



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

RUBIA GOMES FLORES

**CATALISADORES E ADSORVENTES PRODUZIDOS A
PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO E
APLICAÇÃO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

**Florianópolis/SC
2012**

RUBIA GOMES FLORES

**CATALISADORES E ADSORVENTES PRODUZIDOS A
PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO E
APLICAÇÃO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Área de Concentração:
Desenvolvimento de Processos
Químicos e Biotecnológicos

Orientador: Prof. Regina de F.P.M. Moreira, Dr.
Co-orientador: Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.
Co-orientador: Prof. Nicholas Hankins, Dr.

**Florianópolis/SC
Agosto de 2012**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Flores, Rubia Gomes

CATALISADORES E ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DA
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO E APLICAÇÃO AO TRATAMENTO
DE EFLUENTES LÍQUIDOS [tese] / Rubia Gomes Flores ;
orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-
orientador, Nicholas Hankins. - Florianópolis, SC, 2012.
182 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. drenagem ácida de mina. 3.
óxidos de ferro. 4. adsorção. 5. atividade catalítica. I.
Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. Hankins,
Nicholas. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Rubia Gomes Flores

**CATALISADORES E ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR
DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO E APLICAÇÃO
AO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

“Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, Área de Concentração em *Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.”

Florianópolis, 10 de Agosto de 2012.

Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.
Orientadora

Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat
Co-orientador

Prof. Leonel Teixeira Pinto, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Banca Examinadora:

Prof. Dr. Camila Costa Amorim
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Marcelino Luis Gimenes
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Universidade Federal de Santa Catarina

*Ao meu esposo Juliano Romani
Aos meus pais (Ruben e Rosália Flores). À minha irmã Rosiele
À minha orientadora Regina*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais (Ruben e Rosália Flores) e a minha irmãzinha Rosiele, por todo amor e incentivo para que eu prosseguisse na realização dos meus sonhos. Obrigada pelas demonstrações de alegria e orgulho sobre o título que adquiri. Obrigada pelas orações, fé e palavras sábias.

Ao meu esposo, amigo e companheiro, Juliano, pela paciência e cumplicidade em compreender minha distância, irritações e ansiedades. Obrigada por me acompanhar, motivar e acreditar em mim.

À Professora Regina Moreira pela valiosa orientação, pelos estimados ensinamentos profissionais e pessoais e pela sua competência profissional.

Ao Professor Humberto José pela orientação.

Aos professores Nicholas Hankins e Ian Thompson, pela orientação, atenção e por me receberem em seu laboratório durante o doutorado sanduiche.

Aos professores, colegas e amigos do EQA/UFSC, a Astride, Jaque, Solange, Michele, Gabriela, Micheline, Ana Paula, Carol, Gisele, Gean, Glória, Jackson, Délcio, Aziza, Tirzhá, Rênio, Raquel, Guilherme e a Suelen pela amizade e ajuda. Especialmente as minhas grandes amigas Maria Rita, Silvia e Paola.

Aos meus queridos IC Leo e Thais, pela ajuda durante a realização dos experimentos na UFSC.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus, pela “força”, principalmente em momentos difíceis e nas horas de decisões.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram com a minha conquista e que acreditaram que eu seria capaz, o meu muito obrigada!

FLORES, Rubia Gomes. **Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos**. 2012. 182p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

RESUMO

Óxidos de ferro recuperados a partir da drenagem ácida de mina (DAM) representam potencial matéria-prima de baixo custo para substituir reagentes de pureza analítica na produção de ferridrita, goetita ou magnetita. Além disso, as propriedades de óxidos de ferro indicam que estes sólidos podem ser explorados como adsorventes e/ou catalisadores para remover compostos orgânicos de soluções aquosas. O principal objetivo deste estudo é produzir óxidos de ferro a partir da drenagem ácida de mina de carvão, com pureza relativamente elevada e, determinar a capacidade adsortiva e atividade (foto) catalítica destes sólidos no tratamento de compostos orgânicos em solução aquosa (corantes e fluido de usinagem). Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que é possível recuperar os óxidos de ferro (LL) na forma de goetita ou hematita, utilizando o método de precipitação sequencial, seguido de tratamento térmico. Também foram produzidos óxidos mistos de ferro/manganês (FeMn), utilizando a DAM como fonte de ferro, pela incorporação de sulfato de manganês em diferentes proporções, seguidos de tratamento térmico. Os óxidos mistos foram avaliados em relação a atividade catalítica em decompor H_2O_2 . Os sólidos foram caracterizados por MEV/EDS, área superficial BET, pH_{pcz} , potencial zeta, DRX, XPS, TGA e distribuição do tamanho de partículas. As análises de caracterização mostraram que as condições do tratamento térmico influenciam nas características dos óxidos formados (LL e FeMn). Nos LL, o aumento da temperatura aumenta a cristalinidade e o valor do pH_{pcz} , mas diminui a área superficial. As áreas superficiais dos óxidos mistos FeMn são menores do que dos LL, e o pH_{pcz} dos óxidos mistos é aproximadamente 7. Em todos os sólidos (LL e FeMn) o aumento da temperatura de tratamento de 100 para 300°C confere transformação da goetita em hematita e em temperaturas superiores a 600°C liberação de sulfatos identificados pelas análises de TGA/DTA e DRX. Os resultados da cinética de decomposição do H_2O_2 , na presença dos óxidos de ferro, apresentaram constante de velocidade global da reação de $5,5 (\pm 2,0) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ L.mg}^{-1}$, independente da temperatura de calcinação. O óxido misto de ferro/manganês apresentou

constante de velocidade de segunda ordem para decompor H_2O_2 , $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, superior aos óxidos de ferro e, dependente da relação molar Fe:Mn e da temperatura de calcinação. Os óxidos de ferro adsorvem o corante têxtil Vermelho Procion H-E7B de acordo com o modelo de Langmuir e a quantidade máxima adsorvida de corante diminuiu à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta. O estudo da atividade catalítica do LL calcinado a 300°C (LL300) na degradação do corante na presença de peróxido de hidrogênio, mostrou que há competição de sítios ativos entre o corante e o H_2O_2 e que esse efeito depende da concentração de ambos. Os resultados da atividade fotocatalítica dos LL na remoção do corante demonstram que há destruição do grupo cromóforo, mas não ocorre mineralização completa e, que a atividade fotocatalítica dos LL é superior a do TiO_2 P25 em relação à mineralização do corante Vermelho Procion H-E7B. Os resultados de equilíbrio de adsorção do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300 na forma de pó, mostraram elevada capacidade de remoção deste composto ($1136 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$, expresso em unidades de DQO), ajustando-se ao modelo de Langmuir. Os estudos de adsorção do óxido de ferro calcinado a 300°C na forma de pellets em leito fixo indicaram elevada resistência a transferência de massa dos pellets. Estes resultados sugerem que a drenagem ácida de mina pode ser utilizada como uma fonte de material para a produção de adsorventes e/ou catalisadores de óxidos de ferro, com qualidade comparável aos produzidos utilizando reagentes de grau analítico.

Palavras-Chave: drenagem ácida de mina, óxidos de ferro, adsorção, peroxidação catalítica, fotocatalise

FLORES, Rubia Gomes. **Catalysts and adsorbents produced from acid mine drainage from coal and application in wastewater treatment.** 2012. 182p. Thesis (Doctoral) – Graduate Program in Chemical Engineering. Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ABSTRACT

Iron oxides recovered from acid mine drainage (AMD) represent a potential low-cost feedstock to replace reagent-grade chemicals in the production of goethite, ferrihydrite or magnetite with relatively high purity. Also, the properties of iron oxides recovered from acid mine drainage mean that they can be exploited as catalysts and/or adsorbents to treat organic compounds from aqueous solutions. The main aim of this study was to recover iron oxides with relatively high purity from acid mine drainage and determine the adsorption capacity and activity (photo) catalyst in the treatment of solid organic compounds in aqueous solution (solutions of dye and metalworking fluid). Iron oxides, WCS, (goethite and hematite) were recovered from acid mine drainage through a sequential precipitation method followed by thermal treatment. Also were produced mixed oxide of iron-manganese (FeMn), using AMD as a source of iron, by the incorporation of manganese sulfate in different proportions, followed by thermal treatment. The mixed oxides were evaluated for catalytic activity in decomposing H_2O_2 . The solids were characterized by SEM/EDS, TEM, BET surface area, pH_{zpc} , zeta potential, XRD, XPS TGA, and particle size distribution. The characterized analysis showed there are dependence of oxides formed with the thermal treatment (LL and FeMn). In the LL the increase of temperature increase the crystallinity and pH_{pcz} , but decrease the surface area. The surface area of mixed oxides FeMn are smaller than the LL, and pH_{zcp} in the mixed oxides is about 7. In all the oxides the thermal treatment at temperatures above $300\text{ }^\circ\text{C}$ produces hematite and at temperatures higher than $600\text{ }^\circ\text{C}$ sulphates are eliminated identified by analysis TGA / DTA and XRD. The decomposition kinetics of hydrogen peroxide in the presence of the iron oxides showed the second-order rate constant $5.5 (\pm 2.0) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}\text{L.mg}^{-1}$ independent of the calcination temperature. The mixed oxide the iron-manganese showed the second-order rate constant to decompose H_2O_2 , $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{L.mg}^{-1}$, higher than the oxides of iron, but depends on the molar ratio Fe: Mn, and the calcination temperature. The iron oxides adsorbed the textile dye Procion Red H-E7B according to the Langmuir model, and the

maximum amount adsorbed decreased as the temperature of the thermal treatment increased. The study of the catalytic activity of LL calcined at 300 °C (WCS300) in the degradation of the dye in the presence of hydrogen peroxide, showed that there is competition for active sites between the dye and H₂O₂ and that this effect depends on the concentration of both. The results of the photocatalytic activity of WCS in the removal of dye demonstrate that there is destruction of the chromophore group, but mineralization is not complete and that the photocatalytic activity of LL is higher than that of TiO₂ P25 in relation to mineralization dye Procion Red H-E7B. The results of the adsorption equilibrium of the metalworking fluid on the LL300 in powder form, showed high removal capacity of this compound (1136 mgO₂.g⁻¹, expressed in units of COD), according to Langmuir model. Adsorption studies of iron oxide calcined at 300 °C in the form of pellets on fixed bed, showed high resistance to mass transfer of the pellets. These results indicate that acid mine drainage could be used as a source material for the production of iron oxide catalysts/adsorbents, with comparable quality to those produced using analytical-grade reagents.

Keywords: acid mine drainage; iron oxides; adsorption; catalytic peroxidation; photocatalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Tipos de OH na superficiais nos óxidos de ferro.	36
Figura 1.2: Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1960).	38
Figura 1.3: Fluxograma das etapas da tese. CII, CIII, CIV, CV, CV = etapas descritas nos Capítulos 2, 3, 4 e 5, respectivamente.	53
Figura 2.1: Fluxograma da obtenção da matéria prima e dos processo de síntese dos sólidos (LL e FeMn).	66
Figura 2.2: Microscopia eletrônica de varredura dos LL (100-700). Ampliação: LL100 500x; LL300 3.300x; LL400-LL700 15000x.	73
Figura 2.3: Microscopia eletrônica de transmissão dos LL (100-700)..	74
Figura 2.4: Microscopia eletrônica de varredura dos FeMn300b e FeMn500b. Ampliação 15.000 vezes.	75
Figura 2.5: Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K sobre os LL. Linha cheia – Adsorção. Linha tracejada – dessorção.	77
Figura 2.6: Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K sobre os FeMn. Linha cheia – Adsorção. Linha tracejada – dessorção.	77
Figura 2.7: Área superficial e ponto de carga zero (pH _{pcz}) dos sólidos. Linha tracejada – valores de pH _{pcz} . Linha Cheia – valores da área superficial.	78
Figura 2.8: Resultados das análises de DRX dos sólidos LL. (□Bassanita, ■Goetita, ▼Hematita, ◇Grossita e ◆Magnetita/Maguemita).	81
Figura 2.9: Resultados de DRX do FeMn300b. Bir= Birnessita; An=anidrita; SMn= Sulfato de manganês e sódio hidratado; H= Hematita; Br= Braunita e FeMn= Óxi-hidróxido de ferro e manganês.	82
Figura 2.10: Resultados de DRX do FeMn500b. Bir=Birnessita; Tr=tridimita; H=hematita; An=anidrita e FeMn= Óxi-hidróxido de ferro e manganês.	83
Figura 2.11: Análises de XPS dos LL (100-700) na região do Fe 2p _{3/2} e Fe 2p _{1/2}	84
Figura 2.12: Análises de XPS dos LL (100-700) na região do oxigênio (O _{1s}).	85
Figura 2.13: Análise de XPS dos LL (100-700) na região do enxofre (S _{2p}).	85
Figura 2.14: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmica diferencial – DTA (linha cheia) do LL100.	87
Figura 2.15: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmica diferencial – DTA (linha cheia) do LL700.	87

Figura 2.16: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmico diferencial – DTA (linha cheia) do FeMn300b.....	88
Figura 2.17: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmico diferencial – DTA (linha cheia) do FeMn500b.....	88
Figura 2.18: Distribuição do tamanho de partículas do lodo químico industrial.	89
Figura 2.19: Distribuição do tamanho de partículas do LL300.....	90
Figura 2.20: Espectro de infravermelho do LL300.....	91
Figura 2.21: Desconvolução do pico 3418,58 cm ⁻¹ do espectro de infravermelho do LL300.	91
Figura 3.1: Sistema volumétrico utilizado para a determinação do volume de O ₂ gerado pela reação de decomposição catalítica do H ₂ O ₂ (Shaheen e Selim, 1998).	102
Figura 3.2: Cinéticas de decomposição do H ₂ O ₂ na presença dos diferentes LL com diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: [LL]= 2 g.L ⁻¹ : ■[H ₂ O ₂] _o = 0,02 mol.L ⁻¹ ; ● [H ₂ O ₂] _o = 0,01 mol.L ⁻¹ e ▲ [H ₂ O ₂] _o = 0,004 mol.L ⁻¹	104
Figura 3.3: Cinética de decomposição do H ₂ O ₂ na presença de diferentes dosagens de LL. Condições experimentais: [H ₂ O ₂] _o = 0,02 mol.L ⁻¹ : ▲[LL] _o = 3 g.L ⁻¹ ; ● [LL] _o = 2 g.L ⁻¹ e ■ [LL] _o = 1 g.L ⁻¹	106
Figura 3.4: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem como função da dosagem de LL.	107
Figura 3.5: Decomposição do H ₂ O ₂ na presença dos FeMn. Condições experimentais: FeMna (R=0,25) e FeMnb (R=0,5); [H ₂ O ₂] = 0,02 mol.L ⁻¹ ; [FeMn] = 2 g.L ⁻¹ e pH = pH _{pcz}	109
Figura 3.6: Decomposição do H ₂ O ₂ na presença do FeMn300b para diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH=pH _{pcz} ; [FeMn300b] = 2 g.L ⁻¹ : ■[H ₂ O ₂] _o = 0,02 mol.L ⁻¹ ; ●[H ₂ O ₂] _o = 0,01 mol.L ⁻¹ e ▲[H ₂ O ₂] _o = 0,004 mol.L ⁻¹	110
Figura 3.7: Constante cinética de pseudo segunda ordem em função da concentração de FeMn300b.	111
Figura 4.1: Estrutura molecular do corante Vermelho Procion H-E7B.	118
Figura 4.2: Esquema ilustrativo do fotoreator.....	123
Figura 4.3: Cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre dos LL600 e LL700. Condições experimentais: Tamanho de partícula 0,075 mm; [corante] _o = 50 mg.L ⁻¹ ; [LL] = 5 g.L ⁻¹ , pH≈pH _{pcz} e 26±1°C.	125
Figura 4.4: Cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre os LL100, 300 e 400. Condições experimentais: Tamanho de partícula	

0,075 mm; [corante] ₀ = 240 mg.L ⁻¹ ; [LL] = 5 g.L ⁻¹ , pH≈pH _{pcz} e 26±1°C.	126
Figura 4.5: Resultados do ajuste ao modelo de difusão nos microporos das cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL100, 300 e 400. Condições experimentais: [LL] = 5 g.L ⁻¹ ; pH≈pH _{pcz} e 26±1°C. Legenda: (a) [corante] ₀ = 240 mg.L ⁻¹ , (b) [corante] ₀ = 50 mg.L ⁻¹	128
Figura 4.6: Isotermas de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL. Condições experimentais: [LL]= 2,5 a 5 g.L ⁻¹ ; 26±1°C; 24 hs de tempo de contato e pH=pH _{pcz} . Legenda: Símbolos: resultados experimentais, Linhas cheias: ajuste ao modelo de Langmuir.	131
Figura 4.7: Comparação dos espectros FTIR do LL300 antes e depois da adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. ...	133
Figura 4.8: Resultados dos ajustes ao modelo de pseudo primeira ordem em relação a concentração de H ₂ O ₂ , das cinéticas de remoção/degradação da solução aquosa do corante na presença do LL300. Condições experimentais: pH=pH _{pcz} e [LL300]=0,5 g.L ⁻¹ . Legenda: (a) cor, (b) COT.....	136
Figura 4.9: Comparação dos espectros FTIR do LL300 em contato com o corante, na presença e ausência de H ₂ O ₂	137
Figura 5.1: Diagrama de pareto dos efeitos das estimativas. (a) q _{DQO} , (b)q _{turbidez} . Legenda: C = concentração inicial da solução de fluido de usinagem, TP = tamanho de partícula.	156
Figura 5.2: Análise do q (mg.L ⁻¹) pela superfície de resposta – concentração inicial (horizontal) <i>versus</i> tamanho de partícula. Legenda: (a) q _{DQO} , (b)q _{turbidez}	157
Figura 5.3: Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção do EFU sobre o LL300. Condições experimentais: Tamanho de partícula 0,075 mm, [FU] ₀ = 0.5 %, [LL300] = 2.5 g.L ⁻¹ , pH≈pH _{pcz} e 26±1°C. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.	158
Figura 5.4: Efeito do tamanho de partícula das cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300 para o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: [LL300] = 2.5 g.L ⁻¹ , pH≈pH _{pcz} e 26±1°C. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.	160
Figura 5.5: Efeito da concentração inicial do EFU das cinéticas de adsorção, para o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: [LL300] = 2.5 g.L ⁻¹ , pH≈pH _{pcz} e 26±1°C. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.	161

Figura 5.6: Isotermas de adsorção do EFU sobre o LL300. Condições experimentais: [LL300]= 5 g.L ⁻¹ ; 26±1°C; 24 hs de tempo de contato e pH= sem ajuste (pH≈5-6). Legenda: (a) DQO, (b) turbidez, (c) COT.	164
Figura 5.7: Comparação dos espectros FTIR do LL300 antes e depois da adsorção do efluente de fluido de usinagem.	168
Figura 5.8: Isotermas de adsorção do EFU sobre o WDHp. Condições experimentais: 26±1°C; [WDHp]=5 g.L ⁻¹ ; 24 hs de tempo de contato; pH=5-6. Parâmetro de avaliação: DQO.	169
Figura 5.9: Isotermas de adsorção do EFU sobre o WDHp (a) e LL300 (b). Condições experimentais: 26±1°C; [sólido]=5 g.L ⁻¹ ; 24 hs de tempo de contato; pH=5-6. Parâmetro de avaliação: DQO.....	170
Figura 5.10: Curvas de ruptura para diferentes tempos de contato. Condições experimentais: 26±1°C; 200 g de WDHp; pH ₀ =7,8. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.....	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Diferentes óxidos de ferro e suas formas estruturais.	34
Tabela 1.2: Características físicas de óxidos de ferro.	37
Tabela 1.3: Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L	40
Tabela 1.4: Alguns catalisadores utilizados no processo Fenton heterogêneo.	48
Tabela 2.1: Caracterização da DAM da Carbonífera Criciúma S.A e do efluente que deram origem a matéria prima deste estudo.	67
Tabela 2.2: Resumo das rotas de preparação e denominação dos sólidos sintetizados.	67
Tabela 2.3: Resultados da análise elementar por meio de EDS dos sólidos LL (100- 700) e FeMn (300b e 500b), em % de massa.	76
Tabela 2.4: Área superficial BET e ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos sólidos LL e FeMn.	79
Tabela 2.5: Tamanho dos cristalitos dos sólidos LL.	82
Tabela 2.6: Resultado das análises de DRX dos FeMn.	83
Tabela 3.1: Resumo das rotas de preparação e denominação dos sólidos sintetizados.	100
Tabela 3.2: Área superficial BET e pH_{pcz} dos LL (100-700) e de dos FeMn utilizados na decomposição catalítica do H_2O_2	101
Tabela 3.3: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem dos diferentes LL em relação à concentração inicial de H_2O_2 e à dosagem de catalisador.	105
Tabela 3.4: Valores das constantes de velocidade de pseudo segunda ordem em relação a massa (k_2) e normalizadas para a área superficial BET (k_{2s}) de diferentes óxidos de ferro para a decomposição do H_2O_2	107
Tabela 4.1: Área superficial BET (A_S) e pH_{pcz} dos LL (100-700) utilizados no tratamento da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B.	118
Tabela 4.2: Parâmetros dos ajustes das cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre os LL300 para o modelo de difusão nos microporos. (a) $[corante]_0 = 240 \text{ mg.L}^{-1}$, (b) $[corante]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	129
Tabela 4.3: Parâmetros de equilíbrio de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL, modelo de Langmuir. Condições experimentais: $[LL] = 2,5 \text{ a } 5 \text{ g.L}^{-1}$; temperatura= $26 \pm 1^\circ\text{C}$; tempo de contato= 24 horas e $pH = pH_{pcz}$	131
Tabela 4.4: Comparação das capacidades máximas de adsorção de corantes sobre adsorventes de baixo custo.	132

Tabela 4.5: Percentual de remoção de cor e COT após 1 hora de reação na presença dos LL e do TiO ₂ . Condições operacionais: [corante] ₀ = 80 mg.L ⁻¹ ; [sólido] = 1 g.L ⁻¹ ; pH=pH _{pzc} e temperatura a 25±1°C.	138
Tabela 5.1: Caracterização dos sólidos (LL300 e WDHp) utilizados no processo de adsorção do fluido de usinagem.	149
Tabela 5.2: Resultados de caracterização do efluente de fluido de usinagem a 0,5 % (v/v).	150
Tabela 5.3: Matriz de planejamento do fatorial completo 3 ² para a quantidade de EFU removido por massa de LL300 em relação a DQO e turbidez.	155
Tabela 5.4: Parâmetros dos ajustes das cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300 para o modelo de pseudo segunda ordem.	162
Tabela 5.5: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do EFU sobre o LL300, modelos de Langmuir e Freundlich. Condições experimentais: [LL300]= 5 g.L ⁻¹ ; temperatura= 26±1°C; tempo de contato= 24 horas e pH ₀ =6,5 a 8,5 (±0,5), pH após 1 minuto=4,2 a 6,7.	165
Tabela 5.6: Resultados das relações DQO/COT e concentrações de nitrogênio total iniciais e após 24 horas de tempo de contato (C _e), para as diferentes concentrações iniciais do EFU.	166
Tabela 5.7: Comparação das capacidades máximas de adsorção de fluido de usinagem sobre diferentes adsorventes. Parâmetro de determinação: DQO.	166

SIMBOLOGIA

Símbolos utilizados em equações matemáticas

Símbolo	Significado	Unidade
C_0	concentração inicial	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_e	concentração de equilíbrio do soluto	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
D_c	difusividade no microporo	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$\equiv Fe^{III}OH$	superfície do óxido de ferro	
h	velocidade de adsorção inicial	$\text{min}\cdot\text{mg}\cdot\text{g}_1^{-1}$
K	constante de equilíbrio de adsorção	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
k	constantes de equilíbrio da reação catalítica	
k_1	constante cinética de pseudo primeira ordem	s^{-1}
k_2	constante de cinética de pseudo segunda ordem	$\text{s}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
k_{2s}	constante de cinética de pseudo segunda ordem em normalizada para area superficial BET	$\text{s}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{m}^{-2}$
k_D	fator de forma	
k_f	constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo primeira ordem	min^{-1}
k_s	constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem	$\text{min}\cdot\text{g}\cdot\text{mg}_1^{-1}$
L_s	diâmetro médio do cristalito	nm
n	constante experimental de adsorção	
q_e	quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_t	quantidades adsorvidas por massa de adsorvente no instante de tempo	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_m	capacidade máxima de cobertura da monocamada do adsorvente	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
r	raio da partícula	mm
R_L	parâmetro de equilíbrio	
S	sítio ativo do catalisador	
S^*	sítio oxidado	
V	volume de solução	L

W	massa de sólido	g
β	Letras gregas largura a meia altura	rad
λ	comprimento de onda do raio X	Å

ABREVIATURAS

Símbolo	Significado	Unidade
An	anidrita $\text{Ca}(\text{SO}_4)$	
B	bassanita $(\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$	
BET	Brunauer, Emmett e Teller	
Bir	birnessita $(\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,5})$	
Br	braunita $(\text{CaMn}_{14}^{+3}\text{SiO}_4)$	
COT	Carbono Orgânico Total	mg.L^{-1}
DAM	Drenagem Ácida de Mina	
DRX	difração de raios X	
DTA	Análise térmica diferencial	
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva	
FeMn	óxi-hidroxido de ferro e manganês	
FeMna	óxi-hidroxido ferro manganês com Mn:Fe = 0,25	
FeMnb	óxi-hidroxido ferro manganês com Mn:Fe = 0,5	
G	goetita hidratada $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	
GR	grossita $(\text{Al}_4\text{CaO}_7)$	
H	Hematita $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	
LL	Lodo Lavado	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
Mh	Maguemita (Fe_2O_3)	
Mn	Magnetita $(\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4)$	
Mn:Fe	Razão molar manganês e ferro	
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero	
POA	Processo oxidativo avançado	
SMn	sulfato de manganês e sódio hidratado	
t	tempo	s
TGA	Análise termogravimétrica	
TN	Nitrogênio Total	mg.L^{-1}
Tr	tridimita (SiO_2)	
TP	Tamanho de partícula	mm
UV	ultravioleta	
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	
λ_{max}	comprimento máximo de onda	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	31
1.1.1	Objetivos gerais	31
1.1.2	Objetivos específicos	31
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	31
1.2.1	Aspectos ambientais da mineração do carvão.....	31
1.2.2	Óxidos de ferro	34
1.3	METODOLOGIA GERAL.....	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E FERRO/MANGANÊS PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA	63
2.1	INTRODUÇÃO	63
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.2.1	Preparação dos sólidos	65
2.2.2	Caracterização dos sólidos (LL e FeMn)	68
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
2.3.1	MEV, EDS (LL e FeMn) e TEM (LL).....	72
2.3.2	Caracterização textural, área superficial e pH _{pzc} (LL e FeMn) e potencial zeta (LL)	76
2.3.3	Análise de DRX (LL e FeMn)	80
2.3.4	XPS dos LL.....	84
2.3.5	Análise termogravimétrica (LL e FeMn)	85
2.3.6	Distribuição dos tamanhos de partículas.....	89
2.3.7	Infravermelho.....	90
2.4	CONCLUSÕES	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
3	ÓXIDOS DE FERRO E FERRO/MANGANÊS PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA APLICADOS NA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO H₂O₂	97
3.1	INTRODUÇÃO	97
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	99
3.2.1	Sólidos	99

3.2.2	Determinações analíticas	101
3.2.3	Cinéticas de decomposição catalítica do H_2O_2	101
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
3.3.1	Atividade catalítica dos LL	103
3.3.2	Atividade catalítica dos FeMn	109
3.4	CONCLUSÕES	111

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 112

4 ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES E CATALISADORES..... 115

4.1	INTRODUÇÃO	115
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	117
4.2.1	Sólidos catalisadores/adsorventes.....	118
4.2.2	Composto orgânico modelo.....	118
4.2.3	Determinações analíticas	119
4.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho	120
4.2.5	Ensaio de adsorção em banho finito.....	120
4.2.6	Ensaio de oxidação catalítica	122
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
4.3.1	Ensaio de adsorção em banho finito.....	124
4.3.2	Ensaio de oxidação catalítica heterogênea	134
4.4	CONCLUSÕES	139

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 139

5 IMOBILIZAÇÃO DE FLUIDO DE USINAGEM USANDO ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA 147

5.1	INTRODUÇÃO	147
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	149
5.2.1	Adsorventes e reagentes	149
5.2.2	Efluente contendo fluido de usinagem.....	149
5.2.3	Determinações analíticas	150
5.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho	151
5.2.5	Ensaio de adsorção em banho finto.....	151
5.2.6	Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo	153
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	154
5.3.1	Ensaio de adsorção em banho finito.....	154
5.3.2	Ensaio de adsorção em leito fixo.....	170

5.4	CONCLUSÕES	171
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
6	CONCLUSÕES GERAIS.....	175
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	179
8	ANEXO I	181
	ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	181
	TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	181
	RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.....	182
	PEDIDO DE PROPRIEDADE INTELECTUAL	182

1 INTRODUÇÃO

Muitas indústrias ainda não incorporaram completamente o conceito de produção mais limpa. Porém, devido às exigências legais mais rígidas, ao custo e a escassez dos recursos naturais, a tendência é de cada vez mais as empresas aderirem a esse instrumento de gestão. A busca de tecnologias que possibilitem não só o tratamento, mas também a incorporação de seus resíduos fomenta a sustentabilidade do processo industrial. A possibilidade de agregar valor ao resíduo trata-se também de uma questão financeira na atividade industrial, ao promover o desenvolvimento sustentável, equilibrando o cumprimento às exigências ambientais e a diminuição de gastos com o tratamento de efluentes.

As indústrias que beneficiam carvão são responsáveis, nas etapas de lavra e beneficiamento, pela disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos constituídos de materiais carbonosos e minerais ainda sem valor comercial (Borma e Soares, 2002). Estes resíduos sólidos, contendo sulfetos minerais, quando em contato com a água e o oxigênio, reagem dando origem a drenagem ácida de mina – DAM. Quando a água atinge determinado nível de acidez, além das reações químicas ocorrem também reações bioquímicas devido ao crescimento de bactérias *Thiobacillus ferroxidans*, acelerando a oxidação e o processo de acidificação. A DAM age como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo, produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. A DAM se caracteriza por baixo pH e elevadas concentrações de metais pesados (Fe, Mn, Co, Cu, Al, dentre outros), e representa um dos principais problemas ambientais deste ramo empresarial. O tratamento ativo da DAM envolve a adição de reagentes alcalinos para o aumento de pH e os metais dissolvidos são precipitados na forma de hidróxidos (Silva *et al.*, 2012). A neutralização química destes efluentes resulta em um lodo químico instável rico em metais, que necessitam de destinação adequada para minimizar consequências ambientais (Cravotta III *et al.*, 2010; Seo *et al.*, 2012). O armazenamento e a eliminação deste tipo de lodo é muito dispendioso e resulta no desperdício de uma quantidade enorme de metais. O desenvolvimento de um uso alternativo para este lodo químico poderia além de diminuir os custos com o tratamento deste efluente, diminuir a extração de alguns metais do ambiente (Sibrell *et al.*, 2009). O aproveitamento destes metais, oriundos do tratamento da drenagem ácida de mina, fomentaria a sustentabilidade do setor.

Devido à elevada concentração de ferro no lodo do tratamento da DAM, este pode ser usado como matéria prima para produção de

adsorventes e catalisadores à base de ferro, e, neste ponto, se define a originalidade desta tese.

Resíduos industriais, sejam líquidos ou sólidos, têm sido investigados como potenciais matérias primas para a produção de adsorventes (Anjos *et al.*, 2007; Sibrell *et al.*, 2009; Andersen *et al.*, 2012; Bernal, 2012). Ahmaruzzaman (2011) reportou que estes adsorventes podem oferecer significativas vantagens sobre os atualmente disponíveis comercialmente e dispendiosos, carvões ativados, além de contribuírem para a minimização de resíduos.

Óxidos de ferro têm reconhecida aplicação como adsorventes para o tratamento de efluentes aquosos (Sibrell *et al.*, 2009; Bernal, 2012). A capacidade de adsorção dos óxidos de ferro surge a partir da intervenção de grupos hidroxila de superfície durante a adsorção química do adsorvato (Bandara *et al.*, 2000) e/ou adsorção hidrofóbica.

Catalisadores baseados em óxidos metálicos de transição, principalmente o ferro, também têm recebido atenção nos últimos anos devido a elevada atividade catalítica nas reações de oxidação (Gordon e Marsh, 2009; Ortiz De La Plata *et al.*, 2010; Amorim, 2010). Os processos Fenton (Fenton, foto Fenton, Fenton heterogêneo e eletro Fenton) são amplamente conhecidos por decomporem H_2O_2 e gerarem radicais livres oxidantes (HO^\bullet), capazes de oxidar inúmeros substratos orgânicos (Machado, 2007; Gordon e Marsh, 2009; Ortiz De La Plata *et al.*, 2010). Devido à elevada eficiência dos processos baseados na reação Fenton, a busca de catalisadores eficientes, ativos, estáveis e de baixo custo é, portanto, um tema de interesse crescente da comunidade científica. Os óxidos de ferro (goetita, hematita, magnetita) são os que apresentam maior atividade catalítica na peroxidação de compostos orgânicos. Entretanto, a estabilidade dos catalisadores sólidos, principalmente quanto à lixiviação da fase ativa e a perda de área superficial, ainda geram dúvidas sobre as reações que ocorrem na oxidação de compostos orgânicos através da catálise heterogênea. Assim, o emprego do processo Fenton heterogêneo ainda requer maiores estudos principalmente no que diz respeito ao catalisador sólido e às condições operacionais.

Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador TiO_2 P25 (Evonik) é reconhecido como um dos semicondutores mais efetivos para decompor compostos orgânicos, porém é crescente a busca de catalisadores mais eficientes, menos onerosos e/ou que sejam ativados pela luz visível. Óxidos e/ou hidróxidos de ferro apresentam atividade como semicondutores de processos fotocatalíticos na degradação de compostos orgânicos (Feng e Nansheng, 2000), podendo ser uma

alternativa para a produção de semicondutores mais baratos para a fotocatalise.

A motivação principal deste trabalho é a produção de adsorventes e catalisadores de óxidos de ferro sintetizados a partir do lodo químico gerado do tratamento da DAM.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo principal desta tese é produzir óxidos de ferro a partir do lodo químico gerado do tratamento da drenagem ácida de mina de carvão e avaliar sua aplicação como adsorventes e catalisadores no tratamento de efluentes líquidos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar óxidos de ferro (LL – lodo lavado) a partir do lodo químico industrial (DAM), utilizando métodos de precipitação seguidos de tratamento térmico;
- Preparar e caracterizar óxidos mistos de ferro e manganês (FeMn) a partir do lodo químico industrial (DAM);
- Estudar a aplicabilidade dos sólidos LL e FeMn como catalisadores para um processo oxidativo avançado, combinados com peróxido de hidrogênio, avaliando a cinética de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio;
- Avaliar a aplicabilidade dos óxidos de ferro como adsorventes e catalisadores (peroxidação e fotocatalise) na degradação de um composto orgânico modelo (corante Vermelho Procion H-E7B) em solução aquosa,
- Avaliar a capacidade adsortiva do óxido de ferro calcinado a 300°C na forma de pó e pellets na remoção de um composto orgânico modelo (efluente de fluido de usinagem) em solução aquosa.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

1.2.1 Aspectos ambientais da mineração do carvão

O beneficiamento de carvão gera grande quantidade de resíduos estéreis e rejeitos constituídos de materiais carbonosos e minerais, ainda sem valor comercial (Borma e Soares, 2002).

A disposição destes rejeitos ao ar livre causa sério problema ambiental, principalmente devido à geração da drenagem ácida (Schneider, 2006). Este fenômeno ocorre nos rejeitos de minério que contêm materiais ricos em enxofre (na forma de pirita e outros sulfetos). O resíduo mineral sulfetado sofre um processo de oxidação natural e, em contato com a água, produz ácido sulfúrico. O ácido produzido dilui-se na água e solubiliza os metais pesados presentes nos resíduos sólidos, mesmo em pequenas quantidades. Os metais são então transportados através da drenagem dessa água (DAM). A DAM contém íons metálicos dissolvidos (Fe, As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Cr, Hg, Mg, Mn) em composições e concentrações que dependem de condições geológicas específicas.

1.2.1.1 Aproveitamento de rejeitos da mineração do carvão – desenvolvimento de novos produtos

Os rejeitos da atividade de extração de carvão, em sua maioria, são compostos de metais pesados (principalmente ferro) e sulfato. No tratamento ativo do efluente da DAM, a remoção de acidez é frequentemente realizada pela adição da cal (Ca(OH)_2 ou CaO), produzindo um lodo rico em sulfato de cálcio e hidróxidos dos metais presentes na DAM (ferro, manganês e alumínio, principalmente) (Silva *et al.*, 2012; Madeira, 2010).

A possibilidade de geração de novos produtos a partir da drenagem ácida de mina requer o conhecimento de especificações que condicionam sua implementação, como as restrições que determinam as características químicas e físicas do subproduto, tanto em termos de elementos úteis, como de impurezas contaminantes.

São inúmeras as aplicações industriais para os óxidos e hidróxidos metálicos oriundos do tratamento da DAM. Dentre as possíveis, apresentam-se a seguir algumas delas, principalmente em relação a óxidos e hidróxidos de ferro, tema de interesse deste trabalho.

Pigmentos inorgânicos de óxidos de ferro têm sido produzidos a partir da drenagem ácida de mina. Schwarz *et al.* (2012) obtiveram pigmentos de ferrita (MFe_2O_4 , sendo M o metal bivalente como Ca e Zn), em tons de marrom, pela homogeneização de ZnO e CaCO_3 em diferentes razões estequiométricas seguidos de calcinação a 1000-1095°C, com aplicação promissora em tintas anticorrosivas. Madeira (2010) reportou pigmentos nas cores amarelo, vermelho e preto, com qualidade similar aos comerciais, com teor de ferro (Fe_2O_3) de 85% na cor amarela.

Gesso amarelo também pode ser produzido a partir do tratamento químico da DAM (Madeira, 2010). Esse composto apresentou somente o sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como fase cristalina e possui 80% de massa de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 20% de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Este gesso pode ser empregado como matéria prima na indústria de fertilizante, ou pode ser utilizado na construção civil, após tratamento térmico a 160°C por 3 horas.

A produção de coagulante (sulfato férrico) através da precipitação seletiva de ferro da DAM foi reportada por Menezes *et al.* (2009). Adicionando ácido sulfúrico ao efluente da DAM, até o pH de 3,8, os autores produziram um coagulante com 12,4% de ferro(III) e 1,3% de alumínio e, reportaram que a eficiência é comparável aos coagulantes convencionalmente empregados em estações de tratamento de água.

