

**Compósitos magnéticos formados
por estruturas carbonáceas sobre matrizes
inorgânicas para tratamento de efluentes**

Bruno Rocha Santos Lemos

**UFMG/ICEx/DQ.1087^a
T.494^a**

BRUNO ROCHA SANTOS LEMOS

**Compósitos magnéticos formados por estruturas
carbonáceas sobre matrizes inorgânicas para
tratamento de efluentes**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química

Belo Horizonte

2015

L544c Lemos, Bruno Rocha Santos
2015 Compósitos magnéticos formados por estruturas
T carbonáceas sobre matrizes inorgânicas para tratamento
de efluentes /Bruno Rocha Santos Lemos. 2015.

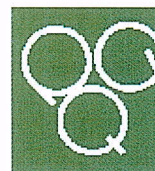
[xvii], 130f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.
Coorientadora: Camila Costa de Amorim.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Crisotila - Teses 2. Óxido de magnésio - Teses
3. Engenharia sanitária - Teses I. Moura, Flávia
Cristina Camilo, Orientadora II. Amorim, Camila Costa
de, Coorientador III. Título.

CDU 043



"Compósitos Magnéticos Formados por Estruturas Carbonáceas sobre Matrizes Inorgânicas para Tratamento de Efluentes"

Bruno Rocha Santos Lemos

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Profa. Camila Costa de Amorim - Coorientadora
UFMG

Profa. Sibebe Berenice Castellã Pergher
UFRN

Profa. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio
CEFET-MG

Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG

Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins
UFMG

Belo Horizonte, 03 de julho de 2015.

*Dedico esta tese de doutorado
aos meus pais e irmã, decerto
orgulhosos, protagonistas ao
longo desta caminhada.*



Linus Pauling
(1901-1994)

“If you want to have good ideas you must have many ideas. Most of them will be wrong, and what you have to learn is which ones to throw away.”

AGRADECIMENTOS

- À “*Força Intangível*” que me mantém vivo se manifestando na minha trajetória terrestre de uma maneira tão generosa e grandiosa.
- Aos meus pais e irmã, pelo imenso carinho e apoio incondicional ao longo de toda a minha vida. Obrigado por me incentivarem constantemente e por repassarem valores importantes, que ajudaram a definir meu caráter como ser humano. Vocês são meu porto seguro e eterno norte. Decerto, essa conquista é reflexo de uma dedicação muito maior de vocês do que deste autor.
- À minha querida esposa, Aninha, que ao longo desses anos sempre esteve ao meu lado, me apoiando em todos os momentos, nunca me deixando desanimar, independentemente das eventuais circunstâncias adversas. Muito obrigado pelo amor, dedicação e cumplicidade! “*Muitas vezes, não sabemos que a pessoa certa sempre esteve ao nosso lado ...*”
- Ao meu ex-aluno, ex-orientado, atual companheiro de trabalho, padrinho de casamento e eterno amigo Érico Soares, por ter participado de modo ativo no desenvolvimento deste trabalho. Além de um profissional notável, é um ser humano admirável. Obrigado por tudo Érico! Se me permite mencionar novamente: “*quando eu crescer, quero ser igual a você...*”
- À Prof. Flavia Moura, por ter me acolhido como aluno em uma situação ímpar. Sua disponibilidade, orientação e acima de tudo compreensão foram determinantes para a conclusão desse trabalho. Muito obrigado pela incessante dedicação e por ter me dado esse importante voto de confiança!
- À Prof. Camila Amorim, por sempre me receber com um sorriso no rosto e pela orientação contínua ao longo desse projeto, com valiosas contribuições que foram essenciais para a execução deste trabalho.
- Ao Prof. Rochel Lago, pela permissão concedida para trabalhar no Grupo de Tecnologias Ambientais (GTA) e pelo constante otimismo repassado em todas as oportunidades.

- À toda equipe da Pró-Reitoria de Administração (PRA) da UFMG, em especial, à Eng^a. Eliane Ferreira, que me acolheu no início da minha carreira profissional nessa Instituição. Sou grato pelo voto de confiança, pelas oportunidades ofertadas e por compreender e incentivar esse desafio desde o início. Sem essa sensibilidade e apoio incondicional, esse sonho não poderia se concretizar.
- À toda equipe do Departamento de Gestão Ambiental (DGA) da UFMG, pelo apoio contínuo ao longo desses anos. Agradeço, sobretudo, ao Eng. Fausto Parsia, ao Arquit. Túlio Vono e à Eng^a. Débora Vallory, profissionais exímios, dignos de uma admiração especial e que, certamente, tornaram o percurso desse trabalho, concomitante com as atividades do DGA, menos sinuoso.
- Aos professores Luis Fernando e o José Domingos pelas colaborações com as análises de magnetização e Mössbauer, respectivamente, realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e à professora Adelina Santos pela parceria desenvolvida e pelas frutíferas intervenções para consolidação desse trabalho.
- A todos os meus colegas do Grupo de Tecnologias Ambientais (GTA), em especial, ao Ivo, Henrique, Marcelo e Aline, pelas proveitosas conversas que, certamente, auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.
- Aos demais amigos da UFMG, em especial, à Prof^a. Helenaura, Prof^a. Dayse, Prof. Gilson, Adriano, Alexandre, Vinícius, Thiago, Liliane, Adriana, Danusa, Natália Calixto e Luiza Notini. Obrigado pelo apoio e pelos maravilhosos momentos de descontração. *“Continuem sendo essas pessoas maravilhosas...”*
- Às empresas SAMA Minerações Associadas e Petrobrás pelo fornecimento, respectivamente, do mineral crisotila e do efluente da etapa de lavagem do processo de obtenção do biodiesel.
- Aos demais colegas, funcionários e professores do Departamento de Química (DQ), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) e do Centro de Microscopia da UFMG, e a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos magnéticos carbonáceos nanoestruturados, utilizando o processo de Deposição Química da Fase Vapor, a partir de suportes inorgânicos de duas origens: sintética (MgO) e natural (crisotila). Na sequência, os compósitos obtidos foram testados para aplicações ambientais no tratamento de efluentes aquosos.

O **Capítulo 1** traz uma revisão bibliográfica sobre o processo de obtenção dos compósitos magnéticos de carbono, seguido de uma breve fundamentação teórica das aplicações ambientais propostas neste trabalho de doutorado. Uma descrição detalhada dos reagentes, equipamentos e da metodologia aplicada é mostrada no **Capítulo 2**.

O **Capítulo 3** mostra a síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, obtidos utilizando uma matriz sintética (MgO), que foram caracterizados por: RTP, TPCVD, CHN, TG/DTG, Mössbauer, DRX, Raman, MEV, MET, EED, adsorção/dessorção de N₂ e medidas de magnetização. Foi investigada a influência do teor de molibdênio em sistemas catalisadores bimetálicos do tipo Fe/Mo para síntese das estruturas carbonáceas suportadas, utilizando metano como fonte de carbono.

O **Capítulo 4** mostra a síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, obtidos utilizando uma matriz natural (crisotila), que foram caracterizados por: CHN, TG/DTG, Mössbauer, DRX, Raman, MEV, EED, adsorção/dessorção de N₂ e medidas de magnetização. Foi estudada a influência do catalisador metálico utilizado (Fe ou Co) nas propriedades físico-químicas dos materiais bem como a influência da temperatura do processo CVD (600-900 °C) para produção das estruturas carbonáceas, utilizando etanol como fonte de carbono.

Finalmente, o **Capítulo 5** mostra os testes para aplicações ambientais no tratamento de efluentes aquosos. De modo geral, os compósitos obtidos apresentaram bom potencial para remediação de efluentes: (i) na quebra de emulsão, (ii) na remoção de turbidez de um efluente real do processo produtivo de biodiesel, e (iii) na remoção de cor de soluções aquosas de azul de metileno.

Palavras chave: crisotila, óxido de magnésio, compósitos carbonáceos, tratamento de efluentes

ABSTRACT

In this work, magnetic carbonaceous nanostructured composites were developed using Chemical Vapor Deposition (CVD) process and two inorganic supports: synthetic (MgO) and natural (chrysotile). Further, the obtained composites were tested for environmental applications in the treatment of wastewater.

Chapter 1 provides a literature review on the process of obtaining the magnetic carbonaceous composites, followed by a brief study of environmental applications proposed in this work. A detailed description of reagents, equipment used and methodology applied in the work is shown in **Chapter 2**.

Chapter 3 shows the synthesis of magnetic carbonaceous composites, obtained using a synthetic matrix (MgO), were characterized by RTP, TPCVD, CHN, TG/DTG, Mössbauer, XRD, Raman, SEM, TEM, EDS, adsorption/desorption of N₂ and magnetization measurements. The influence of the molybdenum on the material was investigated in bimetallic catalyst systems of Fe/Mo impregnated on the surface of MgO to grow the carbon structures using methane as the carbon source.

Chapter 4 shows the synthesis of magnetic carbonaceous composites, obtained using a natural matrix (chrysotile), were characterized by CHN, TG/DTG, Mössbauer, XRD, Raman, SEM, EDS, adsorption/desorption of N₂ and magnetic measurements. The influence of metal catalyst used (Fe or Co) on the CVD process using different temperature (600-900 ° C) was investigated for the production of carbonaceous structures using ethanol as carbon source.

Finally, **Chapter 5** shows tests for environmental applications in the treatment of wastewater. In general, the obtained composites showed good potential for waste remediation, i.e., (i) breaking the emulsion (ii) turbidity removal of a real effluent from biodiesel production process, and (iii) the color removal from aqueous solutions of methylene blue.

Keywords: chrysotile, magnesium oxide, carbonaceous composites, wastewater treatment

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xv
CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica e Escopo do Trabalho.....	1
1.1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA	2
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
1.2.1. Processo de deposição química na fase vapor.....	3
1.2.2. Suportes inorgânicos para materiais carbonáceos	4
1.2.2.1. Suportes sintéticos	4
1.2.2.2. Suportes naturais	5
1.2.3. Tratamento de efluentes.....	6
1.2.3.1. Quebra de emulsões e remoção de turbidez.....	7
1.2.3.2. Processos de adsorção	9
1.2.3.3. Processos oxidativos avançados: Processo Fenton.....	10
1.2.3.4. Combinação entre adsorção e processos oxidativos	13
1.3. ESCOPO DO TRABALHO	14
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
CAPÍTULO 2: Parte Experimental.....	25
2.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	26
2.2. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	27
2.2.1. Adsorção gasosa.....	27
2.2.2. Análise elementar	27
2.2.3. Difração de raios X	27
2.2.4. Espectroscopia de energia dispersiva	27
2.2.5. Espectroscopia eletrônica UV-Vis.....	28
2.2.6. Espectroscopia Mössbauer	28
2.2.7. Espectroscopia Raman	28
2.2.8. Medidas de grau de magnetização	28
2.2.9. Microscopia eletrônica de varredura.....	29
2.2.10. Microscopia eletrônica de transmissão	29
2.2.11. Microscopia ótica	29
2.2.12. Redução à temperatura programada.....	29

2.2.13. Termogravimetria e análise térmica diferencial	30
2.3. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CARBONÁCEOS MAGNÉTICOS.....	30
2.3.1. Suporte sintético	31
2.3.2. Suporte natural	34
2.4. APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	36
2.4.1. Estudos de quebra de emulsão e remoção de turbidez.....	36
2.4.2. Isotermas de adsorção de azul de metileno	37
2.4.3. Processos sequenciais de adsorção e oxidação	37
2.5. GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS.....	38
2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
CAPÍTULO 3: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Utilizando MgO como Suporte	39
3.1. RESUMO	40
3.2. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS CARBONÁCEOS.....	41
3.2.1. Redução e deposição química na fase vapor sob temperatura programada	41
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS	45
3.3.1. Análise Elementar	45
3.3.2. Termogravimetria.....	46
3.3.3. Difração de raios X	49
3.3.4. Espectroscopia Mössbauer	51
3.3.5. Espectroscopia Raman	54
3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.....	56
3.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva	58
3.3.8. Adsorção gasosa.....	59
3.3.9. Medidas de magnetização	61
3.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	62
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
CAPÍTULO 4: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Utilizando Crisotila como Suporte	65
4.1. RESUMO	66
4.2. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS CARBONÁCEOS.....	67
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS	68
4.3.1. Análise elementar	68
4.3.2. Termogravimetria.....	69
4.3.3. Difração de raios X	75
4.3.4. Espectroscopia Mössbauer	78
4.3.5. Espectroscopia Raman	81

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	84
4.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva	87
4.3.8. Adsorção gasosa.....	88
4.3.9. Medidas de magnetização	90
4.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	93
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
CAPÍTULO 5: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Aplicados na Remediação de Efluentes	
96	
5.1. RESUMO	97
5.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	98
5.2.1. Quebra de emulsão	98
5.2.2. Remoção de turbidez	100
5.2.3. Isotermas de adsorção de azul de metileno	107
5.2.4. Processo sequencial de adsorção e oxidação	111
5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	118
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
CAPÍTULO 6: Considerações Finais.....	
121	
6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	122
Anexo 1.....	124
Anexo 2.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura cristalina do MgO.	5
Figura 1.2. Esquema da estrutura cristalina da crisotila.	6
Figura 1.3. Esquema representando o processo produtivo de biodiesel e a geração de efluente na forma de emulsão, durante a etapa de lavagem.	8
Figura 1.4. Principais processos oxidativos avançados utilizados para obtenção de radicais hidroxila.	11
Figura 1.5. Esquema da evolução dos tópicos desenvolvidos no trabalho.	15
Figura 2.1. Esquema das condições estudadas para formação dos compósitos carbonáceos magnéticos. Detalhe: Processo CVD ocorrendo no interior do forno.	31
Figura 3.1. Perfil de RTP (Etapa 1), seguido do resfriamento dos sistemas (Etapa 2) e da produção de carbono por TPCVD (Etapa 3).	42
Figura 3.2. Perfis RTP obtidos para os materiais impregnados com Fe e diferentes teores de molibdênio sobre MgO.	43
Figura 3.3. Perfis TPCVD obtidos para os materiais impregnados com Fe e diferentes teores de molibdênio sobre MgO.	44
Figura 3.4. Esquema geral da síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, via processo TPCVD, suportados em MgO.	45
Figura 3.5. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos com ferro (15% m/m) e molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m).	46
Figura 3.6. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	48
Figura 3.7. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	49
Figura 3.8. Difractogramas obtidos por DRX para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	50
Figura 3.9. Espectros Mössbauer, obtido a temperatura ambiente, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	51
Figura 3.10. Distribuição de fases, obtidas por espectroscopia Mössbauer, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	53
Figura 3.11. Espectros Raman obtidos para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄	54
Figura 3.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) MgO, (b) MgO/Fe, (c) MgO/FeMo ₂ , (d) MgO/FeMo ₈ e (e) MgO/FeMo ₂₄	56

Figura 3.13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos: (a) MgO/Fe e (b) MgO/FeMo8.....	57
Figura 3.14. Espectros de energia dispersiva, com as imagens das regiões analisadas, para: (a) MgO, (b) MgO/FeMo2 e (c) MgO/FeMo8.....	58
Figura 3.15. Isotermas de adsorção de N ₂ obtidas para os compósitos suportados em MgO.....	59
Figura 3.16. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) MgO, (b) MgO/Fe, (c) MgO/FeMo2, (d) MgO/FeMo8 e (e) MgO/FeMo24.....	61
Figura 4.1. Esquema geral da síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, via processo CVD, suportados em crisotila.	67
Figura 4.2. Curvas TG/DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, da amostra de crisotila utilizada como suporte para síntese de estruturas de carbono.	69
Figura 4.3. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).	70
Figura 4.4. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).	71
Figura 4.5. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).	72
Figura 4.6. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).	74
Figura 4.7. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).	74
Figura 4.8. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).	75
Figura 4.9. Difratogramas de raios X para os compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	76
Figura 4.10. Difratogramas de raios X para os compósitos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	77
Figura 4.11. Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, dos compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	79
Figura 4.12. Distribuição de fases contendo ferro, obtida por espectroscopia Mössbauer, das amostras de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	81

Figura 4.13. Espectroscopia Raman da série de compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	82
Figura 4.14. Espectroscopia Raman da série de compósitos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.	83
Figura 4.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da série: (a) Cris, (b) Cris/Fe600, (c) Cris/Fe700, (d) Cris/Fe800, (e) Cris/Fe900.....	85
Figura 4.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da série: (a) Cris, (b) Cris/Co600, (c) Cris/Co700, (d) Cris/Co800, (e) Cris/Co900.	86
Figura 4.17. Espectros de energia dispersiva, com as imagens das regiões analisadas, para: (a) Cris, (b) Cris/Fe600 e (c) Cris/Co600.....	87
Figura 4.18. Isotermas de adsorção de N ₂ obtidas para os compósitos de ferro, utilizando crisotila como suporte.	88
Figura 4.19. Isotermas de adsorção de N ₂ obtidas para os compósitos de cobalto, utilizando crisotila como suporte.	89
Figura 4.20. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) Cris, (b) Cris/Fe600, (c) Cris/Fe700, (d) Cris/Fe800, (e) Cris/Fe900.	91
Figura 4.21. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) Cris, (b) Cris/Co600, (c) Cris/Co700, (d) Cris/Co800, (e) Cris/Co900.	92
Figura 5.1. (a) Efluente de lavagem do processo produtivo do biodiesel no sistema separador água-óleo da ETEI, localizada na Usina da Petrobrás de Montes Claros - MG. (b) Aspecto geral do efluente em um cone de Imhoff.....	99
Figura 5.2. Imagens de microscopia ótica: (a) gotas de óleo no efluente emulsionado de biodiesel e (b) gotas de óleo recobertas pelo compósito Cris/Co800.	99
Figura 5.3. (a) Efluente bruto do processo produtivo de biodiesel. (b) Imagem de microscopia ótica das gotas de óleo presentes no efluente. (c) Efluente em contato com o compósito Cris/Co800. (d) Imagem de microscopia ótica do efluente em contato com Cris/Co800. (e) Aspecto do efluente após etapa de separação magnética.	100
Figura 5.4. Ajuste matemático realizado para os valores de turbidez e absorvância (800 nm) para diferentes diluições realizadas no efluente bruto.....	101
Figura 5.5. Remoção de turbidez promovida pelo material Cris/Co800 com e sem a utilização da agitação mecânica por vórtex.....	102
Figura 5.6. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo ₂ , MgO/FeMo ₈ e MgO/FeMo ₂₄ . .	103

Figura 5.7. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900.....	104
Figura 5.8. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900.	105
Figura 5.9. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.....	107
Figura 5.10. Isotermas de adsorção do corante AM sobre os compósitos Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8.	108
Figura 5.11. Linearização do modelo de Langmuir para as isotermas de adsorção do corante AM promovida pelos compósitos Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8.	110
Figura 5.12. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H ₂ O ₂	111
Figura 5.13. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H ₂ O ₂	112
Figura 5.14. Esquema representativo da reação do tipo Fenton heterogêneo para a espécie ativa Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ [11].	113
Figura 5.15. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H ₂ O ₂	115
Figura 5.16. Esquema da remoção de cor promovida pelos compósitos magnéticos carbonáceos durante a aplicação de processos sequenciais de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Denominação dos precursores, volume utilizado da solução de $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$ e proporção de Mo nos diferentes catalisadores produzidos	32
Tabela 2.2. Denominação dos compósitos, teores aproximados (% m/m) dos metais Fe e Mo em relação ao suporte e proporção molar estimada dessas espécies metálicas	34
Tabela 2.3. Denominação dos compósitos, metal impregnado na matriz inorgânica e a temperatura utilizada no processo CVD.....	35
Tabela 2.4. Condições de diluição para a construção das isotermas de adsorção de AM	37
Tabela 3.1. Resultados obtidos por análise elementar, para os materiais de MgO impregnados com Fe ou FeMo, após processo CVD (1h / 900 °C).....	45
Tabela 3.2. Parâmetros hiperfinos, utilizando-se fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, referentes aos compósitos carbonáceos obtidos com ferro (15% m/m) e molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m)	52
Tabela 3.3. Valores de áreas específica BET para os compósitos carbonáceos obtidos, utilizando MgO como suporte	60
Tabela 4.1. Resultados obtidos por análise elementar, para as amostras de crisotila impregnadas com ferro ou cobalto, após processo CVD com etanol (1 h / diferentes T)	68
Tabela 4.2. Parâmetros hiperfinos, utilizando-se fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, referentes aos compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.....	80
Tabela 4.3. Valores de áreas específicas BET para os compósitos carbonáceos obtidos, utilizando crisotila como suporte	89
Tabela 5.1. Testes de remoção de turbidez do efluente utilizando diferentes compósitos magnéticos carbonáceos	106
Tabela 5.2. Linearização das isotermas de adsorção de AM considerando os modelos de Langmuir e Freündlich	109
Tabela 5.3. Resumo dos resultados obtidos para os processos sequenciais de adsorção e oxidação utilizando diferentes compósitos magnéticos carbonáceos.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Δ (ϵ) – Desdobramento (Desvio) Quadruplar (Espectroscopia Mössbauer)

δ – Deslocamento Isomérico (Espectroscopia Mössbauer)

B_{HF} – Campo Hiperfino (Espectroscopia Mössbauer)

AM – Azul de Metileno

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CCD – Charge Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CERH/MG – Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais

CHN – Análise Elementar Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COT – Carbono Orgânico Total

Cris – Crisotila

CVD – Chemical Vapour Deposition (Deposição Química na Fase Vapor)

DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivative Termogravimetry (Termogravimetria Derivada)

DTA – Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)

EED – Espectroscopia de Energia Dispersiva

ETEI – Estação de Tratamento de Efluentes Industriais

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Óptica

M_s – Magnetização de Saturação

NCs – Nanotubos de Carbono

NFCs – Nanofibras de Carbono

NTPSs – Nanotubos de Paredes Simples

NTPMs – Nanotubos de Paredes Múltiplas

PDF – Powder Diffraction File

POAs – Processos Oxidativos Avançados

RBM – Radial Breathing Mode (Modo de Respiração Radial – Espectroscopia Raman)

RTP – Redução à temperatura programada

TCD – Thermal Conductivity Detector (Detector de Condutividade Térmica)

TPCVD – Temperature Programmed Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na Fase Vapor sob Temperatura Programada)

TG – Termogravimetria

UNT – Unidades Nefelométricas de Turbidez

UV-Vis – Ultravioleta Visível

CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica e Escopo do Trabalho

1.1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

As atividades antropogênicas, de maneira geral, se enquadram entre as principais fontes causadoras de poluição ambiental. Atualmente, um dos problemas mais graves relacionados a esse tipo de poluição é a contaminação da água por efluentes industriais com uma ampla faixa de contaminantes como compostos orgânicos recalcitrantes ou metais pesados acima dos valores estabelecidos pela legislação vigente. Quando essas concentrações, no ecossistema, são superiores aos valores permitidos podem ocorrer diversos danos ao ambiente e ao metabolismo dos seres vivos.

A presença desses poluentes tem motivado pesquisas para investigação de metodologias físico-químicas e desenvolvimento de novos materiais para remediação desses efluentes. Dentre esses materiais, os compósitos magnéticos carbonáceos, suportados em matrizes inorgânicas, são alternativas interessantes por associarem as características usualmente hidrofílicas do suporte com as características hidrofóbicas das estruturas carbonáceas que os recobrem. Isso torna esse tipo de compósito extremamente versátil, possibilitando a sua aplicação direta em uma ampla gama de tratamentos como: quebra e formação de emulsões, adsorção e oxidação de contaminantes orgânicos, adsorção e redução de metais pesados em solução aquosa, entre outras.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, são apresentadas uma revisão bibliográfica e fundamentação teórica dos principais tópicos relacionados ao escopo do presente trabalho. Inicialmente, são descritos os aspectos gerais para obtenção de compósitos de carbono, pelo método de deposição química na fase vapor, considerando como suporte matrizes inorgânicas de diferentes origens. Em seguida, discorre-se sobre as aplicações ambientais, objetos de estudo desse trabalho, a saber: (i) quebra de emulsão e remoção de turbidez de um efluente real da indústria de biodiesel, (ii) processos combinados de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo para remoção de corantes em soluções aquosas.

1.2.1. Processo de deposição química na fase vapor

O método de deposição química na fase vapor é traduzido do termo inglês *Chemical Vapor Deposition* (CVD), e consiste na formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. No CVD de carbono, ocorre a deposição de estruturas de carbono por meio da decomposição térmica de precursores carbonáceos [1-3] ocorrendo também a formação de subprodutos gasosos, tais como H₂, que são liberados por exaustão.

As principais fontes de carbono utilizadas no processo CVD de carbono são hidrocarbonetos [4-6], monóxido de carbono [7] e álcoois [8-11], que se decompõem na presença ou não de partículas catalíticas, e.g., ferro e cobalto [12, 13]. A introdução das partículas catalíticas no sistema CVD geralmente ocorre por: (i) geração *in situ* na fase gasosa, (ii) deposição em um suporte plano ou (iii) dispersão em um material cerâmico de elevada área específica. Essas partículas catalisadoras, normalmente possuem dimensões nanométricas e podem atuar como sítios iniciais para nucleação e crescimento de estruturas organizadas, e.g., nanotubos de carbono (NCs) [14]. Embora os principais catalisadores metálicos como ferro, níquel e cobalto sejam utilizados de forma isolada, associações bimetálicas com outros metais de transição também tem sido relatadas [15-19]. Entre os sistemas bimetálicos, os que possuem metais de transição tais como ferro, cobalto e níquel com molibdênio são os mais utilizados para compor os catalisadores, sobretudo para levar à formação de nanoestruturas de carbono, e.g., nanotubos de parede simples (NTPSs) e nanotubos de paredes múltiplas (NTPMs) [20-24]. Isso ocorre, pois o Mo possui um efeito sinérgico que potencializa a formação das estruturas carbonáceas [25-27].

A formação contínua de carbono torna o método CVD atrativo para escala industrial, pois permite a obtenção de compósitos de maior qualidade e menor custo [28]. Diferentes fatores podem influenciar no tipo, quantidade e mecanismo de formação das estruturas carbonáceas formadas pelo método CVD. Os principais parâmetros que norteiam essas diferenças são: a temperatura na qual o processo está submetido, o tempo de síntese, a fonte de carbono empregada, a composição e concentração do catalisador metálico e o tipo de suporte inorgânico utilizado [29, 30].

1.2.2. Suportes inorgânicos para materiais carbonáceos

Há diversos relatos do uso de diferentes materiais inorgânicos como suportes para formação de compósitos contendo carbono, por meio do processo CVD, no intuito de combinar as propriedades hidrofóbicas das estruturas carbonáceas com as propriedades do suporte em questão [3, 31-33]. A escolha do suporte de interesse pode estar relacionada com aspectos técnicos como a composição química, a pureza, o tamanho de partícula, a morfologia e a facilidade de purificação, ou com aspectos econômicos como a disponibilidade natural, o custo e necessidade de reaproveitamento do material [34, 35].

1.2.2.1. Suportes sintéticos

Diferentes materiais sintéticos tem sido aplicados como matrizes para suportar nanopartículas metálicas, sobretudo, por serem de fácil obtenção em grande escala e tem elevada pureza [36]. O material do suporte pode produzir e estabilizar as partículas metálicas com tamanhos adequados para favorecer o crescimento de determinado tipo de estrutura de carbono.

De um modo geral, a dispersão do catalisador sobre materiais termicamente estáveis e de área específica considerável dificulta o processo de aglomeração das nanopartículas metálicas, aumentando a atividade catalítica para síntese de nanoestruturas carbonáceas [37]. Assim, o rendimento para produção de carbono está intimamente ligado com a estabilização e a interação metal-suporte [38]. É importante destacar que as nanopartículas metálicas podem ser produzidas concomitantemente com o suporte ou após a síntese do mesmo [37].

Diferentes matrizes inorgânicas porosas têm sido amplamente estudadas como suporte para sistemas catalisadores do processo CVD, e.g., SiO_2 [39], Al_2O_3 [40], MgO [37, 41]. Esse último, o óxido de magnésio (MgO), também conhecido como magnésia, é um pó branco refratário (P.F. = 2800 °C), obtido geralmente pelo processo de calcinação de carbonato de magnésio, ou ainda pelos minérios dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnesita (MgCO_3) e carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Possui estrutura cristalina cúbica (Figura 1.1) e apresenta característica de absorver umidade e gás carbônico, dando origem, respectivamente, a hidróxido de magnésio e carbonato de magnésio.

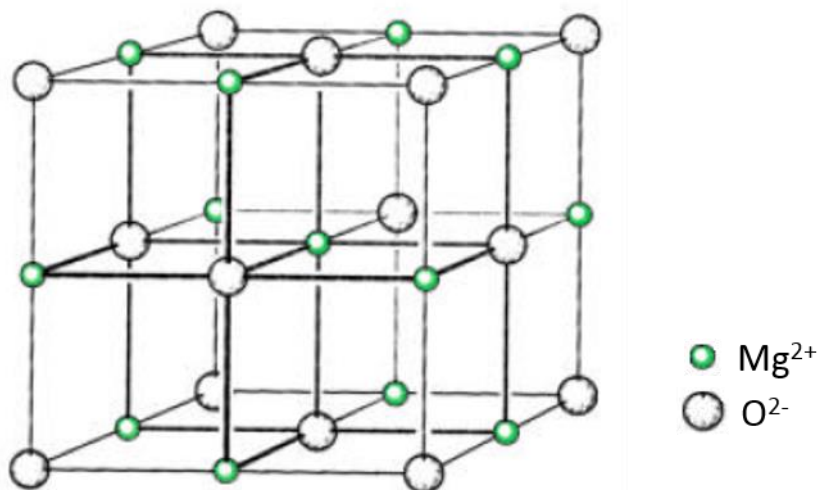


Figura 1.1. Estrutura cristalina do MgO (adaptado de Monteiro, A.P.M.) [42].

O óxido de magnésio tem sido muito utilizado como suporte de sistemas catalisadores do processo CVD, principalmente, pelo maior controle de tamanho de partícula e homogeneidade alcançada na síntese desse suporte. Essas características fazem com que a dispersão das partículas catalisadoras metálicas seja mais controlada, promovendo a obtenção de elevadas quantidades de nanoestruturas organizadas de carbono via processo CVD, tais como, nanotubos de paredes simples (NTPSs) [43]. Além disso, por se tratar de um óxido de natureza básica, ele pode ser facilmente removido, após obtenção das estruturas carbonáceas, por meio de um tratamento ácido [44].

1.2.2.2. Suportes naturais

O uso de materiais naturais tem mostrado grande potencial para obtenção de compósitos nanoestruturados com carbono de forma eficiente e com baixo custo de produção [45]. De modo geral, trabalhos apontam que as estruturas carbonáceas predominantemente formadas sobre esses suportes são os nanotubos de paredes múltiplas (NTPMs) e as nanofibras de carbono (NFCs) de maiores diâmetros [46]. Um número reduzido de trabalhos mostram sínteses eficientes para NTPSs usando materiais naturais [47]. Isso ocorre, pois o tamanho da partícula metálica catalisadora, da ordem de 0,5 - 5,0 nm, é fundamental para garantir o crescimento desse tipo de nanoestrutura. Todavia, a dispersão das partículas metálicas em minerais geralmente leva à formação de aglomerados maiores, que favorecem a formação de nanoestruturas de camadas múltiplas [46].

A literatura reporta o uso de diferentes materiais naturais como bentonita [48], forsterita [49], sepiolita [46], vermiculita [50-53], areia granada [54], rochas vulcânicas [45, 55] como suporte para catalisadores metálicos que favorecem a decomposição de precursores carbonáceos. Além desses minerais, trabalhos recentes [56, 57] utilizam a crisotila como suporte para formação de compósitos carbonáceos anfífilicos, via CVD, para aplicações ambientais.

A crisotila é um filossilicato lamelar, amplamente disponível na natureza, de estrutura fibrosa, pertencente ao grupo das serpentinitas [58]. A estrutura cristalina da crisotila (Figura 1.2) é formada pela ligação entre camadas tetraédricas de tridimita (SiO_4) com camadas octaédricas de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), com os seguintes parâmetros de rede $a = 0,53 \text{ nm}$, $b = 0,91 \text{ nm}$ e $c = 0,73 \text{ nm}$ [59]. A diferença entre os comprimentos de ligação das camadas de tridimita e brucita resulta em uma curvatura dessa camada dupla levando a formação de uma estrutura cilíndrica para esse mineral (Figura 1.2).

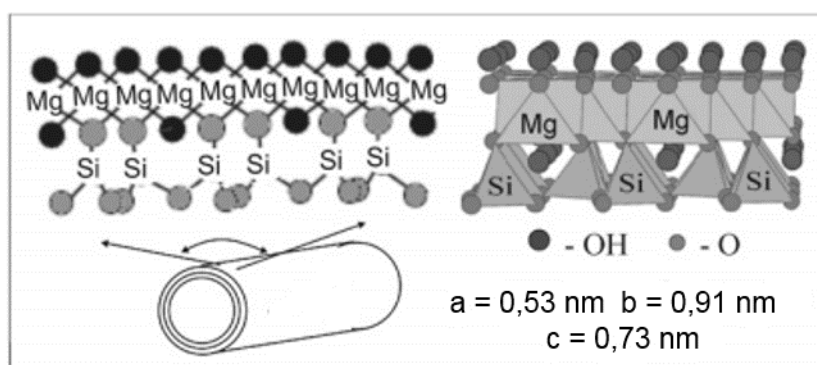


Figura 1.2. Esquema da estrutura cristalina da crisotila (adaptado de Sprynskyy, M. et al.) [59].

1.2.3. Tratamento de efluentes

Efluentes líquidos gerados no setor industrial, contendo contaminantes em concentrações superiores aos valores máximos estabelecidos em legislação, devem ser submetidos a tratamento prévio antes de serem conduzidos para corpos receptores. As principais leis regulamentadoras que definem os parâmetros físico-químicos de lançamento desses efluentes são: (i) no âmbito federal, a Resolução CONAMA nº430/2011 [60] e (ii) no âmbito estadual, a Deliberação Normativa Conjunta da COPAM/CERH-MG nº01/2008 [61].

Neste trabalho de doutorado foram preparados diferentes materiais baseados em matrizes inorgânicas recobertos com carbono para aplicações em tratamento de efluentes. Os materiais foram estudados em diferentes situações, de modo a mostrar a versatilidade dos mesmos. As aplicações escolhidas foram:

- (i) Quebra de emulsão de um efluente real de processo produtivo de biodiesel;
- (ii) Remoção de turbidez de um efluente real de processo produtivo de biodiesel;
- (iii) Remoção de cor de um efluente modelo, por processos sequenciais de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo.

1.2.3.1. Quebra de emulsões e remoção de turbidez

A turbidez de um efluente está diretamente relacionada à sua resistência a passagem de luz incidente imposta por partículas suspensas no meio [62]. Essa turbidez compõe um dos principais parâmetros de controle de qualidade, que devem ser avaliados previamente ao lançamento de efluentes em recursos hídricos. A legislação em vigor preconiza o lançamento, em corpos receptores, de efluentes que apresentem valores de até 100 unidades nefelométricas de turbidez (UNT), dependendo da salinidade e da finalidade de uso para o recurso hídrico em questão [61].

Valores de turbidez superiores aos estabelecidos em legislação podem prejudicar as etapas de remediação dos efluentes nas Estações de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI). Isso ocorre, pois as partículas suspensas conferem proteção a diversos microorganismos, tornando-os resistentes a tratamentos biológicos convencionais. Em efluentes emulsionados, essas partículas ainda podem comprometer a eficiência de processos químicos, e.g., processos oxidativos avançados (POAs), por dificultar a ação dos reagentes envolvidos no meio reacional [63].

Algumas partículas suspensas em água, que conferem turbidez para o sistema, podem resultar na formação de emulsões estáveis. Essas emulsões são formadas por partículas dispersas com diâmetros médios entre 1 e 1000 nm, que necessitam de processos especiais, e.g., coagulação, para separação das mesmas do meio dispersante.

A formação de emulsões estáveis é muito comum em processos industriais provenientes dos setores petroquímicos ou de biocombustíveis, contribuindo para um aumento da geração de efluentes contaminados com óleo [63, 64]. No processo produtivo de biodiesel, por exemplo, dependendo da matéria prima utilizada, quantidades significativas de ácidos graxos livres podem compor o efluente gerado e, ao reagirem com catalisadores alcalinos, formam sabões e água, inibindo a separação de fases entre a glicerina e o biodiesel, promovendo a formação de emulsões durante a etapa de lavagem (Figura 1.3) [64].

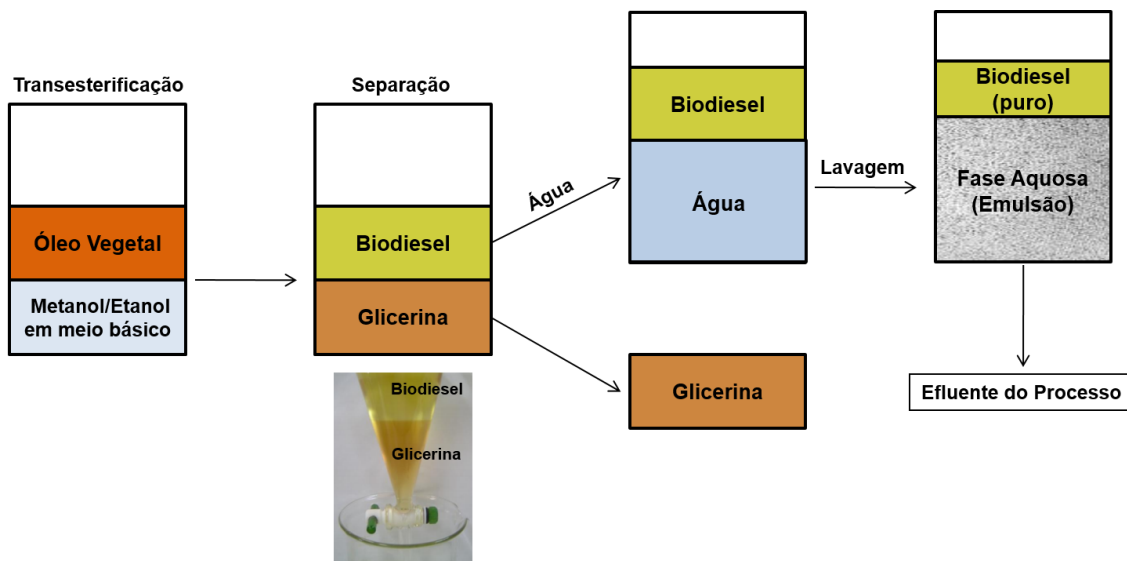


Figura 1.3. Esquema representando o processo produtivo de biodiesel e a geração de efluente na forma de emulsão, durante a etapa de lavagem.

De modo geral, o efluente emulsionado apresenta valores elevados de turbidez, que comprometem a etapa de separação dos compostos obtidos nas reações de transesterificação, além de diminuir o rendimento da reação e dificultar as etapas posteriores de tratamento [65]. Nesses casos, se faz necessária uma etapa preliminar de rompimento da emulsão formada, por algum método ou agente desmulsificante.

Os métodos de desmulsificação química usualmente empregados, em efluentes oleosos, envolvem a adição de espécies coagulantes, e.g. $Al_2(SO_4)_3$ e $AlCl_3$, ou polímeros anfífilos para provocar a desestabilização da emulsão e, conseqüentemente, levar à separação de fases. Embora esses processos funcionem bem, eles não permitem a recuperação das espécies coagulantes/desmulsificantes introduzidas, além de gerar um grande volume de lama [66].

Nesse contexto, compósitos magnéticos carbonáceos tem sido aplicados com eficiência como agentes desemulsificantes em sistemas oleosos. Além de não contaminar o efluente, esse processo possui a vantagem de recuperar a fase oleosa e o desemulsificante por separação magnética, permitindo o seu reuso, e viabilizando a aplicação de processos de tratamento complementares [67, 68].

