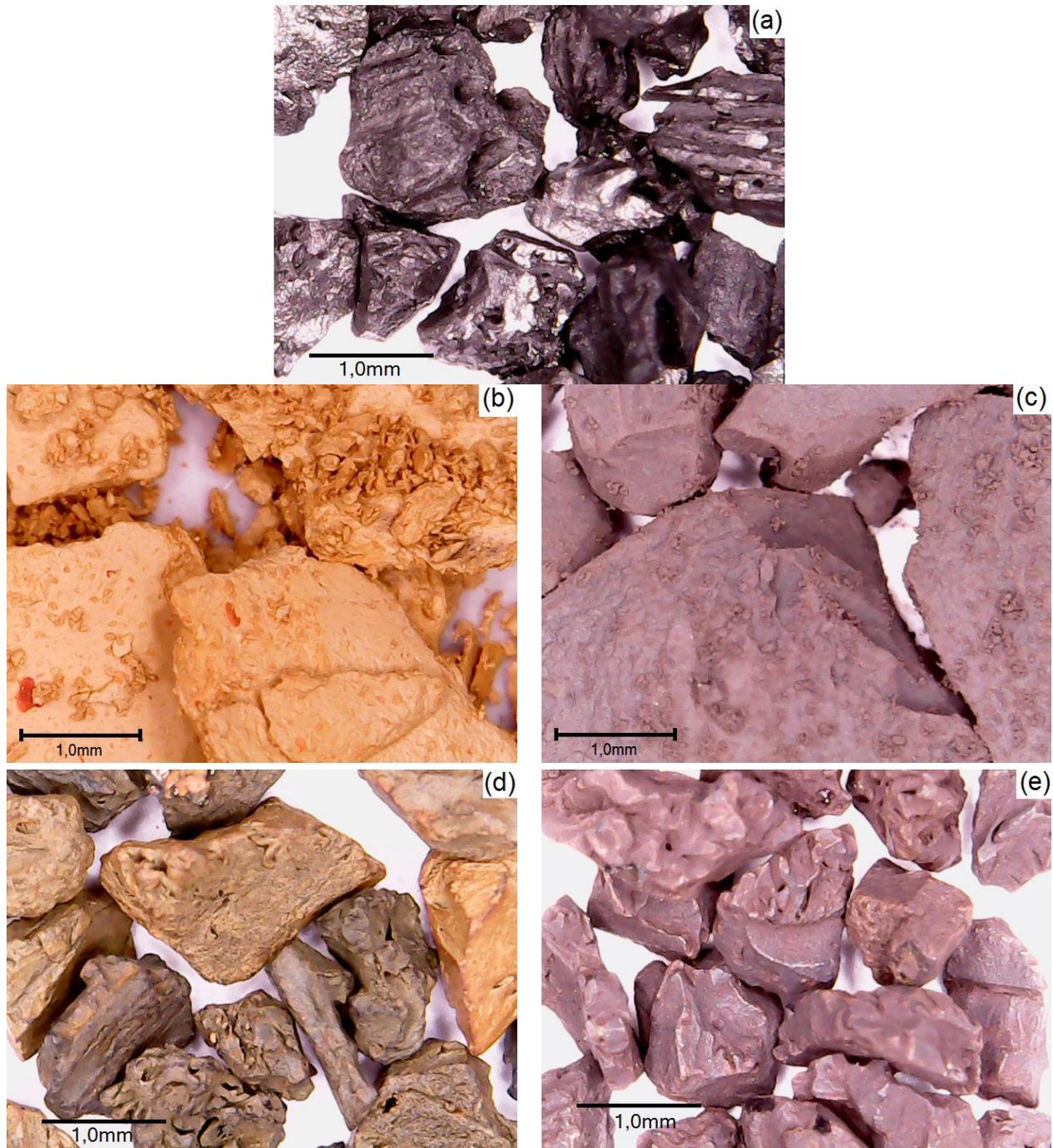


Figura 1. Aspectos visuais do carvão ativado e dos compostos CA/Fe: (a) CA/Fe-0%, (b) Goethita, (c) Magnetita, (d) CA/Fe-2% e (e) CA/Fe-5%.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras CA/Fe-0%, CA/Fe-2% e CA/Fe-5% são apresentadas na Figura 2.