A pirita, um dos principais constituintes da DAM, tem sido avaliada quanto sua aplicabilidade no tratamento de efluentes líquidos, como adsorvente e/ou catalisador. Machado (2007) avaliou a capacidade adsorptiva e a atividade catalítica para decompor H_2O_2 da pirita aplicada ao tratamento de efluente têxtil e corante. O autor reportou que este composto não é eficiente para adsorver o corante em solução aquosa (Vermelho de Procion H-E7B), uma vez que apresentou capacidade máxima de adsorção de $19,94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, em pH 3. Porém, em condições ácidas de pH (pH=3), a pirita é efetiva para catalisar H_2O_2 , atingindo praticamente completa remoção de cor e DQO do efluente têxtil. Zouboulis *et al.* (1995) reportaram a aplicabilidade da pirita como adsorvente e coagulante de complexos de Cr(III).

Anjos *et al.* (2007) sintetizaram nanopartículas de óxidos de ferro a partir da DAM, por métodos de precipitação química e reação hidrotermal sob condições ligeiramente alcalinas. Com as diferentes rotas de preparação, reportaram a formação de fases distintas dos óxidos nanoparticulados, como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (magnetita) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita). Estes óxidos nanoparticulados, principalmente a magnetita, mostraram baixa capacidade adsorptiva para corantes catiônicos e aniônicos.

Andersen *et al.* (2012) produziram partículas aciculares de goetita, através da oxidação seletiva do processo de precipitação do tratamento da DAM e, hematita após tratamento térmico da goetita a 450°C . A hematita sintetizada apresentou atividade como catalisador de combustão e mostrou-se útil para a oxidação de tolueno.

A produção de adsorventes e catalisadores a base de ferro, aplicados ao tratamento de efluentes será descrita em maior detalhe, nos capítulos seguintes, por ser fonte de estudo deste trabalho.

1.2.2 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro (subentende-se óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos) naturais e sintéticos podem apresentar várias fases, as quais variam de acordo com sua estrutura cristalina e estado de oxidação. A Tabela 1.1 apresenta alguns óxidos de ferro e suas formas estruturais.

Tabela 1.1: Diferentes óxidos de ferro e suas formas estruturais.

Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	Óxidos
Goetita (α -FeOOH)	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Magnetita ((Fe ₃ O ₄), (Fe ⁺² Fe ⁺³ O ₄))
Akaganéita (β -FeOOH)	Maguemita (γ -Fe ₂ O ₃)
δ -FeOOH	β -Fe ₂ O ₃
Schwertmannita (Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z · n H ₂ O)	ϵ - Fe ₂ O ₃
Ferroxhyta (δ' -FeOOH)	Wustita (FeO)
Ferridrita (Fe ₅ HO ₈ · 4H ₂ O)	
Bernalita (Fe(OH) ₃)	
Fe(OH) ₂	
Green Rusts (Fe ⁺³ _x Fe ⁺² _y (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z); sendo A ⁻ = Cl ⁻ ou ½ SO ₄ ⁻²	

Fonte: Cornell e Schwertmann (2003)

A maioria dos óxidos de ferro está no estado de oxidação trivalente enquanto que no estado de oxidação divalente existem apenas três (FeO; Fe(OH)₂ e Fe₃O₄) (Cornell e Schwertmann, 2003). A maioria dos óxidos de ferro possui estrutura cristalina, porém, o grau de ordenamento estrutural e o tamanho do cristal variam de acordo com as condições sob as quais os cristais foram obtidos (Cornell e Schwertmann, 2003).

A unidade estrutural básica dos óxidos de Fe⁺³ é um octaedro no qual cada átomo de ferro está rodeado por 6 átomos de O ou por

combinações de O ou OH que somam 6 átomos. Assim, os vários óxidos de ferro diferem principalmente no arranjo do $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ que pode ter empacotamento hexagonal compacto (hcp, sigla em inglês) como na goetita e na hematita, ou empacotamento cúbico compacto (ccp, sigla em inglês) como na lepidocrocita e na maguemita (Bernal, 2012). As duas formas *hcp* (goetita e hematita) são conhecidas como as fases α , enquanto que as formas *ccp* (lepidocrocita e maguemita) pelas fases γ .

Partículas de óxidos de ferro têm elevada relação área/volume, possuindo elevada fração destes átomos dispostos na superfície (Cornell e Schwertmann, 2003). Reações na interface óxido de ferro/solução influenciam na cristalização e dissolução destes compostos, na estabilidade e nas suas interações com espécies adsorventes (Cornell e Schwertmann, 2003).

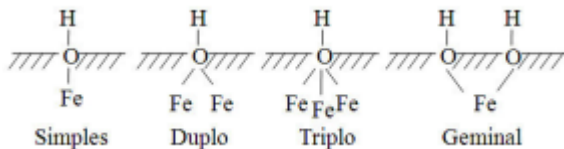
Quando expostos a uma atmosfera reativa (como água, dióxido de carbono ou oxigênio) os óxidos de íons metálicos, têm a superfície recoberta por oxigênio e/ou íons hidroxila (Hotta *et al.*, 1991). Em sistemas aquosos, a superfície dos óxidos de ferro é coordenada com íons hidroxila ou moléculas de água que compartilham seus pares de elétrons com o ferro (Cornell e Schwertmann, 2003), resultando numa superfície carregada de íons hidroxila coordenados com os átomos de ferro subjacente (Cornell e Schwertmann, 2003).

Os íons hidroxila superficiais (se gerados a partir da adsorção da água ou de OH estruturais) são os grupos funcionais dos óxidos de ferro, ou seja, são as entidades quimicamente reativas na superfície do sólido em condições aquosas (Cornell e Schwertmann, 2003). Os óxidos de ferro tem caráter anfótero (equações 1.1 e 1.2), ou seja, possuem duplo par de elétrons que juntamente com o átomo de hidrogênio dissociado, permitem que reajam com ácidos e bases, mediante perda ou adição de um H^+ , respectivamente.



Segundo Cornell e Schwertmann (2003) os íons hidroxila superficiais podem estar coordenados com um, dois ou três átomos de ferro subjacentes, conforme Figura 1.1, sendo que a coordenação simples é a mais reativa.

Figura 1.1: Tipos de OH na superficiais nos óxidos de ferro.



De forma geral, as características superficiais, assim como as propriedades dos óxidos de ferro (morfologia, área superficial, tamanho do cristal) dependem das condições em que foram obtidos (Cornell e Schwertmann, 2003; Bernal, 2012). Os óxidos obtidos a partir de um rejeito, por exemplo do tratamento da DAM, podem apresentar características significativamente distintas quando comparados entre si ou a óxidos sintéticos obtidos em laboratório.

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos. A ferridrita, óxido amorfo, é considerada um precursor na formação dos estados sólidos da goetita e hematita (Cornell e Schwertmann, 2003). As características físicas destes óxidos estão sumarizadas na Tabela 1.2.

A hematita caracteriza-se pela alta estabilidade, podendo ser produto final da transformação térmica de alguns óxidos de ferro, como no caso da transformação térmica da goetita.

Os *Green Rusts* (GR) são compostos intermediários entre o hidróxido ferroso (Fe^{+2}) e oxi-hidróxido férrico (Fe^{+3}) (Benali *et al.*, 2001; Refait *et al.*, 2003). Estes compostos são frequentemente preparados pela oxidação de soluções aquosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ com a incorporação de ânions como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e o Cl^- (Refait *et al.*, 2003; Antony *et al.*, 2008). Os GR são estruturalmente constituídos de camadas de hidróxidos de ferro alternadas com camadas negativas compostas de ânion e água molecular. A presença do ferro +2 nos GR faz desses compostos poderosos oxidantes, em particular na presença de oxigênio (Refait *et al.*, 2003).

A schwertmannita e a goetita são os óxidos de ferro comumente encontrados em lodos precipitados a partir de águas ácidas (pH entre 2,5 e 4,5) ricas em sulfato, porém a schwertmannita é instável e transforma-se em goetita ao longo do tempo (Kumpulainen *et al.*, 2008).

Tabela 1.2: Características físicas de óxidos de ferro.

Características	Ferridrita (Fe₅HO₈HH₂O)	Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe₂O₃)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Forma da partícula	Esférica	Agulha	Laminar
Cor da partícula	Marrom-avermelhado	Marrom-amarelado	Vermelho
Densidade (g/cm ³)	3,89	4,26	5,11
pH _{pcz}	8,9	7,5	5,4
Área específica (m ² /g)	190,33	39,52	9,15

Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

1.2.2.1 Adsorventes utilizados na remoção de contaminantes dissolvidos em água

A adsorção pode ser definida como um processo espontâneo em que há transferência de um determinado elemento ou substância de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (Moreira *et al.*, 2004). O processo de adsorção envolve interações entre espécies adsorventes – o adsorbato – com os grupos hidroxila da superfície do óxido de ferro – o adsorvente.

Óxidos de ferro frequentemente têm alta área superficial e elevada capacidade de adsorção. A adsorção é dependente do pH, de forma que os contaminantes que são adsorvidos a um pH podem ser dessorvidos pelo ajuste do pH da solução, sendo, portanto a adsorção reversível. Em geral, ânions são adsorvidos em pH baixo e dessorvidos em pH elevado, enquanto que os cátions têm comportamento oposto. Esta dependência do pH é uma importante característica da interação superfície-contaminante, pois é através dela que, quando a superfície está saturada, o contaminante adsorvido pode ser facilmente dessorvido de forma a restituir sua capacidade adsorviva e ser utilizado em processos cíclicos.

O pH_{pcz} é o pH no qual qualquer potencial adsorção líquida na superfície do óxido é nula (Cornell e Schwertmann, 2003). Os grupos funcionais negativos, neutros e positivos podem coexistir na superfície do óxido. Quando o pH=pH_{pcz}, o número de grupos FeOH₂⁺ é o mesmo que os de FeO⁻ e, na medida que o pH diminui (pH<pH_{pcz}) os grupos

FeOH_2^+ passam a ser predominantes, favorecendo a adsorção de ânions (Cornell e Schwertmann, 2003).

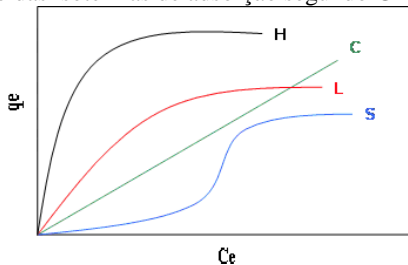
Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido/líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (Cornell e Schwertmann, 2003; Bernal, 2012; Alver e Metin, 2012).

O equilíbrio de adsorção é determinado através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos utilizados para descrever os resultados obtidos experimentalmente.

As isotermas de adsorção podem ser classificadas, em relação ao equilíbrio entre a concentração do adsorbato na solução e sua concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura, como: Linear “C” (*Constant-partitioning* nome em inglês); Favorável “L” (Langmuir); Extremamente favorável “H” (*High Affinity* nome em inglês) e do tipo “S” (Sigmoidal). A classificação é indicada pela forma gráfica da isoterma, conforme representado na Figura 1.2. Isotermas do tipo L possuem inclinação côncava em relação a abscissa, indicando alta afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

A classificação do tipo da isoterma obtida em ensaios de adsorção é importante, pois juntamente com outras informações relacionadas às características do adsorvente e do adsorbato, pode auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos e na eficiência do processo de adsorção.

Figura 1.2: Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960).



As isotermas podem ser utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação de uma planta (Florido, 2011).

As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são comumente utilizadas para descrever os fenômenos de adsorção em fase

líquida, enquanto que a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET), é principalmente aplicada na determinação da área superficial de catalisadores (Ciola, 1923).

As isotermas de Langmuir e Freundlich, apesar de serem as mais aplicadas, não fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, nem sobre a especiação de complexos de superfície (Cornell e Schwertmann, 2003).

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que: (a) as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; (b) cada sítio pode acomodar uma entidade adsorvida e (c) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença, ou ausência, de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (Ciola, 1923). O modelo assume energia de adsorção sobre superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície, sendo assim temos a equação 1.3 semiempírica de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad 1.3$$

sendo q_e a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}); q_m a capacidade máxima de cobertura da monocamada do adsorvente (mg.g^{-1}); K a constante de equilíbrio e C_e a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1}).

A forma da isoterma pode expressar, em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio R_L , se a adsorção é favorável ou desfavorável, conforme equação 1.4 e Tabela 1.3 e (Ciola, 1923).

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_o} \quad 1.4$$

Tabela 1.3: Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L .

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

É reportado na literatura que a adsorção de ânions sobre óxidos de ferro é descrita pela isoterma de Langmuir, enquanto que a adsorção de cátions frequentemente é ajustada para Freundlich (Cornell e Schwertmann, 2003).

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamadas. A equação 1.5 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.5$$

sendo q_e a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}); K a constante experimental relacionada à capacidade de adsorção; C_e a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1}) e $1/n$ a constante experimental que se relaciona com a intensidade de adsorção. O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

O número mínimo de parâmetros requeridos para ajustar uma isoterma não linear é dois, como no caso das isotermas de Langmuir e Freundlich (equações 1.3 e 1.5, respectivamente). O modelo de Langmuir trata-se de um modelo ideal e, em muitos casos não pode ser aplicado, particularmente quando utilizadas altas concentrações de adsorbato onde as forças intermoleculares são apreciáveis (Soares, 2003).

A capacidade máxima de adsorção dependerá de vários fatores, tais como a estrutura física e química do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho de poros), a solubilidade do soluto, o pH do meio reacional, a temperatura de reação, dentre outros (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

A determinação da eficácia do adsorvente no processo de tratamento de efluentes é complementada com identificação da

velocidade na qual as substâncias são removidas da fase líquida (adsorvida) para a fase sólida (adsorvente). O desenvolvimento de expressões matemáticas que descrevem o fenômeno dinâmico que ocorre na interface sólido/líquido requer o conhecido detalhado das etapas constituintes do processo.

Os modelos comumente empregados em processos adsorptivos são os de pseudo primeira e pseudo segunda ordens.

A forma integral do modelo de pseudo primeira ordem geralmente é expressa conforme equação 1.6 (O'Shannessy e Winzor, 1996):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad 1.6$$

sendo k_f a constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t as quantidades adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente. Através da integração da equação 1.6 e aplicando tais condições de contorno: $t=0$ para $t=t$, $q_t=0$ para $q_t=q_t$, tem-se a equação 1.7:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f}{2,303} t \quad 1.7$$

Construindo-se o gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t obtém-se a cinética de adsorção de pseudo primeira ordem, e os valores da constante da velocidade de adsorção e de q_e podem ser obtidos. No entanto, se o valor do intercepto não for semelhante ao valor do q_e experimental, os resultados cinéticos não se ajustam ao modelo, mesmo que o coeficiente de correlação seja alto (Ho e McKay, 1998).

O modelo cinético de pseudo segunda ordem pode ser descrito conforme equação 1.8 (Dawood e Sen, 2012):

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad 1.8$$

sendo k_s a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (min.g.mg^{-1}), q_e e q_t (mg.g^{-1}) as quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no instante t , respectivamente. Integrando-se

a equação 1.8 nos limites da 1.7, a equação linearizada pode ser descrita conforme a equação 1.9:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} + t \quad \mathbf{1.9}$$

Onde k_s e q_e podem ser obtidos do gráfico de t/q_t versus t . A velocidade de adsorção inicial, h (min.mg.g^{-1}), pode ser calculada pela equação 1.10.

$$h = k_s q_e^2 \quad \mathbf{1.10}$$

Desta forma, o ajuste do modelo de pseudo segunda ordem permite a determinação da velocidade inicial e da constante de velocidade da cinética de adsorção de pseudo segunda ordem (Ho e Ofomaja, 2006).

Apesar de vastamente utilizados (Chen e Li, 2010; Alver e Metin, 2012; Dawood e Sen, 2012), os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordens não consideram as etapas de transporte e não descrevem os mecanismos de adsorção. Já o modelo de difusão dos microporos verifica a influência de uma das etapas de transporte.

O conhecimento da(s) etapa(s) controladora(s) possibilita o cálculo dos coeficientes globais de transferência de massa, que são de suma importância para a implementação do sistema adsorativo em larga escala.

Muitos adsorventes comerciais são constituídos de pequenos cristais microporosos formados dentro dos macroporos (explicitando assim, a distribuição bimodal do tamanho de poros), como carvões ativados ou pellets de óxidos metálicos. Tais adsorventes podem apresentar três resistências à difusão de massa: microporo (ou difusão interna – intrapartícula); macroporo (ou difusão interna – interpartícula) e resistência no filme (ou resistência externa) (Ruthven, 1984).

Uma ou mais destas etapas pode controlar a velocidade na qual as moléculas do fluido são adsorvidas. De um modo geral, sistemas controlados por difusão externa são sensíveis a mudanças no regime hidrodinâmico de operação, ou seja, a velocidade de agitação é importante (Mckay *et al.*, 1980), enquanto que sistemas com resistências internas importantes sofrem alterações notáveis quando submetidos a mudanças no tamanho das partículas do adsorvente (Bernal, 2012).

Normalmente quando os processos adsorptivos são controlados por resistência a difusão externa, o aumento da velocidade de agitação diminui a resistência externa de transferência de massa ao redor das partículas adsorventes (Mckay *et al.*, 1980). Este efeito também pode estar presente nos instantes iniciais em que o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, sendo notado no gráfico de porcentagem de remoção *versus* tempo, onde os resultados não apresentam linearidade, indicando que no início os efeitos de difusão externa são mais expressivos e com o passar do tempo (quando os resultados começam a apresentar comportamento linear) a difusão interna passa a ser o processo difusivo mais importante (Mckay *et al.*, 1980).

Normalmente, em poros suficientemente pequenos o equilíbrio de adsorção na superfície da partícula é muito rápido, indicando que a sorção cinética é controlada por difusão intrapartícula e/ou resistência à transferência de calor (Ruthven, 1984).

Em microporos, um caso de adsorção simples é considerar que existe uma única partícula microporosa adsorvente exposta a uma mudança de concentração de adsorbato na superfície externa da partícula a partir do tempo zero. Se houver transferência de calor, esta é assumida como sendo suficientemente rápida, em relação à taxa de sorção, de modo que os gradientes de temperatura, tanto através da partícula como entre as partículas e o fluido circundante são insignificantes. Desta forma, assumindo-se partículas esféricas (como são a maioria das formas de representação de partículas), o transporte pode ser descrito por uma equação de difusão, para coordenadas esféricas conforme equação 1.11, que descreve o Modelo de Difusão nos Microporos.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_c \frac{dq}{dr} \right) \quad 1.11$$

Assumindo-se difusividade constante, a equação 1.11 pode ser descrita conforme equação 1.12:

$$\frac{dq}{dt} = D_c \left(\frac{d^2 q}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dq}{dr} \right) \quad 1.12$$

sendo D_c a difusividade no microporo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e q a concentração da fase adsorvida.

Mesmo que a difusividade seja dependente da concentração, a suposição de uma difusividade constante é ainda uma aproximação aceitável, desde que a curva de adsorção seja realizada com pequena mudança na concentração da fase adsorvida (Ruthven, 1984).

Assumindo-se que a concentração do composto modelo na solução é uniforme e zero na partícula no início da difusão e, tais condições de contorno:

$$\begin{aligned} q_{a,0} &= q \\ q_{r,\infty} &= q_e = \text{capacidade de adsorção no equilíbrio} \end{aligned}$$

a equação 1.12 pode ser representada conforme equação 1.13:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r^2}\right) \quad 1.13$$

sendo q/q_e a abordagem fracionada ao equilíbrio. Esta expressão (equação 1.13) converge rapidamente para região de tempos longos, onde as captações fracionárias (q/q_e) são superiores a 70% e a equação 1.13 pode ser descrita conforme equação 1.14 (mantendo somente o primeiro termo).

$$1 - \frac{q}{q_e} \approx \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r^2}\right) \quad 1.14$$

Na região dos tempos longos o gráfico de $\ln(1-q/q_e)$ versus t deve ser uma reta com inteseção em “ $-\pi^2 D_c / r^2$ ” e intercepto em “ $\ln(6/\pi^2)$ ”, conforme equação 1.15:

$$\ln\left(1 - \frac{q_e}{q}\right) = \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_c}{r^2} t \quad 1.15$$

A equação 1.15 é uma maneira de determinar as constantes difusionais, a partir de curvas de adsorção, desde que as aproximações em que se baseiam sejam satisfeitas. Esta solução assume comportamento isotérmico, o qual pode não ser válido, principalmente quando a adsorção é rápida (Ruthven, 1984).

1.2.2.2 Catalisadores de oxidação de contaminantes dissolvidos em água - Processo Fenton e Fotocatálise

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido reportados como uma tecnologia eficiente no tratamento de efluentes, em especial aos que são constituídos de materiais recalcitrantes. Esta tecnologia possibilita que o composto não apenas seja transferido de fase, mas sim mineralizado (transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos). Os POA são baseados na formação de radicais hidroxilas (HO^\bullet), um agente altamente oxidante, que devido a esta característica podem reagir com uma grande variedade de compostos.

Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes (como ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (como o dióxido de titânio e o óxido de zinco) e/ou irradiação ultravioleta (EPA, 1998). Estes radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V que é inferior apenas ao do flúor (3,03 V) (Wang *et al.*, 2010). Os radicais livres gerados reagem rápida e não seletivamente, ou seja, atacam um poluente mesmo na presença de outro.

A oxidação catalítica ou não catalítica representa uma boa alternativa para os efluentes tóxicos ou não biodegradáveis. A oxidação não catalítica no entanto implica no uso de pressão e temperatura elevadas e portanto, a economia de energia em relação à incineração é limitada. Por outro lado, os processos catalíticos podem ser mais promissores em relação a eficiência energética, pois poderiam ser operados à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Os processos catalíticos são divididos em dois grupos: homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos mais difundidos e aplicados em escala industrial, utilizam-se catalisadores baseados em sais de cobre ou ferro – tal como no Processo Fenton – enquanto que o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ainda necessita de maior desenvolvimento de pesquisa.

No Processo Fenton o peróxido de hidrogênio é decomposto cataliticamente por sais de ferro (Fe^{+2} e Fe^{+3}) gerando radicais livres. A decomposição catalítica do H_2O_2 por sais de ferro é mostrada por Haber e Weiss (1934) como mecanismos com reações em cadeias e radicalares, envolvendo os radicais e ânions HO^\bullet (hidroxil) e HO_2^\bullet (hidroperoxil) (equações 1.16 a 1.21) (Amorim, 2010). A formação do radical hidroperoxil, com menor potencial oxidante que o radical hidroxil, é importante para fechar o ciclo catalítico, durante o processo de regeneração do Fe^{+2} (Guimarães, 2007).



Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente oxidadas/reduzidas em processos cíclicos, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro (Amorim, 2010).

O pH do meio reacional influencia diretamente nos produtos de reação do processo Fenton. Para muitos autores é necessária a presença de íons H^+ na decomposição do H_2O_2 , indicando que a reação deva ocorrer em condições ácidas, conforme reação 1.22 (Walling e Kato (1971) *apud* (Dantas, 2005)). Neste valor de pH evita-se que os íons de ferro, responsáveis pela ativação do H_2O_2 , sejam precipitados na forma de hidróxido (Ortiz de la Plata *et al.*, 2010). Tem sido reportado que o pH ácido em torno de 3, é usualmente ótimo para reação Fenton (Zhang *et al.*, 2007; Machado, 2007)).



Outros fatores importantes e que devem ser levados em consideração são: relação entre dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação. No entanto, como no processo Fenton é utilizado catalisador solúvel, antes que o efluente tratado seja liberado no corpo receptor, é necessário remover o catalisador em suspensão. Para tanto, é empregado uma etapa de precipitação, ou seja, o processo Fenton ocorre em duas etapas: oxidação e precipitação.

Ainda que os processos homogêneos estejam num estágio mais avançado do ponto de vista científico e tecnológico, a recuperação do catalisador e as condições de aplicação em relação ao pH de operação e formação de lodo químico, são possivelmente, os principais fatores considerados restritivos e não competitivos frente a outras tecnologias como os processos com membranas ou adsorção, por exemplo. O

emprego de catalisadores constituídos de metais nobres é bastante difundido, porém requer maior investimento financeiro para a indústria, pois sua comercialização é onerosa.

Na tentativa de suprir as questões operacionais do processo Fenton, estudos têm se voltado à substituição de sistemas redox homogêneos pelos heterogêneos na pesquisa com catálise (Lin e Gurol 1998; Huang *et al.*, 2001; Ortiz De La Plata *et al.*, 2010; Muthuvel *et al.*, 2012; Guimarães *et al.*, 2012).

Desta forma, a operação do processo Fenton poderia ocorrer próxima a neutralidade, uma vez que o íon ativo (Fe^{+2} ou Fe^{+3}) não precisaria estar presente na fase líquida. Esta condição dispensaria a acidificação e posterior neutralização do efluente, minimizando assim, a geração de lodo. O catalisador usado em fase sólida facilitaria também o processo de remoção deste do sistema, quando comparado ao processo Fenton. O catalisador pode ser empregado na forma coloidal (Lesin *et al.*, 2012), ou imobilizado em material suporte (Machado, 2007; Tu *et al.*, 2012).

Porém o catalisador para ser empregado em larga escala deve ser ativo, não-seletivo (para degradar qualquer tipo de contaminante presente no efluente líquido industrial), estável em relação às condições do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir atividade longa e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial. Outras variáveis como: lixiviação da fase ativa, perda da área superficial e adsorção irreversível de compostos orgânicos e/ou inorgânicos, também são parâmetros importantes que devem ser avaliados.

O processo Fenton heterogêneo é um processo oxidativo no qual a destruição dos contaminantes é alcançada pelo uso de peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro insolúvel (Andreozzi *et al.*, 2002a; Tu *et al.*, 2012). Este processo possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH. Goetita (Andreozzi *et al.*, 2002b; Liou e Lu, 2008; Gordon e Marsh, 2009), ferridrita (Barreiro *et al.*, 2007), magnetita (Liang *et al.*, 2010) e hematita (Matta *et al.*, 2007) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos (Tabela 1.4).

Tabela 1.4: Alguns catalisadores utilizados no processo Fenton heterogêneo.

Catalisador	Composto modelo	pH	Referência
Argila pilarizada de Fe e Al	Corante	NI	Bankovic <i>et al.</i> (2012)
Magnetita com cromo ($Fe_{3-x}Cr_xO_4$)	Corantes aniônico e catiônico	7	Liang <i>et al.</i> (2012)
Óxidos de ferro magnéticos mistos (MO- Fe_2O_3 ; M = Fe, Co, Cu, Mn)	Corantes têxteis	2-12	Baldrian <i>et al.</i> (2006)
Quartzo com: óxido de ferro III amorfo; maguemita, magnetita e goetita	Corante	5 e 7	Hanna <i>et al.</i> (2008)
Pirita	Efluentes têxteis	2-6,5	Machado (2007)
Magnetita natural purificada	Corante azo	3,4 e 5	Liang <i>et al.</i> (2010)

NI= não informado, mencionado que foi sem ajuste de pH.

Hanna *et al.* (2008) avaliaram a degradação de corante em pH 5 e 7 e reportaram que a degradação deste composto ocorreu somente pelo processo heterogêneo, no entanto a eficiência de remoção foi maior em pH 5. Baldrian *et al.*, (2006) avaliaram a descoloração de diferentes corantes na presença de óxidos de ferro magnéticos mistos, em pH na faixa de 2-12 e, reportaram que os resultados foram dependentes do pH, mas que todos os óxidos avaliados apresentaram elevada descoloração na faixa de pH de 4-8 e, mantiveram sua atividade em repetidos ciclos catalíticos.

Porém, Machado (2007) reportou que, em condições neutras e básicas de pH, a degradação do corante têxtil Vermelho Procion H-E7B pela peroxidação catalítica usando Fe_2O_3 /carvão é insignificante, porém em condições ácidas o Fe_2O_3 /carvão e a pirita são catalisadores ativos para a remoção de cor, devido à lixiviação do ferro em condições ácidas. Assim como Machado (2007), Liang *et al.*, (2010) reportaram que a

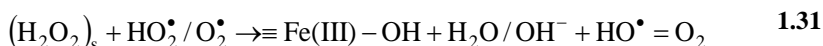
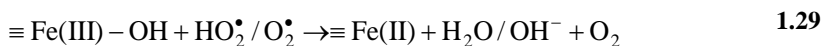
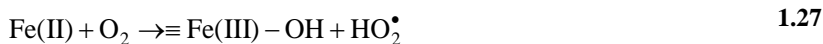
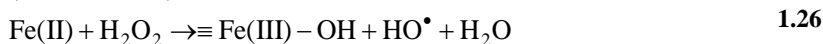
atividade catalítica da magnetita purificada foi maior em condições ácidas (pH 3).

Esses estudos mostram que ainda há controvérsia em relação a fase ativa dos catalisadores e evidenciam que as diferentes formas cristalinas dos óxidos de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ (goetita, hematita, magnetita) apresentam atividade catalítica diferente e dependentes do método de preparação, do tempo e temperatura de calcinação e esses aspectos ainda precisam ser esclarecidos.

Diversos autores têm sugerido mecanismos distintos para explicar a decomposição catalítica do H_2O_2 e, subsequentemente, a degradação de um substrato orgânico. Porém os mais aceitos descrevem como característica importante do catalisador, a sua habilidade e atividade na adsorção do peróxido de hidrogênio, seguida pela decomposição para formar radicais HO^\bullet , que reagem rapidamente com compostos orgânicos dissolvidos e/ou adsorvidos no sólido (Lin e Gurol, 1998). Desta forma, a avaliação da atividade do catalisador para aplicações ambientais também pode ser estabelecida pelo estudo da atividade na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, uma vez que, a eficiência da mineralização do contaminante está relacionada a habilidade e atividade do catalisador na decomposição do H_2O_2 para formar radicais livres (Do *et al.*, 2009).

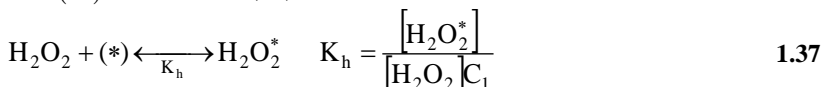
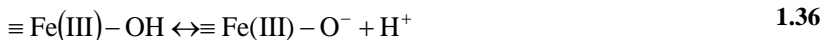
Dois dos mecanismos da ação catalítica dos óxidos de ferro são descritos a seguir.

- i. Mecanismo radicalar proposto por Lin e Gurol (1998), equações 1.23 a 1.33:





ii. Mecanismo não-radicalar proposto por (Andreozzi *et al.*, 2002a) para a oxidação do ácido 3,4 dihidroxibenzóico no sistema goetita/H₂O₂, equações 1.34 a 1.39:



A decomposição catalítica do H₂O₂ por sais solúveis de Fe⁺² e/ou Fe⁺³ é bem esclarecida na literatura (Haber e Weiss, 1934), conforme equações 1.16 e 1.17. Porém, apesar de difundido que os óxidos de ferro também apresentam atividade catalítica na peroxidação de compostos orgânicos, o mecanismo da reação de iniciação de formação de radicais livres oxidantes, ainda é controverso.

A decomposição catalítica do H₂O₂ sobre óxidos metálicos pode também ser descrita pelo mecanismo proposto inicialmente por Weiss em 1977, cuja reação global esta representada na equação 1.40:



sendo S o sítio ativo do catalisador e S* o sítio oxidado.

Entretanto Lin e Gurol (1998) e Dantas (2005) propuseram que o mecanismo de Weiss não é adequado para descrever a decomposição de peróxido de hidrogênio por óxidos de ferro, sugerindo um mecanismo do tipo de Langmuir- Hinshelwood (equação 1.41):

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_2[\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + k[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad 1.41$$

sendo k e k_2 as constantes de equilíbrio e de velocidade, respectivamente. Para baixas concentrações de H_2O_2 , ou seja, $k[H_2O_2] \ll 1$, a equação 1.41 é reduzida ao modelo cinético de segunda ordem, conforme equação 1.42 (Lin e Gurol, 1998):

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2[Fe][H_2O_2] = k_1[H_2O_2] \quad 1.42$$

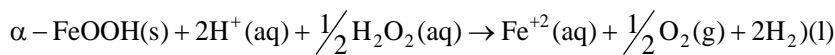
sendo $k_1 = k_2[Fe]$.

A combinação de um catalisador de ferro e H_2O_2 pode catalisar a oxidação de poluentes, num processo envolvendo radicais hidroxilas, gerados pela decomposição do H_2O_2 na superfície do óxido de ferro através de mecanismos de reação em cadeia (Lin e Gurol, 1998; Huang *et al.*, 2001; Dantas, 2005; Machado, 2007).

De acordo com o mecanismo proposto por Lin e Gurol (1998), a reação de iniciação ocorre com a formação de um complexo entre o H_2O_2 e o grupo OH na superfície do óxido de ferro ($\equiv Fe(III)-OH$), conforme equação 1.23. Após a geração do radical HO^\bullet (equações 1.24 a 1.26) este pode reagir imediatamente com outros compostos.

Porém, Andreozzi *et al.* (2002a) reportaram que a oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer por um mecanismo sem geração de radical hidroxil, conforme equações 1.37 e 1.38. Sendo (*) os sítios ativos no catalisador e C_1 sua concentração. O substrato adsorvido (S) e o H_2O_2 reagem na superfície do catalisador, regenerando o sítio e originando produtos de reação, equação 1.39.

Gordon e Marsh (2009) reportaram que a oxidação do 2-clorofenol pelo H_2O_2 na presença de goetita ocorre através do modelo cinético de segunda ordem, porém em dois estágios diferentes. No primeiro estágio ocorre a dissolução da goetita, equação 1.43, uma vez que a reação é realizada em pH ácido (3), e no segundo a oxidação do substrato através dos HO^\bullet formados pela decomposição do H_2O_2 pelo íon de ferro dissolvido, equação 1.44.

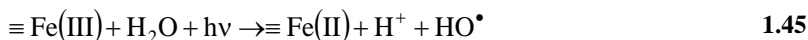


As reações de oxidação/redução na superfície do óxido são importantes para catálise heterogênea do H_2O_2 , uma vez que, podem ser responsáveis pela diminuição da ação dos sítios dos óxidos, transformando-os a estados de oxidação menos solúveis ou estáveis, levando assim, a formação de precipitados amorfos na superfície da fase cristalina (Lin e Gurol, 1998). Ou, a desativação dos catalisadores para o processo Fenton heterogêneo pode ocorrer devido ao processo de lixiviação do ferro, que é intenso em pH ácido, sendo que estas questões ainda precisam ser solucionadas (Machado, 2007). Alguns autores relatam, que a velocidade de oxidação está intimamente relacionada com a quantidade de ferro lixiviado (Ortiz De La Plata *et al.*, 2010). A desativação também pode ser causada pela obstrução dos poros do catalisador devido a alta concentração de sólidos no efluente, ou pelo processo de adsorção da matéria orgânica no catalisador, porém uma lavagem ou, até mesmo, uma etapa de calcinação pode resolver este problema (Machado, 2007).

Como pode ser observado, comparado aos processos Fenton homogêneos, não existem informações suficientes, descrevendo completamente os mecanismos para reações catalíticas heterogêneas. Muitos dos resultados reportam que há necessidade de mais estudos, de forma a elucidar as reações que acontecem nos mecanismos de catálise heterogênea.

Em relação a fotocatalise o TiO_2 P25 (Evonik) é reconhecido como um dos fotocatalisadores mais ativos para decompor compostos orgânicos, porém é crescente a busca de catalisadores mais eficientes, menos onerosos e/ou que sejam ativados pela luz visível (Parilti e Akten, 2010). Óxidos e/ou hidróxidos de ferro apresentam atividade como semicondutores de processos fotocatalíticos na degradação de compostos orgânicos (Feng e Nansheng, 2000), podendo ser uma alternativa, quando sintetizados a partir de resíduos industriais, para a produção de semicondutores menos onerosos para a fotocatalise.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Quando os óxidos e/ou hidróxidos de ferro são assistidos por radiação, a forma $\equiv\text{Fe(III)}$ é fotorreduzida a $\equiv\text{Fe(II)}$, conforme equação 1.45, o que favorece a formação de radical hidroxila, que pode agir na degradação do substrato.



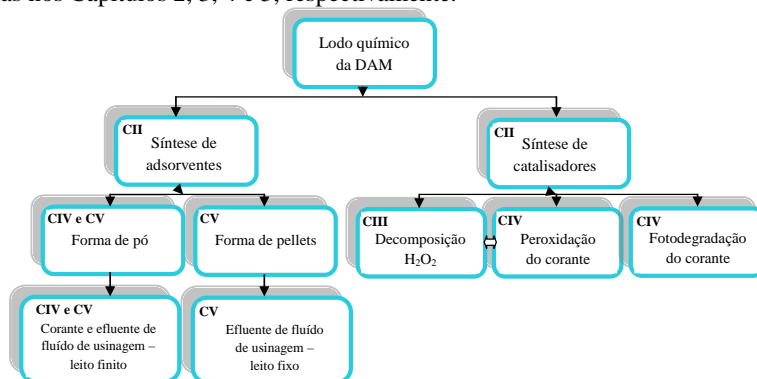
1.3 METODOLOGIA GERAL

Esta tese foi dividida em capítulos onde há apresentação de um artigo escrito para publicação em revistas nacionais ou internacionais estando estes artigos em processo de submissão, revisão, publicação ou já publicados. Também há um processo de pedido de produtividade intelectual, juntamente com a Universidade de Oxford, referente especificamente aos resultados do Capítulo 5.

Para organizar a apresentação dos capítulos da tese, estes foram reorganizados diferentemente da forma em que foram publicados, com informações adicionais ao texto original.

Para facilitar a compreensão dos capítulos apresentados, o fluxograma da Figura 1.3 descreve as etapas deste trabalho.

Figura 1.3: Fluxograma das etapas da tese. CII, CIII, CIV, CV, CV = etapas descritas nos Capítulos 2, 3, 4 e 5, respectivamente.



O lodo químico utilizado nesta tese é oriundo do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) da Carbonífera Criciúma, indústria localizada no estado de Santa Catarina, Brasil. A estação de tratamento desta indústria trata, em média, $220.000 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$ de efluentes ácidos (Carbonífera Criciúma, 2012). Detalhes do tratamento da drenagem ácida de mina da Carbonífera Criciúma serão abordados no Capítulo 2 desta tese.

O Capítulo 2 também descreve as rotas de sínteses dos óxidos de ferro e ferro/manganês preparados a partir do lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina, assim como os resultados das análises realizadas na caracterização dos óxidos.

O Capítulo 3 refere-se à atividade catalítica dos óxidos de ferro e ferro/manganês na decomposição do H_2O_2 . Neste capítulo foram determinadas as cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio, avaliando-se os efeitos das concentrações iniciais de H_2O_2 e das dosagens dos sólidos (LL e FeMn300b).