1.2.3.2. Processos de adsorção

A adsorção consiste na transferência de uma fase líquida ou gasosa para a superfície de um material sólido, denominado adsorvente, por meio de interações físicas (fisiissorção) ou químicas (quimissorção). As interações físicas são derivadas de forças intermoleculares de dispersão e atrações eletrostáticas de polarização, possuindo uma energia de adsorção compreendida entre 10 e 50 kJ mol⁻¹ [69], o que usualmente torna esse processo reversível. Já as interações químicas, são originadas pelo compartilhamento de elétrons entre as espécies adsorvidas (adsorvato) e o material adsorvente. Esse tipo de interação, que ocorre em apenas alguns tipos de sistemas adsorvente/adsorvato, é consideravelmente mais forte, com energias de ligação da ordem de até 200 kJ mol⁻¹, tornando o processo de adsorção praticamente irreversível [70].

Os materiais adsorventes tem sido amplamente utilizados como alternativa para tratamento de efluentes contaminados com pigmentos e corantes das indústrias de alimentos, papel, polímeros e têxtil [71]. A remoção desses compostos se faz necessária devido a interferência dos corantes na permeabilidade da luz nas águas residuais, comprometendo os processos fotossintéticos; além do fato que alguns corantes podem conferir efeitos mutagênicos e carcinogênicos para a biota aquática [72].

Os processos de adsorção geralmente apresentam um melhor custo benefício quando comparados a outros processos como degradação química, fotoquímica, precipitação e biodegradação; sendo esse último muitas vezes ineficaz para remediação de efluentes contaminados com corantes, devido a toxicidade dessas espécies para a população de micro-organismos [73]. Todavia, fatores como a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, quantidade de adsorvente utilizado, o tempo de contato, e pH do meio afetam diretamente a eficácia dos mecanismos de adsorção, devendo ser considerados em cada caso [74]. Além disso, a viabilidade econômica para aplicação de um material adsorvente na remediação de efluentes contaminados está governada, entre outros

fatores, pela possibilidade de reuso desses materiais, o que muitas vezes não é possível. A metodologia para regeneração dos adsorventes mais utilizada tem sido a térmica, porém ela apresenta o inconveniente de ser dispendiosa e muitas vezes levar à modificação ou perda parcial do material adsorvente. Métodos de extração com solventes por vezes são utilizados, porém apenas transferem os contaminantes para outra fase e alguns autores afirmam que a capacidade de adsorção do material não é completamente regenerada devido à presença de solvente residual [75].

Assim, a investigação de alternativas que busquem a regeneração dos sítios ativos dos materiais adsorventes, permitindo seu reuso no tratamento de efluentes vem ganhando importância na comunidade científica. Entre as tecnologias estudadas, os processos oxidativos avançados (POAs) tem se mostrado promissores para regeneração de materiais adsorventes contaminados com espécies orgânicas. Em estudo recente, Muranaka utilizou o processo combinado de adsorção/oxidação via Fenton para regenerar a superfície de carvões ativados adsorvidos com fenol [70].

1.2.3.3. Processos oxidativos avançados: Processo Fenton

Nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POAs) tem sido estudados para remoção de contaminantes orgânicos de difícil degradação. Esses processos fundamentam-se principalmente na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet), que são poderosos agentes oxidantes ($E_{\text{red}} = 2,80 \text{ V}$). A formação desses radicais, extremamente reativos e pouco seletivos, torna os POAs eficientes para degradação de uma ampla gama de contaminantes orgânicos em solução [76]. A formação do radical HO^\bullet pode ocorrer por diferentes processos, o que confere uma grande versatilidade aos POAs [77]. A Figura 1.4 ilustra os exemplos mais conhecidos de POAs capazes de gerar radicais hidroxila.

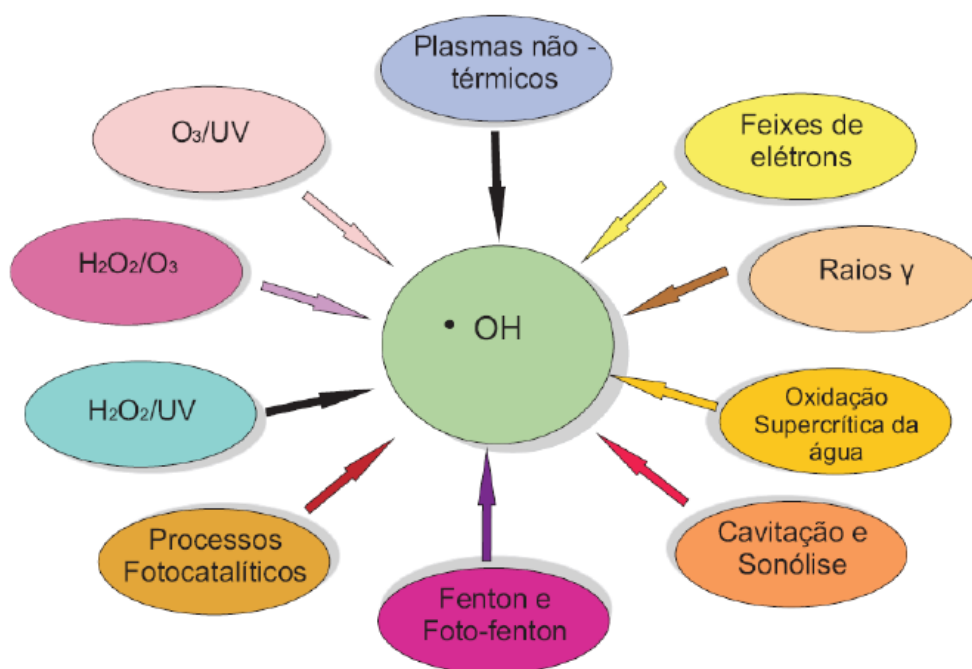
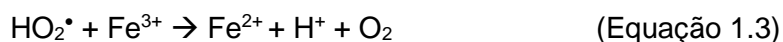
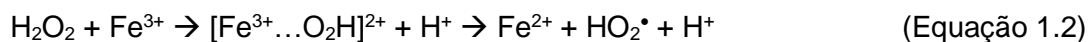


Figura 1.4. Principais processos oxidativos avançados utilizados para obtenção de radicais hidroxila [77].

Entre os POAs, o processo do tipo Fenton clássico (homogêneo) vem sendo amplamente utilizado como um método catalítico para produção de radicais HO[•], a partir da decomposição de H₂O₂, promovida por íons Fe²⁺, em meio ácido [78] (Equação 1):



Posteriormente, o Fe²⁺ é regenerado, principalmente, na decomposição do peróxido de hidrogênio e do radical hidroperoxil (HO₂[•]) pela reação com os íons férricos [79] (Equações 1.2 e 1.3):

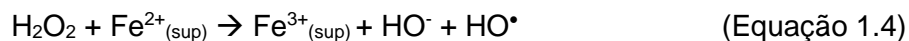


Apesar do processo Fenton clássico utilizar os íons ferro, outros metais, e.g., Co [80] e Cu [81], tem sido usados na decomposição eletroquímica de H₂O₂ para produção de radicais hidroxila.

Há relatos de muitos setores industriais podem se beneficiar desse POA [82]. Diversos estudos mostram que a aplicação do processo Fenton apresenta potencial para tratamento de efluentes gerados nas atividades da indústria têxtil [83], da indústria farmacêutica [84], da indústria de papel e celulose [85], da indústria alimentícia [86], da indústria de processamento de cortiça [87] e os lixiviados de aterros [88].

Embora eficiente, o processo Fenton homogêneo apresenta algumas desvantagens para aplicação em escalas industriais, como a necessidade de utilizar quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e H_2O_2 e a operação estar limitada em meio ácido (pH ~ 3). Essa última, implica na necessidade de neutralização do efluente antes do seu descarte em corpos receptores, consumindo elevadas quantidades de bases, e.g., NaOH, que levam à formação de um resíduo com composição predominante de hidróxido de ferro (III) [89, 90].

Assim, sistemas nos quais os íons Fe^{2+} são substituídos por sistemas heterogêneos à base de compostos sólidos de ferro, e.g. goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), têm sido estudados. Embora não exista um consenso entre os estudiosos da área, acredita-se que o mecanismo do processo heterogêneo envolva a decomposição de peróxido de hidrogênio por espécies superficiais de Fe^{2+} , de acordo com o mecanismo de *Haber-Weiss* (Equação 1.4) [91]:



Ao contrário do sistema homogêneo, o Fenton Heterogêneo apresenta menor custo, ocorre em meio neutro, permite o reuso do catalisador e gera uma menor quantidade de resíduo [92]. Essas vantagens tem motivado a aplicação de diferentes espécies metálicas sólidas como catalisadores para produção de radicais hidroxila. De fato, estudos recentes tem utilizado o processo Fenton heterogêneo, bem como suas variações, para remediação de efluentes aquosos contendo corantes [93-95].

1.2.3.4. Combinação entre adsorção e processos oxidativos

A combinação de processos de adsorção e oxidação para degradação de compostos orgânicos ou oxidação de espécies inorgânicas, presentes em soluções aquosas, é apontada na literatura como alternativa interessante, sobretudo, por propiciar o reúso dos materiais adsorventes. Isso ocorre devido a degradação oxidativa do contaminante, inicialmente adsorvido, permitindo a regeneração dos sítios ativos do adsorvente e, conseqüentemente, a aplicação desses materiais em ciclos sucessivos de tratamento.

De modo geral, os processos combinados de adsorção e oxidação podem ocorrer em etapas *sequenciais* (estágio de adsorção antecedendo o estágio de oxidação), ou *simultâneas* [96]. Apesar do processo simultâneo otimizar o tempo do processo por dispensar a paralisação dos reatores, os processos sequenciais, em geral, permitem uma maior otimização dos parâmetros de controle do meio reacional, tais como, pH e concentração de interferentes [70]. Além disso, os processos sequenciais possibilitam a pré-concentração das moléculas contaminantes na superfície ativa dos adsorventes, usualmente aumentando as velocidades e eficiências das reações oxidativas subsequentes.

Em estudos recentes [97, 98], precursores de ferro impregnados em carvões ativados tem mostrado boas eficiências para remoção/degradação de matéria orgânica em solução aquosa. Isso ocorre pela associação dos processos de adsorção e oxidação, via processo Fenton, promovida pelas fases carbonácea e metálica, respectivamente. Além disso, a presença de fases metálicas magnéticas nos materiais possibilita o processo de separação magnética após tratamento dos efluentes, facilitando a recuperação do catalisador heterogêneo [77].

1.3. ESCOPO DO TRABALHO

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver, caracterizar e estudar três séries de compósitos magnéticos carbonáceos, utilizando suportes inorgânicos de duas origens (sintética e natural). Os materiais foram obtidos por meio do processo de deposição química na fase vapor (CVD) para, em seguida, serem aplicados em testes de remediação de efluentes aquosos.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- i) Utilizar duas matrizes inorgânicas no processo CVD. São elas: óxido de magnésio produzido em laboratório e o mineral crisotila.
- ii) Estudar a influência da concentração de molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m), como cocatalisador do processo CVD, em uma série de compósitos magnéticos carbonáceos, obtida utilizando um suporte sintético de MgO impregnado com ferro;
- iii) Estudar a influência da natureza do metal (Fe ou Co) e da temperatura do processo CVD (600, 700, 800 e 900 °C) no crescimento de estruturas de carbono sobre um suporte natural (crisotila);
- iv) Avaliar o potencial dos compósitos obtidos para: quebra de emulsão e remoção da turbidez de um efluente real gerado na produção de biodiesel e remoção de corantes por processos combinados de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo.

A Figura 1.5 mostra um esquema que ilustra a evolução dos tópicos a serem desenvolvidos no trabalho. As denominações utilizadas para os materiais obtidos estão detalhadamente descritas no capítulo seguinte.

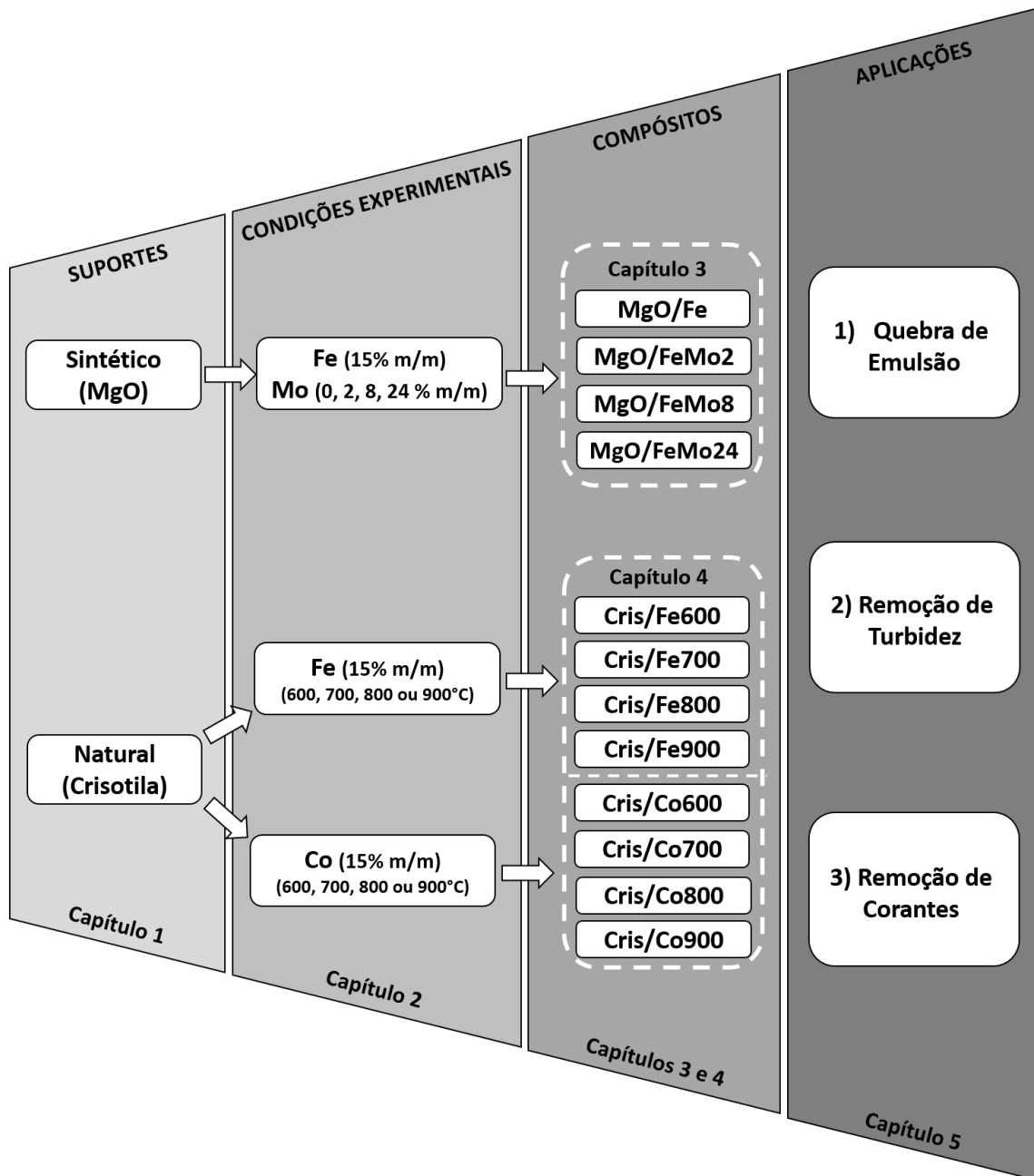


Figura 1.5. Esquema da evolução dos tópicos desenvolvidos no trabalho.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Seo JW, Couteau E, Umek P, Hernadi K, Marcoux P, Lukic B, Miko C, Milas M, Gaal R, Forro L: Synthesis and manipulation of carbon nanotubes. *New Journal of Physics* 2003, 5:120-122.
2. Oncel C, Yurum Y: Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: A review on the effect of reaction parameters. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2006, 14(1):17-37.
3. Dupuis AC: The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. *Progress in Materials Science* 2005, 50(8):929-961.
4. Shaikjee A, Coville NJ: The role of the hydrocarbon source on the growth of carbon materials. *Carbon* 2012, 50(10):3376-3398.
5. Kumar M, Ando Y: Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010, 10(6):3739-3758.
6. Ma H, Pan LJ, Nakayama Y: Influence of Gas-Phase Reactions on the Growth of Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114(6):2398-2402.
7. Queipo P, Nasibulin AG, Jiang H, Gonzalez D, Kauppinen EI: Aerosol catalyst particles for substrate CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Vapor Deposition* 2006, 12(6):364-369.
8. Ortega-Cervantez G, Rueda-Morales G, Ortiz-Lopez J: Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol. *Microelectronics Journal* 2005, 36(3-6):495-498.
9. Oida S, Sakai A, Nakatsuka O, Ogawa M, Zaima S: Effect of alcohol sources on synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science* 2008, 254(23):7697-7702.
10. Jeong NJ, Seo YS, Kim HY, Lee JH: Growth of carbon nanotubes by evaporating ethanol as carbon source. In: *Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2. Volume 124-126*, edn. Edited by Ahn BT, Jeon H, Hur BY, Kim K, Park JW; 2007: 1237-1240.
11. Maruyama T, Sato K, Mizutani Y, Tanioku K, Shiraiwa T, Naritsuka S: Low-Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Alcohol Gas Source Growth in High Vacuum. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010, 10(6):4095-4101.

12. Liu WW, Aziz A, Chai SP, Mohamed AR, Hashim U: Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Active Metals, Catalyst Supports, and Metal Loading Percentage. *Journal of Nanomaterials* 2013:63-71.
13. Zhao W, Lee MJ, Kim HT, Kim IJ: The synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by catalytic CVD using a Fe/Co-supported zeolite template. *Electronic Materials Letters* 2011, 7(2):139-144.
14. Joselevich E, Dai HJ, Liu J, Hata K, Windle AH: Carbon nanotube synthesis and organization. *Carbon Nanotubes* 2008, 111:101-164.
15. Murcia AB, Geng JF: Growth of Carbon Nanotubes on Surfaces: The Effects of Catalyst and Substrate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2013, 13(8):5849-5854.
16. Kibria A, Mo YH, Nahm KS: Synthesis of carbon nanotubes over nickel-iron catalysts supported on alumina under controlled conditions. *Catalysis Letters* 2001, 71(3-4):229-236.
17. Liang XY, Wang HJ, Liu Y, Chao B, Zhou LG: Plasma jet assisted synthesis of carbon nanotubes by in-situ bimetallic catalysts. *New Carbon Materials* 2005, 20(3):250-254.
18. Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ushakov VA, Moroz EM, Shmakov AN, Kriventsov VV, Kochubey DI, Pavlyukhin YT, Chuvilin AL, Ismagilov ZR: Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures - Part II. Evolution of the catalysts in reaction. *Applied Catalysis a-General* 2004, 270(1-2):87-99.
19. Wang X, Yue WB, He MS, Liu MH, Zhang J, Liu ZF: Bimetallic catalysts for the efficient growth of SWNTs on surfaces. *Chemistry of Materials* 2004, 16(5):799-805.
20. Liu H, Zhang Y, Li RY, Sun XL, Abou-Rachid H: Effects of bimetallic catalysts on synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as nanoscale energetic materials. *Particuology* 2011, 9(5):465-470.
21. Harutyunyan AR, Pradhan BK, Kim UJ, Chen GG, Eklund PC: CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under "soft" conditions. *Nano Letters* 2002, 2(5):525-530.
22. Flahaut E, Peigney A, Bacsa WS, Bacsa RR, Laurent C: CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum. *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14(4):646-653.

23. Perez-Mendoza M, Valles C, Maser WK, Martinez MT, Benito AM: Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2005, 16(5):S224-S229.
24. Inoue S, Nakajima T, Kikuchi Y: Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/co, Rh/Pd catalysts. *Chemical Physics Letters* 2005, 406(1-3):184-187.
25. Li ZR, Dervishi E, Xu Y, Saini V, Mahmood M, Oshin OD, Biris AR, Biris AS: Carbon Nanotube Growth on Calcium Carbonate Supported Molybdenum-Transition Bimetal Catalysts. *Catalysis Letters* 2009, 131(3-4):356-363.
26. Nunez JD, Maser WK, Mayoral MC, Andres JM, Benito AM: Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2011, 49(7):2483-2491.
27. Cordier A, de Resendet VG, De Grave E, Peigney A, Laurent C: CCVD Synthesis of Single- And Double-Walled Carbon Nanotubes: Influence of the Addition of Molybdenum to Fe-Al₂O₃ Self-Supported Foams. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112(48):18825-18831.
28. Douven S, Pirard SL, Chan FY, Pirard R, Heyen G, Pirard JP: Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes in a continuous inclined mobile-bed rotating reactor by the catalytic chemical vapour deposition process using methane as carbon source. *Chemical Engineering Journal* 2012, 188:113-125.
29. Dresselhaus MS, Dressehaus G: Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer; 2001.
30. Jorio A, Dressehaus MS, Dressehaus G: Carbon Nanotubes. Berlin: SpringerVerlag; 2008.
31. Fonseca A, Hernadi K, Piedigrosso P, Colomer JF, Mukhopadhyay K, Doome R, Lazarescu S, Biro LP, Lambin P, Thiry PA *et al*: Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 1998, 67(1):11-22.
32. Lu DY, Xu ZD, Xu LP, Ge ZH: Effects of catalyst supporting in the synthesis of carbon nanotubes using CVD method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2002, 18(5):475-480.
33. Nagayasu Y, Nakayama A, Kurasawa S, Iwamoto S, Yagasaki E, Inoue M: Influence of catalyst support and reaction gas on decomposition of methane over ni catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2005, 48(5):301-307.
34. Kathyayini H, Willems I, Fonseca A, Nagy JB, Nagaraju N: Catalytic materials based on aluminium hydroxide, for the large scale production of bundles of multi-

- walled (MWNT) carbon nanotubes. *Catalysis Communications* 2006, 7(3):140-147.
35. Mi YH, Zhang XB, Luo JH, Cheng JP, Liu F: Influence of calcining temperature of aerogel catalyst on its catalytic activity for synthesizing SWNTs. *Journal of Inorganic Materials* 2007, 22(4):604-608.
 36. Kang SG, Cho KK, Kim KW, Cho GB: Catalytic growth of single- and double-walled carbon nanotubes from Fe-Mo nanoparticles supported on MgO. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 449(1-2):269-273.
 37. Teixeira APC: Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear; 2010.
 38. Colomer JF, Bister G, Willems I, Konya Z, Fonseca A, Van Tendeloo G, Nagy JB: Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chemical Communications* 1999(14):1343-1344.
 39. Jung YJ, Homma Y, Ogino T, Kobayashi Y, Takagi D, Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM: High-density, large-area single-walled carbon nanotube networks on nanoscale patterned substrates. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107(28):6859-6864.
 40. Ward JW, Wei BQ, Ajayan PM: Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *Chemical Physics Letters* 2003, 376(5-6):717-725.
 41. Ago H, Nakamura K, Imamura S, Tsuji M: Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO. *Chemical Physics Letters* 2004, 391(4-6):308-313.
 42. Monteiro APM: Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado. Dissertação de Mestrado. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2005.
 43. Colomer JF, Stephan C, Lefrant S, Van Tendeloo G, Willems I, Konya Z, Fonseca A, Laurent C, Nagy JB: Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters* 2000, 317(1-2):83-89.
 44. Li WZ, Wen JG, Sennett M, Ren ZF: Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD. *Chemical Physics Letters* 2003, 368(3-4):299-306.

45. Su DS, Chen XW: Natural lavas as catalysts for efficient production of carbon nanotubes and nanofibers. *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, 46(11):1823-1824.
46. Nie JQ, Zhang Q, Zhao MQ, Huang JQ, Wen QA, Cui Y, Qian WZ, Wei F: Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes on natural sepiolite and their use for phenol absorption. *Carbon* 2011, 49(5):1568-1580.
47. Kawasaki S, Shinoda M, Shimada T, Okino F, Touhara H: Single-walled carbon nanotubes grown on natural minerals. *Carbon* 2006, 44(11):2139-2141.
48. Rinaldi A, Zhang J, Mizera J, Girgsdies F, Wang N, Hamid SBA, Schlogl R, Su DS: Facile synthesis of carbon nanotube/natural bentonite composites as a stable catalyst for styrene synthesis. *Chemical Communications* 2008(48):6528-6530.
49. Kawasaki S, Iwai Y, Hirose M: Electrochemical lithium ion storage properties of single-walled carbon nanotubes containing organic molecules. *Carbon* 2009, 47(4):1081-1086.
50. Zhang Q, Zhao MQ, Liu Y, Cao AY, Qian WZ, Lu YF, Wei F: Energy-Absorbing Hybrid Composites Based on Alternate Carbon-Nanotube and Inorganic Layers. *Advanced Materials* 2009, 21(28):2876-2880.
51. Zhang Q, Zhao MQ, Huang JQ, Liu Y, Wang Y, Qian WZ, Wei F: Vertically aligned carbon nanotube arrays grown on a lamellar catalyst by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2009, 47(11):2600-2610.
52. Zhang Q, Zhao MQ, Huang JQ, Nie JQ, Wei F: Mass production of aligned carbon nanotube arrays by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2010, 48(4):1196-1209.
53. Purceno AD, Barrioni BR, Dias A, da Costa GM, Lago RM, Moura FCC: Carbon nanostructures-modified expanded vermiculites produced by chemical vapor deposition from ethanol. *Applied Clay Science* 2011, 54(1):15-19.
54. Endo M, Takeuchi K, Kim YA, Park KC, Ichiki T, Hayashi T, Fukuyo T, Linou S, Su DS, Terrones M *et al*: Simple Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes from Natural Resources. *Chemsuschem* 2008, 1(10):820-822.
55. Su DS, Chen XW, Liu X, Delgado JJ, Schlogl R, Gajovic A: Mount-Etna-Lava-Supported Nanocarbons for Oxidative Dehydrogenation Reactions. *Advanced Materials* 2008, 20(19):3597-3600.
56. Teixeira APC, Santos EM, Vieira AFP, Lago RM: Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. *Chemical Engineering Journal* 2013, 232(0):104-110.

57. Teixeira APC, Purceno AD, de Paula CCA, da Silva JCC, Ardisson JD, Lago RM: Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethinylestradiol. *Journal of Hazardous Materials* 2013, 248:295-302.
58. Thompson SK, Mason E: Asbestos: mineral and fibers. *Chemical Health e Safety* 2002:21-23.
59. Sprynskyy M, Niedojadlo J, Buszewski B: Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2011, 72(9):1015-1026.
60. Resolução CONAMA nº 430, 17 de março de 2011. In. <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em 04 de março de 2015.
61. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, 05 de maio de 2008. In.: <http://www.siam.mg.gov.br/>. Acesso em 04 de março de 2015. .
62. Di Bernardo L: Métodos e técnicas de tratamento de água, vol. I e II. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; 1993.
63. Fonseca MAS: Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do reagente de Fenton. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2007.
64. Knothe G: The Biodiesel Handbook. In. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.; 2006.
65. Andrade EF: Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + etanol + cloreto de sódio. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2010.
66. Al-Sabagh AM, El-Din MRN, Abo-El Fotouh S, Nasser NM: Investigation of the Demulsification Efficiency of Some Ethoxylated Polyalkylphenol Formaldehydes Based on Locally Obtained Materials to Resolve Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2009, 30(2):267-276.
67. Oliveira AAS, Teixeira IF, Ribeiro LP, Tristao JC, Dias A, Lago RM: Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on an Inorganic Matrix: Effect on Water-Oil Interfaces. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2010, 21(12):2184-2188.
68. Oliveira AAS, Teixeira IF, Ribeiro LP, Lorencon E, Ardisson JD, Fernandez-Outon L, Macedo WAA, Moura FCC: Magnetic amphiphilic nanocomposites produced via chemical vapor deposition of CH₄ on Fe-Mo/nano-Al₂O₃. *Applied Catalysis a-General* 2013, 456:126-134.
69. Somasundaran P: Encyclopedia of surface and colloid science, vol. 1, Second Edition edn. New York: Taylor and Francis Group, LLC; 2006.

70. Muranaka CT: Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese de Doutorado. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2010.
71. Silva VRV, E. C.; Andrade, E. F.; Mantovani, D.; Mafra, L. I.: Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo Fenton para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil. *Revista Tecnológica* 2011, 20:55-62.
72. Salgado BSBN, M. I. C.; Rodrigues, K. A.; Sampaio, G. M. M. S.; Buarque, H. L. B.; Araújo, R. S.: Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e fotoassistido (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Ambiental Sanitária* 2009, 14(1):1-8.
73. Diniz GA: Estudo da adsorção de corantes presentes em efluente da lavagem de cartuchos de impressão empregando carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia; 2014.
74. Silva J: Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. Tese de Doutorado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
75. Martin RJ, Ng WJ: The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water Research* 1987, 21(8):961-965.
76. Alnaizy R, Akgerman A: Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research* 2000, 4(3):233-244.
77. Amorim CC: Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2010.
78. Walling C: Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* 1975, 8(4):125-131.
79. Maciel R, Sant'Anna Jr GL, Dezotti M: Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 2004, 57(7):711-719.
80. Turk H, Cimen Y: Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butylhydroperoxide catalyzed by cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture and formation of an unusual product 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 2005, 234(1-2):19-24.
81. Skoumal M, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Rodriguez RM, Garrido JA, Brillas E: Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B-Environmental* 2006, 66(3-4):228-240.

82. Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, Rodriguez JJ: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, 83(10):1323-1338.
83. Meric S, Selcuk H, Belgiorno V: Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research* 2005, 39(6):1147-1153.
84. Kulik N, Trapido M, Goi A, Veressinina Y, Munter R: Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* 2008, 70(8):1525-1531.
85. Perez M, Torrades F, Garcia-Hortal JA, Domenech X, Peral J: Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B-Environmental* 2002, 36(1):63-74.
86. Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M: Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2005, 123(1-3):187-195.
87. Guedes A, Madeira LMP, Boaventura RAR, Costa CAV: Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. *Water Research* 2003, 37(13):3061-3069.
88. Lopez A, Pagano M, Volpe A, Di Pinto AC: Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 2004, 54(7):1005-1010.
89. Neyens E, Baeyens J: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 2003, 98(1-3):33-50.
90. Dunford HB: Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. *Coordination Chemistry Reviews* 2002, 233:311-318.
91. Costa RCC, Lelis MFF, Oliveira LCA, Fabris JD, Ardisson JD, Rios R, Silva CN, Lago RM: Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials* 2006, 129(1-3):171-178.
92. Costa RCC, Moura FCC, Ardisson JD, Fabris JD, Lago RM: Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 83(1-2):131-139.
93. Lv H, Zhao H, Cao T, Qian L, Wang Y, Zhao G: Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-

- based metal-organic framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015, 400(0):81-89.
94. Yang B, Tian Z, Zhang L, Guo Y, Yan S: Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering* 2015, 5(0):101-111.
95. Li H, Li Y, Xiang L, Huang Q, Qiu J, Zhang H, Sivaiah MV, Baron F, Barrault J, Petit S *et al*: Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 2015, 287(0):32-41.
96. Georgi A, Kopinke F-D: Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 58(1-2):9-18.
97. Zhang WJ, Yang XY, Wang DS: Complete Removal of Organic Contaminants from Hypersaline Wastewater by the Integrated Process of Powdered Activated Carbon Adsorption and Thermal Fenton Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52(16):5765-5771.
98. Duarte FM, Maldonado-Hodar FJ, Madeira LM: Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis a-General* 2013, 458:39-47.

CAPÍTULO 2: Parte Experimental

2.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os materiais a seguir foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. São eles:

a) Comerciais:

- Acetato de molibdênio dímero, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$, marca *Sigma-Aldrich*, pureza mínima de 98%;
- Álcool etílico, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, marca *Merck*;
- Azul de metileno, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, marca *Vetec*;
- Hidróxido de amônio P.A., NH_4OH , marca *Quimex*, pureza mínima de 28%;
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca *Sigma-Aldrich*, pureza mínima de 98%;
- Nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca *Sigma-Aldrich*, pureza mínima de 98%;
- Nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca *Sigma-Aldrich*, pureza mínima de 98%;
- Peróxido de hidrogênio P.A., H_2O_2 , marca *Cinética*, pureza mínima de 34%.

b) Doados:

- Crisotila, fornecida pela empresa Sama Minerações Associadas e extraídas na mina Cana Brava em Minaçu – Goiás.
- Efluente emulsionado gerado na etapa de lavagem de um biodiesel, derivado do óleo de soja, em uma planta industrial localizada na Usina da Petrobrás em Montes Claros – Minas Gerais.

2.2. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

2.2.1. Adsorção gasosa

A textura dos materiais foi caracterizada, no Departamento de Química da UFMG, por adsorção/dessorção de nitrogênio, usando-se o equipamento *AUTOSORB-IQ2 da Quantachrome*. Para isso, a amostra foi previamente degaseificada a 200 °C sob fluxo de nitrogênio por dez horas. A área específica foi calculada utilizando a equação BET na região de pressão relativa $(p/p_0) = 0,05 - 0,15$ [1].

2.2.2. Análise elementar

As análises para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizadas em duplicata, no Departamento de Química da UFMG, utilizando um analisador elementar *Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400*, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926 °C.

2.2.3. Difração de raios X

A identificação das fases sólidas presentes nos materiais foi realizada por análises de difração de raios X (DRX), no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em difratômetro convencional utilizando-se o método do pó e o difratômetro de raios X, marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex*, semiautomático e com tubo de raios X de cobre, 2θ entre 10 e 70 ° e velocidade de varredura de 4 ° min⁻¹. Com o auxílio do banco de dados *Crystallographica Search-Match*, foi realizada a interpretação das reflexões observadas.

2.2.4. Espectroscopia de energia dispersiva

Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EED) foram obtidos em um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação *FIB – Quanta FEG 3D FEI* no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram medidas sob alto vácuo, utilizando-se os detectores de energia dispersiva, com aumentos de 2.500 vezes. As análises foram realizadas utilizando-se amostras na forma de pó, as quais foram colocadas sobre uma fita de dupla face de carbono fixada em um porta amostra de alumínio.

2.2.5. Espectroscopia eletrônica UV-Vis

Para acompanhar os testes de remediação ambiental dos efluentes, promovida pelos materiais, espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis foram obtidos no Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro *Shimadzu UV 2550*, interfaceado com um microcomputador. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

2.2.6. Espectroscopia Mössbauer

Para identificar as fases dos materiais contendo ferro, análises Mössbauer foram realizadas, no CDTN, utilizando um espectrômetro convencional, marca *CMTE - MA250*, com aceleração constante movendo uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh. Para efetuar os ajustes dos espectros, utilizou-se um programa numérico desenvolvido pelo R.A. Brand, chamado de "NORMOS".

2.2.7. Espectroscopia Raman

A identificação das fases de carbono foi realizada por espectroscopia Raman, no Departamento de Química da UFMG, em um espectrômetro Senterra da *Bruker*, equipado com um detector *Charge Coupled Device* (CCD). Para excitar a amostra foi utilizado um laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Um microscópio óptico, *OLYMPUS BX51*, acoplado ao espectrometro permite focalizar o feixe do laser na amostra para conseqüentemente coletar a luz retroespalhada. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para mostrar a reprodutibilidade e nenhuma mudança nas posições de banda e intensidades foram observadas.

2.2.8. Medidas de grau de magnetização

As propriedades magnéticas dos materiais foram investigadas, no CDTN, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, *LakeShore 7404*, com base de ruído de 1×10^{-6} (emu) e uma constante de tempo de 300 ms. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com campo magnético máximo de 3 Tesla.

2.2.9. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio *Quanta 200 – FEG – FEI 2006* no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram medidas sob alto vácuo, utilizando-se os detectores de elétrons secundários, com aumentos entre 1.000 e 50.000 vezes. As análises foram realizadas utilizando-se amostras na forma de pó, as quais foram colocadas sobre uma fita de dupla face de carbono fixada em um porta-amostra de alumínio.

2.2.10. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio *Tecnai - G2-20 - FEI 2006* no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram dispersas em isopropanol (*Merck*) em um banho de ultrassom por 15 minutos. Uma gota de cada dispersão foi então depositada sobre uma tela de cobre recoberta com um filme fino de carbono, do tipo *Holey Carbon (Electron Microscopy Sciences, EUA)* e deixada secar naturalmente. A tensão utilizada para obter as imagens foi de 200 kV.

2.2.11. Microscopia ótica

Para avaliar a interação dos materiais com os efluentes estudados, imagens obtidas por microscopia ótica (MO) foram realizadas utilizando um microscópio ótico, *marca Cole Parmer Instrument - 41500-50*, no Departamento de Química da UFMG. As imagens foram geradas, com objetivas que proporcionam aumento entre 10 e 40 vezes. As amostras foram visualizadas sobre lâminas de microscópio, recobertas com um óleo de imersão para microscopia (*Olympus Corporation*), índice de refração $n = 1,518$.

2.2.12. Redução à temperatura programada

Os experimentos de redução à temperatura programada (RTP) foram executados em um equipamento *CHEM BET 3000 - Quantachrome Instrument*, utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD). Durante as análises são realizados aquecimentos até 900 °C, sob uma razão de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de H₂(5%)/N₂ (100 mL min⁻¹), permanecendo na temperatura final por 1 hora. A calibração do aparelho foi realizada utilizando injeções de H₂ ultrapuro (1-200 µL).

2.2.13. Termogravimetria e análise térmica diferencial

Para estudar o comportamento térmico dos materiais, análises TG e DTA foram realizadas, no Departamento de Química da UFMG, em um equipamento *DTG-60 Shimadzu*, sob as seguintes condições: cadinho de alumina, massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo dinâmico de ar sintético de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ até 900 °C.

2.3. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CARBONÁCEOS MAGNÉTICOS

Os precursores, contendo diferentes espécies metálicas impregnadas, foram estudados como catalisadores para o crescimento de estruturas de carbono via processo CVD. Esses sistemas foram constituídos por dois tipos de suportes inorgânicos: óxido de magnésio (sintetizado em laboratório) e crisotila (natural). Durante o processo CVD, ocorre a decomposição térmica da fonte de carbono, provocando liberação de hidrogênio, H₂. Concomitantemente com a liberação de H₂, ocorre a deposição de carbono sobre as diferentes fases metálicas, recobrindo, parcialmente, o suporte de interesse. A Figura 2.1 mostra um esquema contendo as diferentes condições experimentais utilizadas para formação dos compósitos magnéticos carbonáceos. São elas: a temperatura do processo (600, 700, 800 ou 900 °C), a presença de espécies de diferentes metais (Fe, Co e/ou Mo) e a fonte de carbono utilizada (etanol ou metano). O detalhe da Figura 2.1 representa o processo CVD ocorrendo nos suportes inorgânicos.

Nos subitens a seguir, são realizadas descrições detalhadas dos procedimentos utilizados para obtenção dos diferentes compósitos, pelo método CVD, para cada tipo de suporte inorgânico estudado.

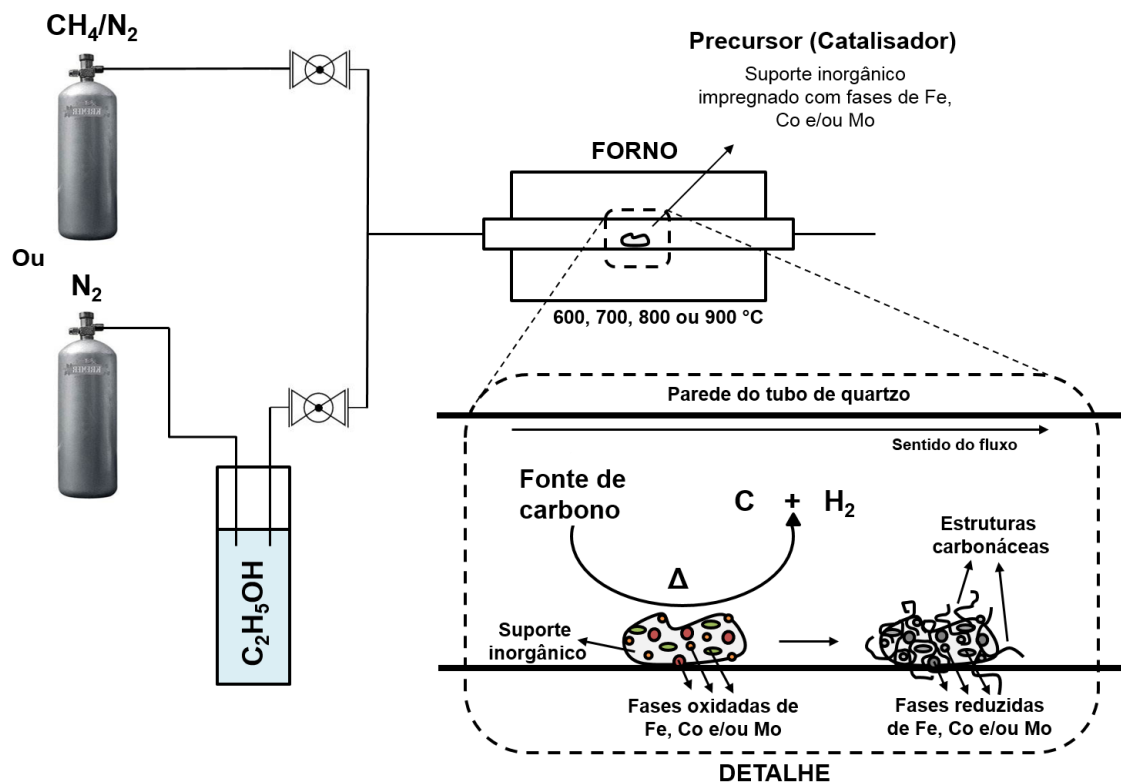


Figura 2.1. Esquema das condições estudadas para formação dos compósitos carbonáceos magnéticos. Detalhe: Processo CVD ocorrendo no interior do forno.