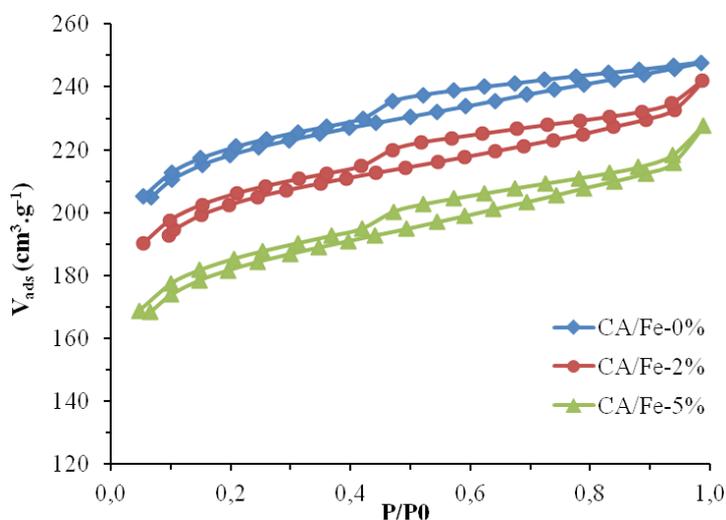


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras CA/Fe-0%, CA/Fe-2% e CA/Fe-5%

Ao analisar a forma das isotermas de adsorção de N₂ (Figura 2), fica claro que o carvão ativado (CA/Fe-0%) é eminentemente um material microporoso com a presença de certa mesoporosidade denotada pelo pequeno ciclo de histerese. Essas características também são observadas nos compósitos, indicando que a impregnação com óxido de ferro não alterou significativamente as propriedades texturais do carvão ativado inicial. Conforme apresentado na Tabela 3, as áreas superficiais específicas das amostras impregnadas tiveram um percentual de redução de 8,0% e 16,1% para as amostras CA/Fe-2% e CA/Fe-5%, respectivamente, em comparação com a amostra inicial (CA/Fe-0%). Essa diminuição no valor de área está relacionada ao recobrimento parcial dos poros do carvão ativado com o óxido de ferro. As duas amostras apresentaram predomínio de micro e mesoporos não havendo variação significativa no diâmetro médio de poro.

O mesmo comportamento foi observado por CASTRO *et al.* (2009a) ao analisar as propriedades físico-químicas de suas amostras de CA impregnado com óxido de ferro no qual os compósitos com teores de ferro de 9% e 33% apresentaram uma diminuição de área superficial específica de 14,7% e 36,0%, respectivamente, sugerindo um baixo comprometimento dos microporos presentes na amostra.

A Figura 3 apresenta o ΔpH versus o pH inicial para os materiais utilizados. Os valores encontrados para o pH_{PCZ} foram de 5,84; 6,67 e 9,65 para as amostras CA/Fe-0%, CA/Fe-2% e CA/Fe-5%, respectivamente. Pode-se observar que o compósito com 2% de óxido de ferro apresentou pH_{PCZ} um pouco superior ao da amostra inicial devido à presença do óxido na amostra. Por outro lado, o pH_{PCZ} mais alcalino apresentado pelo compósito CA/Fe-5% pode ter ocorrido, possivelmente, devido à maior concentração de hidróxido adicionado no momento da preparação dos compósitos. Além disso, as lavagens com borbulhamento de CO₂, realizadas no final do preparo dessa amostra, não foi suficiente para retirar o excesso de hidróxido presente na amostra.