No Capítulo 4 os óxidos de ferro (LL) foram avaliados quanto à capacidade adsortiva e à atividade catalítica na remoção/degradação do corante Vermelho Procion H-E7B da solução aquosa. A atividade catalítica dos LL foi investigada através da peroxidação e da fotocatalise.

No Capítulo 5, foi determinada a capacidade adsortiva do óxido de ferro calcinado a $300^\circ C$, na forma de pó e pellets, em leito finito e coluna de leito fixo, respectivamente. O sólido na forma de pellets foi sintetizado por Bernal (2012), que também usou o lodo químico do tratamento da DAM como matéria prima. O composto orgânico utilizado como modelo para avaliar a capacidade adsortiva dos óxidos de ferro, na forma de pó e pellets, foi o efluente de fluido de usinagem preparado em laboratório. Foi utilizado este composto orgânico como modelo, por ser tema de estudo do grupo de pesquisa do laboratório em que foi realizado o estágio de doutorado sanduíche.

Nos Capítulos 6, 7 e 8 estão apresentadas as conclusões gerais desta tese, as sugestões de trabalhos futuros e um anexo com as publicações submetidas durante o doutorado.

Todos os ensaios, tanto os de adsorção como os de catálise, foram realizados sem ajuste de pH. Porém, logo após a adição dos óxidos de ferro, sintetizados nesta tese, os valores de pH diminuam, permanecendo constantes e próximos aos valores próximos do pH_{pcz} do sólido avaliado.

Os ensaios foram realizados nesta condição, porque o pH da solução afeta a carga superficial dos óxidos de ferro, assim como o grau de ionização dos materiais presentes na solução. A mudança de pH interfere na dissociação dos grupos funcionais sobre os locais ativos dos óxidos de ferro, acarretando posteriormente mudanças nas cinética da reação (Pirillo *et al.*, 2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals.

Advances in Colloid and Interface Science, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2010.

ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 59-67, 2012.

AMORIM, C. C. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Feral de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, VIVIAN S; JOSÉ, HUMBERTO J; MOREIRA, REGINA F P M. Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2012.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2761-8, 2002a.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4691-8, 2002b.

ANJOS, D. A.; PERUCH, M. G. B.; CASARIL, L.; MADEIRA V.S.; JOSÉ H.J.. Synthesis, characterization and adsorption Properties of Iron Oxide Nanoparticles obtained from Acid Mine Drainage. **NanoSMat-Conference**, v. 01, p. 01-08, 2007.

ANTONY, H.; LABRIT, A.; ROUCHAUD, J.; LEGRAND, L.; CHAUSSE, A. Study of FeII/FeIII ratio in thin films of carbonate or sulphate green rusts obtained by potentiostatic electrosynthesis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 24, p. 7173-7181, 2008.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVA, V.; GABRIEL, J.; NERUD F.; STOPKA P.; HRUBY M.; BENES M.J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron

oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 258-264, 2006.

BANDARA, J.; MIELZCARSKI, J.; KIWI, J.; CNRS, U. M. R. Molecular mechanism of surface recognition during adsorption/degradation of organic compounds on iron oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 2177-2182, 2000.

BANKOVIC, P.; MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.; MOJOVIC, Z. JOVIĆ-JOVICÍĆ, N.; ZUNIĆ, M.; DONDUR V.; JOVANOVIĆ, D. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. **Applied Clay Science**, v. 58, p. 73-78, 2012.

BARREIRO, J. C.; CAPELATO, M. D.; MARTIN-NETO, L.; BRUUN HANSEN, H. C. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 55-62, 2007.

BENALI, O.; ABDELMOULA, M.; REFAIT, P.; GÉNIN, J. R. Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II) -Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 11, p. 1715-1726, 2001.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BORMA, L. D. S.; SOARES, P. S. M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. CETEM, p. 24, 2002.

CARBONÍFERA CRICIÚMA S.A. em: www.carbocri.com.br/site/empresa/meio_ambiente. Acesso em: 19 de set. de 2012.

CHEN, Y.-H.; LI, F.-A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 277-281, 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Segunda ed.: Editora da Universidade de São Paulo, 1923. p. 377

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Second ed.: Wiley-VCI, 2003. p. 664

CRAVOTTA III, C. A.; BRIGHTBILL, R. A.; LANGLAND, M. J. Abandoned Mine Drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 1. Stream Water Quality Trends Coinciding with the Return of Fish. **Mine Water and the Environment**, v. 29, n. 3, p. 176-199, 2010.

DANTAS, T. L. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1933-1946, 2012.

DO, S.-H.; BATCHELOR, B.; LEE, H.-K.; KONG, S.-H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): kinetics, intermediates, and mechanism. **Chemosphere**, v. 75, n. 1, p. 8-12, 2009.

EPA. **Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes Environmental Protection**. 1998.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Fundamentos da Catálise**. Primeira ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. p. 352

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluentes de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. .; NAKHWA, S. .; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Chemical Society**, v. 3, p. 3973-3998, 1960.

GORDON, T. R.; MARSH, A. L. Temperature dependence of the oxidation of 2-Chlorophenol by hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 3-4, p. 349-354, 2009.

GUIMARÃES, I. D. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M.G.; ARAÚJO, R.N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 110C, p. 33-39, 2012.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society**, v. 147, p. 332-351, 1934.

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

HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HO, Y.-S.; OFOMAJA, A. E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 137-142, 2006.

HOTTA, Y.; OZEKI, S.; SUZUKI, T.; IMAI, J.; KANEKO, K. Surface characterization of titanated α -Fe₂O₃. **Langmuir**, n. 7, p. 2649-2653, 1991.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

KUMPULAINEN, S.; KAMMER, F. VON DER; HOFMANN, T. Humic acid adsorption and surface charge effects on schwertmannite and goethite in acid sulphate waters. **Water Research**, v. 42, n. 8-9, p. 2051-2060, 2008.

LESIN, V. I.; PISARENKO, L. M.; KASAIKINA, O. T. Colloidal catalysts based on iron(III) oxides. 1. Decomposition of hydrogen peroxide. **Colloid Journal**, v. 74, n. 1, p. 85-90, 2012.

LIANG, X.; ZHONG, Y.; HE, H.; YUAN P.; ZHU, J.; ZHU, S.; JIANG Z. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 177-184, 2012.

LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; ZHU, J.; YUAN P.; HE, H.; ZHANG, J. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 112-120, 2010.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.

LIU, M.-J.; LU, M.-C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 540-546, 2008.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis.** 149 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado.** 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MATTA, R.; HANNA, KHALIL; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **The Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1-3, p. 242-51, 2007.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M.; SWEENEY, A. The removal of colour from effluent using various adsorbents - III . Silica : rate processes. **Water Research**, v. 14, p. 15-20, 1980.

MENEZES, J. C. S. S.; SILVA, R. A.; ARCE, I. S.; SCHNEIDER, I. A. H. Production of a Poly-ferric sulphate chemical coagulant by selective precipitation of iron from Acidic Coal Mine Drainage. **Mine Water and the Environment**, v. 28, n. 4, p. 311-314, 2009.

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. *et al.* **Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para a produção dos mesmos.** Patente Depósito, 2004.

MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 529-535, 2012.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1-2, p. 1-13, 2010.

O'SHANNESY, D. J.; WINZOR, D. J. Interpretation of deviations from pseudo-first-order kinetic behavior in the characterization of ligand

binding by biosensor technology. **Analytical Biochemistry**, v. 236, p. 275-283, 1996.

PARILTI, N.; AKTEN, D. Application of Box–Wilson experimental design method for the solar photocatalytic degradation of textile dyestuff with Fe(III)/H₂O₂/solar UV process. **Desalination**, v. 260, p. 193-198, 2010.

PIRILLO, S.; FERREIRA, M. L.; RUEDA, E. H. The effect of pH in the adsorption of Alizarin and Eriochrome Blue Black R onto iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 168-178, 2009.

REFAIT, PH.; BENALI, O.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, JEAN-MARIE R. Formation of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust. **Corrosion Science**, v. 45, n. 11, p. 2435-2449, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1984. p. 433

SCHNEIDER, C. H. **Controle da drenagem ácida de minas na mineração de carvão de Santa Catarina: Caso da Mina Um II - Verdinho**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SCHWARZ, M.; VEVERKA, M.; MICHALKOVÁ, E.; LALÍK, V.; VEVERKOVÁ, D. Utilisation of industrial waste for ferrite pigments production. **Chemical Papers**, v. 66, n. 4, p. 248-258, 2012.

SEO, J.; KANG, S.-W.; JI, W.; JO, H.-J.; JUNG, J. Potential risks of effluent from acid mine drainage treatment plants at abandoned coal mines. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 6, p. 990-996, 2012.

SIBRELL, P. L.; MONTGOMERY, G. A.; RITENOUR, K. L.; TUCKER, T. W. Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. **Water Research**, v. 43, n. 8, p. 2240-2250, 2009.

SILVA, R. D. A.; CASTRO, C. D.; VIGÂNICO, E. M.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Selective precipitation/UV production of magnetite particles obtained from the iron recovered from acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 22-27, 2012.

SOARES, J. L. **Desenvolvimento de novos adsorventes e processos híbridos em reforma catalítica por vapor de água**. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

TU, Y.; TIAN, S.; KONG, L.; XIONG, Y. Co-catalytic effect of sewage sludge-derived char as the support of Fenton-like catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 44-51, 2012.

WALLING, C.; KATO, S. The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: effect of copper ion. **Journal of American Chemistry Society**, v. 93, p. 4275- 4283, 1971.

WANG, Y.; ZHAO, Y.; MA, Y.; LIU, H.; WEI, Y. Photo-oxidation of Mordant Yellow 10 in aqueous dispersions of ferrihydrite and H₂O₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 325, n. 1-2, p. 79-83, 2010.

ZHANG, W.; WANG, H.; YANG, Z.; WANG, F. Promotion of H₂O₂ decomposition activity over β -MnO₂ nanorod catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 304, n. 1-3, p. 60-66, 2007.

ZOUBOULIS, A. I.; KYDROS, K. A.; MATIS, K. A. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 1755-1760, 1995.

2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E FERRO/MANGANÊS PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

RESUMO

Óxidos de ferro (LL) e ferro/manganês (FeMn) foram preparados utilizando lodo químico industrial resultante do tratamento da drenagem ácida de mina de carvão. Os óxidos de ferro foram preparados por processos de precipitação seguidos de calcinação, e os óxidos mistos foram preparados pela incorporação de sulfato de manganês em diferentes concentrações seguida pelo tratamento térmico. Os sólidos obtidos foram caracterizados por MEV/EDS, TEM, área superficial BET, pH_{pcz} , potencial zeta, DRX, XPS, TGA e distribuição do tamanho de partículas. As análises de caracterização mostraram que há dependência do tratamento térmico nos óxidos formados (LL e FeMn). Nos LL o aumento da temperatura aumenta a cristalinidade e o valor do pH_{pcz} , mas diminui o valor da área superficial. As áreas superficiais dos óxidos mistos FeMn são menores do que dos LL e o pH_{pcz} dos óxidos mistos é cerca de 7. Em todos os sólidos (LL e FeMn) o aumento da temperatura de tratamento de 100 para 300°C confere transformação da goetita em hematita e em temperaturas superiores a 600°C liberação de sulfatos identificados pelas análises de TGA/DTA e DRX.

2.1 INTRODUÇÃO

A oxidação dos resíduos da extração de pirita é um processo corrosivo permanente que gera efluentes de drenagem ácida de mina (DAM). Águas de DAM contêm concentrações elevadas de ácidos minerais, Fe (II) dissolvido e sulfatos, assim como outros metais dissolvidos, tais como chumbo, cobre, cádmio e arsênio (Johnson e Hallberg, 2005; Marcello *et al.*, 2008).

A neutralização química destes efluentes resulta em um lodo químico instável, rico em metais, que necessita de destinação adequada para minimizar consequências ambientais a longo prazo (Cravotta III *et al.*, 2010; Seo *et al.*, 2012). O armazenamento e a eliminação deste tipo de lodo são dispendiosos e resultam no desperdício de uma quantidade enorme de metais. Para promover o desenvolvimento sustentável, que está fortemente associado com a reutilização de resíduos, é de grande importância maximizar a recuperação e reciclagem desses metais, utilizando o lodo da DAM como matéria prima.

Diante disso, tem sido recentemente proposto a produção de pigmentos (Marcello *et al.*, 2008; Madeira, 2010; Schwarz *et al.*, 2012), coagulantes (Menezes *et al.*, 2009; Madeira, 2010), adsorventes (Bernal, 2012), catalisadores (Andersen *et al.*, 2012), e a recuperação de metais (Wei e Viadero Jr., 2007), a partir da DAM.

A recuperação de metais para aplicações mais nobres também tem sido alvo de pesquisa. Alguns autores têm reportado que podem ser produzidas nanopartículas de óxidos de ferro a partir da drenagem ácida de mina, constituindo-se uma matéria prima alternativa (possivelmente de baixo custo), para substituição de reagentes de qualidade analítica na produção de goetita (Cheng *et al.*, 2011; Andersen *et al.*, 2012), ferridrita (Madeira, 2010) ou magnetita (Wei e Viadero Jr., 2007) com pureza relativamente alta.

Nanopartículas de óxidos de ferro (hematita, magnetita e maguemita) podem ser preparadas por diferentes métodos como sol-gel (Fan *et al.*, 2005), precipitação (Madeira, 2010; Andersen *et al.*, 2012), coprecipitação (Chen e Li, 2010), síntese hidrotérmica (Anjos *et al.*, 2007), ou microemulsão (Bumajdad *et al.*, 2011).

As propriedades das nanopartículas de óxido de ferro têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações, incluindo vedantes e tintas magnéticas, catalisadores, adsorventes, ferrofluidos, bem como em agentes de contraste para ressonância magnética e agentes terapêuticos para o tratamento do câncer (Gupta e Gupta, 2005; Figuerola *et al.*, 2010). Estas aplicações requerem nanomateriais de tamanho específico, forma, características superficiais e, em alguns casos, propriedades magnéticas.

No entanto, para o desenvolvimento de novos produtos e/ou a recuperação de rejeitos, faz-se necessário o conhecimento detalhado das características e propriedades destes materiais, para que possam ser comercializados. São muitas as técnicas de caracterização empregadas no estudo de óxidos de ferro. Dentre as mais difundidas estão as análises texturais, como isotermas de adsorção/dessorção de N₂, que são utilizadas principalmente na determinação da área superficial de sólidos; análises morfológicas, como MEV e TEM, que também podem identificar o tamanho das partículas; análises espectroscópicas como infravermelho e XPS, empregadas para a determinação dos grupos funcionais e da composição elementar da superfície dos óxidos, respectivamente; análises de difração de raios X, para a determinação das fases cristalinas e análises térmicas, que identificam as mudanças ocorridas quando os óxidos de ferro são submetidos a variações de temperatura.

O objetivo deste estudo é a preparação e caracterização de óxidos de ferro e ferro/manganês produzidos a partir da drenagem ácida de mina.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Preparação dos sólidos

Foram utilizados 14 sólidos (LL – lodo lavado - e FeMn – óxidos mistos de ferro e manganês) para a realização deste trabalho. Os LL, num total de seis amostras, eram preparados em laboratório conforme descrito a seguir, enquanto que oito amostras de sólidos de ferro e manganês (FeMn), foram fornecidas pela Carbonífera Criciúma S.A. Todos os sólidos foram preparados a partir do lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) da Carbonífera Criciúma S.A.

O tratamento da DAM é realizado em etapas consecutivas de precipitação com a remoção, em cada etapa do processo, de contaminantes específicos. O tratamento sequencial remove seletivamente componentes majoritários presentes no efluente os quais são indesejáveis (alumínio e sulfato) a produção dos sólidos LL e FeMn, obtendo-se um teor mais elevado de ferro em um lodo precipitado. O processo de tratamento é apresentado no esquema da Figura 2.1. A parte tracejada do esquema da Figura 2.1 é realizada na estação de tratamento da Carbonífera Criciúma.

Na primeira etapa da produção da matéria prima (lodo químico lavado) ocorre a precipitação seletiva do alumínio, realizada na faixa de pH entre 4,0 e 4,5, pela adição da solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) como agente precipitante. Nessa faixa de pH ocorre a máxima remoção do alumínio e mínima remoção de ferro do efluente. Além da remoção do alumínio, ocorre também a remoção de ferro férrico (Fe^{+3}), do sulfato (SO_4^{-2}) e da acidez presente na água.

Nas segunda e terceira etapas do tratamento ocorre a neutralização e oxidação lenta do sobrenadante, respectivamente. Na neutralização o pH da água ácida é elevado lentamente com a adição de soda cáustica diluída. O processo de oxidação ocorre pela aeração do efluente, ocasionando a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} . Como ocorre a formação Fe^{+3} o pH da solução diminui, sendo necessária a adição contínua de soda cáustica durante todo processo de oxidação para o controle do pH do meio reacional. A faixa de pH ideal é de 3,5 a 4,5. Após a completa oxidação do ferro ferroso o material é preparado para

ser utilizado, seguindo assim duas rotas distintas de preparação, conforme Figura 2.1, para a síntese dos LL e FeMn. Mais detalhes do tratamento da DAM estão apresentados em Madeira (2010). A caracterização química da DAM e da matéria prima utilizada (lodo químico lavado), foi realizada por Madeira (2010) e estão apresentadas na Tabela 2.1.

Figura 2.1: Fluxograma da obtenção da matéria prima e dos processo de síntese dos sólidos (LL e FeMn).

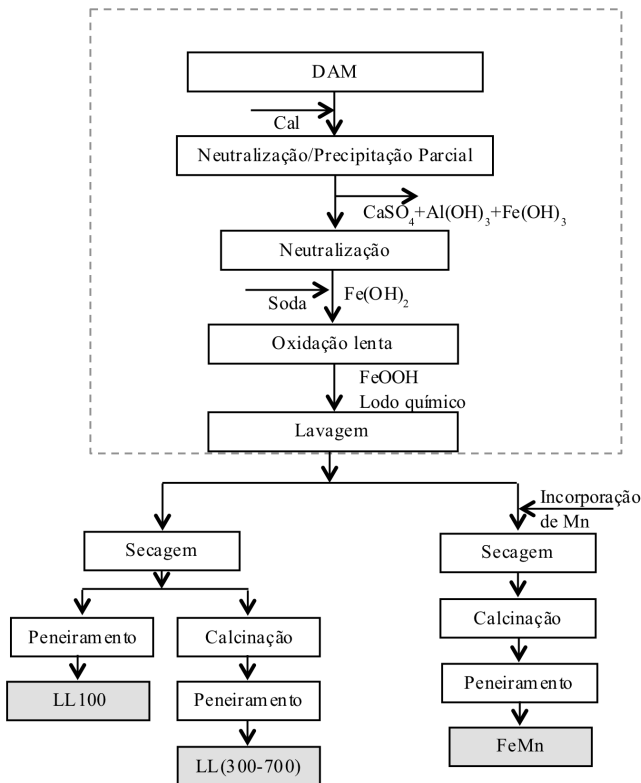


Tabela 2.1: Caracterização da DAM da Carbonífera Criciúma S.A e do efluente que deram origem a matéria prima deste estudo.

Constituintes	DAM	Lodo químico lavado
Fe total (g.L ⁻¹)	8,5	7,4
Al (mg.L ⁻¹)	1.293	209
SO ₄ ⁻² (g.L ⁻¹)	24,3	17
Acidez (g.L ⁻¹ CaCO ₃)	29,8	19,4

Fonte: Madeira, 2010

Na preparação dos LL, a matéria prima (lodo químico lavado) era seca a 100°C e o material resultante submetido à calcinação em mufla a temperaturas na faixa de 300 a 700°C, com rampa de aquecimento de 10°C por minuto. Após atingir a temperatura máxima de calcinação, o sólido permanecia por 4 horas nesta temperatura. Posteriormente, o material era resfriado a temperatura ambiente e peneirado (peneira 200 mesh). Estes materiais foram denominados LL (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Resumo das rotas de preparação e denominação dos sólidos sintetizados.

Designação	Resumo do método de síntese
LL100	LL seco a 100°C
LL300	LL seco a 100°C e calcinado a 300°C
LL400	LL seco a 100°C e calcinado a 400°C
LL500	LL seco a 100°C e calcinado a 500°C
LL600	LL seco a 100°C e calcinado a 600°C
LL700	LL seco a 100°C e calcinado a 700°C
FeMn110a	Mn:Fe = 0,25, seco a 110°C
FeMn200a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 200°C
FeMn300a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 300°C
FeMn500a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 500°C
FeMn110b	Mn:Fe = 0,50, seco a 110°C
FeMn200b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 200°C
FeMn300b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 300°C
FeMn500b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 500°C

Os sólidos fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A foram denominados FeMnXa/b, sendo X a temperatura do tratamento térmico (de 110 a 500°C) e as letras “a” ou “b” referem-se à razão molar Mn:Fe, sendo a= 0,25, e b= 0,5, conforme Tabela 2.2. Os sólidos FeMn foram preparados a partir do lodo químico lavado, ao qual foi incorporado

sulfato de manganês, de pureza analítica (Vetec), nas proporções estabelecidas (Mn:Fe de 0,25 ou 0,5). Após a incorporação o sólido era seco a 110°C e posteriormente calcinado em mufla a temperaturas na faixa de 200 a 500°C. Ao atingir a temperatura máxima de calcinação, o sólido permanecia por 4 horas nesta temperatura. Após, o produto era resfriado a temperatura ambiente e peneirado (200 mesh).

Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

2.2.2 Caracterização dos sólidos (LL e FeMn)

Os sólidos LL e FeMn foram caracterizados por análises de: microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia por energia dispersiva de raios X; adsorção/dessorção de N₂ a 77K; ponto de carga zero (pH_{pcz}), difração de raios X e análise térmica diferencial.

Os sólidos LL também foram caracterizados por análises de microscopia eletrônica de transmissão; espectroscopia fotoeletrônica de raios X, distribuição do tamanho de partícula (lodo químico lavado e o LL300), potencial zeta (lodo químico lavado e o LL300) e espectroscopia de infravermelho (LL300).

2.2.2.1 Morfologia e análise semiquantitativa

A morfologia dos sólidos foi determinada mediante análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6390LV e Microscópio eletrônico de Transmissão JEM-1011, respectivamente, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As análises de MEV foram complementadas com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para determinação semiquantitativa da composição química elementar pontual da superfície, utilizando o NORAN microanálise de raios X acoplado ao microscópio.

2.2.2.2 Área superficial e porosidade

As análises textuais (área superficial (A_s) e porosidade) foram realizadas no equipamento Autosorb AS 1 Quantachrome, da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Foi determinada a quantidade de N₂ adsorvido/dessorvido à temperatura de 77K na superfície das amostras.

Para a determinação da área BET, a região de pressão relativa foi limitada na região de 0,10 a 0,30 (Quantachrome, 2000).

2.2.2.3 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (Cornell e Schwertmann, 2003). A metodologia empregada para sua determinação foi adaptada de Faria *et al.*, 2004. Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos sólidos, alíquotas de 50 mL de solução de NaCl (cloreto de sódio) de 0,01M e 0,1M foram colocadas em erlenmeyers, ajustando-se o pH inicial entre 2 e 12 (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) com soluções de HCl (ácido clorídrico) 0,1M ou NaOH (hidróxido de sódio) 0,1M. Após o ajuste, adicionava-se 0,1g do sólido e deixava-se sob agitação e temperatura ambiente por 24 horas. Transcorrido o tempo, a solução era filtrada para posterior leitura de pH. O pH_{pcz} é o ponto onde a curva do pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ (Faria *et al.*, 2004).

2.2.2.4 Identificação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas dos sólidos foi realizada por análise de difração de raios X (DRX), obtidas no Difratorômetro X'Pert Multi-Purpose Philips com velocidade de varredura de 2°min^{-1} e radiação de Cu $K\alpha$ (0,15 nm), do Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 0-80 graus e as fases cristalinas foram identificadas por referência dos picos padrões do *Joint Committee on Power Diffraction Standards Data*, JCPDS 1993.

A identificação dos picos foi feita através do software Philips, com base no JCPDS. O diâmetro médio dos cristalitos (L_s) foi determinado pela ampliação do pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X por meio da equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1974) conforme equação 2.1.

$$L_s = \frac{k_D \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.1$$

Sendo λ o comprimento de onda do raio X ($\lambda=1,546 \text{ \AA}$); k_D o fator de forma, adotado como 0,9, e β a largura a meia altura do maior pico, em radianos.

2.2.2.5 Análise térmica (TGA)

A análise térmica baseia-se na identificação das mudanças da amostra ocasionadas pela evolução térmica, determinada através da curva termogravimétrica e sua derivada (TGA/DTA). As determinações das curvas termogravimétricas e de suas derivadas foram obtidas no equipamento TDTG60/60H, *Shimadzu*, com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Nas análises foram utilizados cadinhos de platina, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, massa de amostra de $10,00 \pm 0,5 \text{ mg}$, na temperatura ambiente até 950°C .

2.2.2.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada em um espectrômetro VG Microtech modelo ESCA 3000, situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Foi utilizado como fonte de raios x $\text{Mg K}\alpha$ de $1253,6 \text{ eV}$, que é a linha mais intensa, a uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 KV . Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-hemisférico com resolução de $0,8 \text{ eV}$. A calibração da energia foi feita utilizando-se a energia de emissão do $\text{C}(1s)$ fixada em $284,6 \text{ eV}$. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o programa SPD32 e o software VGX900-W, acoplado ao equipamento.

2.2.2.7 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partícula foi realizada em disco de centrífuga (*CPS disc centrifuge* Modelo DC24000, CPS Instruments), operado a velocidade de 24.000 RPM , que mede a velocidade de sedimentação, de acordo com a Lei de Stokes. A Lei de Stokes refere-se à força de fricção exercida em objetos esféricos que se movem no seio de um fluido viscoso (equação 2.2). Sendo assim, a velocidade de sedimentação aumenta com o quadrado do diâmetro da partícula, conforme equação 2.2:

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta} \quad 2.2$$

sendo, V_s a velocidade de sedimentação, g a aceleração da gravidade, η viscosidade do fluido, ρ_p e ρ_f a densidade da partícula e do fluido, respectivamente.

Todas as partículas começam a sedimentação ao mesmo tempo no centro do disco. Partículas de mesmo tamanho, submetidas à mesma velocidade, chegarão ao mesmo tempo ao detector, sendo que as maiores, primeiro.

Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de Oxford (Inglaterra), durante o estágio de doutorado sanduiche.

2.2.2.8 Potencial zeta

Potencial zeta é a medida da magnitude da repulsão ou atração entre as partículas. Sua determinação permite entender o mecanismo de dispersão eletrostática. A carga de superfície ou potencial zeta é o maior fator que determina a mobilidade das partículas em um campo elétrico. O equipamento utilizado para medir o potencial zeta foi Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), do Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de Oxford (Inglaterra).

2.2.2.9 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho (FTIR – *Fourier transform infrared*, sigla em inglês) do sólido LL300 foi obtido no Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de Oxford (Inglaterra). As análises foram realizadas em uma faixa de frequência de 400-4000 cm^{-1} .

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As técnicas de caracterização dos sólidos FeMn foram realizadas apenas para os FeMn300b e FeMn500b, pois resultados preliminares mostram que estes são os óxidos mistos de ferro/manganês com maior atividade catalítica. Os sólidos FeMn não foram analisados em relação a microscopia eletrônica de transmissão; espectroscopia eletrônica de raios X; distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta e infravermelho.

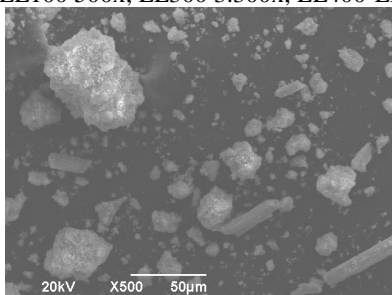
2.3.1 MEV, EDS (LL e FeMn) e TEM (LL)

As análises de MEV e TEM dos sólidos LL (100-700) estão mostradas nas Figuras 2.2 e 2.3, respectivamente, enquanto que as de MEV dos FeMn (300b e 500b) na Figura 2.4. Observa-se nos sólidos LL (Figura 2.2) a formação de agregados de óxidos de ferro, de formas irregulares (ligeiramente arredondadas, visíveis a ampliações maiores que 3300 vezes), com aglomerados de tamanhos de partículas $> 1 \mu\text{m}$, identificados nas ampliações de 15.000 vezes. Gotić e Musić (2007) caracterizaram partículas de goetita, através de MEV, e reportaram resultados semelhantes aos encontrados com 15.000 vezes de ampliação, porém em ampliações maiores, feitas por estes autores, as microestruturas foram melhor avaliadas, possibilitando a identificação de estruturas na forma de fios.

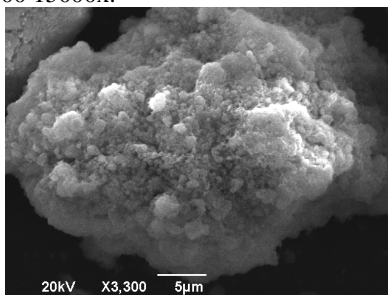
Os resultados de TEM (Figura 2.3) comprovam que a goetita (LL100) obtida a partir do tratamento do lodo químico da DAM apresenta formas arredondadas.

Cornell e Schwertmann (2003) reportaram que hematita obtida em baixas temperaturas mantém a morfologia arredondada dos cristais precursores da goetita, mas a temperaturas maiores que 600°C , o processo de sinterização leva a partículas irregulares de hematita. Resultados semelhantes foram obtidos com os LL (Figuras 2.2 e 2.3), uma vez que não houve diferenças notáveis nas micrografias obtidas para o LL100 (apenas seco) e as outras amostras de LL. Exceto para a amostra aquecida a 300°C (LL300) que pareceu ser mais porosa do que as calcinadas a temperaturas mais elevadas (LL400-700) e para as amostras LL600 e 700 que apresentaram aparência distinta as demais, com característica de material sinterizado.

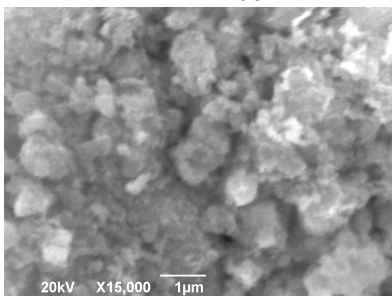
Figura 2.2: Microscopia eletrônica de varredura dos LL (100-700). Ampliação: LL100 500x; LL300 3.300x; LL400-LL700 15000x.



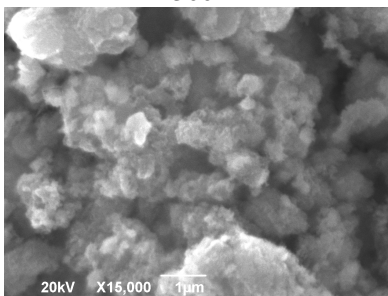
LL100



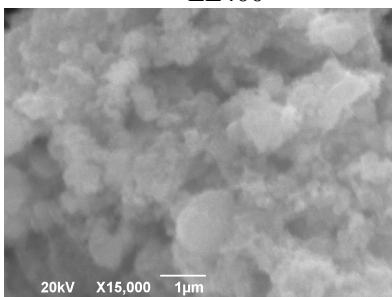
LL300



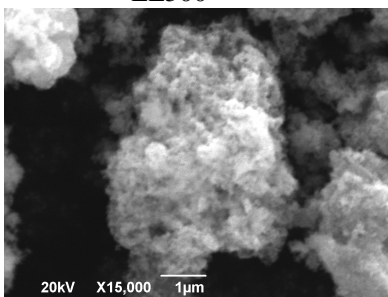
LL400



LL500

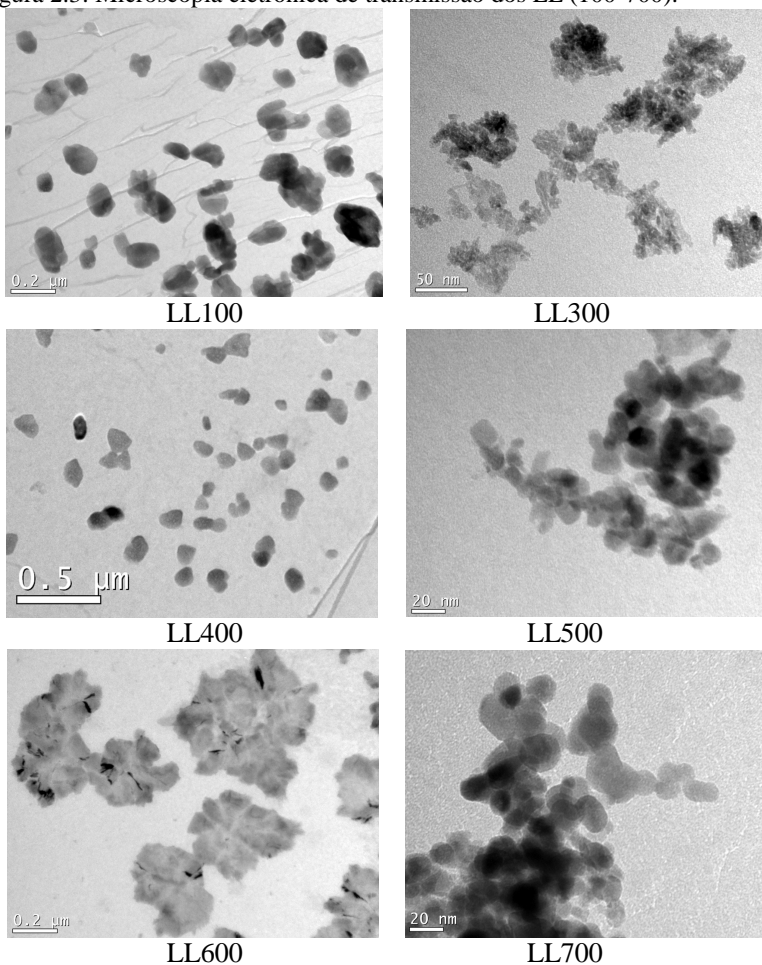


LL600



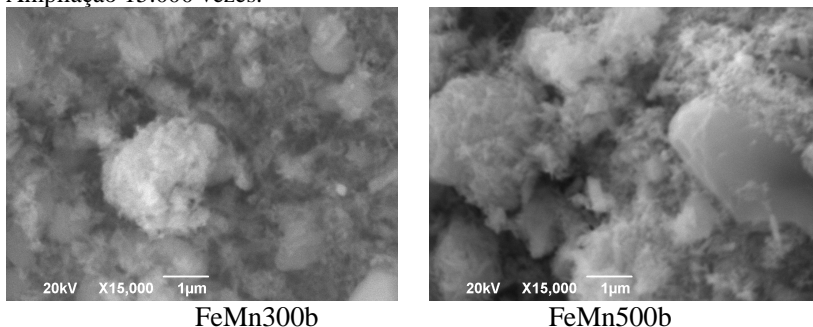
LL700

Figura 2.3: Microscopia eletrônica de transmissão dos LL (100-700).



Os sólidos FeMn (Figura 2.4) apresentaram morfologia menos definida, porém é possível identificar a formação de aglomerados de partículas com arestas irregulares.

Figura 2.4: Microscopia eletrônica de varredura dos FeMn300b e FeMn500b. Ampliação 15.000 vezes.



Os resultados da análise elementar semiquantitativa pontual dos sólidos LL (100-700) e FeMn (300b e 500b) feita mediante EDS, são apresentados na Tabela 2.3. Observa-se que o ferro é o constituinte majoritário em todos os sólidos. Porém, além do ferro há presença de alumínio, silício, cálcio e enxofre, em todas as amostras. Estes elementos químicos são constituintes da matéria prima utilizada no preparo dos sólidos (Tabela 2.1).

Nos LL o teor de enxofre é menor no sólido calcinado a 700°C, indicando influência do tratamento térmico quando a temperatura é superior a 600°C. A ocorrência de cálcio é devido à utilização de cal hidratada no tratamento da DAM.

Foram encontradas em todas as amostras de LL, visíveis nas ampliações de 500 vezes (LL100 na Figura 2.2), estruturas na forma de bastões, que possuem enxofre, cálcio e oxigênio como principais constituintes (Tabela 2.3). Estes constituintes conferem impurezas aos sólidos, porém cabe ressaltar que a matéria prima utilizada neste trabalho é oriunda do tratamento químico da DAM em escala industrial, ou seja, mesmo que ainda existam impurezas as concentrações são pequenas tendo em vista a origem do material utilizado.

Nos sólidos FeMn o teor de ferro é inferior ao dos LL, devido provavelmente a diferenças na composição do lodo químico industrial, ou devido também, ao fato da análise ser pontual. O teor de oxigênio nos dois FeMn é praticamente o mesmo, porém no FeMn500 o teor de manganês é menor comparado ao do FeMn300. Como a incorporação do manganês foi realizada com $MnSO_4$, os FeMn apresentam teor se enxofre superior aos LL.

Os resultados de EDS dos sólidos indicam que este método de preparação é capaz de produzir óxidos de ferro a partir da drenagem

ácida de mina, com alta pureza. No entanto, como a análise é pontual, não é possível afirmar que estes resultados semiquantitativos apresentam-se de forma homogênea na totalidade da amostra. O que é corroborado pelo fato da relação molar Mn:Fe, no FeMn500b, não ser de 0,5.

Tabela 2.3: Resultados da análise elementar por meio de EDS dos sólidos LL (100- 700) e FeMn (300b e 500b), em % de massa.

Cons titu intes	LL 100	LL 300	LL 400	LL 500	LL 600	LL 700	FeMn 300b	FeMn 500b	Bas tões
O	20,8	21,1	19,3	20,1	19,6	19,2	22,9	23,7	29,4
Na	---	0,2	---	---	---	---	2,7	--	---
Al	4,4	5,3	4,8	5,8	5,2	5,2	0,6	2,2	0,5
Si	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	0,4	0,49	---
S	3,3	4,6	4,1	2,8	3,3	1,1	10,1	13,1	30,9
Cl	---	---	---	---	---	---	0,5	0,4	---
Ca	0,9	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	1,3	6,78	34,6
Mn	---	---	---	---	---	---	19,0	12,4	---
Fe	69,7	66,7	69,9	69,4	70,1	72,7	42,4	40,9	4,7

2.3.2 Caracterização textural, área superficial e pH_{pcz} (LL e FeMn) e potencial zeta (LL)

Os resultados das análises de adsorção/dessorção do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido sobre os LL (100-700) são apresentados na Figura 2.5, e sobre os FeMn (FeMn300b e FeMn500b) na Figura 2.6.

Os LL calcinados a temperaturas mais baixa (100 a 400), claramente apresentam isotermas de adsorção do Tipo IV (segundo classificação da IUPAC (Sing, 1982) com pequena histerese. O aumento da temperatura de calcinação desloca a histerese para pressões relativas mais altas, devido ao aumento do tamanho dos poros dos sólidos. Desta forma, a presença de mesoporos é maior nos LL calcinados a menores temperaturas.