2.3.1. Suporte sintético

Diferentes materiais de Fe e Fe/Mo suportados em óxido de magnésio foram sintetizados conforme procedimento adaptado da literatura [2]. Primeiramente, sintetizou-se uma matriz de hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$. Para isso dissolveram-se 220,0 g de nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, em 500 mL de água deionizada. A mistura resultante foi aquecida em uma manta aquecedora até a ebulição. Nesse momento, gotejaram-se lentamente, durante 20 minutos, 500 mL de hidróxido de amônio, NH_4OH , à solução em ebulição. A adição foi realizada por meio de um funil de decantação preso em um suporte. A adição proporcionou a formação de um precipitado. O pH da mistura após a adição do hidróxido era 11. Após término da adição de NH_4OH , a mistura permaneceu sob aquecimento por 20 minutos. Resfriado o sistema, o mesmo foi filtrado com o auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando-se papel de filtro faixa azul. Durante a filtração, o material foi lavado extensivamente com água deionizada, até que o pH do meio atingisse valores entre 6 e 7. Por último, filtrou-se o material lavando com 100 mL de etanol e transferiu-se o sólido para um balão de fundo redondo com 200 mL

de etanol. Esse balão foi levado a um evaporador rotativo (*QUIMIS*), onde o solvente foi extraído à uma temperatura de 60 °C. Finalmente, o material foi colocado em estufa a 80 °C por 30 minutos. O material seco foi pulverizado, utilizando-se um gral de ágata.

Posteriormente, para cada sistema a ser estudado, impregnou-se o hidróxido de magnésio sintetizado com nitrato de ferro (III) nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nas proporção de aproximadamente 15% m/m de ferro com relação ao suporte. Nessa impregnação, 6 g do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram colocados em contato com 50 mL de uma solução, em metanol, de nitrato de ferro(III) nonahidratado (80 g L^{-1}). Em seguida, utilizando-se uma bureta, foram adicionados volumes específicos de uma solução metanólica (50 g L^{-1}) de acetato de molibdênio dímero, $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$, para a adição de diferentes quantidades de molibdênio na mistura de nitrato de ferro (III) nonahidratado com hidróxido de magnésio. As misturas resultantes foram submetidas à agitação magnética e aquecimento brando. Após a eliminação do solvente, os diferentes sistemas impregnados foram mantidos em estufa a 100 °C por 24 horas. As adições da solução aquosa de $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$ permitiram obter precursores impregnados com molibdênio nas proporções de, aproximadamente 2, 8 e 24% m/m em relação ao suporte. Ressalta-se que as misturas realizadas, com as proporções metálicas mencionadas de ferro e molibdênio, já consideram a perda de massa do hidróxido de magnésio durante a etapa de calcinação posterior.

A Tabela 2.1 mostra a denominação adotada para os diferentes precursores obtidos, o volume adicionado da solução de acetato de molibdênio e a proporção %m/m de Mo em relação ao suporte inorgânico.

Tabela 2.1. Denominação dos precursores, volume utilizado da solução de $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$ e proporção de Mo nos diferentes catalisadores produzidos

Denominação do precursor	Volume da solução de $\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$ / mL ([] = 50 g L^{-1})	Proporção de Mo em relação ao suporte ¹ / %m/m
e-MgO/Fe	0,00	0
pre-MgO/FeMo2	3,00	2
pre-MgO/FeMo8	15,40	8
pre-MgO/FeMo24	44,00	24

¹ As proporções calculadas já levam em consideração as perdas de massa após calcinação dos sistemas.

Posteriormente, todos os precursores (pre-MgO/Fe, pre-MgO/FeMo₂, pre-MgO/FeMo₈ e pre-MgO/FeMo₂₄) obtidos pelo método da impregnação com ferro e molibdênio foram calcinados, sob uma atmosfera dinâmica de ar sintético, sob um fluxo de 100 mL min⁻¹, em um forno tubular (*LINDBERG/BLUE M*), utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até atingir 500 °C. Os materiais permaneceram aquecidos nessa temperatura por mais 1 hora. Após esse tempo, os diferentes materiais foram resfriados até temperatura ambiente.

A produção de carbono sobre a matriz sintética de MgO foi estudada, preliminarmente, por meio da técnica - TPCVD (Deposição Química na Fase Vapor sob Temperatura Programada) [3]. Nesses estudos, em um equipamento de redução a temperatura programada, aproximadamente 10 mg dos catalisadores foram adicionados em um porta amostra de quartzo acoplado a um termopar. A decomposição da fonte de carbono foi acompanhada pela liberação de H₂ formado durante a reação de decomposição do CH₄ por meio de um detector de condutividade térmica (TCD).

Durante o processo, os precursores foram:

- (i) submetidos a um aquecimento lento e contínuo, sob uma atmosfera (100 mL min⁻¹) de nitrogênio, N₂, contendo 5% de hidrogênio, H₂, utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 900 °C, permanecendo nessa temperatura final por 1 hora;
- (ii) resfriados até 400 °C, sob a mesma atmosfera de N₂, contendo 5% de H₂;
- (iii) submetidos a um segundo aquecimento, dessa vez utilizando uma atmosfera de nitrogênio, N₂, contendo 5% de metano, CH₄ (100 mL min⁻¹). Utilizou-se a mesma razão de aquecimento da etapa anterior (10 °C min⁻¹) até a temperatura de 900 °C, permanecendo nessa temperatura final por 1 hora.

Para aplicação nos testes de remediação de diferentes efluentes, os compósitos magnéticos carbonáceos foram produzidos em maior escala. A síntese descrita pelo método do TPCVD foi reproduzida com os mesmos procedimentos descritos acima, em um forno tubular horizontal (*LINDBERG/BLUE M*), utilizando 500 mg de catalisador por batelada (Figura 2.1).

A denominação adotada para os compósitos carbonáceos, obtidos após processo CVD, remove o prefixo “pre-“ da sigla do precursor que lhe deu origem (Tabela 2.1). Assim, ao final de todos os tratamentos térmicos, tem-se as seguintes amostras produzidas para a série compósitos carbonáceos com diferentes teores de molibdênio: MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄. A Tabela 2.2 mostra os teores (% m/m) aproximados dos metais Fe e Mo em relação ao suporte e a proporção molar estimada dessas espécies metálicas nos compósitos.

Tabela 2.2. Denominação dos compósitos, teores aproximados (% m/m) dos metais Fe e Mo em relação ao suporte e proporção molar estimada dessas espécies metálicas

Denominação do compósito	Fe em relação ao suporte ¹ / % m/m	Mo em relação ao suporte ¹ / % m/m	Proporção Molar ¹ (Fe:Mo)
MgO/Fe	15	0	1:0
MgO/FeMo ₂	15	2	1:0,07
MgO/FeMo ₈	15	8	1:0,35
MgO/FeMo ₂₄	15	24	1:1

¹ As proporções calculadas já levam em consideração as perdas de massa após calcinação dos sistemas.

Todos esses materiais revestidos por carbono suportados em MgO, pelo método TPCVD, foram caracterizados por: análise elementar CHN, termogravimetria, espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de energia dispersiva, adsorção gasosa e medidas de magnetização, conforme condições descritas no item 2.2.

2.3.2. Suporte natural

Amostras do mineral crisotila foram impregnadas com nitrato de ferro (III) nonahidratado, Fe(NO₃)₃.9H₂O, na proporção de aproximadamente 15% m/m de ferro. Nessa impregnação, 5 g do mineral crisotila foram colocadas em contato com 50 mL de uma solução aquosa de nitrato de ferro (III) nonahidratado (100 g L⁻¹), sob agitação magnética e aquecimento brando. Após a eliminação do solvente, o material impregnado foi mantido em estufa a 100 °C por 24 horas. Impregnações do mineral crisotila utilizando o nitrato de cobalto (II) hexahidratado, Co(NO₃)₂.6H₂O, também foram realizadas na mesma proporção (15% m/m de cobalto) e seguindo os procedimentos supramencionados para o sal de ferro.

O crescimento de carbono sobre a matriz natural do mineral foi realizado pelo método CVD. Em cada batelada, 500 mg de crisotila, impregnada com o respectivo sal, foi colocada no interior de um tubo de quartzo, sendo esse último inserido em um forno tubular horizontal (*LINDBERG/BLUE M*) (Figura 2.1). A fonte de carbono utilizada durante o processo foi o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, arrastado pelo gás nitrogênio, N_2 , sob um fluxo de 100 mL min^{-1} .

Diferentes compósitos carbonáceos magnéticos foram produzidos, utilizando uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir uma determinada temperatura final (600, 700, 800 ou $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Após atingir a temperatura de interesse, os materiais permaneceram aquecidos nessa temperatura por mais 1 hora. A denominação dos compósitos obtidos foi definida expressando, primeiramente, a sigla *Cris*, que faz referência à crisotila, seguida do metal (Fe ou Co), impregnado nesse suporte, e por fim a temperatura utilizada no processo CVD (600, 700, 800 ou $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Assim, ao final de todos os tratamentos térmicos, tem-se as seguintes amostras produzidas para a série de ferro e cobalto: Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800, Cris/Fe900, Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900.

A Tabela 2.3 mostra a denominação dos compósitos carbonáceos, o metal impregnado na matriz inorgânica e a temperatura utilizada no processo CVD.

Tabela 2.3. Denominação dos compósitos, metal impregnado na matriz inorgânica e a temperatura utilizada no processo CVD

Denominação do compósito	Metal impregnado na matriz inorgânica (15% m/m)¹	Temperatura utilizada no processo CVD / $^\circ\text{C}$
Cris/Fe600	Fe	600
Cris/Fe700	Fe	700
Cris/Fe800	Fe	800
Cris/Fe900	Fe	900
Cris/Co600	Co	600
Cris/Co700	Co	700
Cris/Co800	Co	800
Cris/Co900	Co	900

¹ As proporções calculadas já levam em consideração as perdas de massa após calcinação dos sistemas.

Todos esses materiais magnéticos revestidos por carbono, suportados em crisotila, foram caracterizados por: análise elementar CHN, termogravimetria, espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, adsorção gasosa e medidas de magnetização, conforme condições descritas no item 2.2.

2.4. APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

2.4.1. Estudos de quebra de emulsão e remoção de turbidez

Os testes de quebra de emulsão e remoção de turbidez foram realizados utilizando-se 100 mg dos materiais carbonáceos, suportados em diferentes matrizes inorgânicas. Esses compósitos foram colocados em contato com 6 mL do efluente real, oriundo da etapa de lavagem de biodiesel, em um tubo de ensaio (1 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento). Após adição, a mistura resultante foi submetida a agitação mecânica em um vortex *Certomat MV (B. Braun Biotech International)* durante 1 minuto. Em seguida, por meio da aproximação de um ímã na parede do tubo o material é separado magneticamente, levando a quebra da emulsão oleosa. Esse processo de quebra foi acompanhado por microscopia ótica, de acordo com as condições descritas no subitem 2.2.11.

Posteriormente, a absorvância do sobrenadante foi monitorada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, conforme descrito no subitem 2.2.5. Nesses experimentos, o efluente bruto, submetido a agitação mecânica na ausência de compósitos, foi analisado como branco. Diluições específicas desse efluente (1,25X; 1,7X; 2,5X; 5X; 10X; 20X e 100X) foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e por um Turbidímetro (*HACH 2100 NA*) no DESA/UFMG. A correlação entre os valores de absorvância e turbidez foi feita por meio do ajuste gráfico, utilizando o *software OriginPro 8.0*, utilizando os dados de absorção UV-Vis, em 800 nm, e os valores de turbidez das amostras diluídas do efluente.

A eficiência do reuso dos materiais produzidos para a remoção contínua da turbidez do efluente também foi investigada. Ao final de cada etapa de separação magnética, o sobrenadante era removido e, em seguida, o material era colocado em contato com mais 6 mL do efluente de biodiesel. O sistema era novamente submetido à agitação mecânica, por 1 minuto, e na sequência a absorvância do sobrenadante foi monitorada

por espectroscopia UV-Vis. Esse processo foi repetido por 5 ciclos seguidos ou até que se mensurasse um valor de eficiência para remoção da turbidez inferior a 20%.

2.4.2. Isotermas de adsorção de azul de metileno

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção das séries de compósitos obtidos por processo CVD, 30 mg dos materiais permaneceram em contato com 10 mL da solução aquosa do corante azul de metileno (AM) de diferentes concentrações (25, 50, 100, 500, 1000 e 2000 mg L⁻¹) em tubos tipo *Falcon*, durante 24 horas, sob agitação em mesa agitadora (*Ovaw*) a 200 RPM. Na sequência, os materiais foram removidos do meio reacional por separação magnética e a absorvância do sobrenadante foi monitorada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, registrando os valores no comprimento de onda de 612 nm. Para algumas concentrações, o sobrenadante foi diluído em água deionizada na própria cubeta, de forma a garantir que os resultados experimentais fossem obtidos dentro da faixa ótima de trabalho da curva de calibração do AM (Anexo 1). As condições de diluição, assim como os fatores de diluição estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Condições de diluição para a construção das isotermas de adsorção de AM

Padrão	Volumes adicionados na cubeta	Fator de diluição
25 ppm	4,0 mL do corante	1,0
50 ppm	4,0 mL do corante	1,0
100 ppm	1,0 mL de corante + 3,0 mL H ₂ O	4,0
500 ppm	400 µL de corante + 3,6 mL H ₂ O	10,0
1000 ppm	200 µL de corante + 3,8 mL H ₂ O	20,0
2000 ppm	100 µL de corante + 3,9 mL H ₂ O	40,0

2.4.3. Processos sequenciais de adsorção e oxidação

Os materiais obtidos foram testados para descoloração de uma solução aquosa contendo o corante azul de metileno (50 mg L⁻¹). Com intuito de avaliar a interferência da adsorção promovida pelos materiais, 30 mg dos compósitos ficaram em contato, durante 24 horas, com 10 mL da solução do corante em um tubo do tipo *Falcon*. Em seguida, foi investigada a etapa de oxidação do corante, por reações do tipo Fenton heterogêneo. Nessa etapa, adicionaram-se 300 µL de H₂O₂ e a absorvância do corante

em 612 nm foi monitorada ao longo de 180 minutos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. Para efetuar as leituras espectrofotométricas, os compósitos eram separados magneticamente da solução, por meio da aproximação de um ímã na parede do tubo, e determinava-se a absorvância do AM no sobrenadante. Após 180 minutos, determinou-se a concentração de carbono orgânico total (COT) presente no sobrenadante. As medidas de COT foram realizadas no equipamento *TOC-VCPH Total Organic Carbon Analyzer Shimadzu*.

2.5. GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Todos os resíduos químicos perigosos gerados nesse trabalho foram devidamente identificados quanto à natureza e a classe de risco das espécies presentes nos materiais residuais, conforme o procedimento operacional padrão da UFMG [4], aprovado em 21 de maio de 2012, para posteriormente serem encaminhados para fins de transporte rodoviário, tratamento adequado e disposição final externa.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brunauer S, Emmett PH, Teller E: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60(2):309-319.
2. Teixeira APC: Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear; 2010.
3. Tristao JC, Moura FC, Lago RM, Sapag K: TPR System: A Powerfull Technique to Monitor Carbon Nanotube Formation During Chemical Vapour Deposition. *Quimica Nova* 2010, 33(6):1379-1383.
4. Figueredo DV: Identificação de Resíduos Perigosos Não Reaproveitáveis para Fins de Transporte Rodoviário, Tratamento e Disposição Final Externa. In: Procedimento Operacional Padrão. Belo Horizonte.: Universidade Federal de Minas Gerais; 2012: 21.

CAPÍTULO 3: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Utilizando MgO como Suporte

3.1. RESUMO

Neste capítulo, será mostrada a utilização de uma matriz sintética de MgO como suporte para o crescimento de carbono, via processo CVD, utilizando metano como fonte carbonácea, para produção de quatro compósitos magnéticos inéditos. Os catalisadores metálicos impregnados na matriz inorgânica foram o ferro (15% m/m) e o molibdênio em diferentes concentrações (0, 2, 8 e 24% m/m). Os experimentos de RTP e TPCVD monitoraram todo o processo, permitindo a obtenção de informações importantes acerca da natureza das espécies metálicas presentes, do rendimento de produção de carbono e da atividade dos catalisadores estudados.

A presença do cocatalisador molibdênio propiciou a formação de diferentes fases ativas na superfície dos compósitos obtidos. A forte interação entre esse metal e o ferro é confirmada por DRX e espectroscopia Mössbauer. Análises TG e CHN indicaram que o Mo contribui para um aumento do rendimento de produção de carbono, sendo que a amostra contendo 8% m/m desse cocatalisador apresentou o maior rendimento para deposição de carbono (~69% m/m). As curvas de DTG e DTA sugeriram que as estruturas carbonáceas formadas, para os sistemas contendo maiores teores de molibdênio, são termicamente mais estáveis.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman sugerem que o molibdênio leva a produção preferencial de nanoestruturas de múltiplas camadas, e.g., NTPMs. As imagens de MEV mostraram aglomerados de filamentos de carbono em todos os sistemas estudados e os espectros de EED confirmaram a composição esperada para os compósitos. As imagens de MET ratificaram os resultados observados por espectroscopia Raman, mostrando inclusive a formação de NTPSs e NTPMs nos compósitos obtidos.

Ainda, verificou-se que a área específica BET mensurada para os compósitos, por adsorção gasosa, sofre uma redução quando comparada ao MgO, devido aos possíveis bloqueios dos poros desse suporte pelas nanopartículas metálicas ou pelas nanoestruturas carbonáceas formadas. Contudo, a área específica se eleva à medida que aumenta o teor de Mo nos materiais, provavelmente, pela maior deposição de carbono nesses casos. Por fim, todos os materiais carbonáceos obtidos exibiram curvas de magnetização, sendo que o comportamento magnético tende a se reduzir pela inserção de Mo nos sistemas estudados.

3.2. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS CARBONÁCEOS

Materiais precursores foram preparados pela impregnação de aproximadamente 15% m/m de Fe, na ausência de molibdênio (pre-MgO/Fe) ou na presença desse metal em teores de 2, 8 e 24% m/m em relação ao suporte MgO, respectivamente, pre-MgO/FeMo₂, pre-MgO/FeMo₈ e pre-MgO/FeMo₂₄ (Tabela 2.1). Em seguida, foi avaliada influência da concentração de molibdênio no mecanismo de crescimento de carbono, via processo CVD, para obtenção dos compósitos magnéticos carbonáceos (Tabela 2.2). Embora o molibdênio isoladamente não apresente eficiência catalítica para a produção de estruturas carbonáceas, estudos apontam que esse metal pode atuar como um cocatalisador para esse processo. Isso ocorre, pois o Mo exerce um efeito sinérgico com outros catalisadores metálicos, e.g., ferro, potencializando a atividade do metal para a produção de carbono [1-3]. A concentração desse cocatalisador pode influenciar a quantidade de carbono produzida [1, 4] e, inclusive, o tipo preferencial de nanoestrutura formada [3, 5]. Assim, a investigação da concentração ideal desse metal é extremamente relevante para otimizar o rendimento de determinado produto.

3.2.1. Redução e deposição química na fase vapor sob temperatura programada

A Figura 3.1 mostra o perfil típico das análises RTP e TPCVD para precursores pre-MgO/Fe, pre-MgO/FeMo₂, pre-MgO/FeMo₈ e pre-MgO/FeMo₂₄. Na primeira etapa, os metais impregnados na superfície da matriz (Fe ou FeMo) são reduzidos pelo H₂. O consumo de H₂ é acompanhado por um aumento do sinal de RTP. Na etapa TPCVD, as fases ativas do catalisador, em contato com a atmosfera de CH₄, levam ao crescimento de carbono sobre a superfície do suporte. Essa etapa de decomposição térmica do metano leva à formação concomitante de H₂ (Equação 3.1) sendo, portanto, acompanhada por uma diminuição do sinal de RTP.



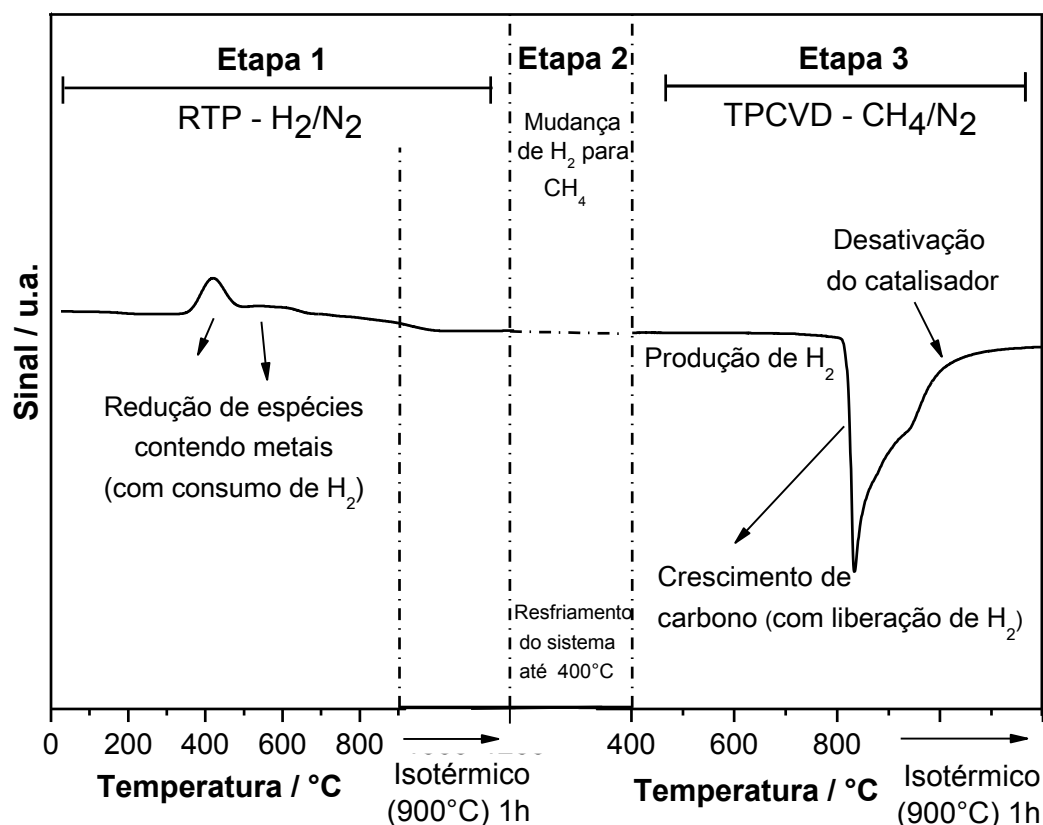


Figura 3.1. Perfil de RTP (Etapa 1), seguido do resfriamento dos sistemas (Etapa 2) e da produção de carbono por TPCVD (Etapa 3).

A Figura 3.2 ilustra os perfis para as curvas RTP dos precursores contendo diferentes concentrações de molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m).

A análise dessa figura permite observar que os precursores pre-MgO/Fe e pre-MgO/FeMo₂ apresentam perfis RTP semelhantes, com picos evidenciando o consumo de H₂ na faixa de 400-430 °C. Esses picos estão relacionados, provavelmente, com a redução de íons Fe³⁺ com a formação de óxido misto de Fe e Mg do tipo ferropericlásio, i.e., Mg_{1-x}Fe(II)_xO [6, 7].

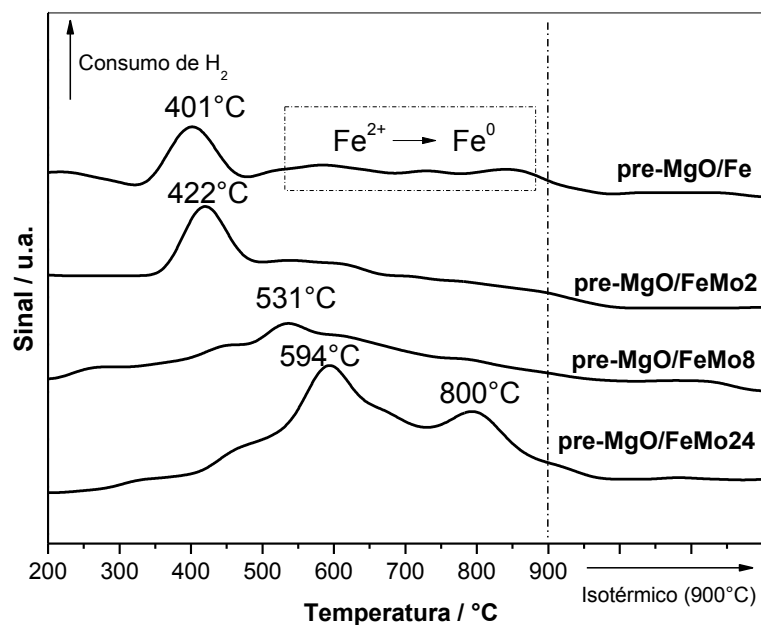


Figura 3.2. Perfis RTP obtidos para os materiais impregnados com Fe e diferentes teores de molibdênio sobre MgO.

Para temperaturas superiores a 450 °C, notam-se picos largos e de baixas intensidade que provavelmente estão associados a redução de espécies de Fe^{2+} para ferro elementar [8]. Para os materiais com maiores teores de Mo impregnado (pre-MgO/FeMo8 e pre-MgO/FeMo24), observa-se uma mudança significativa dos perfis das curvas RTP, pelo deslocamento dos picos de redução para maiores valores de temperatura, na faixa de 500-650 °C. Esses picos, provavelmente, estão relacionados a fases bimetálicas de FeMo, indicando uma forte interação entre esses metais sobre o suporte de MgO. O material pre-MgO/FeMo24 mostra uma redução proeminente em 800 °C, sugerindo a formação de uma nova espécie altamente estável.

Após a etapa de RTP, os sistemas foram resfriados até 400 °C e, em seguida, a atmosfera de hidrogênio é substituída por metano. Assim, um novo aquecimento foi realizado para monitorar a deposição de carbono sobre o suporte durante a etapa TPCVD. A Figura 3.3 ilustra os perfis para as curvas TPCVD dos precursores contendo diferentes concentrações de molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m) em relação ao suporte.

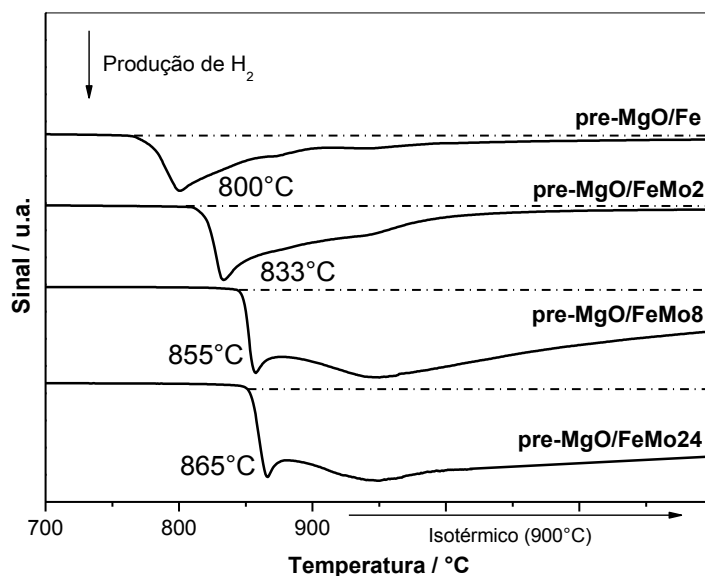


Figura 3.3. Perfis TPCVD obtidos para os materiais impregnados com Fe e diferentes teores de molibdênio sobre MgO.

A amostra pre-MgO/Fe mostra uma diminuição do sinal que se inicia em 760 °C indicando o início da deposição de carbono nesse material. Em 800 °C, esse sinal alcança o valor mínimo (produção máxima de H₂) e, em seguida, o sinal começa a aumentar, indicando a diminuição do crescimento de estruturas de carbono sugerindo a desativação desse catalisador. A adição de molibdênio altera, significativamente, o perfil das curvas TPCVD. Importantes deslocamentos das temperaturas de produção máxima de carbono são observados à medida que o teor de molibdênio nos materiais aumenta. Também é interessante destacar que com teores de Mo mais elevados (pre-MgO/FeMo8 e pre-MgO/FeMo24), observa-se uma nova inflexão durante o aumento do sinal e a formação de um pico largo em temperaturas próximas a 900 °C. A lenta desativação do catalisador nesses casos sugere uma produção contínua de carbono. A área desses picos está indiretamente relacionada com a quantidade de carbono formada pelos materiais.

Após o processo TPCVD, os precursores estudados deram origem aos seguintes compósitos: MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24 (Tabela 2.2). A Figura 3.4 exibe um esquema geral da síntese das estruturas carbonáceas, via processo TPCVD.

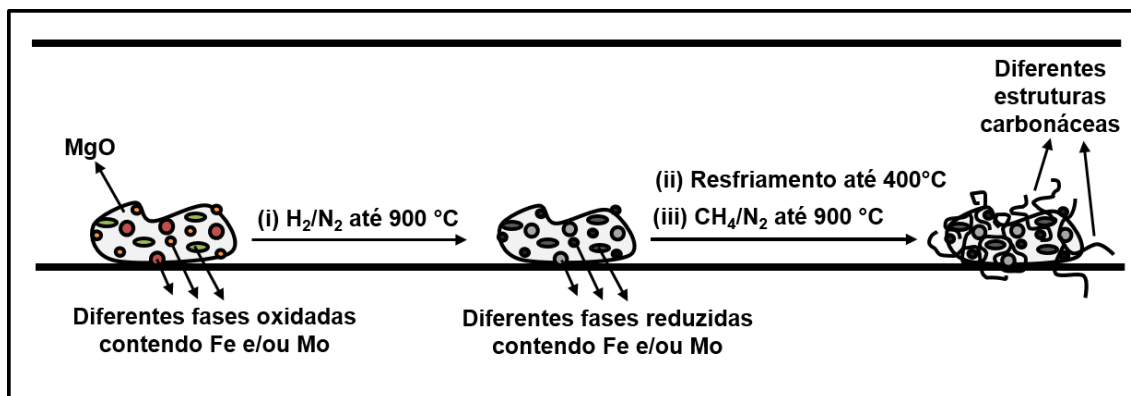


Figura 3.4. Esquema geral da síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, via processo TPCVD, suportados em MgO.

3.3. CARATERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS

Os materiais magnéticos revestidos por carbono foram caracterizados por: análise elemental CHN, termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica transmissão, espectroscopia de energia dispersiva, adsorção gasosa e medidas do grau de magnetização conforme condições descritas no item 2.2.

3.3.1. Análise Elemental

A Tabela 3.1 contém os resultados obtidos, por análise elemental de carbono, para a série de compósitos carbonáceos suportados em MgO impregnado com Fe ou Fe/Mo.

Tabela 3.1. Resultados obtidos por análise elemental, para os materiais de MgO impregnados com Fe ou FeMo, após processo CVD (1h / 900 °C)

Amostra	Teor de carbono / %
MgO/Fe	26,0 ± 0,4
MgO/FeMo2	46,0 ± 0,4
MgO/FeMo8	69,0 ± 0,4
MgO/FeMo24	67,0 ± 0,4

Os resultados obtidos por análise elementar CHN mostram que a presença de molibdênio aumenta, consideravelmente, a quantidade de carbono depositado sobre o óxido de magnésio. Verifica-se que, na série estudada, o teor de 8% m/m de Mo é suficiente para fornecer a máxima quantidade de carbono suportado. O aumento do teor desse metal, em até três vezes, não permitiu obter sistemas capazes de produzir quantidades superiores de carbono. Esses resultados são confirmados por termogravimetria conforme mostrado no item 3.2.2.

3.3.2. Termogravimetria

A Figura 3.5 contém o comportamento térmico dos compósitos carbonáceos obtidos com ferro (15% m/m) e molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m).

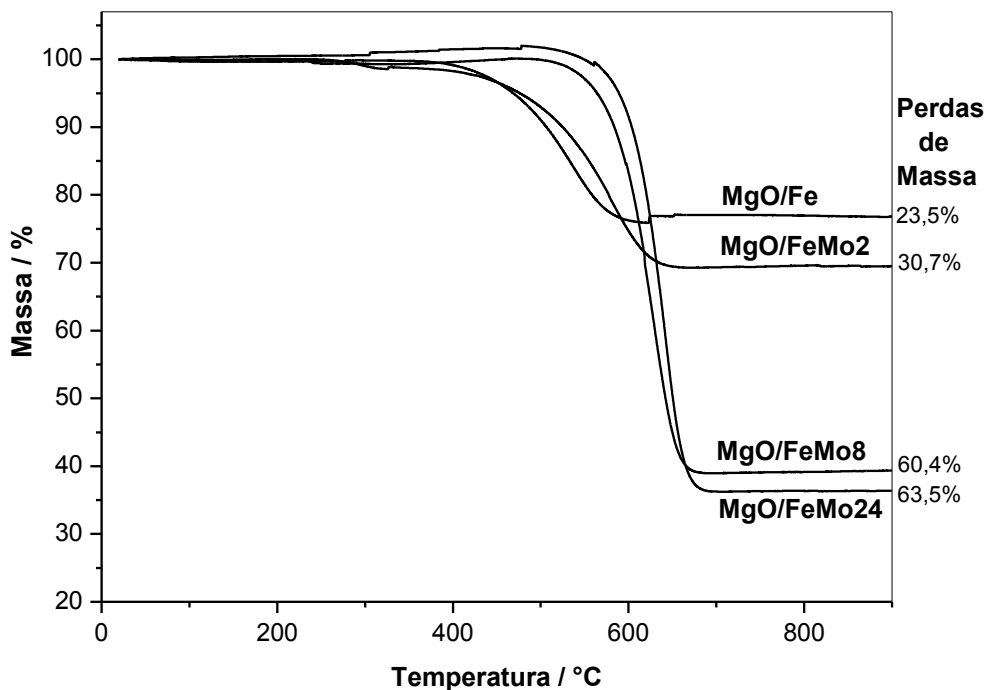


Figura 3.5. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos com ferro (15% m/m) e molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m).

As curvas TG dos compósitos mostram eventos de perda de massa em uma faixa de 400 a 700 °C. Esses eventos estão relacionados com a oxidação das espécies carbonáceas presentes na superfície do óxido de magnésio. Assim como evidenciado por análise elementar, observa-se que a presença de Mo favorece a deposição de carbono. No entanto, os valores de perda de massa obtidos por TG e, atribuídos a quantidade de carbono nos materiais, são inferiores aos valores obtidos por análise elementar. Isso ocorre, possivelmente, devido ao ganho de massa provocado pela oxidação das espécies metálicas, presentes no suporte, de modo concomitante com a oxidação do carbono (Equação 3.2).



Os sistemas contendo maior % m/m de molibdênio apresentaram rendimentos mais elevados para produção de carbono suportado. Outra observação que corrobora os resultados obtidos por análise CHN é que, aparentemente, o valor de 8% m/m do cocatalisador permite obter o rendimento máximo para produção de estruturas carbonáceas nessa série. Provavelmente, o excesso de molibdênio, em relação ao ferro, leva a formação de grandes aglomerados metálicos que dificultam a produção de carbono [9].

A Figura 3.6 contém as curvas DTG para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄.

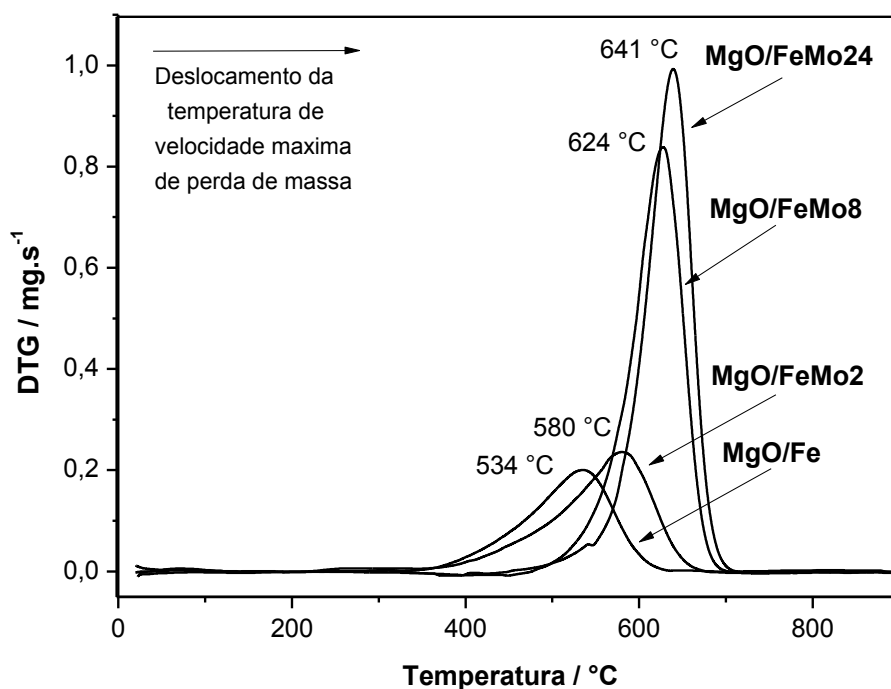


Figura 3.6. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄.

A análise das curvas DTG evidencia um aumento gradual da temperatura de velocidade máxima de oxidação das estruturas de carbono de 534 até 641 °C. Esses resultados mostram que as estruturas carbonáceas, obtidas com maiores teores de Mo (Figura 3.4), também são mais estáveis termicamente.

A Figura 3.7 contém as curvas DTA dos compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄. É possível observar eventos exotérmicos na faixa de 400-700 °C relacionados com a oxidação do carbono produzido nesses materiais. Os materiais com maiores teores de molibdênio mostraram eventos exotérmicos em temperaturas superiores a 600 °C. Estes materiais mostram ainda picos mais estreitos, sugerindo um material carbonáceo mais homogêneo.

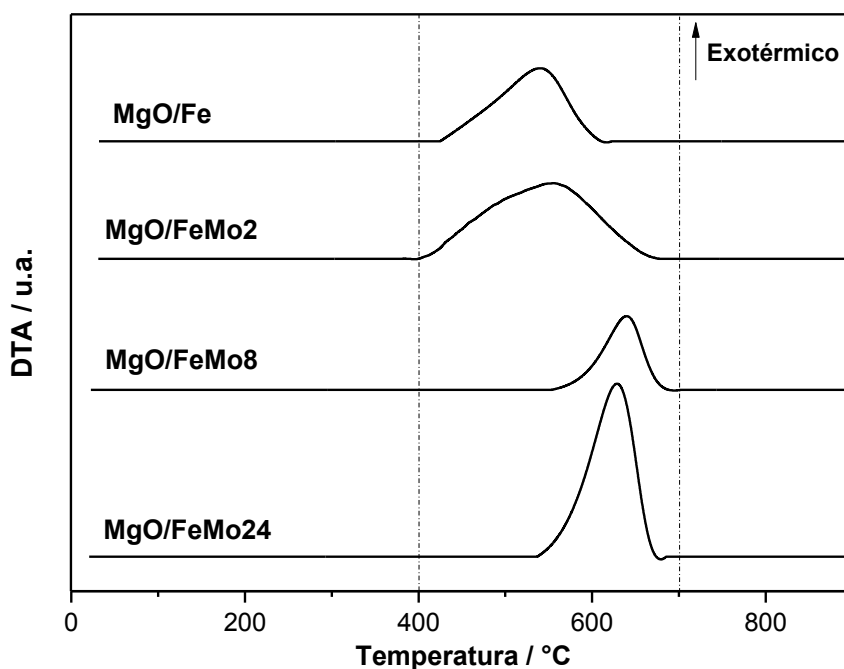


Figura 3.7. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄.