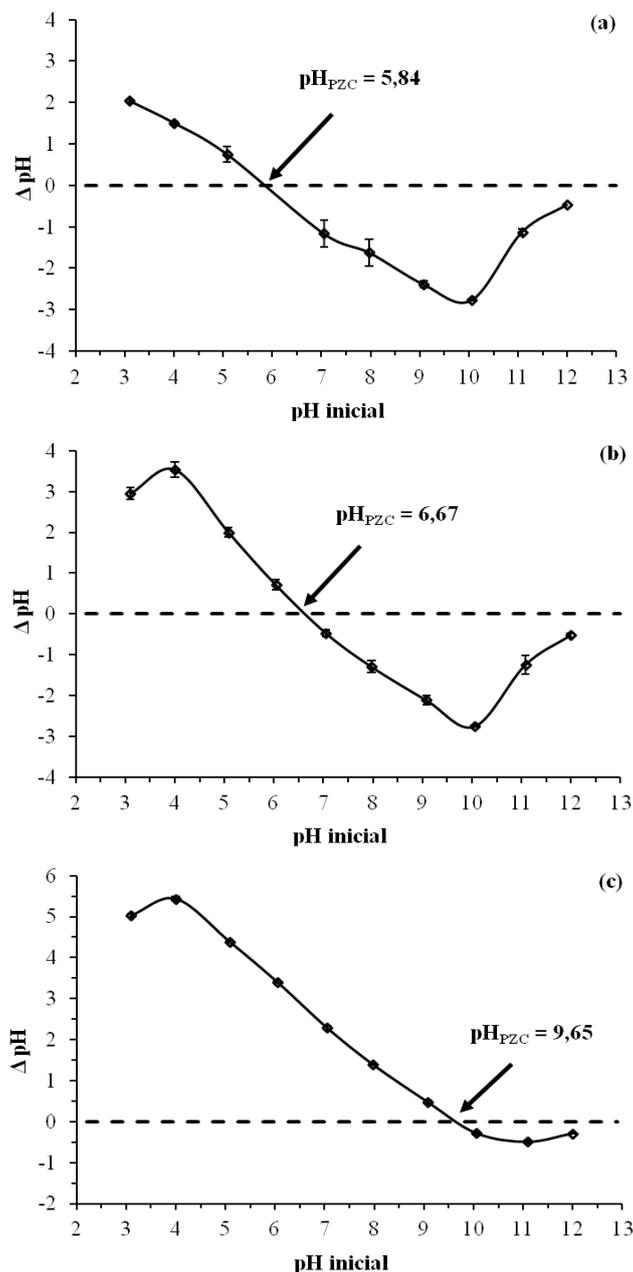


Figura 3. ΔpH versus pH inicial e determinação do pH_{PZC} para as amostras: (a) CA/Fe-0%, (b) CA/Fe-2% e (c) CA/Fe-5% ($\text{Massa}_{\text{CA}} = 0,4 \text{ g}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{solução}} = 50 \text{ mL}$, $\text{Agitação} = 150 \text{ rpm}$, $\text{tempo} = 24 \text{ h}$).

Ensaio de adsorção/oxidação

A adsorção e adsorção/oxidação do corante têxtil foi avaliada em ensaios sem e com a presença de H_2O_2 , respectivamente. Os resultados da variação da concentração do corante em função do tempo para esses ensaios estão apresentados na Figura 4.