Os FeMn também apresentam isoterma do Tipo IV (Sing, 1982) com presença de pequena histerese.

Figura 2.5: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K sobre os LL. Linha cheia – Adsorção. Linha tracejada – dessorção.

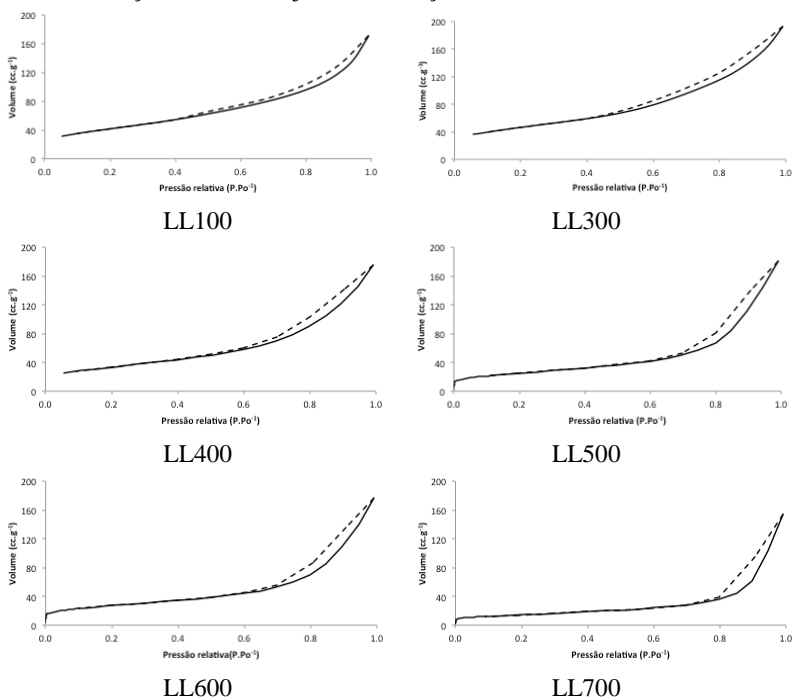
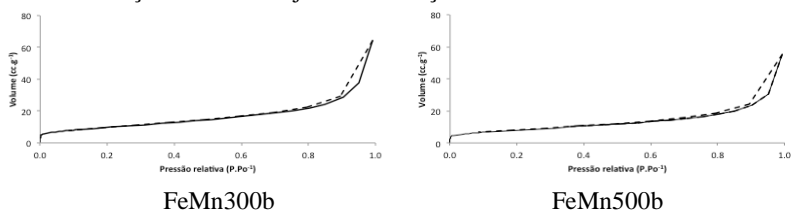


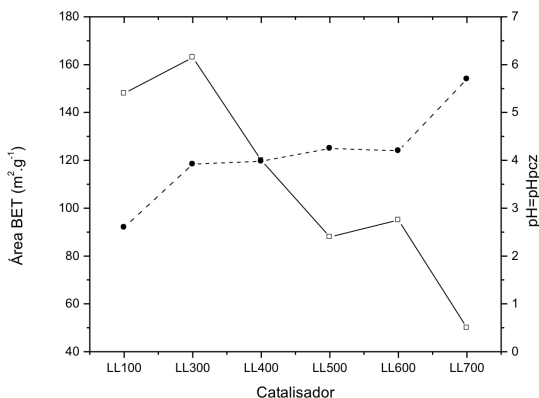
Figura 2.6: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K sobre os FeMn. Linha cheia – Adsorção. Linha tracejada – dessorção.



Os resultados dos parâmetros de adsorção/dessorção física do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido sobre os LL e FeMn são sumarizados na Tabela 2.4. A Figura 2.7 apresenta os resultados das análises de área superficial e dos pontos de carga zero, para os LL (100-700).

Observa-se (Figura 2.7) que o tratamento térmico modifica a área superficial dos LL, que passa por aumento até o tratamento térmico de 300°C e então diminui quando a temperatura de calcinação aumenta. Essa mudança na superfície é reportada por Cornell e Schwertmann (2003). A área superficial geralmente aumenta inicialmente com a expulsão de água, que conduz à formação progressiva de microporos. Com aquecimento acima de 300-350°C, a área superficial diminui, uma vez que, os microporos são transformados em mesoporos, ocorrendo sinterização em temperatura mais elevada. O processo de sinterização leva à formação de agregados de partículas primárias e uma consequente diminuição da área de superfície.

Figura 2.7: Área superficial e ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos sólidos. Linha tracejada – valores de pH_{pcz} . Linha Cheia – valores da área superficial.



A área superficial dos óxidos de ferro depende das condições químicas em que o crescimento dos cristais ocorreu (Cornell e Schwertmann, 2003), conferindo assim valores muito diferentes de área BET reportadas na literatura, como de 25 a $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Chen e Li, 2010; Galeotti *et al.*, 2011). Bumajdad *et al.* (2011), reportaram grande diferença nos resultados de áreas superficial BET para nanopartículas de óxido de ferro, preparadas por microemulsão, com valores de 2 e $315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, devido ao emprego de amônia e hidróxido de tetrabutilamina, respectivamente, como precipitantes.

Contudo, os altos valores de área superficial para temperaturas de tratamento de até 400°C obtidos neste estudo, são condizentes com valores reportados na literatura para sólidos sintetizados a partir de lodos de DAM, com 67,06 e $108,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para goetita e hematita,

respectivamente (Andersen *et al.*, 2012). Porém cabe ressaltar que os LL não são puros e os demais elementos constituintes destes sólidos, como o cálcio e a sílica (resultados de EDS e DRX), podem conferir aumento da área superficial, quando comparada a área superficial da hematita.

Tabela 2.4: Área superficial BET e ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos sólidos LL e FeMn.

Sólido	Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pH_{pcz} ($\pm 0,2$)
LL100	148	2,6
LL300	163	3,9
LL400	120	3,9
LL500	88	4,2
LL600	95	4,2
LL700	50	5,7
FeMn300b	35	5,8
FeMn500b	29	6,2

Os valores das áreas superficiais dos FeMn (Tabela 2.4) foram semelhantes entre si e também diminuíram com o aumento de temperatura, porém os resultados foram muito inferiores aos encontrados para os LL, principalmente quando comparada a temperatura de tratamento.

Os resultados da Tabela 2.4 mostram que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, os valores dos pontos de carga zero dos LL aumentam de 3 para 6. Isto ocorre devido a reações de desidroxilação e a liberação de compostos, principalmente de enxofre. Em temperaturas acima de 600°C o sulfato é decomposto e é eliminado do sólido (Cornell e Schwertmann, 2003), o que levou a pH_{pcz} consideravelmente menos ácido para o LL700. Outra variação do valor pH_{pcz} ocorre com aumento da temperatura do tratamento térmico de 100 para 300°C quando a água adsorvida e grupos OH são libertados, diminuindo a acidez de sólidos.

Os valores de pH_{pcz} dos óxidos de ferro são influenciados por vários fatores, sendo os principais deles a temperatura e a presença de íons externos aos sistema (Cornell e Schwertmann, 2003), o que explica a diferença em relação aos valores encontrados nesta tese, com os reportados na literatura para a goetita e hematita (7,5 - 9,5) (Cornell e Schwertmann, 2003; Chen e Li, 2010).

Os valores dos pH_{pcz} dos FeMn são semelhantes e próximos a neutralidade (Tabela 2.4), apesar de nesses sólidos as concentrações de enxofre serem superiores a dos LL, indicando que o enxofre não está na forma de sulfato. Nogueira (2010) reportou valores semelhantes para espinélios de ferro e manganês sintetizados pelo método sol-gel.

Os potenciais zeta do lodo químico industrial e do LL300 são 1,58 e 6,10 mV, respectivamente e indicam que a carga residual desses sólidos é positiva.

2.3.3 Análise de DRX (LL e FeMn)

Os resultados das análises de DRX dos LL e dos FeMn estão apresentados nas Figuras 2.8 a 2.10.

Observa-se (Figura 2.8) que a temperatura de tratamento influencia na formação das estruturas dos LL, tanto em relação aos óxidos formados quanto a cristalinidade. A cristalinidade dos LL aumentou com o aumento de temperatura de calcinação, verificada pelo sinal/ruído dos picos, que são menores no LL700. As mudanças nas características dos picos das análises de DRX foram maiores com o aumento da temperatura de 100 para 300°C, uma vez que nessa faixa de temperatura ocorre a transformação da goetita para hematita (Cornell e Schwertmann, 2003).

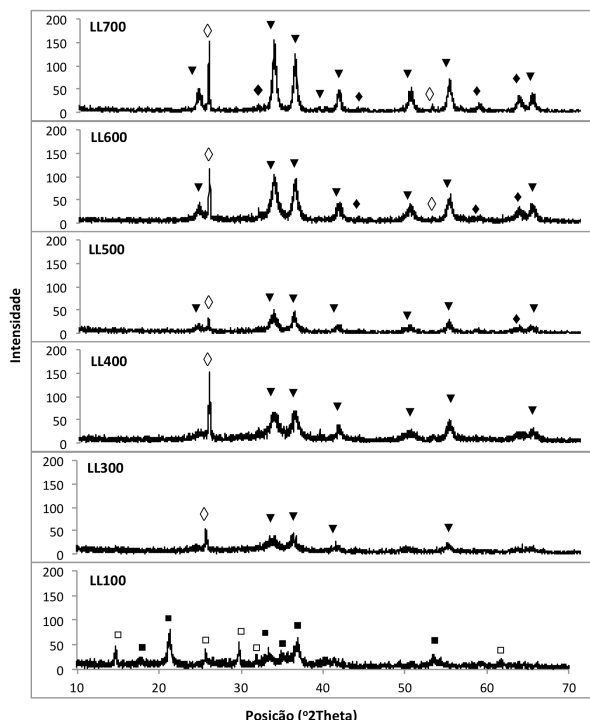
Observa-se que o LL100 é formado de estruturas hidratadas de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Estes elementos são constituintes da matéria prima (Tabela 2.1) utilizada na preparação do sólido, pois nessa temperatura (100°C) não sofrem modificação, uma vez que há, apenas, liberação de água.

O resultado do difratograma de raios X do LL700 indicou a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), grossita (Al_4CaO_7), maguemita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). Observa-se que o aumento de temperatura de calcinação confere mudança de fase dos óxidos, uma vez que segundo Cornell e Schwertmann (2003) os óxidos de ferro III quando submetidos a maiores temperaturas de calcinação tendem à formação de hematita cristalina, que é a fase termodinamicamente mais estável nestas condições. A mudança de fase de goetita para hematita, com o tratamento em temperaturas superiores a 100°C, é identificada pela abstração do pico característico da goetita (aproximadamente nas posições 2θ em 22 e 37).

Porém, também houve formação de estruturas intermediárias, como magnetita e maguemita, com picos característicos na posição 2θ ,

em aproximadamente, 32, 43, 58 e 63. A magnetita, por ser caracterizada como espinelho invertido, possui importante característica para catálise, uma vez que a oxidação e redução são reversíveis em um ciclo redox catalítico. Costa *et al.* (2003), relataram que a magnetita pode ainda ser substituída por uma variedade de cátions metálicos, acarretando mudanças significativas nas propriedades redox e catalíticas destes materiais, bem como melhorar a estabilidade térmica resultando em aumento da atividade catalítica e melhor cristalinidade.

Figura 2.8: Resultados das análises de DRX dos sólidos LL. (□Bassanita, ■Goetita, ▼Hematita, ◇Grossita e ♦Magnetita/Maguemita).



A presença de grossita no LL700, assim como da bassanita no LL100, são impurezas dos sólidos.

Com base na equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1974), os tamanhos médios dos cristalitoss foram calculados a partir da largura do pico a metade do valor máximo. Os tamanhos médios dos cristalitoss

calculados dos LL são menores do que os determinados nas micrografias do MEV (Figura 2.2), mas semelhantes aos do TEM (Figura 2.3) e quase independentes da temperatura de tratamento térmico (Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Tamanho dos cristalitos dos sólidos LL.

Sólido	Tamanho dos cristalitos (nm)*
LL100	14,5
LL300	13,3
LL400	10,8
LL500	15,8
LL600	12,1
LL700	13,9

* Calculado de acordo com a equação de Scherrer usando os resultados de DRX.

Os difratogramas de raios X dos FeMn estão mostrados nas Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente para o FeMn300b e para o FeMn500b, enquanto que as composições das fases cristalinas estão na Tabela 2.6. Observa-se que ambos são constituídos de hematita e de óxi-hidróxido de ferro e manganês. Os outros constituintes são impurezas dos sólidos, e estão presentes por fazerem parte da composição da DAM (Tabela 2.1).

Figura 2.9: Resultados de DRX do FeMn300b. Bir= Birnessita; An=anidrita; SMn= Sulfato de manganês e sódio hidratado; H= Hematita; Br= Braunita e FeMn= Óxi-hidróxido de ferro e manganês.

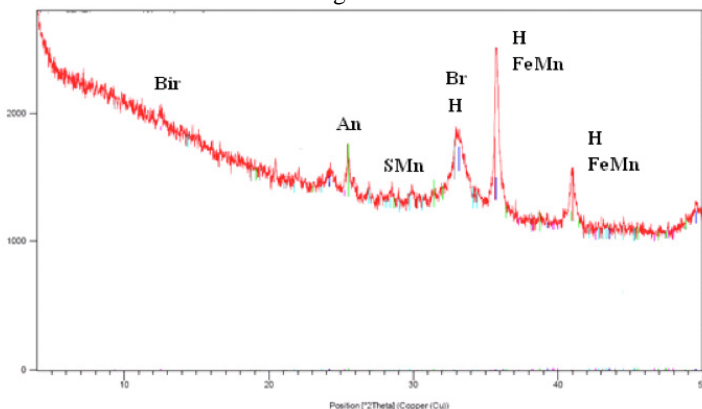


Figura 2.10: Resultados de DRX do FeMn500b. Bir=Birnessita; Tr=tridimita; H=hematita; An=anidrita e FeMn= Óxi-hidróxido de ferro e manganês.

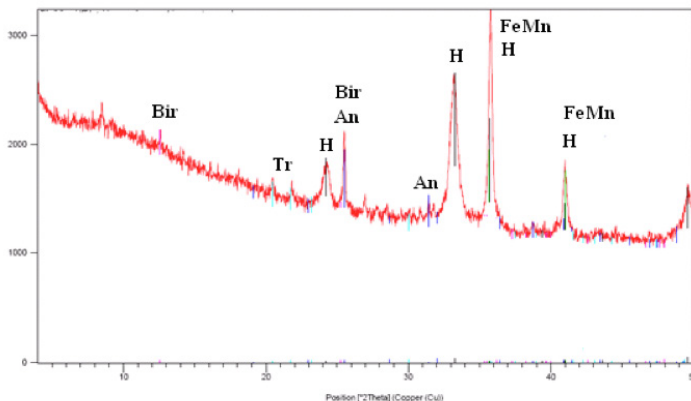


Tabela 2.6: Resultado das análises de DRX dos FeMn.

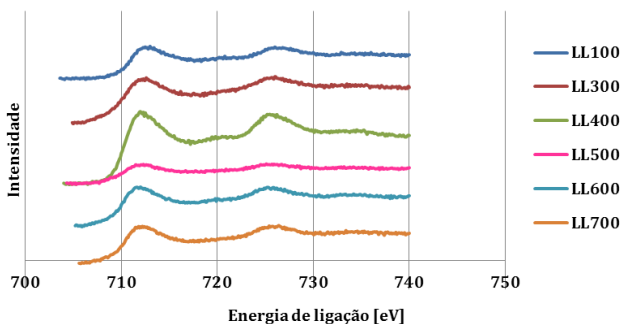
Sólido	Fase Cristalina	Fórmula Química
	Óxi-hidróxido de ferro e manganês	$(\text{Fe}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{OOH}$
FeMn 300b	Hematita	Fe_2O_3
	Anidrita	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$
	Braunita	$\text{CaMn}_{14}^{+3}\text{SiO}_4$
	Sulfato de manganês e sódio hidratado	$\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$
	Birnessita	$\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$
	Óxi-hidróxido de ferro e manganês	$(\text{Fe}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{OOH}$
FeMn 500b	Hematita	Fe_2O_3
	Anidrita	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$
	Tridimita	SiO_2
	Birnessita	$\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_{4,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$

2.3.4 XPS dos LL

Os resultados das análises de XPS apresentaram picos de enxofre (2p), oxigênio (1s), ferro ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) e carbono (1s). Segundo Yamashita e Hayes (2008) o carbono sempre está presente em análises de XPS, sendo comum utilizar seu pico (energia de ligação do carbono 284,6 eV), como referência para correção das energias. As Figuras 2.11 a 2.13 apresentam os resultados, já corrigidos, das análises de XPS dos LL, nas regiões do ferro, oxigênio e enxofre, respectivamente.

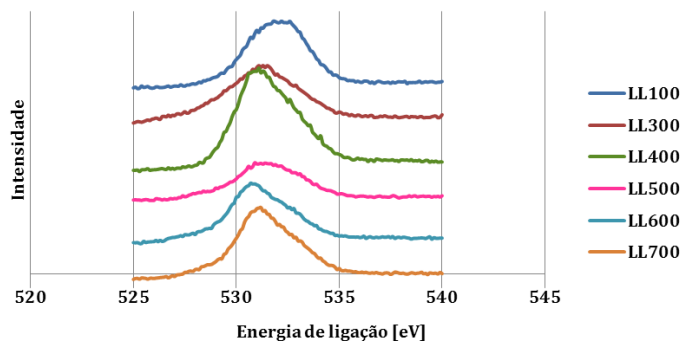
Observa-se na Figura 2.11 os dois picos indicativos dos óxidos de ferro ($Fe\ 2p_{3/2}$ e $Fe\ 2p_{1/2}$) referentes à soma dos picos dos estados de oxidação do ferro Fe^{+3} e Fe^{+2} (Albonetti *et al.*, 2010). Quando nos óxidos de ferro há majoritariamente Fe^{+3} na superfície, o ajuste do pico $Fe\ 2p_{3/2}$ é próximo a 711,2 eV e, quando o Fe^{+2} estiver presente majoritariamente os resultados aparecem em, aproximadamente, 709 eV (Yamashita e Hayes, 2008; Albonetti *et al.*, 2010). Observa-se (Figura 2.11) que o pico do $Fe\ 2p_{3/2}$ está em aproximadamente 711 eV, indicando presença majoritária de Fe^{+3} na superfície das amostras.

Figura 2.11: Análises de XPS dos LL (100-700) na região do $Fe\ 2p_{3/2}$ e $Fe\ 2p_{1/2}$.



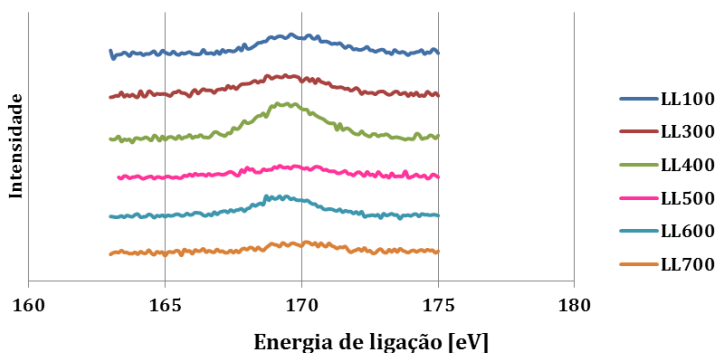
A Figura 2.12 apresenta os resultados das análises de XPS na região de identificação de oxigênio (O_{1s}). O oxigênio pode estar presente na superfície na forma de O^{-2} (presente nos óxidos de ferro) e de OH^{-} (proveniente da goetita ou da umidade da amostra). Porém, apesar da possível presença de diferentes formas de oxigênio, a separação dos picos de oxigênio para identificação das fases na superfície, não foi possível.

Figura 2.12: Análises de XPS dos LL (100-700) na região do oxigênio (O_{1s}).



A Figura 2.13 mostra os espectros XPS na região de identificação de enxofre (S_{2p}). A energia de ligação do S_{2p} corrigida de aproximadamente 169 eV faz referência ao S^{+6} característica do grupo SO_4^{-2} (Perry e Grint, 2008).

Figura 2.13: Análise de XPS dos LL (100-700) na região do enxofre (S_{2p}).



2.3.5 Análise termogravimétrica (LL e FeMn)

As análises térmicas (térmica diferencial e análise termogravimétrica), realizadas em atmosfera de nitrogênio, foram utilizadas para a determinação das mudanças ocorridas nos sólidos, quando submetidos a variações de temperatura.

Os grupos hidroxil (OH^-) e a quantidade de água na superfície dos LL foram determinados pelas curvas termogravimétricas. As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

das amostras LL100 e LL700 estão apresentadas nas Figuras 2.14 e 2.15, respectivamente. Os demais LL apresentaram comportamento semelhante e por isso os resultados não foram mostrados.

Os resultados indicam que a maior parte de perda de massa dos LL ocorre em dois estágios. No LL100 (Figura 2.14) o primeiro estágio ocorre em aproximadamente 107°C, sendo este fenômeno principalmente associado à perda de água da superfície e, um pico endotérmico é observado. A segunda perda de massa, com um máximo em 278°C, está associada à presença de grupos hidroxil estrutural (% OH) e a transformação da goetita para hematita, que comumente ocorre na faixa de 200-300°C (Cornell e Schwertmann, 2003). Este pico é reportado como resultado da formação de um intermediário de goetita (Bumajdad *et al.*, 2011), seguido pela liberação de moléculas de H₂O a partir da reação de transformação da goetita para α -Fe₂O₃, acima de 300°C. Não foram reportados detalhes da composição do intermediário de goetita. Os resultados das termoanálises diferenciais (DTA), referentes à perda de água adsorvida e OH estrutural e também com a transformação de fase, estão associados a fenômenos endotérmicos (Cornell e Schwertmann, 2003).

A perda de massa do LL100 determinada pela análise termogravimétrica (TGA), na faixa de temperatura de 110-450°C é de 15,1%. Esse valor é superior ao reportado na literatura (10,1%) para goetita (Ruan *et al.*, 2001), indicando que há cerca de 5% de unidades de hidroxil em excesso, presentes no LL100. A perda de massa (5,57%) a temperaturas maiores que 600°C é atribuída a eliminação de sulfato (Cornell e Schwertmann, 2003).

Segundo Cornell e Schwertmann (2003) a quantidade de água adsorvida depende do tamanho da partícula e do pré tratamento da amostra. Os resultados das análises térmicas apresentaram dependência com a temperatura de tratamento e consequentemente, com o tamanho da partícula. A temperatura de perda da água adsorvida diminui com o aumento da temperatura de calcinação, passando de 107,49°C no LL100 (Figura 2.14) para 47,34°C no LL700 (Figura 2.15). Também há dependência quanto ao tamanho da partícula, visto que a temperatura de liberação da água adsorvida é maior para os LL que apresentaram maior área superficial, ou seja, no LL100, com área superficial de 148 m².g⁻¹ (Tabela 2.4), a temperatura de liberação da água adsorvida (107,5°C) foi maior que no LL700 (47,34°C) que tem menor área superficial, 50,5 m².g⁻¹ (Tabela 2.4).

Os resultados das análises termogravimétricas dos LL calcinados com temperatura superiores a 300°C não apresentaram pico

endotérmico nas faixas de temperatura de 200-300°C (Figura 2.15), indicando que o tratamento térmico eliminou quase todo o teor de grupos hidroxil e água da superfície dos sólidos.

Figura 2.14: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmica diferencial – DTA (linha cheia) do LL100.

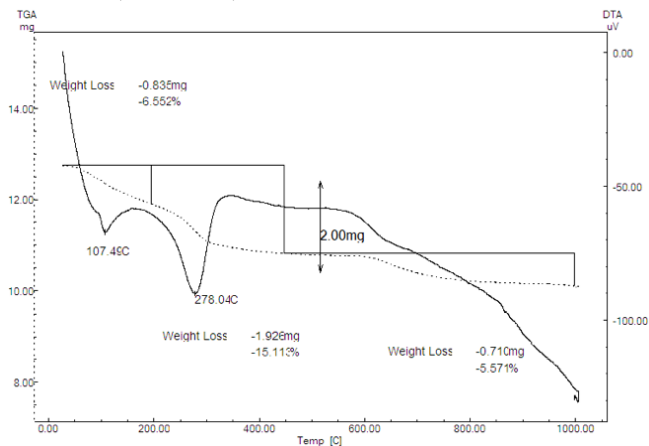
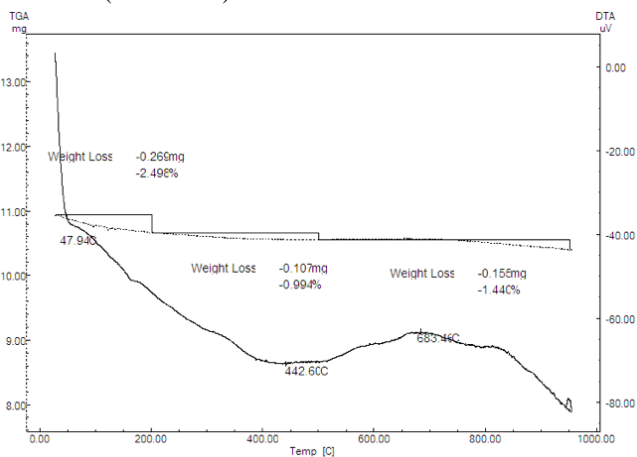


Figura 2.15: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmica diferencial – DTA (linha cheia) do LL700.



A análise termogravimétrica foi realizada para todos os FeMnb, no entanto serão mostrados os resultados dos FeMn300 e 500b, Figuras

2.16 e 2.17, respectivamente, pois os demais apresentaram comportamento semelhante.

Figura 2.16: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmico diferencial – DTA (linha cheia) do FeMn300b.

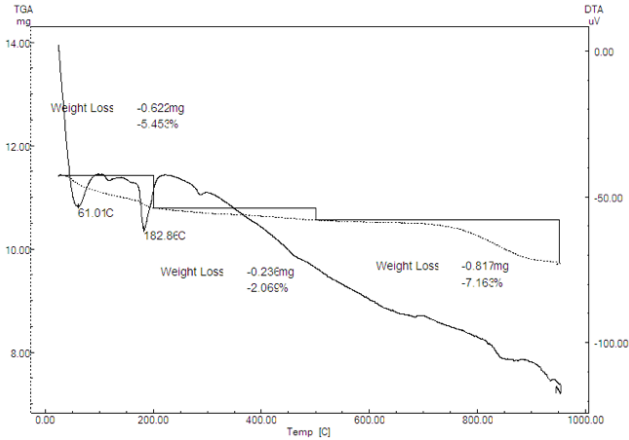
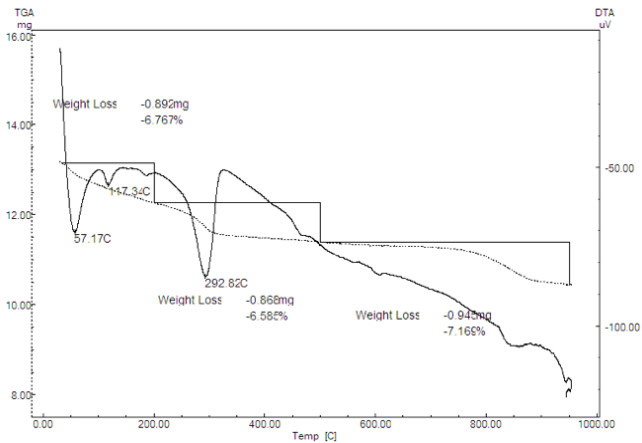


Figura 2.17: Análises termogravimétricas – TGA (tracejada) e térmico diferencial – DTA (linha cheia) do FeMn500b.



Os FeMnb tiveram comportamento semelhante ao dos LL, com uma perda inicial de massa, que variou de 2,22 a 11%, entre temperatura ambiente e 200°C, devido à perda de água adsorvida, seguida de uma perda de massa na faixa de 200 a 450°C (de no máximo 8%), referente

às reações de desidroxilação e uma terceira perda de massa acima de 600°C, devido à eliminação de sulfato.

2.3.6 Distribuição dos tamanhos de partículas

A distribuição dos tamanhos de partículas foi determinada pela velocidade de sedimentação de acordo com a Lei de Stokes. Esta análise é baseada na diferença de sedimentação, a qual considera que a velocidade de sedimentação das partículas do fluido, expostas a uma força de aceleração, é função do seu diâmetro.

As Figuras 2.18 e 2.19 apresentam os resultados das análises de disco de centrífuga para o lodo químico industrial e o LL300, respectivamente. Observa-se que ambos sólidos apresentam distribuição bimodal para o tamanho de partícula, ou seja, com duas faixas de tamanho distintas. A primeira fração do lodo químico (goetita) e do LL300 que sedimenta, tem tamanho de 117,7 e 78,6 nm, respectivamente. Esses resultados mostram que o tamanho de partícula é alterado pelo tratamento térmico, diminuído a escalas nanométricas. Observe-se na Figura 2.19 que a segunda fração de tamanho da hematita corresponde a 371,5 nm.

Figura 2.18: Distribuição do tamanho de partículas do lodo químico industrial.

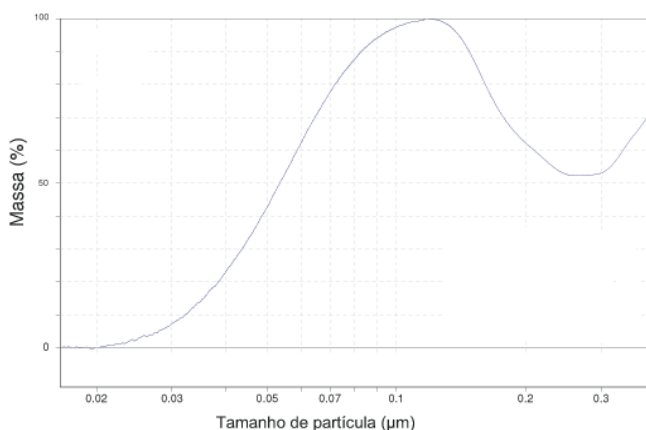
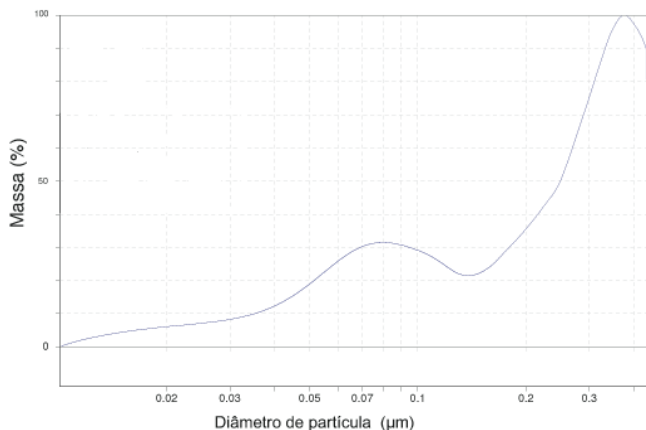


Figura 2.19: Distribuição do tamanho de partículas do LL300.

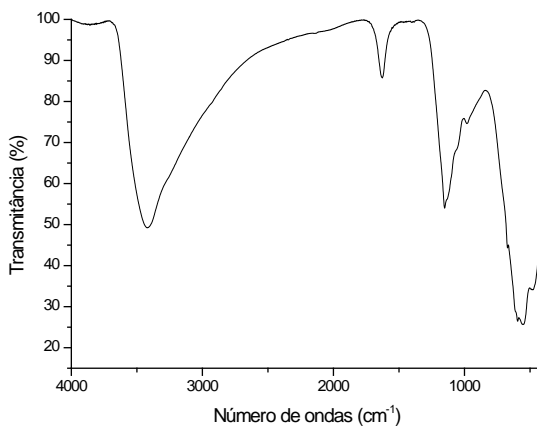
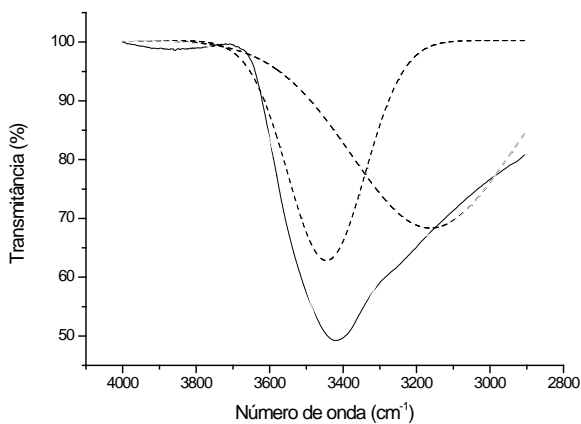


2.3.7 Infravermelho

Os diferentes tipos de grupos funcionais na superfície dos óxidos de ferro, principalmente Fe-O e O-H (Cornell e Schwertmann, 2003), dão origem a vibrações que podem ser identificadas pela análise de FTIR, como mostra na Figura 2.20 que se refere ao espectro de FTIR do LL300.

Observa-se um pico largo e intenso na frequência em $3418,58 \text{ cm}^{-1}$. Vibrações na região de $4000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ podem representar a presença de grupos hidroxilas presentes na superfície do óxido de ferro (Leofanti *et al.*, 1997). Essas vibrações quando referentes ao estiramento OH, podem elucidar se o tipo de ligação dos grupos hidroxilas com o ferro é de coordenação simples, dupla ou tripla (Cornell e Schwertmann, 2003). Bandas de vibração em 3660 cm^{-1} são atribuídas a grupos OH de coordenação simples, enquanto que a frequência em 3484 cm^{-1} é atribuída a grupos OH de dupla ou tripla coordenação (Cornell e Schwertmann, 2003). A Figura 2.21 mostra a desconvolução do pico $3418,58 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se que a desconvolução do pico apresenta densidade semelhante para as duas curvas, indicando que os grupos hidroxilas apresentam coordenação simples (3660 cm^{-1}), dupla e tripla (3484 cm^{-1}) em proporções semelhantes na superfície dos óxidos.

Figura 2.20: Espectro de infravermelho do LL300.

Figura 2.21: Desconvolução do pico 3418,58 cm⁻¹ do espectro de infravermelho do LL300.

O pico em 1626,84 cm⁻¹ também corresponde ao estiramento OH, porém refere-se à presença de água adsorvida no LL300 (Walter, 2006).

Hug (1997) reportou que a presença de sulfato adsorvido na superfície da hematita hidratada apresenta bandas em 1126 e 980 cm⁻¹.

No LL300 foram identificadas vibrações em 1151,42 e 981,7 cm^{-1} , no entanto cabe ressaltar que as diferenças nas frequências dos picos podem ser atribuídas ao tratamento (Hug, 1997), tamanho e forma (Wang *et al.*, 1998) da amostra e do precursor.

2.4 CONCLUSÕES

Foram preparados 14 sólidos a partir do lodo químico industrial (DAM), rico em óxidos e hidróxidos de ferro. Dos sólidos, seis (LL) foram preparados utilizando métodos de precipitação seguidos de tratamento térmico (LL) e oito pela incorporação de manganês ao lodo químico industrial, seguida de tratamento térmico (FeMn).

As análises de caracterização mostraram que há dependência do tratamento térmico nos óxidos formados (LL e FeMn). Nos LL o aumento da temperatura aumenta a cristalinidade e o valor do pH_{pcz} (valores ácidos), mas diminui o valor da área superficial. No entanto, os FeMn não apresentaram dependência com o tratamento térmico para área superficial (baixa área superficial) e pH_{pcz} (valores aproximadamente neutros). Em todos os sólidos (LL e FeMn) o aumento da temperatura de tratamento de 100 para 300°C confere transformação da goetita em hematita e em temperaturas superiores a 600°C, liberação de sulfato, identificados pelas análises de TGA/DTA e DRX. Os resultados de DRX dos sólidos (LL e FeMn) mostraram além da presença de óxidos e hidróxidos de ferro, estruturas cristalinas que constituem impurezas das amostras (cálcio, alumínio, sódio, enxofre), elementos que também foram identificados nas análises de EDS. Os resultados da composição de superfície (XPS) dos LL mostraram presença de picos de enxofre, oxigênio e ferro nos sólidos. Foram encontrados dois picos indicativos dos óxidos de ferro ($\text{Fe } 2\text{p}_{3/2}$ e $\text{Fe } 2\text{p}_{1/2}$) referentes à soma dos picos dos estados de oxidação do ferro Fe^{+3} e Fe^{+2} , porém, Fe^{+3} esta presente em maior quantidade. O oxigênio pode estar presente na superfície na forma de O^{-2} e de OH^{-} , porém sua separação não foi possível. A energia de ligação do S 2p é característica do grupo SO_4^{-2} . A escala manométrica dos sólidos foi comprovada pelas análises de distribuição do tamanho de partículas e de TEM. Os resultados de FTIR mostram a presença de vibrações correspondentes aos grupos hidroxilas e enxofre presentes na superfície do óxido de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBONETTI, S.; BONELLI, R.; DELAIGLE, R. FEMONI, C.; GAIGNEAUX, E. M.; MORANDI V.; ORTOLANI L.; TIOZZO, C.; ZACCHINI, S.; TRIFIRO, F. Catalytic combustion of toluene over cluster-derived gold/iron catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 138-146, 2010.

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, VIVIAN S; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2012.

ANJOS, D. A.; PERUCH, M. G. B.; CASARIL, L.; MADEIRA V.S.; JOSÉ H.J. Synthesis, characterization and adsorption properties of iron oxide nanoparticles obtained from Acid Mine Drainage. **NanoSMat-Conference**, v. 01, p. 01-08, 2007.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BUMAJDAD, A.; ALI, S.; MATHEW, A. Characterization of iron hydroxide/oxide nanoparticles prepared in microemulsions stabilized with cationic/non-ionic surfactant mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, n. 2, p. 282-292, 2011.

CHEN, Y.-H.; LI, F.-A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 277-281, 2010.

CHENG, S.; JANG, J.-H.; DEMPSEY, B. A.; LOGAN, B. E. Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 303-7, 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.** Second ed. Wiley-VCI, 2003. p. 664

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. D. F. F.; OLIVEIRA, L. C., FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; RIOS, R.R.V.A; SILVA, C.N.; LAGO, R.M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525-529, 2003.

CRAVOTTA III, C. A.; BRIGHTBILL, R. A.; LANGLAND, M. J. Abandoned mine drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 1. Stream Water Quality Trends Coinciding with the Return of Fish. **Mine Water and the Environment**, v. 29, n. 3, p. 176-199, 2010.

FAN, M.; BOONFUENG, T.; XU, Y.; AXE, L.; TYSON, T. A. Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 39-48, 2005.

FARIA, P. C. C.; ORFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043-52, 2004.