3.3.3. Difração de raios X

A Figura 3.8 contém os difratogramas de raios X para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄. O difratograma de MgO/Fe mostra reflexões típicas da fase de óxido de magnésio, MgO, e/ou uma fase mista que pode ter sido formada pela substituição parcial dos íons magnésio por íons ferro ($Mg_{1-x}Fe_xO$). Exceto pela presença da fase gráfitica, que aparece como um pequeno sinal em $2\theta = 26,5^\circ$ (PDF-1-646), o difratograma da amostra MgO/FeMo₂ não apresentou diferenças significativas, quando comparadas ao difratogramas de MgO/Fe. Os resultados discutidos anteriormente de RTP, TPCVD, TG reforçam a similaridade desses materiais. Não foram identificadas reflexões características de fases contendo Mo para o MgO/FeMo₂, provavelmente, devido ao baixo teor desse metal disperso no suporte, de aproximadamente 0,07 molar (Tabela 2.2). No trabalho de Teixeira [9], por exemplo, a fase de carbeto de molibdênio só foi visualizada a partir de uma proporção de molibdênio superior a 0,20 molar.

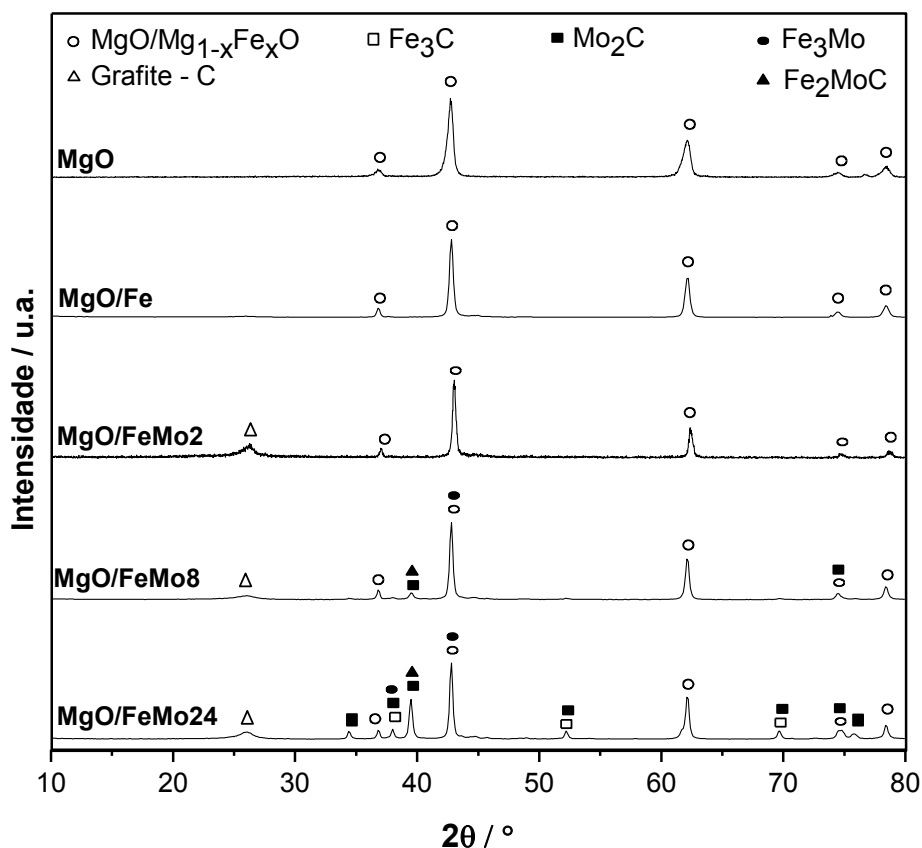


Figura 3.8. Difratomogramas obtidos por DRX para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24.

Todavia, a medida que a concentração de Mo nos compósitos se eleva (8 e 24 % m/m), observa-se o surgimento de reflexões características nos difratogramas ($2\theta = 38,0$ e $39,5^\circ$), que podem ser associadas a fases contendo molibdênio, e.g., Mo_2C , Fe_3Mo e Fe_2MoC [10, 11]. O aparecimento da reflexão $26,5^\circ$, referente a carbono de natureza gráfica, sugere a presença de estruturas carbonáceas organizadas nas amostras MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24.

3.3.4. Espectroscopia Mössbauer

A Figura 3.9 contém os espectros Mössbauer obtidos para todos os compósitos utilizando MgO como suporte. Os parâmetros Mössbauer hiperfinos, referentes aos materiais analisados são mostrados na Tabela 3.2. A Figura 3.10 ilustra a distribuição percentual das fases contendo Fe desses materiais.

O espectro Mössbauer do compósito MgO/Fe mostra um sexteto que pode ser atribuído a fase carbeto de ferro, Fe_3C [12]. Também é possível observar dois dupletos associados às fases $\text{Mg}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$, formadas pela provável reação do Fe com o suporte inorgânico. O duplete mais intenso, provavelmente, se encontra associado a uma solução sólida de $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, em que os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} podem substituir os íons Mg^{2+} nos sítios octaédricos do MgO [12]. Esses resultados sugerem que espécies oxidadas de Fe devem estar protegidas e não sofrem redução, mesmo após as etapas de RTP e TPCVD até 900°C .

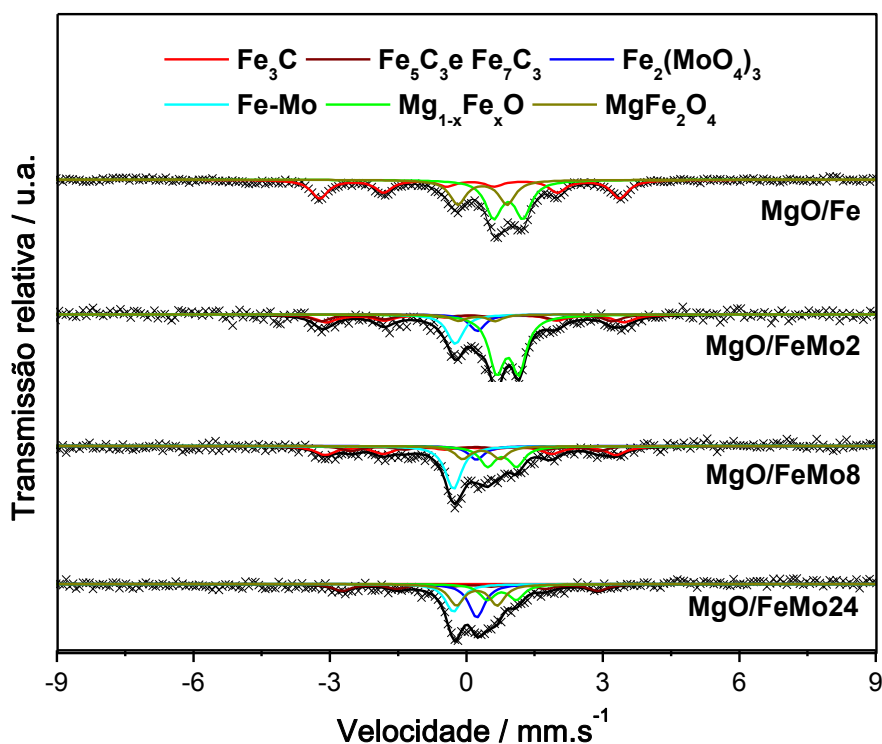


Figura 3.9. Espectros Mössbauer, obtido a temperatura ambiente, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24.

Tabela 3.2. Parâmetros hiperfinos, utilizando-se fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$, referentes aos compósitos carbonáceos obtidos com ferro (15% m/m) e molibdênio (0, 2, 8 e 24% m/m)

Amostra	Fases	$\delta \pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta (\epsilon) \pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$	$B_{\text{HF}} \pm 0,5 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
MgO/Fe	Fe_3C	0,18	0,02	20,3	39
	$\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	0,93	0,62	-	36
	MgFe_2O_4	0,41	1,02	-	25
MgO/FeMo2	Fe_3C	0,22	0,02	19,8	18
	Fe_5C_3 e Fe_7C_3	0,19	-0,02	16,1	14
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,34	-	-	2
	Fe-Mo	-0,20	-	-	8
	$\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	0,97	0,64	-	42
	MgFe_2O_4	0,33	0,80	-	16
MgO/FeMo8	Fe_3C	0,16	0,03	19,8	25
	Fe_5C_3 e Fe_7C_3	0,14	-0,02	16,8	12
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,33	-	-	7
	Fe-Mo	-0,18	-	-	23
	$\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	1,03	-	-	20
	MgFe_2O_4	0,43	-	-	13
MgO/FeMo24	Fe_5C_3 e Fe_7C_3	0,16	-0,01	17,0	20
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,33	-	-	20
	Fe-Mo	-0,26	-	-	17
	$\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	0,96	0,64	-	18
	MgFe_2O_4	0,33	0,76	-	25

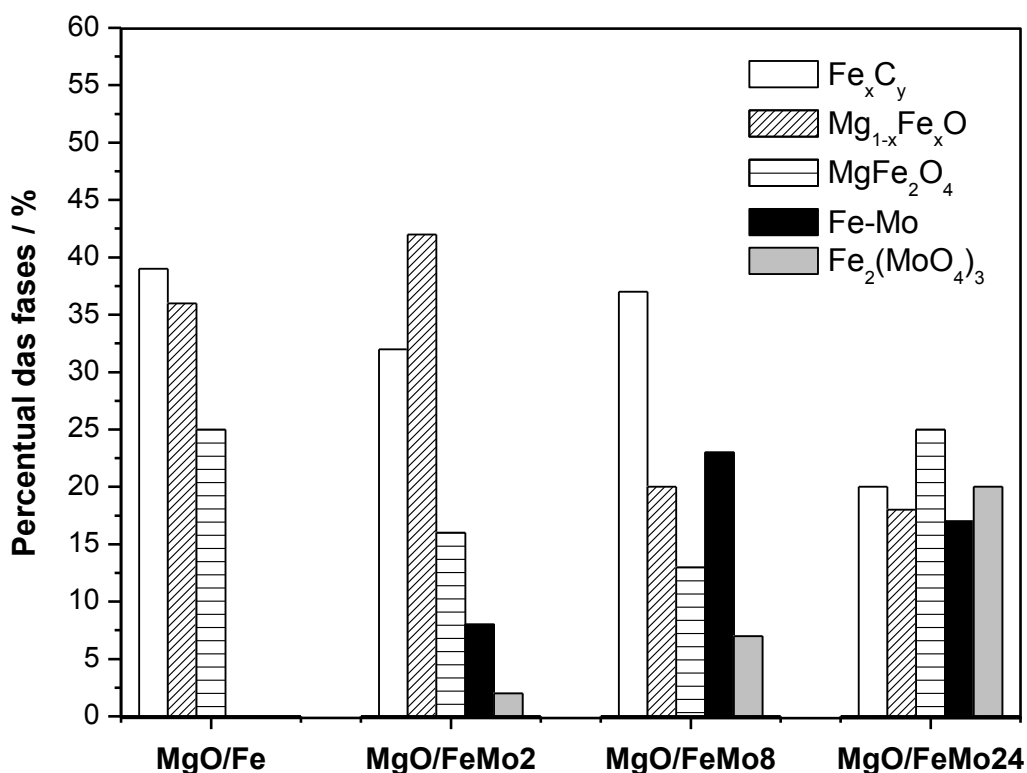


Figura 3.10. Distribuição de fases, obtidas por espectroscopia Mössbauer, para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24.

Nos sistemas contendo molibdênio, outras fases são identificadas por espectroscopia Mössbauer. Além do sexteto referente ao Fe_3C [13] e dos dupletos referentes as espécies Mg_xFe_yO [12], identificam-se outras contribuições de fases do tipo carbeto (Fe_5C_3 e Fe_7C_3). Os espectros mostram ainda a presença de uma fase do tipo $Fe_2(MoO_4)_3$, formada provavelmente pela reação térmica do Fe e Mo com o suporte MgO. Conforme esperado, essa última fase se encontra presente em maior quantidade nos compósitos que apresentam maior teor de molibdênio, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24 (Figura 3.10). Nessas amostras esse fato pode indicar a forte interação estabelecida entre o Fe e o Mo com o MgO, que está de acordo com os diferentes perfis obtidos para as curvas RTP (Figura 3.2) e TPCVD (Figura 3.3) desses materiais.

A distribuição das fases presentes nos compósitos (Figura 3.10) mostra, ainda, que ocorre uma diminuição da formação da solução sólida $Mg_{1-x}Fe_xO$ a medida em que o % m/m de Mo aumenta nos materiais. Por outro lado, as amostras MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24 são aquelas que apresentam maior teor das fases mistas Fe-Mo. As fases carbeto diminuem para o sistema contendo o maior teor de Mo (MgO/FeMo24), sugerindo que o carbono formado neste compósito, observado por CHN (Tabela 3.1) e TG (Figura 3.5), é predominantemente carbono puro (seja grafítico ou amorfo).

3.3.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar mais detalhadamente as fases de carbono formadas nos diferentes materiais. A Figura 3.11 mostra os espectros Raman obtidos para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24, obtidos após o processo TPCVD.

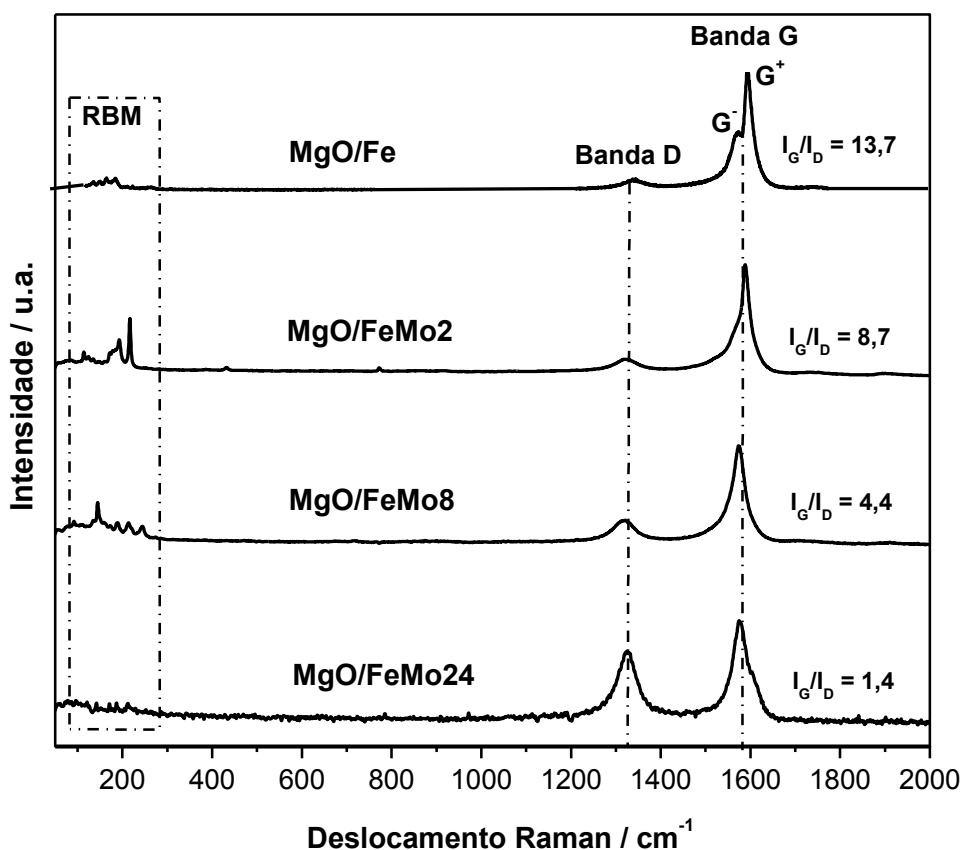


Figura 3.11. Espectros Raman obtidos para os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24.

Após o processo CVD, todos os espectros mostraram bandas em aproximadamente 1350 cm^{-1} (Banda D) e 1600 cm^{-1} (Banda G). A primeira banda está relacionada com estruturas carbonáceas amorfas ou a estruturas defeituosas de carbono e a segunda banda está associada a vibração tangencial C-C de materiais gráfiticos organizados [14, 15]. Alterações diminutas na posição dessas bandas podem ocorrer em função da energia do feixe aplicado na análise e do tipo de estrutura de carbono presente nos materiais [16]. A amostra MgO/Fe mostra, ainda, uma banda G, com duas componentes: (i) 1570 cm^{-1} (G^-) e (ii) 1595 cm^{-1} (G^+), típica de nanotubos de carbono de pequeno diâmetro, e.g., nanotubos de carbono de parede simples (NTPSs). Essas componentes estão relacionadas, respectivamente, aos modos de vibração dos átomos de carbono em relação ao perímetro da circunferência e ao eixo dos tubos. Além disso, são observadas bandas na região entre 120 e 300 cm^{-1} , associadas aos modos de respiração radial (RBM), característicos de NTPSs [17].

A relação entre as intensidades da banda G e D (I_G/I_D) pode ser um parâmetro para indicar o predomínio de espécies de carbono mais amorfas ou mais organizados nos compósitos. A relação I_G/I_D elevada (13,7) para a amostra MgO/Fe (Figura 3.11) sugere a formação de nanotubos de carbono com estrutura bem organizada e poucos defeitos. Observa-se que essa relação I_G/I_D diminui à medida que se aumenta o teor de molibdênio nos materiais. Essa tendência sugere que o Mo favorece a formação de nanoestruturas de carbono predominantemente defeituosas sobre o suporte. A ausência das componentes G^+ e G^- nas amostras contendo o molibdênio pode estar relacionada a presença de nanotubos de maiores diâmetros, e.g., NTPMs [18, 19]. Os materiais também mostram bandas referentes aos modos RBM sugerindo uma mistura de nanoestruturas de carbono nesses materiais, e.g., NTPSs e NTPMs.

Assim, embora a presença de molibdênio leva à formação de uma maior quantidade de estruturas de carbono termicamente mais estáveis, conforme discutido pelos resultados das análises elementar (Tabela 3.1) e DTG (Figura 3.6), a espectroscopia Raman aponta que esse cocatalisador favorece a formação de estruturas carbonáceas essencialmente defeituosas.

3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

A morfologia dos materiais obtidos foi identificada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As imagens de MEV para o suporte inorgânico de MgO e para a série de compósitos, contendo diferentes teores de Mo, são mostradas na Figura 3.12.

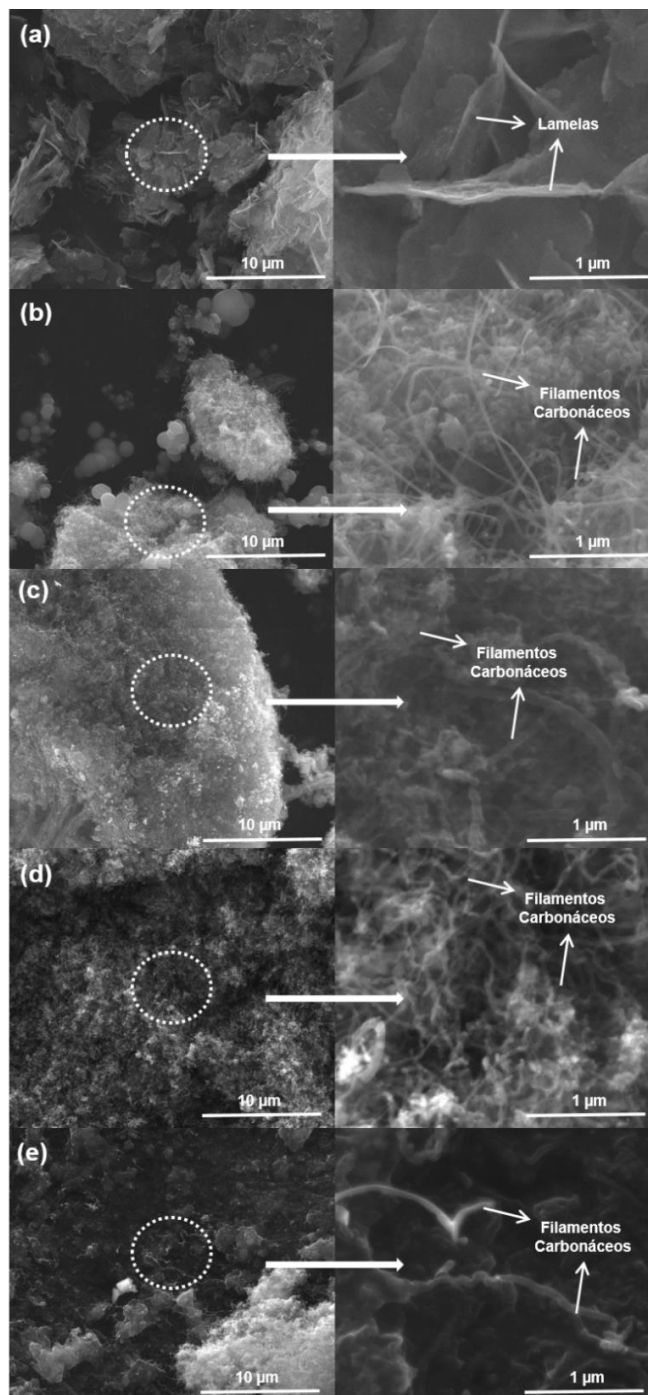


Figura 3.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) MgO, (b) MgO/Fe, (c) MgO/FeMo₂, (d) MgO/FeMo₈ e (e) MgO/FeMo₂₄.

Observa-se que suporte de MgO é formado por partículas de diferentes tamanhos ($> 5 \mu\text{m}$) que apresentam lamelas irregulares. Após o processo CVD, a decomposição térmica do metano faz com que esse suporte fique envolto por estruturas carbonáceas na forma de filamentos. Em todas as amostras identificam-se os filamentos de carbono depositados sobre o suporte. Para os sistemas contendo molibdênio, é possível observar a presença aglomerados carbonáceos de dimensões distintas, que podem estar associadas a diferentes estruturas formadas durante o processo CVD, conforme sugerido pelos resultados de espectroscopia Raman. A amostra contendo a menor concentração de molibdênio (MgO/FeMo₂) parece apresentar filamentos mais estreitos e uniformes.

Nas imagens do compósito MgO/Fe (Figura 3.13), verifica-se a presença de nanotubos e feixe de NTPSs. Já nas imagens do material MgO/FeMo₈, verifica-se a presença de NTPMs. As imagens obtidas por MET ratificam os resultados obtidos por espectroscopia Raman, que sugerem a formação de filamentos e nanotubos essencialmente defeituosos para as amostras contendo Mo. Também observa-se possíveis espécies contendo os metais Fe e/ou Mo encapsulados pelo crescimento das estruturas carbonáceas ao seu redor.

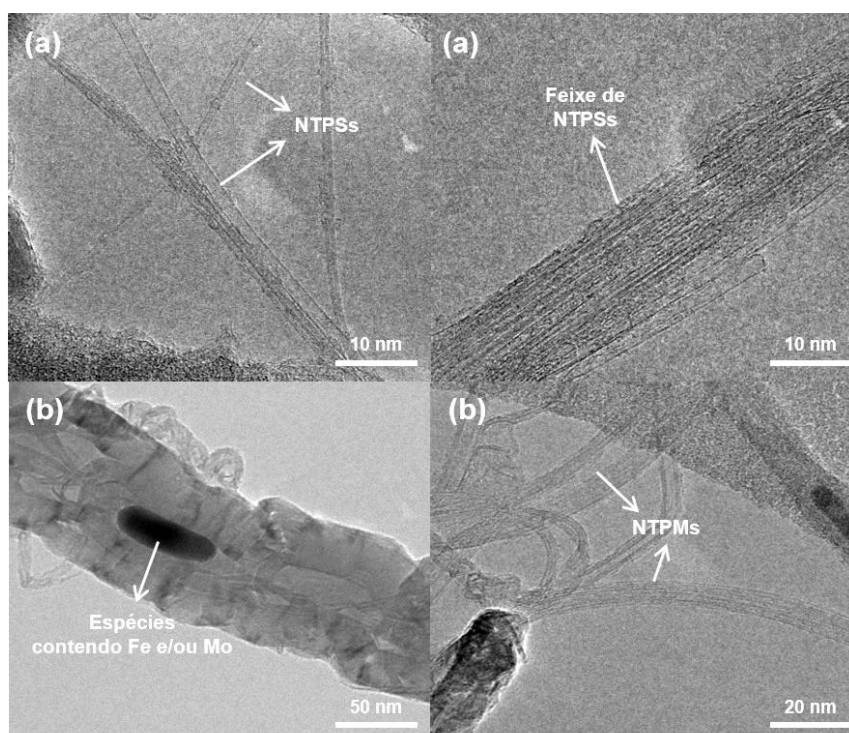


Figura 3.13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos: (a) MgO/Fe e (b) MgO/FeMo₈.

3.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica que permite a análise composicional, por meio da identificação da emissão de raios-X característicos dos elementos presentes nos materiais. A Figura 3.14 apresenta os espectros EED, obtidos durante uma análise de MEV, para: (a) MgO, (b) MgO/FeMo₂ e (c) MgO/FeMo₈.

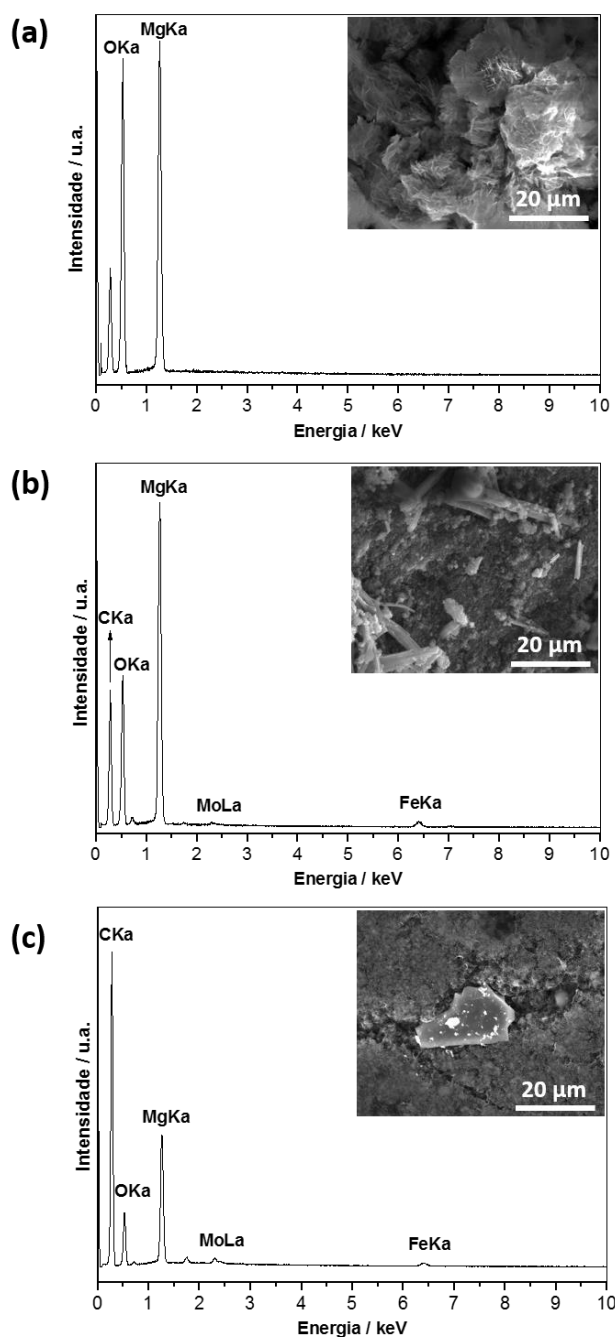


Figura 3.14. Espectros de energia dispersiva, com as imagens das regiões analisadas, para: (a) MgO, (b) MgO/FeMo₂ e (c) MgO/FeMo₈.

A análise da Figura 3.14a permite observar sinais característicos de oxigênio e magnésio compatíveis com a composição do suporte. Para as os espectros EED de MgO/FeMo2 e MgO/FeMo8, além dos sinais do suporte, é possível identificar a presença das espécies metálicas (Fe e Mo), além de carbono, produzido durante o processo CVD.

3.3.8. Adsorção gasosa

A adsorção/dessorção de gases é um método muito utilizado para investigar as propriedades texturais de materiais sólidos porosos. A Figura 3.15 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para os materiais magnéticos carbonáceos obtidos utilizando MgO como suporte.

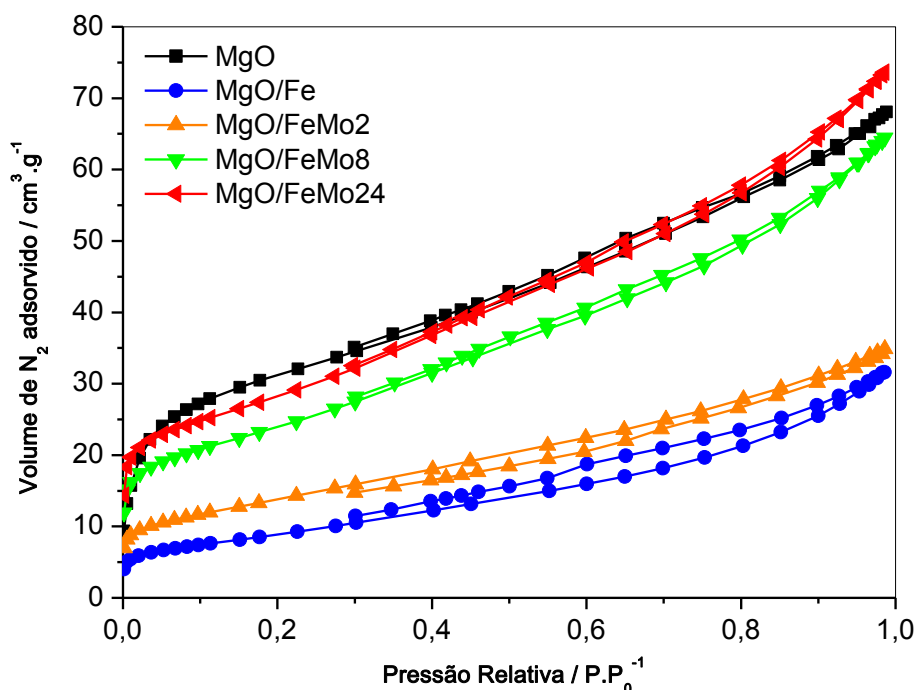


Figura 3.15. Isotermas de adsorção de N₂ obtidas para os compósitos suportados em MgO.

A Tabela 3.3 apresenta os valores de área específica, obtidos pelo método BET para os compósitos estudados, bem como os respectivos valores da constante C e do coeficiente de correlação.

Tabela 3.3. Valores de áreas específica BET para os compósitos carbonáceos obtidos, utilizando MgO como suporte

Material	Área superficial específica / m ² g ⁻¹	Constante C obtida pelo método BET	Coefficiente de correlação (r)
MgO	114	136	0,9999
MgO/Fe	31	118	0,9999
MgO/FeMo2	49	130	0,9999
MgO/FeMo8	85	232	0,9999
MgO/FeMo24	100	335	1,0000

A Figura 3.15 mostra que os materiais estudados apresentam isotermas predominantemente do tipo II ou IV, que inferem macro e mesoporosidade, respectivamente. Em algumas curvas observam-se pequenas histereses devido a condensação capilar do adsorvato nos poros. Entre os materiais analisados, o suporte MgO apresentou a maior área específica BET (114 m² g⁻¹). Após processo CVD, o valor de área específica BET reduz consideravelmente (31 m² g⁻¹) para a amostra sem molibdênio (MgO/Fe). Essa redução pode estar relacionada ao bloqueio de parte dos poros do MgO pelas nanopartículas metálicas e/ou pelo carbono depositado. Todavia, à medida que se aumenta o teor do cocatalisador (Mo) observa-se um acréscimo nos valores de área específica BET dos compósitos, possivelmente, oriundo do crescimento de nanotubos e nanofibras de carbono, depositados em maior quantidade nesses materiais, conforme já discutido anteriormente.

Em isotermas do tipo II, obtidas utilizando N₂ como gás adsorvato, os valores da constante C, entre 50 e 150, são indicativos de boas precisões para aplicação do método BET [20]. Os valores superiores obtidos para os compósitos com maiores teores de Mo (MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24), sugerem uma forte interação entre as moléculas do adsorvato e esses materiais. Além disso, os coeficientes de correlação (r) obtidos são muito próximos do valor unitário, indicando que o intervalo de pontos utilizados, na região de pressão relativa (p/p₀) = 0,05 - 0,15, para aplicação do método BET foi satisfatório.

3.3.9. Medidas de magnetização

Na realização das medidas de magnetização, as amostras são submetidas à aplicação de um campo magnético externo. Durante a análise, os materiais magnéticos exibem curvas de magnetização, em função do campo magnético aplicado. Essas curvas são geradas devido ao alinhamento dos domínios magnéticos nos materiais à medida que a intensidade do campo externo aumenta gradualmente. O ponto no qual o valor de magnetização permanece inalterado, independentemente do aumento da intensidade do campo magnético, é chamado de magnetização de saturação (M_s) [21]. A magnetização de saturação é a magnetização necessária para provocar um alinhamento completo dos momentos magnéticos do material, e reflete o quanto um composto é atraído por um campo magnético externo [22].

A Figura 3.16 contém as curvas de magnetização para o suporte inorgânico (MgO) e os compósitos carbonáceos de Fe ou Fe/Mo, obtidos após processo CVD.

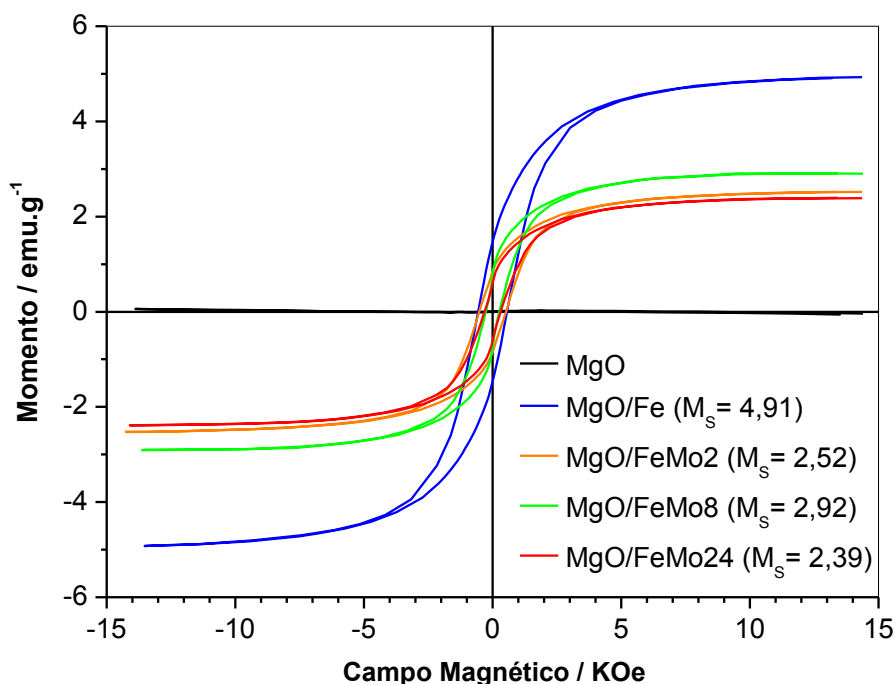


Figura 3.16. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) MgO, (b) MgO/Fe, (c) MgO/FeMo2, (d) MgO/FeMo8 e (e) MgO/FeMo24.

Observa-se que, conforme esperado, o suporte MgO não exibiu curva de magnetização, não apresentando comportamento magnético. Todavia, todos os compósitos carbonáceos contendo Fe e Mo exibiram curvas de magnetização. Durante o processo CVD, são formadas estruturas carbonáceas, que não são magnéticas, além de fases de ferro magnéticas, e.g. Fe_xC_y . O valor máximo para M_s ($4,91 \text{ emu g}^{-1}$) foi obtida para o compósito na ausência de Mo (MgO/Fe). Na presença desse metal, os compósitos MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄ apresentaram valores inferiores para M_s , respectivamente, 2,52; 2,92 e 2,39 emu g^{-1} . Isso pode ser atribuído, naturalmente, à presença de Mo nesses compósitos, que leva à formação de fases combinadas desse metal com o Fe (Figura 3.10). De fato, a literatura reporta que a adição de Mo, em ligas magnéticas, favorece a redução da magnetização de saturação [23].

3.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Foi possível obter e caracterizar quatro compósitos inéditos, recobertos por carbono, sobre uma matriz inorgânica sintética de MgO. Os estudos mostraram que a inserção do cocatalisador Mo afeta diretamente em diversas características dos sistemas estudados como: o tipo de estrutura carbonácea, a estabilidade térmica dessas estruturas, a quantidade de carbono depositado, as fases metálicas presentes, além das propriedades texturais.

A forte interação entre o Mo e o Fe resultou em diferentes fases bimetálicas, em função do teor de Mo impregnado no suporte, podendo refletir em diferentes reatividades catalíticas para os sistemas obtidos. De modo geral, todos os sistemas foram eficientes para deposição de nanoestruturas carbonáceas sobre a matriz inorgânica, gerando compósitos com maiores áreas específicas à medida que eleva-se o teor de Mo. Por fim, os compósitos tiveram seu comportamento magnético mensurado. Esse comportamento será fundamental para otimizar a aplicação dos materiais nas aplicações ambientais de interesse.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Li ZR, Dervishi E, Xu Y, Saini V, Mahmood M, Oshin OD, Biris AR, Biris AS: Carbon Nanotube Growth on Calcium Carbonate Supported Molybdenum-Transition Bimetal Catalysts. *Catalysis Letters* 2009, 131(3-4):356-363.
2. Nunez JD, Maser WK, Mayoral MC, Andres JM, Benito AM: Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Carbon* 2011, 49(7):2483-2491.
3. Cordier A, de Resendet VG, De Grave E, Peigney A, Laurent C: CCVD Synthesis of Single- And Double-Walled Carbon Nanotubes: Influence of the Addition of Molybdenum to Fe-Al₂O₃ Self-Supported Foams. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112(48):18825-18831.
4. Yoshida H, Shimizu T, Uchiyama T, Kohno H, Homma Y, Takeda S: Atomic-Scale Analysis on the Role of Molybdenum in Iron-Catalyzed Carbon Nanotube Growth. *Nano Letters* 2009, 9(11):3810-3815.
5. Flahaut E, Peigney A, Bacsa WS, Bacsa RR, Laurent C: CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum. *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14(4):646-653.
6. Krалеva E, Spojakina A, Jiratova K, Petrov L: Support effect on the properties of iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Letters* 2006, 112(3-4):203-212.
7. Qin SD, Zhang CH, Xu J, Wu BS, Xiang HW, Li YW: Effect of Mo addition on precipitated Fe catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 2009, 304(1-2):128-134.
8. Ge X, Li MS, Shen JY: The reduction of Mg-Fe-O and Mg-Fe-Al-O complex oxides studied by temperature-programmed reduction combined with in situ Mossbauer spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* 2001, 161(1):38-44.
9. Teixeira APC: Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear; 2010.
10. Zhang HL, Shen JY, Ge X: The Reduction Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Temperature Programmed Reduction Combined with In-situ Mossbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* 1995, 117(1):127-135.