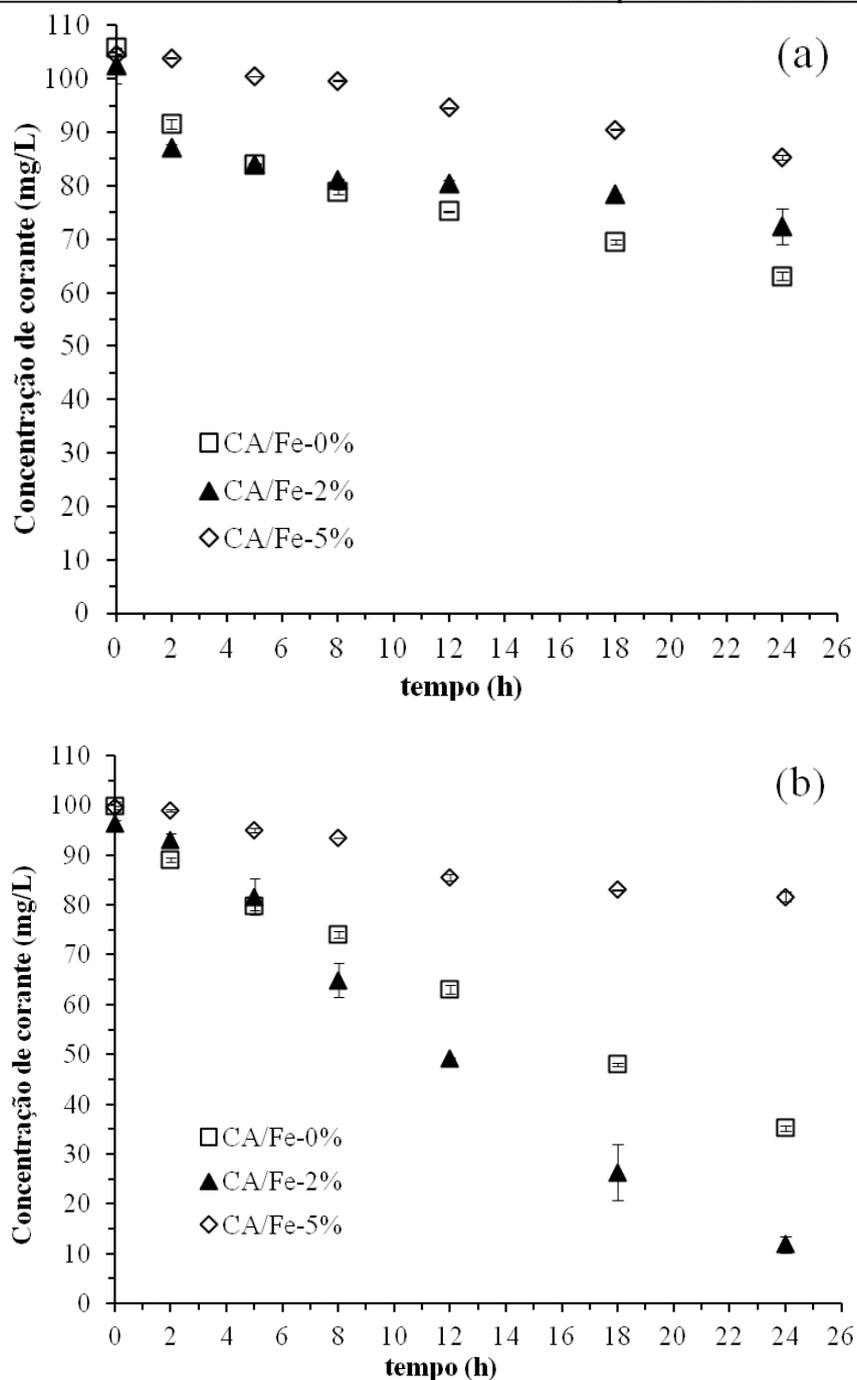


Figura 4 . Cinética de remoção de corante usando as amostras CA/Fe-0%, CA/Fe-2% e CA/Fe-5%: (a) sem presença de H_2O_2 e (b) com presença de H_2O_2 . ($Massa_{CA} = 0,4$ g, $T = 30$ °C, $V_{solução} = 50$ mL, $Agitação = 150$ rpm, $C_0 = 100$ mg L^{-1} , $pH = 3$, $V_{H_2O_2} = 2$ mL).

Os experimentos de adsorção (sem presença de H_2O_2 -Figura 4(a)) mostraram que a descoloração da solução de corante ocorreu de forma lenta e gradativa. Com a amostra CA/Fe-0% houve 40,4% de remoção do corante têxtil após 24h de contato. Os compósitos CA/Fe-2% e CA/Fe-5% foram menos eficientes atingindo percentuais de remoção de 29,3 % e 18,5%, respectivamente

após 24 horas de contato. A diminuição na capacidade de adsorção apresentada pelos compósitos foi, possivelmente, devido à ocupação de parte dos poros do carvão ativado pela deposição de óxido de ferro e ao aumento do pH da solução, que interfere no processo de adsorção. A adsorção de corantes reativos geralmente é favorecida em soluções com pH baixo (HONORIO *et al.*, 2016).

Experimentos realizados apenas com a solução de corante e H_2O_2 , sem os catalisadores, mostraram que esse sistema não é ativo na remoção do corante. Esse comportamento também foi observado por LUCAS & PERES (2006) para o sistema Reactive Black 5 + H_2O_2 .

Os ensaios de remoção realizados com os catalisadores e na presença de H_2O_2 são apresentados na Figura 4 (b). A descoloração da solução de corante pelo CA/Fe-0% foi mais rápida na presença de H_2O_2 , removendo 64,7% após 24 horas de contato. Esse aumento pode ser atribuído à presença de sítios vacantes e grupos oxigenados reativos, geralmente presentes na superfície dos carvões ativados, que são capazes de decompor o H_2O_2 , formando os radicais $\bullet OH$ (CASTRO *et al.*, 2009a). O compósito CA/Fe-2% foi o mais eficiente com uma remoção de 87,7% do corante após 24 horas de contato. Por outro lado, o desempenho da amostra de CA/Fe-5% não foi alterado com a presença de H_2O_2 , tendo uma remoção de 18,0% com o mesmo tempo de contato. O baixo desempenho desse compósito pode ser atribuído ao tipo diferente de óxido formado na superfície do CA (conforme apresentado na Figura 1) e ao aumento do pH da solução, o que influenciou negativamente tanto no processo de adsorção quanto no de oxidação.