FIGUEROLA, A.; CORATO, R. DI; MANNA, L.; PELLEGRINO, T. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. **Pharmacological Research**, v. 62, n. 2, p. 126-143, 2010.

GALEOTTI, F.; BERTINI, F.; SCAVIA, G.; BOLOGNESI, A. A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 2, p. 540-547, 2011.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO_4 solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 445-453, 2007.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, jun 2005.

HUG, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 422, n. 188, p. 415-422, 1997.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **The Science of the Total Environment**, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, 2005.

KLUG, H. .; ALEXANDER, L. . **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. Second ed. ed., 1974.

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 307-327, 1997.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado**. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MARCELLO, R. R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G.; BERNARDIN, A M. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280-1284, 2008.

MENEZES, J. C. S. S.; SILVA, R. A.; ARCE, I. S.; SCHNEIDER, I. A. H. Production of a Poly-ferric Sulphate chemical coagulant by selective precipitation of iron from Acidic Coal Mine Drainage. **Mine Water and the Environment**, v. 28, n. 4, p. 311-314, 2009.

NOGUEIRA, M. R. C. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PERRY, D. L.; GRINT, A. **Application of XPS to coal characterization**. 2008.

QUANTACHROME. **An Introduction to BET Theory**. 2000.

SCHWARZ, M.; VEVERKA, M.; MICHALKOVÁ, E.; LALÍK, V.; VEVERKOVÁ, D. Utilisation of industrial waste for ferrite pigments production. **Chemical Papers**, v. 66, n. 4, p. 248-258, 2012.

SEO, J.; KANG, S.-W.; JI, W.; JO, H.-J.; JUNG, J. Potential risks of effluent from acid mine drainage treatment plants at abandoned coal mines. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 6, p. 990-996, 2012.

SING, K. S. . Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

WALTER, D. Characterization of synthetic hydrous hematite pigments. **Thermochimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 195-199, 2006.

WANG, Y.; MURAMATSU, A.; SUGIMOTO, T. FTIR analysis of well-defined alfa Fe₂O₃ particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 134, n. 3, p. 281-297, 1998.

WEI, X.; VIADERO JR., R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1-3, p. 280-286, 2007.

YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2441-2449, 2008.

3 ÓXIDOS DE FERRO E FERRO/MANGANÊS PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA APLICADOS NA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO H₂O₂

RESUMO

Óxidos metálicos de transição são catalisadores ativos em reação redox. Quando combinados a um agente oxidante, como o H₂O₂, podem ser utilizados no tratamento de efluentes, constituindo assim um dos mais eficientes processos oxidativos avançados. Neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica de óxidos de ferro e ferro/manganês, para decompor H₂O₂ em solução aquosa, como etapa da reação de iniciação de formação de radicais livres. Os catalisadores foram produzidos a partir de lodo químico industrial, constituído principalmente de óxidos de ferro. A cinética de decomposição catalítica do H₂O₂, em reator batelada, foi avaliada pela medição do volume de O₂ produzido, em função do tempo, a 25°C. Os resultados das cinéticas de decomposição do H₂O₂, na presença dos óxidos de ferro, apresentaram constante de velocidade global da reação de $5,5 (\pm 2,0) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, independente da temperatura de calcinação. O óxido de ferro/manganês apresentou constante de velocidade de segunda ordem, $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, superior aos óxidos de ferro e, dependente da relação molar Fe:Mn e da temperatura de calcinação.

3.1 INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias alternativas para a degradação de compostos recalcitrantes em tempos relativamente curtos. São baseados na formação de radicais hidroxila (HO[•]), altamente oxidantes, que devido a esta característica podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos promovendo sua mineralização. Entre os POA's, os processos que utilizam H₂O₂ são extensivamente utilizados, seja em combinação com a irradiação UV (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012), com catalisadores homogêneos (Jagadevan *et al.*, 2011; Guimarães *et al.*, 2012) ou heterogêneos (Xue *et al.*, 2009). Nos processos catalíticos (homogêneos ou heterogêneos) a eficiência da mineralização está relacionada à habilidade e atividade do catalisador na decomposição do H₂O₂ para formar radicais livres.

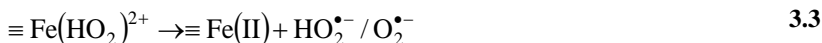
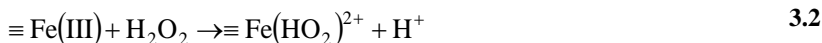
Diversos mecanismos têm sido propostos para a decomposição catalítica do H₂O₂ (Lin e Gurol, 1998; Andreozzi *et al.*, 2002; Gordon e Marsh, 2009), porém os mais aceitos para a peroxidação catalítica

heterogênea de compostos orgânicos descrevem como característica importante do catalisador sua habilidade e atividade na adsorção do peróxido de hidrogênio, seguida pela decomposição para formar radicais HO^\bullet , que reagem rapidamente com compostos orgânicos dissolvidos e/ou adsorvidos no sólido (Lin e Gurol, 1998).

Desta forma, a avaliação da atividade do catalisador para aplicações ambientais também pode ser estabelecida pelo estudo da atividade na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio (Do *et al.*, 2009).

Apesar de reportado na literatura que óxidos metálicos (Fe (Huang e Huang, 2008; Huang *et al.*, 2009), Mn (Shaheen e Selim, 1998), dentre outros) apresentam atividade catalítica na peroxidação de compostos orgânicos, o mecanismo da reação de iniciação de formação de radicais livres oxidantes, ainda é controverso.

Para explicar as intereções que ocorrem na superfície entre o óxido de ferro e o H_2O_2 , na ausência de compostos orgânicos, autores têm usado três reações heterogêneas análogas às reações em solução (equações 3.1 a 3.3) (Lin e Gurol, 1998).



Considerando que o pKa do $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ é 4,8, a geração dos ânions hiperóxidos $\text{HO}_2^{\bullet-}$ pode ser desprezada em pH neutro. O radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ reage conforme equação 3.4:



Lin e Gurol (1998) propuseram que o mecanismo de decomposição do H_2O_2 é similar ao modelo de velocidade de Langmuir-Hinshelwood e pode ser expresso pela equação 3.5:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_2[\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad 3.5$$

sendo K e k_2 as constantes de equilíbrio e velocidade, respectivamente. Para baixas concentrações de H_2O_2 , ou seja, $K[H_2O_2] \ll 1$, a equação 3.5 pode ser reduzida para expressão cinética de segunda ordem, conforme equação :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2[Fe][H_2O_2] = k_1[H_2O_2] \quad 3.6$$

Onde: $k_1 = k_2[Fe]$

Outra questão importante, a ser investigada na catálise heterogênea do H_2O_2 , é se as reações de oxidação/redução na superfície do óxido podem diminuir a ação dos sítios dos óxidos, transformando-os a estados de oxidação solúveis ou menos estáveis, ou levando à formação de precipitados amorfos na superfície da fase cristalina (Lin e Gurol, 1998).

A decomposição catalítica de H_2O_2 por Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} solúveis, conforme equação 3.1, é bem esclarecida na literatura (Haber e Weiss, 1934). Entretanto as diferentes formas cristalinas dos óxidos e hidróxidos de Fe^{+2}/Fe^{+3} (goetita, hematita, magnetita) e ferro/manganês apresentam atividades diferentes dependendo da estrutura e composição dos óxidos, as quais serão inerentes ao método de preparação (tempo e temperatura de calcinação) e, estes aspectos ainda necessitam se esclarecer.

O objetivo deste trabalho é avaliar a atividade catalítica de óxidos de ferro e ferro/manganês preparados a partir do lodo químico industrial, para decompor H_2O_2 em solução aquosa, como etapa da reação de iniciação de formação de radicais livres.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Sólidos

Foram utilizados 14 óxidos de ferro e ferro/manganês para a realização deste trabalho. Todos os sólidos foram preparados a partir do lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) de uma indústria carbonífera.

Para o preparo dos sólidos LL, o material precursor (lodo químico) foi tratado por processos de precipitação seguidos de tratamento térmico na faixa de 100 a 700°C, por quatro horas (maiores

detalhes Capítulo 2). Foram preparados seis sólidos denominados LL, conforme Tabela 3.1.

Os demais óxidos de ferro/manganês, denominados FeMn, foram fornecidos pela indústria carbonífera. A fonte de ferro destes óxidos também foi o lodo químico, ao qual foi incorporado manganês (MnSO_4) em diferentes proporções conforme Tabela 3.1. Maiores detalhes sobre a rota de preparação dos sólidos estão apresentados no Capítulo 2 desta tese.

Tabela 3.1: Resumo das rotas de preparação e denominação dos sólidos sintetizados.

Designação	Resumo do método de síntese
LL100	LL seco a 100°C
LL300	LL seco a 100°C e calcinado a 300°C
LL400	LL seco a 100°C e calcinado a 400°C
LL500	LL seco a 100°C e calcinado a 500°C
LL600	LL seco a 100°C e calcinado a 600°C
LL700	LL seco a 100°C e calcinado a 700°C
FeMn110a	Mn:Fe = 0,25, seco a 110°C
FeMn200a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 200°C
FeMn300a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 300°C
FeMn500a	Mn:Fe = 0,25, seco a 100°C e calcinado a 500°C
FeMn110b	Mn:Fe = 0,50, seco a 110°C
FeMn200b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 200°C
FeMn300b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 300°C
FeMn500b	Mn:Fe = 0,50, seco a 100°C e calcinado a 500°C

A Tabela 3.2 apresenta a caracterização dos óxidos sintetizados a partir da DAM.

Peróxido de hidrogênio a 33% (Hidropox 500, Degussa) foi utilizado como oxidante e mantido em ambiente escuro sob temperatura inferior a 5°C. Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

Tabela 3.2: Área superficial BET e pH_{pcz} dos LL (100-700) e de dos FeMn utilizados na decomposição catalítica do H_2O_2 .

Sólidos	A_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pH_{pcz}
LL100	148	2,6
LL300	163	3,9
LL400	120	3,9
LL500	88	4,2
LL600	95	4,2
LL700	50	5,7
FeMn300b	35	5,8
FeMn500b	29	6,2

3.2.2 Determinações analíticas

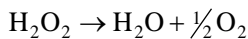
Os parâmetros analíticos utilizados neste trabalho foram: pH, ferro total solúvel e manganês (II) solúvel. Todos os procedimentos foram realizados segundo metodologia descrita por Standard Methods (APHA, 1995).

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. As análises de ferro total e manganês (II) dissolvidos na fase líquida, foram realizadas por métodos espectrofotométricos (DR 5000-HACH), utilizando kits de reagente da HACH para ferro total (método 8008) e para o manganês (método 8034).

3.2.3 Cinéticas de decomposição catalítica do H_2O_2

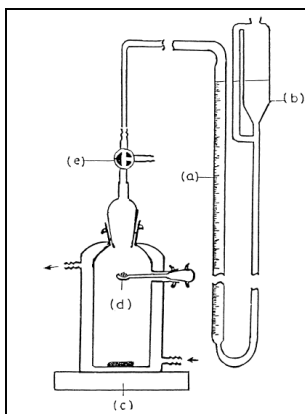
O sistema volumétrico utilizado nos experimentos que avaliaram a decomposição catalítica do H_2O_2 , na presença dos sólidos, está representado na Figura 3.1.

O sistema era constituído de um reator fechado com capacidade de 200 mL, ao qual é acoplado um dispositivo que permite a adição do sólido sem que seja necessária a abertura do reator. O reator é encamisado, o que possibilita avaliar a cinética de reação sob diferentes temperaturas. Um manômetro do tipo tubo em U possibilita a medida do volume do oxigênio produzido na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. A concentração de H_2O_2 em cada tempo era determinada através do balanço de massa, equação 3.7.



O sistema volumétrico era constituído de: (a) bureta graduada, (b) recipiente para igualar pressão interna com pressão atmosférica, (c) agitador magnético e reator de 200 mL com colher de vidro carregada com massa de catalisador; (d) jaqueta externa conectada a um banho termostático e (e) dispositivo para ajuste de nível zero da bureta.

Figura 3.1: Sistema volumétrico utilizado para a determinação do volume de O_2 gerado pela reação de decomposição catalítica do H_2O_2 (Shaheen e Selim, 1998).



A cinética de decomposição catalítica do H_2O_2 foi avaliada através do acompanhamento do volume de oxigênio produzido pela decomposição do H_2O_2 em função do tempo (Figura 3.1). Através do balanço de massa, a quantidade de H_2O_2 remanescente na fase líquida na solução era calculada.

A cinética de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio foi avaliada para diferentes concentrações de H_2O_2 (0,004 a 0,02 mol.L^{-1}) na presença de diferentes concentrações de sólido (1 a 3 g.L^{-1} para os LL e 0,5 a 2 g.L^{-1} para o FeMn). O valor do pH foi o mesmo do pH_{pcz} , característico de cada sólido. O valor do pH era medido no início e no término da reação, sendo que este permanecia inalterado em todos os experimentos.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As cinéticas de decomposição catalítica do H_2O_2 na presença dos óxidos (LL e FeMn) foram avaliadas em relação ao efeito de concentração de H_2O_2 e ao efeito da dosagem de catalisador. Todos os experimentos foram realizados sem alteração de pH ($\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$), pois nesta condição a decomposição do H_2O_2 sobre os diferentes sólidos (LL e FeMn) pode ser comparada, uma vez que os grupos hidroxil superficiais apresentam a mesma natureza ácido/base (Pechenyuk, 1999).

3.3.1 Atividade catalítica dos LL

3.3.1.1 Efeito da concentração inicial de H_2O_2

O efeito da concentração de H_2O_2 , na presença de 2 g.L^{-1} de sólido, com pH no valor do pH_{pcz} , foi determinado para todos os LL (Tabela 3.3). A Figura 3.2 mostra as cinéticas de decomposição do H_2O_2 na presença dos LL, em escala logarítmica.

Observa-se pela linearidade dos ajustes (Figura 3.2) que a cinética de decomposição do H_2O_2 obedece ao comportamento de reação de pseudo primeira ordem em relação à concentração de H_2O_2 (equações 3.8 e 3.9). O mesmo modelo cinético para a decomposição do H_2O_2 por óxidos de ferro foi reportado na literatura por outros autores (Huang *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2008; Xue *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009).

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2] \quad 3.8$$

$$\ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}\right) = -k_1 t \quad 3.9$$

Sendo k_1 a constante cinética de pseudo primeira ordem e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ as concentrações de H_2O_2 em solução para os tempos t e zero, respectivamente.

Os valores das constantes cinéticas para a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio utilizando os diferentes sólidos (LL100-700) para as diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio são semelhantes e da ordem de $(3,0 \pm 2,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Tabela 3.3).

Figura 3.2: Cinéticas de decomposição do H_2O_2 na presença dos diferentes LL com diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: $[\text{LL}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$:

■ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; ● $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e ▲ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$.

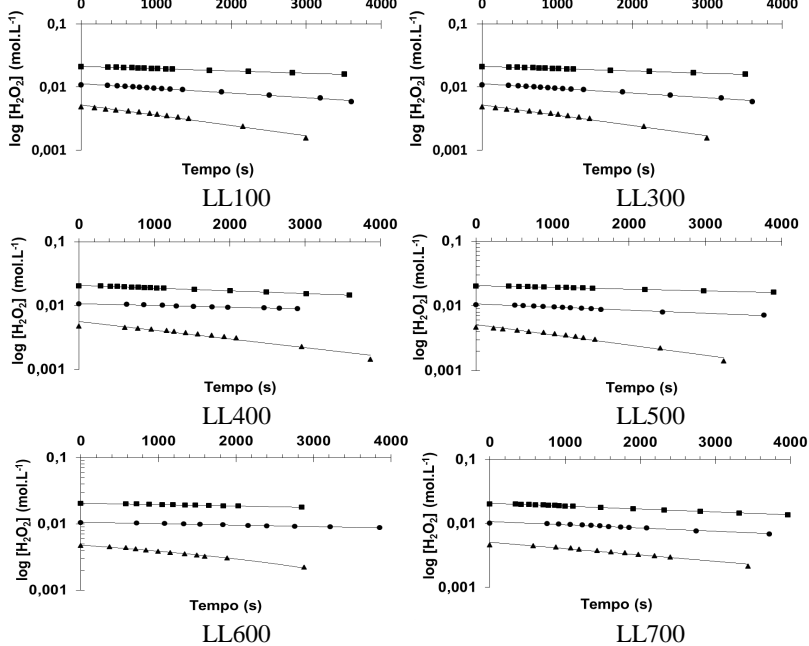


Tabela 3.3: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem dos diferentes LL em relação à concentração inicial de H_2O_2 e à dosagem de catalisador.

Sólido	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L^{-1})	Massa LL (g.L^{-1})	k_1 (s^{-1}) ($\times 10^{-4}$)	R^2
LL100	0,020	2,03	2,1	0,99
LL100	0,010	2,01	1,4	0,99
LL100	0,004	2,08	4,1	0,99
LL300	0,020	2,02	1,1	0,99
LL300	0,010	2,10	1,8	0,99
LL300	0,004	1,99	5,3	0,98
LL400	0,020	1,99	1,0	0,99
LL400	0,010	2,02	3,0	0,99
LL400	0,004	2,04	0,7	0,99
LL500	0,020	2,06	2,1	0,99
LL500	0,010	2,05	0,9	0,98
LL500	0,004	2,05	1,2	0,98
LL600	0,020	2,03	3,4	0,99
LL600	0,010	2,01	3,2	0,99
LL600	0,004	2,1	0,7	0,99
LL700	0,020	1,99	1,0	0,99
LL700	0,010	1,98	1,3	0,99
LL700	0,004	2,05	2,6	0,99
*LL600	0,010	1	2,1	0,99
**LL600	0,010	1	2,5	0,99

* primeira reação

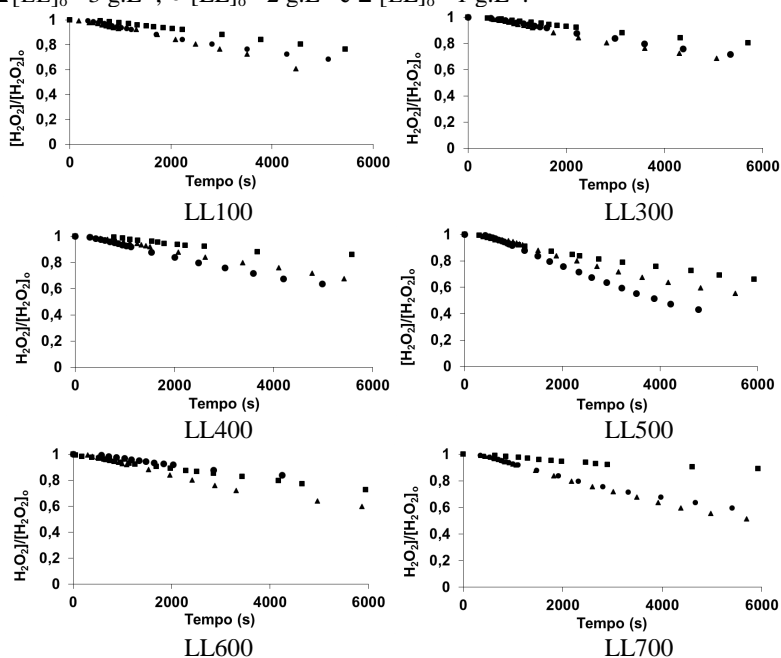
** com sólido reagido após seco (reuso do catalisador)

3.3.1.2 Efeito da dosagem de LL

Para determinar o efeito da dosagem de catalisador na velocidade de decomposição do H_2O_2 na presença dos diferentes LL, foram realizados experimentos com diferentes dosagens de LL (variando de zero a 3 g.L^{-1}) para a mesma concentração inicial de H_2O_2 ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) com o valor do pH igual ao do $\text{pH}_{\text{péz}}$. A Figura 3.3 apresenta os resultados da decomposição do H_2O_2 na presença dos LL.

Observa-se (Figura 3.3) que, de uma forma geral, os resultados das cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença dos LL, mostraram-se dependentes da dosagem de catalisador.

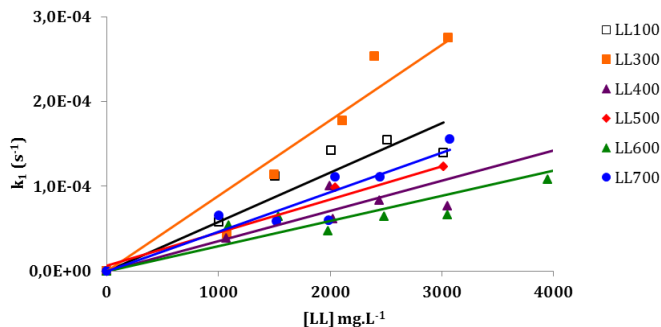
Figura 3.3: Cinética de decomposição do H_2O_2 na presença de diferentes dosagens de LL. Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; \blacktriangle $[\text{LL}]_0 = 3 \text{ g.L}^{-1}$; \bullet $[\text{LL}]_0 = 2 \text{ g.L}^{-1}$ e \blacksquare $[\text{LL}]_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$.



Deste modo, a concentração dos sítios ativos constitui importante fator dessas reações. Os resultados da Figura 3.4 mostram que as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem são proporcionais ao aumento da dosagem de LL, como descrito na equação 3.6.

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad 3.6$$

Figura 3.4: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem como função da dosagem de LL.



A Tabela 3.4 mostra os valores das constantes de velocidade de pseudo segunda ordem em relação à massa (k_2) e normalizadas para a área superficial BET de diferentes óxidos de ferro (k_{2s}) para a decomposição do H_2O_2 .

Tabela 3.4: Valores das constantes de velocidade de pseudo segunda ordem em relação a massa (k_2) e normalizadas para a área superficial BET (k_{2s}) de diferentes óxidos de ferro para a decomposição do H_2O_2 .

Sólidos	k_2 ($s^{-1}L.mg^{-1}$) ($\times 10^{-8}$)	k_{2s} ($s^{-1}L.m^{-2}$) ($\times 10^{-7}$)
LL100	$5,2 \pm 1,0$	3,93
LL300	$8,9 \pm 1,3$	5,44
LL400	$3,6 \pm 0,7$	2,98
LL500	$4,4 \pm 0,6$	5,08
LL600	$3,2 \pm 0,4$	3,45
LL700	$4,6 \pm 0,8$	9,26
Goetita^a	0,88	2,17
Goetita^b	1,67	3,00
Hematita^a	0,14	1,50
Ferridrita^a	15,0	7,83

a) Huang et al., 2001; b) Valentine e Wang, 1998.

Os valores das constantes cinéticas de pseudo segunda ordem são consistentes com resultados reportados na literatura para outros estudos (Valentine e Wang, 1998) e variam até um fator de 2-3 vezes para os

diferentes LL quando expressos em termos de massa ou de área superficial BET.

Baseado nas similaridades entre os valores das constantes de pseudo segunda ordem determinadas nesta tese e as reportadas na literatura por Valentine e Wang (1998) e Huang *et al.* (2001) para reagentes de pureza analítica, o lodo químico produzido no tratamento ativo da drenagem ácida de mina é potencialmente uma fonte de material adequado para a produção de catalisadores de óxido de ferro com uma qualidade comparável aos produzidos utilizando reagentes de grau analítico.

3.3.1.3 Reações de decomposição catalítica na superfície dos sólidos

As reações superficiais podem levar a transformações importantes nas características da superfície do óxido, modificando desta forma, a velocidade de decomposição do H_2O_2 . As reações de superfície que podem ocorrer são inerentes a cada tipo de óxido de ferro. É importante identificar no sistema H_2O_2 /óxido de ferro se as reações de oxidação/redução na superfície do sólido podem transformar as partículas do óxido de ferro em estados menos estáveis e mais solúveis.

Para tanto, avaliou-se a possibilidade da reação de decomposição catalítica do H_2O_2 ocorrer em fase homogênea, ou seja, na presença de ferro solúvel. Assim, o LL600 era utilizado mais de uma vez (após seco a temperatura ambiente) para determinar seu comportamento na decomposição catalítica do H_2O_2 , uma vez que, se houve lixiviação da fase ativa e/ou desativação do catalisador, menor seria a eficiência de decomposição do H_2O_2 pelo LL600. Além de avaliar o comportamento do LL600 reagido, também eram determinadas as concentrações de ferro total solúvel ao final das reações.

Os resultados dos experimentos (Tabela 3.3) mostram que as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem apresentam valores semelhantes, $2,1 \times 10^{-4} s^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$, respectivamente para a reação na presença do sólido utilizado pela primeira vez e com o sólido reutilizado. As concentrações de ferro total solúvel apresentaram valores pequenos ($\leq 0,6 mg.L^{-1}$). Esses resultados indicam que não há lixiviação apreciável de ferro para solução aquosa, pelo menos não em concentrações suficiente que altere a cinética de decomposição do H_2O_2 .

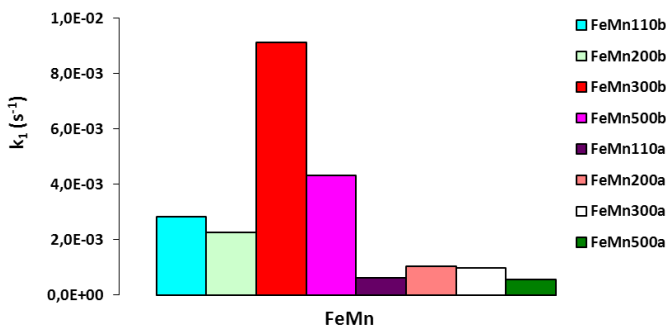
Desta forma, pode-se concluir que nessas condições experimentais, a reação de decomposição do H_2O_2 não ocorre em fase homogênea, assim como o H_2O_2 não altera a reatividade da superfície e

a estrutura das partículas dos catalisadores, uma vez que não variou com o uso deste, por mais de uma vez.

3.3.2 Atividade catalítica dos FeMn

A Figura 3.5 apresenta os resultados da decomposição do H_2O_2 na presença dos diferentes FeMn. Observa-se que os sólidos com relação molar Mn:Fe de 0,5 (FeMnb) apresentaram eficiência superior na decomposição do H_2O_2 . A decomposição do H_2O_2 na presença dos FeMnb mostra-se dependente da temperatura de calcinação, sendo melhor para o sólido calcinado a 300°C . Possivelmente o melhor desempenho dos sólidos FeMn300b e FeMn500b, deve-se a formação de composto misto de ferro e manganês identificado nos resultados de DRX, apresentadas no Capítulo 2. Este favorecimento ocorre devido à presença simultânea dos estados reduzido do manganês e oxidado do ferro, o que promovem o compartilhamento de elétrons favorecendo as reações de oxidação e redução na superfície do sólido.

Figura 3.5: Decomposição do H_2O_2 na presença dos FeMn. Condições experimentais: FeMna (R=0,25) e FeMnb (R=0,5); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{FeMn}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$



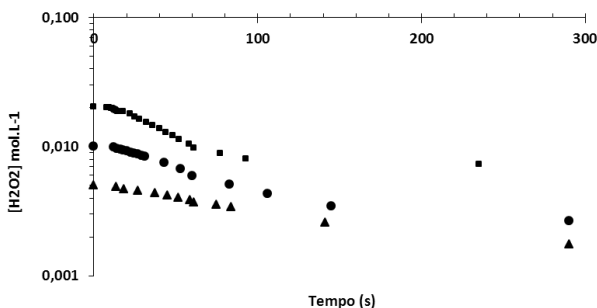
Os resultados evidenciam que o FeMn300b apresenta atividade superior, dentre os FeMn, na decomposição do H_2O_2 . Por isso, a cinética de decomposição catalítica do H_2O_2 foi avaliada apenas na presença do FeMn300b, em relação ao efeito da concentração de H_2O_2 e da dosagem de catalisador.

3.3.2.1 Efeito da concentração de H_2O_2 na cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os experimentos para determinar o efeito da concentração de H_2O_2 , na presença do FeMn300b, foram realizados com 2 g.L^{-1} de FeMn300b, em $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$. A Figura 3.6 mostra os resultados das cinéticas de decomposição do H_2O_2 na presença do FeMn300b, em escala logarítmica.

Observa-se (Figura 3.6), que assim como nos LL as cinéticas de decomposição do H_2O_2 na presença do FeMn300b também obedecem ao comportamento de reação de pseudo primeira ordem em relação à concentração de H_2O_2 (equações 3.8 e 3.9).

Figura 3.6: Decomposição do H_2O_2 na presença do FeMn300b para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . Condições experimentais: $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$; $[\text{FeMn300b}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $\blacksquare [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $\bullet [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\blacktriangle [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$.



3.3.2.2 Efeito da dosagem de FeMn300b na cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio

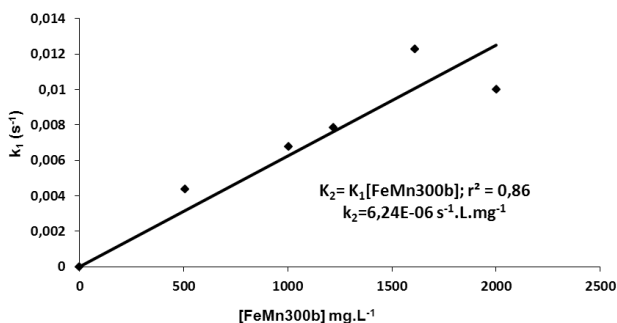
O efeito da dosagem de FeMn300b na velocidade de decomposição do H_2O_2 foi avaliado através de experimentos realizados com diferentes dosagens de FeMn300b (variando de zero a $2,5 \text{ g.L}^{-1}$) para mesma concentração de H_2O_2 ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) com o valor do pH igual ao do pH_{pcz} .

A Figura 3.7 apresenta os resultados da decomposição do H_2O_2 na presença do FeMn300b. Observa-se que os resultados das cinéticas de decomposição do H_2O_2 na presença do FeMn300b, mostraram-se dependentes da dosagem de catalisador e que a constante de velocidade

de pseudo primeira ordem aumenta linearmente com a dosagem do FeMn300b.

O valor da constante de velocidade global de pseudo segunda ordem do FeMn300b para decomposição do peróxido de hidrogênio é de $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$. O valor encontrado para o FeMn300b é 100 vezes superior ao do LL300 (Tabela 3.4). Este resultado indica que as propriedades catalíticas dos óxidos de ferro podem ser melhoradas pela formação de compostos mistos com o manganês.

Figura 3.7: Constante cinética de pseudo segunda ordem em função da concentração de FeMn300b.



O FeMn300b apresentou atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 semelhante ao reportado por (Nogueira, 2010) também na presença de um compósito de ferro e manganês com tratamento térmico a 600°C ($3,31 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), em pH 6. No entanto, cabe salientar que Nogueira (2010) sintetizou o compósito a partir de reagentes de pureza analítica, diferentemente dos sólidos preparados neste trabalho que foram preparados a partir do lodo químico industrial.

3.4 CONCLUSÕES

Os resultados da cinética de decomposição catalítica do H_2O_2 , na presença dos diferentes catalisadores (LL e FeMnb300), ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo primeira ordem em relação à quantidade do catalisador e à concentração de H_2O_2 . A constante de velocidade global da decomposição catalítica do H_2O_2 na presença dos LL, com $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$, é de $5,5 (\pm 2,0) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, para todos os LL, independente da temperatura de calcinação empregada no método de síntese.

Já os FeMn apresentaram dependência da temperatura de tratamento e da fração molar Mn:Fe utilizada. O sólido com tratamento térmico a 300°C e relação molar Mn:Fe de 0,5 (FeMn300b) apresentou maior eficiência catalítica para decomposição do H₂O₂, com constante de velocidade global de pseudo segunda ordem de $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ L.mg}^{-1}$. O FeMn300b é mais eficiente para decompor cataliticamente H₂O₂ do que o LL300, indicando que as propriedades catalíticas dos óxidos de ferro podem ser melhoradas pela formação de compostos mistos com o manganês.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2761-8, 2002.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed., Washington, 1995.

DO, S.-H.; BATCHELOR, B.; LEE, H.-K.; KONG, S.-H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): kinetics, intermediates, and mechanism. **Chemosphere**, v. 75, n. 1, p. 8-12, 2009.

GORDON, T. R.; MARSH, A. L. Temperature dependence of the oxidation of 2-chlorophenol by hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 3-4, p. 349-354, 2009.

GUIMARÃES, J. R.; GUEDES MANIERO, M.; NOGUEIRA DE ARAÚJO, R. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 110C, p. 33-39, 2012.

HUANG, C.; HUANG, Y.; CHENG, H.; HUANG, Y. Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 561-566, 2009.

HUANG, C.-P.; HUANG, Y.-H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by

immobilized iron oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1-2, p. 140-148, 2008.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

JAGADEVAN, S.; DOBSON, P.; THOMPSON, I. P. Harmonisation of chemical and biological process in development of a hybrid technology for treatment of recalcitrant metalworking fluid. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8783-9, 2011.

LEKKERKERKER-TEUNISSEN, K.; BENOTTI, M. J.; SNYDER, S. A.; DIJK, H. C. VAN. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 33-43, 2012.

LIN, S.; GUROL, M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1417-1423, 1998.

NOGUEIRA, M. R. C. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PECHENYUK, S. The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides. **Russian Chemical Bulletin**, v. 48, p. 1017-1023, 1999.

SHAHEEN, M.; SELIM, M. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 322, p. 117-128, 1998.

VALENTINE, R.; WANG, H. C. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, p. 31-38, 1998.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 407-414, 2009.

4 ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES E CATALISADORES

RESUMO

Apesar de ser bastante estudado, o tratamento de efluentes têxteis ainda requer a busca de processos e/ou produtos mais eficientes e de baixo custo operacional. O desenvolvimento de novos produtos aplicáveis ao tratamento de efluentes têxteis tem sido reportado, sendo muitos deles sintetizados a partir de resíduos e/ou efluentes de processos industriais. O objetivo deste trabalho é avaliar o emprego de óxidos de ferro (LL) sintetizados a partir de lodo químico industrial, na remoção de compostos orgânicos através de processos de adsorção e oxidação avançada (processo Fenton heterogêneo e fotocátalise). O composto orgânico modelo utilizado neste trabalho foi o corante azo Vermelho Procion H-E7B, devido à estabilidade a ação da radiação UV e ao largo emprego na indústria têxtil. Estudos de adsorção em banho finito mostraram que a remoção do corante da suspensão ocorre em duas etapas. Os resultados das cinéticas de adsorção mostraram que para elevadas concentrações iniciais de corante, a capacidade de remoção é superestimada devido ao fenômeno de agregação das moléculas de corante na fase aquosa. As isotermas de adsorção, com baixas concentrações iniciais de corante, ajustaram-se ao modelo de Langmuir, com maior capacidade de remoção de corante ($45,2 \pm 1,5 \text{ mg.g}^{-1}$) para o sólido calcinado a 300°C . Pelo processo Fenton heterogêneo, na presença do óxido de ferro calcinado a 300°C , o corante é rapidamente removido da solução, mas a determinação da contribuição de cada processo (adsorção e oxidação) não foi possível ser mensurada. Os óxidos de ferro na presença de luz UV destroem o grupo cromóforo do corante, mas a mineralização não é completa, porém superior a do TiO_2 P25.

4.1 INTRODUÇÃO

Vários tipos de indústrias como têxtil, couro, cosméticos, papel, pintura, plástico, dentre outras, usam corantes sintéticos nos seus processos. Os corantes usados em indústrias têxteis são classificados em: (a) aniônico (corantes diretos, ácidos e reativos), (b) catiônicos (corantes básicos) e (c) não iônicos (corantes dispersos) (Purkait *et al.*, 2005). Corantes básicos e reativos são amplamente empregados na

indústria têxtil devido as seguintes características: cores brilhantes; facilmente solúveis em água e de fácil aplicação no tecido (Sharma *et al.*, 2011). Azo corantes, caracterizados pela presença dos grupos azo ($-N\equiv N-$), representam uma importante parte dos corantes sintéticos produzidos no mundo (Bandara *et al.*, 2000).

Corantes azo reativos são de natureza não biodegradável e sua disposição em cursos de água representa uma ameaça ambiental, devido principalmente a dificuldade de propagação da luz que afeta o metabolismo dos organismos aquáticos. São muitas as tecnologias empregadas no tratamento de efluentes contendo corantes, como processos de coagulação e floculação (Verma *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2012), separação por membranas (Aouni *et al.*, 2012) e adsorção em carvão ativado (Mahmoodi *et al.*, 2011).

Porém, de uma forma geral, essas tecnologias necessitam de muita energia e elevados custos de operação (Mezohegyi *et al.*, 2012). Por isso é crescente o interesse no desenvolvimento de processos e/ou produtos eficientes e econômicos, que solucionem o tratamento destes efluentes. Atualmente, um número considerável de estudos têm se concentrado no desenvolvimento de materiais alternativos de baixo custo para a remoção de corantes (Gupta e Suhas, 2009; Sharma *et al.*, 2011), principalmente no que se refere ao desenvolvimento de novos adsorventes, como bioadsorventes (Hamzeh *et al.*, 2012; Gupt *et al.*, 2012) e argilas (Errais *et al.*, 2011).

É reconhecido o emprego de óxidos e/ou hidróxidos de ferro como adsorventes (Pirillo *et al.*, 2009) e/ou catalisadores de processos oxidativos avançados (Núñez *et al.*, 2007; Muthuvel *et al.*, 2012) na remoção de corantes. Uma alternativa para obtenção de óxidos de ferro é o lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina. Este lodo contém elevada concentração de óxidos e hidróxidos de ferro com potencialidades para serem aplicados como adsorventes e catalisadores no tratamento de corantes em meio aquoso.

Os óxidos de ferro são promissores adsorventes para o tratamento de efluentes aquosos, uma vez que podem adsorver corantes reativos sobre uma ampla faixa de pH através de interações físicas ou químicas (Pirillo *et al.*, 2009). A capacidade de adsorção dos óxidos de ferro surge a partir da intervenção de grupos hidroxila de superfície durante a adsorção química do adsorvato (Bandara *et al.*, 2000) e/ou adsorção hidrofóbica. A agregação também pode ocorrer na superfície adsorvida, como proposto por Pirillo *et al.* (2009). Hematita (Herrera *et al.*, 2001), maguemita (Afkhami *et al.*, 2010) e magnetita (Lin *et al.*, 2011) exibem

propriedades adsorptivas que podem ser exploradas para remover corantes de solução aquosa.