11. Bernst R, Inden G, Schneider A: Carburisation of Fe-X (X = Si, Mo, V) diffusion couples. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 2008, 32(2):207-216.
12. Carles V, Rousset A: Elaboration and characterization of submicronic magnesio-wustite (Mg_{1-x}Fe_x)O powders. *Solid State Ionics* 1996, 83(3-4):309-321.
13. Ron M, Shechter H, Niedzwie.S: Precipitation od Iron Carbides in Tempered Martensite. *Journal of Applied Physics* 1968, 39(1):265-&.
14. Lobo AO, Martin AA, Antunes EF, Trava-Airoldi VJ, Corat EJ: Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 2005, 24(2):98-103.
15. Corio P, Temperini MLA, Santos PS, Romero JV, Huber JG, Luengo CA, Brown SDM, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Dantas MSS *et al*: Resonant Raman scattering characterization of carbon nanotubes grown with different catalysts. *Chemical Physics Letters* 2001, 350(5-6):373-380.
16. Jorio A, Pimenta MA, Souza AG, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS: Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* 2003, 5.
17. Belin T, Epron F: Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 2005, 119(2):105-118.
18. Saito R, Gruneis A, Samsonidze GG, Brar VW, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Jorio A, Cancado LG, Fantini C, Pimenta MA *et al*: Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. *New Journal of Physics* 2003, 5.
19. Puech P, Anwar AW, Flahaut E, Dunstan DJ, Bassil A, Bacsá W: Raman G and D band in strongly photoexcited carbon nanotubes. *Physical Review B* 2009, 79(8).
20. Lowell S: Powder Surface Area and Porosity, 3rd edn. Sidney: Champman & Hall 1991.
21. Schnitzler MC: Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono Utilizando Precursores Organometálicos. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2007.
22. Oliveira AAS: Compósitos Anfífilicos Magnéticos contendo ferro e carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2014.
23. Esteves MC: Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio. Tese de Doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2009.

CAPÍTULO 4: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Utilizando Crisotila como Suporte

4.1. RESUMO

Neste capítulo, descrevemos a utilização de uma matriz inorgânica natural (crisotila) como suporte para obtenção, via processo CVD, de oito compósitos magnéticos carbonáceos. Esses materiais foram produzidos utilizando catalisadores metálicos de ferro ou cobalto impregnados (15% m/m) sobre esse mineral. Além disso, estudou-se a influência da temperatura do processo CVD para síntese das estruturas carbonáceas, utilizando etanol como fonte de carbono. Cada um dos sistemas impregnados com ferro ou cobalto foi submetido a diferentes temperaturas do processo CVD (600, 700, 800 e 900 °C). Independentemente da temperatura utilizada, os sistemas contendo cobalto foram mais eficientes para síntese das estruturas carbonáceas sobre o suporte. Em ambos os sistemas estudados, a temperatura de 800 °C foi a que resultou no maior rendimento para produção de carbono.

As análises TG/DTG mostraram que a temperatura do processo CVD influencia o tipo de estrutura de carbono formada. Foi observado que o aumento da temperatura favorece o crescimento de estruturas mais estáveis termicamente. A espectroscopia Raman mostrou maiores relações I_G/I_D para os materiais obtidos em maiores temperaturas, sugerindo a formação de estruturas carbonáceas mais organizadas à medida que se aumenta a temperatura de trabalho no forno. Essas estruturas carbonáceas são responsáveis, possivelmente, pelo acréscimo de área específica dos compósitos, obtida pelo método BET.

Análises de DRX e espectroscopia Mössbauer (para os compósitos de ferro) identificaram fases magnéticas tais como óxidos, carbetos e até mesmo espécies metálicas, na forma elementar, em praticamente todos os sistemas produzidos. Ainda, foi observado que, durante o processo CVD, o suporte de crisotila sofre nucleação/conversão para o mineral forsterita em temperaturas superiores a 700 °C. As imagens de MEV corroboram a mudança da morfologia do suporte para os sistemas que utilizaram temperaturas superiores a 700°C. Essa mudança estrutural também foi confirmada pela identificação de reflexões típicas da fase forsterita, via DRX, e de eventos térmicos característicos da desproporção da crisotila, observados via TG/DTG. Por fim, todos os compósitos obtidos apresentaram comportamento magnético proveniente das diferentes fases presentes contendo ferro ou cobalto. Essa característica magnética foi essencial para o uso desses materiais nas aplicações ambientais aspiradas nesse trabalho.

4.2. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS CARBONÁCEOS

Compósitos magnéticos carbonáceos estruturados sobre uma matriz inorgânica de crisotila foram obtidos, via processo CVD, utilizando etanol, uma fonte de carbono renovável. A influência do tipo de catalisador metálico na formação de estruturas carbonáceas foi estudada, impregnando a crisotila com 15% m/m de ferro ou cobalto. Durante o processo CVD, a decomposição térmica da fonte de carbono, catalisada pela espécie metálica, ocorre concomitantemente com a liberação de H_2 e redução dessas espécies, formando fases em menores estados de oxidação sobre o suporte. Além disso, o efeito da temperatura na produção de carbono foi investigado. Para isso, durante o processo CVD, os materiais de crisotila, previamente impregnados com Fe ou Co, foram aquecidos até diferentes temperaturas (600, 700, 800 ou 900 °C), permanecendo nessas temperaturas por 1 hora. Após esse processo, obtiveram-se duas séries de compósitos magnéticos carbonáceos, totalizando oito materiais distintos: Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800, Cris/Fe900, Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900.

A Figura 4.1 exibe um esquema geral do processo CVD, para obtenção dos compósitos carbonáceos suportados em crisotila, considerando as condições de temperatura e os metais estudados.

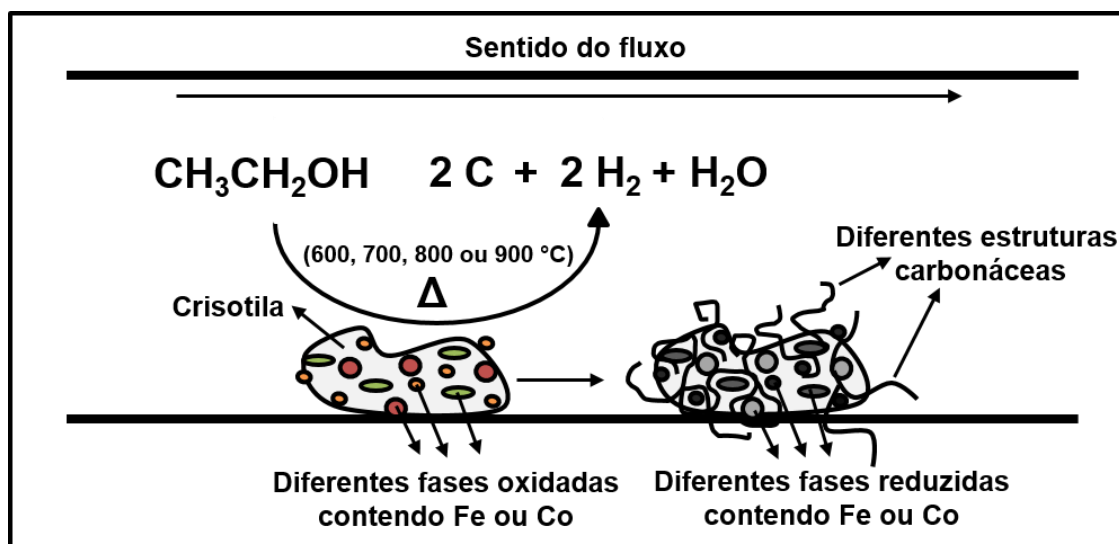


Figura 4.1. Esquema geral da síntese dos compósitos magnéticos carbonáceos, via processo CVD, suportados em crisotila.

4.3. CARATERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS

Os materiais magnéticos revestidos por carbono suportados em crisotila, foram caracterizados por: análise elementar CHN, termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, adsorção gasosa, além de medidas de magnetização, conforme condições descritas no item 2.2.

4.3.1. Análise elementar

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos, por análise elementar, para a série de compósitos carbonáceos suportados em crisotila impregnada com ferro ou cobalto.

Tabela 4.1. Resultados obtidos por análise elementar, para as amostras de crisotila impregnadas com ferro ou cobalto, após processo CVD com etanol (1 h / diferentes T)

Compósito	Teor de carbono / %	Compósito	Teor de carbono / %
Cris/Fe600	4,0 ± 0,4	Cris/Co600	23,0 ± 0,4
Cris/Fe700	3,0 ± 0,4	Cris/Co700	28,0 ± 0,4
Cris/Fe800	29,0 ± 0,4	Cris/Co800	31,0 ± 0,4
Cris/Fe900	17,0 ± 0,4	Cris/Co900	27,0 ± 0,4

Considerando a faixa de temperatura estudada, a crisotila impregnada com cobalto foi mais eficiente para promover o crescimento de estruturas de carbono, quando comparada aos sistemas de crisotila impregnada com ferro. Nesses últimos, a produção de estruturas carbonáceas foi mais sensível às alterações de temperatura do processo CVD. Para ambos os metais, a temperatura de 800 °C foi a que proporcionou os maiores rendimentos de carbono suportado em crisotila. Aparentemente, o aumento da temperatura, até 800 °C, proporciona uma maior produção de carbono sobre o suporte. Acima dessa temperatura, os teores de carbono determinados sugerem uma diminuição do rendimento da decomposição térmica da fonte de carbono, que pode estar relacionado à desativação das partículas metálicas catalisadoras em elevadas temperaturas.

4.3.2. Termogravimetria

A Figura 4.2 contém o comportamento térmico, em atmosfera dinâmica de ar sintético, da crisotila utilizada como suporte para o crescimento de estruturas de carbono.

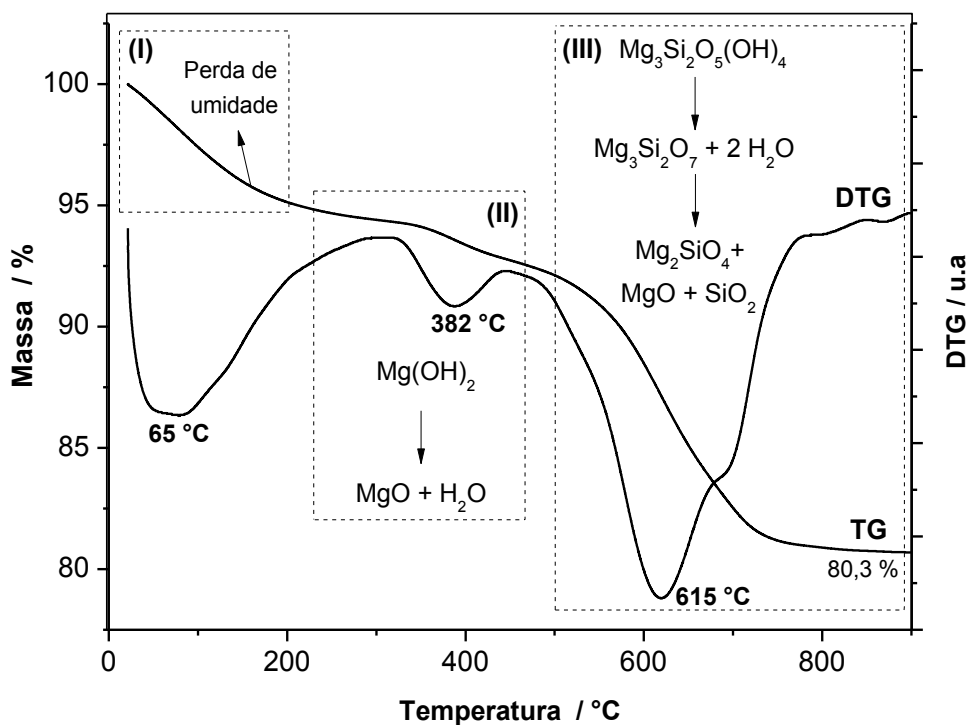


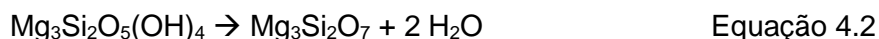
Figura 4.2. Curvas TG/DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, da amostra de crisotila utilizada como suporte para síntese de estruturas de carbono.

A Figura 4.2 mostra um evento térmico de perda de aproximadamente 5% de massa, com velocidade máxima ocorrendo a 65 °C (Etapa I), que pode ser atribuído a remoção de água superficial ou mais internamente ligada a estrutura da crisotila [1]. Entre 230-470 °C, é possível observar uma perda de aproximadamente 2% de massa (Etapa II) possivelmente relacionada a desidroxilação das estruturas do tipo brucita, $Mg(OH)_2$, tipicamente encontradas no mineral crisotila (Equação 4.1) [2, 3].



Por último, observa-se a decomposição térmica do mineral crisotila (aproximadamente 13% em massa), acontecendo em duas etapas consecutivas e sobrepostas (Etapas III)

com velocidade máxima de perda de massa em 615 °C, levando à formação do mineral forsterita, Mg_2SiO_4 [4-6]. De acordo com Teixeira e colaboradores [7], primeiramente, o mineral crisotila, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, sofre a desidroxilação originando um intermediário semiamorfo, $Mg_3Si_2O_7$, conhecido como serpentinita anidra, que ainda conserva a morfologia fibrosa do mineral crisotila (Equação 4.2) [6]. Em uma segunda etapa, esse intermediário se desproporciona, por meio do processo de nucleação e crescimento do mineral forsterita (Equação 4.3).



Os compósitos carbonáceos obtidos também foram caracterizados via análise térmica.

A Figura 4.3 mostra o comportamento térmico para os compósitos obtidos após processo CVD, realizado em diferentes temperaturas (600, 700, 800 ou 900 °C), utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m) como suporte.

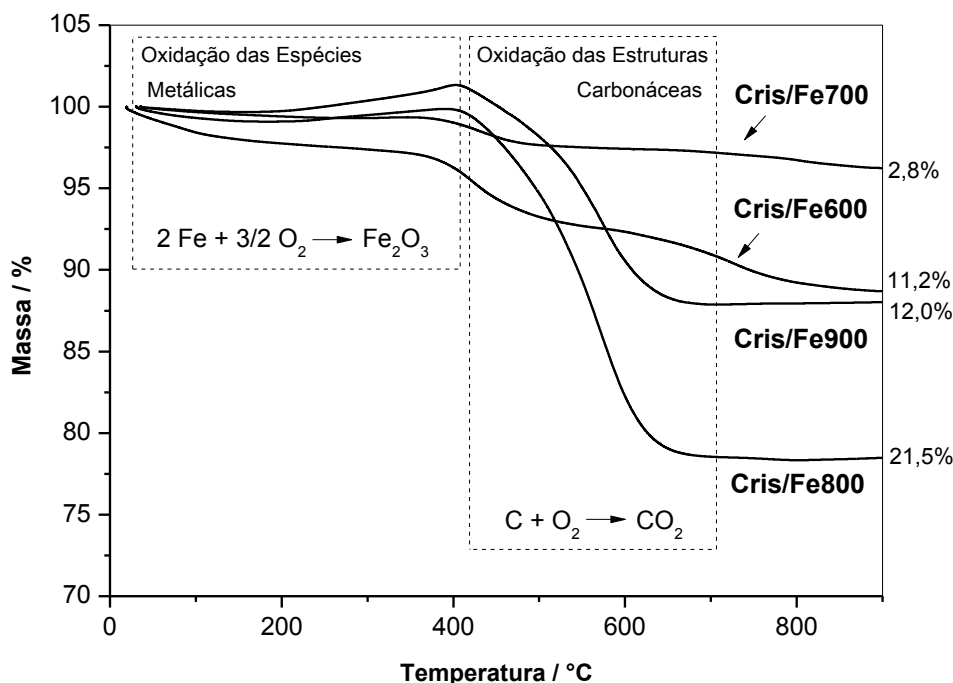


Figura 4.3. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).

As curvas TG, sobretudo dos compósitos Cris/Fe800 e Cris/Fe900, mostram um ganho de massa, até 400 °C, que possivelmente está relacionado com a oxidação das espécies metálicas de ferro, formadas durante o processo CVD. Após 400 °C, são observadas perdas de massa para todos os compósitos. Esses eventos estão relacionados com a oxidação das espécies carbonáceas presentes na superfície da crisotila. A significativa perda de massa do compósito Cris/Fe600 quando comparado ao material Cris/Fe700 pode ser justificada pois, além da maior quantidade de carbono presente em Cris/Fe600, durante a síntese desse material a crisotila ainda não teria sofrido o processo de desidroxilação completo (Figura 4.2). Esse processo somente ocorre durante a análise térmica, fazendo com que a perda de massa observada (~12% m/m) seja resultante da combinação do evento de desidroxilação da crisotila com a concomitante oxidação das estruturas de carbono sobre a superfície do suporte. De modo geral, as perdas de massa observadas, após 400 °C, corroboram os resultados obtidos por análise elementar. Os compósitos Cris/Fe800 e Cris/Fe900 mostraram as maiores perdas de massa e os maiores teores de carbono na série estudada para o metal ferro.

A Figura 4.4 mostra as curvas DTG para os materiais Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900.

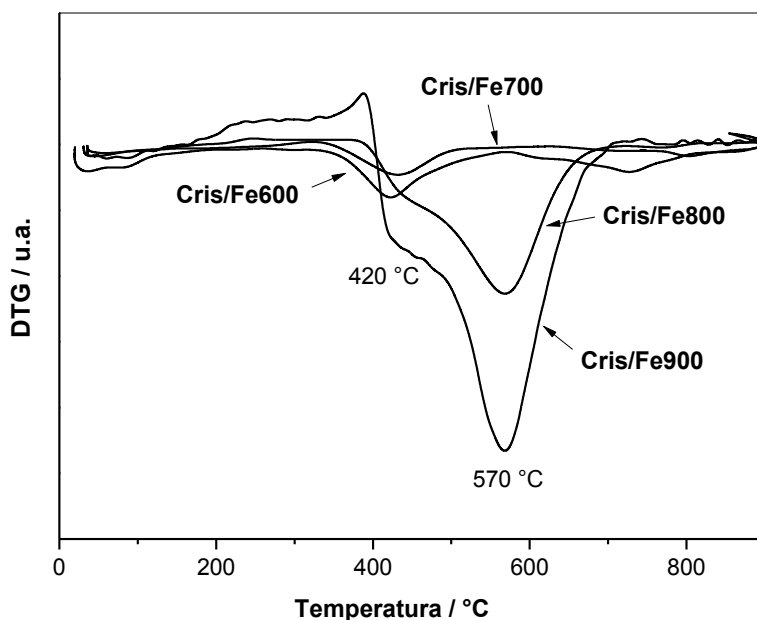


Figura 4.4. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).

Por meio da análise das curvas DTG, observa-se que a velocidade máxima de decomposição de carbono dos compósitos ocorre em temperaturas distintas, na faixa de 420 e 570 °C. Essas diferentes temperaturas, provavelmente, indicam tipos de estruturas carbonáceas distintas depositadas sobre a crisotila. Em geral, as maiores temperaturas de queima estão relacionadas a estruturas carbonáceas mais organizadas [8]. Assim, os resultados obtidos sugerem que maiores temperaturas utilizadas no processo CVD propiciam a formação de estruturas carbonáceas mais estáveis termicamente, ou seja, mais organizadas e cristalinas.

As curvas DTA obtidas (Figura 4.5) indicam eventos exotérmicos, acima de 400 °C, corroborando os eventos de oxidação de carbono e de fases contendo ferro suportadas no mineral.

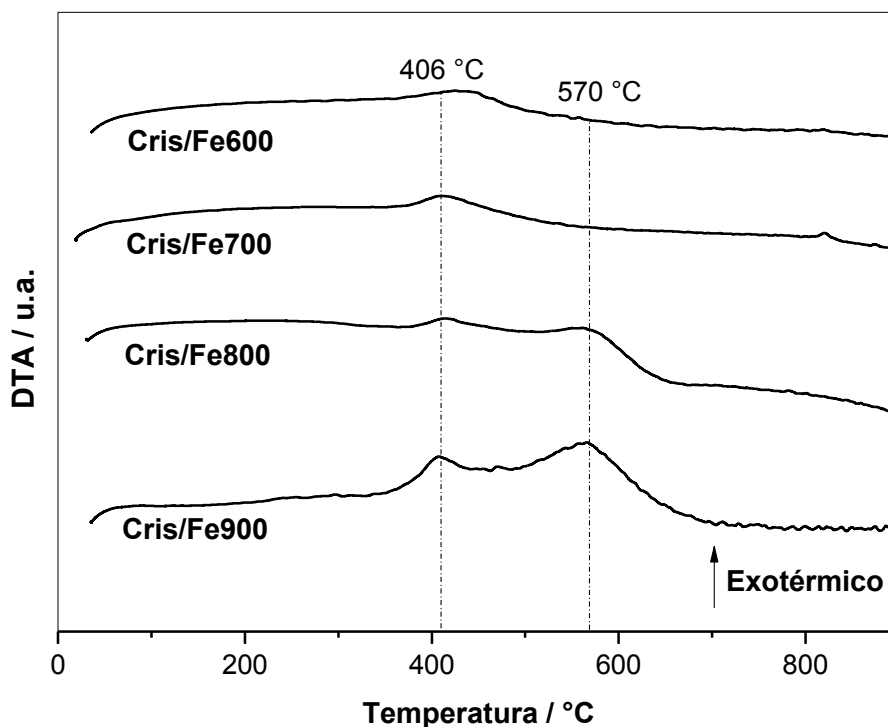


Figura 4.5. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com ferro (15% m/m).

Próximo de 400°C observa-se um pico exotérmico, mais evidente para o compósito Cris/Fe900, provavelmente relacionado à oxidação das espécies de ferro elementar (Equação 4.4) presentes nos materiais, produzidas durante o processo CVD.



Essa oxidação é mais nítida para o compósito Cris/Fe900, pois esse material apresenta maior quantidade relativa do ferro metálico quando comparado com os compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700 e Cris/Fe800. Os dados obtidos por espectroscopia Mössbauer confirmam esses resultados, conforme será mostrado adiante (subitem 4.3.4). É importante ressaltar que nesses materiais a oxidação da espécie metálica pode ocorrer concomitantemente com a oxidação de espécies de carbono suportadas sobre a crisotila. Nas amostras Cris/Fe800 e Cris/Fe900 também se observa um pico exotérmico em temperaturas mais elevadas (570 °C). Esse pico pode ser atribuído à oxidação de estruturas carbonáceas mais estáveis formadas sobre esses materiais, sendo acompanhada por um evento de perda de massa nas curvas TG (Figura 4.3).

A Figura 4.6 mostra o comportamento térmico para os compósitos obtidos após processo CVD, realizado em diferentes temperaturas (600, 700, 800 ou 900 °C), utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m) como suporte.

A análise das curvas DTG (Figura 4.7) mostra que o acréscimo da temperatura do processo CVD leva ao aumento das temperaturas relacionadas com a velocidade máxima de queima de carbono nos compósitos, sugerindo a presença de estruturas carbonáceas mais estáveis termicamente [9, 10]. Além disso, não se observa ganhos de massa significativos para os materiais, referentes à oxidação do cobalto elementar, presumivelmente formado durante o processo CVD. Possivelmente, essas oxidações ocorrem simultaneamente com a decomposição das estruturas de carbono e, portanto, não são observadas claramente nas curvas TG e DTG. Conforme verificado por análise elementar, os sistemas contendo cobalto, de fato, foram mais eficientes para o crescimento de estruturas carbonáceas, quando comparados aos sistemas de crisotila impregnada com ferro.

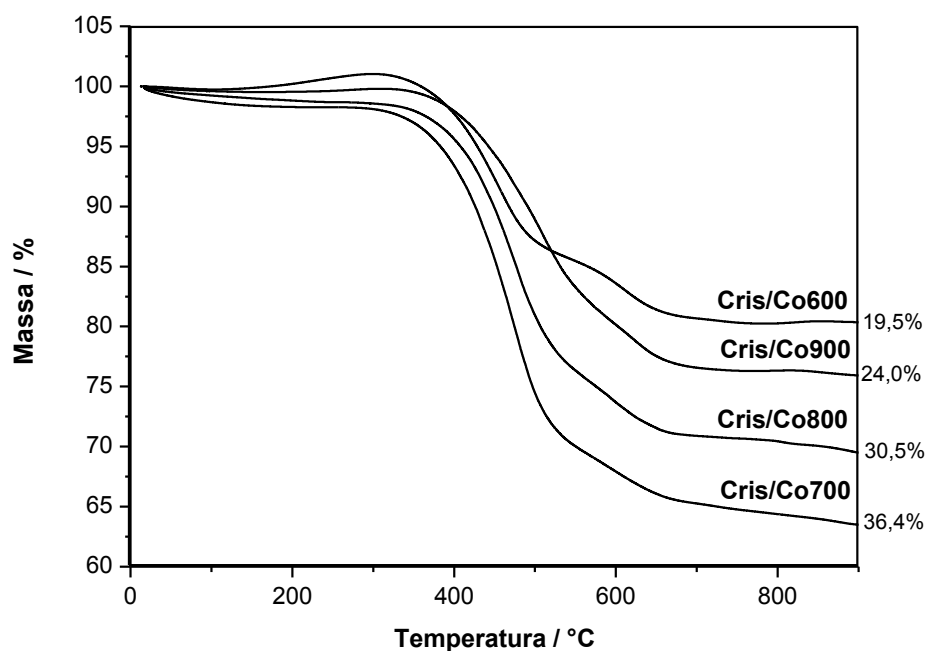


Figura 4.6. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).

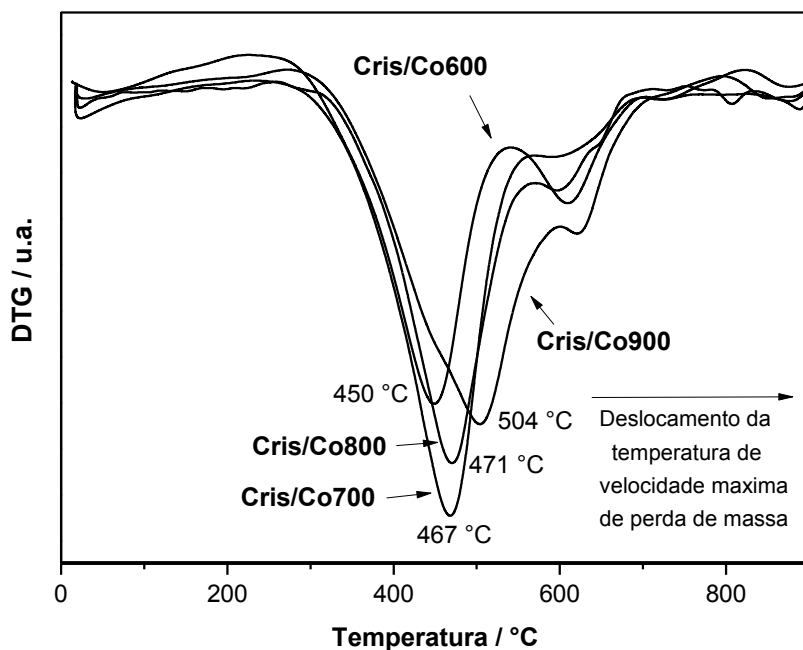


Figura 4.7. Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).

A Figura 4.8 mostra as curvas DTA dos materiais obtidos a partir da crisotila impregnada com cobalto. É possível observar eventos exotérmicos na faixa de 300-500 °C relacionados à oxidação das estruturas carbonáceas produzidas. O compósito Cris/Co600 também mostra eventos exotérmicos relativos à transformação da fase crisotila para forsterita em temperaturas superiores a 600 °C [4-6].

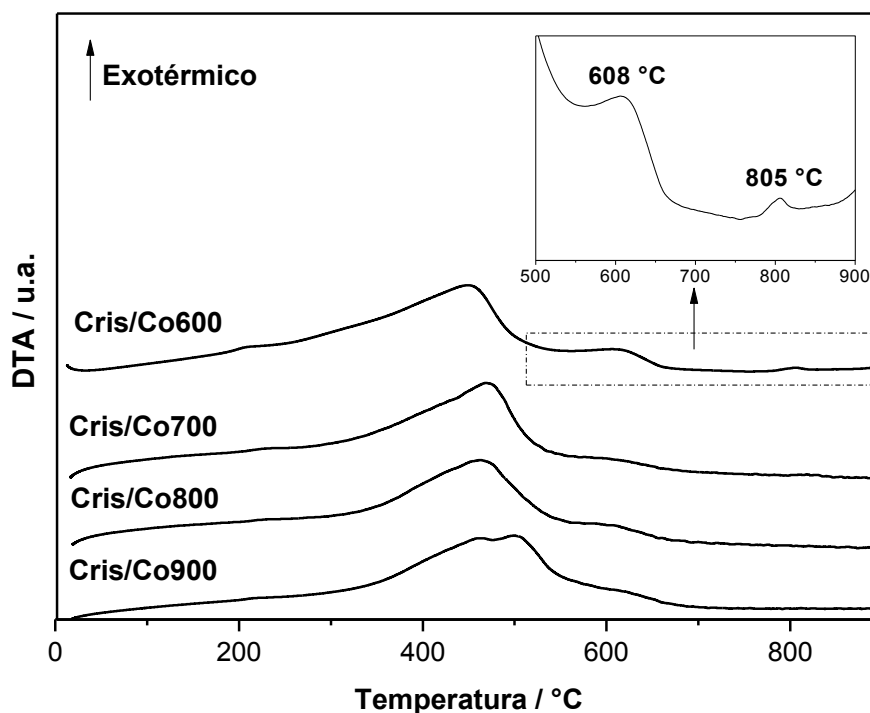


Figura 4.8. Curvas DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os compósitos carbonáceos obtidos utilizando a crisotila impregnada com cobalto (15% m/m).

4.3.3. Difração de raios X

A Figura 4.9 mostra os difratogramas de raios X para os compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

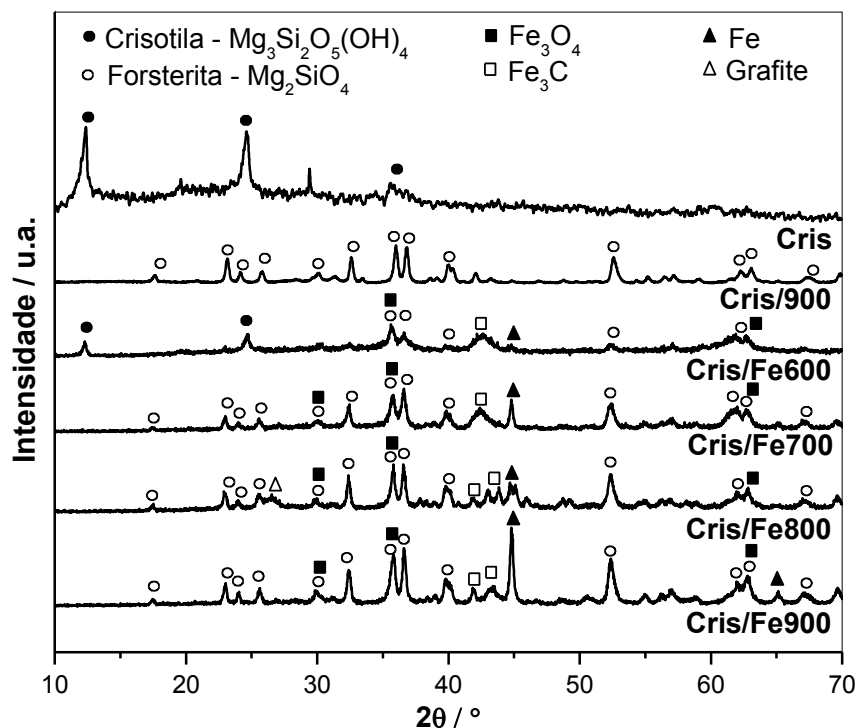


Figura 4.9. Difratomogramas de raios X para os compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

De um modo geral, os difratogramas dos compósitos carbonáceos apresentaram reflexões típicas da fase forsterita, e.g. 52,4 °, sobretudo, a partir da temperatura de 700 °C. Para uma melhor elucidação dessa alteração da estrutura cristalina do suporte, também analisou-se, por DRX, uma amostra de crisotila pura aquecida até a temperatura de 900 °C (Cris/900). É possível notar que as reflexões observadas na amostra Cris/900, relativas à fase forsterita, são coincidentes com as reflexões identificadas nos compósitos carbonáceos. De fato, conforme apontado pelos resultados de termogravimetria, maiores temperaturas favorecem o processo de desidroxilação da crisotila, nucleação e cristalização do mineral forsterita. Um outro indício da cristalização da forsterita é o desaparecimento da reflexão em 12,3 °, referente à fase crisotila, e a melhora da resolução dos picos nos difratogramas dos compósitos obtidos em maiores temperaturas do processo CVD.

A reflexão próxima de $45,0^\circ$, atribuída a fase ferro elementar (PDF-1-1262), foi identificada nos difratogramas de todos os compósitos. Na presença de carbono, as fases reduzidas de Fe podem reagir para formar carbeto de ferro (Fe_3C) [11]. De fato, são observadas reflexões características de Fe_3C em aproximadamente $43,0$ e $44,0^\circ$ (PDF-3-989). As reflexões próximas de $30,0$; $35,0$ e $62,0^\circ$, embora coincidentes com reflexões da fase forsterita, também foram atribuídas à fase magnetita, Fe_3O_4 (PDF-3-863), provavelmente presente nos compósitos.

Os compósitos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas, também foram caracterizadas por DRX (Figura 4.10).

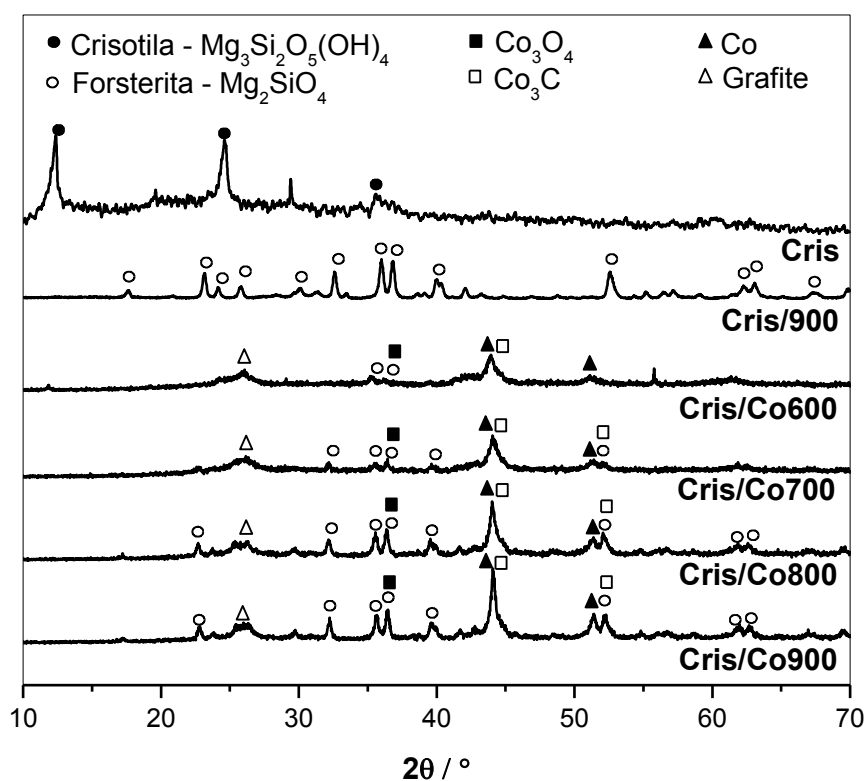


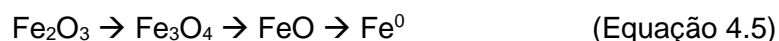
Figura 4.10. Difratogramas de raios X para os compósitos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

De modo similar aos compósitos de ferro, os difratogramas mostram uma melhora da resolução das reflexões com o acréscimo da temperatura utilizada no processo CVD. Ao contrário dos materiais contendo Fe, todos os difratogramas dos compósitos de Co indicaram a presença da fase grafite, com reflexões típicas em 26,5 ° (PDF-1-646). Esses resultados corroboram os dados obtidos por análise elementar, que apontaram maiores rendimentos para o crescimento de carbono para os sistemas contendo Co, quando comparados aos sistemas impregnados com Fe.

As fases magnéticas de carbeto de cobalto, Co₃C (PDF-26-450), e cobalto elementar (PDF-15-806) foram atribuídas pela identificação da reflexão em 44,1 °, ausente nos difratogramas da crisotila (Cris) e da crisotila após tratamento térmico (Cris/900). Além disso, após processo CVD, observa-se o aparecimento de reflexões em 51,3 ° e 52,0° possivelmente relacionadas as fases Co e Co₃C, respectivamente. A fase magnética de óxido de cobalto (Co₃O₄), altamente provável nesses compósitos, também foi atribuída a reflexão em 36,8 ° (PDF-42-1467). A identificação das demais reflexões foi comprometida, provavelmente, pela pequena quantidade relativa dessas fases e pela dispersão delas sobre o suporte.

4.3.4. Espectroscopia Mössbauer

A Figura 4.11 mostra os espectros Mössbauer obtidos pela análise dos compósitos magnéticos carbonáceos contendo ferro. Os parâmetros hiperfinos referentes a todos os sistemas desenvolvidos são mostrados na Tabela 4.2. A Figura 4.12 ilustra a distribuição percentual das fases de ferro desses materiais. Observa-se que o aumento da temperatura do processo CVD favorece a reação do ferro com o etanol para produzir espécies mais reduzidas de ferro (Equação 4.5). A concentração de ferro em elevados estados de oxidação diminui à medida que aumenta a quantidade relativa das fases Fe⁰ e Fe₃C.



Em todos os espectros Mössbauer é possível identificar as fases de ferro elementar (Fe⁰), carbeto de ferro (Fe₃C) e magnetita (Fe₃O₄), identificada pelos sinais de Fe³⁺ e Fe²⁺ em sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio deste óxido. É importante ressaltar que, independentemente da temperatura do processo CVD, todos os materiais apresentam fases de ferro (magnetita, carbeto de ferro e ferro elementar) que conferem propriedades magnéticas para esses compósitos [12, 13].

Entre os materiais obtidos, o compósito Cris/Fe800 apresentou a maior concentração da fase carbeto de ferro. O teor significativo dessa fase, pode ser explicado pela maior quantidade de carbono depositado nessa amostra. Alguns autores defendem que após a deposição do carbono, o mesmo difunde sobre as nanopartículas metálicas reduzidas, passivando a superfície das mesmas e levando à formação de uma fase superficial de Fe_3C . Os trabalhos de He [14] e Jamrozik [15] apontam que, dependendo do diâmetro das nanopartículas metálica, o crescimento de nanotubos de carbono pode ocorrer sobre os carbetos de ferros formados. Outros trabalhos relacionam a formação do carbeto com o término do processo de formação de estruturas carbonáceas e com a desativação dos catalisadores metálicos [16].

A presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} com diferentes parâmetros hiperfinos pode ser atribuída à provável substituição do Mg^{2+} ou Si^{4+} , presentes na estrutura da crisotila, por íons ferro. Essa substituição permite o ferro ocupar duas posições octaédricas na rede cristalina e leva a pequenas distorções nos espectros de Mössbauer [2].