Assim, o óxido de ferro presente na superfície da amostra CA/Fe-2% (goethita) propiciou uma maior formação dos radicais $\bullet OH$ que contribuiu para o aumento da remoção do corante.

De fato, CASTRO *et al.* (2009a) verificaram que a fase goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), presente em compósitos carvão ativado/óxidos de ferro, apresentou elevada capacidade de formação de radicais oxidantes ($\bullet OH$) a partir do H_2O_2 . A presença desses radicais contribuiu para a remoção do corante orgânico azul de metileno do meio aquoso. A descoloração foi atribuída à ocorrência de efeitos adsorptivos combinado ao processo de oxidação, indicados pela formação de intermediários de reação.

Os espectros de absorção molecular da solução do corante nos diferentes tempos de reações, na presença ou ausência de H_2O_2 , podem ser observados na Figura 5. A remoção do corante pode ser acompanhada pela banda de absorção característica do corante ($\lambda = 596 \text{ nm}$), situado na região visível, que é relacionada ao longo sistema conjugado π ligado por dois grupos azo, presente na estrutura da molécula do corante (LUCAS & PERES, 2006).

Para a amostra CA/Fe-0%, observa-se na Figura 5(a) que os valores de absorbância nos espectros de absorção molecular da solução de corante diminuem de forma uniforme durante o tempo de contato. Esse comportamento é característico do processo de adsorção, uma vez que o processo ocorre pela remoção do corante sem alteração em sua estrutura. Na presença de H_2O_2 (Figura 5(b)), o comportamento dos espectros de absorção molecular foi semelhante, porém com uma maior diminuição dos valores de absorbância, influenciado pela presença de H_2O_2 . Esse comportamento era esperado uma vez que o teor de ferro apresentado é muito baixo para promover a formação de radicais oxidantes ($\bullet OH$).

Os experimentos utilizando CA/Fe-2% apresentado na Figura 5(c), mostraram a redução da banda em $\lambda=596 \text{ nm}$ e um aumento na absorbância nas bandas com comprimento de onda entre 340 e 400 nm. Esse comportamento indica que, na ausência de H_2O_2 , o óxido de ferro presente no compósito interage com a molécula do corante causando uma pequena modificação em sua estrutura. Na presença de H_2O_2 , Figura 5(d), os compósitos CA/Fe-2% promoveram uma redução mais acentuada na intensidade da banda em 596 nm e um aumento nas bandas com comprimento de onda entre 300 e 400 nm. Essa alteração possivelmente foi causada pela combinação dos processos

de adsorção e oxidação em virtude da formação de radicais oxidantes ($\bullet\text{OH}$) pela reação do H_2O_2 com o óxido de ferro presente nos compósitos (reações do tipo Fenton).