Como catalisadores, os óxidos e/ou hidróxidos de ferro, têm recebido atenção nos últimos anos devido a elevada atividade catalítica nas reações de oxidação (Gordon e Marsh, 2009). A goetita tem sido reportada como um eficiente catalisador para a reação Fenton heterogênea (Andreozzi *et al.*, 2002a; Andreozzi *et al.*, 2002b; Wu *et al.*, 2006; Goi *et al.*, 2008; Liou e Lu, 2008; Ortiz De La Plata *et al.*, 2010), uma vez que combina uma maior faixa de pH de operação a lixiviação controlável de ferro para solução. Ao escolher o tamanho ótimo das partículas, a atividade catalítica é maximizada ao mesmo tempo que o processo de sedimentação pode ser eficaz (Ortiz De La Plata *et al.*, 2010). Além da goetita, hematita (Matta *et al.*, 2007), ferridrita (Barreiro *et al.*, 2007) e magnetita (Kong *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2001; Costa *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2010) também são catalisadores adequados para a reação Fenton heterogênea.

Na fotocatalise o TiO_2 P25 (Evonik) é reconhecido como um dos fotocatalisadores mais ativos para decompor compostos orgânicos, porém é crescente a busca de catalisadores mais eficientes, menos onerosos e/ou que sejam ativados pela luz visível. Óxidos e/ou hidroxidos de ferro apresentam atividade como semicondutores de processos fotocatalíticos na degradação de compostos orgânicos (Feng e Nansheng, 2000), podendo ser uma alternativa para a produção de semicondutores, quando sintetizados a partir de resíduos industriais.

O objetivo principal deste trabalho é a aplicação de óxidos de ferro como catalisadores de oxidação (processo Fenton heterogêneo e fotocatalise) e/ou adsorventes para remoção de corantes em solução aquosa. Os óxidos de ferro, com pureza relativamente alta, foram produzidos a partir do tratamento da drenagem ácida de mina. O corante têxtil Vermelho Procion H-E7B foi escolhido como composto modelo.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização dos ensaios de adsorção e oxidação avançada da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.2.1 Sólidos catalisadores/adsorventes

Neste trabalho foram utilizados seis óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina. A matéria prima usada na síntese dos sólidos foi o lodo químico oriundo do tratamento da drenagem ácida de mina. O material precursor utilizado no preparo dos sólidos foi tratado por processos de precipitação seguidos de tratamento térmico na faixa de 100 a 700°C, por quatro horas (maiores detalhes Capítulo 2). A Tabela 4.1 apresenta a caracterização destes sólidos.

Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

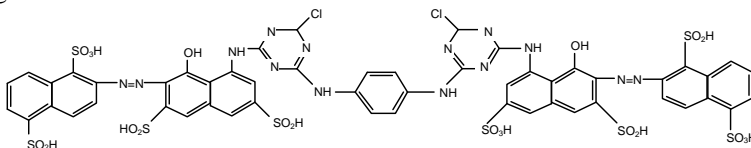
Tabela 4.1: Área superficial BET (A_s) e pH_{pcz} dos LL (100-700) utilizados no tratamento da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B.

Sólidos	A_s ($m^2 \cdot g^{-1}$)	pH_{pcz}
LL100	148	2,6
LL300	163	3,9
LL400	120	3,9
LL500	88	4,2
LL600	95	4,2
LL700	50	5,7

4.2.2 Composto orgânico modelo

O composto orgânico modelo utilizado foi o corante Vermelho Procion H-E7B (CI Reactive Red 141, fórmula empírica $C_{52}H_{34}O_{26}S_8C_{12}N_{14}$, $MM = 1598,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 4.1. O corante Vermelho Procion H-E7B é comercializado pela Dystar (Brasil) e foi utilizado sem purificação adicional.

Figura 4.1: Estrutura molecular do corante Vermelho Procion H-E7B.



Este corante foi escolhido como composto orgânico modelo por ser estável a ação do peróxido de hidrogênio, em fase aquosa, na

ausência de catalisador (Machado, 2007), não ser tóxico e não biodegradável (García-Montañó *et al.*, 2006).

A determinação da concentração do corante em solução aquosa era realizada espectrofotometricamente, no comprimento de onda de máxima absorção, 543 nm, através do espectrofotômetro UV/vis (UV1650C, *Shimadzu*). Por convenção, neste trabalho, a cor era determinada pelo pico de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{max}}=543\text{nm}$) e não pela determinação de cor verdadeira ou aparente.

4.2.3 Determinações analíticas

Os parâmetros analíticos utilizados neste trabalho foram: pH, cor, carbono orgânico total, ferro total solúvel e peróxido de hidrogênio residual. Todos os procedimentos foram realizados segundo metodologia descrita por Standard Methods (APHA, 1995).

pH: o pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

Cor: para determinação de cor, as amostras foram previamente filtradas em membrana PVDF 0,22 μm (Millipore) e analisadas espectrofotometricamente UV-vis (UV-1650 PC, *Shimadzu*). A determinação da concentração de cor remanescente era realizada pela leitura do comprimento de onda de máxima absorbância ($\lambda_{\text{max}}=543\text{ nm}$), obtida pela curva de calibração no espectrofotômetro.

Carbono Orgânico Total: a determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) era realizada num equipamento de análise simultânea COT/TN (nitrogênio total) (*Shimadzu*), que combina uma unidade TNM-1 para análise do TN pelo método de quimiluminescência, com um analisador COT-VCPH para análise do COT pelo método de oxidação por combustão catalítica com detecção NDIR (detecção não-dispersiva com infravermelho). Todas as amostras antes de serem analisadas eram previamente filtradas em membrana PVDF 0,22 μm (Millipore).

Concentração de ferro total: as análises de ferro total, dissolvido na fase líquida, eram determinadas pelo método espectrofotométrico (DR 5000-HACH), utilizando kits de reagentes da HACH para ferro total (método 8008).

Concentração de peróxido de hidrogênio: a concentração de peróxido de hidrogênio na solução aquosa era determinada através do método iodométrico (Kolthoff, 1920).

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi a técnica utilizada para determinação estrutural do LL300 antes e após o contato com a solução aquosa do corante e na presença e ausência de H₂O₂.

Os espectros de infravermelho (FTIR – *Fourier transform infrared*, sigla em inglês) foram obtidos no espectrofotômetro FTLA 2000-ABB da Central de Análise do Departamento de Química da UFSC. Os espectros foram medidos sobre pastilhas preparadas por prensagem de misturas do sólido seco com KBr de grau analítico sob vácuo. As análises foram realizadas em uma faixa de frequência de 400-4000 cm⁻¹.

4.2.5 Ensaios de adsorção em banho finito

4.2.5.1 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção em batelada da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL (100-700) foram avaliadas em relação ao tamanho de partícula (0,075; 0,15 e 0,355 mm) e à velocidade de agitação (60, 90 e 120 RPM). Foram mantidos constantes a concentração inicial da solução aquosa do corante; o pH ($\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$) e a temperatura ($26 \pm 1^\circ\text{C}$). As cinéticas de adsorção na presença dos LL100, LL300 e LL400 foram realizadas com concentração inicial da solução aquosa do corante de 240 mg.L⁻¹, enquanto que a dos LL600 e LL700, com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. Os diferentes tamanhos de partículas foram obtidos com o uso de peneiras de 200, 100 e 42 mesh.

Os ensaios de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL foram realizados em reatores descontínuos (beckers) de capacidade de 1 L (JarTest da Quimis), a $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Adicionava-se ao reator 500 mL da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B e, em seguida, o LL na dosagem de 5 g.L⁻¹ era acrescentado.

Em intervalos regulares de tempo, as alíquotas eram retiradas, filtradas (membrana PVDF 0,22 μm) e analisadas espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-vis, Modelo 1650PC,

Shimadzu, Japão), no comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$).

Os pH das suspensões da solução aquosa do corante não foram modificados, aproximando-se do valor do pH_{pez} de cada LL.

A quantidade da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B adsorvida pelos LL, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), foi calculada através do balanço de massa (equação 4.1).

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad 4.1$$

sendo que C_o e C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) são as concentrações iniciais e de equilíbrio na fase líquida, respectivamente, V é o volume de solução (L) e W a massa de sólido (g).

Não foram realizadas cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B na presença do LL500.

4.2.5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante Vermelho Procion H-E7B, sobre os LL foram determinadas pelo método estático à temperatura constante ($26 \pm 1^\circ\text{C}$). Testes preliminares indicaram que o tempo de contato de 24 horas era suficiente para que o equilíbrio termodinâmico fosse estabelecido.

Soluções aquosas do corante (200 mL) em diferentes concentrações (na faixa de 20 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), foram colocadas em frascos contendo 2,5 a $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de LL (100-700) sobre agitação e temperatura constantes. O pH da suspensão permaneceu constante durante a adsorção, sendo que este era igual ao pH do ponto de carga zero do adsorvente.

Após 24 horas de contato, alíquotas de cada solução eram retiradas, filtradas em membrana de PVDF $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore) e analisadas espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-vis, Modelo 1650PC, *Shimadzu*, Japão), no comprimento de onda de máxima absorção do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$).

A quantidade de corante adsorvida pelos sólidos, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), foi calculada através do balanço de massa (equação 4.1), considerando que a concentração de corante que não se encontra na solução está adsorvida na fase sólida.

Os resultados foram ajustados para o modelo de Langmuir, para a determinação das características dos parâmetros de adsorção.

4.2.6 Ensaios de oxidação catalítica

4.2.6.1 Peroxidação

Os ensaios de oxidação catalítica da solução aquosa do corante ocorreram em reator descontínuo de 1 L, com agitação magnética e temperatura constante ($26 \pm 1^\circ\text{C}$), no tempo máximo de 120 minutos. Inicialmente adicionava-se ao reator 500 mL da solução aquosa do corante, depois a concentração desejada de H_2O_2 e por fim, acrescentava-se o sólido (LL), em quantidade pré-estabelecida, dando início à reação.

A cinética de oxidação catalítica da solução aquosa do corante foi realizada apenas para o LL300 que foi o que apresentou melhor resultado na decomposição do H_2O_2 (maiores detalhes no Capítulo 3).

Avaliou-se a influência da concentração de H_2O_2 (0 a 3 mmol.L^{-1}) na degradação da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. A concentração inicial da solução aquosa era a mesma para os diferentes experimentos (80 mg.L^{-1}), assim como a dosagem de catalisador ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$). Em intervalos de tempo, específicos para cada experimento, alíquotas eram retiradas, filtradas em membrana PVDF ($0,22 \mu\text{m}$ de poro, Millipore) e analisadas. A cor, concentração de carbono orgânico total (COT) e de H_2O_2 residual eram determinadas durante os experimentos.

A oxidação da solução aquosa do corante também foi avaliada com o LL300 saturado de corante. Neste experimento o LL300 ficou por 4 horas em contato com a solução aquosa do corante (tempo suficiente para que o equilíbrio fosse estabelecido) para posteriormente ser adicionado o H_2O_2 com concentração de 108 mg.L^{-1} . A concentração residual do corante após as 4 horas era de 38 mg.L^{-1} .

O valor do pH do meio reacional não era ajustado, permanecendo o mesmo do pH_{pcz} dos sólidos. Este parâmetro era medido no início e no final das reações.

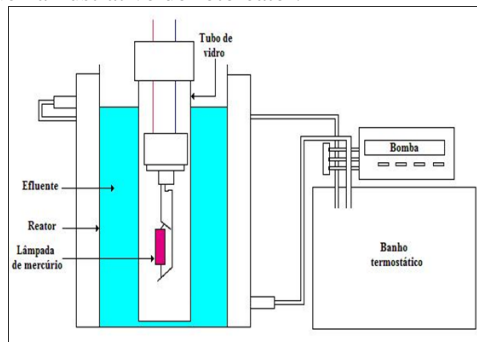
Todos os resultados foram tratados de acordo com o método integral de análise cinética (Fogler, 1999).

4.2.6.2 Fotocatálise

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em reator descontínuo, com capacidade de 1,5L, sobre agitação e temperatura ($26\pm 1,5^{\circ}\text{C}$) constantes (Figura 4.2). Depois de pré-aquecer a lâmpada durante quinze minutos, adicionava-se a solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B no fotoreator, para posteriormente colocar o sólido. A concentração da solução aquosa era mantida constante ($80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para as diferentes cinéticas, assim como as dosagens de LL ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). O pH do meio reacional não foi alterado, sendo mantido o mesmo do ponto de carga zero do sólido adicionado. Em intervalos de tempo pré-definidos, alíquotas da solução aquosa eram retiradas, filtradas membrana PVDF $0,22\text{ }\mu\text{m}$ (Millipore) e analisadas. Os parâmetros avaliados nos ensaios na presença da luz UV eram cor e COT.

O fotoreator utilizado nos experimentos é constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 10 cm e altura de 35 cm, conforme Figura 4.2.

Figura 4.2: Esquema ilustrativo do fotoreator.



Fonte: Adaptado de Sauer (2006).

A parte externa deste tubo é revestida com papel alumínio para proteção externa da radiação UV. Uma lâmpada de vapor de mercúrio (80W) foi a fonte de irradiação utilizada. A lâmpada foi encamisada com um tubo de quartzo de 4 cm de diâmetro por 30 cm de altura e fixada no centro da tampa do fotoreator, garantindo homogênea radiação. A solução aquosa era mantida sob agitação constante pela utilização de um borbulhador de oxigênio. A temperatura era mantida constante ($26\pm 1,5^{\circ}\text{C}$) pelo uso de um banho termostático. A capacidade do reator é de 1,5 litros e este foi encamisado com tubo PVC para

manter, através da circulação de água, a temperatura interna constante e também evitar o contato dos raios com o meio ambiente.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Ensaios de adsorção em banho finito

4.3.1.1 Aspectos cinéticos

As cinéticas de adsorção em banho finito do corante foram avaliadas em relação ao tamanho de partícula do adsorvente (0,075; 0,15 e 0,355 mm) e a velocidade de agitação (60, 90 e 120 RPM), mantendo-se constantes a concentração inicial do corante em solução, a dosagem de LL (5 g.L^{-1}), o pH ($\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$) e a temperatura ($26 \pm 1^\circ\text{C}$). Logo após a adição de LL o pH rapidamente (< 2 minutos) diminuía, permanecendo constante e próximo ao pH do ponto de carga zero de cada sólido (Tabela 4.1).

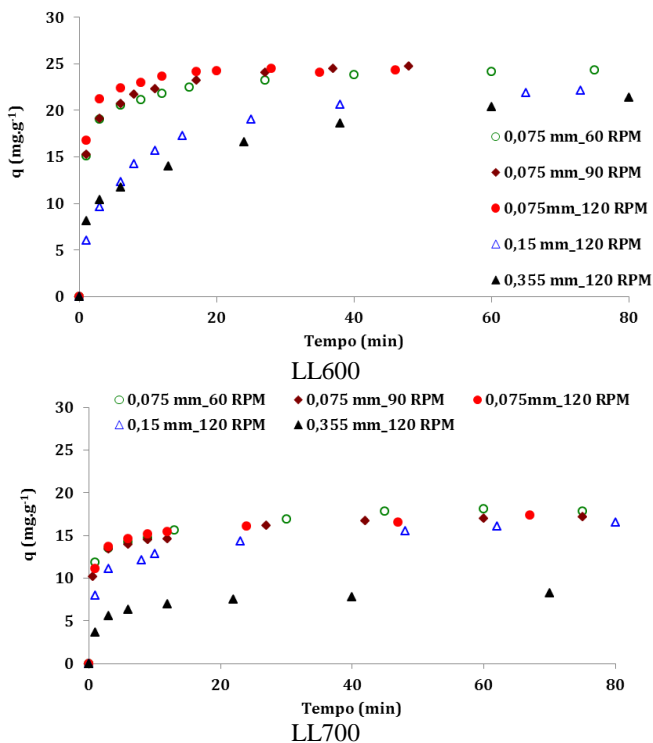
Devido aos diferentes comportamentos dos LL na remoção do corante, as cinéticas de adsorção dos LL600 e LL700 foram realizadas com concentração inicial de corante de 50 mg.L^{-1} , enquanto que as dos LL100, LL300 e LL400 com 240 mg.L^{-1} .

A Figura 4.3 apresenta os resultados das cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante na presença dos LL600 e LL700. Observa-se (Figura 4.3) que a remoção do corante da suspensão ocorreu em duas etapas: uma etapa de adsorção rápida nos minutos iniciais (< 20) seguida por um período mais longo com pouca quantidade de corante removido da solução, devido as restrições difusionais.

Os resultados evidenciam que a velocidade de agitação não apresenta influência no comportamento adsorptivo, uma vez que o aumento de 60 para 120 RPM praticamente não alterou o desempenho dos LL na remoção do corante da suspensão. No entanto, o aumento do tamanho de partícula diminui a velocidade de adsorção. No LL700 com maior tamanho de partícula (0,355 mm) a capacidade de adsorção, no intervalo de tempo avaliado, também é menor (Figura 4.3).

Observam-se também nos resultados da Figura 4.3, que o LL700 remove da suspensão uma quantidade de corante por massa de sólido menor que o LL600. O LL700, conforme Tabela 4.1, é o sólido que, devido ao modo de preparo, apresentou menor área superficial BET, sendo este um forte indicativo para o desempenho inferior deste sólido.

Figura 4.3: Cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre dos LL600 e LL700. Condições experimentais: Tamanho de partícula 0,075 mm; $[\text{corante}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{LL}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

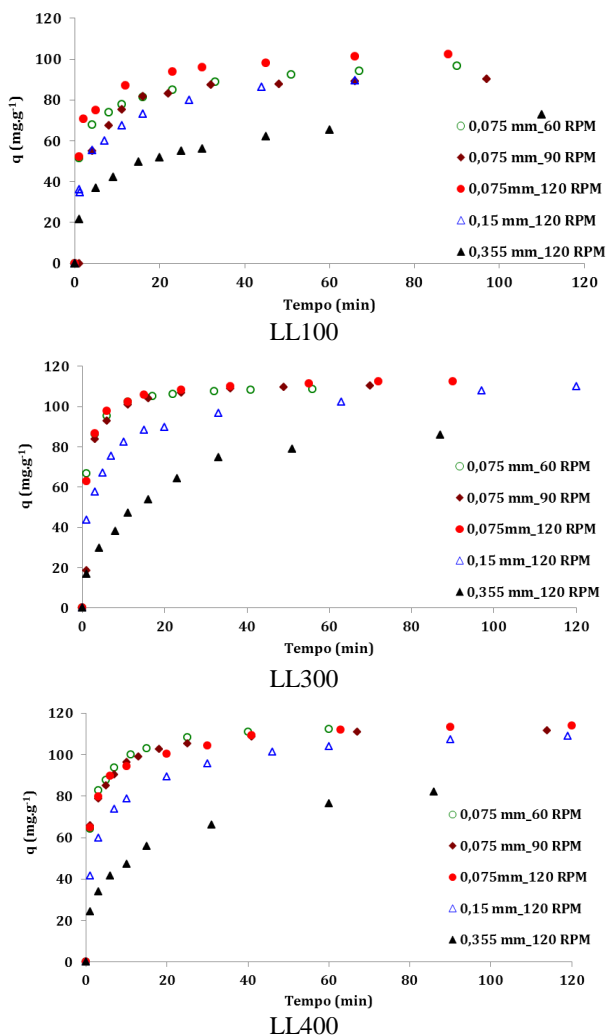


A Figura 4.4 apresenta os resultados das cinéticas de remoção da solução aquosa do corante sobre os LL100, LL300 e LL400, para concentrações iniciais de corante de 240 mg.L^{-1} . Observa-se (Figura 4.4) que assim como os LL600 e LL700, estes também removem rapidamente o corante da solução – em duas etapas – com maior capacidade nos minutos iniciais (20 minutos). No entanto cabe ressaltar que a concentração inicial da solução corante das cinéticas na presença dos LL100 a 400 é superior (≈ 5 vezes maior) a dos demais (LL600 e LL700).

Comparativamente os LL calcinados até 400°C apresentam maior eficiência na quantidade de corante removido da solução, motivo pelo qual foram avaliados com concentrações iniciais de corante superiores. Com concentração de 50 mg.L^{-1} , apenas 10 minutos de tempo de contato

foram suficientes para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, impossibilitando o acompanhamento da curva cinética de adsorção (resultados não apresentados).

Figura 4.4: Cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre os LL100, 300 e 400. Condições experimentais: Tamanho de partícula 0,075 mm; $[\text{corante}]_0 = 240 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{LL}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$.



No entanto é reportada na literatura a formação de agregados (ou aglomerados) e a precipitação, como fenômenos que ocorrem em paralelo à adsorção de corantes, na presença de óxidos de ferro como adsorventes (Pirillo *et al.*, 2007) e, esses efeitos são potencializados quando elevadas concentrações iniciais de corante são empregadas.

Considerando as condições experimentais das cinéticas (diferentes velocidades de agitação) e as altas taxas de remoção obtidas nos instantes iniciais, é possível afirmar que o processo de adsorção não é controlado pela difusão no filme hidrodinâmico. No entanto, a rápida velocidade das cinéticas e a diminuição da quantidade de corante removida com o aumento do tamanho de partícula, sugerem que o transporte difusivo, nos poros dos LL, é governado por processos de difusão interna.

Tendo em vista esses resultados, todos os ensaios cinéticos foram ajustados ao modelo de difusão nos microporos. Este modelo é aplicado para situações em que o sistema é isotérmico e apenas uma resistência difusional ocorre, assumindo-se difusividade constante (Ruthven, 1984).

Os resultados dos ajustes do modelo de difusão nos microporos são apresentados pela forma linearizada de $\ln(1 - q_e/q)$ versus t , para tempos longos como apresentados na equação 4.2. Assume-se como tempos longos a remoção superior a 70% da fração q/q_e em relação à remoção de cor.

$$\ln\left(1 - \frac{q_e}{q}\right) = \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_c}{r^2} t \quad 4.2$$

Sendo D_c a difusividade no microporo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), q e q_e as concentrações da fase adsorvida e de equilíbrio, respectivamente.

A Figura 4.5 apresenta as cinéticas de adsorção do modelo de difusão nos microporos obtidas para os LL. Observa-se (Figura 4.5) a linearidade satisfatória ao ajuste do modelo, com coeficientes de correlação, para todos os ensaios, maiores que 0,92 (Tabela 4.2).

Os valores dos coeficientes de difusão nos microporos foram maiores para o maior tamanho de partícula (0,355 mm) (Tabela 4.2). Entre os LL, os LL600 e LL700 apresentaram maior coeficiente de difusão nos microporos para a adsorção do corante, conforme Tabela 4.2.

No entanto, os resultados de D_c não são fisicamente coerentes para as cinéticas realizadas com elevadas concentrações iniciais de corante (LL100, LL300 e LL400), porque nessas condições os valores

de q_e podem estar superestimados devido a ocorrência de outros fenômenos, como agregação. Comportamento semelhante foi reportado na literatura, onde em altas concentrações de cobertura na superfície do adsorvente, as baixas taxas das constantes indicam que outros mecanismos são importantes, como agregação (Matsis e Grigoropoulou, 2008).

Figura 4.5: Resultados do ajuste ao modelo de difusão nos microporos das cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL100, 300 e 400. Condições experimentais: $[LL] = 5 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Legenda: (a) $[\text{corante}]_0 = 240 \text{ mg.L}^{-1}$, (b) $[\text{corante}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$.

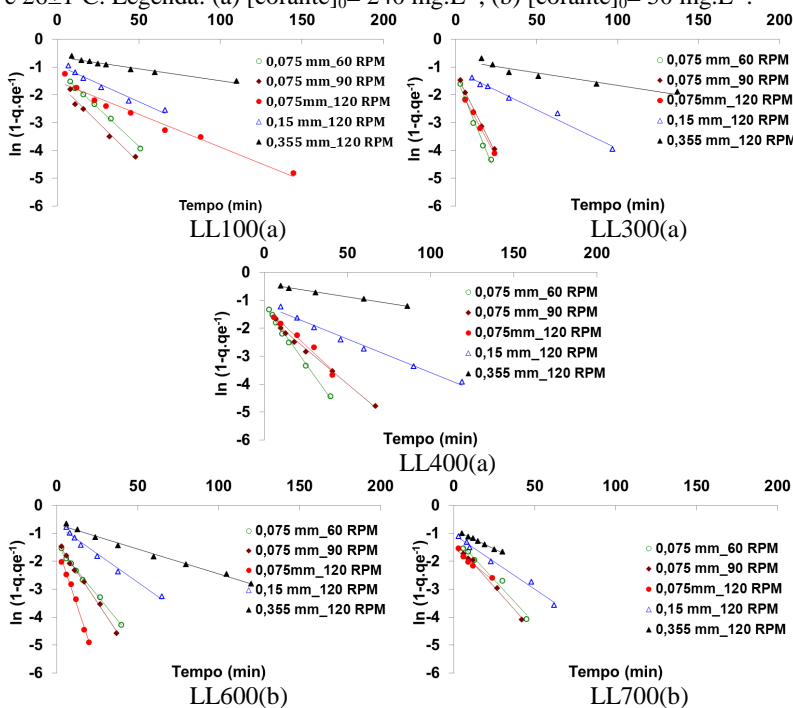


Tabela 4.2: Parâmetros dos ajustes das cinéticas de adsorção da solução aquosa do corante sobre os LL300 para o modelo de difusão nos microporos. (a) $[\text{corante}]_0 = 240 \text{ mg.L}^{-1}$, (b) $[\text{corante}]_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$.

	TP (mm)	V (RPM)	q _e (mg.g ⁻¹)	D _c (cm ² .s ⁻¹) (x10 ⁻⁹)	R ²
LL100 (a)	0,075	60	94,1	5,1	0,99
	0,075	90	90,4	5,5	0,99
	0,075	120	105,3	3,3	0,92
	0,15	120	97	9,3	0,99
	0,355	120	100	12,7	0,99
LL300 (a)	0,075	60	100,7	13,7	0,99
	0,075	90	108,9	11,1	0,99
	0,075	120	110,2	11,3	0,99
	0,15	120	109,9	10,6	0,99
	0,355	120	107,2	18,7	0,99
LL400 (a)	0,075	60	112,3	7,9	0,99
	0,075	90	111,8	4,5	0,98
	0,075	120	112,1	5,3	0,97
	0,15	120	111,3	9,1	0,98
	0,355	120	108,2	16,6	0,99
LL600 (b)	0,075	60	24,1	6,7	0,99
	0,075	90	24,75	8,3	0,99
	0,075	120	24,5	16,5	0,99
	0,15	120	22,7	11,4	0,98
	0,355	120	24,3	40,5	0,99
LL700 (b)	0,075	60	18	5,5	0,98
	0,075	90	16,9	6,1	0,99
	0,075	120	17,4	5,6	0,99
	0,15	120	16,5	14,8	0,99
	0,355	120	8,7	40,5	0,98

TP= tamanho de partícula; V = velocidade de agitação, D_c = difusividade no microporo.

Com o aumento da concentração do corante a cobertura da superfície aumenta, levando a formação de mono e múltiplas camadas nos poros maiores (Matsis e Grigoropoulou, 2008). A formação de

complexos possivelmente retarda a difusão na superfície do sólido, (Badruzzaman *et al.*, 2004).

Os resultados das cinéticas de adsorção indicam que o tempo de contato de 24 horas é suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja estabelecido.

4.3.1.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL a $26\pm 1^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$ são mostradas na Figura 4.6.

O pH da solução afeta a carga superficial dos adsorventes, assim como o grau de ionização dos materiais presentes na solução. A mudança de pH interfere na dissociação dos grupos funcionais sobre os locais ativos do adsorvente, acarretando posteriormente mudanças na cinética da reação e nas características do equilíbrio do processo de adsorção (Pirillo *et al.*, 2009). Desta forma optou-se para realizar os estudos de remoção do corante sem alteração de pH ($\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$), pois nesta condição a adsorção do corante sobre os LL pode ser comparada, uma vez que os grupos hidroxila superficiais apresentam a mesma natureza ácido/base (Pechenyuk, 1999).

Considerando que existe a possibilidade de agregação da molécula do corante na fase fluida, a concentração inicial do corante na determinação da isoterma foi mantida em valores menores que 100 mg.L^{-1} , de modo a minimizar este fenômeno.

Os dados experimentais foram satisfatoriamente ajustados ao modelo de Langmuir (equação 4.3), pois em baixas concentrações iniciais de corante, o fenômeno superficial devido à agregação não ocorre. A isoterma de Langmuir considera que somente um tipo de sítio de adsorção é envolvido. Em óxidos de ferro, o sítio ativo é o grupo hidroxila superficial de coordenação simples (Cornell e Schwertmann, 2003). Os parâmetros obtidos do ajuste ao modelo de Langmuir estão especificados na Tabela 4.3 e definidos pela equação 4.3. Outros modelos de adsorção foram avaliados, mas os ajustes não foram satisfatórios ($R^2 < 0,8$).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad 4.3$$

sendo q_e a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}); q_m a capacidade máxima de cobertura da monocamada do adsorvente (mg.g^{-1}); K a constante de equilíbrio e C_e a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1}).

Figura 4.6: Isotermas de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL. Condições experimentais: $[\text{LL}] = 2,5$ a 5 g.L^{-1} ; $26 \pm 1^\circ\text{C}$; 24 hs de tempo de contato e $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$. Legenda: Símbolos: resultados experimentais, Linhas cheias: ajuste ao modelo de Langmuir.

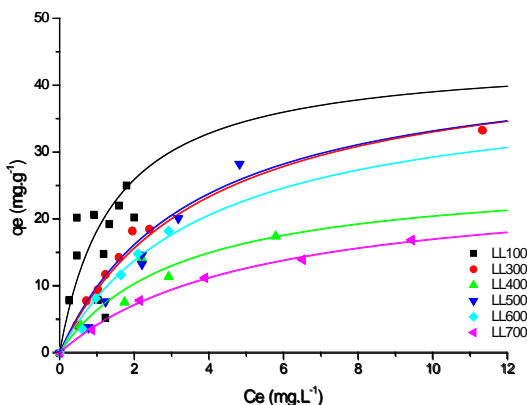


Tabela 4.3: Parâmetros de equilíbrio de adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B sobre os LL, modelo de Langmuir. Condições experimentais: $[\text{LL}] = 2,5$ a 5 g.L^{-1} ; temperatura = $26 \pm 1^\circ\text{C}$; tempo de contato = 24 horas e $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$.

Sólidos	Parâmetros da Isoterma de Langmuir	
	$q_m, \text{mg.g}^{-1}$	$K, \text{L.mg}^{-1}$
LL100	$44,4 \pm 8,8$	$0,69 \pm 0,3$
LL300	$45,2 \pm 1,5$	$0,28 \pm 0,03$
LL400	$27,0 \pm 8,1$	$0,31 \pm 0,2$
LL500	$45,2 \pm 7,3$	$0,31 \pm 0,2$
LL600	$40,7 \pm 13,5$	$0,25 \pm 0,1$
LL700	$25,8 \pm 1,2$	$0,19 \pm 0,02$

Observa-se na Figura 4.6 que de uma forma geral as isotermas apresentam forma de L a qual sugere condição favorável para o equilíbrio entre a concentração do adsorbato em suspensão e a concentração na superfície do adsorvente, conforme classificação de Giles *et al.* (1960).

Os ajustes dos parâmetros ao modelo de Langmuir demonstraram favorabilidade do processo adsorptivo, com fatores de separação R_L – calculado segundo $R_L=1/(1+K_L C_o)$ – sempre entre o intervalo $0 < R_L < 1$.

A Tabela 4.4 apresenta resultados da literatura de remoção de corantes para adsorventes produzidos a partir de materiais alternativos.

Tabela 4.4: Comparação das capacidades máximas de adsorção de corantes sobre adsorventes de baixo custo.

Add	Corante	A_s ($m^2 \cdot g^{-1}$)	pH	q_m , ($mg \cdot g^{-1}$)	Ref.
Argila sem tratamento	Reativo vermelho 120	80	6,3	29,94	Errais <i>et al.</i> , (2011)
Pó da folha da <i>Sacaron</i> <i>Ascona</i> (arvore Indiana)	Azul de metileno, Malaquita verde e Verde brilhante (catiônicos)	NI	pH= 6 (pH_{pcz})	90,9; 83,3 e 125, respectivamente	Gupta <i>et al.</i> , (2012)
Planta quimicamente ativada (<i>Annona squamosa</i>)	Malaquita verde e Azul de metileno (catiônicos)	20,54	NI	25; 91 e 8,5, respectivamente	Santhi <i>et al.</i> , (2011)
Palha de trigo modificada	Alaranjado de metila e Verde ácido (aniônicos)	NI	$pH_o > 7$	300 e 950, respectivamente	Zhang <i>et al.</i> , (2012)
Maguemita modificada	Tionina, Cresil azul brilhante e Verde Janus (catiônicos)	81,62	6	200, 166,7 e 172,4	Afkhami <i>et al.</i> , (2010)

Add= adsorvente; NI = não informado

Observa-se (Tabela 4.4) que a capacidade adsorptiva dos LL é semelhante a alguns dos adsorventes reportados, mas inferior a de outros. Uma das vantagens dos LL é que estes, por serem produzidos a partir de um lodo químico industrial, podem ser produzidos em larga escala, devido à facilidade de obtenção da matéria prima e de síntese do

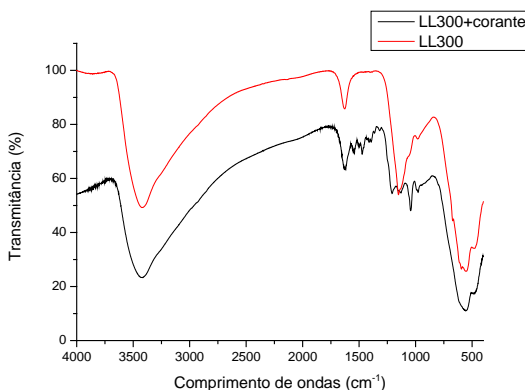
produto, enquanto que os sólidos mostrados na Tabela 4.4 foram produzidos em escala de laboratório.

As informações obtidas a partir dos experimentos em banho finito para o LL300 foram complementadas mediante determinações espectroscópicas. A comparação entre os espectros de FTIR do LL300 antes e depois da remoção do corante está apresentada na Figura 4.7.

As frequências entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos grupos OH superficiais (Lin *et al.*, 2010) região em que houve um pequeno alargamento do pico original (apenas LL300) indicando a remoção destes grupos do efluente do corante. Na frequência de $1626,84\text{ cm}^{-1}$ é reportada a vibração de grupos -COO- (He *et al.*, 2002).

No espectro do sólido saturado há formação de novas bandas na região entre $1544\text{-}1318,25\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas podem ser atribuídas a vibrações correspondente ao anel aromático (He *et al.*, 2002) ou a adsorção de grupos carbonatos (Lin *et al.*, 2010). Stachiw (2008) reportou que bandas atribuídas aos estiramentos C=C e C=N dos anéis aromáticos, podem apresentar vibrações na região entre 1460 e 1650 cm^{-1} .

Figura 4.7: Comparação dos espectros FTIR do LL300 antes e depois da adsorção da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B.



No espectro do sólido saturado, a frequência em 1151 cm^{-1} é menos intensa que no LL300 antes da adsorção. Bandas em 1151 , 1132 e 1042 cm^{-1} são atribuídas a grupos sulfatos (Cornell e Schwertmann, 2003; Hug, 1997; Gotić e Musić, 2007). A presença desses grupos no LL300 pode estar associada ao SO_4^{-2} complexado na superfície do sólido, como consequência dos altos teores de enxofre encontrados

durante a formação da drenagem ácida de mina (Madeira, 2010; Bernal, 2012). A diminuição do pico indica interação dos complexos SO_4^{-2} formados no LL300 com os formados entre o LL300 e o corante, uma vez que novas bandas referentes aos grupos sulfatos são encontradas no espectro do LL300 saturado de corante. O corante Vermelho Procion H-E7B apresenta em sua estrutura molecular grupos sulfonados (Figura 4.1).

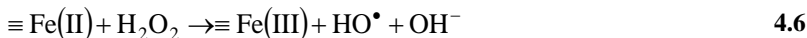
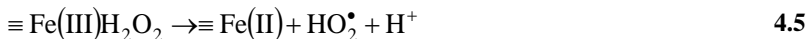
Desta forma, as diferenças dos espectros antes e depois do contato com o corante indicam que o Vermelho Procion H-E7B foi efetivamente imobilizado na superfície do LL300. No entanto, cabe ressaltar que a posição das bandas pode mudar de acordo com a forma e o tamanho de partícula (Cornell e Schwertmann, 2003).

4.3.2 Ensaios de oxidação catalítica heterogênea

Foi difícil determinar isoladamente a atividade catalítica dos sólidos na decomposição da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B, devido à elevada remoção do corante pelo processo de adsorção.

4.3.2.1 Peroxidação

Óxidos e/ou hidróxidos de ferro podem ser utilizados na degradação oxidativa de compostos orgânicos, por meio de processos Fenton (equações 4.4 a 4.6). Em geral, admite-se que o sítio ($\equiv\text{Fe(III)}$), representado na equação 4.4, pode ser regenerado através da reação representada na equação 4.6, fechando-se um ciclo catalítico que opera enquanto existir peróxido de hidrogênio (Dantas, 2005). Imediatamente após o Fe(II) ser formado (equação 4.6), a reação da equação 4.7 pode ocorrer, gerando radicais e a mineralização do corante (RH).



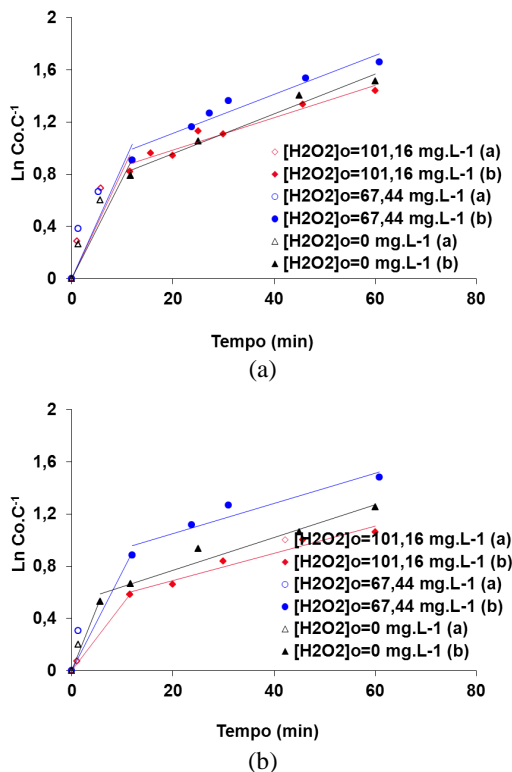
A atividade catalítica dos sólidos LL foi avaliada através da peroxidação do corante Vermelho Procion H-E7B na presença do

LL300. Este sólido foi escolhido, por apresentar maior constante cinética de pseudo segunda ordem para decomposição do H_2O_2 , $8,87 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ (ver Capítulo 3).

Os resultados da Figura 4.8 mostram as cinéticas de degradação da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B, para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , na presença do LL300, em relação aos parâmetros de cor e COT.