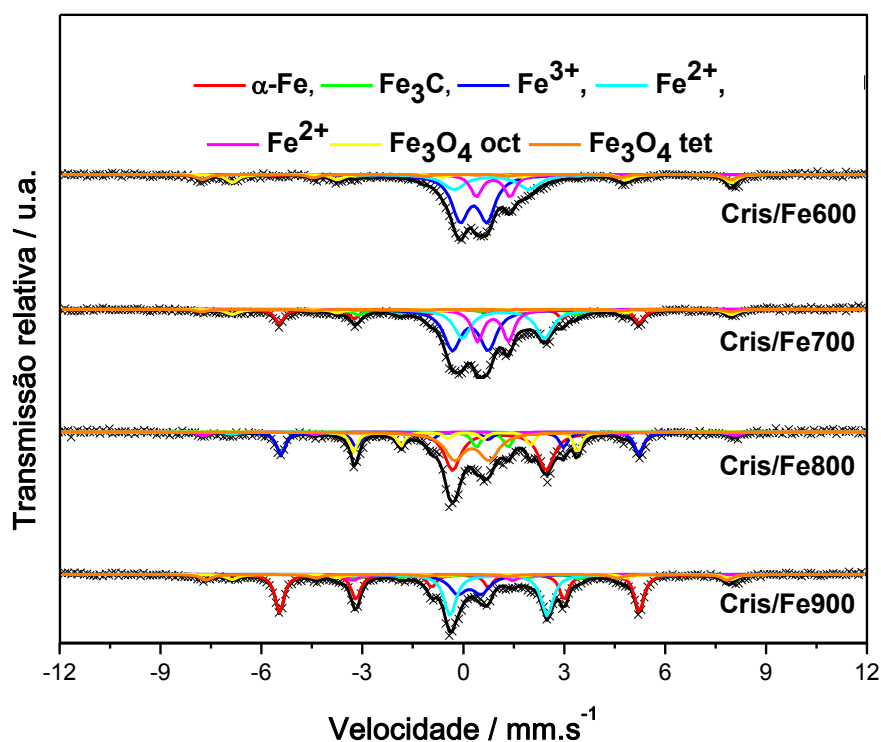


Figura 4.11. Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, dos compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

Tabela 4.2. Parâmetros hiperfinos, utilizando-se fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, referentes aos compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas

Amostra	Fases	$\delta \pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta (\epsilon) \pm 0,05 / \text{mm.s}^{-1}$	$B_{\text{HF}} \pm 0,5 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Cris/Fe600	Fe	0,00	0,00	33,0	2
	Fe_3C	0,14	-0,02	20,6	3
	Fe(III)	0,40	0,79	-	43
	Fe(II)	0,93	2,22	-	19
	Fe(II)	0,88	1,00	-	15
	Fe_3O_4 oct	0,66	0,01	46,2	18
	Fe_3O_4 tet	0,23	0,02	48,2	
Cris/Fe700	Fe	0,00	0,00	33,0	13
	Fe_3C	0,15	-0,02	20,6	6
	Fe(III)	0,30	1,06	-	31
	Fe(II)	1,29	2,44	-	24
	Fe(II)	0,97	0,91	-	17
	Fe_3O_4 oct	0,66	0,01	46,2	9
	Fe_3O_4 tet	0,23	0,02	48,2	
Cris/Fe800	Fe	0,00	0,00	33,0	19
	Fe_3C	0,16	-0,05	20,7	14
	Fe(III)	0,35	1,02	-	25
	Fe(II)	1,20	2,78	-	30
	Fe(II)	0,85	0,94	-	6
	Fe_3O_4 oct	0,66	0,01	46,2	5
	Fe_3O_4 tet	0,23	0,02	48,2	
Cris/Fe900	Fe	0,00	0,00	33,0	36
	Fe_3C	0,20	-0,05	20,6	7
	Fe(III)	0,38	0,70	-	13
	Fe(II)	1,14	2,88	-	29
	Fe(II)	0,90	0,70	-	2
	Fe_3O_4 oct	0,66	0,01	46,2	13
	Fe_3O_4 tet	0,23	0,02	48,2	

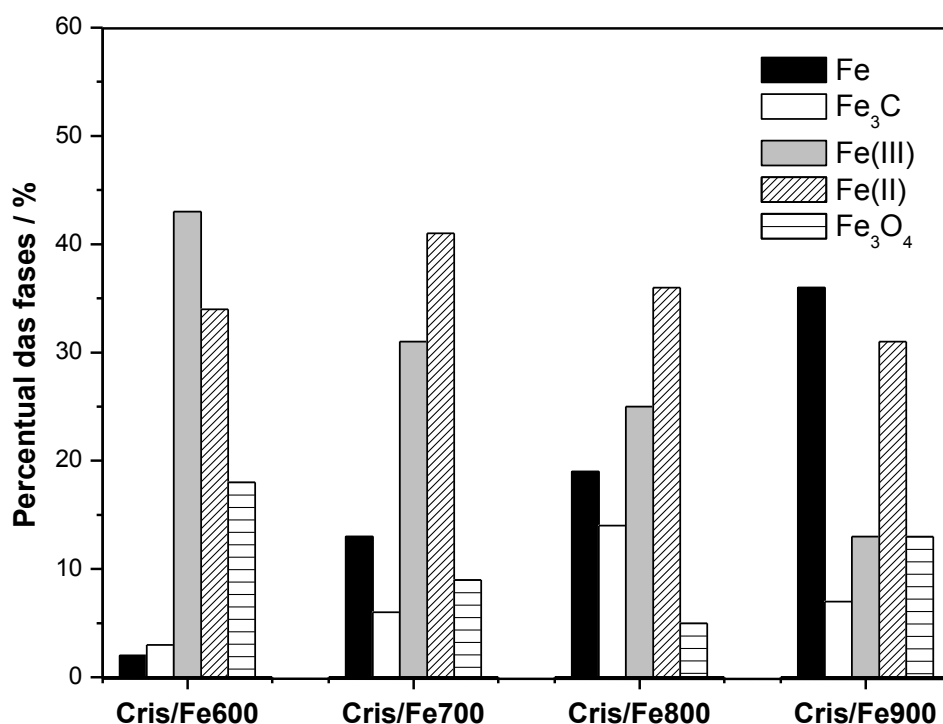


Figura 4.12. Distribuição de fases contendo ferro, obtida por espectroscopia Mössbauer, das amostras de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

4.3.5. Espectroscopia Raman

A Figura 4.13 contém os resultados de análise, por espectroscopia Raman, para os compósitos magnéticos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

A decomposição do etanol pode levar à formação de carbono amorfo, camadas gráficas, ou ainda nanotubos e nanofibras de carbono, em torno das nanopartículas catalisadoras de ferro. É possível notar que todos os espectros mostraram uma banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} (Banda D) e uma outra banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} (Banda G), relacionadas ao carbono amorfo e gráfico, respectivamente. De modo geral, não são observadas grandes diferenças entre as intensidades das bandas D e G nos materiais, visto que a relação I_G/I_D se mantém próxima do valor unitário. As relações I_G/I_D para os compósitos Cris/Fe700 e Cris/Fe800 são inferiores ao valor

unitário, o que sugere a formação predominante de estruturas defeituosas de carbono sobre a crisotila. Já para amostra obtida a 900 °C, o valor de I_G/I_D superior a unidade (1,3), possivelmente, indica a formação preferencial de estruturas carbonáceas mais organizadas.

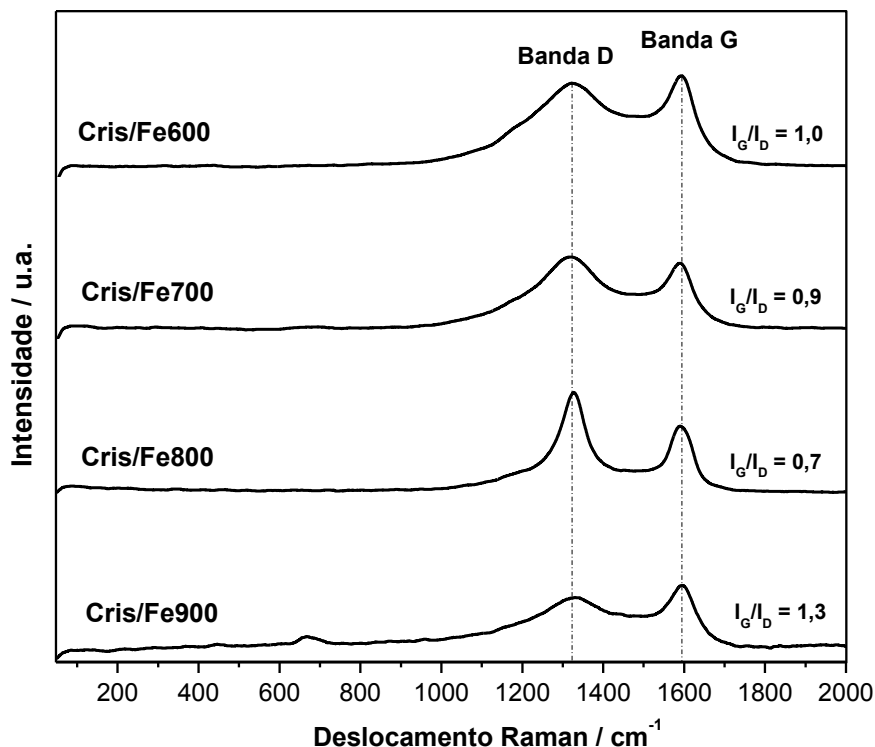


Figura 4.13. Espectroscopia Raman da série de compósitos de crisotila impregnada com ferro (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

Estruturas de carbono muito defeituosas, ou até mesmo amorfas, que mostram menores valores da relação I_G/I_D por espectroscopia Raman, tendem a ser menos estáveis termicamente. De fato, ao avaliar as análises DTG dos compósitos (Figura 4.4) constata-se que as velocidades máximas de decomposição de carbono, para Cris/Fe600 e Cris/Fe700, ocorrem em temperaturas inferiores (~420 °C). No caso do compósito Cris/Fe800, embora ele possua a menor relação I_G/I_D dentre os materiais, sua temperatura máxima de queima é superior (~570 °C). A temperatura de 800 °C, além de proporcionar a obtenção de uma maior quantidade de carbono (Tabela 4.1), levou a formação predominante de espécies mais estáveis termicamente, embora essencialmente defeituosas, como nanoestruturas de carbono de múltiplas camadas [17]. Já em 900 °C, o processo CVD produz estruturas predominantemente mais

organizadas, relação I_G/I_D (1,3), além de termicamente mais estáveis (temperatura máxima de queima de aproximadamente 570 °C).

Os compósitos magnéticos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), após processo CVD realizado em diferentes temperaturas, também foram caracterizadas por espectroscopia Raman (Figura 4.14).

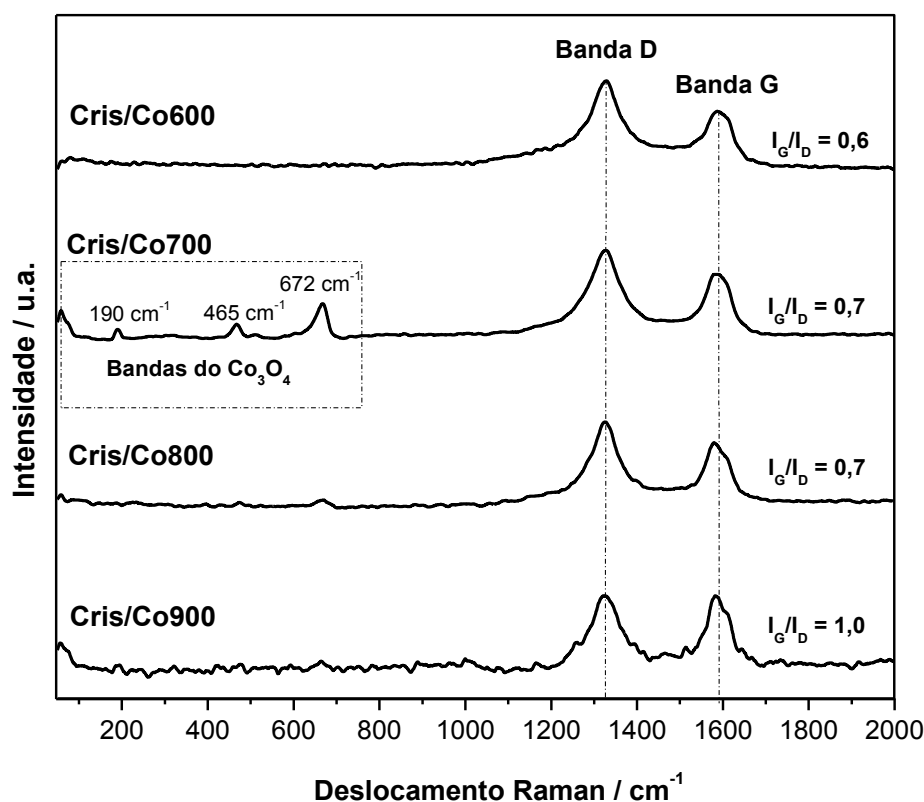


Figura 4.14. Espectroscopia Raman da série de compósitos de crisotila impregnada com cobalto (15% m/m), obtidos após processo CVD realizado em diferentes temperaturas.

De modo similar aos sistemas contendo ferro, os compósitos de cobalto apresentaram relações I_G/I_D próximas ao valor unitário. Esse parâmetro aumenta à medida que a temperatura do processo CVD aumenta, o que está congruente com o fato de que, usualmente, maiores temperaturas favorecerem a formação de estruturas de carbono mais estáveis [9, 10]. De fato, o aumento da relação I_G/I_D , com o acréscimo da temperatura do processo CVD, corrobora as temperaturas nas quais a velocidade de queima de carbono é máxima para os compósitos (Figura 4.7). Em algumas amostras, também é possível observar bandas em menores valores de número de onda, abaixo de 700 cm^{-1} , que estão de acordo com os valores encontrados na literatura para fases

de óxidos de cobalto, e.g. Co_3O_4 [18]. Embora, provavelmente, essa fase se encontre presente em todos os materiais, essas bandas aparecem com maior intensidade na amostra Cris/Co700 (Figura 4.14).

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais produzidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens de MEV, obtidas após processo CVD em diferentes temperaturas, são mostradas a seguir para os sistemas de crisotila impregnadas com 15% m/m de ferro (Figura 4.15) ou cobalto (Figura 4.16).

As imagens de MEV para a crisotila mostram o caráter microfibrilar desse mineral. É possível observar um conjunto de fibras longas (superiores a $50\ \mu\text{m}$) por toda extensão da amostra analisada. Após o processo CVD, esse feixe de fibras de crisotila fica parcialmente envolto por estruturas de carbono. As fibras de crisotila podem ser diferenciadas dos filamentos carbonáceos, pois elas são menos sinuosas e mais densas.

Apesar da pequena quantidade de carbono depositado nas amostras Cris/Fe600 e Cris/Fe700, caracterizada via análise elementar (Tabela 4.1), notam-se algumas formas carbonáceas alveolares, provavelmente crescidas em torno de núcleos metálicos de ferro. Para as amostras Cris/Fe800 e Cris/Fe900, que apresentam maiores quantidades de carbono depositado, é possível observar aglomerados mais expressivos das estruturas carbonáceas.

As imagens de MEV dos compósitos de cobalto mostram que, independentemente da temperatura do processo CVD, o suporte fica recoberto por um emaranhado de estruturas carbonáceas em uma quantidade significativa. Esses dados estão em consonância com os resultados obtidos via análise elementar (Tabela 4.1), que indicaram consideráveis quantidades de carbono depositado em todos os materiais dessa série. Além disso, é possível observar a decomposição estrutural do mineral crisotila à medida que a temperatura do processo CVD aumenta. Isso pode ser observado nas imagens de Cris/Co900 (Figura 4.16), em que se observa o suporte sinterizado, referente à perda da estrutura fibrosa da crisotila e consequente nucleação, resultando na formação da fase forsterita.

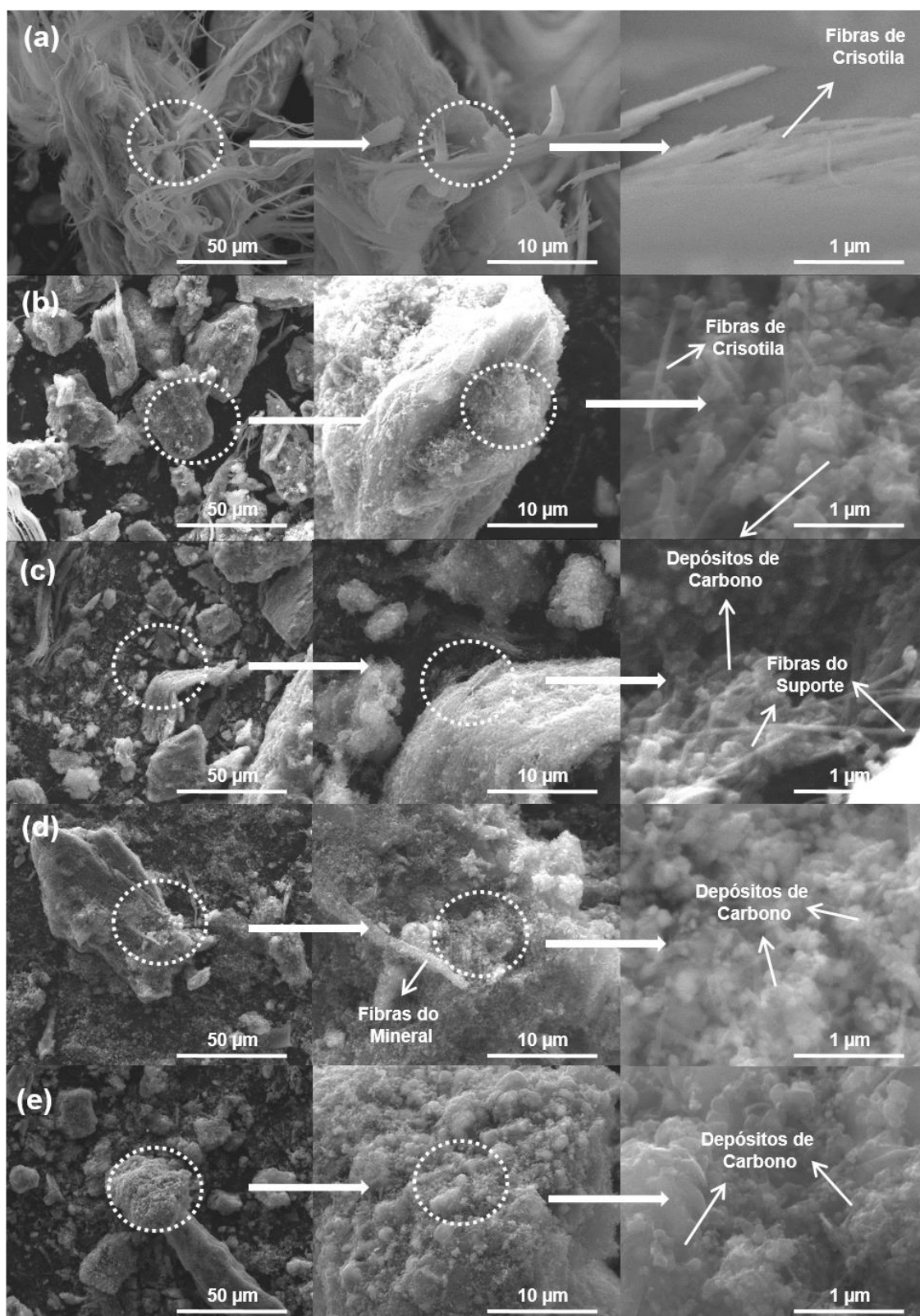


Figura 4.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da série: (a) Cris, (b) Cris/Fe600, (c) Cris/Fe700, (d) Cris/Fe800, (e) Cris/Fe900.

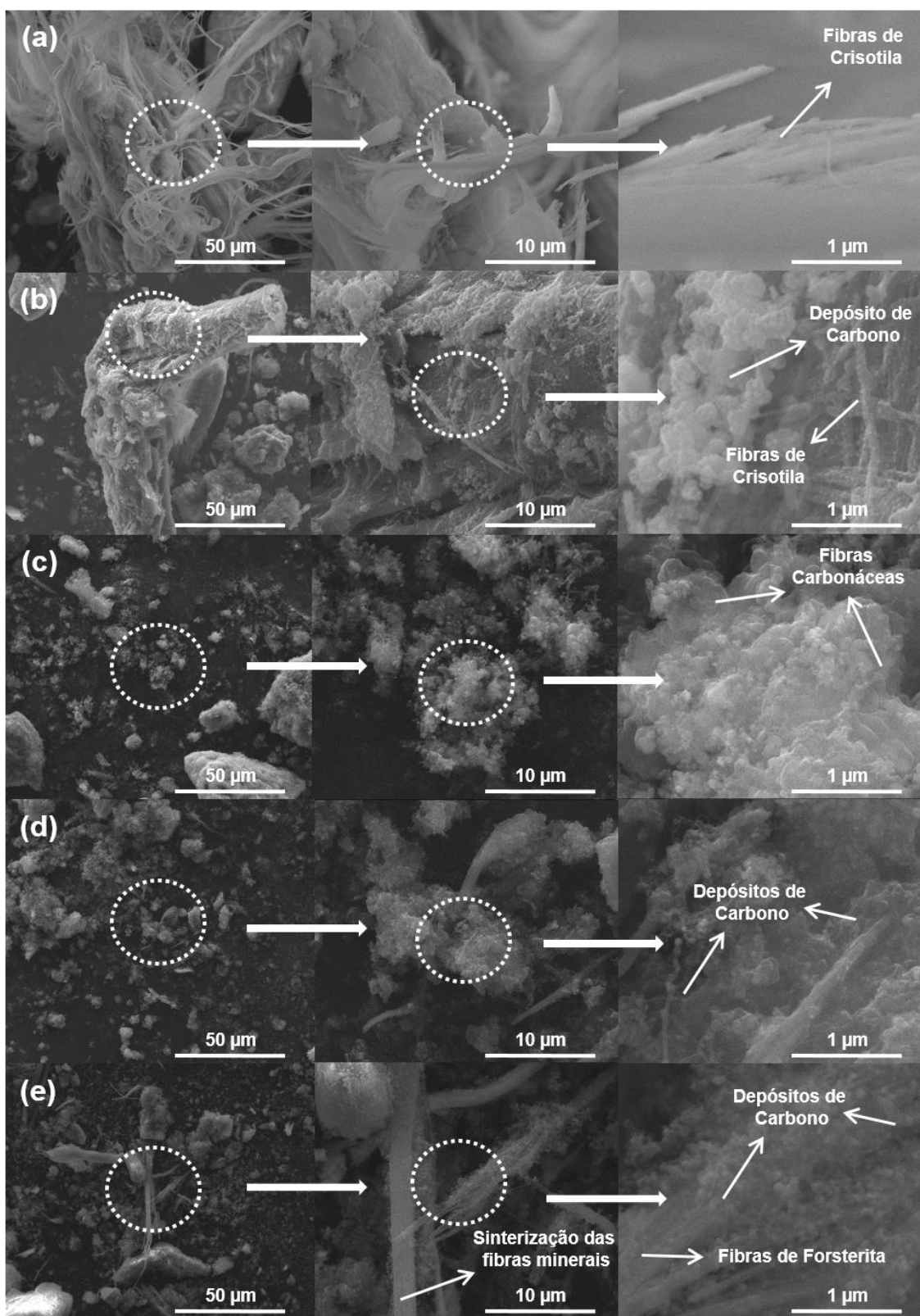


Figura 4.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da série: (a) Cris, (b) Cris/Co600, (c) Cris/Co700, (d) Cris/Co800, (e) Cris/Co900.

4.3.7. Espectroscopia de energia dispersiva

A Figura 4.17 ilustra os espectros de EED, obtidos durante uma análise de MEV, para: (a) Crisotila, (b) Cris/Fe600 e (c) Cris/Co600.

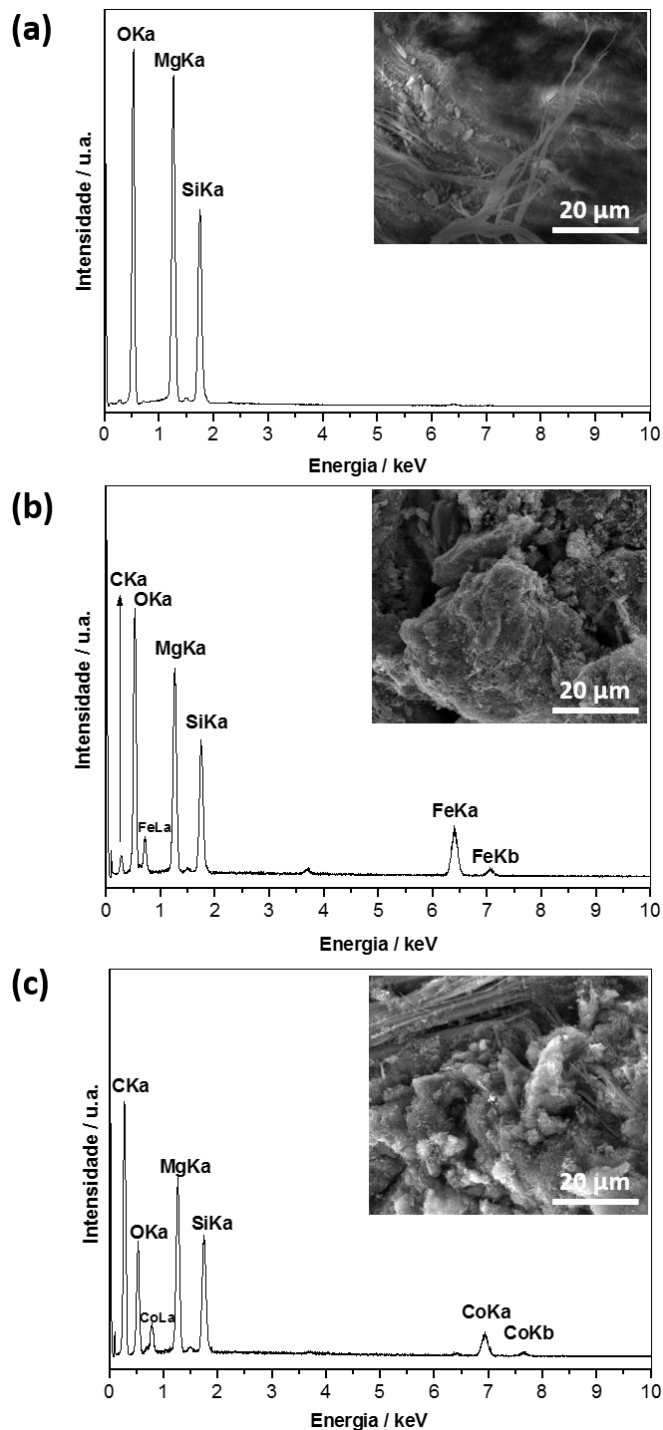


Figura 4.17. Espectros de energia dispersiva, com as imagens das regiões analisadas, para: (a) Cris, (b) Cris/Fe600 e (c) Cris/Co600.

A análise da Figura 4.17a permite observar sinais característicos de oxigênio, magnésio e silício compatíveis com a composição da crisotila. Para as os espectros de EED de Cris/Fe600 e Cris/Co600, além dos sinais do suporte, observa-se sinais característicos da fase metálica presente de ferro e de cobalto, respectivamente, além de carbono produzido durante o processo CVD.

4.3.8. Adsorção gasosa

Os compósitos carbonáceos magnéticos e o suporte (crisotila), também tiveram suas áreas específicas mensuradas por meio de adsorção/dessorção de N_2 . As Figuras 4.18 e 4.19 mostram, respectivamente, as isotermas de adsorção obtidas para os materiais carbonáceos contendo ferro e cobalto. A Tabela 4.3 compila os valores de área específica, obtidos pelo método BET para os compósitos estudados, bem como os respectivos valores da constante C e do coeficiente de correlação.

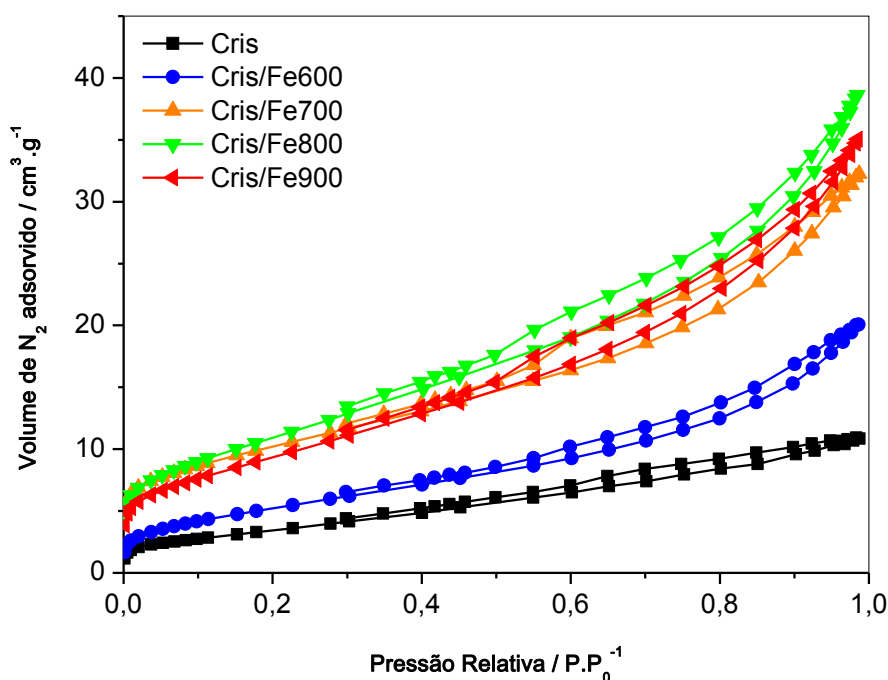


Figura 4.18. Isotermas de adsorção de N_2 obtidas para os compósitos de ferro, utilizando crisotila como suporte.

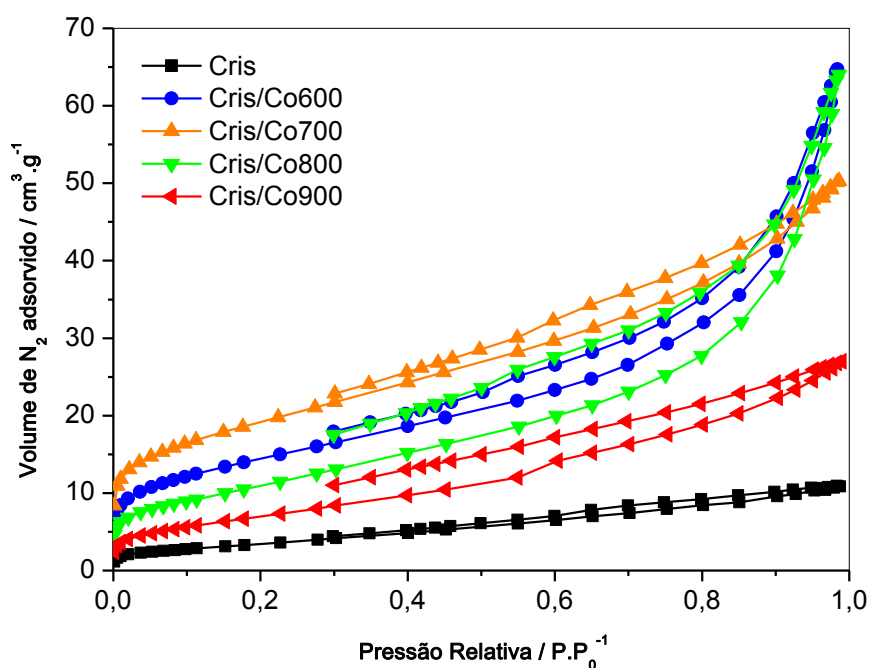


Figura 4.19. Isotermas de adsorção de N_2 obtidas para os compósitos de cobalto, utilizando crisotila como suporte.

Tabela 4.3. Valores de áreas específicas BET para os compósitos carbonáceos obtidos, utilizando crisotila como suporte

Material	Área específica / $m^2 g^{-1}$	Constante C obtida pelo método BET	Coefficiente de correlação (r)
Cris	12	69	0,9996
Cris/900	7	15	0,9935
Cris/Fe600	19	53	0,9998
Cris/Fe700	37	122	0,9999
Cris/Fe800	40	83	0,9999
Cris/Fe900	34	75	0,9998
Cris/Co600	52	100	0,9999
Cris/Co700	69	133	0,9999
Cris/Co800	39	88	0,9997
Cris/Co900	26	58	0,9997

É possível observar, para ambas as séries estudadas (Fe e Co), isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos e que apresentam uma histerese devido a condensação capilar do adsorvato. De modo geral, os compósitos obtidos mostraram maior capacidade de adsorção de N_2 com o acréscimo da pressão relativa, quando comparados à crisotila, devido ao aumento de área específica, provavelmente, relacionada com a deposição de carbono nesses materiais. Esse aumento de área ocorre mesmo considerando a etapa de nucleação do suporte, provocada pelo aquecimento durante o processo CVD, conforme discutido anteriormente. No entanto, a nucleação leva a um aumento do tamanho de partícula e, conseqüentemente, a uma diminuição da área específica mensurada para o suporte, após tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, como verificado para a amostra Cris/900 (Tabela 4.3).

De modo geral, a aplicação do método BET se mostrou bastante precisa para os compósitos estudados, visto que todos os valores obtidos para a constante C estiveram entre 50 e 150 [19], conforme discutido no capítulo anterior. Além disso, os coeficientes de correlação (r) obtidos são muito próximos do valor unitário, indicando que o intervalo de pontos utilizados, na região de pressão relativa $(p/p_0) = 0,05 - 0,15$, para aplicação do método BET foi satisfatório [20].

4.3.9. Medidas de magnetização

O comportamento magnético dos compósitos obtidos é uma característica interessante, sobretudo, para as aplicações ambientais almejadas nesse trabalho. Esse comportamento permite que os compósitos possam ser facilmente removidos do meio reacional, após etapa de tratamento do efluente, pela simples aplicação de um campo magnético externo. Figura 4.20 contém as curvas de magnetização para o suporte inorgânico (crisotila) e os compósitos carbonáceos de Fe, obtidos após processo CVD.

Durante o processo CVD, são formadas estruturas carbonáceas, que não são magnéticas, além de fases de ferro magnéticas, e.g. Fe_3C e Fe^0 , sendo que essa última apresenta uma grande magnetização de saturação ($\sim 218\text{ emu g}^{-1}$) [21]. Todas as curvas de magnetização dos materiais analisados exibiram uma histerese magnética. O suporte crisotila também exibiu uma curva de magnetização, sugerindo que esse mineral apresenta uma pequena quantidade de contaminantes de fases magnéticas, uma vez que a crisotila pura não deveria apresentar comportamento magnético. Esses

contaminantes possivelmente podem ter sido incorporados durante o processo de extração da crisotila [22].

É possível notar que a magnetização de saturação dos compósitos carbonáceos aumenta com a temperatura do processo CVD: 7,63; 14,16; 15,95 e 16,78 emu g⁻¹ para Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900, respectivamente. De fato, esses resultados corroboram os dados de distribuição percentual das fases de ferro nos compósitos (Figura 4.12), obtidos por espectroscopia Mössbauer, que apontaram maiores teores das fases reduzidas de ferro, sobretudo Fe⁰, à medida que a temperatura do processo CVD aumenta.

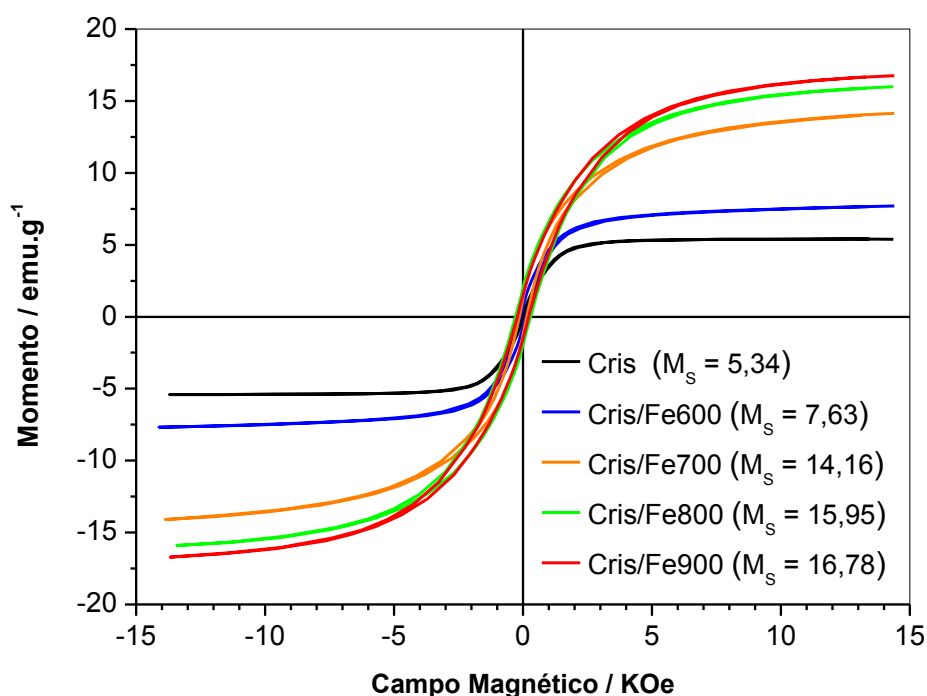


Figura 4.20. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) Cris, (b) Cris/Fe600, (c) Cris/Fe700, (d) Cris/Fe800, (e) Cris/Fe900.

A Figura 4.21 mostra as curvas de magnetização para o suporte inorgânico (crisotila) e os compósitos carbonáceos de Co, obtidos após processo CVD.

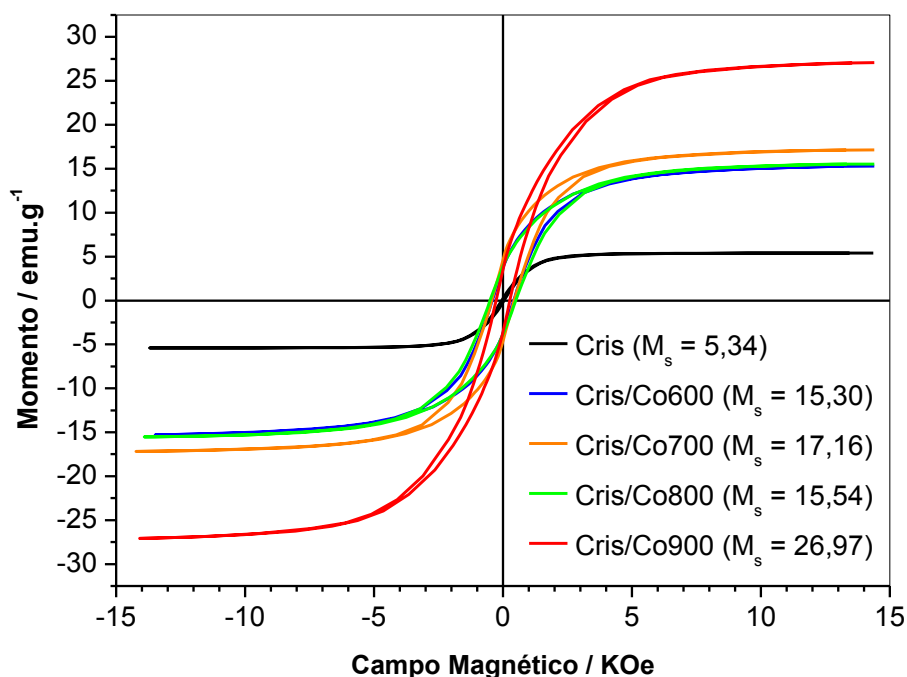


Figura 4.21. Curvas de magnetização obtidas para os materiais: (a) Cris, (b) Cris/Co600, (c) Cris/Co700, (d) Cris/Co800, (e) Cris/Co900.

De modo geral, os compósitos carbonáceos de cobalto apresentaram maiores valores de magnetização de saturação quando comparados aos compósitos de ferro: 15,30; 17,16; 15,54 e 26,97 emu g⁻¹ para Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900, respectivamente. O maior valor de magnetização de Cris/Co700 em relação à Cris/Co600 e Cris/Co800 se deve, possivelmente, à presença da fase magnética Co₃O₄ nesse compósito, conforme identificado por espectroscopia Raman (Figura 4.14). O maior valor de M_s para Cris/Co900, provavelmente, está relacionado com a maior formação da fase magnética Co⁰, promovida pela elevada temperatura utilizada no processo CVD. Deve-se destacar que os compósitos suportados em crisotila, independentemente do metal impregnado e da temperatura do processo CVD, apresentaram maiores valores de magnetização de saturação que os compósitos obtidos utilizando o suporte sintético (MgO), conforme discutido no Capítulo 3 (Figura 3.16).

4.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Foi possível obter e caracterizar oito compósitos carbonáceos magnéticos utilizando o mineral crisotila como suporte. Constatou-se que a natureza do catalisador metálico (Fe ou Co) e a temperatura do processo CVD são parâmetros que influenciam diretamente o tipo de estrutura carbonácea depositada, além de seu rendimento. Considerando a faixa de temperatura estudada, os sistemas contendo cobalto foram mais eficientes para crescimento de estruturas carbonáceas do que os sistemas contendo ferro. Para ambos os sistemas, a temperatura de 800 °C foi a que proporcionou o maior rendimento para deposição de carbono sobre o mineral crisotila. De um modo geral, os compósitos obtidos em maiores temperaturas levaram à formação de estruturas mais organizadas e estáveis termicamente.