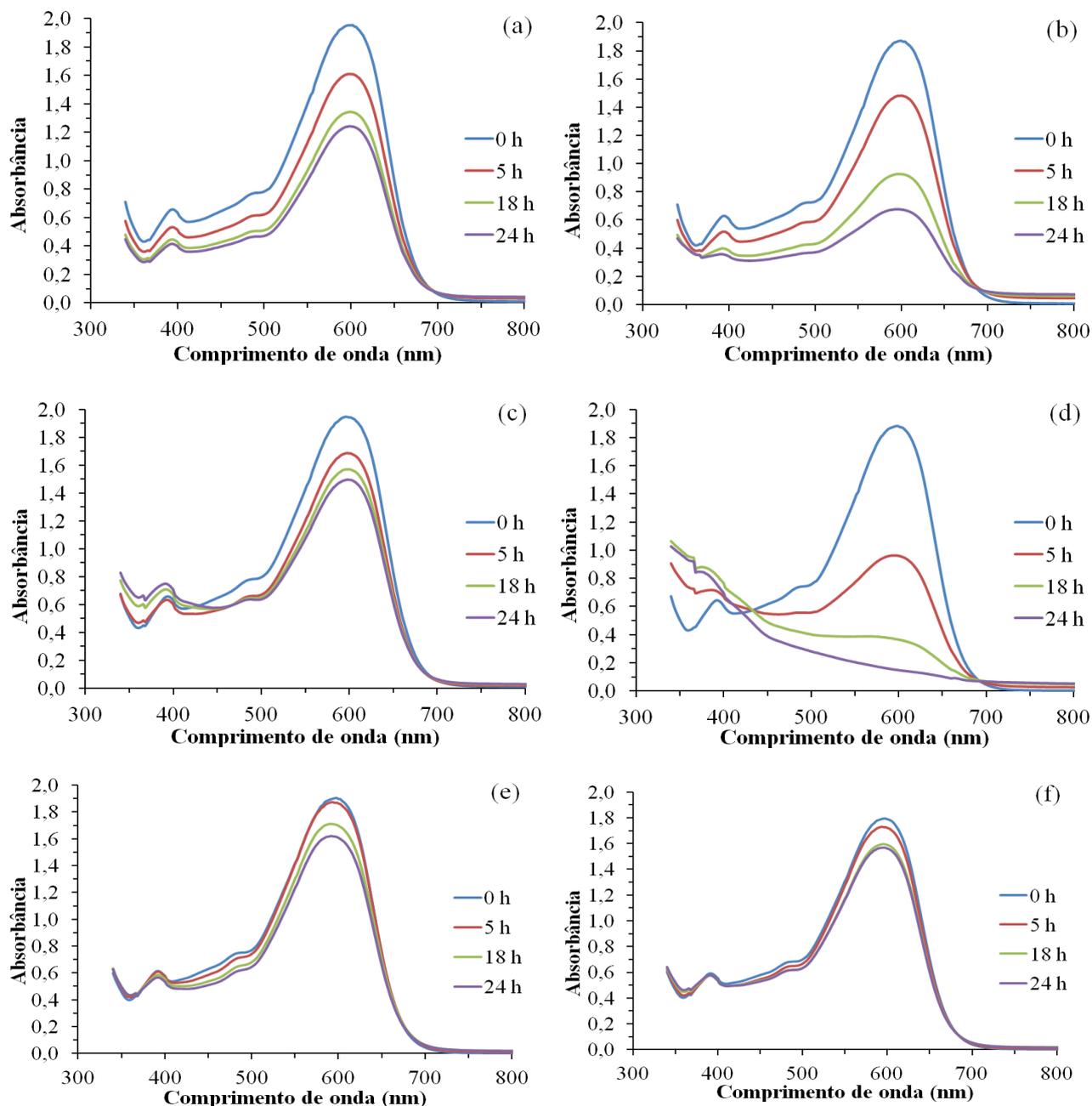


Figura 5. Espectro de absorção no UV-VIS das amostras com diferentes tempos de reação: (a) CA/Fe-0% sem H_2O_2 , (b) CA/Fe-0% com H_2O_2 , (c) CA/Fe-2% sem H_2O_2 , (d) CA/Fe-2% com H_2O_2 , (e) CA/Fe-5% sem H_2O_2 , (f) CA/Fe-5% com H_2O_2 . ($\text{Massa}_{\text{CA}} = 0,4 \text{ g}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{solução}} = 50 \text{ mL}$, $\text{Agitação} = 150 \text{ rpm}$, $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3$).

Resultados semelhantes foram observados por LUCAS e PERES (2006) que estudaram os espectros de absorção UV-visível do mesmo corante (reactive black 5) antes e após o tratamento com o processo foto-Fenton e também verificaram que a intensidade da banda de absorção na região visível (595 nm) desaparece muito rapidamente. Os autores sugerem que a ação dos radicais oxidantes ($\bullet\text{OH}$) atacam primeiro os grupos azo e abrem as ligações $\text{N}=\text{N}$, destruindo os longos sistemas π conjugados, e consequentemente causando descoloração.

Para a amostra CA/Fe-5%, observa-se na Figura 5(e) e 5(f) que houve pouca variação nos espectros de absorção molecular do corante, indicando conforme discutido anteriormente, a baixa eficiência do composto na degradação do corante com a geração dos radicais oxidantes.