Observa-se que os resultados dos ajustes ao modelo ocorrem em duas etapas, uma inicial com elevada remoção/degradação do corante ($\approx 55\%$) e com maior constante de velocidade de pseudo primeira ordem ($\times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$) e uma segunda com menor remoção/degradação do corante ($\approx 25\%$) e menor valor da constante cinética de pseudo primeira ordem ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Estes resultados indicam que nos minutos iniciais da remoção/degradação do corante, a adsorção é o principal processo que ocorre (Figura 4.8). Na segunda etapa, os resultados indicam que o H_2O_2 degrada o corante, desde que não empregado em excesso ($101,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), resultado mais evidente nas análises de COT. Os resultados de COT (Figura 4.8 (b)) mostram que o aumento da concentração de H_2O_2 de 0 para $67,44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ aumenta a remoção deste parâmetro, indicando ser esta a condição ótima em relação ao agente oxidante, uma vez que o aumento para $101,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ da concentração de H_2O_2 diminui a degradação de COT. Os resultados de remoção de COT para a maior concentração de H_2O_2 indicam que nesta condição o H_2O_2 encontra-se em excesso, inibindo a cinética de remoção/degradação provavelmente por estar adsorvido nos sítios ativos do LL300.

Figura 4.8: Resultados dos ajustes ao modelo de pseudo primeira ordem em relação a concentração de H_2O_2 , das cinéticas de remoção/degradação da solução aquosa do corante na presença do LL300. Condições experimentais: $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$ e $[\text{LL300}]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Legenda: (a) cor, (b) COT.

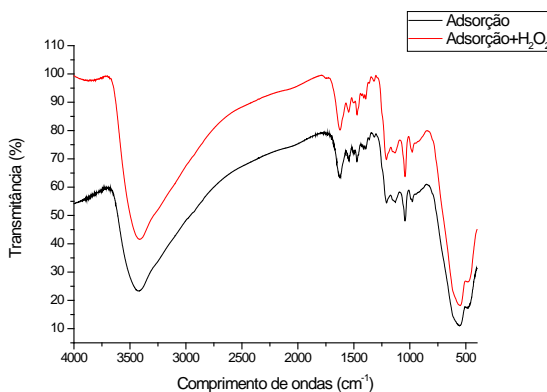


Na tentativa de melhor entender os fenômenos que ocorrem na remoção/degradação do corante na presença do H_2O_2 e do LL300, foi avaliada a degradação do corante na presença do sólido saturado. Para tanto, o LL300 ficou por 4 horas em contato com a solução corante (tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio de adsorção) e após este tempo – com concentração residual de corante conhecida (38 mg.L^{-1}) – adicionou-se H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]=108 \text{ mg.L}^{-1}$). Nesta condição não houve degradação do corante após a adição do H_2O_2 , assim como o H_2O_2 não foi decomposto em solução. O resultado do experimento com o sólido saturado sugere que os sítios ativos do LL300 não estavam disponíveis para decompor o H_2O_2 , por estarem ocupados com o corante adsorvido.

Para complementar os experimentos de peroxidação, o LL300 foi submetido à análise de infravermelho a fim de determinar as mudanças espectroscópicas ocorridas no sólido após o contato com o corante na presença e ausência de H_2O_2 , conforme Figura 4.9.

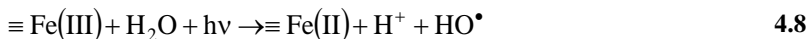
Os espectros na presença e ausência de H_2O_2 são semelhantes, evidenciando que em ambos os casos há imobilização do corante na superfície do LL300. No entanto, não é possível afirmar qual a contribuição da peroxidação na degradação do corante, uma vez que a análise não é quantitativa.

Figura 4.9: Comparação dos espectros FTIR do LL300 em contato com o corante, na presença e ausência de H_2O_2 .



4.3.2.2 Fotocatálise

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Quando os óxidos e/ou hidróxidos de ferro são assistidos por radiação, a forma $\equiv\text{Fe(III)}$ é fotorreduzida a $\equiv\text{Fe(II)}$, conforme equação 1.45, o que favorece a formação do radical hidroxila, que pode agir na degradação do corante.



A atividade fotocatalítica dos LL foi avaliada pela degradação da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. Todos os experimentos foram realizados na presença e na ausência da radiação

UV, conforme Tabela 4.5. Observa-se que, na ausência de luz UV, os resultados de remoção de cor e COT são semelhantes, sendo estes atribuídos à adsorção molecular do corante nos diferentes sólidos (LL), sem que haja reação de decomposição.

Na ausência do catalisador e sob irradiação UV, o grupo cromóforo é parcialmente destruído (41%), sem que haja mineralização, pois a remoção de COT foi desprezível (1%).

Tabela 4.5: Percentual de remoção de cor e COT após 1 hora de reação na presença dos LL e do TiO_2 . Condições operacionais: $[\text{corante}]_0 = 80 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{sólido}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ e temperatura a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Sólidos	Remoção de cor, %		Remoção de COT, %	
	Sem UV	Com UV	Sem UV	Com UV
	UV	--	41	--
LL100	48	75	53	61
LL300	61	86	56	70
LL400	55	80	55	64
LL500	56	73	52	61
LL600	60	84	58	65
LL700	25	33	27	35
TiO_2	21	95	23	30

Entretanto, na presença do catalisador sob irradiação UV, a remoção de COT é diferente da remoção de cor, sendo esta diferença maior quando catalisador LL300 ou LL400 são usados. Este resultado indica que o LL300 tem maior atividade fotocatalítica que os demais sólidos LL. A maior atividade fotocatalítica do LL300 em relação aos demais catalisadores LL poderia estar relacionada à sua maior área superficial (Tabela 4.1).

Observa-se que o LL700 inibe a ação da radiação ultravioleta na remoção de cor, mas em relação ao COT é mais eficiente que apenas a irradiação UV.

A Tabela 4.5 mostra também os resultados de degradação utilizando o fotocatalisador TiO_2 P25, reconhecido como o mais eficiente na oxidação de compostos orgânicos. Observa-se também que a remoção de cor é muito maior do que a remoção de COT, indicando que ocorre degradação parcial (sob irradiação UV) e adsorção (sem irradiação UV). Embora o catalisador (TiO_2) seja eficiente na remoção de cor, ainda é insuficiente o grau de mineralização alcançado.

4.4 CONCLUSÕES

Os óxidos de ferro (LL) foram avaliados em relação à capacidade adsorptiva e a atividade catalítica (processo Fenton heterogêneo e fotocatalise) na descolorização e mineralização da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. Os sólidos sintetizados a partir do lodo químico da drenagem ácida de mina apresentaram capacidade adsorptiva na remoção do corante da solução, com transporte difusivo nos poros dos LL governados por processos de difusão interna. As isotermas de adsorção foram ajustadas ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção dependente da temperatura de calcinação dos sólidos. O estudo da atividade catalítica do LL300 na degradação do composto orgânico modelo na presença de peróxido de hidrogênio, mostrou que há competição de sítios ativos entre o corante e o H_2O_2 e que esse efeito depende da concentração de ambos. Os produtos de decomposição do H_2O_2 estão em solução, mas como não foi possível determinar isoladamente o efeito de cada processo na degradação catalítica do H_2O_2 sobre o LL300, não é possível concluir quanto do corante foi adsorvido e quanto oxidado. Os resultados da atividade fotocatalítica dos LL demonstram que há destruição do grupo cromóforo, mas não ocorre mineralização completa e, que a atividade fotocatalítica dos LL é superior a do TiO_2 P25 em relação à mineralização. Esses resultados comprovam que a drenagem ácida de mina pode ser usada como matéria prima para a produção de adsorventes e catalisadores de óxidos de ferro, constituindo-se de uma alternativa sustentável ao meio ambiente e eficiente para o tratamento de efluente contendo corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; BAGHERI, H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, v. 263, n. 1-3, p. 240-248, 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2761-8, 2002a.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4691-8, 2002b.

AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; DHAHBI, M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. **Desalination**, v. 297, p. 87-96, 2012.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, 1995.

BADRUZZAMAN, M.; WESTERHOFF, P.; KNAPPE, D. R. U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water Research**, v. 38, n. 18, p. 4002-4012, 2004.

BANDARA, J.; MIELZCARSKI, J.; KIWI, J.; CNRS, U. M. R. Molecular mechanism of surface recognition during adsorption / degradation of organic compounds on iron oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 2177-2182, 2000.

BARREIRO, J. C.; CAPELATO, M. D.; MARTIN-NETO, L.; BRUUN HANSEN, H. C. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 55-62, 2007.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Second ed. Wiley-VCI, 2003. p. 664

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron

oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 131-139, 2008.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F. M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v. 275, n. 1-3, p. 74-81, 2011.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed, 1999.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; 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**, v. 134, n. 1-3, p. 220-229, 2006.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. .; NAKHWA, S. .; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement os specific surface areas of solids. **Chemical Soc**, v. 3, p. 3973-3998, 1960.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 1-9, 2008.

GORDON, T. R.; MARSH, A. L. Temperature dependence of the oxidation of 2-Chlorophenol by hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 3-4, p. 349-354, 2009.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 445-453, 2007.

GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saraca asoca*) leaf powder. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 604-613, 2012.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HAMZEH, Y.; ASHORI, A.; AZADEH, E.; ABDULKHANI, A. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1394-1400, 2012.

HE, JU; MA, W.; HE, JIANJUN; ZHAO, J.; YU, J. C. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/αFeOOH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 211-220, 2002.

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.; KIWI, J. Catalytic combustion of Orange II on hematite Surface species responsible for the dye degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 147-162, 2001.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

HUG, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 422, n. 188, p. 415-422, 1997.

KOLTHOFF, I. M. **Chemical Weekblad**. 1920. p. 197

KONG, S.-HO; WATTS, R. J.; CHOI, J.-H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; ZHU, J.; YUAN, P.; HE, H.; ZHANG J. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 112-120, 2010.

LIN, Y.-F.; CHEN, H.-W.; CHIEN, P.-S.; CHIOU, C.-S.; LIU, C.-C. Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1124-1130, 2011.

LIN, Y.-H.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y.; LIN, M.-D. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 10, p. 2260-2267, 2010.

LIOU, M.-J.; LU, M.-C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 540-546, 2008.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado**. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 272, n. 1-3, p. 187-195, 2011.

MATSIS, V. M.; GRIGOROPOULOU, H. P. Kinetics and equilibrium of dissolved oxygen adsorption on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, p. 609-621, 2008.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **The Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1-3, p. 242-51, 2007.

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. V.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 529-535, 2012.

NÚÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 647-652, 2007.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1-2, p. 1-13, 2010.

PECHENYUK, S. . The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides. **Russian Chemical Bulletin**, v. 48, p. 1017-1023, 1999.

PIRILLO, S.; FERREIRA, M. L.; RUEDA, E. H. Adsorption of Alizarin , Eriochrome Blue Black R , and Fluorescein using different iron oxides as adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 8255-8263, 2007.

PIRILLO, S.; FERREIRA, M. L.; RUEDA, E. H. The effect of pH in the adsorption of Alizarin and Eriochrome Blue Black R onto iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 168-178, 2009.

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**, v. 76, n. 2, p. 135-142, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1984. p. 433

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; VASANTHA, V. S.; CHANG, Y. T. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, 2011.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, n. 1-4, p. 151-195, 2011.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó**. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

WU, C.; WANG, Y.; GAO, B.; ZHAO, Y.; YUE, Q. Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate using sodium

alginate as coagulant aid for synthetic dying wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 180-187, 2012.

WU, J. J.; MURUGANANDHAM, M.; YANG, J. S.; LIN, S. S.
Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 11, p. 901-906, 2006.

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X. *et al.* Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 40-47, 2012.

5 IMOBILIZAÇÃO DE FLUIDO DE USINAGEM USANDO ÓXIDOS DE FERRO PRODUZIDOS A PARTIR DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

RESUMO

O tratamento adequado e de baixo custo para efluentes de fluido de usinagem é um problema que ainda requer maiores estudos. São muitas as tecnologias empregadas, no entanto com o aumento das restrições legais algumas estão obsoletas e/ou apresentam custo elevado. O objetivo deste estudo é avaliar o emprego de adsorventes de óxido de ferro (hematita), sintetizados a partir do tratamento da drenagem ácida de mina, na remoção de DQO e turbidez de um efluente de fluido de usinagem. Os óxidos de ferro foram estudados na forma de pó (LL300) e pellets (WDHp), em sistemas de banho finito e em coluna de leito fixo, respectivamente. Estudos de adsorção em banho finito mostraram que o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou, indicando que o processo adsorptivo está sob influência das reações químicas da interface sólido/líquido. Os resultados de equilíbrio de adsorção mostraram elevada capacidade de adsorção do LL300 na remoção do EFU, ajustando-se ao modelo de Langmuir ($1136 \text{ mgO}_2\cdot\text{g}^{-1}$). Os estudos de adsorção em leito fixo indicam elevada resistência à transferência de massa dos pellets.

5.1 INTRODUÇÃO

Fluidos de usinagem (FU) são misturas complexas de óleos, detergentes, surfactantes, biocidas e agentes anticorrosivos, vastamente empregados como fluido de troca térmica e lubrificantes durante as operações de usinagem (Busca 2004; Cheng *et al.*, 2005; Chipasa, 2011). Os fluidos de usinagem atuam na prevenção de superfícies corrosivas e prolongam a vida útil de ferramentas e peças de corte. São comercializados de forma concentrada, quando diluídos em água, produzem uma emulsão de geralmente 2-10% de volume de óleo em água (Chipasa, 2011).

Os FU podem ser divididos em dois principais grupos: a base de óleo e a base de água. Os fluidos a base de óleo são subdivididos em óleos e óleos solúveis, enquanto que os a base de água em sintéticos e semissintéticos (Cheng *et al.*, 2005). Os fluidos semissintéticos são compostos por uma emulsão de óleo em água e são os principais tipos empregados (Tiwari *et al.*, 2011). A complexa composição química,

geralmente mantida em segredo pelos fabricantes, dificulta a disposição e o tratamento dos efluentes de fluido de usinagem (Cheng *et al.*, 2005; Tiwari *et al.*, 2011). Após serem usados, os FU apresentam elevado nível de contaminação devido à presença de produtos químicos complexos, biocidas, dentre outros, de modo que o seu tratamento e disposição final requerem cuidados especiais (Cheng *et al.*, 2005).

Segundo Tiwari *et al.* (2011) a maioria das tecnologias usadas (a exceção da incineração e do tratamento biológico) não resolvem o problema de remoção dos constituintes dos fluidos de usinagem. Os métodos de tratamento não são suficientemente eficientes especialmente quando gotículas de óleo são finamente dispersas e estão em baixa concentração. As tecnologias de tratamento por membranas (principalmente ultrafiltração) são comumente empregadas para a desemulsificação e remoção de óleo dos efluentes de FU, no entanto estes processos são onerosos, principalmente pois requerem elevado custo de investimento nas curtas carreiras de filtração e nas plantas de instalação (Tiwari *et al.*, 2011).

É reconhecido o emprego de processos de adsorção na remoção de poluentes em meio aquoso, principalmente os que não são facilmente biodegradáveis (Kim *et al.*, 1990; Tiwari *et al.*, 2011). No entanto, o maior emprego de processos adsorptivos dá-se no ramo das indústrias têxteis e de papéis. A maioria destes processos emprega o carvão ativado como adsorvente, embora poucos estudos reportem o seu uso no tratamento de efluentes de fluido de usinagem, com poucas exceções para o polimento do efluente após tratamento biológico (Kim *et al.*, 1990; Hilal *et al.*, 2005). Uma das razões para isso é o elevado custo, de acordo com o que tem sido relatado.

Desta forma a síntese e aplicação de novos adsorventes com elevada capacidade adsorptiva e baixo custo de produção, ainda precisam ser investigados. O emprego de óxidos de ferro sintetizados a partir do tratamento do lodo químico de uma mineradora de carvão poderia ser uma alternativa sustentável ambientalmente e provavelmente de baixo custo, para o tratamento de efluentes de fluido de usinagem. De uma forma geral, um adsorvente pode ser considerado de baixo custo quando é de fácil processamento, abundantemente encontrado na natureza ou quando é um subproduto e/ou produzido a partir de um resíduo de outro processo industrial (Bailey *et al.*, 1999).

O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade adsorptiva de óxidos de ferro produzidos a partir do tratamento da drenagem ácida de mina no tratamento de efluente de fluido de usinagem.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização dos ensaios de adsorção do efluente de fluido de usinagem. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Departamento de Engenharia de Ciências da Universidade de Oxford (Inglaterra), durante o doutorado sanduiche.

5.2.1 Adsorventes e reagentes

Foram utilizados dois adsorventes para a realização dos ensaios de adsorção do efluente de fluido de usinagem, o LL300 e o WDHp. Os adsorventes são óxidos de ferro na fase de hematita que foram produzidos a partir do lodo do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) de uma mineiradora de carvão de Santa Catarina. Para preparação do LL300 o lodo da DAM foi tratado por processos de precipitação seguidos de tratamento térmico a 300°C por quatro horas (maiores detalhes Capítulo 2). O WDHp foi sintetizado por Bernal (2012) e suas características estão especificadas na Tabela 5.1.

A matéria prima utilizada na preparação de ambos os sólidos é o lodo químico lavado, resultante do tratamento da DAM da Carbonífera Criciúma S.A. O tratamento da drenagem ácida de mina é realizado em etapas consecutivas de precipitação com a remoção, em cada etapa do processo, de contaminantes específicos (Madeira, 2010) (Capítulo 2).

Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

Tabela 5.1: Caracterização dos sólidos (LL300 e WDHp) utilizados no processo de adsorção do fluido de usinagem.

	LL300	WDHp (*)
Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	163	75
Fase cristalina majoritária	hematita	hematita
pH_{pcz}	3,92	5,5
Forma	granular (pó)	pellets

(*) fonte: Bernal (2012)

5.2.2 Efluente contendo fluido de usinagem

O efluente contendo o fluido de usinagem foi preparado em laboratório, simulando um efluente real. O fluido de usinagem concentrado foi diluído em água destilada a diferentes concentrações

(0,3 a 0,7%), originando o denominado efluente de fluido de usinagem (EFU). O concentrado de fluido de usinagem foi fornecido pela Universidade de Oxford (Inglaterra).

O fluido de usinagem utilizado é classificado como: a base de água, semisintético. A Tabela 5.2 apresenta os resultados de caracterização do EFU a 0,5 % (v/v) após ser centrifugado, por 15 minutos a 1000 RPM.

Tabela 5.2: Resultados de caracterização do efluente de fluido de usinagem a 0,5 % (v/v).

Parâmetros	Valores
pH	7,8
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	500
Turbidez (UT)	520
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	132,5
NT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,9

5.2.3 Determinações analíticas

Os parâmetros analíticos utilizados neste trabalho foram: pH, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), turbidez e ferro total.

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Antes das determinações de DQO, COT, NT e turbidez serem realizadas, as amostras eram centrifugadas (Presvac DCS - 16 RV) por 15 minutos a 1000 RPM. As determinações da concentração de carbono orgânico total e de nitrogênio total eram realizadas num equipamento de análise simultânea COT/NT (Shimadzu).

As análises de demanda química de oxigênio ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) foram realizadas através do método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 1995).

As determinações de turbidez (UT) foram realizadas em um turbidímetro Instrutherm TD 200. As análises de ferro total dissolvido na fase líquida, eram determinadas pelo método espectrofotométrico (DR 5000-HACH), utilizando kits de reagente da HACH para ferro total (método 8008).

Todos os procedimentos foram realizados segundo metodologia descrita por *Standard Methods* (APHA, 1995).

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR – *Fourier transform infrared*, sigla em inglês) foram obtidos no Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de Oxford (Inglaterra). Os espectros foram medidos sobre pastilhas preparadas por prensagem de misturas do sólido seco com KBr de grau analítico sob vácuo. As análises foram realizadas em uma faixa de frequência de 400-4000 cm^{-1} .

5.2.5 Ensaios de adsorção em banho finto

5.2.5.1 Análise estatística fatorial

O planejamento experimental empregado para análise estatística dos resultados de adsorção (em banho finito) do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300 foi o fatorial 3^k . O planejamento fatorial 3^k é o arranjo de k fatores cada um com 3 níveis.

O tamanho de partícula (0,075; 0,15 e 0,355 mm) e a concentração inicial do efluente de fluido de usinagem (0,3; 0,5 e 0,7%) foram as variáveis independentes (fatores), enquanto outras variáveis como velocidade de agitação (160 RPM); pH ($\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$); temperatura ($26 \pm 1^\circ\text{C}$) e dosagem de LL300 (5 g.L^{-1}) foram mantidas constantes. Desta forma, foi aplicado planejamento fatorial completo 3^2 , totalizando 18 experimentos (com uma replicata).

As variáveis respostas para os ensaios de adsorção foram os resultados de DQO e turbidez para as quantidades removidas do efluente de fluido de usinagem por massa de LL300 (equação 5.1) após 30 minutos de tempo de contato. Foi estabelecido 30 minutos de tempo de contato por ser este o tempo suficiente para que todas as condições experimentais estudadas atingissem o equilíbrio de adsorção, tanto em relação à DQO quanto à turbidez.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad 5.1$$

sendo que C_o e C_e (mg.L^{-1}) são as concentrações iniciais e de equilíbrio na fase líquida, respectivamente, V é o volume de solução (L) e W a massa de sólido (g).

O planejamento estatístico fatorial foi empregado principalmente para a determinação de quais parâmetros e interações têm influência significativa sobre cada variável resposta. O Diagrama de Pareto foi a ferramenta utilizada para obtenção dos efeitos significativos. Tais efeitos foram definidos a partir da determinação do modelo que melhor representou os ajustes obtidos.

Para o tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica* versão 8 foi empregado para a obtenção dos efeitos, coeficientes e outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados.

5.2.5.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção em banho finito do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300 foi avaliada como função da velocidade de agitação, do tamanho de partícula e da concentração inicial do efluente.

Os ensaios de adsorção do EFU sobre o LL300 foram realizados em reatores descontínuos (beckers) de capacidade de 600 mL (JarTest da Quimis), a $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Adicionava-se ao reator 200 mL do EFU e, em seguida, o LL300 na dosagem de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ era acrescentado.

Foram avaliadas diferentes concentrações iniciais do EFU (0,3; 0,5 e 0,7 % v/v), diferentes tamanhos de partícula (0,075; 0,15 e 0,355 mm) e duas velocidades de agitação 120 e 160 RPM. Os diferentes tamanhos de partículas foram obtidos com o uso de peneiras de 200, 100 e 42 mesh.

Os ensaios eram destrutivos, ou seja, a determinado tempo de contato (2, 5, 7, 10, 12, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos), um frasco era removido do JarTest. A suspensão era centrifugada e o líquido era analisado pra determinação da DQO, da turbidez e do pH.

Os pH das suspensões do efluente de fluido de usinagem não foram modificados, aproximando-se do valor do pH_{pez} do LL300.

A quantidade de efluente do fluido de usinagem adsorvida pelo LL300, q (mg.g^{-1}), foi calculada através do balanço de massa (equação 5.1).

5.2.5.3 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção do efluente de fluido de usinagem sobre os sólidos LL300 e WDHp (na forma de pó e pellets, respectivamente), foram determinadas pelo método estático à temperatura constante ($26 \pm 1^\circ\text{C}$). Ensaios preliminares indicaram que 24

horas de tempo de contato são suficientes para que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido.

O EFU (150 mL) em diferentes concentrações (na faixa de 0,1 a 10 % v/v) era colocado em frascos de vidro fechados, contendo 5 g.L⁻¹ de sólido (LL300 e WDHP) sob agitação e temperatura constantes.

O pH das suspensões do fluido de usinagem não foi modificado. A suspensão do EFU inicial tinha o pH característico da concentração utilizada, variando de 8 a 9, respectivamente para a solução menos (0,1 %) e mais concentrada (10 %). No entanto, assim que as soluções eram colocadas em contato com os sólidos, o pH diminuía em questão de poucos minutos (< 2 minutos), variando entre 4,2 a 6,7 na presença do LL300 e 4,3 a 8,5 na presença do WDHP, respectivamente para as concentrações de 0,1 e 10 % do EFU. Após os minutos iniciais o pH da suspensão permanecia constante.

Após 24 horas de contato, alíquotas de cada frasco eram retiradas, centrifugadas e analisadas pelos parâmetros de DQO, COT/NT e turbidez.

A quantidade de fluido de usinagem adsorvida pelos sólidos, q (mg.g⁻¹), foi calculada através do balanço de massa (equação 5.1).

Os resultados foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich, para a determinação das características dos parâmetros de adsorção.

5.2.6 Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo

O adsorvente utilizado nos testes de adsorção em leito fixo foi o WDHP (pellet). Foi utilizada uma coluna de vidro de 3 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura. Os ensaios de adsorção avaliaram diferentes tempos de residência (9 e 18 minutos), mantendo constantes a concentração inicial do efluente de fluido de usinagem (0,5 %), o pH (6), a temperatura (26±1°C) e a massa de adsorvente (200 g).

O empacotamento das colunas de adsorção era feito por adição simultânea dos pellets e de água, os quais eram agitados manualmente para que as bolhas de gás criadas fossem expulsas. As bolhas eram formadas devido a interação exotérmica entre a hematita e a água. As bolhas eram expulsas para evitar a criação de caminhos preferenciais dentro da coluna. O leito empacotado era lavado com água até que a concentração de ferro total fosse 0,4 mg.L⁻¹.

Posteriormente, o efluente de fluido de usinagem era bombeado de um reservatório de 50 L, por uma bomba peristáltica, em fluxo ascendente. As amostras a saída da coluna eram coletadas em

determinados intervalos de tempo, que variavam progressivamente até a saturação do leito de WDHp.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Ensaios de adsorção em banho finito

5.3.1.1 Planejamento estatístico de experimentos

Através do planejamento experimental é possível avaliar os fatores que influem significativamente sobre uma determinada resposta, bem como os efeitos de interação (efeitos cruzados) entre estas variáveis. O planejamento fatorial 3^k é usado como opção para experimentos que apresentam curvatura na função resposta (Montgomery, 2001).

Os fatores (ou seja, as variáveis controladas) selecionados para o planejamento experimental foram: tamanho de partícula (0,075; 0,15 e 0,355 mm) e concentração inicial do efluente de fluido de usinagem (0,3; 0,5 e 0,7%). Cada fator foi investigado em 3 níveis, portanto foi realizado planejamento fatorial 3^2 .

A Tabela 5.3 apresenta a matriz de planejamento juntamente com as variáveis respostas (q_{DQO} e $q_{turbidez}$) dos experimentos do fatorial 3^2 das cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300.

O principal objetivo do emprego da análise estatística do fatorial 3^2 é a determinação da influência dos fatores (TP = tamanho de partícula e C = concentração inicial) na quantidade removida do efluente de fluido de usinagem por massa de LL300, em relação aos parâmetros de DQO e turbidez. Os valores de p foram usados no estudo dos efeitos com e sem interações. Os coeficientes de regressão para os efeitos das interações para todos os casos foram maiores que 0,96, no entanto o modelo sem interação entre as variáveis (TP e C) foi o que melhor representou a influência das variáveis no processo adsorativo. O resultado dos ajustes ao modelo sem interações estão apresentadas nas equações 5.2 e 5.3, respectivamente para os resultados de DQO e turbidez.

$$q_{DQO} = 24,5 + 55,9 * C - 35,9 * C^2 + 220,2 * TP + 115,6 * TP^2 \quad 5.2$$

$$q_{turbidez} = -122,7 + 98,4 * C - 219,9 * C^2 + 924,1 * TP - 574,6 * TP^2 \quad 5.3$$

Tabela 5.3: Matriz de planejamento do fatorial completo 3^2 para a quantidade de EFU removido por massa de LL300 em relação a DQO e turbidez.

TP (mm)	C (% v/v)	q	
		DQO (mgO ₂ .g ⁻¹)	turbidez (UT.L.g ⁻¹)
0,075	0,7	226,5	241,1
0,075	0,7	250,4	252,3
0,075	0,3	108,7	112,7
0,075	0,3	114,7	105,4
0,075	0,5	164,2	200,3
0,075	0,5	158,8	207,0
0,15	0,7	227,7	250,6
0,15	0,7	242,3	255,3
0,15	0,3	113,8	110,7
0,15	0,3	107,8	110,6
0,15	0,5	179,9	210,5
0,15	0,5	173,3	203,1
0,355	0,7	238,1	251,4
0,355	0,7	280,4	251,0
0,355	0,3	110,5	112,9
0,355	0,3	103,8	110,6
0,355	0,5	180,8	196,5
0,355	0,5	177,6	202,8

TP = tamanho de partícula, C = concentração inicial

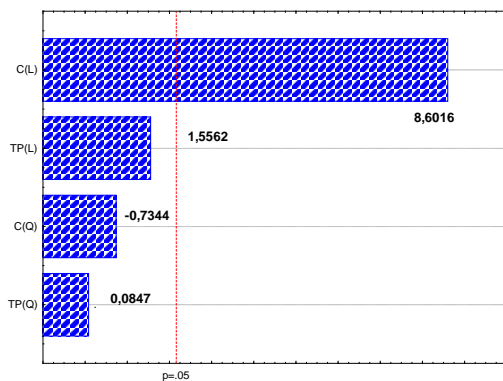
Os efeitos das variáveis estudadas sobre as respostas (q_{DQO} e $q_{turbidez}$) foram examinados através do Diagrama de Pareto. A utilização desta ferramenta permitiu identificar quais os parâmetros e interações têm influência significativa sobre cada variável resposta.

Como observado na Figura 5.1 (a), apenas a concentração inicial (L) do efluente de fluido de usinagem apresenta efeito significativo em relação à quantidade de fluido de usinagem removido por massa de LL300, o que já era de se esperar pela análise dos resultados da Tabela 5.3.

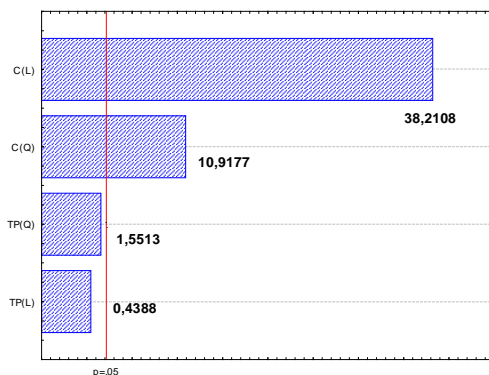
Seu efeito positivo está associado a um aumento da variável resposta (q_{DQO}), ou seja, quanto maior a concentração inicial do efluente de fluido de usinagem, maior será a quantidade removida de DQO da suspensão.

Em relação à turbidez removida (q_{turbidez}) (Figura 5.1 (b)), a concentração inicial da solução de fluido de usinagem também é a única variável significativa e com efeito positivo.

Figura 5.1: Diagrama de pareto dos efeitos das estimativas. (a) q_{DQO} , (b) q_{turbidez} .
Legenda: C = concentração inicial da solução de fluido de usinagem, TP = tamanho de partícula.



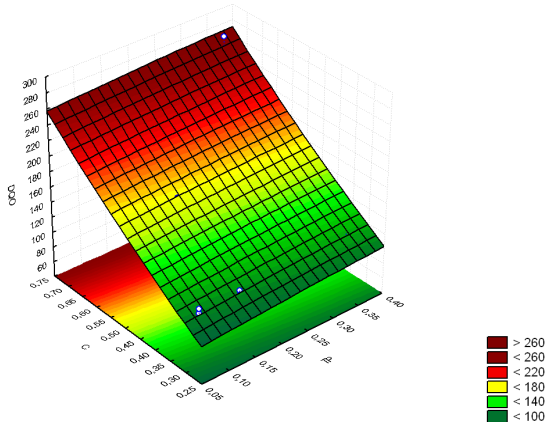
(a)



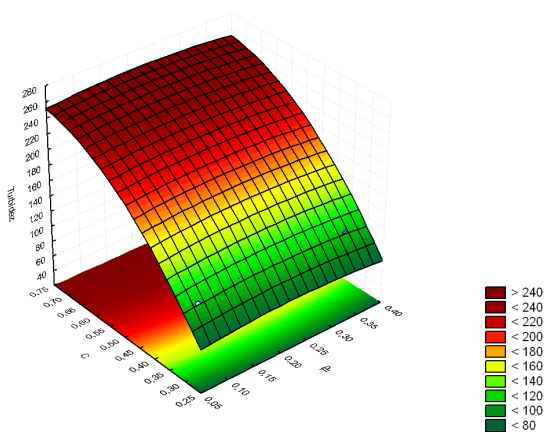
(b)

A Figura 5.2 apresenta os resultados dos efeitos dos parâmetros através da superfície de resposta. Observa-se (Figura 5.2 (a) e (b)) que as quantidades removidas por massa de LL300 são superiores para as maiores concentrações iniciais do EFU, independentemente do tamanho de partícula do LL300.

Figura 5.2: Análise do q (mg.L^{-1}) pela superfície de resposta – concentração inicial (horizontal) *versus* tamanho de partícula. Legenda: (a) q_{DOO} , (b) q_{turbidez} .



(a)



(b)

5.3.1.2 Aspectos cinéticos

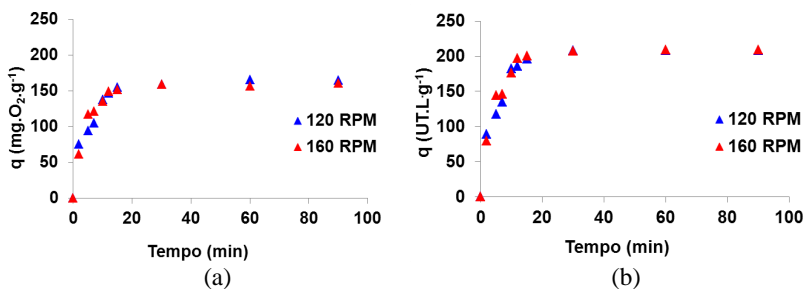
Como já visto o tamanho de partícula do adsorvente, a velocidade de agitação e a concentração inicial de adsorbato são uns dos principais fatores que influenciam na adsorção. Por isso, esses foram os parâmetros avaliados para se identificar o efeito de adsorção do LL300 (banho finito) na remoção do efluente de fluido de usinagem.

O pH do meio reacional também é outro parâmetro importante, no entanto os ensaios foram realizados sem ajuste de pH. Porém, logo após a adição do LL300 o pH rapidamente (< 2 minutos) diminuía, permanecendo constante e próximo ao pH do ponto de carga zero do LL300 (Tabela 5.1).

A Figura 5.3 apresenta os resultados das cinéticas de remoção do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300, para diferentes velocidades de agitação (120 e 160 RPM). Observa-se que o LL300 remove rapidamente DQO e turbidez da suspensão. Cerca de 20 minutos de tempo de contato são suficientes para que o equilíbrio de adsorção seja estabelecido, com remoção de cerca de 80% de DQO e de 100% de turbidez. Em todos os casos estudados observou-se que o maior percentual de remoção do FU da suspensão ocorre em períodos inferiores a 30 minutos, com completa remoção de turbidez, e 80% de DQO.

Quando a resistência à transferência de massa está confinada no filme ao redor das partículas, o transporte do soluto através do adsorvente é dependente da resistência ao filme e esta pode ser a etapa limitante do processo de adsorção (ou uma das). Deste modo, ensaios foram realizados com diferentes velocidades de agitação para identificar qual a velocidade de agitação em que a resistência à transferência de massa externa é nula.

Figura 5.3: Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção do EFU sobre o LL300. Condições experimentais: Tamanho de partícula 0,075 mm, $[FU]_0 = 0.5\%$, $[LL300] = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.



Observa-se (Figura 5.3) que o aumento da velocidade de agitação de 120 para 160 RPM não influencia na cinética de remoção de DQO ou turbidez. A quantidade removida do EFU é de aproximadamente

160 mgO₂.g⁻¹ (DQO) e 208 UT.L.g⁻¹ (turbidez) ao final de 20 minutos de contato, permanecendo constante após este intervalo de tempo.

Estes resultados denotam que a resistência à difusão externa é desprezível, uma vez que as duas condições experimentais apresentaram resultados cinéticos semelhantes. Deste modo, todos os ensaios cinéticos de remoção do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300 foram realizados com velocidade de agitação constante de 160 RPM.

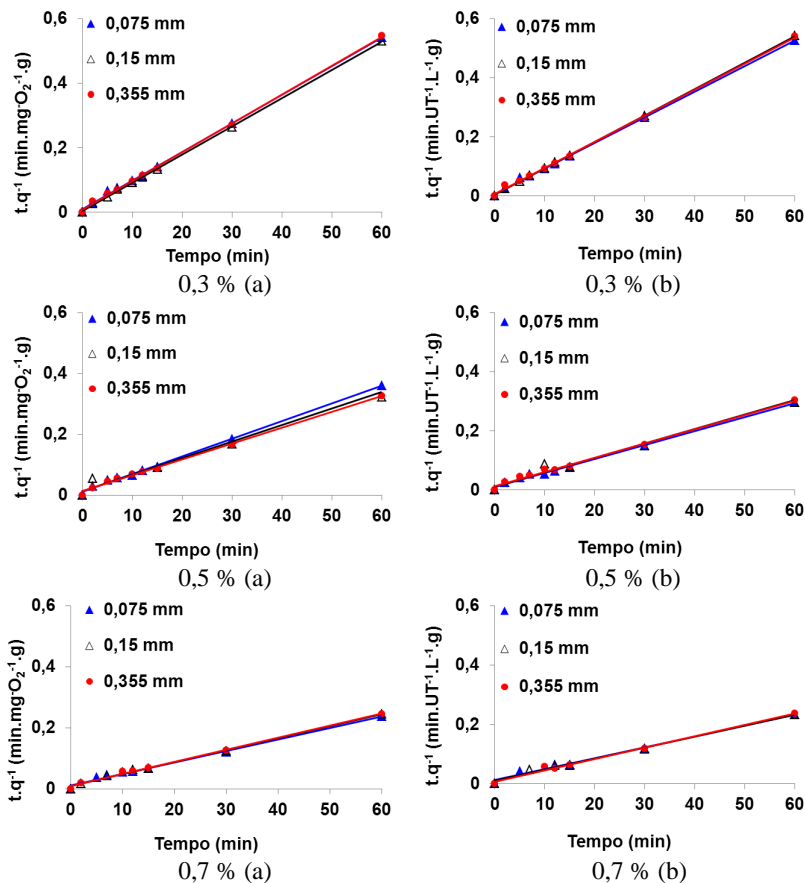
Os ensaios cinéticos avaliaram o efeito da concentração inicial do efluente de fluido de usinagem (0,3; 0,5 e 0,7 % v/v) e o tamanho de partícula (0,075; 0,15 e 0,355 mm), sobre as mesmas condições de dosagem de LL300 (2,5 g.L⁻¹), pH (pH≈pH_{pcz}) e velocidade de agitação (160 RPM).