Além disso, verificou-se que o suporte utilizado sofre uma decomposição térmica durante o processo CVD, levando à formação de um silicato com a mesma estrutura do mineral forsterita. Por fim, a presença do carbono depositado nos materiais conferiu maiores valores de área específica BET para os compósitos. O caráter magnético de todos os materiais também foi identificado, sendo que os compósitos de cobalto apresentaram maiores valores de magnetização de saturação. Esse comportamento magnético, aliado ao potencial adsorptivo das estruturas carbonáceas, são componentes interessantes, que fazem com que o uso desses materiais seja promissor no tratamento de efluentes em solução aquosa.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Halma M: Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Aniônicas Imobilizadas em Suportes Inorgânicos: Estudo de Diferentes Estratégias de Imobilização e Investigação da Atividade Catalítica. Tese de Doutorado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2008.
2. Sarvaramini A, Larachi F: Mossbauer Spectroscopy and Catalytic Reaction Studies of Chrysotile-Catalyzed Steam Reforming of Benzene. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115(14):6841-6848.
3. Larachi F, Daldoul I, Beaudoin G: Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2010, 74(11):3051-3075.
4. Anastasiadou K, Axiotis D, Gidaracos E: Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 179(1-3):926-932.
5. Viti C: Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. *American Mineralogist* 2010, 95(4):631-638.
6. Zaremba T, Krzakala A, Piotrowski J, Garczorz D: Study on the thermal decomposition of chrysotile asbestos. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010, 101(2):479-485.
7. Teixeira APC, Santos EM, Vieira AFP, Lago RM: Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. *Chemical Engineering Journal* 2013, 232(0):104-110.
8. Ajayan PM, Ebbesen TW, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H: Opening Carbon Nanotubes With Oxygen and Implications for Filling. *Nature* 1993, 362(6420):522-525.
9. Yue YC, Ren W, Zhao ML, Guo MX, Zhang YT, Xia J, Li DJ: Effect of reaction temperature on carbon nanotubes. In: *Emerging Focus on Advanced Materials, Pts 1 and 2. Volume 306-307*, edn. Edited by Liu SQ, Zuo M; 2011: 1383-1386.
10. Qi XS, Qin C, Zhong W, Au CT, Ye XJ, Du YW: Large-Scale Synthesis of Carbon Nanomaterials by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Review of the Effects of Synthesis Parameters and Magnetic Properties. *Materials* 2010, 3(8):4142-4174.
11. Yu B, Wang S, Zhang Q, He Y, Huang H, Zou J: Ni₃C-assisted growth of carbon nanofibres 300 °C by thermal CVD. *Nanotechnology* 2014, 25(32):325602.

12. Schnepf Z, Wimbush SC, Antonietti M, Giordano C: Synthesis of Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles via a Biopolymer Route. *Chemistry of Materials* 2010, 22(18):5340-5344.
13. Wojcik M, Chmist J, Przewoznik J, Figiel H, Blazewicz S: Magnetic properties of PAN-based carbon fibres modified with magnetite nanoparticles. *Carbon* 2012, 50(4):1604-1613.
14. He ZB, Maurice JL, Gohier A, Lee CS, Pribat D, Cojocar CS: Iron Catalysts for the Growth of Carbon Nanofibers: Fe, Fe₃C or Both? *Chemistry of Materials* 2011, 23(24):5379-5387.
15. Jamrozik A, Mazurkiewicz M, Malolepszy A, Stobinski L, Matlak K, Korecki J, Kurzydowski KJ, Burda K: Mossbauer spectroscopy analysis of iron compounds in carboxylated multiwall carbon nanotubes and their ammonium salt. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 2011, 208(8):1783-1786.
16. Huang SM, Cai QR, Chen JY, Qian Y, Zhang LJ: Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131(6):2094-2095.
17. Trigueiro JPM, Silva GG, Lavall RL, Furtado CA, Oliveira S, Ferlauto AS, Larcercda RG, Ladeira LO, Liu JW, Frost RL *et al.*: Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2007, 7:1-10.
18. Tripathy SK, Christy M, Park NH, Suh EK, Anand S, Yu YT: Hydrothermal synthesis of single-crystalline nanocubes of Co₃O₄. *Materials Letters* 2008, 62(6-7):1006-1009.
19. Lowell S: Powder Surface Area and Porosity, 3rd edn. Sidney: Chapman & Hall 1991.
20. Brunauer S, Emmett PH, Teller E: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60(2):309-319.
21. Martinez GAL: Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade de São Paulo; 2013.
22. Oliveira M, Coutinho J, Bagatin E, Kitamura S: Asbestos Characterization from Brazil and their Effects in Mine Workers Health. 2004.

CAPÍTULO 5: Compósitos Magnéticos Carbonáceos Aplicados na Remediação de Efluentes

5.1. RESUMO

Os compósitos magnéticos carbonáceos, obtidos via processo CVD, utilizando MgO e crisotila como suportes, foram aplicados em testes para remediação de efluentes. Investigou-se o potencial desses compósitos para: (i) quebra de emulsão e remoção da turbidez de um efluente real do processo produtivo de biodiesel e (ii) remoção de cor de um efluente modelo, por processos sequenciais de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo.

Os testes utilizando os compósitos sintetizados indicaram boa eficiência desses materiais para quebra de emulsão e remoção da turbidez do efluente. Vários compósitos proporcionaram remoções de turbidez satisfatórias por até 5 reutilizações. Os melhores resultados, com valores de remoção próximos a 80%, foram obtidos para os compósitos carbonáceos de cobalto impregnados sobre crisotila e para os compósitos obtidos sobre a matriz sintética de MgO com os maiores teores de molibdênio (MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24).

Os materiais também apresentaram bom potencial para remoção de cor da solução aquosa de azul de metileno (AM), por meio de processos combinados de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) desse corante foi calculada pelo modelo de Langmuir para os compósitos Cris/Fe800, Cris/Co800 e MgO/FeMo8, que são os materiais de suas respectivas séries com o maior teor de carbono suportado. Os valores obtidos para q_{max} para esses compósitos foram, respectivamente, 77,4; 65,4 e 59,1 mg g⁻¹. Após as etapas sequenciais de adsorção/Fenton, foram obtidas eficiências superiores a 80% de remoção de cor para todos os compósitos. Os materiais suportados em MgO levaram à remoção de cor predominantemente por adsorção. Com relação aos materiais que possuem crisotila como suporte, os compósitos contendo Co mostraram melhores resultados após processo sequencial de adsorção e oxidação, com eficiência de remoção de cor superior a 90%.

5.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da aplicação dos compósitos magnéticos carbonáceos, caracterizados nos capítulos anteriores (capítulos 3 e 4), para remediação de efluentes reais ou modelos, visando o controle de alguns parâmetros de qualidade como: turbidez, cor e carga orgânica.

Os compósitos foram testados em etapas de:

- (i) Quebra de emulsão de um efluente real;
- (ii) Remoção de turbidez de um efluente real;
- (iii) Adsorção e oxidação de compostos orgânicos em um efluente modelo.

5.2.1. Quebra de emulsão

Em geral, o processo produtivo do biodiesel gera um efluente emulsionado, resultante da etapa de lavagem, com elevada turbidez devido à presença de resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes [1].

Os compósitos magnéticos carbonáceos obtidos foram utilizados em testes de desemulsificação de um efluente real da etapa de lavagem do biodiesel por apresentarem características anfifílicas. Isso ocorre, pois esses materiais associam as características hidrofílicas do suporte inorgânico (MgO ou Crisotila) com as características hidrofóbicas das estruturas carbonáceas que os recobrem. As partículas desses compósitos, depois de dispersas na emulsão, podem ser atraídas magneticamente favorecendo a coalescência das gotas de óleo e, conseqüentemente, promovendo a separação das fases dos sistemas [2].

As amostras do efluente emulsionado foram coletadas na estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) da Usina da Petrobrás em Montes Claros - MG, após passagem por um sistema do tipo separador água-óleo (Figura 5.1a). Essas amostras permaneceram refrigeradas (<4°C) até a realização dos experimentos. A Figura 5.1b contém o aspecto geral do efluente em um cone de Imhoff, usualmente utilizado para medidas de sólidos suspensos, em que fica nítido o caráter turvo da amostra emulsionada a ser estudada.

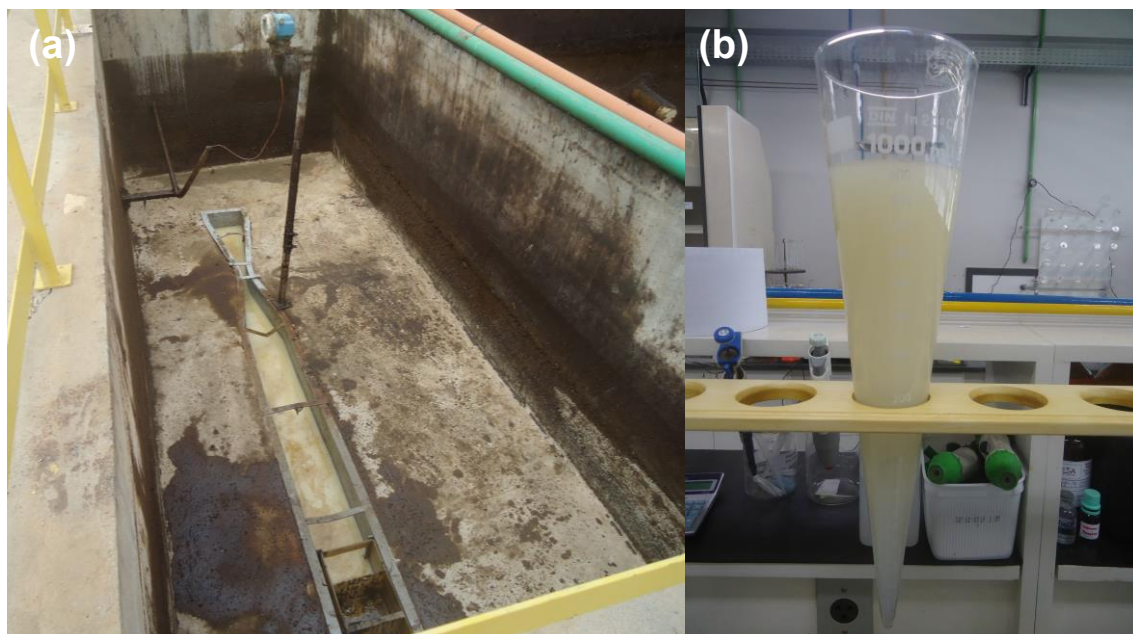


Figura 5.1. (a) Efluente de lavagem do processo produtivo do biodiesel no sistema separador água-óleo da ETEI, localizada na Usina da Petrobrás de Montes Claros - MG. (b) Aspecto geral do efluente em um cone de Imhoff. Fonte: autor.

A Figura 5.2 contém as imagens de microscopia ótica do: (a) efluente bruto e (b) do efluente após interação com o compósito Cris/Co800. É possível observar gotas oleosas de tamanhos variados na emulsão analisada (Figura 5.2a). Langevin e colaboradores apontam que as gotas oleosas em sistemas emulsionados podem ter tamanhos que variam de $0,5 \mu\text{m}$ até centenas de microns [3]. Observa-se que os compósitos atuam, predominantemente, na interface dessas gotas com o meio aquoso, recobrando as mesmas (Figura 5.2b).

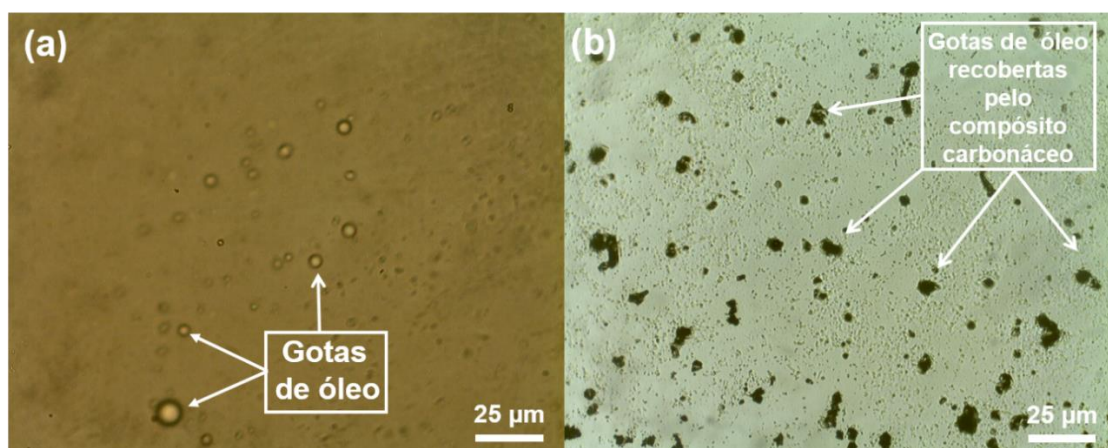


Figura 5.2. Imagens de microscopia ótica: (a) gotas de óleo no efluente emulsionado de biodiesel e (b) gotas de óleo recobertas pelo compósito Cris/Co800.

A Figura 5.3 ilustra a ação desemulsificante geral promovida pelos compósitos obtidos, mostrando o aspecto do efluente antes, durante e após o processo de separação magnética que conduz à quebra da emulsão óleo/água, assimilando os perfis macro e microscópico do sistema.

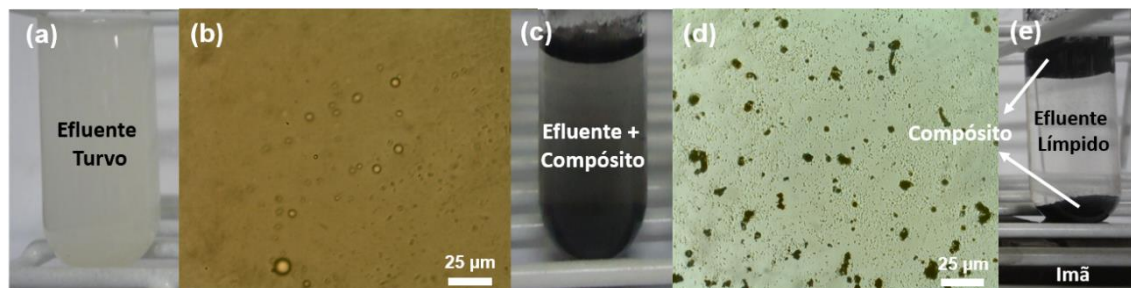


Figura 5.3. (a) Efluente bruto do processo produtivo de biodiesel. (b) Imagem de microscopia ótica das gotas de óleo presentes no efluente. (c) Efluente em contato com o compósito Cris/Co800. (d) Imagem de microscopia ótica do efluente em contato com Cris/Co800. (e) Aspecto do efluente após etapa de separação magnética.

A Figura 5.3a contém o aspecto turvo do efluente bruto e a Figura 5.3b contém o perfil microscópico das gotas de óleo presentes no efluente. A Figura 5.3c ilustra o efluente real em contato com o compósito magnético após agitação com vórtex, enquanto a Figura 5.3d apresenta as imagens de microscopia ótica mostrando as gotas de óleo recobertas pelo compósito. Após separação magnética, fica nítido o aspecto mais límpido do efluente (Figura 5.3e). Destaca-se que, as aplicações de todos os compósitos estudados levaram a resultados semelhantes aos apresentados.

5.2.2. Remoção de turbidez

Todos os compósitos magnéticos carbonáceos produzidos foram testados para remoção de turbidez do efluente da indústria de biodiesel. Com o intuito de relacionar a absorvância medida nos experimentos com a turbidez dos sistemas, amostras diluídas do efluente bruto foram analisadas em um turbidímetro e relacionadas com as suas absorvâncias ($\lambda = 800 \text{ nm}$). Foi possível obter um ajuste entre esses valores empíricos de forma a se determinar uma relação matemática com o melhor coeficiente de determinação ($R^2 \sim 1$). A Figura 5.4 mostra o ajuste feito, que indicou uma dependência quadrática como a melhor relação entre parâmetros medidos ($R^2 = 0,9998$), conforme Equação 5.1.

$$T = 0,4577 A^2 + 0,4376 A + 0,0057$$

Equação 5.1

Em que:

T = turbidez relativa

A = absorvância relativa

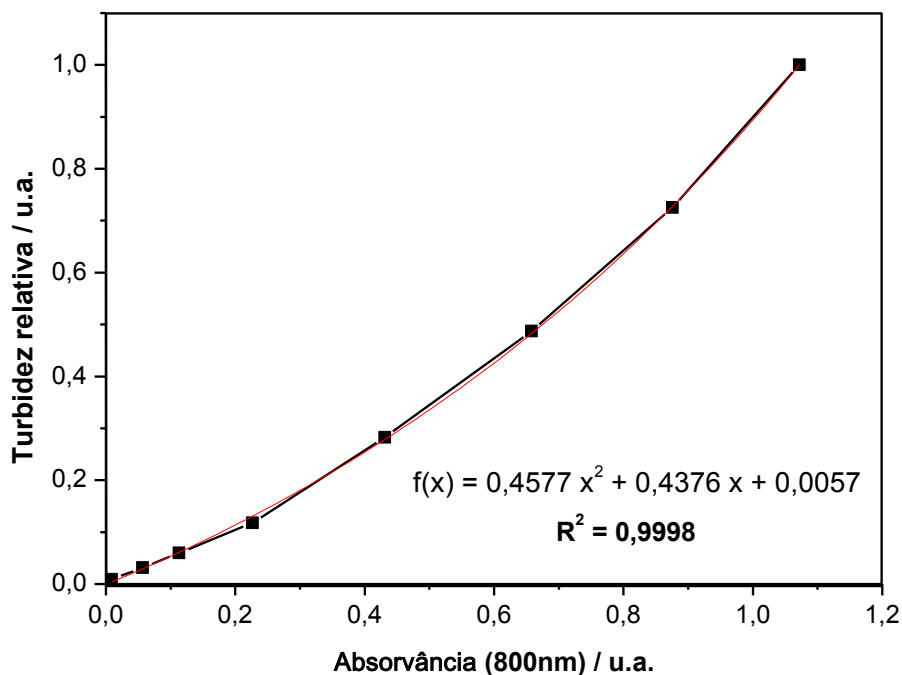


Figura 5.4. Ajuste matemático realizado para os valores de turbidez e absorvância (800 nm) para diferentes diluições realizadas no efluente bruto.

Durante os testes de remoção de turbidez, a absorvância medida do efluente, antes e após contato com os materiais magnéticos carbonáceos, foi monitorada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (800 nm). Antes da análise espectroscópica, os sistemas eram agitados em um vórtex, por 1 minuto, seguido de uma separação magnética. A agitação via vórtex favorece uma melhor interação entre os compósitos e as partículas oleosas presentes no efluente, o que faz com que a remoção máxima de turbidez seja alcançada em menor tempo. A Figura 5.5 contém a remoção de turbidez, ao longo do tempo, promovida pelo material Cris/Co800 com e sem utilização do vórtex.

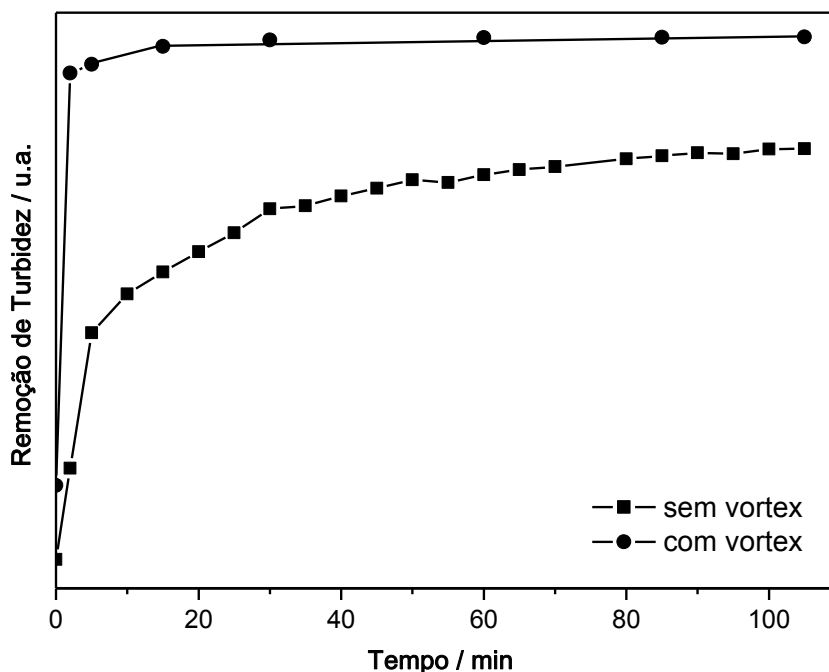


Figura 5.5. Remoção de turbidez promovida pelo material Cris/Co800 com e sem a utilização da agitação mecânica por vórtex.

Na ausência do vórtex, a remoção máxima de turbidez é alcançada em tempo significativamente superior. Além disso, a eficiência desse material é inferior independentemente do tempo de contato. Assim, justifica-se a agitação mecânica via vórtex com intuito de potencializar a eficiência dos compósitos para remoção de turbidez.

Utilizando a Equação 5.1 foi possível relacionar a absorvância mensurada do sobrenadante, após o contato com os compósitos, com sua turbidez relativa. Os testes avaliaram, ainda, a eficiência do reúso desses materiais pra remoção contínua da turbidez do efluente. Os compósitos foram reutilizados durante 5 ciclos ou até que esses materiais atingissem uma eficiência inferior a 20% para remoção da turbidez.

A Figura 5.6 contém a remoção de turbidez promovida pelos compósitos utilizando MgO como suporte.

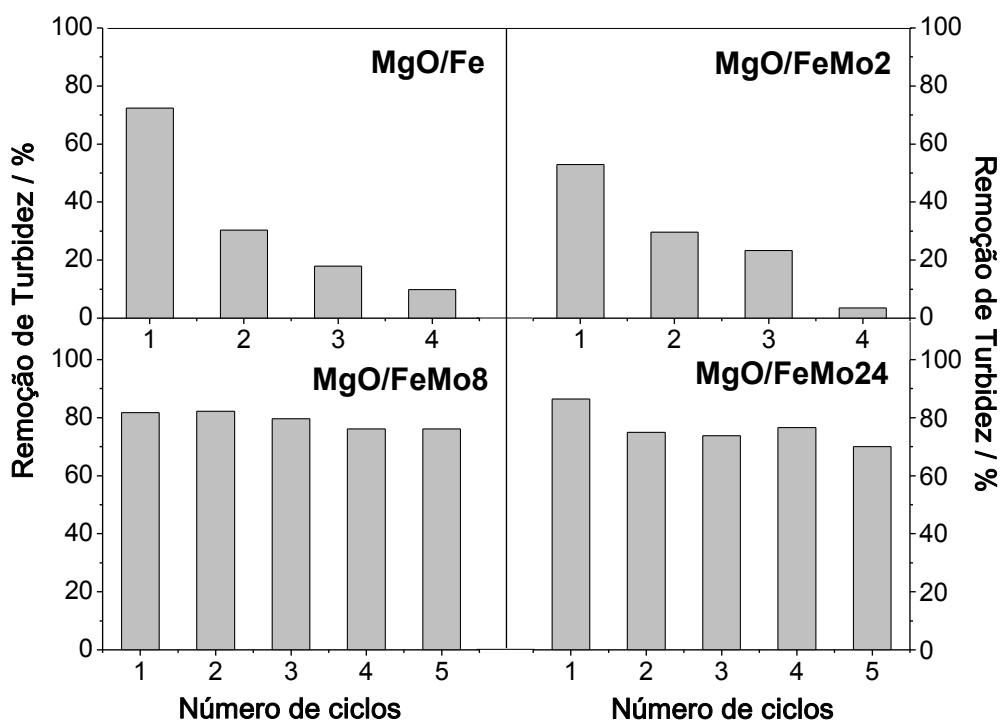


Figura 5.6. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo₂, MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄.

Ao analisar a Figura 5.6 verifica-se que os compósitos, sobretudo, aqueles que possuem maiores teores de Mo, mostraram expressiva eficiência para remoção de turbidez do efluente estudado. Nesses materiais (MgO/FeMo₈ e MgO/FeMo₂₄), o percentual de remoção atingiu valores superiores a 80%, sendo que essa eficiência não sofreu diminuições significativas nos testes de reuso (para até 5 ciclos). Nesses casos, a maior eficiência para remoção de turbidez, presumivelmente, se encontra atrelada à elevada quantidade de carbono depositado (Tabela 3.1), que confere uma maior área específica BET para os compósitos (Tabela 3.3), de natureza predominantemente hidrofóbica. Essas estruturas hidrofóbicas são responsáveis pelo estabelecimento de interações efetivas entre a fase oleosa do efluente e o compósito, justificando os melhores resultados obtidos para remoção de turbidez, ao longo de sucessivas etapas investigadas. Deve-se destacar que o suporte MgO, cuja superfície apresenta caráter essencialmente hidrofílico, apresentou eficiência desprezível para remoção de turbidez, mesmo apresentando área específica superior ao material MgO/FeMo₂₄, o que corrobora a importância das estruturas carbonáceas no mecanismo de remoção.

A Figura 5.7 contém a remoção de turbidez promovida pelos compósitos de ferro utilizando crisotila como suporte.

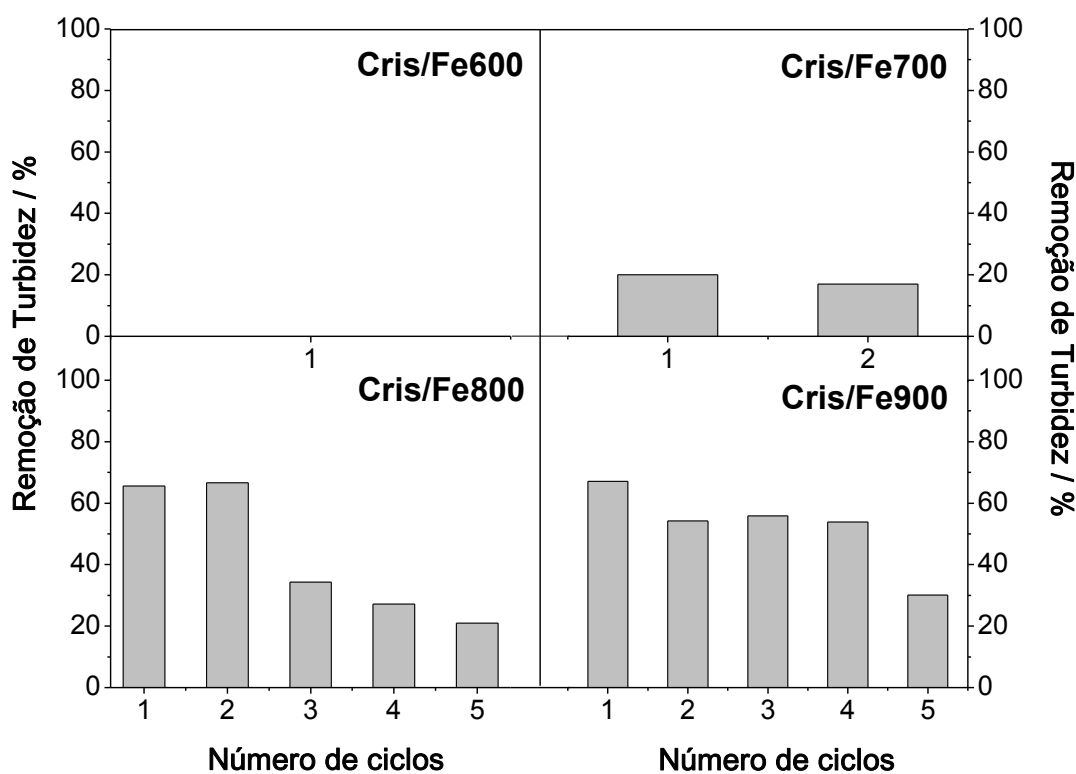


Figura 5.7. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900.

O suporte inorgânico natural, de modo similar ao MgO, mostrou eficiência desprezível para remoção de turbidez do efluente estudado. Os materiais Cris/Fe600 e Cris/Fe700 apresentaram, respectivamente, eficiência nula ou baixa (< 20%) para a remoção de turbidez. Esses resultados são justificados pelos baixos teores de carbono (< 5%) presente nesses materiais (Tabela 4.1). Já os materiais obtidos em maiores temperaturas (Cris/Fe800 e Cris/Fe900), que levaram a um maior recobrimento do suporte com estruturas carbonáceas, apresentaram eficiências próximas a 70%, sendo que a amostra Cris/Fe900 mantém uma maior eficiência de remoção de turbidez durante um maior número de ciclos de reúso. Essa capacidade de remoção, provavelmente, está associada com o tipo de estrutura carbonácea presente e com o grau de recobrimento que essas estruturas conferem ao suporte inorgânico, afetando diretamente na interação do compósito com o sistema óleo/água.

A Figura 5.8 contém a remoção de turbidez promovida pelos compósitos de cobalto utilizando crisotila como suporte.

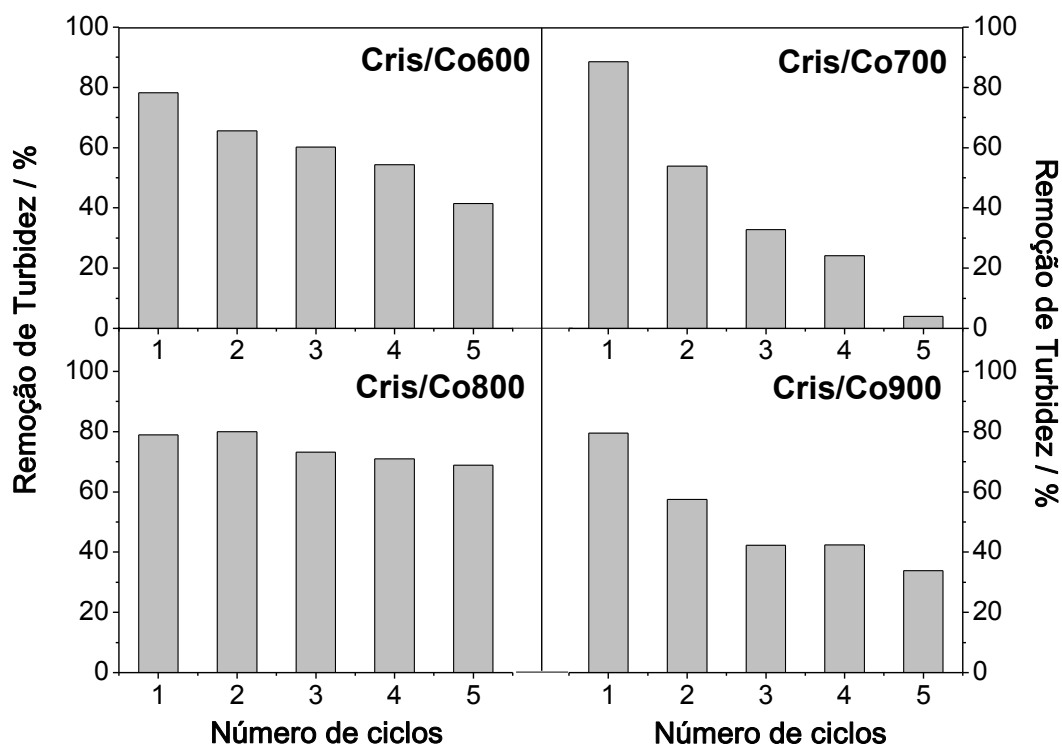


Figura 5.8. Remoção de turbidez, do efluente do processo produtivo de biodiesel, promovida pelos compósitos Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900.

De modo geral, os materiais mostraram boa eficiência para remoção de turbidez do efluente (~80%), sendo que Cris/Co700 atingiu, para o primeiro ciclo de uso, eficiência próxima de 90%. As maiores eficiências desses sistemas, quando comparadas aos dos compósitos que contém ferro, podem ser explicadas pela maior quantidade de filamentos carbonáceos presentes nos materiais com cobalto (Tabela 4.1). Em todos os casos, a eficiência para remoção de turbidez diminui com o uso dos materiais, o que sugere a saturação da superfície dos mesmos durante os ciclos de reuso. Novamente, essas diferenças estão possivelmente relacionadas ao tipo de estrutura carbonácea e ao grau de recobrimento do suporte. O material Cris/Co800 foi o que apresentou a melhor eficiência de remoção de turbidez para um maior número de reutilizações.

Alguns dos resultados obtidos para todos os testes de remoção de turbidez do efluente se encontram compilados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Testes de remoção de turbidez do efluente utilizando diferentes compósitos magnéticos carbonáceos

Matriz inorgânica¹	Compósito	Nº de Ciclos	Maior remoção de turbidez / %
MgO	MgO/Fe	4	72
	MgO/FeMo2	4	53
	MgO/FeMo8	5	82
	MgO/FeMo24	5	86
Cris	Cris/Fe600	1	0
	Cris/Fe700	2	20
	Cris/Fe800	5	66
	Cris/Fe900	5	67
	Cris/Co600	5	78
	Cris/Co700	5	89
	Cris/Co800	5	79
	Cris/Co900	5	80

¹ As matrizes inorgânicas apresentaram eficiência desprezível para remoção de turbidez do efluente.

De modo geral, com exceção dos materiais Cris/Fe600 e Cris/Fe700, foram obtidas boas eficiências para a remoção de turbidez do efluente real do processo produtivo de biodiesel. Destacam-se os compósitos carbonáceos de cobalto em crisotila, que independentemente da temperatura do processo CVD, mostraram eficiências próximas a 80%, além de se mostrarem ativos por um maior número de ciclos de reuso. Com relação aos compósitos que utilizaram MgO como suporte, o MgO/FeMo8 e o MgO/FeMo24 mostraram remoções mais expressivas para remoção de turbidez, 82% e 86%, respectivamente, sem perdas significativas durante os ciclos de reutilização (Figura 5.6), provavelmente pela maior presença de estruturas de natureza predominantemente hidrofóbica nesses materiais.

É importante destacar que a etapa de separação magnética é fundamental para otimizar a coalescência das gotas de óleo reduzindo a turbidez relativa dos sistemas. Em um teste realizado nas mesmas condições descritas no subitem 2.4.1, um carvão ativado, com elevada área superficial ($866 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mostrou uma eficiência para remoção de turbidez desse efluente em torno de 70% e, por não ser magnético, apresentou a

desvantagem de utilizar um processo de separação mais lento, e.g., filtração [4]. A Tabela 5.1 mostra compósitos com eficiências similares (Cris/Fe800, Cris/Fe900 e MgO/Fe) e inclusive superiores a esse percentual de remoção (Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800, Cris/Co900, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24). Assim, fica nítido que a remoção de turbidez do efluente não depende, exclusivamente, da área hidrofóbica do material, mas também de outras variáveis como o caráter magnético dos compósitos. Esse caráter magnético está diretamente relacionado com a magnetização de saturação (M_s) dos materiais (Figuras 3.16, 4.21 e 4.26). Quanto maior for o valor de M_s , para o mesmo gradiente de campo aplicado, maior será a força magnética resultante responsável por atrair o compósito, o que facilita a etapa de separação e proporciona uma quebra mais eficiente da emulsão óleo/água [5].

5.2.3. Isotermas de adsorção de azul de metileno

Os compósitos obtidos também foram utilizados para adsorção de um corante orgânico, azul de metileno (AM), como molécula modelo (Figura 5.9). Esse composto foi escolhido por ser facilmente monitorado por técnicas simples, como a espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.

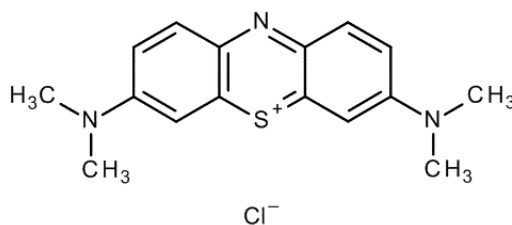


Figura 5.9. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.

Considerando que o mecanismo de adsorção promovido pelos compósitos é governado, predominantemente, pelas interações hidrofóbicas, construiu-se isotermas de adsorção para os materiais com maiores teores de estruturas carbonáceas em cada uma das séries estudadas (Cris/Fe800, Cris/Co800 e MgO/FeMo8). A Figura 5.10 mostra as isotermas de adsorção de AM utilizando cada um desses materiais.

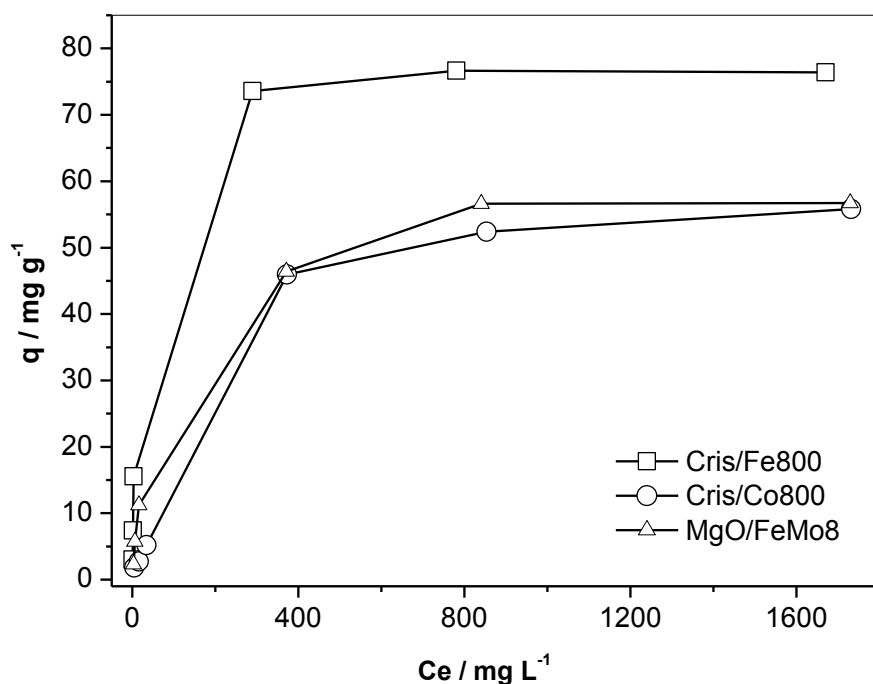


Figura 5.10. Isotermas de adsorção do corante AM sobre os compósitos Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8.

Os modelos de Langmuir e Freündlich são os mais utilizados para o estudo dos equilíbrios de adsorção de espécies dispersas em uma fase líquida sobre uma superfície sólida [6]. O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre devido à formação de uma monocamada do adsorvato sobre a superfície do sólido, podendo levar ao preenchimento completo dos sítios adsorptivos disponíveis no adsorvente.

Pelo modelo da isoterma de Langmuir, a quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente (q) pode ser representada pela Equação 5.2 ou sua forma linearizada (Equação 5.3):

$$q = q_{\max} K C_e / (1 + k C_e) \quad \text{Equação 5.2}$$

$$C_e / q = C_e / q_{\max} + 1 / k q_{\max} \quad \text{Equação 5.3}$$

Em que:

q_{\max} = capacidade adsorptiva máxima do material (mg g^{-1})

k = constante de adsorção de equilíbrio (L g^{-1})

C_e = concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1})

O modelo da isoterma de Freundlich considera uma superfície heterogênea do sólido, prevendo uma distribuição exponencial dos sítios de adsorção com diferentes energias e um processo adsorptivo ocorrendo em múltiplas camadas [7]. A quantidade de adsorvato retida na superfície do sólido por massa desse adsorvente (q), pode ser representada, por meio do modelo de Freundlich, através da Equação 5.4 ou de sua forma linearizada (Equação 5.5):

$$q = K(C_e)^{1/n} \quad \text{Equação 5.4}$$

$$\log q = \log K + 1/n \log C_e \quad \text{Equação 5.5}$$

Em que:

K = constante relacionada a capacidade da adsorção do adsorvente

n = constante relacionada a intensidade do processo de adsorção

C_e = concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1})

A Tabela 5.2 contém os parâmetros q_{\max} e n obtidos após a linearização das isotermas de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, bem como os coeficientes de correlação (R^2) dessas linearizações.