Uma forte evidência da ocorrência de processos de oxidação combinados a efeitos adsorptivos pode ser obtida por meio dos aspectos visuais das soluções de corante (Figura 6) nos ensaios de remoção utilizando a amostra de CA/Fe-2%, na presença e ausência de H_2O_2 , apresentados na Figura 4.

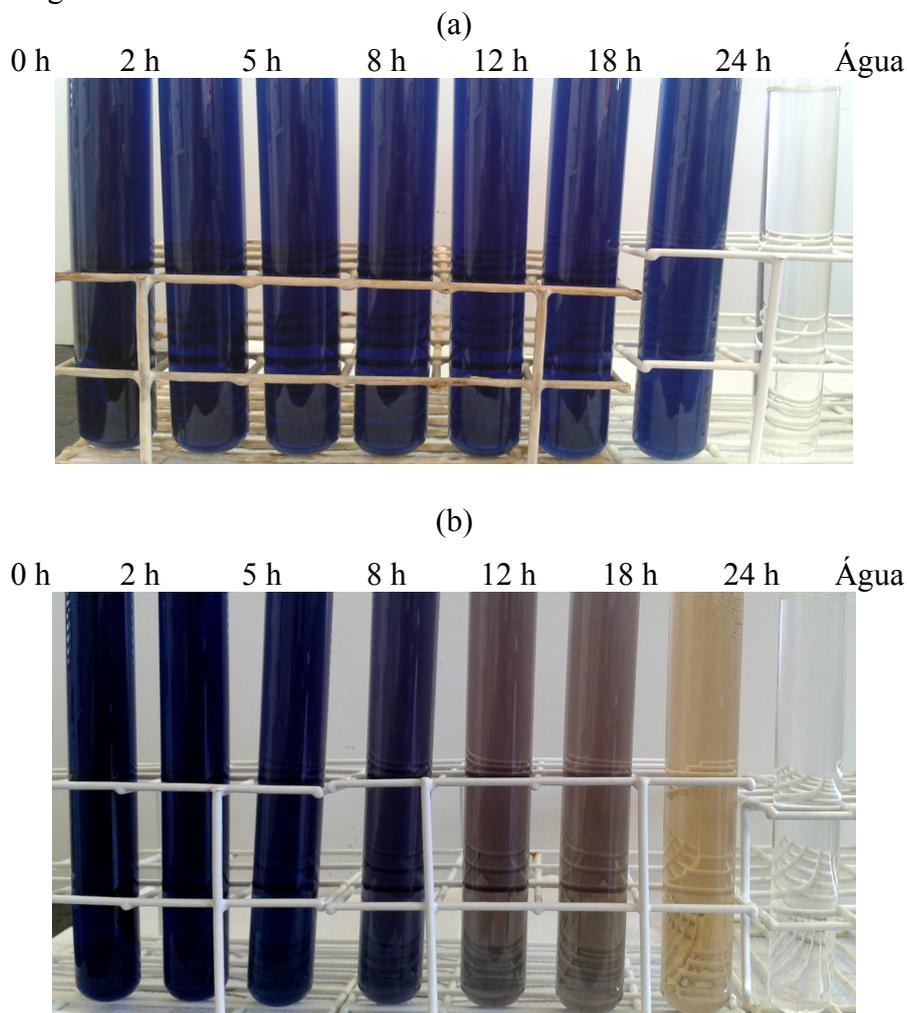


Figura 6. Aspectos visuais das soluções de corante nos ensaios de remoção utilizando a amostra de CA/Fe-2%, em diferentes tempos de contato: (a) Sem H_2O_2 . (b) Com H_2O_2 .

Para o CA/Fe-2% sem presença de H_2O_2 (Figura 6 (a)) observa-se uma mudança na intensidade da cor passando de um azul marinho (cor inicial do corante) para um azul um pouco mais claro, indicando que a remoção do corante ocorreu somente pelo processo de adsorção. Entretanto, para a amostra CA/Fe-2% na presença de H_2O_2 (Figura 6 (b)) observa-se uma mudança na tonalidade da coloração da solução do corante, passando de azul marinho para um tom levemente roxo após 12 horas de contato e uma coloração levemente avermelhada após 24 horas. Esse comportamento foi observado somente para essa amostra na presença de H_2O_2 o que pode ser um indicativo da ação combinada do processo de adsorção/oxidação do corante.