Todos os ensaios cinéticos foram ajustados aos modelos de difusão nos microporos, pseudo primeira e pseudo segunda ordens, afim de melhor descrever o processo cinético de adsorção. Estes modelos foram escolhidos, para elucidarem se o processo adsorptivo em banho finito do EFU sobre o LL300 sofre influência dos processos de transferência de massa interna - que podem ser determinados pelo modelo de difusão nos microporos - ou de interações químicas - pelo modelo de pseudo segunda ordem.

O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção do EFU sobre o LL300 foi o de pseudo segunda ordem, por isso apenas esses resultados serão apresentados. O modelo cinético de pseudo segunda ordem é um modelo empírico e não apresenta significado físico no processo adsorptivo. No entanto seu emprego é reportado na literatura para adsorventes de óxidos de ferro preparados a partir de resíduos (Phuengprasop *et al.*,2011; Bernal, 2012)

Os resultados dos ajustes ao modelo de pseudo segunda ordem para os diferentes tamanhos de partículas estão apresentados na Figura 5.4. Observa-se a linearidade satisfatória ao ajuste do modelo, com bons coeficientes de correlação para todos os ensaios, (> 0,98) (Tabela 5.4). O efeito do tamanho de partícula não apresentou influência na quantidade removida de DQO ou turbidez, conforme Figura 5.4.

Figura 5.4: Efeito do tamanho de partícula das cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300 para o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: $[LL300] = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.



No entanto, o efeito da concentração inicial nas cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300 (Figura 5.5) mostra significativa influência desta variável no processo adsorptivo.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados dos ajustes do modelo de adsorção de pseudo segunda ordem, para os parâmetros de DQO e turbidez.

Figura 5.5: Efeito da concentração inicial do EFU das cinéticas de adsorção, para o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: $[LL300] = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pcz}}$ e $26 \pm 1^\circ\text{C}$. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.

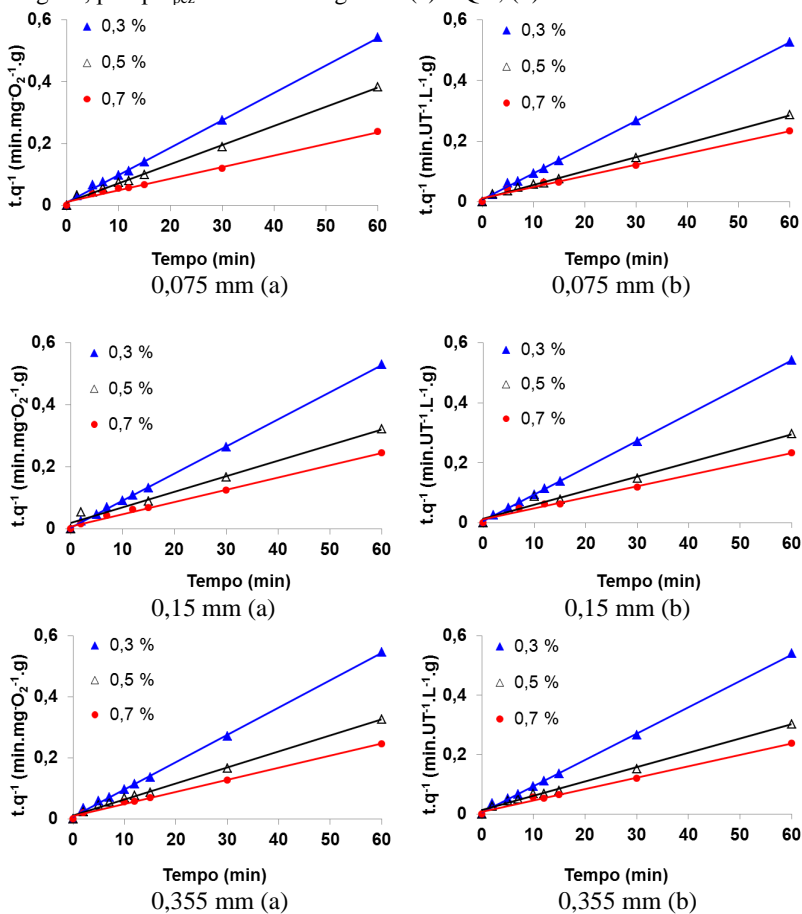


Tabela 5.4: Parâmetros dos ajustes das cinéticas de adsorção do EFU sobre o LL300 para o modelo de pseudo segunda ordem.

Ensaio			DQO				Turbidez				
C (%)	TP (mm)		qe exp	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	qe exp	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	qe modelo	h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
0,3	0,075		111,7 (±4,2)	8,2x10 ⁻³ (±4,1x10 ⁻⁴)	108,8 (±12,5)	0,99	109 (±5,2)	1,04x10 ⁻² (±3,4x10 ⁻⁴)	113,7 (±3,6)	133,9 (±13)	0,99 (±0,1)
0,3	0,15		110,8 (±4,2)	1,1x10 ⁻² (±2,9x10 ⁻³)	148,4 (±47,3)	0,99 (±0,1)	110,6(± 0,1)	1,7x10 ⁻² (±2,3x10 ⁻⁴)	111,1 (±7,9x10 ⁻³)	210,5 (±3,1)	0,99
0,3	0,355		107,2 (±4,7)	1,2x10 ⁻² (±0,02)	139,9 (±16,5)	0,99	110,5 (±0,1)	1,5x10 ⁻² (±0,01)	111,11 (±0,9)	190,4 (±25,4)	0,99
0,5	0,075		161,5 (±3,8)	3,4x10 ⁻³ (±3,6x10 ⁻⁴)	168,2 (±5,9)	0,99 (±0,1)	203,7 (±4,7)	2,42x10 ⁻³ (±2,6x10 ⁻⁴)	212,8	109,3 (±4,8)	0,99 (±0,1)
0,5	0,15		176,6 (±4,7)	2,9x10 ⁻³ (±8,3x10 ⁻⁴)	183,5 (±2,4)	0,98 (±1,8)	202,3 (±1,1)	2,1x10 ⁻³ (±1,9x10 ⁻⁴)	213,2 (±13)	96,2 (±2,6)	0,98 (±0,1)
0,5	0,355		179,2 (±2,3)	2,6x10 ⁻³ (±4,8x10 ⁻⁴)	188,8 (±5)	0,99 (±0,1)	199,6 (±4,4)	2,4x10 ⁻³ (±7,3x10 ⁻⁴)	208,3	102,5 (±1,8)	0,99 (±0,1)
0,7	0,075		238,5 (±17)	1,9x10 ⁻³ (±3,5x10 ⁻⁵)	259,8 (±4,8)	0,96 (±0,5)	246,6 (±7,9)	2,2x10 ⁻³ (±1,4x10 ⁻⁵)	212 (±82,4)	81,9 (±10,4)	0,96 (±0,5)
0,7	0,15		235 (±10)	2,1x10 ⁻³ (±2x10 ⁻⁵)	250 (±12,6)	0,99 (±0,1)	252,9 (±3,4)	1x10 ⁻³ (±1,6x10 ⁻⁴)	333,3	112,5 (±17,7)	0,99 (±0,1)
0,7	0,355		254 (±37)	2,7x10 ⁻³ (±5x10 ⁻⁴)	274,7 (±35)	0,99 (±0,1)	250,8 (±0,3)	1,6x10 ⁻³ (±1,5x10 ⁻⁴)	298,2 (±40)	142,9 (±33,7)	0,99 (±0,1)

O ajuste satisfatório ao modelo de pseudo segunda ordem pode ser confirmado pelos elevados valores dos coeficientes de correlação, mas também pelas proximidades dos resultados de q_e obtidos experimentalmente e pelo ajuste do modelo (Tabela 5.4). Os valores semelhantes do q_e experimental e calculado pelo modelo confirmam que o equilíbrio de adsorção ocorre rapidamente, com tempo de contato inferiores a 30 minutos.

Observa-se (Tabela 5.4) que para os diferentes tamanhos de partícula a constante K_2 é similar entre as diferentes granulometrias. No entanto o valor desta constante aumenta com a diminuição da concentração inicial do efluente de fluido de usinagem, corroborando ser esta a variável (concentração) de maior influência no processo adsorptivo, tanto em relação à DQO quanto à turbidez. A influência da concentração é mais evidente quando esta é aumentada de 0,3 para 0,5 % (Figura 5.5). As maiores velocidades iniciais de adsorção (h) correspondem as condições experimentais com menor concentração inicial (0,3 %), com resultados similares entre as diferentes granulometrias.

O ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem, assim como a análise do planejamento experimental, indicam que as interações químicas durante a adsorção do EFU sobre o LL300 são a principal influência deste processo adsorptivo.

Os resultados das cinéticas de adsorção indicam que o tempo de contato de 24 horas é suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja estabelecido.

Estes resultados são promissores para uma aplicação em larga escala, onde longos tempos de contato (horas) não seriam necessários.

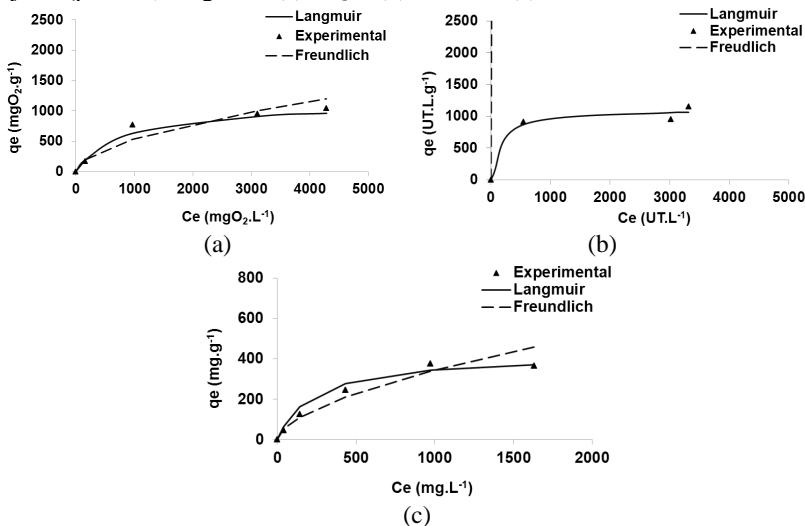
5.3.1.3 Equilíbrio de adsorção

A Figura 5.6 mostra os resultados das isotermas de adsorção do EFU sobre o LL300, em relação aos parâmetros de DQO (a); turbidez (b) e COT (c). Os dados experimentais foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich estão especificados na Tabela 5.5 e definidos pelas equações 5.4 e 5.5, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad 5.4$$

$$q_e = K.C_e^n$$

Figura 5.6: Isotermas de adsorção do EFU sobre o LL300. Condições experimentais: [LL300]= 5 g.L⁻¹; 26±1°C; 24 hs de tempo de contato e pH= sem ajuste (pH≈5-6). Legenda: (a) DQO, (b) turbidez, (c) COT.



Observa-se na Figura 5.6 que as isotermas apresentam forma de L a qual sugere condição favorável para o equilíbrio entre a concentração do adsorbato em suspensão e a concentração na superfície do adsorvente, conforme classificação de Giles *et al.* (1960).

As isotermas de adsorção do efluente de fluido de usinagem ajustaram-se ao modelo de Langmuir, com coeficiente de correlação de 0,96 (DQO, turbidez e COT). Em relação ao modelo de Freundlich, apesar dos elevados coeficientes de correlação (> 0,91) para a DQO e o COT, os parâmetros não se ajustaram ao modelo Figura 5.6.

Os ajustes dos parâmetros ao modelo de Langmuir demonstraram favorabilidade do processo adsorptivo, em relação à DQO, turbidez e COT, com fatores de separação R_L – calculado segundo $R_L=1/(1+K_L C_o)$ – sempre entre o intervalo $0 < R_L < 1$ (dados não apresentados). Em todos os casos estudados, com o aumento da concentração inicial do EFU o valor de R_L diminuía, atingindo nas maiores concentrações valores menores que 0,07, 0,02 e 0,06 respectivamente, para DQO, turbidez e COT.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção máxima consiste na saturação da monocamada do adsorvente, considerando que todos os sítios de adsorção são equivalentes, ou seja, a capacidade de uma molécula ser adsorvida num sítio é independente da ocupação do sítio vizinho.

Observa-se que a capacidade de adsorção máxima do efluente de fluido de usinagem é alta (Tabela 5.5), com remoção superior ao próprio peso da amostra em relação aos parâmetros de DQO e turbidez, o que pode ser explicado pelas possíveis diferenças de densidades dos compostos presentes no EFU.

Tabela 5.5: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do EFU sobre o LL300, modelos de Langmuir e Freundlich. Condições experimentais: [LL300]= 5 g.L⁻¹; temperatura= 26±1°C; tempo de contato= 24 horas e pH₀=6,5 a 8,5 (±0,5), pH após 1 minuto=4,2 a 6,7.

Parâmetro	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q _m , mg.g ⁻¹	K, L.mg ⁻¹	R ²	K _F	n	R ²
DQO	1136,36	0,0013	9,6	11,94	1,8	0,91
Turbidez	1111,11	0,0066	9,6	530	1,13	0,47
COT	421,9	0,0045	9,6	6,15	1,7	0,96

A Tabela 5.6 apresenta os resultados das relações DQO/COT e das concentrações de nitrogênio total (NT) dos ensaios de equilíbrio de adsorção para diferentes concentrações iniciais do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300. Os resultados da relação DQO/COT após 24 horas de tempo de contato (C_e) permaneceram constantes indicando que a adsorção do EFU sobre o LL300 ocorre de maneira não-preferencial, uma vez que a adsorção se mantém independentemente do carbono estar na forma orgânica ou oxidada.

Observa-se na Tabela 5.6 a elevada diminuição de NT da suspensão após 24 horas de tempo de contato, indicando que há remoção de compostos nitrogenados presentes no efluente de fluido de usinagem.

Tabela 5.6: Resultados das relações DQO/COT e concentrações de nitrogênio total iniciais e após 24 horas de tempo de contato (C_e), para as diferentes concentrações iniciais do EFU.

C (%)	DQO/COT inicial	DQO/COT C_e	NT inicial	NT C_e
1	3,91	4,08	39,7	9,8
5	2,34	3,4	140,7	21,8
8,5	3,61	3,58	970,8	82,1
10	3,54	2,45	1631,2	95,2

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de equilíbrio de adsorção de efluentes de fluido de usinagem sobre diferentes adsorventes, em relação à DQO.

Tabela 5.7: Comparação das capacidades máximas de adsorção de fluido de usinagem sobre diferentes adsorventes. Parâmetro de determinação: DQO.

Add	Efluente	A_s ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tempo de contato (hs)	q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	Ref.
CAG	Real após ultra e nanofiltração	846	72	345	Hilal <i>et al.</i> (2005)
CAG	Real após ultra, nanofiltração e biorremediação	846	72	400	Hilal <i>et al.</i> (2005)
CAG	Real após ultra, nanofiltração, biorremediação e microfiltração	846	72	625	Hilal <i>et al.</i> (2005)
Bioadsorvente (C. <i>Cajan</i>)	Sintético produzido com óleo semisintético	NI	1	2007,4	Tiwari <i>et al.</i> (2011)
Óxidos de ferro	Sintético produzido com óleo semisintético	163	24	1136,0	Este trabalho

Add= adsorvente; CAG= carvão ativado granular, NI = não informado

Poucos estudos de adsorção de efluentes de fluido de usinagem foram encontrados. Dentre estes, o LL300 apresentou capacidade de remoção de DQO de EFU superior a do carvão ativado, que foi

empregado após diferentes tratamentos por membrana (Hilal *et al.*, 2005). Hilal e colaboradores reportaram que foram necessário 72 hs de tempo de contato para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, enquanto que para o LL300 24 horas foram suficientes. No entanto, Hilal e colaboradores utilizaram efluente real, diferentemente do empregado nesta tese, que avaliou a capacidade de adsorção do efluente preparado a partir de um concentrado de fluido de usinagem.

No entanto, o LL300 apresenta capacidade de remoção de FU inferior quando comparado ao bioadsorvente preparado por Tiwari *et al.* (2011). Porém, comparações diretas não devem ser feitas, uma vez que as diferentes condições, assim como a possibilidade de efeitos sinérgicos, condicionam resultados diferentes.

Bernal (2012) determinou os valores de K_+ e K_- de um óxido de ferro (sintetizado posteriormente ao LL300 pela mesma empresa – Carbonífera Criciúma) com características muito semelhantes ao estudado nesta tese, e reportou a favorabilidade do sólido para a forma FeOH_2^+ e a desfavorabilidade para a forma FeO^- . Esta característica do sólido pode explicar a elevada capacidade de adsorção do fluido de usinagem, uma vez que atrações eletrostáticas importantes podem ser geradas entre a forma protonada e os ânions presentes na solução de FU.

Todas as isotermas foram realizadas sem ajuste de pH. No entanto, logo após a adição de LL300 à solução de fluido de usinagem, o pH das soluções diminuía de 7,9; 8,7; 9,1 e 9,2 para 4; 4,4; 6,4 e 6,7 (respectivamente para as concentrações 1; 5; 7 e 10%). A carga na superfície do óxido é estabelecida pela dissociação (ionização) dos grupos hidroxil superficiais que correspondem a adsorção ou dessorção de prótons, dependendo do pH da solução (Cornell e Schwertmann, 2003). Como dito anteriormente, o LL300 tem favorabilidade para a forma FeOH_2^+ e tem pH_{pcz} de aproximadamente 4 (Capítulo 2), desta forma o contato do EFU (grupos básicos) com o LL300 deve desencadear efeitos eletrostáticos que resultem na diminuição do pH da solução. É reportado na literatura (Hilal *et al.*, 2005) que a ação de microrganismos também diminui o pH da solução.

As informações obtidas a partir dos experimentos em banho finito para o LL300 foram complementadas mediante determinações espectroscópicas. A comparação entre os espectros FTIR do LL300 antes e depois da remoção do efluente de fluido de usinagem estão apresentados na Figura 5.7.

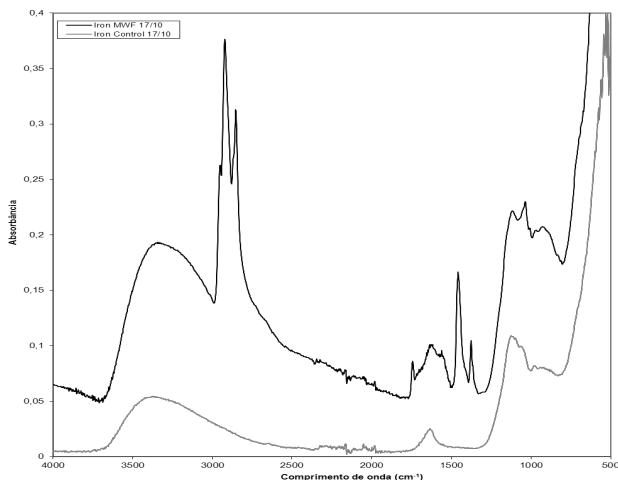
Alterações nas frequências entre 3000-3600 cm^{-1} são atribuídas aos grupos OH superficiais (Lin *et al.*, 2010) região em que houve aumento do pico original (apenas LL300) indicando a remoção destes

grupos do EFU. As bandas de adsorção formadas em 2890 e 2897 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação de ligações C-H, indicativas de alcanos e alcenos, possivelmente referente à matéria orgânica (Stachiw, 2008).

As alterações (aumento e formação de novo pico) na região entre 1500-1700 cm^{-1} indicam a adsorção de grupos carbonatos – aproximadamente em 1558 cm^{-1} para COO (Lin *et al.*, 2010) – e de oxilatos – aproximadamente em 1700 cm^{-1} (Cornell e Schwertmann, 2003). Na região entre 1460 e 1650 cm^{-1} também é reportado na literatura bandas atribuídas aos estiramentos C=C e C=N e dos anéis aromáticos (Stachiw, 2008).

Desta forma, as diferenças dos espectros antes e depois do contato com o efluente indicam que o EFU foi imobilizado na superfície do LL300.

Figura 5.7: Comparação dos espectros FTIR do LL300 antes e depois da adsorção do efluente de fluido de usinagem.

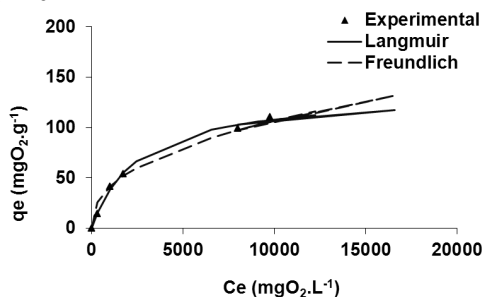


O equilíbrio de adsorção do efluente de fluido de usinagem também foi investigado para o sólido WDHp (forma de pellet). A Figura 5.8 mostra os resultados do equilíbrio de adsorção de fluido de usinagem sobre o WDHp, para os modelos de Langmuir e Freundlich, em relação a DQO. Observa-se que a isoterma de adsorção também se ajusta ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 135 mg.g^{-1} , K_L de 4×10^{-4} e coeficiente de correlação de 0,99. No

entanto, observa-se (Figura 5.6) que na presença dos óxidos na forma de pó (LL300) a capacidade de adsorção do EFU é consideravelmente superior ($1133,4 \text{ mg.g}^{-1}$) a da forma de pellet (WDHp). Essa diferença na capacidade de adsorção é um indicativo que nos pellets a resistência difusional interna é maior, devido a maior porosidade, que dificulta o acesso do adsorbato aos sítios ativos.

O fator de separação R_L dos pellets foi determinado e também apresentou resultados entre o intervalo $0 < R_L < 1$ (dados não apresentados). No entanto, todos os R_L determinados foram superiores aos valores encontrados para a isoterma de adsorção sobre o LL300 (na forma de pó). Esses resultados corroboram que a adsorção do fluido de usinagem sobre o WDHp é favorável, mas de forma mais fraca.

Figura 5.8: Isotermas de adsorção do EFU sobre o WDHp. Condições experimentais: $26 \pm 1^\circ\text{C}$; $[\text{WDHp}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$; 24 hs de tempo de contato; $\text{pH} = 5\text{-}6$. Parâmetro de avaliação: DQO.

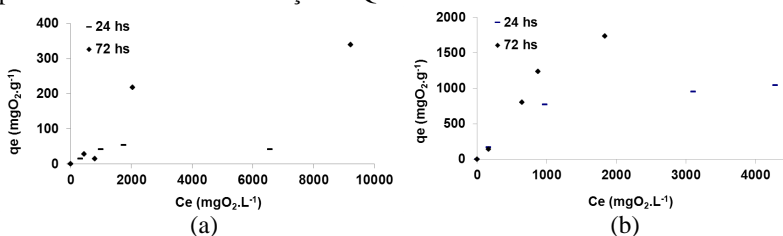


As isotermas de adsorção do efluente de fluido de usinagem sobre os sólidos (LL300 e WDHp) foram investigadas também para tempos de contatos superiores ao determinado pela cinética de adsorção (Figura 5.3). A Figura 5.9 mostra os resultados das isotermas de adsorção do efluente de fluido de usinagem sobre os sólidos na forma de pó (LL300) e pellet (WDHp) para tempos de contato de 24 e 72 horas, em relação a DQO. Observa-se que com o aumento do tempo de contato de 24 para 72 horas a capacidade de adsorção também aumenta, indicando que há efeito sinérgico quando o efluente de fluido de usinagem fica em contato por 72 horas com os sólidos. Em relação às diferentes formas dos sólidos, observa-se (Figura 5.9) que a capacidade de adsorção na forma de pó (LL300) continua consideravelmente superior.

Efeitos sinérgicos foram reportados por Hilal *et al.* (2005) e por isso o interesse em investigar maiores tempos de contato. Hilal *et al.* (2005) reportaram que o efeito sinérgico no processo de adsorção é devido à presença de microrganismo no efluente real de fluido de usinagem.

As isotermas de adsorção de 72 hs de tempo de contato não se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich e por isso, os resultados não foram publicados.

Figura 5.9: Isotermas de adsorção do EFU sobre o WDHp (a) e LL300 (b). Condições experimentais: $26 \pm 1^\circ\text{C}$; $[\text{sólido}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$; 24 hs de tempo de contato; $\text{pH} = 5-6$. Parâmetro de avaliação: DQO.

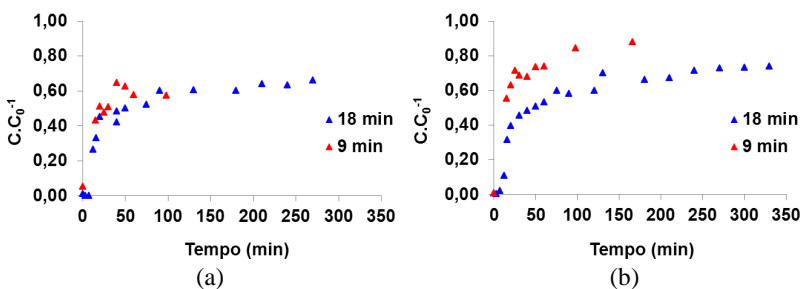


5.3.2 Ensaios de adsorção em leito fixo

O estudo da remoção do EFU sobre o WDHp foi complementado com ensaios de adsorção em leito fixo ao longo do tempo. Foram avaliados dois tempos de residência (9 e 18 min), para as mesmas condições experimentais de concentração inicial do efluente de fluido de usinagem (0,5 %), pH ($\text{pH}_0 = 7,8$) e temperatura (ambiente). A Figura 5.10 mostra os resultados das curvas de ruptura da remoção de DQO e turbidez do EFU para os diferentes tempos de residência.

Observa-se que os resultados de DQO e turbidez à saída da coluna não alcançam valores correspondentes à entrada da coluna, ou seja, não existe saturação do leito mesmo após um longo tempo de alimentação. No entanto, esta condição de tratamento não é suficiente para o descarte deste efluente em corpos receptores.

Figura 5.10: Curvas de ruptura para diferentes tempos de contato. Condições experimentais: $26 \pm 1^\circ\text{C}$; 200 g de WDHp; $\text{pH}_0=7,8$. Legenda: (a) DQO, (b) turbidez.



Processos adicionais como coagulação, precipitação provavelmente ocorrem na superfície do WDHp levando a um desvio na forma da curva de ruptura padrão. Efeitos sinérgicos em colunas de adsorção de efluente real de fluido de usinagem em leito fixo foram reportados por Hilal *et al* (2005), devido ao crescimento microbiano no topo da coluna.

As curvas de ruptura mostram elevada remoção do poluente nos minutos iniciais (< 15 min) com capacidade máxima de remoção do efluente alcançada rapidamente (menos de 30 minutos). Estes resultados corroboram com os resultados das cinéticas de adsorção em banho finito, nas quais o pellet (WDHp) apresentou eficiência de remoção inferior ao LL300, provavelmente devido as taxas de difusão no óxido de ferro pelletizado serem menores, como também reportado por Hilal *et al.* (2005).

5.4 CONCLUSÕES

Os efeitos do tamanho de partículas e a concentração inicial do efluente de fluido de usinagem foram avaliados nas cinéticas de adsorção em batelada, em relação à DQO e à turbidez. A concentração inicial foi a única variável que apresentou efeito significativo nas cinéticas de remoção do efluente de fluido de usinagem sobre o LL300. O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou indicando que o processo adsorptivo esta sobre influencia das reações químicas da interface sólido/líquido. Os resultados de equilíbrio de adsorção mostraram elevada capacidade de adsorção do LL300 na remoção do EFU, ajustando-se ao modelo de Langmuir. Os estudos de adsorção em

leito fixo indicam elevada resistência à transferência de massa dos pellets.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington. 1995.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M. R.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BUSCA, G. T. . **Treatment of semi-synthetic metalworking fluids: Membrane filtration and bioremediation**. 2004. 351 f. Thesis. – University of Nottingham. 2004.

CHENG, C.; PHIPPS, D.; ALKHADDAR, R. M. Treatment of spent metalworking fluids. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4051-63, 2005.

CHIPASA, K. **Best Practice Guide for the Disposal of Water-mix Metalworking Fluids**. 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Second ed. Wiley-VCI, 2003. p. 664

GILES, C. H.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Chem Soc**, v. 3, p. 3973-3998, 1960.

HILAL, N.; BUSCA, G.; ROZADA, F.; HANKINS, N. Use of activated carbon to polish effluent from metalworking treatment plant: comparison of different streams. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 297-306, 2005.

KIM, B. R.; ANDERSON, S. G.; ZEMLA, J. F. Effect of biological treatments on COD adsorption. **Water Research**, v. 24, n. 4, p. 457-461, 1990.

LIN, Y.-H.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y.; LIN, M.-D. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 10, p. 2260-2267, 2010.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado**. 2010. 195 f. Tese (Doutorado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5a. edição ed., 2001. p. 684

PHUENGPRASOP, T.; SITTIWONG, J.; UNOB, F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 502-507, 2011.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1921-1933, 2005.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó**. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

TIWARI, S.; GUPTA, V. K.; PANDEY, P. C.; SINGH, H.; MISHRA, P. K. Adsorption of emulsified oil from spent metalworking fluid using

agro-waste of *Cajanus cajan*. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 14, p. 115-131, 2011.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Foram preparados 14 sólidos a partir do lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM). Dos sólidos, seis são óxidos de ferro, denominados LL, que foram preparados utilizando métodos de precipitação seguidos de tratamento térmico. Os outros oito são óxidos mistos de ferro e manganês, foram preparados pela incorporação de manganês, em diferentes proporções, ao lodo químico do tratamento da DAM, seguida de tratamento térmico (FeMn).

As análises de caracterização mostraram que há dependência do tratamento térmico nos óxidos formados (LL e FeMn). Nos LL o aumento da temperatura aumenta a cristalinidade e o valor do pH_{pcz} (valores ácidos), mas diminui o valor da área superficial. No entanto, os FeMn não apresentaram dependência com o tratamento térmico para área superficial (baixa área superficial) e pH_{pcz} (valores aproximadamente neutros). Em todos os sólidos (LL e FeMn) o aumento da temperatura de tratamento de 100 para 300°C confere transformação da goetita em hematita e em temperaturas superiores a 600°C, liberação de sulfato, identificados pelas análises de TGA/DTA e DRX. Os resultados de DRX dos sólidos (LL e FeMn) mostraram além da presença de óxidos e hidróxidos de ferro, estruturas cristalinas que constituem impurezas das amostras (cálcio, alumínio, sódio, enxofre), elementos que também foram identificados nas análises de EDS. Os resultados da composição de superfície (XPS) dos LL mostraram presença de picos de enxofre, oxigênio e ferro nos sólidos. Foram encontrados dois picos indicativos dos óxidos de ferro ($\text{Fe } 2\text{p}_{3/2}$ e $\text{Fe } 2\text{p}_{1/2}$) referentes à soma dos picos dos estados de oxidação do ferro Fe^{+3} e Fe^{+2} , porém, Fe^{+3} esta presente em maior quantidade. O oxigênio pode estar presente na superfície na forma de O^{-2} e de OH, porém sua separação não foi possível. A energia de ligação do S 2p é característica do grupo SO_4^{-2} . A escala manométrica dos sólidos (LL) foi comprovada pelas análises de distribuição do tamanho de partículas e de TEM. O resultado dos espectros de FTIR do LL mostra a presença de vibrações correspondentes aos grupos hidroxilas e enxofre presentes na superfície do óxido de ferro.

Os resultados da cinética de decomposição catalítica do H_2O_2 , na presença dos diferentes catalisadores (LL e FeMnb300), ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo primeira ordem em relação à quantidade do catalisador e à concentração de H_2O_2 . A constante de velocidade global da decomposição catalítica do H_2O_2 na presença dos LL, com $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pcz}}$, é de $5,5 (\pm 2,0) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{L.mg}^{-1}$, para todos os LL,

independente da temperatura de calcinação empregada no método de síntese. Os FeMn apresentaram dependência da temperatura de tratamento e da fração molar Mn:Fe utilizada para a cinética de decomposição do H_2O_2 . O sólido com tratamento térmico a 300°C e relação molar Mn:Fe de 0,5 (FeMn300b) apresentou maior eficiência catalítica para decomposição do H_2O_2 , com constante de velocidade global de pseudo segunda ordem de $6,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{L.mg}^{-1}$. O FeMn300b é mais eficiente para decompor cataliticamente H_2O_2 do que o LL300, indicando que as propriedades catalíticas dos óxidos de ferro podem ser melhoradas pela formação de compostos mistos com o manganês.

Os óxidos de ferro (LL) foram avaliados em relação à capacidade adsortiva e a atividade catalítica (processo Fenton heterogêneo e fotocatalise) na descolorização e mineralização da solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B. Os óxidos de ferro apresentaram capacidade adsortiva na remoção do corante da solução, com transporte difusivo nos poros dos LL governados por processos de difusão interna. As isotermas de adsorção foram ajustadas ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção dependente da temperatura de calcinação dos sólidos. O estudo da atividade catalítica do LL300 na degradação do composto orgânico modelo na presença de peróxido de hidrogênio, mostrou que há competição de sítios ativos entre o corante e o H_2O_2 e que esse efeito depende da concentração de ambos. Os produtos de decomposição do H_2O_2 estão em solução, mas como não foi possível determinar isoladamente o efeito de cada processo na degradação catalítica do H_2O_2 sobre o LL300, não é possível concluir quanto do corante foi adsorvido e quanto oxidado. Os resultados da atividade fotocatalítica dos LL demonstram que há destruição do grupo cromóforo, mas não ocorre mineralização completa e, que a atividade fotocatalítica dos LL é superior a do TiO_2 P25 em relação à mineralização.

A capacidade adsortiva do óxido de ferro calcinado a 300°C na forma de pó (LL300) e pellets (WDHp) na remoção do efluente de fluido de usinagem foi avaliada. Os experimentos foram realizados em sistemas de banho finito e coluna de leito fixo, na presença do LL300 e do WDHp, respectivamente. Estudos de adsorção em banho finito mostraram que o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou, indicando que o processo adsortivo esta sobre influencia das reações químicas da interface sólido/líquido. Os resultados de equilíbrio de adsorção mostraram elevada capacidade de adsorção do LL300 na remoção do EFU, ajustando-se ao modelo de Langmuir

(1136 mgO₂.g⁻¹). Os estudos de adsorção em leito fixo indicam elevada resistência à transferência de massa dos pellets.

A avaliação da aplicabilidade dos óxidos de ferro como adsorventes e catalisadores (peroxidação e fotocatalise) na remoção/degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, comprovam que a drenagem ácida de mina pode ser usada como matéria prima para a produção de adsorventes e catalisadores de óxidos de ferro, constituindo-se de uma alternativa sustentável ambientalmente e eficiente para o tratamento de efluentes contendo corante e efluído de usinagem.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados deste trabalho indiquem que os óxidos de ferro sejam bons adsorventes para o tratamento de efluentes contendo corantes, a alternativa de seu uso como catalisador deve ser melhor compreendida, uma vez que a oxidação avançada pode conduzir à eliminação destes compostos orgânicos presentes na fase aquosa. Entretanto, as condições experimentais utilizadas neste trabalho indicaram que o peróxido de hidrogênio é adsorvido e decomposto na superfície dos óxidos de ferro, impedindo a adsorção e posterior decomposição do corante pelos radicais gerados na superfície. Sugere-se, para dar continuidade a estes estudos, avaliar diferentes condições operacionais e otimização das relações dosagem de catalisador: H_2O_2 : compostos orgânicos que possam conduzir à mineralização, bem como avaliação da degradação de outras famílias de contaminantes, tais como pesticidas, solventes, fármacos, compostos húmicos, etc.

Os excelentes resultados obtidos no tratamento de efluentes contendo fluido de usinagem devem ser seguidos por estudos em maior escala, de forma a conduzir à obtenção de parâmetros que permitam realizar o projeto de unidades em larga escala. Neste mesmo sentido, faz-se necessário serem conduzidos testes para dessorção e reciclagem dos adsorventes saturados, de forma a propor um processo cíclico de separação. Nestes ensaios deve-se avaliar o emprego de efluente real de fluido de usinagem, para que seja estudado o efeito da presença simultânea de vários poluentes, inclusive de microorganismos.

O estudo da imobilização dos óxidos de ferro também é uma alternativa interessante. Uma das possibilidades é o desenvolvimento de membranas catalíticas. Desta forma a membrana serviria de suporte para a imobilização dos óxidos metálicos, tendo tanto a função de uma barreira simples para o óxido metálico, como de uma barreira seletiva para as moléculas a serem degradadas.

8 ANEXO I

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

FLORES, R.G.; ANDERSEN, S.L.F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 53-60, 2012.

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, VIVIAN S; JOSÉ, HUMBERTO J; MOREIRA, REGINA F P M. Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2012.

ANDERSEN, S. L. F., CARDOSO, B.P., FLORES, R. G., BARBOSA, P. R. M., MADEIRA V.S., JOSÉ H. J., MOREIRA, R. F. P. M., 2011. Preparation and characterization of catalysts produced from AMD and their catalytic behavior during toluene oxidation. **Bioinformatics and Biomedical Engineering 2011 International Conference**, Wuhan. (EPPH2011)10-12, 1 - 4. 2011.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

FLORES R. G.; JOSÉ H.J.; MAIA L.K.K.; NOGUEIRA M.R.C.; MADEIRA, V.S.; SCHAEFER T.C.L.; MOREIRA R.F.P.M. Decomposição catalítica do H_2O_2 por catalisadores produzidos a partir de lodo químico industrial contendo óxidos de ferro. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 147-147, 2010.

FLORES R. G.; MAIA L.K.K.; SCHAEFER T.C.L.; FLORIANI, S.L.; JOSÉ H.J.; MOREIRA R.F.P.M. Avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores produzidos a partir de lodo químico industrial contendo óxidos de ferro. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 273-273, 2010.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.

FLORES R. G.; MAIA L.K.K.; FLORIANI, S.L.; SCHAEFER T.C.L.; JOSÉ H.J.; MOREIRA R.F.P.M. Nano-sized iron oxide particles as an adsorbent for color removal. **International Water Association** – Suíça, 2011.

FLORES R. G.; NOGUEIRA M.R.C.; MAIA L.K.K.; AMORIM C.C.; JOSÉ H.J.; MOREIRA R.F.P.M. Comparação de técnicas experimentais para avaliar a atividade catalítica de sólidos inorgânicos na decomposição do peróxido de hidrogênio. **Anais do V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**, 2009.

NOGUEIRA, M.R ; FLORES, R.G.; MAIA, L.K.K ; JOSÉ, H.J ; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio e degradação de compostos orgânicos de ferro e manganês. **Anais do V Encontro sobre Processos Oxidativos Avançados**, 2009.

PEDIDO DE PROPRIEDADE INTELECTUAL

Metal working cleanup - Isis Project Number 8599. Entre a Universidade de Oxford e a Universidade de Santa Catarina.