Tabela 5.2. Linearização das isotermas de adsorção de AM considerando os modelos de Langmuir e Freundlich

Compósito	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	$q_{\max} / \text{mg g}^{-1}$	R^2	n	R^2
Cris/Fe800	77,4	0,999	2,66	0,916
Cris/Co800	65,6	0,973	0,09	0,916
MgO/FeMo8	59,1	0,998	2,08	0,944

Observa-se que os valores de n , para as amostras Cris/Fe800 e MgO/FeMo8, foram superiores ao valor unitário. O valor da constante n está relacionado com o efeito da concentração na capacidade de adsorção do material e indica adsorção favorável quando n assume valores no intervalo entre 1 e 10 [8]. A amostra Cris/Co800 apresentou $n = 0,09$, indicando que esse modelo não confere o melhor ajuste para os dados experimentais obtidos. Além disso, todos os coeficientes de correlação (R^2), obtidos pela linearização da isoterma de Freundlich, foram inferiores aos valores de R^2 oriundos do tratamento dos dados pelo modelo de Langmuir (Figura 5.11), ratificando que esse

último descreve melhor o comportamento das isotermas de adsorção de AM promovida pelos compósitos. A Figura 5.11 mostra a linearização, considerando o modelo de Langmuir, das isotermas de adsorção de AM promovida pelos compósitos carbonáceos.

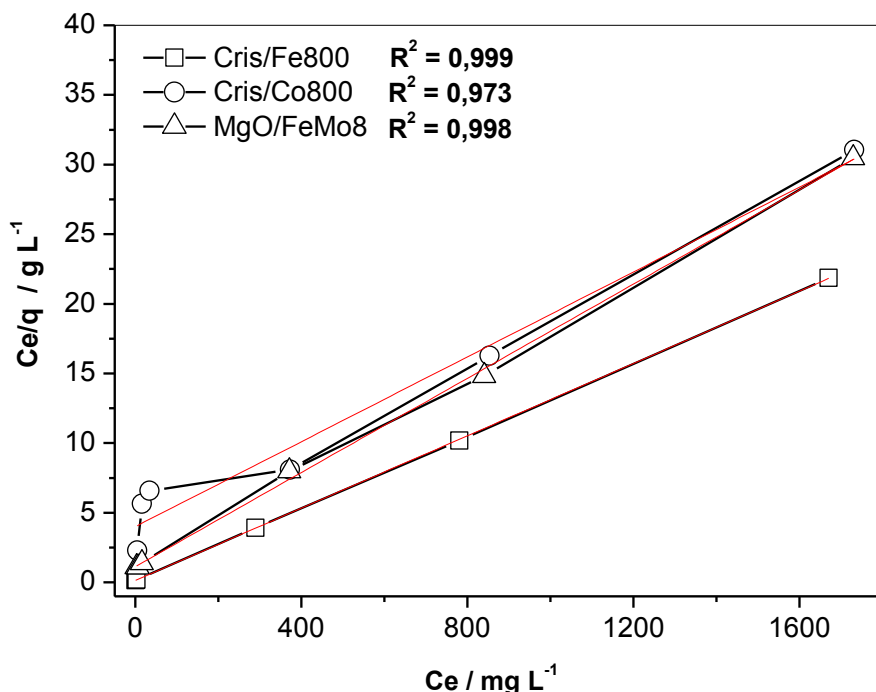


Figura 5.11. Linearização do modelo de Langmuir para as isotermas de adsorção do corante AM promovida pelos compósitos Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8.

Utilizando a Equação 5.3 foi possível obter os valores da quantidade máxima de AM adsorvido por massa de adsorvente (q_{max}) para os compósitos Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8. Os valores obtidos foram, respectivamente, 77,4; 65,6 e 59,1 mg g^{-1} (Tabela 5.2). A literatura aponta uma significativa quantidade de estudos para adsorção de AM utilizando compósitos carbonáceos. A quantidade máxima de corante adsorvido por massa do compósito (q_{max}) varia consideravelmente em função da natureza do adsorvente. É possível constatar que os valores obtidos para os materiais Cris/Fe800, CrisCo800 e MgO/FeMo8 são semelhantes a outros estudos recentes que utilizam compósitos de carbono suportado em matrizes inorgânicas com óxidos metálicos e minerais, e.g., NiO ($q_{\text{max}} = 23,3 \text{ mg g}^{-1}$) [9] e haloisita ($q_{\text{max}} = 57,1 \text{ mg g}^{-1}$) [10].

5.2.4. Processo sequencial de adsorção e oxidação

Os compósitos obtidos também foram testados em processos sequenciais de adsorção e oxidação de compostos orgânicos via Fenton heterogêneo. As reações de oxidação de AM foram sequenciais a etapa prévia de adsorção. Ou seja, a adição de H_2O_2 foi realizada somente após os compósitos ficarem em contato com a solução do corante por 24 horas. Isso permitiu a análise do processo de oxidação de forma independente do processo de adsorção promovido por esses materiais. Após adição H_2O_2 , a absorvância dos sistemas foi monitorada por UV-Vis no comprimento de absorção de 612 nm.

A Figura 5.12 contém a remoção de cor de AM obtida, utilizando os compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24, pelo processo sequencial de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo.

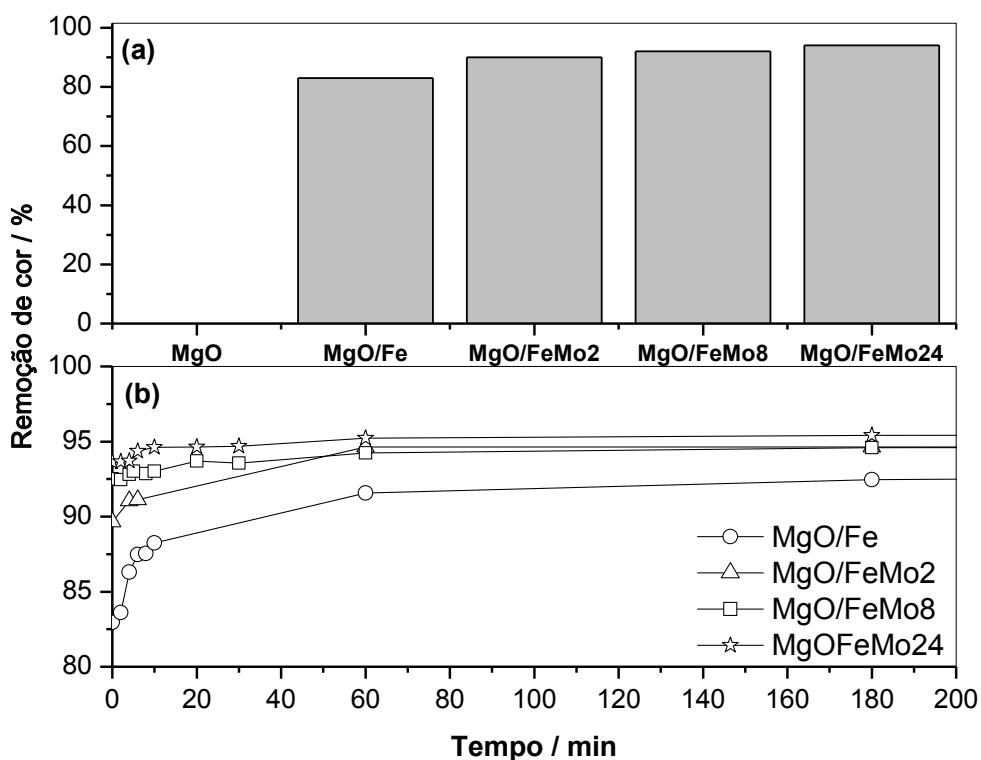


Figura 5.12. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos MgO/Fe, MgO/FeMo2, MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H_2O_2 .

Em função da significativa quantidade de carbono presente nesses compósitos (Tabela 3.1), a etapa de adsorção dessa série proporcionou elevadas eficiências para remoção de cor da solução estudada (superiores a 80%). Observa-se que após a etapa de adsorção, foi possível reduzir ainda mais a cor da solução de AM pela adição de H_2O_2 . Todos os compósitos mostraram remoções totais superiores a 93%, após a etapa via Fenton heterogêneo. Ressalta-se que o branco foi realizado com o suporte MgO , na presença de H_2O_2 , pelos mesmos 180 minutos, e levou a uma remoção de cor inferior a 2%.

A Figura 5.13 mostra a remoção de cor de AM obtida, utilizando os compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900, pelo processo sequencial de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo.

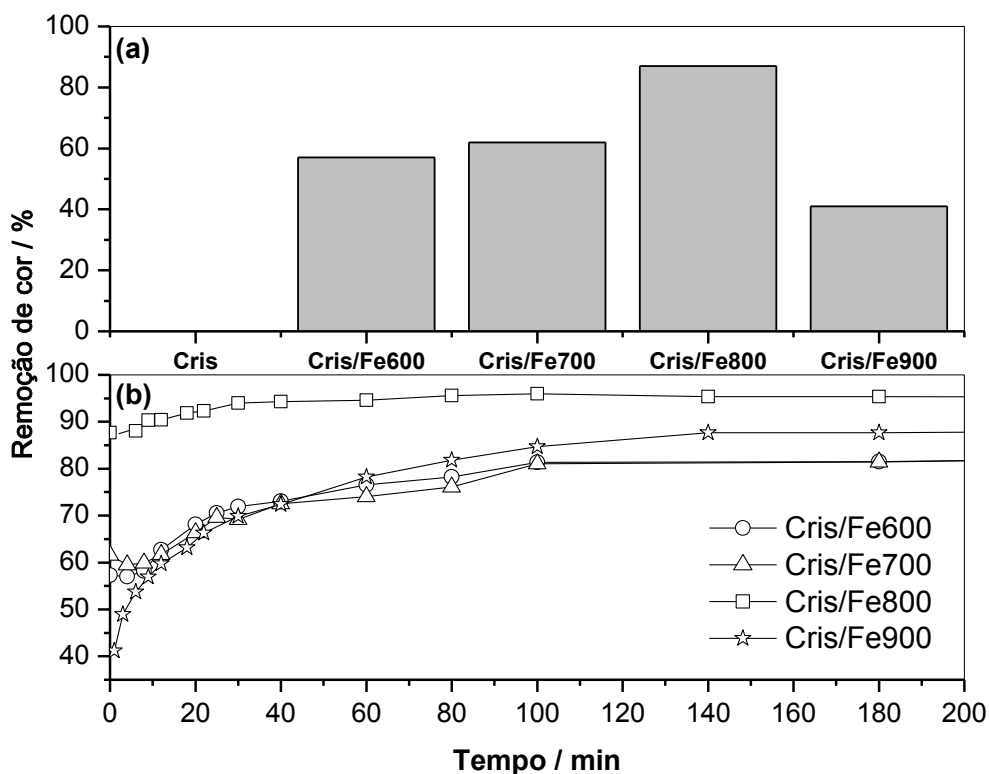


Figura 5.13. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos Cris/Fe600, Cris/Fe700, Cris/Fe800 e Cris/Fe900: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H_2O_2 .

Observa-se que a crisotila pura não é capaz de adsorver as moléculas do corante ao contrário dos compósitos carbonáceos produzidos. Após 24 horas, todos os compósitos levaram a reduções significativas das absorvâncias medidas. Na etapa de adsorção, a maior eficiência (86%) foi promovida pelo compósito Cris/Fe800 que apresenta a maior quantidade de carbono suportado (Tabela 4.1). A remoção de cor de AM promovida pelo H_2O_2 na ausência dos compósitos foi inferior a 2%. Todavia, na presença dos compósitos, todos os sistemas foram eficientes para remoção de cor, possivelmente, levando à oxidação da estrutura do corante. A amostra Cris/Fe900 apresentou, após adição de peróxido, uma maior eficiência para remoção de cor quando comparada aos materiais Cris/Fe600 e Cris/Fe700. Isso provavelmente pode ser atribuído a maior quantidade das fases ferro elementar e magnetita presentes no material Cris/Fe900, como observado por espectroscopia Mössbauer, quando comparada aos demais compósitos (Figura 4.12).

A Figura 5.14 ilustra um esquema representativo da reação do tipo Fenton heterogêneo e da regeneração do sítio ativo para a fase Fe^0/Fe_3O_4 . Costa e colaboradores testaram um catalisador formado por Fe^0/Fe_3O_4 para oxidação de AM, na presença de H_2O_2 , e observaram que maiores teores de Fe^0 favorecem a velocidade das reações [11].

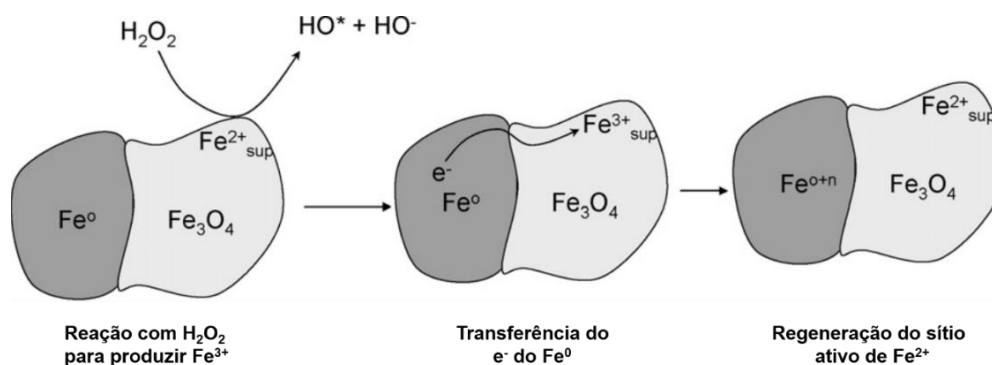
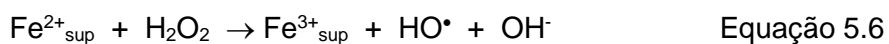
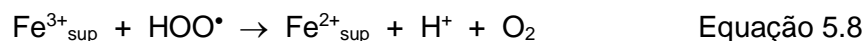


Figura 5.14. Esquema representativo da reação do tipo Fenton heterogêneo para a espécie ativa Fe^0/Fe_3O_4 [11].

Este mecanismo ilustra a importância do Fe^{2+} na superfície do material, fundamental para as reações de oxidação envolvendo o H_2O_2 . Um mecanismo aceito na literatura [12] envolve a espécie reduzida ($\text{Fe}^{2+}_{\text{sup.}}$), a qual poderia iniciar a reação através de um processo de transferência de elétrons para o H_2O_2 . Este processo do tipo Fenton gera um radical hidroxila no meio reacional, que é capaz de reagir com outra molécula de H_2O_2 formando o radical hidroperóxido HOO^\bullet , de acordo com as equações 5.6 e 5.7:



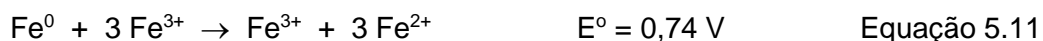
Posteriormente o Fe^{3+} , pode ser reduzido via radical hidroperóxido, liberando O_2 :



A espécie H^+ formada reagiria com OH^- formado na equação 5.6, mantendo o pH próximo de 7.



As reações se iniciam com a transferência de elétrons do Fe^{2+} superficial para o H_2O_2 , oxidando-se para Fe^{3+} , que é uma espécie pouco ativa. No entanto, a presença do Fe^0 , pode favorecer a atividade para a decomposição do peróxido. Isto pode ser explicado, considerando-se o fato de que o Fe^0 poderia sofrer oxidação devido a uma transferência de elétrons para o Fe^{3+} (espécie inativa), regenerando a espécie ativa Fe^{2+} . Pelos potenciais em condições padrão nas equações a seguir, é possível perceber que a redução de Fe^{3+} pelo Fe^0 seria termodinamicamente favorável.



Considerando estes dados é possível sugerir que nos materiais contendo misturas de $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$, o Fe^0 poderia reduzir a espécie Fe^{3+} do óxido através de uma transferência de elétrons. Estes elétrons seriam transferidos do metal para o óxido através da estrutura do semiconductor até a superfície, onde estaria localizada a espécie Fe^{3+} [12, 13]. Esta redução tem sido observada em diferentes processos [14].

A Figura 5.15 contém a remoção de cor de AM obtida, utilizando os compósitos Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900, pelo processo sequencial de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo.

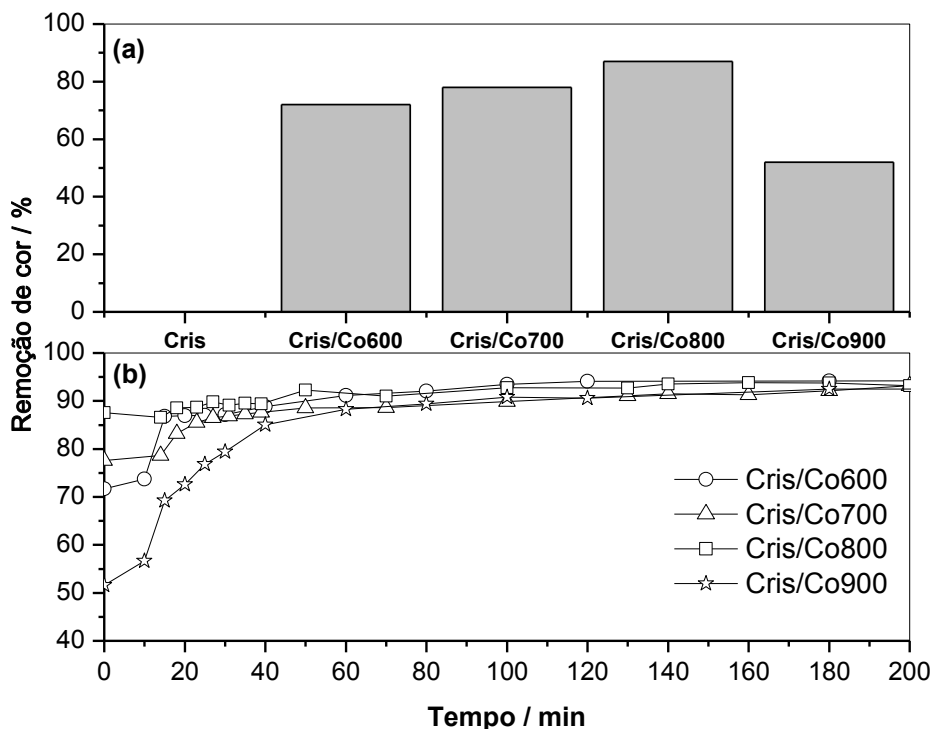


Figura 5.15. Remoção de cor da solução de AM promovida pelos compósitos Cris/Co600, Cris/Co700, Cris/Co800 e Cris/Co900: (a) por adsorção após 24 horas de contato e (b) seguido da adição de H₂O₂.

Todos os compósitos carbonáceos de cobalto levaram a remoções de cor superiores a 50% durante a etapa de adsorção, sendo que a maior eficiência foi obtida para Cris/Co800 (~87%). Após adição de H₂O₂, observa-se uma remoção ainda maior da cor da solução de AM, provavelmente relacionado a degradação oxidativa das moléculas do corante. Após 180 minutos, todos os sistemas levaram a remoções de cor superiores a 92%. De forma similar aos sistemas com ferro, provavelmente o cobalto elementar e os óxidos de cobalto presentes atuam como fases ativas para o processo Fenton heterogêneo. Em estudos recentes, Makhoul e colaboradores estudaram reações de degradação de H₂O₂ promovida por Co₃O₄ [15]. Além disso, nanopartículas de Co₃O₄ tem se mostrado eficientes para degradação de corantes via processo foto-Fenton [16].

Os resultados obtidos para todos os testes utilizando os processos sequenciais de adsorção e oxidação são compilados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resumo dos resultados obtidos para os processos sequenciais de adsorção e oxidação utilizando diferentes compósitos magnéticos carbonáceos

Matriz inorgânica ¹	Compósito	Remoção de cor / %		
		Após adsorção	Após Fenton	Total
MgO	MgO/Fe	83	10	93
	MgO/FeMo2	90	5	95
	MgO/FeMo8	92	3	95
	MgO/FeMo24	94	2	96
Cris	Cris/Fe600	57	24	81
	Cris/Fe700	62	19	81
	Cris/Fe800	87	9	96
	Cris/Fe900	41	47	88
	Cris/Co600	72	22	94
	Cris/Co700	78	14	92
	Cris/Co800	87	7	94
	Cris/Co900	52	41	93

¹ As matrizes inorgânicas apresentaram eficiência desprezível para remoção de turbidez do efluente após a etapa de adsorção e <2% após o processo Fenton.

Os compósitos obtidos sobre a matriz natural de crisotila impregnados com cobalto apresentaram maiores eficiências para remoção de cor de AM quando comparados aos compósitos contendo ferro, provavelmente pela maior quantidade de carbono presente nos materiais com Co. Apesar dos compósitos obtidos à temperatura de 900 °C apresentarem as menores taxas de adsorção do AM, eles mostraram elevadas eficiências para remoção de cor após o processo Fenton heterogêneo. Possivelmente, isso ocorre devido a maior quantidade e melhor interação entre fases metálicas ativas para decomposição do H₂O₂, e.g., Fe⁰/Fe₃O₄ e Co⁰/Co₃O₄. No trabalho de Oliveira, foi observado que tratamentos utilizando maiores temperaturas favorecem a interação na interface dessas fases ativas, potencializando a atividade dos materiais para decomposição de peróxido de hidrogênio [17].

Com relação aos compósitos obtidos em matriz sintética (MgO), embora seja possível notar uma redução da absorvância após adição de peróxido, devido a elevada quantidade de carbono suportado, esses materiais levam à remoção de cor predominantemente por adsorção.

Os resultados das análises de carbono orgânico total (COT) da solução de AM, após 3 horas de contato com H_2O_2 e com os compósitos MgO/FeMo₈, Cris/Fe800 e Cris/Fe900 levaram a percentuais de remoção de carga orgânica de até 30%.

De um modo geral, todos os compósitos testados mostraram bom potencial para remoção de cor das soluções de AM, apresentando eficiências superiores a 80%, após aplicação dos processos sequenciais de adsorção e oxidação via Fenton heterogêneo.

A Figura 5.16 ilustra a ação dos compósitos magnéticos carbonáceos durante a aplicação desses processos sequenciais de tratamento.

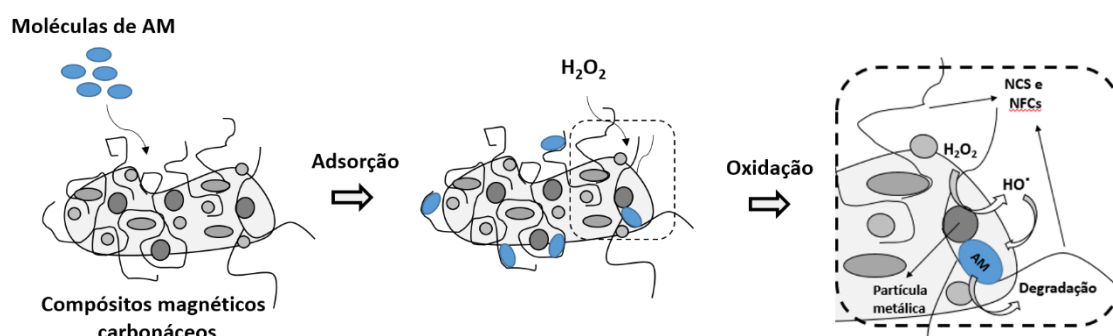


Figura 5.16. Esquema da remoção de cor promovida pelos compósitos magnéticos carbonáceos durante a aplicação de processos sequenciais de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo.

De acordo com a proposta da Figura 5.16, inicialmente o corante azul de metileno sofreria uma pré-concentração na superfície do compósito através da adsorção favorecida pelo material carbonáceo. Em seguida, a adição do peróxido de hidrogênio, favorece a oxidação do corante adsorvido por meio do processo Fenton heterogêneo.

5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

De modo geral, todos os compósitos obtidos mostraram elevado potencial para remediação de efluentes pela: (i) quebra de emulsão e remoção da turbidez de um efluente real do processo produtivo de biodiesel e (ii) remoção de cor de um efluente modelo, por processos combinados de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo.

Os testes de remoção de turbidez indicaram elevados percentuais de remoção (em torno de 80%), sobretudo para as amostras contendo cobalto no suporte de crisotila e para os compósitos com maiores teores de Mo, suportados sobre a matriz sintética de MgO. Vários desses materiais foram reutilizados mantendo uma eficiência satisfatória para a remoção de turbidez por até 5 ciclos de reúso. Essa eficiência se encontra, possivelmente, atrelada à maior presença de estruturas de natureza predominantemente hidrofóbica na superfície desses compósitos. Além disso, o caráter magnético dos materiais é uma característica essencial para facilitar a etapa de separação, promovendo uma quebra mais eficiente da emulsão estudada.

A remoção de cor da solução de AM foi obtida por processos combinados de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo. Os elevados valores para adsorção de AM devem ser associados à quantidade e ao tipo de estruturas carbonáceas suportadas nos materiais. Além disso, as fases contendo os metais estudados, sobretudo para os compósitos que utilizaram crisotila, se mostraram ativas na etapa de oxidação do corante via Fenton heterogêneo. Essa atividade é mais notável para os compósitos obtidos em maiores temperaturas, e.g., Cris/Fe900 e Cris/Co900. Provavelmente, isso ocorre devido a maior quantidade e melhor interação entre fases metálicas ativas para decomposição do H_2O_2 , e.g., Fe^0/Fe_3O_4 e Co^0/Co_3O_4 . De modo geral, após os processos combinados de adsorção/oxidação todos os compósitos levaram a expressivas remoções de cor do AM (> 80%).

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nouredini H, Gao XJ: Immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials and its application in the hydrolysis of soybean oil. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2001, 221:U136-U136.
2. Oliveira AAS, Teixeira IF, Ribeiro LP, Tristao JC, Dias A, Lago RM: Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on an Inorganic Matrix: Effect on Water-Oil Interfaces. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2010, 21(12):2184-2188.
3. Langevin D, Poteau S, Henaut I, Argillier JF: Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology- Revue D Ifp Energies Nouvelles* 2004, 59(5):511-521.
4. Lemos BRS, Teixeira APC, ardisson JD, Macedo WAA, Fernandez-Outon L, AMorim CC, Moura FC, Lago RM: Magnetic amphiphilic composites applied for the treatment of biodiesel wastewaters. *Applied Sciences* 2012, 2:513-524.
5. Oliveira AAS: Compósitos Anfífilicos Magnéticos contendo ferro e carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2014.
6. Vieira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, de Melo JCP, da Silva Filho EC, Airoldi C: Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 166(2-3):1272-1278.
7. Kleinübing SJ: Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2006.
8. da Rocha ORS, do Nascimento GE, Campos NF, da Silva VL, Duarte MMMB: Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quim Nova* 2012, 35(7):1369-1374.
9. Xiao X, Zhang F, Feng Z, Deng S, Wang Y: Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2015, 65(0):4-12.
10. Jiang L, Zhang C, Wei JC, Tjiu WW, Pan JS, Chen YW, Liu TX: Surface Modifications of Halloysite Nanotubes with Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles and Carbonaceous Layers for Efficient Adsorption of Dyes in Water Treatment. *Chem Res Chin Univ* 2014, 30(6):971-977.

11. Costa RCC, Moura FCC, Ardisson JD, Fabris JD, Lago RM: Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 83(1-2):131-139.
12. Moura FCC, Oliveira GC, Araujo MH, Ardisson JD, Macedo WAA, Lago RM: Highly reactive species formed by interface reaction between Fe⁰-iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications. *Applied Catalysis a-General* 2006, 307(2):195-204.
13. Moura FCC, Araujo MH, Costa RCC, Fabris JD, Ardisson JD, Macedo WAA, Lago RM: Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on FeO/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere* 2005, 60(8):1118-1123.
14. Moura FCC: Preparação de óxido de ferro e suas aplicações em processos ambientais e tecnológicos. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2006.
15. Makhlouf MT, Abu-Zied BM, Mansoure TH: Effect of calcination temperature on the H₂O₂ decomposition activity of nano-crystalline Co₃O₄ prepared by combustion method. *Applied Surface Science* 2013, 274:45-52.
16. Warang T, Patel N, Fernandes R, Bazzanella N, Miotello A: Co₃O₄ nanoparticles assembled coatings synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye. *Applied Catalysis B-Environmental* 2013, 132:204-211.
17. Oliveira PEF: Rejeitos de Fundição: Recuperação de argila e modificação para aplicações ambientais. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.

CAPÍTULO 6: Considerações Finais

6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que compósitos magnéticos carbonáceos podem ser obtidos utilizando uma matriz inorgânica sintética (MgO) ou natural (crisotila), como suportes para crescimento de carbono, proporcionado pelo processo CVD, a partir da decomposição de fontes de carbono distintas (metano ou etanol).

A influência da concentração de Mo, como cocatalisador para síntese de carbono via CVD, foi avaliada para uma série de materiais utilizando o suporte MgO, impregnado com Fe (15 %m/m). Verificou-se uma influência direta entre a quantidade de molibdênio e o rendimento de carbono obtido, além do tipo e estabilidade térmica das estruturas carbonáceas formadas, conforme apontando pelas análises CHN e TG/DTA. A espectroscopia Raman indicou ainda que o Mo favorece a formação predominante de nanoestruturas de múltiplas camadas, e.g. NTPMs, o que foi ratificado por MET. Todos esses compósitos apresentaram comportamento magnético e constatou-se que suas áreas específicas BET acompanham o aumento da quantidade de carbono suportado.

Em outras duas séries de compósitos carbonáceos obtidos, avaliou-se a influência do catalisador (Fe ou Co) e da temperatura do processo CVD (600, 700, 800 e 900 °C) para deposição de carbono sobre crisotila. Independentemente da faixa de temperatura utilizada, os sistemas contendo Co foram mais eficientes para deposição de estruturas carbonáceas sobre o suporte, sendo que a temperatura de 800 °C foi a que proporcionou o maior rendimento para obtenção de carbono para ambas as séries (Cris/Fe e Cris/Co). A espectroscopia Raman sugeriu que maiores temperaturas no processo CVD favorecem a formação de estruturas mais organizadas. A DRX identificou fases magnéticas de ferro e cobalto para os compósitos e seus comportamentos magnéticos foram mensurados por medidas de magnetização. Além disso, a MEV apontou aglomerados carbonáceos na superfície dos materiais, o que conferiu aos compósitos maiores valores de áreas específicas BET.

De modo geral, os compósitos obtidos mostraram elevado potencial no tratamento de efluentes aquosos para: (i) a quebra de emulsão e remoção de turbidez de um efluente real oriundo da indústria de biodiesel e (ii) a remoção de cor de um efluente simulado, contendo o corante azul de metileno, por meio de processos combinados de adsorção/oxidação via Fenton heterogêneo. É importante destacar que o comportamento magnético dos materiais configura uma característica essencial para facilitar a etapa de separação, após os testes de remediação dos efluentes estudados.

Nos testes utilizando o efluente real da indústria de biodiesel, foi observado que os materiais de Co sobre crisotila (Cris/Co) e os compósitos com maiores teores de Mo sobre MgO (MgO/FeMo8 e MgO/FeMo24) apresentaram as melhores eficiências para remoção de turbidez do efluente, mantendo elevados percentuais de remoção por até 5 ciclos de reuso. Os testes para remoção de cor da solução de AM, indicaram que os compósitos removem o corante predominantemente pela etapa de adsorção, possivelmente, devido a interação com as estruturas carbonáceas suportadas nos materiais. Todavia, remoções de cor complementares, obtidas na etapa sequencial de oxidação, também sugerem que os materiais podem ativar o H_2O_2 *in situ*, ou próximo das moléculas a serem oxidadas. Isso pode ser atribuído à presença de fases ativas que catalisam a reação do tipo Fenton heterogêneo. Essa atividade para etapa de oxidação é mais notável para os compósitos Cris/Fe900 e Cris/Co900, provavelmente, devido à maior quantidade e melhor interação das espécies ativas para o processo Fenton, e.g., Fe^0/Fe_3O_4 e Co^0/Co_3O_4 . Após processo combinado de adsorção/oxidação, todos os materiais levaram a remoções de cor superiores a 80% para a solução de AM.

Anexo 1

- *Curva Analítica de Azul de Metileno*

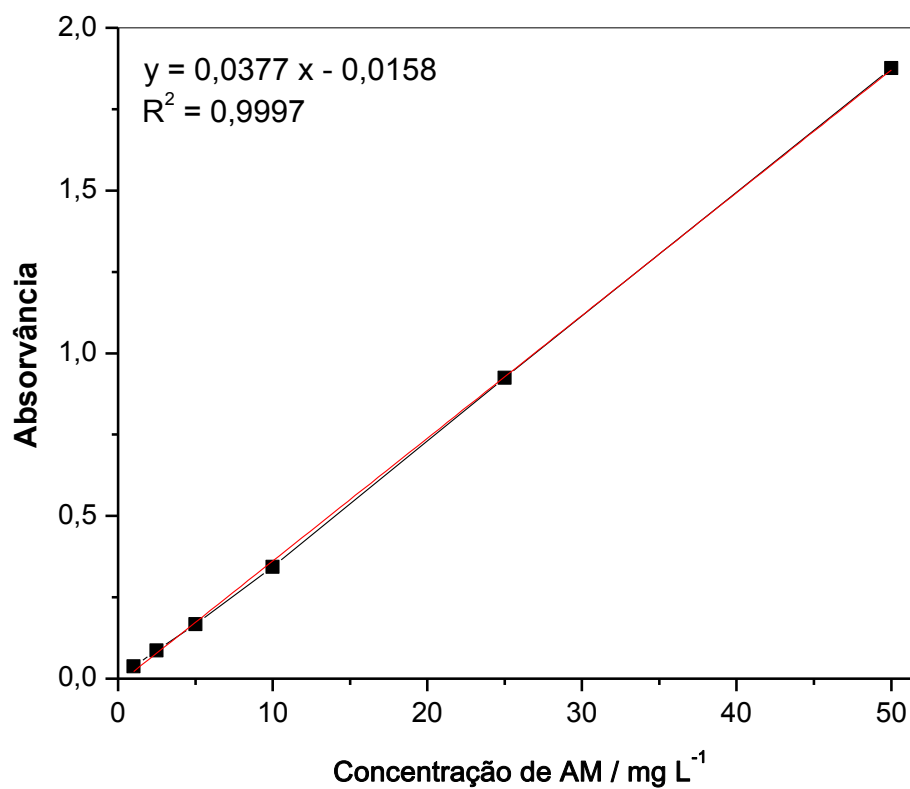


Figura A1. Curva analítica obtida por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, no comprimento de onda de 612 nm, para soluções aquosas de azul de metileno.

Anexo 2

- *Trabalhos Publicados e Participações em Eventos Científicos*

ARTIGOS PUBLICADOS

- **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, A. P. C. ; ARDISSON, J. D. ; MACEDO, W. A. A. ; FERNANDEZ-OUTON, L. E. ; AMORIM, C. C. ; MOURA, F. C. C. ; LAGO, R. M. . Magnetic amphiphilic composites applied for the treatment of biodiesel wastewaters. *Applied Sciences*, v. 2, p. 513-524, 2012.
- TEIXEIRA, A. P. C. ; **LEMOS, B. R. S.** ; MAGALHÃES, L. A. ; ARDISSON, J. D. ; LAGO, R. M. ; FURTADO, C. A. ; SANTOS, A. P. . Temperature Programmed CVD: A novel technique to investigate carbon nanotube synthesis on FeMo/MgO catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, p. 2661-2667, 2012.
- TEIXEIRA, A. P. C. ; PURCENO, A. D. ; BARROS, A. S. ; **LEMOS, B. R. S.** ; ARDISSON, J. D. ; MACEDO, W. A. A. ; NASSOR, E. C. O. ; AMORIM, C. C. ; MOURA, F. C. C. ; HERNANDEZ-TERRONES, M. G. ; PORTELA, F. M. ; LAGO, R. M. . Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in Catalysis. *Catalysis Today*, v. 190, p. 133-143, 2012.
- **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, I. F. ; MACHADO, B. F. ; ALVES, M. R. A. ; MESQUITA, J. P. ; RIBEIRO, R. R. ; BACSA, R. R. ; SERP, P. ; LAGO, R. M. . Oxidized graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, p. 9491-9497, 2013.
- **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, I. F. ; MESQUITA, J. P. ; RIBEIRO, R. R. ; DONNICI, C. L. ; LAGO, R. M. . Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. *Carbon*, v. 50, p. 1386-1393, 2012.

ARTIGO SUBMETIDO

- **LEMOS, B. R. S.** ; SOARES, E. A. R. ; TEIXEIRA, A. P. C. ; ARDISSON, J. D. ; AMORIM, C. C. ; LAGO, R. M. ; MOURA, F. C. C. . Carbon structures growth on chrysotile mineral surface to organic contaminants removal of wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2015.

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

- TEIXEIRA, A. P. C. ; **LEMOS, B. R. S.** ; ARDISSON, J. D. ; AMORIM, C. C. ; MOURA, F. C. C. ; LAGO, R. M. . Utilização de materiais anfífilicos magnéticos a base de resíduo de crisotila para tratamento de efluentes da produção do biodiesel. *5 Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos*. Lima, 2013.
- SANTOS, A. M. M. ; CALIXTO, N. C. Z. ; **LEMOS, B. R. S.** ; AMORIM, C. C. ; LEÃO, M. M. D. . Efluentes da Produção de Biodiesel: Caracterização e avaliação de alternativas de tratamento por processos físico-químicos e biológicos. *27º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Goiânia, 2013.
- SOARES, E. A. R. ; **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, A. P. C. ; SANTOS, A. P. ; AMORIM, C. C. ; MOURA, F. C. C. . Estudo da influência das concentrações de catalisadores metálicos do processo CVD na síntese de materiais anfífilicos magnéticos. *17º Congresso Brasileiro de Catálise*. Gramado, 2013.
- SOARES, E. A. R. ; **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, A. P. C. ; AMORIM, C. C. ; MOURA, F. C. C. . Estudo da influência da temperatura do processo CVD para a deposição catalítica de nanoestruturas de carbono sobre crisotila. *17º Congresso Brasileiro de Catálise*. Gramado, 2013.
- **LEMOS, B. R. S.** ; FIGUEREDO, D. V. ; PALMEIRA, A. R. ; BARROS, R. T. V. ; FERREIRA, E. A. ; BAPTISTA, M. B. . Manejo de resíduos químicos perigosos de um campus universitário no Brasil para fins de transporte, tratamento e disposição final externa. *5 Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos*. Lima, 2013.
- CAMPANA, M. A. ; ALMEIDA, L. ; FIGUEREDO, D. V. ; **LEMOS, B. R. S.** . O gerenciamento de resíduos químicos perigosos como instrumento de minimização de riscos e impactos em um instituto de pesquisa. *VIII Congresso Brasileiro de Biosegurança*. Salvador, 2013.

-
- TEIXEIRA, A. P. C. ; **LEMOS, B. R. S.** ; PURCENO, A. D. ; LAGO, R. M. ; HERNANDEZ-TERRONES, M. G. ; PORTELA, F. M. . Utilização de materiais anfílicos magnéticos para a síntese de biodiesel. *XXIII Congresso Iberoamericano de Catalisis*. Santa Fé, 2012.
 - **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, I. F. ; MACHADO, B. F. ; MESQUITA, J. P. ; BACSA, R. R. ; SERP, P. ; LAGO, R. M. . Estudo do potencial catalítico de grafenos na oxidação de sulfetos em solução aquosa. *XXIII Congresso Iberoamericano de Catalisis*. Santa Fé, 2012.
 - **LEMOS, B. R. S.** ; TEIXEIRA, I. F. ; MESQUITA, J. P. ; MACHADO, B. F. ; SILVA, A. M. ; FIGUEIREDO, J. L. ; FARIA, J. L. ; SERP, P. ; LAGO, R. M. . Oxidação de sulfetos promovida por xerogéis de carbono modificados pela oxidação hidrotérmica controlada com HNO₃. *XXIII Congresso Iberoamericano de Catalisis*. Santa Fé, 2012.
 - SILVA, D. C. ; **LEMOS, B. R. S.** ; SILVA, V. S. ; REBOUÇAS, J. S. ; IDEMORI, Y. M. . O efeito do ligante axial na epoxidação de estireno catalisada por Mn-porfirinas de segunda e terceira gerações. *XXIII Congresso Iberoamericano de Catalisis*. Santa Fé, 2012.

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 5º Fórum Internacional pelo Desenvolvimento Sustentável. Belo Horizonte – Minas Gerais, 2012.
- XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Santa Fé – Argentina, 2012.
- 5º Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos. Lima – Peru, 2013.
- 17º Congresso Brasileiro de Catálise. Gramado – Rio Grande do Sul, 2013.