CONCLUSÕES

Nesse estudo, carvão ativado (CA/Fe-0%) foi impregnado com óxido de ferro obtendo-se compósitos com 2,267% (CA/Fe-2%) e 5,111% (CA/Fe-5%) de ferro total. Os depósitos de óxido de ferro não alteraram de forma significativa as características texturais dos carvões ativados (área superficial específica e porosidade) e mantiveram o caráter microporoso com a presença de certa mesoporosidade. Entretanto, os valores de pH_{pzc} dos compósitos (6,67 e 9,65 para as amostras CA/Fe-2% e CA/Fe-5%, respectivamente) foram maiores que o CA/Fe-0% (5,84). Este aumento no pH_{pzc} era esperado uma vez que o preparo dos compósitos ocorreu em meio alcalino.

Os estudos da remoção do corante têxtil realizados na ausência de H_2O_2 (processo de adsorção) indicaram que a descoloração da solução ocorre de forma lenta e gradativa sendo obtidos 40,4%, 29,3% e 18,5% de remoção para as amostras CA/Fe-0%, CA/Fe-2% e CA/Fe-5%, respectivamente, após 24 horas de contato.

A remoção do corante na presença de H_2O_2 (processo de adsorção/oxidação) foi favorecida sendo a amostra CA/Fe-2% a mais eficiente, com uma remoção de 87,7%, enquanto o CA/Fe-0% removeu 64,7 % do corante após 24 horas de reação. Entretanto, a presença de H_2O_2 não alterou o percentual de remoção do corante com amostra CA/Fe-5% devido ao aumento do pH da solução durante o experimento que influenciou tanto no processo de adsorção quanto de oxidação.

Por meio dos experimentos realizados com a amostra CA/Fe-2% na presença de H_2O_2 verifica-se que a elevada capacidade de remoção do corante têxtil ocorreu por ação combinada dos processos de adsorção e oxidação em um sistema heterogêneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALACHANDRAN, M. **Studies on magnetic iron oxide loaded Activated carbon**. 2004. 244 f. Tese (Doctor of Philosophy in Environmental Studies) - School of Environmental Studies, Cochin University of Science and Technology, Cochin-Índia, 2004.
- BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of American Chemistry Society**, **73**, 373–380, 1951.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal of American Chemistry Society**, **60**, 309–319, 1938.
- CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; GONÇALVES M.; LUIZ CA. OLIVEIRA, ANASTÁCIO, A.S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium, **Journal of Hazard Materials**, **164**, 609–614, 2009b.
- CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, LCA.; GONÇALVES M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 . **Química Nova**, **32** (6), 1561-1565, 2009a.

- SCHWERTMANN, U; CORNELL, RM. **Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization**. 2. ed. Weinheim:WILEY-VCH, 2003.
- DALLAGO, RM.; SMANIOTTO, A; OLIVEIRA, LC. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, **28** (3), 433-437, 2005.
- HONORIO, JF.; VEIT, MT.; GONÇALVES, GC; DE CAMPOS, ÉA.; FAGUNDES-KLEN, MR. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science and Technology**, **73**(5), 1166-1174, 2016.
- LUCAS, MS; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**. **71**, p. 236-244, 2006.
- MOURA, FCC.; ARAUJO, MH; COSTA, RCC.; FABRIS, JD.; ARDISSON, JD.; MACEDO, WAA.; LAGO, RM. 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, 2005.
- OLIVEIRA, LCA.; SILVA, CN.; YOSHIDA, MI.; LAGO, RM. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, **42** (11), 2279-2284, 2004.
- PIZATO, E. **Avaliação da capacidade de remoção de corante têxtil pelo fungo lasiodiplodia theobromae mmpi em efluente sintético e industrial**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.
- REGALBUTO, JR.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Final Report of REU 2004 Summer Program, University of Illinois: Chicago, 2004.
- SKOOG, DA., HOLLER, FJ., NIEMAN, TA.; trad. CARACELLI, I. *et al.* **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOARES, JL; **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- SOUZA, CRL.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, **28**(2), 226-228, 2005.
- XIS- ENE INDUSTRIAL LTDA. **Ficha de Segurança Sobre Produto Químico – FISPQ**. Brasil, Disponível em: <www.hi-techquimica.com.br>, Acesso em: 08/maio. 2015.